THESE

Présentée devant
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
UFR CHIMIE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Mention "Molécules et Matière Condensée"

Par

Vincent RYSAK

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR CNRS 8181
Equipe Méthodologie Organométallique pour la Catalyse Homogène.

Catalyseurs à base d'iridium ou de cobalt pour l'hydrosilylation sélective d'insaturations carbone-hétéroatome

Soutenue le Vendredi, 26 octobre 2018 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :
M. M. Mauduit, Directeur de Recherche, UMR CNRS 6226, ENSC Rennes.
M. L. Djakovitch, Directeur de Recherche, UMR CNRS 5256, IRCELYON, Université de Lyon.

Examinateurs :
M. V. Ritleng, Maître de Conférences, UMR CNRS 7042, ECPM, Université de Strasbourg.
M. M. Visseaux, Professeur des Universités, UCCS, Université de Lille.
Mme F. Agbossou-Niedercorn, Directeur de Recherche CNRS, UCCS CNRS UMR8181, Université de Lille.
M. C. Michon, Chargé de Recherche CNRS, UCCS UMR CNRS 8181, Université de Lille.

© 2018 Tous droits réservés.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Remerciements

Cette thèse a été financée par le Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche et le CNRS. Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été menés au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) à Lille, dont je remercie l'équipe de direction pour m'avoir permis de réaliser ces recherches.

Je souhaite avant tout remercier mes deux directeurs de thèse pour m'avoir permis d'évoluer dans de très bonnes conditions de travail tout au long de mon doctorat. Merci tout d'abord au Dr. Francine Agbossou-Niedercorn, pour sa confiance et tous les conseils qu'elle m'a donnés pour progresser dans de nombreux domaines. J'aimerais également remercier le Dr. Christophe Michon qui m'a encadré au quotidien avec beaucoup de disponibilité et de motivation. Merci pour tous les conseils en ce qui concerne les manipulations et les présentations orales ou écrites de nos travaux.

Les rapporteurs de ce mémoire : M. M. Mauduit (Directeur de Recherche, UMR CNRS 6226, ENSC Rennes), M. L. Djakovitch (Directeur de Recherche, UMR CNRS 5256, IRCELYON, Université de Lyon) et M. V. Ritleng (Maître de Conférences, UMR CNRS 7042, ECPM, Université de Strasbourg) ont toute ma gratitude pour avoir accepté de rapporter et examiner ce travail en profondeur. Mes remerciements vont également au Pr. Marc Visseaux (UCCS, Université de Lille), qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Durant cette thèse, de nombreuses études physico-chimiques déterminantes ont pu être réalisées, je remercie toutes les personnes qui ont apporté leurs expertises : X. Trivelli, F. Capet, P. Roussel, A. Descamps-Mandine, P. Simon, F. Blanchard, L. Burylo, M.Trentesaux, M. Vandewalle et V. Collière.

Je souhaite également adresser un grand merci à Yann Corre, ancien doctorant du laboratoire, qui a partagé son expérience avec moi. Ainsi que mes stagiaires : Márton, Dorottya et Willy. Mais également à tous les membres de l'UCCS, plus spécifiquement de l'axe CCM, pour ces trois années très conviviales durant lesquelles j'ai toujours eu plaisir à venir travailler au laboratoire : Clément, Corentin, Cyrille, Mathieu, Tom, Valentin, Yann.B et tous les autres.

Enfin, un merci à ma famille mes amis et enfin un grand merci à Mathilde, ma fiancée qui m'a soutenu tout au long de ma thèse.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Liste des abréviations

Ac : acétyle
Acac : Acétylacétonate
Alk : alkyle
Ar : aryle
$BArF_{20}$: $[B(C_6F_5)_4]$
$BArF_{24}$: $[B[3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3]_4]$
Bn : benzyle
cat. : catalyseur
cf. : confèrer
conv. : conversion
Cp* : 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle
CPME : Méthoxycyclopentane
Cy : cyclohexyle
DBE : Di-nButyl éther
DIBAL-H : Hydrure de diisobutylaluminium
DME : 1,2-Dimethoxyethane
DRIFTS : spectroscopie à transformée de Fourier infrarouge à réflexion diffuse
DRX : diffraction des rayons X
EDS : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
éq. : équivalent
Et : éthyle
GC : Chromatographie en phase gazeuse
HRMS : Spectrométrie de Masse Haute Résolution
IR : infrarouge
KHMDS : Potassium bis(trimethylsilyl)amide
L : ligand
M : métal
[M] : complexe métallique
Me : méthyle
n-Bu : butyle
OAc : acétate
Ph : phényle
PMHS : polyméthylhydrosiloxane
Rdt : rendement
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
STEM : Microscopie électronique en transmission à balayage
TBAF : fluorure de tetrabutylammonium
TBME : Méthyl tert-butyl éther
t-Bu : tertiobutyle
T° amb. : température ambiante
T °C : température
TCE : 1,1,2,2-Tetrachloroethane
TEM : Microscopie Electronique en Transmission (MET)
THF : tétrahydrofurane
TMB : 1,3,5-triméthoxybenzène
TMDS : tétraméthyldisiloxane
tps : temps de réaction
XPS : spectroscopie photoélectronique X

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

SOMMAIRE

Remerciements 2
Liste des abréviations 4
SOMMAIRE 5
Introduction générale 9
INTRODUCTION 12
I. Généralités sur la réduction catalytique 13
1) Méthodes de réductions catalytiques : 13
2) Activation des silanes par des métaux de transition 17
II. Réactions catalysées par des métallacycles iridium(III) 20
1) Hydrogénation, transfert d'hydrogène et amination réductrice 21
2) Déshydrogénation 24
3) Oxydation, racémisation et résolution 26
4) Réaction tandem d'hydroamination-hydrosilylation 29
5) Hydrosilylation : précédents résultats du laboratoire 30
III. Propriétés spécifiques des métaux de la première série du bloc d du tableau périodique.. 39
1) Principe 39
2) Facteurs agissant sur le paramètre Δ_O 42
3) Effet sur la réactivité 47
4) Exemples de complexes à couches électroniques ouvertes ou fermées. 49
5) Conclusion 50
IV. Hydrosilylations de liaisons carbone-hétéroatome catalysées au cobalt. 51
1) Hydrosilylations d'aldéhydes catalysée au cobalt 51
2) Hydrosilylations de cétones catalysées au cobalt 53
3) Hydrosilylations d'autres liaisons carbone hétéroatome catalysées au cobalt 60
V. Hydrosilylation d'insaturations carbone-hétéroatome catalysée par des dérivés borés 64
1) Hydrosilylation d'aldéhydes, cétones et imines catalysés par des dérivés borés 64
2)Hydrosilylations des esters, acides carboxyliques et amides catalysées par des dérivés borés 71
3) Hydrosilylation de composés cycliques 75
4) Hydrosilylation des N-hétérocycles catalysé par $B(C_6F_5)_3$ 76
5) Hydrosilylation avec des catalyseurs de type borohydrure tels $LiHBEt_3$ et $NaBH_4$ 79
6) Hydrosilylation par transfert ionique catalysée par le tris(pentafluorophényl)borane 82
7) Désoxygénation de liaisons carbone hétéroatome. 83
CHAPITRE I : HYDROSILYLATIONS SÉLECTIVES DE DÉRIVÉS D'ACIDES CARBOXYLIQUES CATALYSÉES PAR DES MÉTALLACYCLES IRIDIUM(III) 85
Partie A : Hydrosilylations sélectives des esters en aldéhydes 86

© 2018 Tous droits réservés.

Introduction 86
1) Généralités sur les aldéhydes 86
2) Grandes voies de synthèse des aldéhydes 87
I. Développement et optimisation du système catalytique 89
1) Résultats antérieurs 89
2) Développement et optimisation du système catalytique 92
II. Hydrosilylation des esters en aldéhydes 101
1) Variation du substrat 101
2) Caractérisation des aldéhydes volatils 103
III. Etude du mécanisme de la réaction d'hydrosilylation sélective des esters 104
1) Proposition mécanistique 104
2) Approche théorique 107
3) Essais de cristallisation de l'adduit triéthylsilylium/TMB 112
Conclusion 116
Partie B : Hydrosilylation des acides carboxyliques 117
Introduction 117
I. Développement catalytique 119
1) Etude du système catalytique avec le pré-catalyseur 2 119
2) Etude du système catalytique avec le précatalyseur 1 123
II. Hydrosilylation des acides carboxyliques 124
III. Rationalisation du système catalytique de la réaction d'hydrosilylation des acides carboxyliques 128
Conclusion 134
CHAPITRE II : VERS DE NOUVEAUX CATALYSEURS A BASE DE COBALT POUR L'HYDROSILYLATION SÉLECTIVE D'ESTERS 135
Introduction 136
I. Développement du système catalytique 140
1) Tests avec les ligands DavePhos et DalPhos 140
2) Développement du système catalytique à base de $CoCl_2$ 145
3) Développement du système catalytique : $Co(OAc)_2.4H_2O$ 154
II. Synthèse d'aldéhydes et d'alcools 161
III. Caractérisations des catalyseurs et considérations mécanistiques 164
1) Analyses par diffraction des rayons X 164
2) Analyses Microscopie Electronique en Transmission (MET/TEM) 168
3) Spectrométrie photoélectronique X (XPS) 185
4) Résumé et interprétation 189
IV. Tests de recyclage du catalyseur 191

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

1) Catalyseur A : ... 191
2) Catalyseur B : ... 192
Conclusion ... 193
CHAPITRE III : CATALYSE D'HYDROSILYLATION POUR LA DÉSOXYGENATION RÉDUCTRICE DES ESTERS EN ETHERS ... 194
Introduction ... 195
1) Synthèse de métallacycles Cobalt(III) ... 196
2) Evaluation du métallacycle 21 pour l'hydrosilylation de l'ester 3a ... 199
3) Caractérisation du catalyseur ... 201
I. Développement du système catalytique ... 204
1) Recherche du meilleur catalyseur ... 204
2) Variation des solvants ... 206
3) Variation du silane ... 207
4) Variation de la charge catalytique ... 208
II. Evaluation du catalyseur $KBArF_{24}$ en synthèse d'éthers ... 209
III. Hypothèse de mécanisme ... 212
1) Proposition ... 212
2) Justifications ... 214
Conclusion ... 219
CONCLUSION ET PERSPECTIVES ... 220
Conclusion ... 221
Perspectives ... 224
1) Hydrosilylation d'ène-amides ... 224
2) Désoxygénation réductrice des esters catalysée par les métallacycles iridium(III) ... 227
3) Catalyseurs de cobalt supportés ... 228
4) Réactions d'hydroboration d'insaturations carbon-hétéroatome catalysées au cobalt ... 230
5) Désoxygénation réductrice de cétones et d'amides catalysée par le sel $KBArF_{24}$ ... 231
PARTIE EXPERIMENTALE ... 232
I. Remarques générales ... 233
Chapitre I : Hydrosilylations sélectives de dérivés d'acides carboxyliques catalysés par des métallacycles d'iridium ... 235
Partie A : Hydrosilylations sélectives des esters en aldéhydes ... 235
1) Mode opératoire général ... 235
2) Produits issus des catalyses ... 236
3) Synthèse et caractérisation d'un métallacycle iridium(III) ... 246
4) Détails des calculs ... 247
Partie B : Hydrosilylation des acides carboxyliques ... 248

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

1) Mode opératoire général 248
2) Produits issus des catalyses..... 248
Chapitre II : Vers de nouveaux catalyseurs à base de cobalt pour l'hydrosilylation sélectives d'esters 257
1) Modes opératoires généraux 257
2) Produits issus des catalyses..... 258
Chapitre III : Catalyse d'hydrosilylation pour la désoxygénation réductrice d'esters en éthers..... 268
1) Mode opératoire général 268
2) Produits issus des catalyses..... 269
3) Structure radiocristallographique du complexe cobalt 23. 278

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Introduction générale

La réduction des composés organiques est aujourd'hui une transformation chimique fondamentale en chimie de synthèse et employée dans de nombreux domaines industriels tels que la pharmacie ou la pétrochimie.[1] L'application de réducteurs en quantité stœchiométriques est souvent génératrice de grandes quantités de déchets (produits secondaires qu'il faut éliminer). Ainsi, cette méthodologie a progressivement laissé place au développement de nouvelles méthodes catalytiques, beaucoup plus intéressantes dans un contexte de chimie durable. C'est le cas de la réaction d'hydrogénation qui implique du dihydrogène H_2 ou un transfert d'atomes d'hydrogène. Un grand nombre de travaux a d'ailleurs été publié sur cette thématique, notamment ceux décrits par Noyori et Knowles en hydrogénation asymétrique. Ces deux chercheurs avec aussi Sharpless pour son travail sur l'oxydation asymétrique, ont été récompensés par un prix Nobel en 2001 pour leurs recherches en synthèse asymétrique catalytique.[2]

Actuellement, deux méthodes de réduction catalytique sont importantes. Il s'agit de l'hydrogénation et de l'hydrosilylation qui peuvent se dérouler en version homogène ou hétérogène et qui sont complémentaires au regard des substrats que l'on souhaite réduire sélectivement. En effet, pour des fonctions organiques particulièrement difficiles à hydrogéner dans des conditions « douces » ou bien dans le cas de la réduction chimiosélective d'une fonction par rapport à une autre, l'hydrosilylation peut apporter une alternative des plus intéressantes. Les fonctions concernées par ces problématiques sont les alcènes et alcynes ainsi que les acides et leurs dérivés amides, imides et esters plus spécifiquement.

L'hydrosilylation consiste en une addition d'une fonction hydrogénosilane (Si-H) sur l'insaturation carbone-carbone ou carbone-hétéroatome d'un composé organique.[3] Cette méthodologie a notamment été appliquée à de nombreux substrats pour la réduction des insaturations carbone-carbone et surtout carbone-hétéroatome. L'hydrosilylation des imines, amides, aldéhydes, cétones et esters permet ainsi, après hydrolyse, la synthèse de

---

[1] a) L. Cervey, Ed. *Catalytic Hydrogenation*; Elsevier: Amsterdam, **1986**; b) J. G. De Vries, Elsevier, C. J. Eds, *The Handbook of Homogenous Hydrogenation*, Wiley-VCH: Weinheim, **2007**; c) P. G. Andersson, I. J. Munslow. Eds, *Modern reduction Methods*, Wiley-VCH: Verlag, GmBH & Co, KGaA : Weinheim, **2008**.

[2] a) M. Kitamura, M. Tokunaga, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *117*, 2931-2932; b) A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc*. **1996**, *118*, 2521-2522; c) N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916-4917; d) R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022.

[3] E. Langkopf, D. Schinzer, *Chem. Rev*. **1995**, *95*, 1375-1408.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

composés organiques variés, incluant les amines et les alcools secondaires et tertiaires.[1] De telles fonctions sont très souvent présentes dans de nombreuses molécules dites plateformes (intermédiaires) ou d'intérêt biologique.

Au cours de la thèse que Yann Corre a effectuée au laboratoire, l'étude de l'hydrosilylation a été initiée en présence de catalyseurs de type métallacycle iridium(III). Les résultats ont permis de réduire une diversité de fonctions organiques insaturées.
Dans le cadre de cette thèse, nous avons d'abord développé de tels systèmes pour l'hydrosilylation sélective d'esters et d'acides carboxyliques. Nous avons ensuite entrepris d'étudier de nouveaux catalyseurs de cobalt pour l'hydrosilylation d'esters. Puis, nos travaux nous ont menés à considérer des catalyseurs sans métaux pour la transformation sélective d'esters en éthers. Ce manuscrit débutera par des rappels bibliographiques portant sur la réaction d'hydrosilylation et l'activation des silanes. Ensuite, nous aborderons dans un premier point, une présentation non exhaustive des différents types de réactions que les métallacycles iridium(III) peuvent catalyser, mais également les précédents travaux du laboratoire en catalyse d'hydrosilylation sur lesquels nous nous somme basés. Dans un second point, nous focaliserons les rappels bibliographiques sur les propriétés spécifiques des métaux de la première série du bloc d du tableau périodique. Puis, dans le troisième point, nous nous intéresserons aux réactions d'hydrosilylation de liaisons carbone hétéroatome catalysées par des complexes de cobalt en détaillant les propriétés particulières de ces derniers. Finalement, le dernier point concernera les réactions d'hydrosilylation catalysées par des dérivés borés. Ainsi, nous aurons un ensemble de connaissances suffisantes pour cerner et comprendre les résultats de cette thèse rassemblés en trois chapitres.

Le premier chapitre sera consacré aux résultats obtenus sur l'hydrosilylation des esters en aldéhydes et sur l'hydrosilylation des acides carboxyliques en aldéhydes ou alcools. Pour ces deux sous-chapitres, nous développerons l'optimisation du système catalytique et son application à différents substrats. Nous discuterons également des investigations que nous avons menées afin de mieux comprendre le mécanisme de chaque réaction. Dans l'optique de développer une chimie plus durable et plus économique, nous aborderons dans le second chapitre la réduction sélective des esters en alcools et aldéhydes à partir d'un système catalytique à base de cobalt. Enfin, la troisième et dernière partie de ce manuscrit sera consacrée à l'hydrosilylation désoxygénante des esters en éthers. Une conclusion générale viendra résumer l'ensemble des résultats obtenus dans ces trois chapitres et présentera également des perspectives à cette thèse. Enfin, une partie expérimentale détaillera les modes opératoires utilisés et les caractérisations des produits

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

organiques obtenus. Ce travail de recherche a été financé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et le CNRS.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

INTRODUCTION

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

I. Généralités sur la réduction catalytique

La réduction des insaturations carbone-hétéroatome et carbone-carbone est une des réactions chimiques des plus fondamentales en chimie organique, et focalise donc l'attention de nombreuses équipes de recherches.[4] Les hydrures tels que le borohydrure de sodium $NaBH_4$ et le tétrahydroaluminate de lithium $LiAlH_4$ font partie des agents réducteurs les plus fréquemment utilisés pour réduire des cétones, aldéhydes, imines, esters et amides.[5] La production industrielle de ces réactifs est comprise entre 2000 et 3000 tonnes par an mais leur utilisation s'avère pourtant délicate: ils sont en effet très réactifs au contact de l'eau et génèrent aussi en grande quantité des sels potentiellement toxiques.[6] Afin de diminuer la quantité des déchets générés à l'issue de ces réactions de réduction, deux grandes méthodes de réductions catalytiques ont été développées : l'hydrogénation et l'hydrosilylation.

1) Méthodes de réductions catalytiques :

a) Hydrogénation

L'hydrogénation consiste en l'addition d'une molécule de dihydrogène H_2 sur une insaturation carbone-carbone ou carbone-hétéroatome. Deux méthodes catalytiques existent pour l'hydrogénation des substrats : soit directement avec de l'hydrogène moléculaire,[4b,7] soit par transfert d'atomes d'hydrogène.[8]

---

[4] a) L. Cervey, Ed. *Catalytic Hydrogenation*; Elsevier: Amsterdam, **1986**; b) J. G. De Vries, Elsevier, C. J. Eds, *The Handbook of Homogenous Hydrogenation*, Wiley-VCH: Weinheim, **2007**; c) P. G. Andersson, I. J. Munslow. Eds, *Modern reduction Methods*, Wiley-VCH: Verlag, GmBH & Co, KGaA : Weinheim, **2008**.

[5] E. Da Silva, W. Dayoub, N. Duguet, E. Métay, F. Popowycz, M. Lemaire, *C. R. Chimie* **2013**, *16*, 343-349.

[6] T. Sakamoto, H. Saito, K. Ishii, T. Takahashi, S. Tanabe, Y. Ogasawara, *FEBS Lett*. **2006**, *580*, 6543-6549.

[7] a) F. Spindler, H.-U. Blaser in Transition Metals for Organic Synthesis, 2nd ed., Vol. 2 (Eds.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, p. 113; b) H.-U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spinder, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 103-151; c) W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029-3069; d) T. C. Nugent, M. El-Shazly, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 753-819; e) A. Fabrello, A. Bachelier, M. Urrutigoïty, P. Kalck, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 273-287; f) J.-H. Xie, S.-F. Zhu, Q.-L. Zhou, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1713-1760; g) P. A. Dub, T. Ikariya, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1718-1741; h) B. Villa-Marcos, W. Tang, X. Wu, J. Xiao, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 6934-6939.

[8] a) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226–236; b) D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621-6686.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

- Hydrogénation directe avec H_2

La réduction des insaturations carbone-hétéroatome par hydrogénation directe utilise du dihydrogène gazeux et peut s'effectuer avec de nombreux catalyseurs homogènes ou hétérogènes. Les réactions se déroulent en général sous pression et/ou sous haute température, avec des équipements spéciaux de type autoclave (Schéma 1).[4]

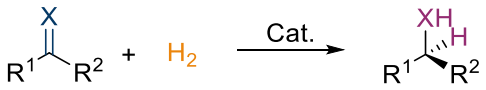
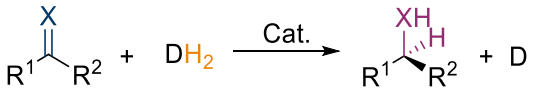


Schéma 1. Hydrogénation directe avec H_2.

- Hydrogénation par transfert d'hydrogène.

La réduction par transfert d'hydrogène est une alternative attrayante à l'hydrogénation directe avec le H_2 (Schéma 2).[8,9]



D : donneur d'hydrogène

Schéma 2. Hydrogénation par transfert d'hydrogène.

Cette méthode possède plusieurs avantages par rapport à l'hydrogénation directe :

- Il n'est pas nécessaire de travailler sous pression.
- Les donneurs d'hydrogène sont faciles à manipuler, peu onéreux et généralement commerciaux. Citons par exemple l'isopropanol, l'acide formique ou l'ester de Hantzsch.
- Le produit issu du donneur d'hydrogène peut parfois être recyclé.

[9] a) S. Gladiali, E. Alberico in *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 2* (Eds.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, pp. 145; b) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201-2237; c) J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2955-2961; d) C. P. Casey, J. B. Johnson, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1998-2001; e) S. Arita, T. Koike, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Organometallics* **2008**, *27*, 2795-2802; f) S. Arita, T. Koike, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1479-1485; g) C. Wang, B. Villa-Marcosa, J. Xiao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9773-9785; h) D. Talwar, X. Wu, O. Saidi, N. P. Salguero, J. Xiao, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12835-12842.

© 2018 Tous droits réservés.

b) L'hydrosilylation

L'hydrosilylation consiste en une addition catalysée d'une fonction hydrogénosilane (Si-H) sur l'insaturation carbone-carbone ou carbone-hétéroatome d'un composé organique.[10] Cette réaction fait intervenir des hydrosilanes $H_nSiR_{(4-n)}$ qui possèdent une liaison polarisée $Si^{\delta+}$-$H^{\delta-}$. Ils peuvent donc générer un hydrure après activation par un catalyseur. Ces composés, atoxiques et généralement peu sensibles à l'air, constituent de très bons agents réducteurs pour convertir cétones, esters, imines et amides en alcools et amines après une étape de désilylation (hydrolyse acide ou basique en milieu alcoolique, ou par ajout d'une source de fluorure telle que le fluorure de tétrabutylammonium) (Schéma 3).

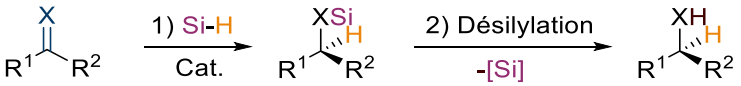


Schéma 3. Hydrosilylation puis désilylation.

Cette méthode possède plusieurs avantages par rapport à l'hydrogénation :[4c,11]

- Elle ne nécessite pas d'équipements particuliers pour travailler sous pression.
- La chimiosélectivité peut être modifiée en fonction du silane utilisé.
- Dans le cas des insaturations C=O, l'hydrosilylation (non suivie d'une hydrolyse) permet de former des intermédiaires silylés type « CH-OSi » stables et potentiellement exploitables en chimie de synthèse (groupements protecteurs).
- Les déchets silylés issus de la réaction sont réutilisables dans l'industrie, pour les peintures et le traitement des surfaces.

Toutefois, l'utilisation d'un silane comme le triéthoxysilane peut poser des problèmes de sécurité lorsqu'il est utilisé à grande échelle. Il peut en effet se transformer en SiH_4 qui est un gaz explosif.[12]

---

[10] a) E. Langkopf, D. Schinzer, *Chem. Rev*. **1995**, *95*, 1375-1408; b) O. Riant, N. Mostefaï, J. Courmarcel, *Synthesis* **2004**, 2943-2958; c) B. Marciniec, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć in *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances* (Ed.: B. Marciniec), Springer, Heidelberg **2009**; d) R. Malacea, R. Poli, E. Manoury, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 729-752; e) D. Addis, S. Das, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6004-6011; f) B. Li, J.-B. Sortais, C. Darcel, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 57603–57625; g) J. Pesti, G. L. Larson, *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 1164-1181; h) M. C. Lipke, A. L. Liberman-Martin, T. Don Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2260-2294.

[11] G. L. Larson, J. L. Fry, *Ionic and Organometallic-Catalyzed Organosilane Reductions*; John Wiley & Sons, **2010**.

[12] a) S. Das, D. Addis, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1770-1771 et 4971 (corrections de la publication) ; b) S. L. Buchwald, *Chem. Eng. News*. **1993**, *71*, 2.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Concernant le prix des silanes, ils ne sont pas tous au même niveau. Certains silanes, comme le PMHS (polyméthylhydrosiloxane) ou le TMDS (tétraméthyldisiloxane) sont bon marché. En revanche d'autres comme les mono, -di, -tri phénylsilanes sont plus chers (Figure 1).

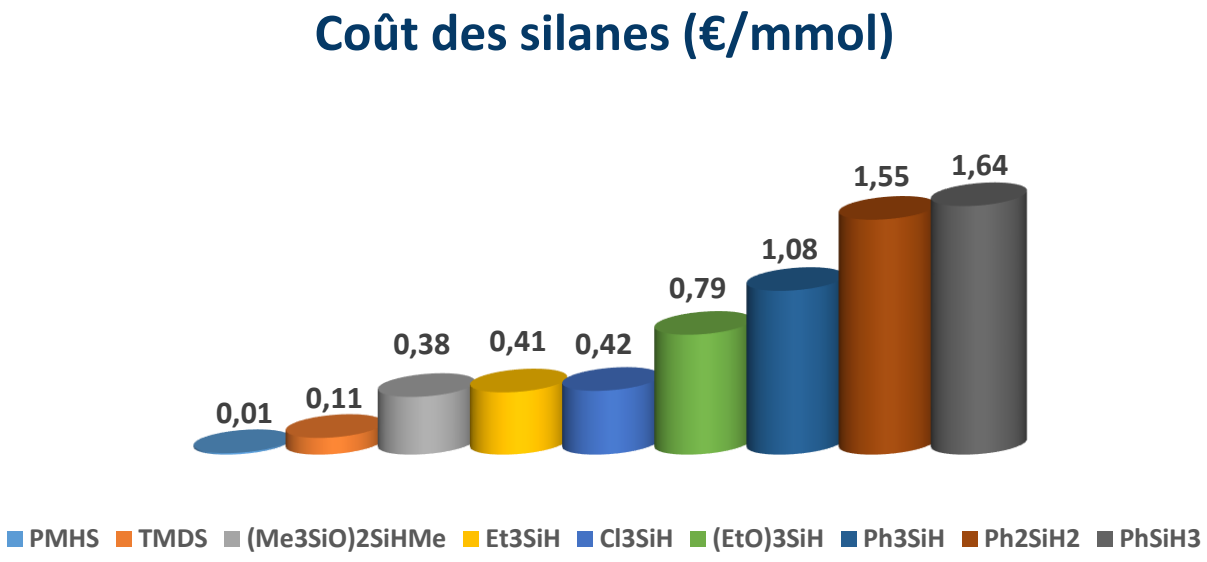


Figure 1. Histogramme représentant le coût moyen des silanes en € par mmol[13].

[13] Prix provenant du site web Sigma-Aldrich.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2) Activation des silanes par des métaux de transition

Le mécanisme le plus souvent admis pour la réaction d'hydrosilylation est celui proposé par Ojima, qui s'inspire des travaux de Chalk et Harrod sur l'hydrosilylation des alcynes (Schéma 4).[14] La réaction se déroule au sein de la sphère de coordination du métal. Ce mécanisme débute par l'addition oxydante du silane sur le centre métallique, suivi par la coordination du substrat. Ensuite, l'insertion de la liaison C=O dans la liaison métal-silane suivie d'une élimination réductrice permet de former le produit réduit et de régénérer l'espèce catalytique.

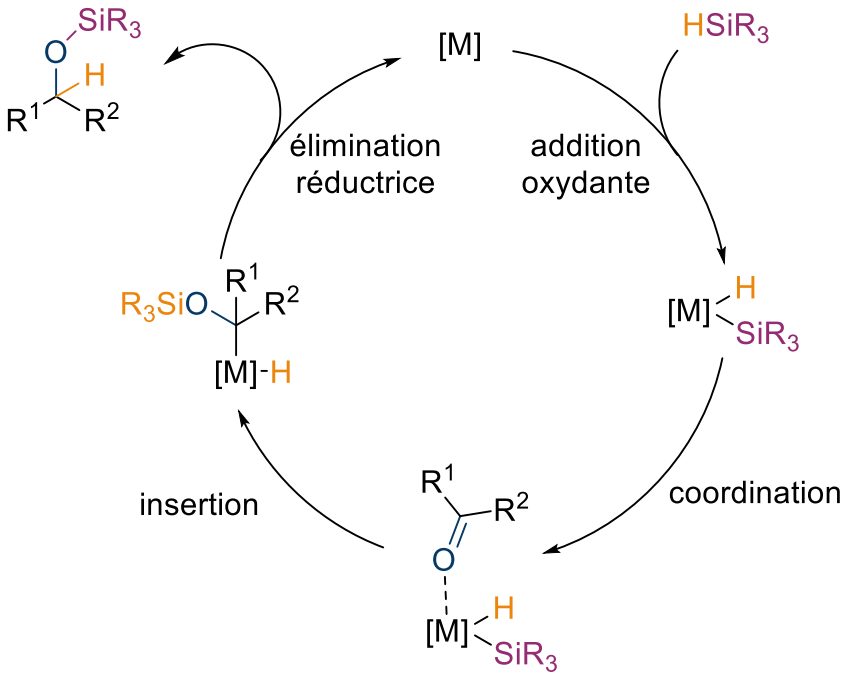


Schéma 4. Mécanisme de type Chalk-Harrod proposé par Ojima pour l'hydrosilylation des dérivés carbonylés catalysée par les métaux de transition.

[14] a) A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16-21; b) I. Ojima, M. Nihonyanagi, T. Kogure, M. Komagai, S. Horiuchi, K. Nakatsugawa, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem*. **1975**, *94*, 449-461.

© 2018 Tous droits réservés.

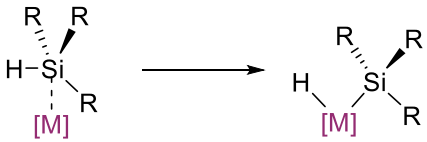
Par la suite, d'autres modes d'activation des silanes ont été proposés. En 2003, Tilley a rapporté la double addition oxydante du phénylsilane $PhSiH_3$ par un complexe de ruthénium(II)[15a], tandis qu'Uyeda a décrit cette même double addition avec du diphénylsilane Ph_2SiH_2 et des complexes dinucléaires de nickel(0) [15b]. L'équipe de Brookhart[15c] en 2008 et celle d'Oestreich[15d] en 2014 ont fait part d'un mécanisme avec une double activation impliquant à la fois un centre métallique iridium(III) et le substrat (Schéma 5).

Par ailleurs, deux groupes ont décrit des modes activations du silane faisant intervenir un ligand. Toste[15e] a rapporté la coopération d'un ligand avec un catalyseur rhénium(V), permettant de générer une espèce catalytique métal-hydrure. Concernant Stradiotto[15f,g], il a activé le silane par déprotonation en impliquant le ligand du catalyseur ruthénium(II/IV) en formant un complexe métal-SiR_3 (Schéma 5).

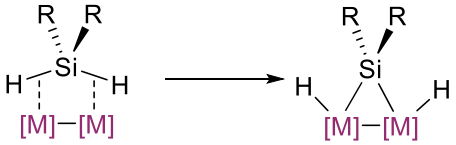
[15] a) P. B. Glaser, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13640-13641 ; b) T. J. Steiman, C. Uyeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6104-6110 ; c) J. Yang, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17509–17518 ; d) T. T. Metsänen, P. Hrobárik, H. F. T. Klare, M. Kaupp, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6912–6915 ; e) K. A. Nolin, J. R. Krumper, M. D. Pluth, R. G. Bergman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14684–14696 ; f) M. A. Rankin, G. Schatte, R. McDonald, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6390–6391; g) M. A. Rankin, D. F. MacLean, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. D. Lumsden, M. Stradiotto, *Organometallics* **2009**, *28*, 74–83.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

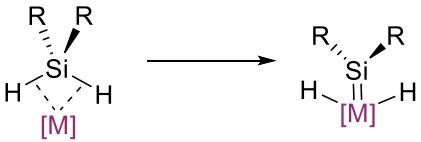
Mono-addition oxydante sur complexe mononucléaire
(Chalk-Harrod)
La plus fréquemment citée



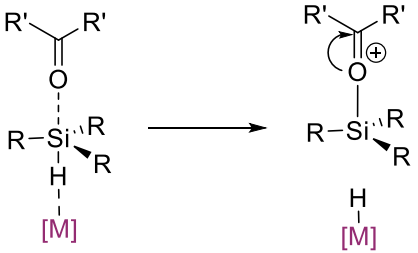
Double-addition oxydante sur complexe binucléaire
(Uyeda)
[M] = Ni



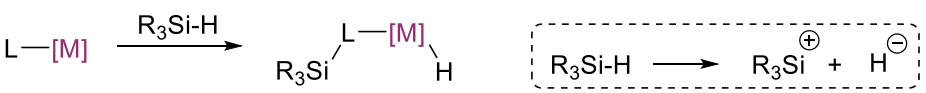
Double-addition oxydante sur complexe mononucléaire
(Tilley)
[M] = Ru



Double activation métal-substrat
(Brookhart, Oestreich)
[M] = Ir



Coopération métal-ligand *via* désilylation
(Toste)
[M] = Re



Coopération métal-ligand *via* déprotonation
(Stradiotto).
[M] = Ru

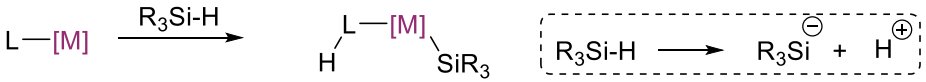


Schéma 5. Différents modes d'activation des silanes par des métaux de transition.

II. Réactions catalysées par des métallacycles iridium(III)

Ces dernières décennies, différents complexes cyclométallés ont été étudiés et utilisés pour catalyser diverses transformations organiques.[16] Il faut remarquer qu'on retrouve les métallacycles comme intermédiaires dans les réactions d'activations C-H catalysées par des métaux de transition pour la formation ortho sélective de liaisons C-C et C-X.[17] Par ailleurs, les métallacycles carbonés sont aussi maintenant bien connus pour catalyser par exemple des réactions de métathèse d'alcènes ou d'alcynes.[18] Concernant les iridacycles, ceux-ci ont été beaucoup moins étudiés par rapport à leurs homologues au ruthénium et au rhodium.[19] C'est au cours de ces dernières années que l'énorme potentiel des iridacycles a vraiment été démontré en catalyse homogène avec une recrudescence des publications impliquant ces métallacycles d'iridium(III). L'application de ces complexes organométalliques a conduit aux développements de catalyses pour diverses synthèses organiques efficaces et propres. Nous allons voir dans cette courte introduction, une liste non exhaustive, des différentes réactions que les métallacycles iridium(III) à chélate C-N peuvent catalyser. Ce sujet a fait l'objet de deux revues récentes publiées par le laboratoire.[20]

---

[16] a) I. Omae, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *848*, 184–195 ; b) Y.-F. Han, G.-X. Jin, *Chem. Soc. Rev*. **2014**, *43*, 2799–2823.

[17] a) J. Li, S. De Sarkar, L. Ackermann, *Top. Organomet. Chem*. **2016**, *55*, 217–257 ; b) Z. Huang, H. N. Lim, F. Mo, M. C. Young, G. Dong, *Chem. Soc. Rev*. **2015**, *44*, 7764–7786 ; c) N. Kuhl, N. Schroder, F. Glorius*, Adv. Synth. Catal*. **2014**, *356*, 1443–1460 ; d) M. Zhang, Y. Zhang, X. Jie, H. Zhao, G. Li, W. Su, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 843–895 ; e) S. Tani, T. N. Uehara, J. Yamaguchi, K. Itami, *Chem. Sci*. **2014**, *5*, 123–135.

[18] G. Zi, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7412–7430.

[19] J. K. Liu; X. F. Wu, J. A. Iggo, J. L. Xiao, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 782–809.

[20] a) C. Michon, K. MacIntyre, Y. Corre, F. Agbossou-Niedercorn, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1755–1762 ; b) V. Rysak, Y. Corre, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *Chimica OGGI – Chemistry Today* **2017**, *35*, 20-22.

© 2018 Tous droits réservés.

1) Hydrogénation, transfert d'hydrogène et amination réductrice

a) Hydrogénation

Xiao et son équipe ont largement contribué à l'essor des métallacycles iridium(III). En 2013, ils ont en effet développé une série de complexes de type demi-sandwich ou « Half-sandwich », certains de ces catalyseurs permettant l'hydrogénation à faible pression d'hydrogène gaz de différents substrats imines (Schéma 6) et N-hétérocycles.[21]

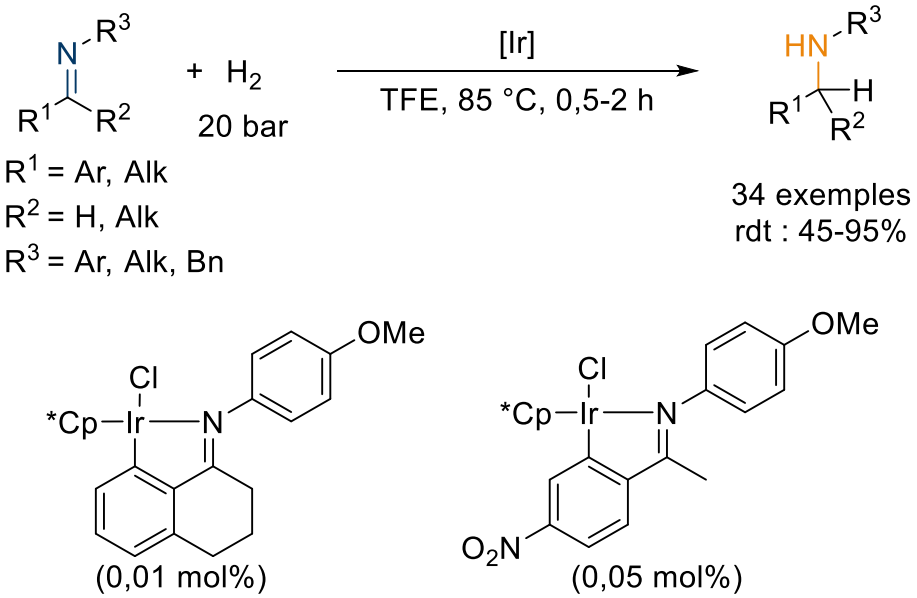


Schéma 6. Hydrogénation d'imines.

[21] a) J. Wu, J. H. Barnard, Y. Zhang, D. Talwar, C. M. Robertson, J. Xiao, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7052–7054 ; b) B. Villa-Marcos, W. Tang, X. Wu, J. Xiao, *Org. Biomol. Chem*. **2013**, *11*, 6934–6939; c) W. Tang, C. Lau, X. Wu, J. Xiao, *Synlett* **2014**, *25*, 81–84.

© 2018 Tous droits réservés.

b) Transfert d'hydrogène

En parallèle, Xiao a étendu l'utilisation des métallacycles iridium(III) à la réduction par transfert d'hydrogène d'imines et de cétones (Schéma 7).[22] Leurs réactions opèrent en milieu aqueux avec une faible charge catalytique d'iridium et l'utilisation de formiate comme source d'hydrogène. Cette réaction étant sélective pour les cétones, elle présente donc un grand potentiel d'application pour la synthèse de composés organiques.

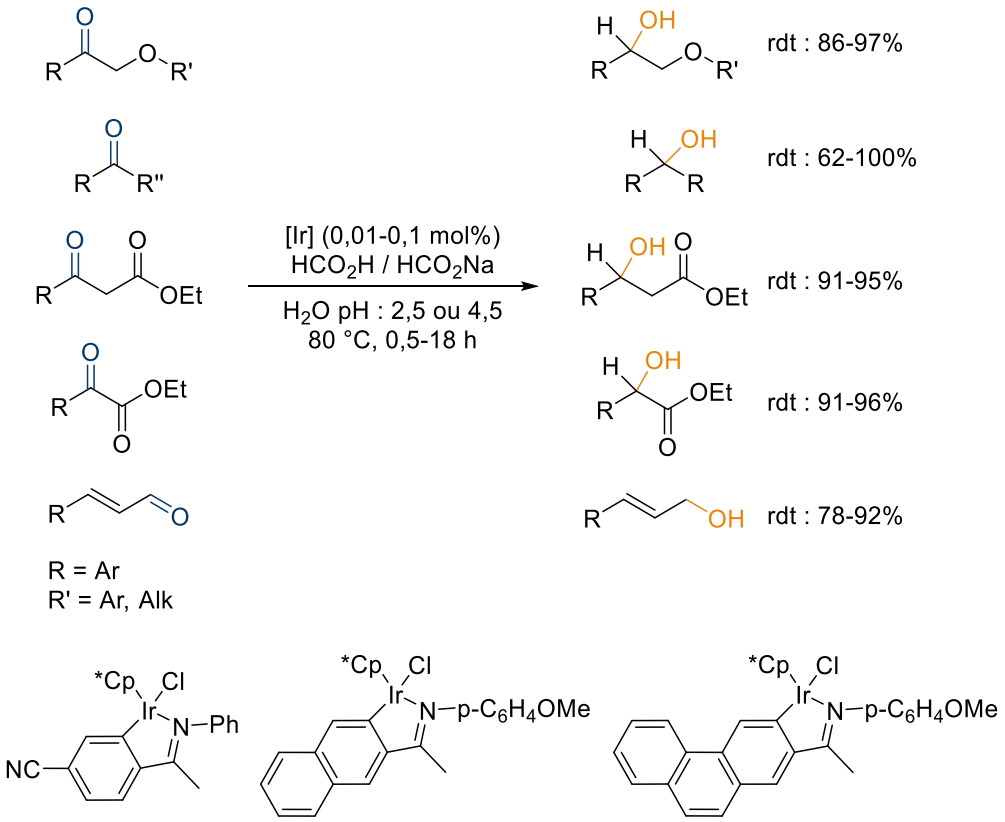


Schéma 7. Transfert d'hydrogène sur une variété de composés carbonylés.

Deux équipes ont également mis au point des réductions par transfert d'hydrogène. En utilisant des métallacycles d'iridium optiquements purs, elles ont pu réaliser ces réactions de manière asymétrique. Ce sont les travaux de De Vries et Pfeffer, en 2011, avec la réduction de cétones et de cétimines, et ceux de l'équipe de Mata, en 2014, avec la réduction de cétones.[23]

[22] a) H. Y. T. Chen, C. Wang, X. Wu, X. Jiang, C. R. A. Catlow, J. Xiao, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16564–16577 ; b) Y. Wei, D. Xue, Q. Lei, C. Wang and J. Xiao, *Green Chem*. **2013**, *15*, 629–634; c) D. Talwar, X. Wu, O. Saidi, N. P. Salguero, J. Xiao, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12835–12842.

[23] a) N. Pannetier, J.-B. Sortais, J.-T. Issenhuth, L. Barloy, C. Sirlin, A. Holuigue, L. Lefort, L. Panella, J. G. de Vries, M. Pfeffer, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2844–2852; b) S. Sabater, M. Baya, J. A. Mata, *Organometallics* **2014**, *33*, 6830–6839.

© 2018 Tous droits réservés.

c) Amination réductrice

Sur la même période, Xiao a aussi examiné le potentiel des métallacycles d'iridium(III) pour catalyser des réactions d'amination réductrice. Dans les mêmes conditions que pour le transfert d'hydrogène, Xiao et ses collaborateurs ont rapporté le premier exemple de production de pyrrolidinones à partir de dérivés de l'acide levulinique.[24] Ils ont également exploré l'amination réductrice de cétones et d'aldéhydes avec l'utilisation d'amines (Schéma 8) ou de formiate d'ammonium, ce dernier permettant d'aboutir directement aux amines primaires après réaction.[25]

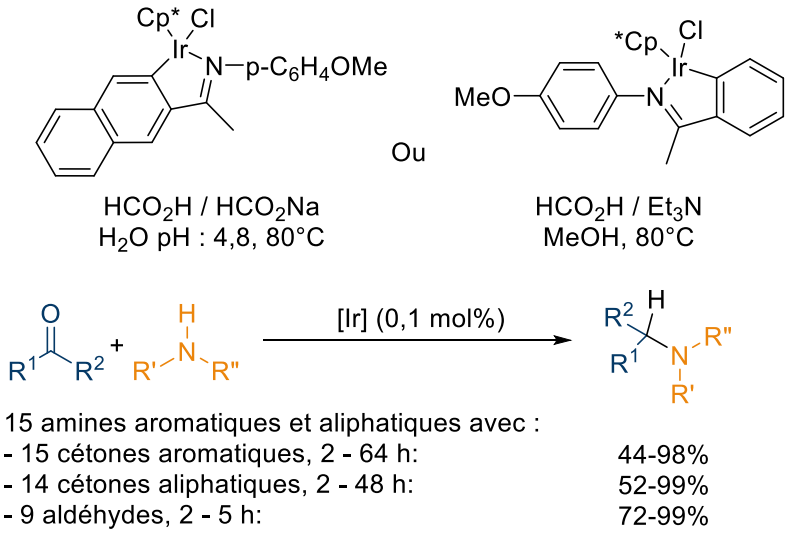


Schéma 8. Amination réductrice de composés carbonylés.

[24] Y. Wei, C. Wang, X. Jiang, D. Xue, J. Li, J. Xiao, *Chem. Commun*. **2013**, *49*, 5408–5410.
[25] a) Q. Lei, Y. Wei, D. Talwar, C. Wang, D. Xue, J. Xiao, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4021–4029; b) C. Wang, A. Pettman, J. Bacsa, J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7548–7552; c) D. Talwar, N. Poyatos Salguero, C. M. Robertson, J. Xiao, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 245–252.

© 2018 Tous droits réservés.

2) Déshydrogénation

La capacité des métallacycles iridium(III) de type « Half-sandwich » à catalyser les réactions d'hydrogénation et de transfert d'hydrogène a conduit les chercheurs à examiner leurs potentiels dans les réactions de déshydrogénation.

a) Déshydrogénation d'alcools

On peut notamment citer les travaux de Yamaguchi (catalyseur **A**) et de Albrecht (catalyseur **B**), ayant respectivement développé un métallacycle à partir de 2'-aminobiphenyl-3-ol et, un iridacycle bimétallique ponté par un ligand triazolylidène. Ces catalyseurs ont tous les deux pu être appliqués à la déshydrogénation d'alcools primaires et secondaires (Schéma 9).[26]

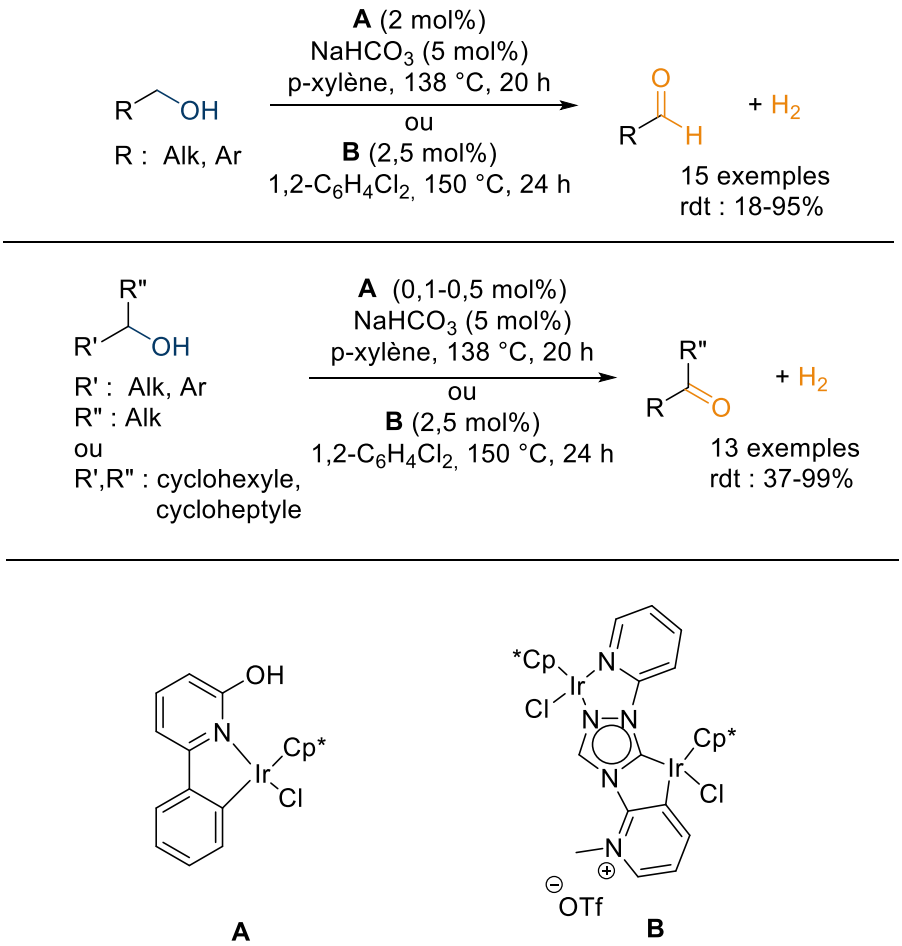


Schéma 9. Déshydrogénation des alcools primaires et secondaires.

[26] a) K. Fujita, K N. Tanino, R. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 109–111; b) K. Fujita, T. Yoshida, Y. Imori, R. Yamaguchi, *Org. Lett*. **2011**, *13*, 2278–2281; c) M. Valencia, H. Mìller-Bunz, R. A. Gossage, M. Albrecht, *Chem. Commun*. **2016**, *52*, 3344–3347.

© 2018 Tous droits réservés.

On peut aussi citer les travaux de l'équipe de Fukuzumi, qui a rapporté l'application d'un métallacycle d'iridium(III) à base de pyrazole mimant l'action de l'enzyme alcool déshydrogénase (ADH). Ils ont pu ainsi catalyser dans l'eau, à la fois la déshydrogénation des alcools et l'hydrogénation de la β-nicotinamide adénine dinucléotide oxydée (NAD+).[27] Enfin, en déshydrogénant des hétérocycles azotés dans le TFE (trifluoroéthanol), le groupe de Xiao a encore démontré l'efficacité de ses catalyseurs métallacycles iridium(III).[28]

b) Alkylations d'amines

A partir des réactions précédemment développées, la réduction d'imines et la déshydrogénation, le groupe de Xiao a également pu mettre au point une réaction d'alkylation des amines à partir d'alcools ou d'amines (Schéma 10). Là encore, le solvant TFE est crucial pour que la réaction ait lieu car aucune autre réactivité n'a été observée dans d'autres solvants.[29]

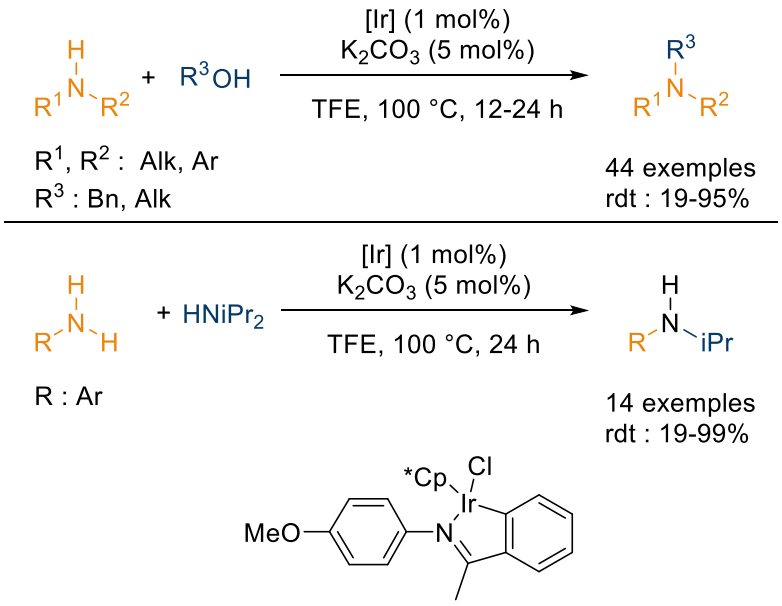


Schéma 10. Alkylation d'amines à partir d'alcools ou d'amines.

[27] a) Y. Maenaka, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 367–374; b) Y. Maenaka, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc*. **2012**, *134*, 9417–9427.
[28] a) J. Wu, D. Talwar, S. Johnston, M. Yan, J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6983–6987; b) D.Talwar, A. Gonzalez-De-Castro, H. Y. Li, J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2015**, *54*, 5223–5227.
[29] Q. Zou, C. Wang, J. Smith, D. Xue, J. Xiao, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9656 – 9661.

© 2018 Tous droits réservés.

3) Oxydation, racémisation et résolution

Avant leur application dans les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation, les métallacycles iridium(III) ont été appliqués à des réactions d'oxydation d'alcools.

a) Oxydation aérobiques d'alcools

Ikariya et ses collaborateurs ont appliqué un catalyseur métallacycle iridium(III) à base d'un ligand amido pour catalyser l'oxydation déshydrogénante d'alcools en utilisant de l'oxygène gaz de l'air comme accepteur d'hydrogène. Ceci a permis la première application d'un catalyseur métallacycle iridium(III) bifonctionnel chiral pour la résolution cinétique de mélanges racémiques d'alcools secondaires par oxydation aérobique (Schéma 11).[30]

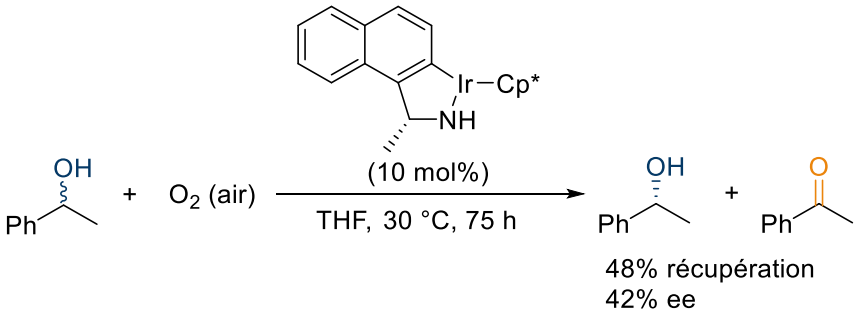


Schéma 11. Résolution cinétique oxydative des alcools secondaires.

Par extension, le groupe d'Ikariya a appliqué un métallacycle iridium(III), de structure proche mais achiral, pour réaliser l'oxydation d'alcools primaires et secondaires. Dans les mêmes conditions de réaction que précédemment explicitées, mais en présence d'une base, les mêmes auteurs ont également pu développer la dimérisation d'alcools primaires en esters.

[30] S. Arita, T. Koike, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2447–2449.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

b) Racémisation d'alcools et d'amines

Feringa, de Vries et leurs collaborateurs ont appliqué des iridacycles pour la racémisation d'alcools et d'amines chiraux. L'activation du pré-catalyseur avec une base conduit à la racémisation d'alcools accompagnée de la formation d'une certaine quantité de cétones. En revanche, leur complexe est sélectif pour la racémisation des amines et ne mène pas à la formation de sous-produits (Schéma 12).[31]

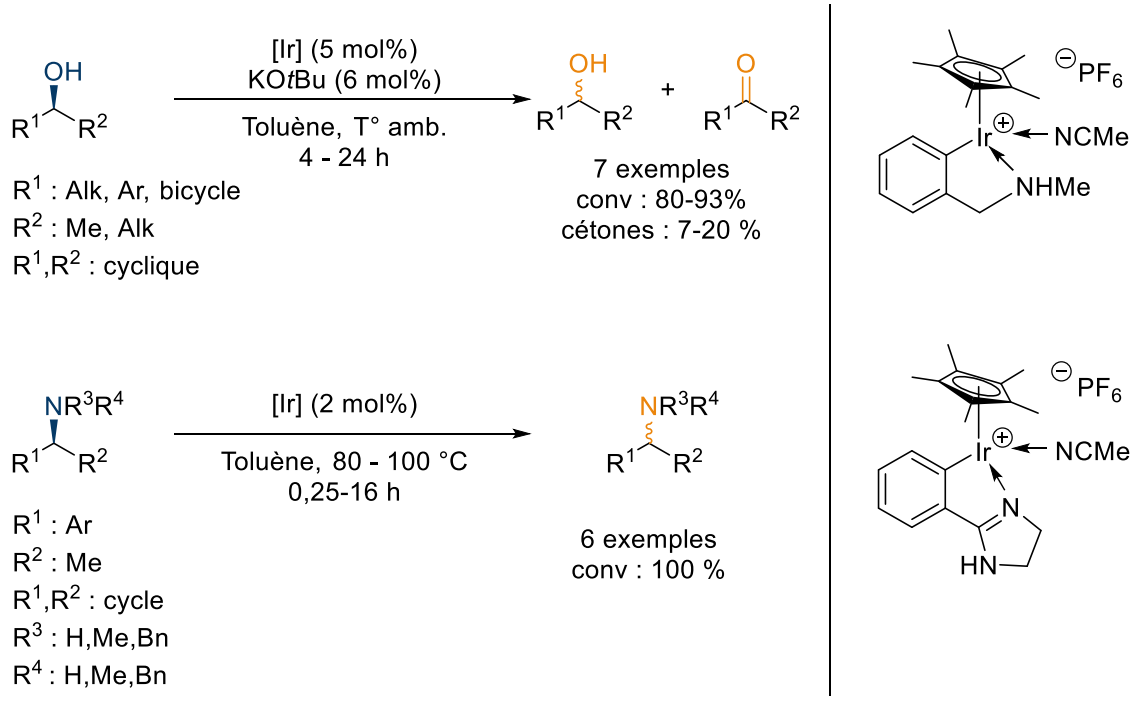


Schéma 12. Racémisation d'alcools et d'amines optiquements purs par un iridacycle.

[31] T. Jerphagnon, A. J. A. Gayet, F. Berthiol, V. Ritleng, N. Mrs˘ic´, A. Meetsma, M. Pfeffer, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12780–12790.

© 2018 Tous droits réservés.

c) Résolution cinétique de mélange d'alcools secondaire racémique

En 2008, le groupe de Ferringa et de Vries a rapporté la première transformation stéréosélective directe de β-haloalcools en époxydes énantiomériquement enrichis grâce à un procédé mettant en œuvre un métallacycle iridium(III) et l'enzyme déhalogénase d'haloalcool (Schéma 13).[32]

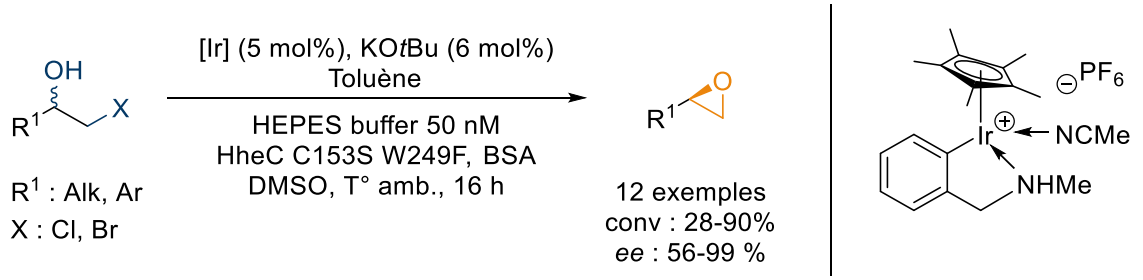


Schéma 13. Obtention d'oxiranes optiquement purs grâce à la résolution cinétique d'alcools racémiques.

Par la suite, le groupe de Ikariya a fait part en 2012 d'un système mettant en jeu leur catalyseur bifonctionnel iridium(III) amido et l'enzyme CALB (Candida Antarctica Lipase B), réalisant la transestérification d'alcools de manière énantiosélective. Ainsi, l'enzyme convertit un seul énantiomère de l'alcool en acétate alors que, en parallèle, le métallacycle se charge de racémiser l'alcool (Schéma 14).[33]

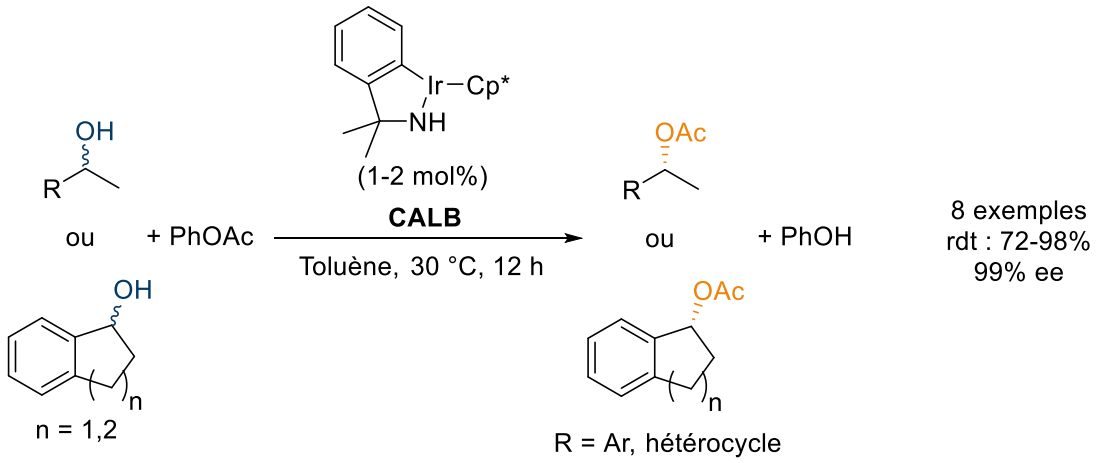


Schéma 14. Obtention d'acétates optiquement purs grâce à la résolution cinétique d'alcools racémiques.

[32] M. Haak, F. Berthiol, T. Jerphagnon, A. J. A. Gayet, C. Tarabiono, C. P. Postema, V. Ritleng, M. Pfeffer, D. B. Janssen, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, *130*, 13508–13509.

[33] Y. Sato, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Chem. Commun*. **2012**, *48*, 3635–3637.

© 2018 Tous droits réservés.

4) Réaction tandem d'hydroamination-hydrosilylation

L'équipe de J.-P. Djukic à l'Université de Strasbourg a débuté l'étude de métallacycles iridium(III) en 2007. Ils ont synthétisé et étudié les métallacycles iridium(III) **1** et **2** (Schéma 15) présentant des ligands de type phénylpyridine[34]. Ces complexes ont montré une activité catalytique intéressante pour synthétiser la *N*-phényl,1-aryléthylamine à partir de phénylacétylène, d'aniline et de triéthylsilane. Cette réaction tandem hydroamination-hydrosilylation est réalisée dans des conditions réactionnelles douces en introduisant simultanément les trois réactifs (Schéma 15)[34e].

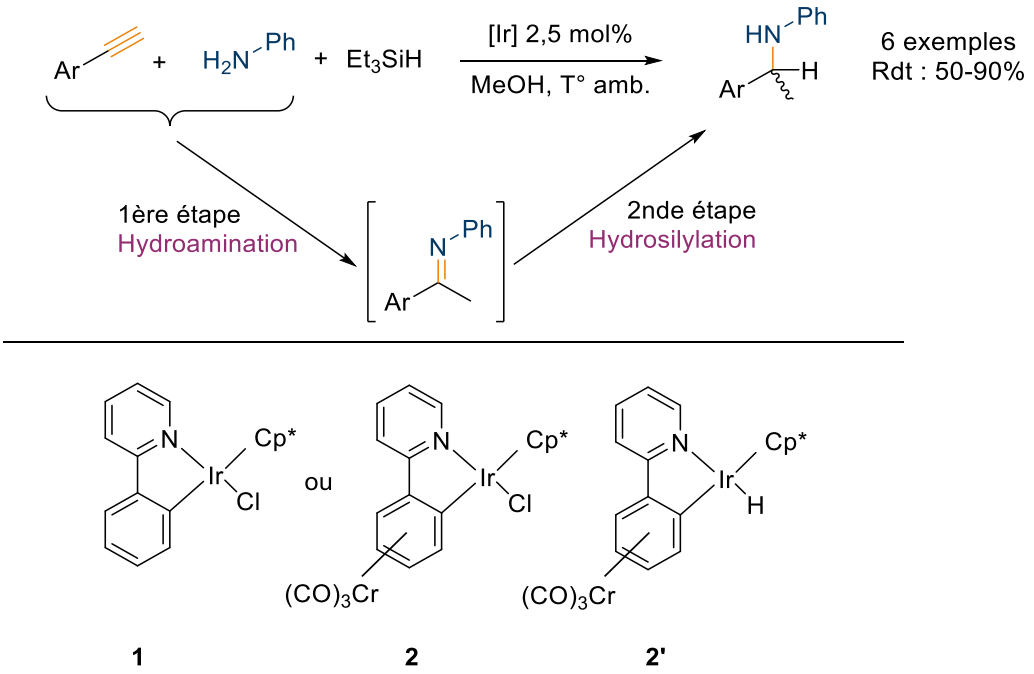


Schéma 15. Réaction tandem hydroamination-hydrosilylation catalysée par les iridacycles 1 ou 2. Iridacycle 2' = intermédiaire catalytique suggéré.

L'iridacycle **2'** (complexe métal-hydrure) a aussi pu être synthétisé lors de ces études. Il est probablement mis en jeu lors de la seconde étape de la réaction, l'hydrosilylation de l'intermédiaire imine.

[34] a) C. Scheeren, F. Maasarani, A. Hijazi, J.-P. Djukic, M. Pfeffer, S. D. Zaric, X.-F. Le Goff, L. Ricard, *Organometallics* **2007**, *26*, 3336-3345; b) J.-P. Djukic, C. Boulho, D. Sredojevic, C., M. Pfeffer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10830-10842; c) J.-P. Djukic, W. Iali, M. Pfeffer, X.-F. Le Goff, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3631-3633; d) J.-P. Djukic, W. Iali, M. Pfeffer, X.-F. Le Goff, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6063-6078; e) W. Iali, F. La Paglia, X.-F. Le Goff, D. Sredojevic , M. Pfeffer, J.-P. Djukic, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10310-10312.

© 2018 Tous droits réservés.

5) Hydrosilylation : précédents résultats du laboratoire

Dans le cadre d'une thèse et d'une collaboration avec l'équipe du Dr J-P Djukic, un précédent doctorant du laboratoire, le Docteur Yann Corre s'est intéressé à la réaction d'hydrosilylation mise en œuvre dans la seconde étape de la réaction tandem rapportée par les collègues strasbourgeois. Il a ainsi étudié différentes réactions d'hydrosilylation, afin de rendre compte de tout le potentiel de ces métallacycles d'iridium(III). Nous allons expliciter dans ce qui suit la synthèse des métallacycles iridium(III) et leurs structures, puis nous verrons ensuite les différentes réactions d'hydrosilylation qu'a pu développer Yann Corre.

a) Synthèses des catalyseurs

Les métallacycles iridium(III) sont synthétisés à partir d'un précurseur d'iridium, le dimère $[IrCp^*Cl_2]_2$, et d'un ligand 2-phényl-pyridine (Schéma 16).[35] La présence d'une base, comme l'acétate de sodium, est ici nécessaire pour favoriser la réaction de cyclométallation.[36]

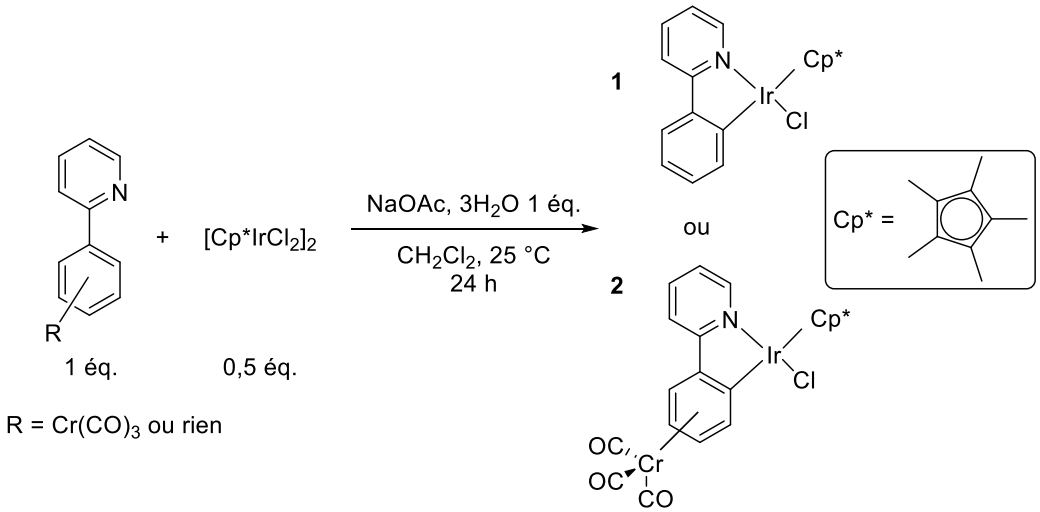


Schéma 16. Synthèse des métallacycles iridium(III).

[35] a) W. Iali, F. La Paglia, X.-F. Le Goff, D. Sredojevic, M. Pfeffer, J.-P. Djukic, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10310-10312; b) J.-P. Djukic, W. Iali, M. Pfeffer, X.-F. LeGoff, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6063–6078; c) J.-P. Djukic, W. Iali, M. Pfeffer, X.-F. LeGoff, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3631-3633; d) J.-P. Djukic, C. Boulho, D. Sredojevic, C. Scheeren, S. Zaric, L. Ricard, M. Pfeffer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10830-10842; e) C. Scheeren, F. Maasarani, A. Hijazi, J.-P. Djukic, M. Pfeffer, S. D. Zaric, X.-F. LeGoff, L. Ricard, *Organometallics* **2007**, 26, 3336-3345.

[36] a) D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, M. Giardiello, S. T. Hilton, D. R. Russel, *Dalton Trans.* **2003**, 4231-4138; b) D. L. Davies, S. M. A. Donald, O. Al-Duaij, S. A. MacGregor, M. Polleth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4210-4211; c) Y. Boutadla, O. Al-Duaij, D. L. Davies, G. A. Griffith, K. Singh, *Organometallics* **2009**, *28*, 433-440 ; d) N. Guimond, S. I. Gorelsky, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6449-6457.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Le mécanisme de la cyclométallation débute par la coordination sur l'atome d'iridium de l'acétate ou de l'atome d'azote de la 2-phénylpyridine, pour former respectivement les complexes **A** et **B**, qui génèrent l'intermédiaire **C** après coordination du ligand acétate ou pyridine (Schéma 17). Ensuite, deux voies d'activation C-H sont possibles :

- la première voie consiste en une addition oxydante pour former l'intermédiaire cationique **D**, qui après une élimination réductrice, permet d'obtenir le métallacycle **1**.

- La seconde voie implique la substitution électrophile du fragment phényle pour former un intermédiaire arénium **E** qui après réaromatisation fournit le métallacycle **1**.

D'après des calculs théoriques, la voie qui serait à priori à privilégier est celle passant par l'intermédiaire **E**, donc par activation C-H électrophile.[37]

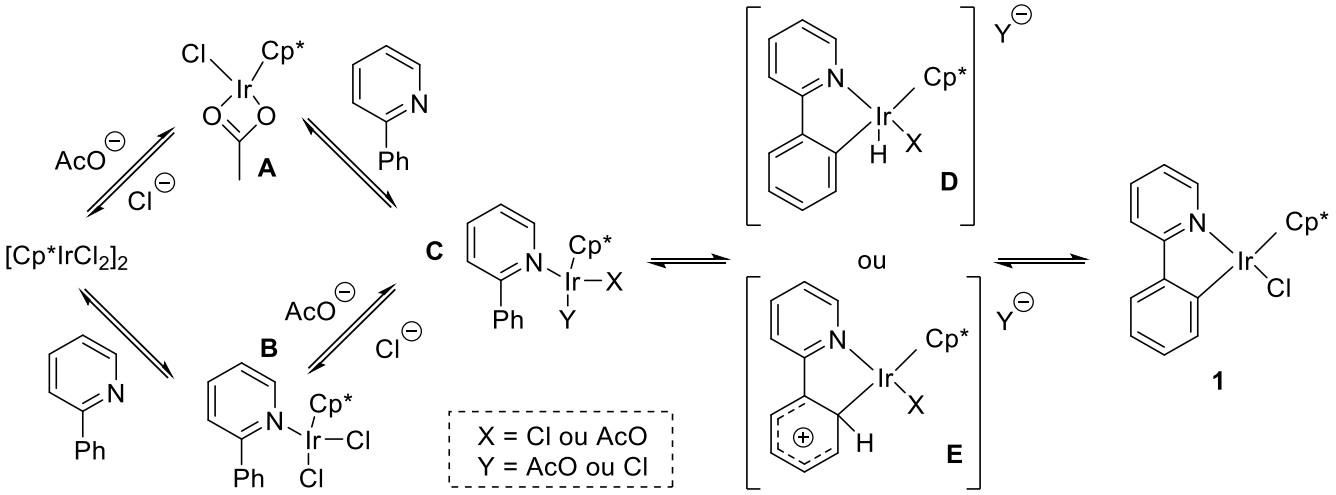


Schéma 17. Mécanisme de la cycloiridation.

[37] K. J. T. Carr, D. L. Davies, S. A. Macgregor, K. Singh, B. Villa-Marcos, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2340-2346.

© 2018 Tous droits réservés.

b) Configuration de l'iridacycle **2**

Le métallacycle iridium(III) **2** présente un fragment chrome-tricarbonyle $Cr(CO)_3$ qui confère au complexe certaines propriétés.[38] Comme l'effet électroattracteur de ce groupe est supérieur à celui d'un groupement nitro, l'électrophilie du métal et, potentiellement sa réactivité, sont augmentées. De plus, comme le tripode $Cr(CO)_3$ permet de différencier les deux faces de l'arène qui le porte, ceci confère au métallacycle une chiralité planaire qui pourrait induire une asymétrie, sous réserve d'utiliser le complexe sous sa forme optiquement pure (Figure 2). Enfin, le tripode $Cr(CO)_3$ génère une gêne stérique importante qui peut le cas échéant influer sur le métallacycle et ses activités et sélectivités en catalyse.

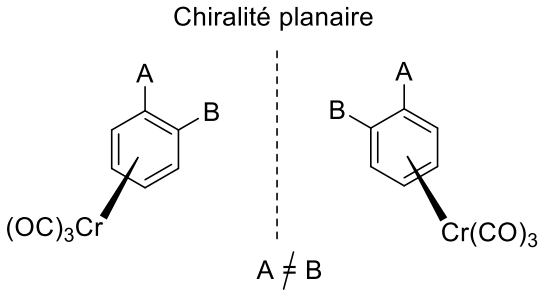


Figure 2 . Concept de chiralité planaire.

[38] a) A. Solladie-Cavallo, *Polyhedron* **1985**, *4*, 901-927; b) M.F. Semmelhack, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 12, Pergamon, Oxford, UK, **1995**, 979; c) S. G. Davies, T. D. Mc Carthy, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 12, Pergamon, Oxford, UK, **1995**, 1039.

© 2018 Tous droits réservés.

La position du tripode $Cr(CO)_3$ par rapport à celle de l'atome de chlore de l'atome d'iridium permet de distinguer deux configurations différentes pour le métallacycle (Figure 3). Lorsque le tripode et l'atome de chlore sont en relation *anti* par rapport au plan moyen du chélate, la configuration est *exo*. Elle est *endo* quand ces deux fonctions/groupes sont en position *syn*. La synthèse du complexe **2** se réalise en configuration *exo* uniquement.[35]

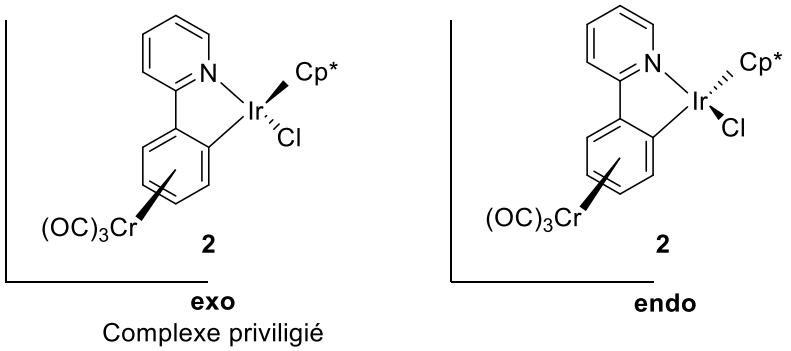


Figure 3. Structures de l'iridacycle 2 dans les configurations exo et endo.

Par ailleurs, la métallation préalable du ligand par le fragment $Cr(CO)_3$ est réalisée en une étape, en chauffant au reflux une solution de 2-phényl-pyridine et de chrome hexacarbonyle sous flux d'azote (Schéma 18).[39] Après 3 jours de réaction et une étape de purification, le complexe η^6-arène chrome-tricarbonyle de la 2-phényl-pyridine est obtenu avec un bon rendement.

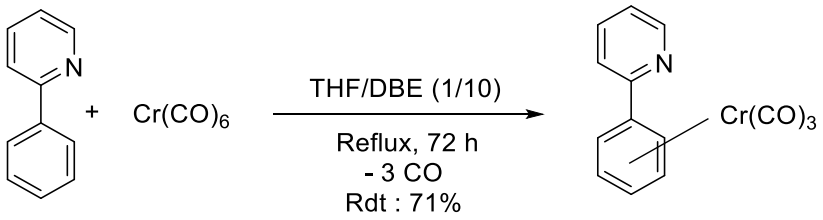


Schéma 18. Synthèse du complexe à fragment chrome-tricarbonyle.

[39] J.-P. Djukic, A. Maisse, M. Pfeffer, *J. Organomet. Chem*. **1998**, 567, 65-74.

© 2018 Tous droits réservés.

c) Hydrosilylation des imines

En premier lieu, Yann Corre a étudié au laboratoire l'hydrosilylation des imines. Ces dernières sont issues de la condensation d'amines avec des aldéhydes (aldimines) ou des cétones (cétimines) (Schéma 19)[40]. Après développement et optimisation du système catalytique, il a pu mettre au point une réaction d'hydrosilylation utilisant le triéthylsilane et des quantités catalytiques du métallacycle iridium **1** et de $NaBArF_{24}$, le sel de déhalogénation. C'est ainsi que douze aldimines et douze cétimines ont été réduites avec de bons rendements. Le système catalytique a montré une activité remarquable lorsque la charge en catalyseur était de 0.01 mol%. En effet, une augmentation de la température (60 °C) et du temps de réaction (24 h), a permis d'obtenir un rendement de 90% et un TON (turnover number) de 9000.

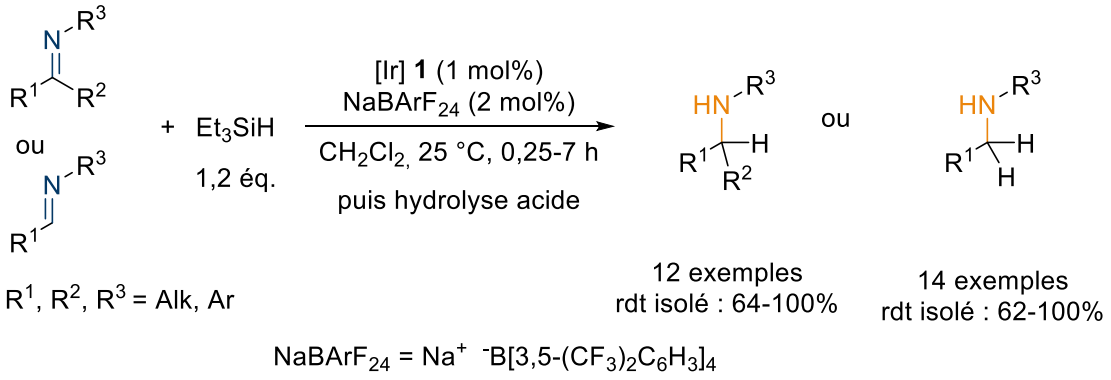


Schéma 19. Hydrosilylation des imines avec le métallacycle 1.

d) Hydrosilylation des alcynes

Toujours avec le métallacycle iridium **1**, Yann Corre a étudié l'hydrosilylation des alcynes internes et terminaux (Schéma 20)[41]. Il a pu observer une sélectivité en faveur de l'isomère **Z** avec les alcynes terminaux. En revanche, les alcynes internes, beaucoup plus stériquement encombrés, sont hydrosilylés avec des rendements plus faibles et des sélectivités beaucoup moins marquées. Par ailleurs, l'isomérisation des produits de réaction, les alcénylsilanes, de la configuration (***Z***) à (***E***) est privilégiée par des températures et temps de réaction élevés.

---

[40] Y. Corre, W. Iali, M. Hamdaoui, X. Trivelli, J.-P. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1452–1458.
[41] Y. Corre, C. Werlé, L. Brelot-Karmazin, J.-P. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *423*, 256–263.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

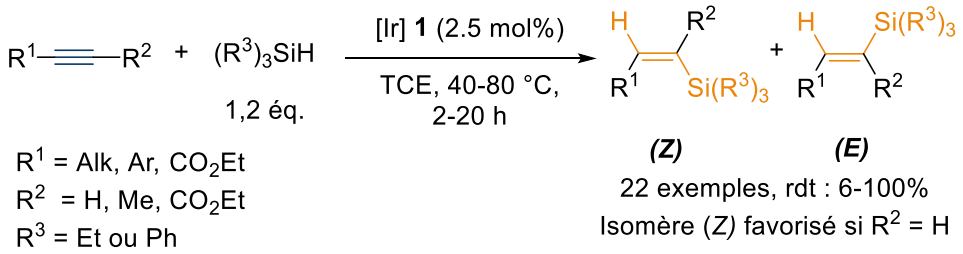


Schéma 20. Hydrosilylation régiosélectives des alcynes avec le métallacycle 1.

e) Hydrosilylation des aldéhydes, cétones et esters

Lors de l'hydrosilylation des cétones, aldéhydes et esters, le métallacycle iridium **2**, portant un fragment $Cr(CO)_3$ s'est avéré beaucoup plus actif que le métallacycle **1**.[42] De par son caractère fortement électroaccepteur, le groupement chrometricarbonyle impacte favorablement l'activité du catalyseur iridium(III). Dans le cas de la réduction des cétones en alcools, on peut descendre jusqu'à 0,5 mol% de charge de précatalyseur **2**, avec des réactions qui durent en moyenne deux heures, et quinze heures pour les cas les plus difficiles. Au cours de la réaction d'hydrosilylation, un intermédiaire de type éther silylé est formé, celui-ci est soit hydrolysé avec une solution basique ou acide, soit désilylé à l'aide de TBAF (Fluorure de tétra-n-butylammonium). Douze cétones ont ainsi été réduites en alcools secondaires avec des rendements isolés allant jusqu'à 91% (Schéma 21).

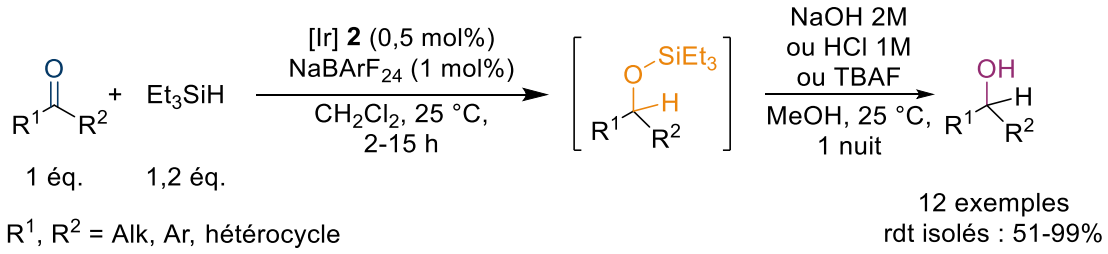


Schéma 21. Hydrosilylation des cétones avec le métallacycle 2.

[42] Y. Corre, V. Rysak, X. Trivelli, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 4820–4826.

© 2018 Tous droits réservés.

Concernant l'hydrosilylation des aldéhydes, qui sont des substrats beaucoup plus réactifs, la charge catalytique du métallacycle **2** a été diminuée à 0,1 mol%. Comme pour le cas des cétones, un intermédiaire éther silylé est formé puis désilylé à l'aide de TBAF durant une nuit pour aboutir à l'alcool correspondant. Douze aldéhydes ont ainsi été réduits avec la même gamme de rendements que pour les cétones (Schéma 22).

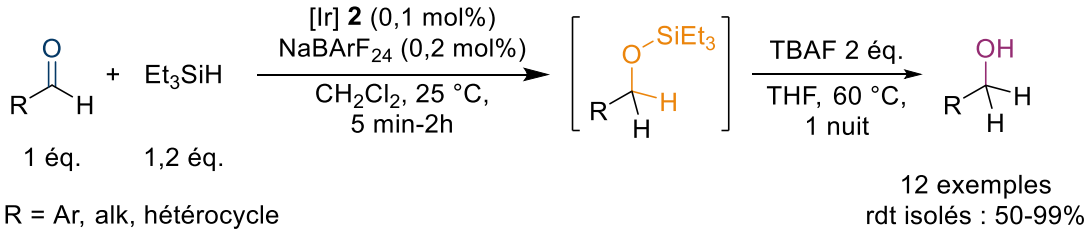


Schéma 22. Hydrosilylation des aldéhydes avec le métallacycle 2.

Concernant les esters, il est nécessaire d'utiliser trois équivalents de triéthylsilane pour les réduire complétement. Contrairement aux deux cas précédents, il est possible lors de cette réaction de former deux intermédiaires, les éthers d'alkyles et les éthers silylés, ces derniers pouvant être désilylés pour former les alcools correspondants. Le Dr. Yann Corre a pu réduire douze esters en formant préférentiellement les alcools et quatre esters en formant préférentiellement les éthers d'alkyle (Schéma 23). Enfin, il a été remarqué qu'un temps de réaction plus long ou l'ajout d'un excès de silane favorisait la formation d'alcools par rapport à celle des éthers d'alkyles du fait d'un clivage de ces derniers.

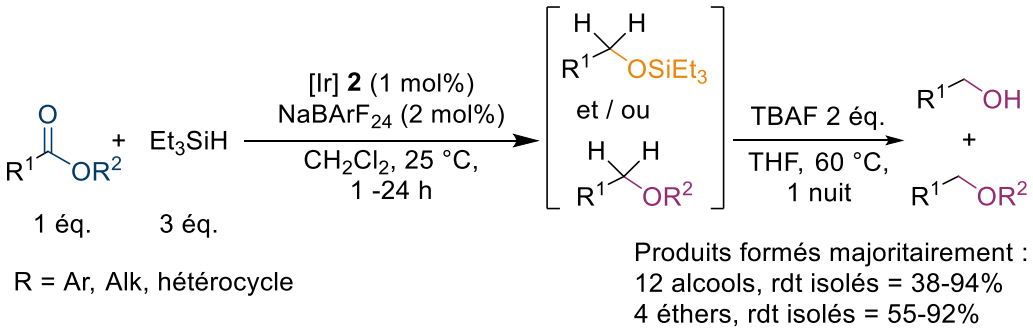


Schéma 23. Hydrosilylation des esters en alcools ou éthers avec le métallacycle 2.

© 2018 Tous droits réservés.

En effet, même si la réaction impliquée est lente, le résultat démontre que l'hydrosilylation des éthers en alcool silylé est possible avec un excès de silane durant la réaction de réduction des esters (Schéma 24).

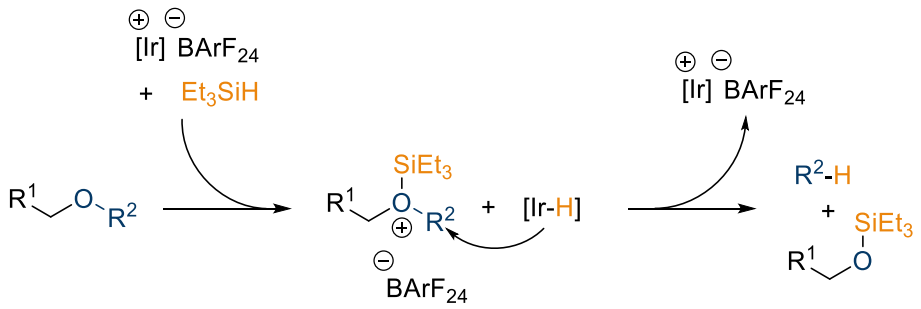


Schéma 24. Mécanisme possible de l'hydrosilylation des éthers en alcools silylés, catalysée par un métallacycle iridium(III).

Cette réaction a été décrite par M. Brookhart, avec ces catalyseurs iridium(III) de type « pince ».[43] L'activation concomitante du triéthylsilane par le substrat et l'iridium cationique forme simultanément un complexe [Ir-H] neutre et un fragment silyle cationique. Ce dernier va ensuite activer l'éther pour obtenir une espèce de type oxonium, stabilisée par un contre-anion $BArF_{24}^{-}$. Le groupement R^2 de l'oxonium, moins volumineux que R^1, est ensuite réduit en alcane R^2-H et nous obtenons parallèlement l'alcool silylé. Comme nous le verrons par après dans cette introduction, ce mécanisme a également été décrit pour l'hydrosilylation des éthers en alcools silylés, catalysée par l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$.

[43] J. Yang, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17509-17518.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

f) Hydrosilylation des amides

Concernant l'hydrosilylation des amides, Yann Corre a pu hydrosilyler divers amides secondaires et tertiaires en utilisant un précatalyseur proche de l'iridacycle **1** mais possédant un groupement diméthylamine électrodonneur. Des faibles charges catalytiques ont pu être utilisées : 0,5 mol% dans le cas des amides secondaires et 0,05 mol% dans le cas des amides tertiaires. Au total, 42 substrats amides ont pu être réduits après hydrolyse en amines avec des rendements bons, voir quantitatifs (Schéma 25).[44] Notons que la modification du métallacycle iridium(III) en changeant le fragment pyridine par un cycle isoquinoline a permis d'améliorer significativement l'activité catalytique pour l'hydrosilylation d'amides stériquement encombrées.

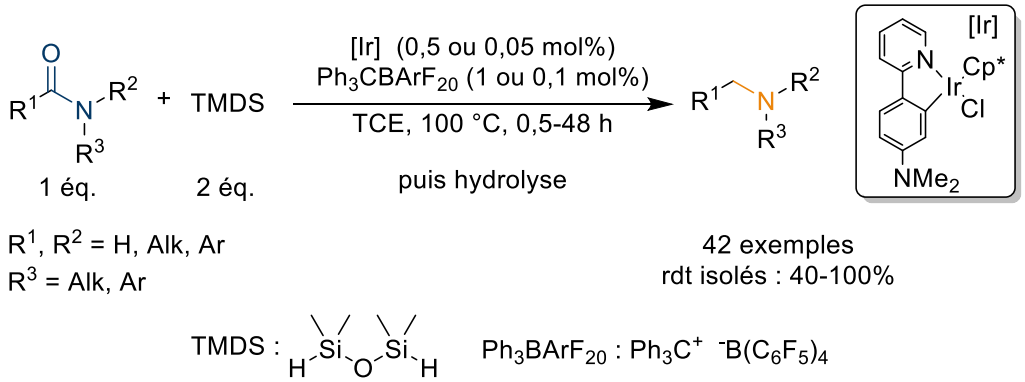


Schéma 25. Hydrosilylation des amides secondaires et tertiaires avec le métallacycle 2.

Au cours de sa thèse, Yann Corre a pu démontrer l'efficacité des hydrosilylations catalysés par des métallacycles iridium(III) sur de nombreux substrats organiques. Des réactivités intéressantes restent néanmoins à étudier comme l'hydrosilylation chimiosélective des liaisons carbone-oxygène catalysée par les métallacycles iridium(III) qui sera abordée dans le premier chapitre de cette thèse. Nous aborderons d'abord l'hydrosilylation sélective des esters en aldéhydes, puis examinerons ensuite l'hydrosilylation des acides carboxyliques. Nous verrons pour chacune des parties le développement et l'optimisation du système catalytique, l'étude sur différents substrats et tenterons de comprendre les mécanismes réactionnels qui sont en jeu.

[44] Y. Corre, X. Trivelli, F. Capet, J.-P. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2009–2017.

© 2018 Tous droits réservés.

III. Propriétés spécifiques des métaux de la première série du bloc d du tableau périodique.

Dans cette sous-partie, nous allons nous intéresser au principe « open shell », soit couche électronique ouverte, qui est en opposition à « closed shell », soit couche électronique fermée. C'est un principe qu'on retrouve beaucoup dans les complexes issus de la première série des métaux de transition, c'est à dire de la période 4 du tableau périodique. D'abord, nous allons voir les éléments qui peuvent influencer favorablement ou non une structure plutôt qu'une autre. Puis, nous verrons l'impact que cela peut avoir sur la thermodynamique, la cinétique et la sélectivité d'une réaction en fonction de l'état de spin du complexe impliqué.[45]

1) Principe

Dans le contexte des orbitales atomiques, une couche électronique ouverte, i.e. « open shell », est une couche de valence qui n'est pas complètement remplie d'électrons ou qui n'a pas donné tous ses électrons de valence à des liaisons chimiques avec d'autres atomes ou molécules lors d'une réaction chimique. Les atomes atteignent généralement une configuration de gaz noble (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) dans une molécule. De même, une couche électronique fermée, « closed shell » est obtenue avec une couche de valence complètement remplie. Cette configuration est très stable car elle correspond à un état où toutes les orbitales moléculaires sont soit occupées, soit vides (un état singulet).

Les composés organométalliques à couche électronique ouverte « open shell » contiennent moins de 18 électrons et deux électrons non appariés ou plus. Ils ne font généralement pas partie des composés de coordination de type Werner (complexes possédant comme atome central un métal de transition entouré de ligands inorganiques neutres et/ou ioniques) ou de ceux issus de la chimie organométallique. Cependant, ils peuvent être considérés comme le lien entre ces deux domaines traditionnels de la chimie de coordination. Leurs propriétés magnétiques et optiques rappellent les complexes de type Werner, tandis que leur réactivité chimique est similaire à celle des organométalliques de basse valence. Cette classe de composés à couche électronique ouverte, i.e. « open shell », est connue depuis un certain temps. Par exemple, le vanadocène à 15 électrons avec un

[45] R. Poli, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2135–2204 ; b) R. Poli, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4291–4304 ; c) D. W. Shaffer, I. Bhowmick, A. L. Rheingold, C. Tsay, B. N. Livesay, M. P. Shores, J. Y. Yang, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17910–17917 ; d) P. L. Holland, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1696–1702.

© 2018 Tous droits réservés.

état fondamental du spin quartet a été décrit par Fischer en 1954, après la découverte du ferrocène[46]. Ils impliquent généralement des métaux avec des états d'oxydation et des géométries de coordination qui rappellent les complexes de Werner. En effet, ils montrent à la fois des propriétés spectroscopiques et magnétiques similaires mais leur réactivité chimique est apparentée à leurs analogues électroniquement saturés de faible valence, c'est-à-dire les complexes à 18 électrons. Le développement de ce domaine a toutefois été lent et ces molécules sont restées longtemps délaissées en chimie de coordination de type Werner et en chimie organométallique.

A cause, de la présence d'au moins deux électrons non appariés, le complexe à couche électronique ouverte possède un spin « général » haut, c'est-à-dire supérieur à ½, un spin bas étant égal à 0 ou ½.

Un état bas spin s'établit lorsque l'énergie nécessaire pour placer un second électron dans une orbitale t_{2g} déjà occupée par un premier électron est inférieure à l'énergie nécessaire pour placer cet électron dans une orbitale e_g vide avec un surcroît d'énergie égal à Δ_O. En revanche, un état haut spin s'établit lorsque l'énergie nécessaire pour apparier deux électrons dans une orbitale t_{2g} est supérieure à l'énergie nécessaire pour placer un électron célibataire (non apparié) dans une orbitale e_g inoccupée malgré le surcroît d'énergie Δ_O. Lorsque les orbitales ont des niveaux d'énergie largement séparés (donc lorsque Δ_O est élevé), les orbitales de basse énergie sont entièrement occupées avant que les orbitales de haute énergie reçoivent leurs premiers électrons. Il s'ensuit un état dit « bas spin » en raison du faible spin résultant puisque les spins d'électrons appariés s'annulent. En revanche, lorsque les niveaux d'énergie des orbitales sont suffisamment proches (lorsque Δ_O est faible), les orbitales de haute énergie reçoivent leurs premiers électrons alors que les orbitales de basse énergie ne sont encore peuplées que d'électrons célibataires, ce qui donne lieu à un état dit « haut spin ». Ainsi, jusqu'à cinq électrons célibataires peuvent occuper chacune des cinq orbitales d, ce qui donne un spin résultant élevé (Figure 4).

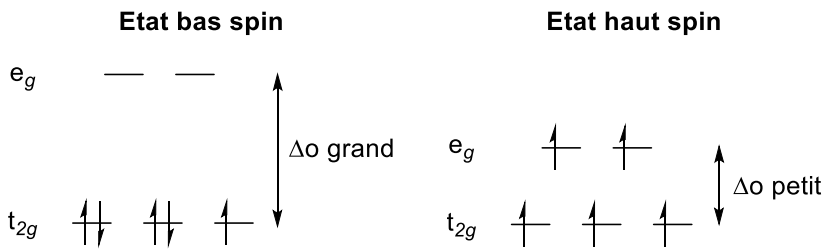


Figure 4. Etat de bas spin et de haut spin.

[46] E. Fischer, W. Hafner, Z. *Naturforsch*. **1954,** *9,* 503–504.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Plusieurs facteurs peuvent influencer la valeur de Δ_O et donc si un complexe sera à couche électronique ouverte ou fermée, i.e. « open ou closed shell ».

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2) Facteurs agissant sur le paramètre Δ_O

Les différents facteurs qui influencent le paramètre Δ_O, sont la période de l'atome métallique, la charge électrique de celui-ci, la nature du ligand et la libération de l'énergie d'appariement comme facteur de stabilisation.

a) La période de l'atome

Pour un métal de transition donné, la valeur de Δ_O tend à croître lorsque qu'on se déplace de haut en bas d'un groupe du tableau périodique. Elle est ainsi plus élevée pour les métaux de transition de la période 5 et de la période 6, la valeur de Δ_O est généralement suffisamment élevée pour que les complexes de ces métaux ne présentent que des états bas spin, et ce même en présence de ligands à champ faible. Seuls les complexes de métaux de transition de la période 4 sont susceptibles d'osciller entre les états haut spin et bas spin en fonction des ligands qu'ils contiennent.

b) La charge électrique du métal de transition

La charge électrique de l'ion métallique influence également la valeur de Δ_O. Par exemple, les cations Fe^{2+} et Co^{3+} ont tous les deux une configuration électronique en d^6 mais la charge plus élevée du cobalt crée un champ de ligand plus élevé que celui du fer. Si tous les autres paramètres sont égaux par ailleurs, Fe^{2+} a plus de chance d'être haut spin que Co^{3+}.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

c) La nature du ligand

Afin de rationaliser la stabilité des composés organométalliques à couche électronique ouverte, i.e. « open shell », et leur incapacité à atteindre une configuration plus saturée en présence de ligands supplémentaires, deux effets sont couramment invoqués : l'encombrement stérique et la stabilisation électronique.

- Encombrement stérique

L'effet stérique d'un ligand peut être associé à son angle de cône[47]. Parfois, la formation d'un complexe saturé peut être impossible du fait des répulsions de van der Waals entre ligands, ces dernières dépassant l'énergie de stabilisation potentiellement crée par la ou les nouvelles liaisons en cours de formation. Des exemples illustrent ce cas, comme avec le ligand stériquement encombré tris(triméthylsilyl)méthyle dans le complexe $M[C(SiMe_3)_3]_2$ (par exemple M = Mn)[48] ou encore avec le ligand norbornyle dans le complexe $M(norbornyl)_4$ (par exemple M = Cr, Mn, Fe , Co).[49] A l'opposé, les ligands alkyle plus petits conduisent à des structures plus saturées contenant des donneurs neutres supplémentaires. Ainsi, plus les ligands d'un métal seront volumineux, moins le métal acceptera de ligands et d'électrons supplémentaires favorisant ainsi un complexe à couche électronique ouverte, i.e. « open shell ».

- Effets électroniques

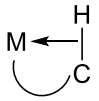
Le premier effet électronique est la stabilisation π. Cette dernière joue un rôle quand un atome donneur est déjà lié par une liaison σ au centre métallique et a au moins une paire d'électrons supplémentaires à sa disposition (Figure 5). Ces électrons supplémentaires peuvent alors être mis à la disposition du métal via une interaction de liaison de symétrie π qui saturera efficacement le centre métallique. Un exemple pour illustrer ce point est la comparaison entre le complexe IrH_2ClL_2 stable à 16 électrons (L = phosphine tertiaire),[50] et la non-existence du complexe IrH_3L_2 correspondant où aucun des ligands ne possède de paire libre comme l'atome de chlore.[51]

[47] C.A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
[48] N.H. Buttrus, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1380–1381.
[49] B.K. Bower, H.G. Tennent, *J. Am. Chem. Soc*. **1972**, *94* 2512–2514.
[50] M. Mediati, G.N. Tachibana, C.M. Jensen, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1827–1832.
[51] K.G. Caulton, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 25–41.

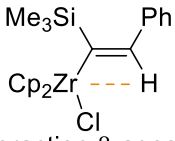
© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Le deuxième effet provient des interactions agostiques (Figure 5) qui impliquent généralement des liaisons C-H (mais parfois aussi d'autres types de liaisons) au voisinage d'un atome donneur, comme par exemple le complexe $Cr(CO)_3(PCy_3)_2$ (Figure 5).[52] Les électrons d'une liaison C-H sont mis à la disposition du centre métallique insaturé dans des «liaisons à 2 électrons et 3 centres». Notons que les électrons d'une liaison σ sont donnés au centre métallique également à travers une liaison de symétrie σ et doivent donc être considérés comme des électrons impliqués dans la règle des 18 électrons. Cependant, ces interactions sont faibles et difficiles à établir expérimentalement sans ambiguïté.[53] Elles peuvent souvent être rompues et reformées de manière réversible dans des processus intramoléculaires dynamiques en solution. Toutefois, comme les interactions M-L π, elles peuvent être considérées comme un facteur de stabilisation supplémentaire pour la configuration à couche électronique ouverte, i.e. « open-shell ».

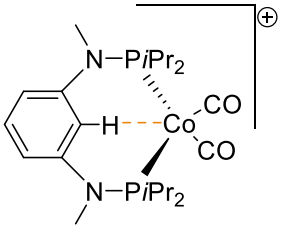
Les interactions M-L π et les interactions agostiques sont généralement plus faibles que les liaisons M-L σ issues de ligands supplémentaires. Par conséquent, un métal à la sphère de coordination stériquement peu encombrée permettra d'héberger de nouveaux ligands pour remplacer ces liaisons plus faibles. Alors qu'un métal à la sphère de coordination plus encombrée ne le sera pas. Cela signifie qu'il y a une certaine réciprocité entre la stabilisation stérique et la stabilisation électronique.



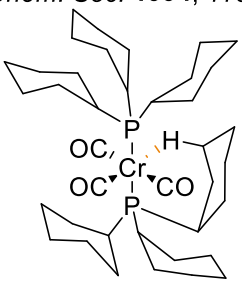
interaction agostique



interaction β-agostique
D. H. Berry *et al.*
J. Am. Chem. Soc. **1994**, *116*, 177-185



K. Kirchner *et al.*
Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 3045-3048



C. D. Hoff,
J. Am. Chem. Soc. **1988**, *110*, 4419-4421

Figure 5. Exemples d'interactions agostiques.[54]

[52] A. A. Gonzalez, S. L. Mukerjee, S.-J. Chou, Z. Kai, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110,* 4419–4421.
[53] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782–1806.
[54] a) Murugesan, B. Stöger, E. Pittenauer, G. Allmaier, L. F. Veiros, K. Kirchner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3045–3048 ; b) L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*,

© 2018 Tous droits réservés.

d) Libération de l'énergie d'appariement

La stabilité de certains complexes organométalliques « open shell » ne peut être rationalisée uniquement sur la base des effets précédemment décrits dans la section précédente. La raison de la stabilité relative de certains systèmes peut être aussi expliquée en invoquant le concept d'énergie d'appariement d'électrons, appliqués aux complexes de coordination de Werner.

Prenons l'exemple d'un complexe saturé (18 électrons) auquel on retire un ligand neutre pour former un complexe à 16 électrons. Imaginons qu'une seule paire d'électrons du métal soit disponible (exemple : configuration d^n n>1). La liaison rompue est représentée par une orbitale pleine sur la Figure 6 ; elle est liée par des pointillés à la paire d'électron du ligand et à l'orbitale vacante du métal, le fragment à 16 électrons (site de coordination vide). Contrairement au précurseur saturé, l'écart HOMO-LUMO (ΔE) dans le complexe le moins saturé est potentiellement très faible. Ainsi, si l'énergie d'appariement dépasse le ΔE, le système préférera adopter une configuration non appariée. En général, chaque fois qu'un site de coordination (orbitale vacante) est créé et qu'une seule paire d'électron du métal est disponible, on peut s'attendre à une dichotomie de l'état de spin en fonction de l'importance relative de l'énergie d'appariement et de la scission de l'orbitale.

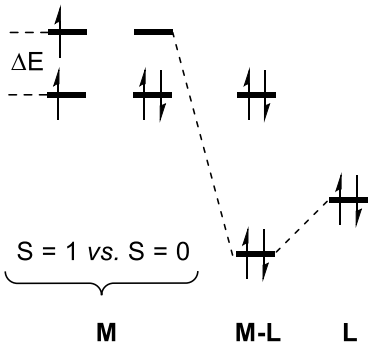


Figure 6. Diagramme des orbitales moléculaires lors de la scission d'une liaison M-L dans un complexe à 18 électrons.

177–185 ; c) A. A. Gonzalez, S. L. Mukerjee, S.-J.Chou, Z. Kai, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc*. **1988**, *110*, 4419-4421.

© 2018 Tous droits réservés.

On peut se retrouver dans plusieurs cas de figures, si ΔE est supérieur à l'énergie d'appariement le complexe restera en état de bas spin. En revanche, si lors d'une dissociation d'un ligand le ΔE devient inférieur à l'énergie d'appariement le complexe favorisé sera alors celui de haut spin. Il convient de souligner que ce processus concerne non seulement les processus de dissociation des ligands, mais également tout processus fondamental conduisant à la création ou à la disparition d'un site de coordination libre (élimination réductrice, insertion migratoire, etc.). Ce concept de réactivité croisée de spin a des implications importantes dans la chimie organométallique, car toutes les activités catalytiques dépendent de la disponibilité des sites de coordination libres dans un ou plusieurs intermédiaires autour du cycle catalytique.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

3) Effet sur la réactivité

Comme la différence d'énergies entre les états de spin est dépendante de la géométrie du complexe, les changements géométriques au cours d'une réaction peuvent entraîner le franchissement des surfaces d'énergies potentielles. Par conséquent, la prise en compte d'une voie de réaction nécessite la caractérisation de multiples surfaces d'énergie potentielles. Bien que les surfaces ajoutées compliquent la compréhension conceptuelle d'une réaction, l'avantage des surfaces d'énergies potentielles multiples est que les molécules peuvent changer d'état de spin pour éviter des barrières élevées[55].

La Figure 7 illustre comment une barrière énergétique élevée pour un complexe à bas-spin peut être évitée lorsqu'un autre état de spin (ici haut-spin, ligne pointillée) traverse la barrière. Cette situation a été appelée "accélération de spin" [56] et elle est un sous-ensemble de "réactivité à deux états".[57] Les points rouges sur la figure représentent des géométries où les deux états de spin ont des énergies identiques. Il existe de nombreux points de passage entre deux états de spin, mais les plus bas sont appelés points de passage à énergie minimale (minimum-energy crossing points : MECP).

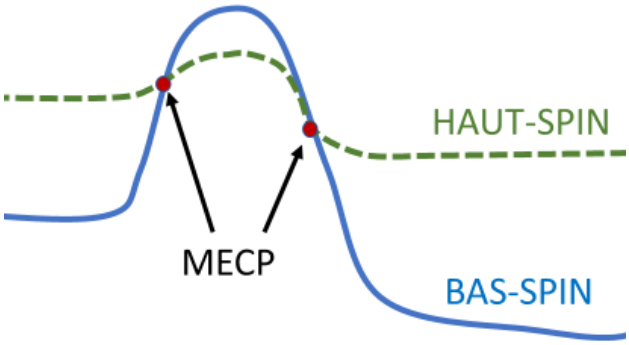


Figure 7. Représentation de l'accélération de spin dans un complexe à bas-spin.

[55] a) R, Poli. *Chem. Rev*. **1996**, *96*, 2135−2204; b) J. N. Harvey, R, Poli, K. M. Smith, *Coord. Chem. Rev*. **2003**, 238−239.
[56] a) R, Poli, J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev*. **2003**, *32*, 1−8 ; b) J. N. Harvey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 331−343.
[57] D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139−145.

© 2018 Tous droits réservés.

Si l'énergie MECP est inférieure à celle des deux états de transition (Figure 7), la réaction de « spin crossover » (changement d'état de spin) n'est pas gênée par un fort couplage spin-orbite. Ceci permet de déroger à la règle contre l'inversion de spin dans les complexes de métaux de transition.

A l'inverse, si le MECP se situe au-dessus de l'état de transition de la surface d'énergie potentielle à l'état bas-spin, le changement de spin crée une barrière supplémentaire ("blocage de spin"). Le passage de l'état bas-spin à haut-spin n'est pas favorisé.

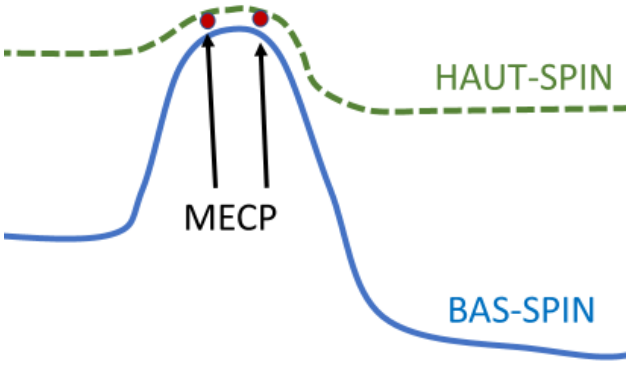


Figure 8. Représentation du "blocage de spin".

Dans certain cas, une accélération de spin peut être bénéfique, dans d'autres non. En effet, le changement d'état de spin et donc de géométrie favorise ou non des réactions. Dans une publication de Holland[45], des exemples illustrent la β-élimination d'hydrure qui est importante dans les réactions d'isomérisation d'alcènes ou dans la réaction de Heck mais qui est une réaction non désirée pour les couplages croisés ou encore en polymérisation.

L'ingénierie moléculaire, ou design, de ligand peut aboutir à un meilleur contrôle des états de spin du métal et donc permettre une meilleure sélectivité des réactions chimiques catalysées.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4) Exemples de complexes à couches électroniques ouvertes ou fermées.

Dans la publication de Yang[58], trois complexes de cobalt ont été conçus pour étudier comment de petits changements dans l'environnement de l'atome central, peuvent influencer l'état de spin d'un atome cobalt(II). Les complexes ont été préparés, caractérisés structuralement et leurs propriétés électroniques et magnétiques ont été mesurées. Dans leur étude, les auteurs montrent que les effets électroniques qu'ils attendaient des ligands ont été confirmés par les propriétés électrochimiques des complexes mesurées par voltamétrie cyclique. De plus, les caractérisations structurales faites à l'état solide de **A**, **B** et **C** montrent que chaque ligand applique une géométrie unique au cobalt(II) et que ces changements de géométrie régissent le comportement magnétique global des complexes cobalt(II) (Figure 9).

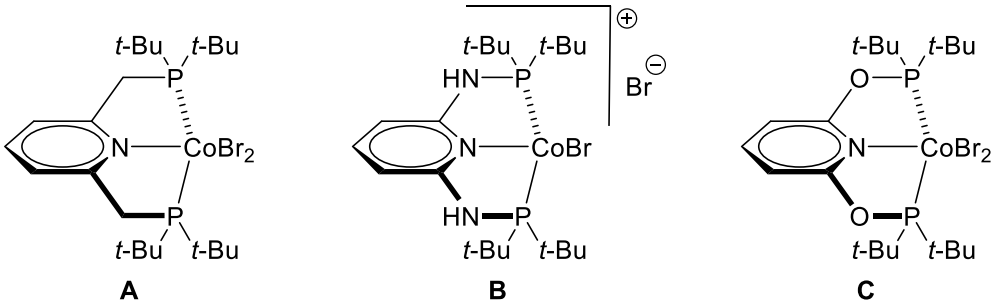


Figure 9. Les trois complexes de type pincer étudié par Yang.

L'analyse cristallographique de monocristaux par diffraction des rayons X a révélé que le composé **B** a une géométrie plan carré, avec un anion bromure lié au cobalt(II) et le second dans la sphère de coordination externe, appelée encore deuxième sphère de coordination. Les propriétés magnétiques de **B** sont compatibles avec un ion cobalt(II) à bas-spin dans toute la gamme de température examinée. En revanche, il a été observé que les complexes **A** et **C** sont des composés qui, à l'état solide, sont pentacoordinés au ligand pince et à deux bromures dans la sphère de coordination primaire avec une géométrie entre pyramide à base carrée et bipyramide à base trigonale. D'après la voltamétrie cyclique, les anions bromure peuvent ici se dissocier en fonction du solvant pour former le composé avec un seul bromure, ou un complexe solvaté. Les propriétés magnétiques des deux composés **A** et **C** indiquent des espèces cobalt(II) à haut spin à l'état liquide et solide avec des états du doublet et du quartet énergétiquement proches l'un de l'autre. De plus, ils ont pu voir que les propriétés magnétiques à l'état solide de **C** indiquent un comportement de spin-crossover de la moitié des ions cobalt(II) de haut spin (S = 3/2) à bas spin (S = 1/2).

[58] D . W. Shaffer, I. Bhowmick, A. L. Rheingold, C. Tsay, B. N. Livesay, M. P. Shores, J. Y. Yang, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17910–17917.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

5) Conclusion

Le concept de couches électroniques ouvertes et fermées, i.e. « open et closed shell », illustre des propriétés importantes des complexes de la quatrième période du tableau périodique. Nous avons vu le principe et les facteurs qui peuvent favoriser ou non l'état de couche électronique ouverte, i.e. « open shell », dit état de haut-spin, tel le type de ligand, le degré d'oxydation du métal… La compréhension et la prise en considération de ce concept permet d'avoir une meilleure compréhension et anticipation des réactivités. Nous avons également vu qu'en favorisant les phénomènes d'accélération de spin, on pouvait favoriser une réaction grâce à un changement d'état de spin.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

IV. Hydrosilylations de liaisons carbone-hétéroatome catalysées au cobalt.

L'hydrosilylation et l'hydroboration de liaison carbone-carbone via l'emploi de catalyseurs au cobalt ont déjà été résumées dans trois revues récentes et ne seront pas abordées dans ce manuscrit. La première revue de Deng (2016) concerne exclusivement l'hydrosilylation des alcènes et alcynes avec des catalyseurs au cobalt.[59a] La seconde, plus récente, de Huang (2018), traite des hydroborations et borylations des alcènes et alcynes avec des catalyseurs au cobalt.[57b] Enfin, la dernière revue de Chirik regroupe les deux transformations chimiques, hydrosilylation et hydroboration, avec des catalyseurs à base de métaux abondants (Fe, Co, Ni, …).[60] Dans ce manuscrit, nous allons nous intéresser à l'hydrosilylation des liaisons carbone-hétéroatome regroupant les fonctions aldéhydes, cétones, amides mais aussi quelques cas particuliers comme les oxiranes.

1) Hydrosilylations d'aldéhydes catalysée au cobalt

Seul trois références bibliographiques décrivent l'hydrosilylation d'aldéhydes catalysée au cobalt. La première à citer, provient des travaux de l'équipe de Li et fait mention d'un catalyseur cobalt(I) à base d'un ligand de type pince (*POCOP*).[61] L'obtention des alcools se fait ici en deux étapes : la première étape est l'hydrosilylation de l'aldéhyde qui dure entre 12 et 24 heures puis la seconde étape est une hydrolyse de l'alcool silylé en milieu basique (Schéma 26).

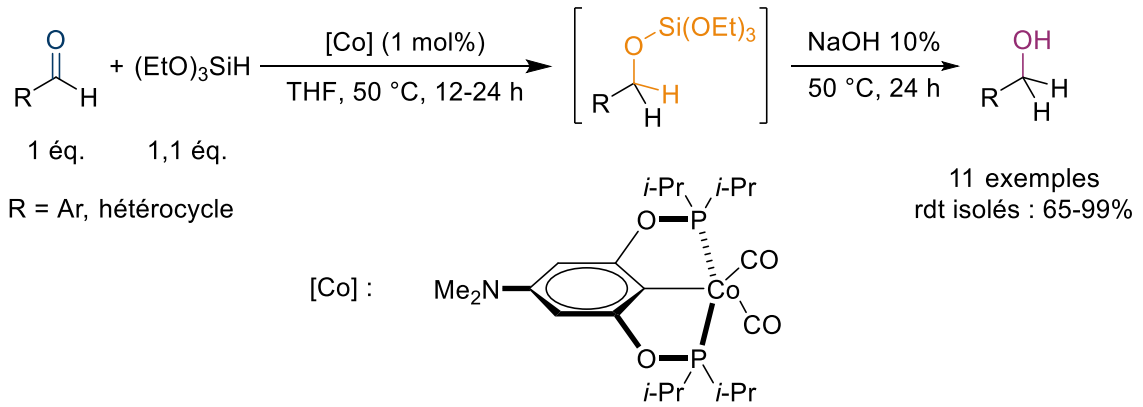


Schéma 26. Hydrosilylation d'aldéhydes catalysée par un complexe cobalt(I) à ligand pince (*POCOP*).

[59] a) J. Sun, L. Deng, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 290–300 ; b) Z. Zuo, H. Wen, G. Liu, Z. Huang, *Synlett* **2018**, *29*, 1421-1429.
[60] J. V. Obligacion, P. J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15–34.
[61] Y. Li, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2018**, *37*, 2147–2158.

© 2018 Tous droits réservés.

Il faut noter qu'au cours de leurs recherches, les auteurs ont pu augmenter la conversion simplement en travaillant en système ouvert sous flux d'argon. En effet, lors d'une réaction en milieu fermé, il n'y a pas d'échange de gaz avec l'extérieur ce qui ne favorise pas ici l'élimination d'un des ligands CO présent sur le catalyseur et limite donc la formation d'un complexe à 16 électrons, qui est l'espèce active pour ces réactions d'hydrosilylation.

Le second exemple présenté fait usage d'un catalyseur cobalt(III) à base d'un ligand pince à motif (*C, N, C*) (Schéma 27).[62] Les conditions de réaction et d'hydrolyse sont assez proches de la réaction précédente. Neuf aldéhydes sont hydrosilylés par réaction avec le triéthoxysilane dans une solution de THF à 60°C. L'hydrosilylation des aldéhydes est au moins deux fois plus rapide que dans l'exemple précédent avec un temps de réaction moyen de 6 h. L'hydrolyse des alcools silylés résultants s'effectue en milieu alcoolique basique et donne après purification les alcools primaires avec de bons rendements.

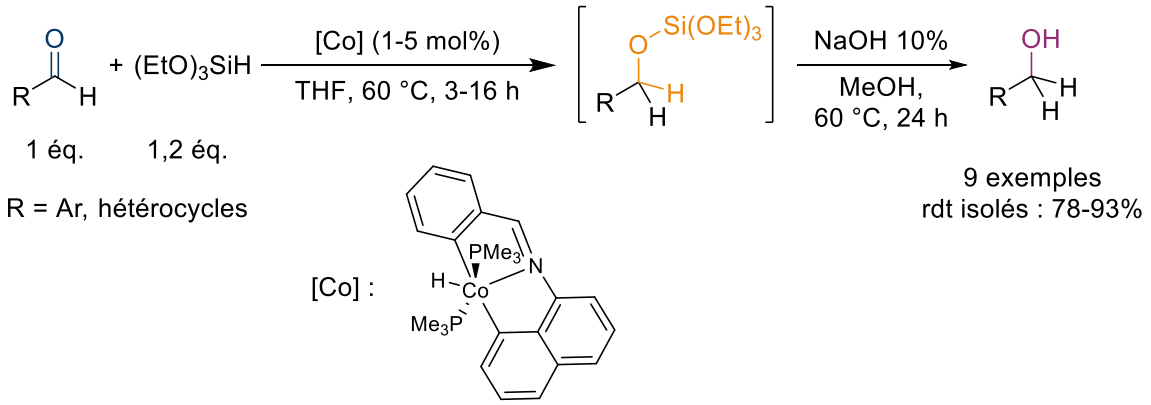


Schéma 27. Hydrosilylation d'aldéhydes catalysée par un complexe cobalt(III) à ligand pince (*C, N, C*).

Le dernier exemple présenté ici, est issu des travaux de l'équipe de Peters, qui a développé des métalloboranes de Fer et de Cobalt capable de réduire des aldéhydes (Schéma 28) et aussi des cétones comme nous le verons par la suite.[63] Ces métalloboranes sont très actifs puisqu'ils permettent de réduire des aldéhydes en bout de chaine alkyle en moins de cinq minutes, et cela à température ambiante avec de très bons rendements isolés.

[62] H. Zhou, H. Sun, S. Zhang, X. Li, *Organometallics* **2015**, *34*, 1479–1486.
[63] M. A. Nesbit, D. L. M. Suess, J. C. Peters, *Organometallics* **2015**, *34*, 4741–4752.

© 2018 Tous droits réservés.

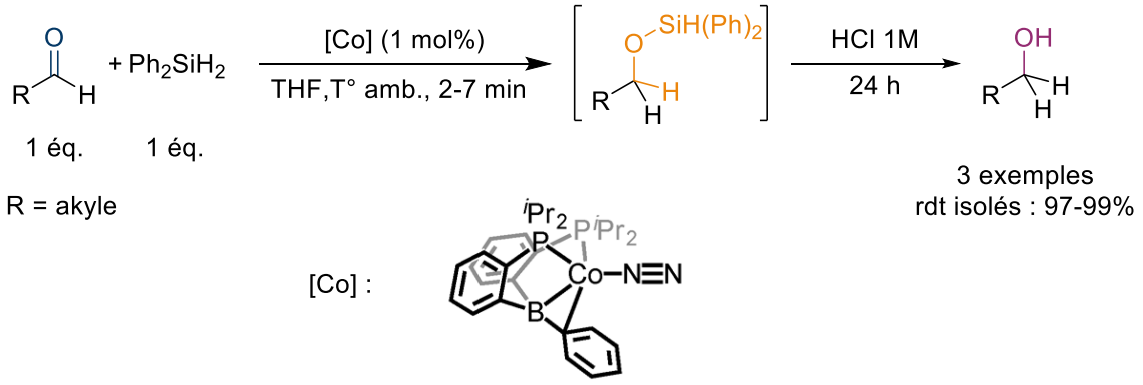


Schéma 28. Hydrosilylation d'aldéhydes catalysée par un complexe cobalt métalloborane.

2) Hydrosilylations de cétones catalysées au cobalt

L'hydrosilylation des cétones a été plus étudiée que l'hydrosilylation des aldéhydes, et a fait l'objet d'études en catalyses racémiques et asymétriques. Nous allons d'abord nous intéresser à l'hydrosilylation en série racémique avec d'abord deux des catalyseurs précédemment cités.

a) Hydrosilylation de cétones

Le catalyseur de Peters[49] appliqué dans les mêmes conditions de réaction que pour l'hydrosilylation des aldéhydes, permet de réduire cinq cétones avec une charge de catalyseur de 1 mol% et des rendements de faibles à très bons (Schéma 29). On note ici que l'analogue au Fer de ce catalyseur est moins actif pour ce type de réaction.

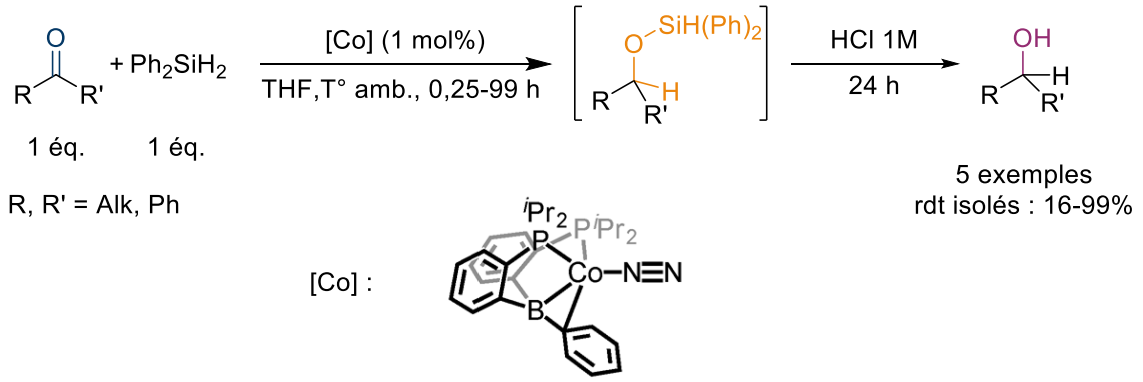


Schéma 29. Hydrosilylation de cétones catalysée par un complexe cobalt métalloborane.

© 2018 Tous droits réservés.

Le second catalyseur qui a pu être appliqué à la fois à l'hydrosilylation des cétones et des aldéhydes est le catalyseur cobalt(III) de Li[48]. Les cétones étant plus difficiles à réduire que les aldéhydes, le temps de réaction a été porté à 24 heures et la quantité de catalyseur a été augmentée à 5 mol% afin de maintenir de bons rendements (Schéma 30).

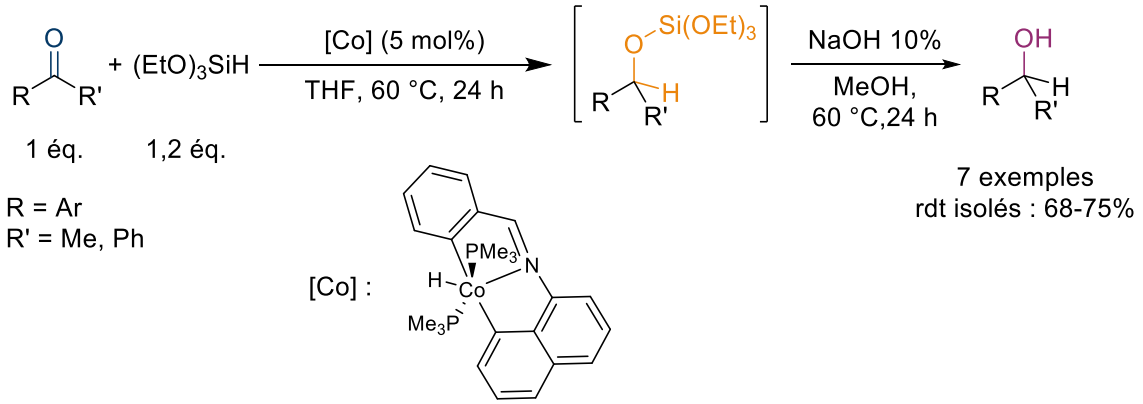


Schéma 30. Hydrosilylation de cétones catalysée par un complexe cobalt(III) à ligand pince (*C, N, C*).

L'exemple qui suit est issu des travaux de l'équipe de Nishiyama.[64] Ils ont développé des clusters de Cobalt permettant l'hydrosilylation de la 2-cyclohexen-1-one avec l'utilisation d'un équivalent de phénylsilane. Dans un cas, ils peuvent obtenir de manière majoritaire la réduction de la liaison carbonyle et isoler le cyclohex-2-en-1-ol après désilylation de l'intermédiaire silylé par le TBAF (fluorure de tétra-n-butylammonium) (Schéma 31).

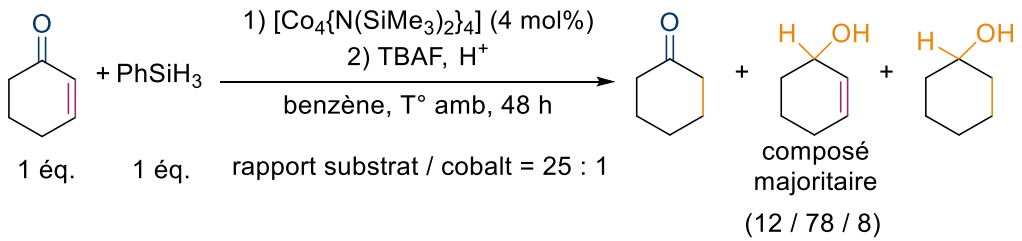


Schéma 31. Hydrosilylation d'une cétone catalysée par un cluster de cobalt.

[64] Y. Ohki, Y. Shimizu, R. Araake, M. Tada, W. M. C. Sameera, J.-I. Ito, H. Nishiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15821–15825.

© 2018 Tous droits réservés.

Un deuxième exemple est présent dans la publication faisant état d'une réaction d'hydrosilylation asymétrique. L'association d'un autre cluster de cobalt avec un ligand chiral, la Bopa-*Ph*, permet d'obtenir un léger excès énantiomérique de 28% (Schéma 32).

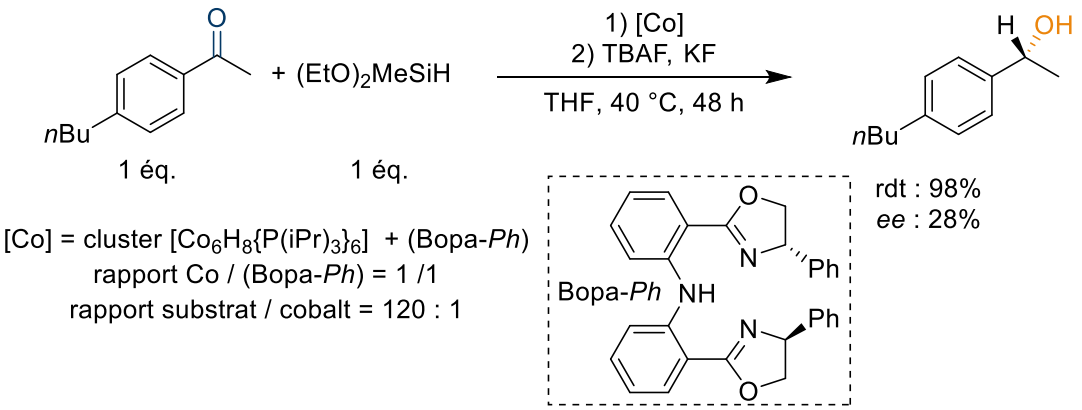


Schéma 32. Hydrosilylation asymétrique d'une cétone catalysée par un cluster de cobalt combiné à un ligand chiral Bopa.

b) Hydrosilylations asymétriques de cétones

Dans l'exemple ci-dessus (Schéma 32), Nishiyama et ses collaborateurs comparent leur excès énantiomérique à un résultat qu'ils ont obtenu précédemment.[65] Dans cette publication de 2010, ils ont pu obtenir un excès énantiomérique de 98% en formant *in-situ* un catalyseur issu de la combinaison d'acétate de cobalt et d'un ligand Bopa-*Ph*. Les résultats obtenus avec le catalyseur, à base d'acétate de Fer et du ligand Bopa-*Dpm* et, celui à base d'acétate de cobalt et du ligand Bopa-*Ph* montrent que le catalyseur à base de cobalt est de loin le meilleur sur l'ensemble des vingt substrats cétones étudiés. Le cobalt est le plus performant avec des conversions entre 95 et 99% et des excès énantiomériques compris entre 38 et 98% (Schéma 33). Un complexe $CoCl_2$-Bopa-*iPr* a aussi été isolé et caractérisé mais, il n'a pas exhibé d'activité catalytique. Ceci suggère qu'il est plus facile de former un complexe cobalt-hydrure à partir d'un précurseur acétate de cobalt.

[65] T. Inagaki, L. T. Phong, A. Furuta, J. Ito, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3090–3096.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

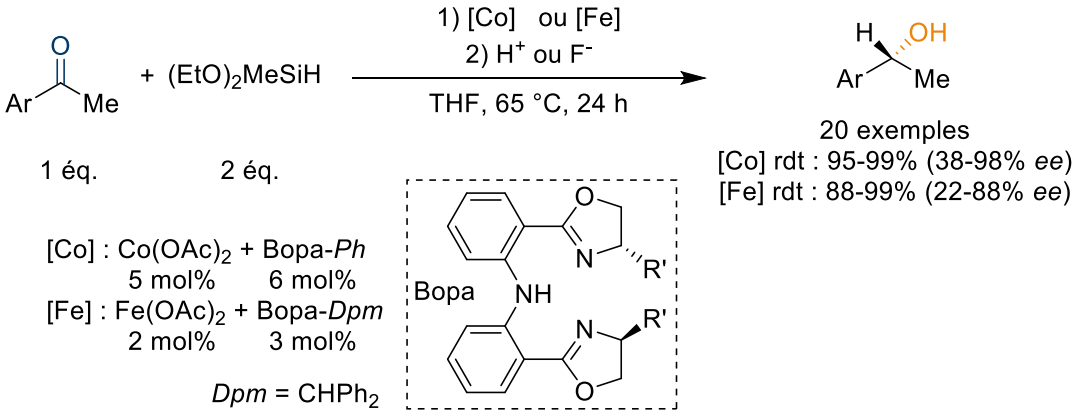


Schéma 33. Hydrosilylation asymétrique de cétones avec des catalyseurs à base de Fer ou de Cobalt.

Par la suite, Chan a publié un article où il associe également l'acétate de cobalt avec un ligand chiral de type Xyl-P-Phos générant ainsi *in-situ* un catalyseur capable d'opérer la réduction asymétrique de cétones en alcools avec des bons rendements et des énantiosélectivités allant jusqu'à 96% (Schéma 34).[66] Malgré la charge élevée de 10 mol% de catalyseur, la réaction présente l'avantage d'être tolérante à l'oxygène et à l'humidité car les réactions ont lieu en système ouvert au contact de l'air.

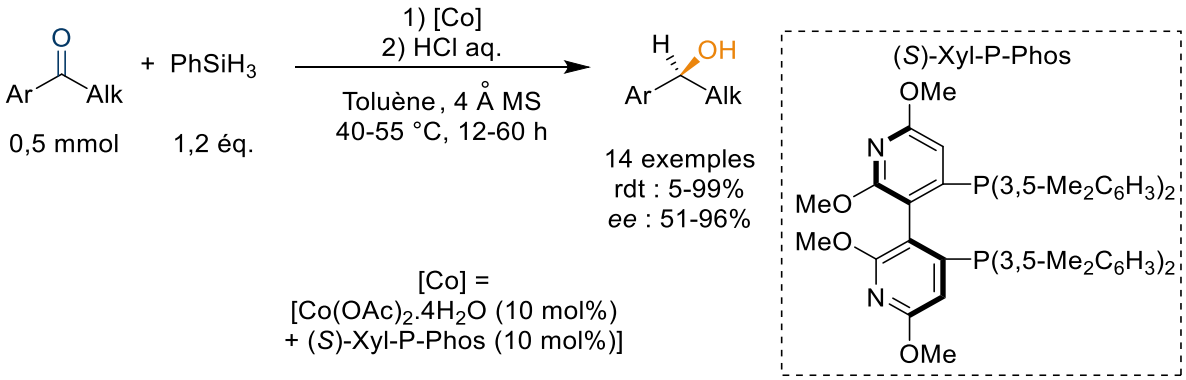


Schéma 34. Hydrosilylation asymétrique de cétones catalysée par un catalyseur $Co(OAc)_2$/(*S*)-Xyl-P-Phos.

Par ailleurs, Lu et Chen[67] ont récemment développé une nouvelle famille de ligands IPOPA (iminophenyl oxazolinylphenylamines) synthétisé en trois étapes. La formation et l'activation du catalyseur se font également en amont de la réaction. Le ligand est d'abord mis en solution avec le chlorure de cobalt pour générer le précatalyseur. Celui-ci est ensuite activé à l'aide d'un borohydrure et de silane pour former un hydrure de cobalt qui, en présence du substrat cétone, se coordine à l'atome d'oxygène. Après une insertion-migratoire, la réaction d'une molécule de silane permet la formation de l'éther de silyle et la

[66] F. Yu, X.-C. Zhang, F.-F. Wu, J.-N. Zhou, W. Fang, J. Wu, A. S. C. Chan, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5652–5654.
[67] X. Chen, Z. Lu, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4658–4661.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

régénération de l'hydrure de cobalt (Schéma 35). L'éther silylé est enfin hydrolysé en alcool à l'aide d'une solution basique de méthanol.

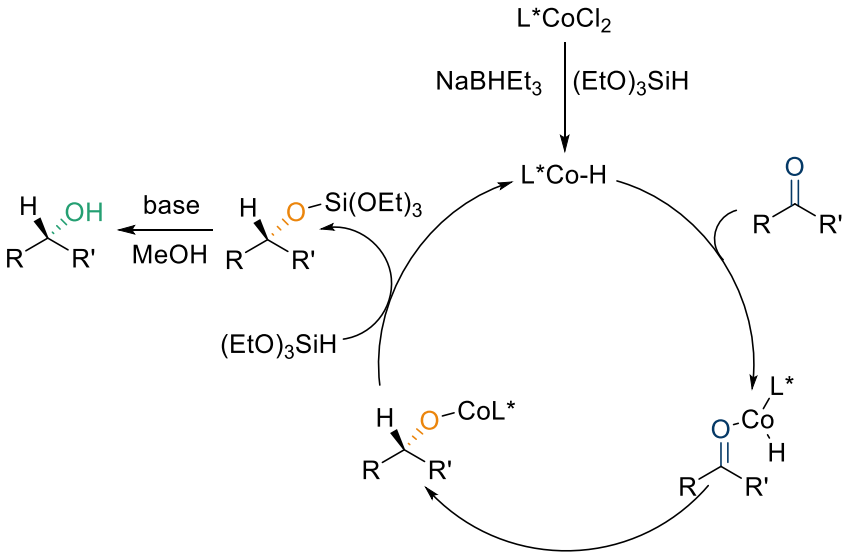


Schéma 35. Cycle catalytique proposé par Lu et Chen pour l'hydrosilylation asymétrique de cétones catalysée avec un catalyseur à base de $CoCl_2$ et d'un ligand IPOPA.

Ce système catalytique a pu être appliqué à 34 cétones et les alcools correspondants ont été obtenus avec de bons rendements et des énantiosélectivités de moyennes à très bonnes (Schéma 36).

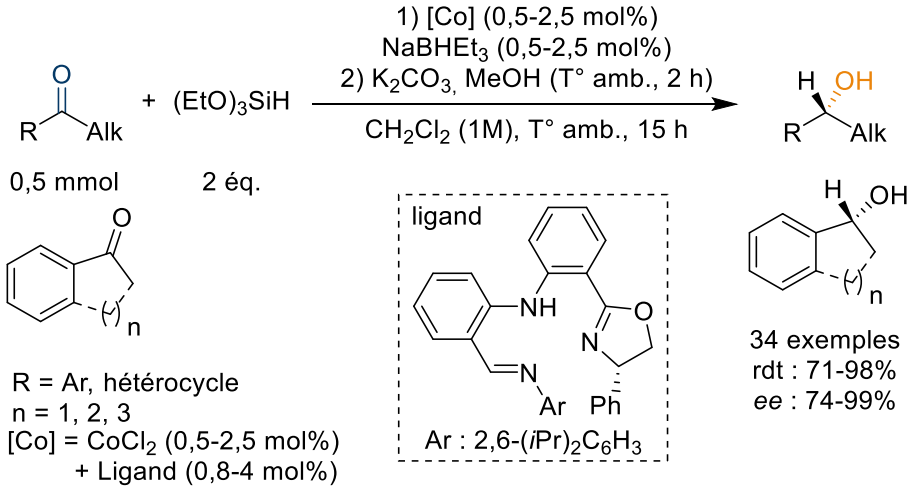


Schéma 36. Hydrosylation asymétrique de cétones par un catalyseur à base de $CoCl_2$ et d'un ligand IPOPA.

© 2018 Tous droits réservés.

En 2012, Gade a rapporté la synthèse d'une nouvelle famille de ligands mono-ioniques tridentés chiraux les 1,3-bis(2-pyridylimino) isoindolines (BPI)[68]. Différents complexes de cobalt issus de ces nouveaux ligands de type pince (*N, N, N*) ont été synthétisés et isolés. Leur meilleur complexe a permis la réduction de neuf cétones avec des rendements et énantiosélectivités de faibles à bonnes. Remarquons qu'il est nécessaire d'opérer la réaction à 15°C pour obtenir les meilleures énantiosélectivités (Schéma 37).

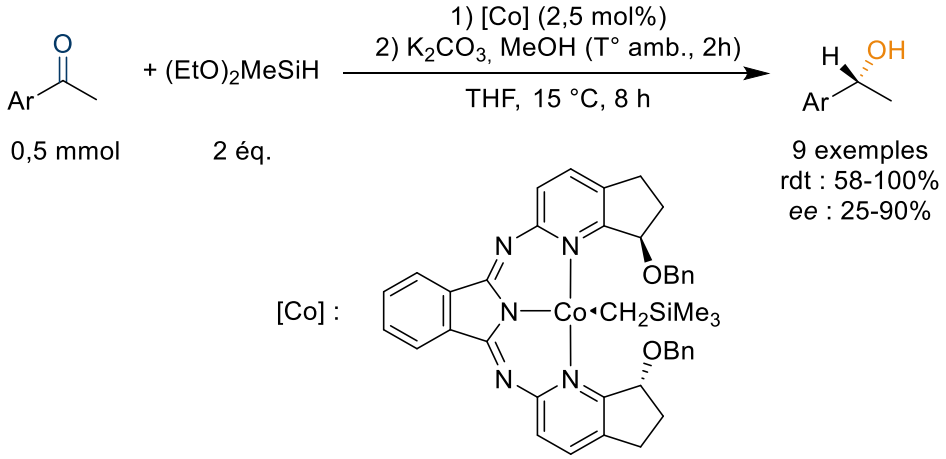


Schéma 37. Hydrosilylation énantiosélective de cétones par un catalyseur de cobalt(II) à base d'un ligand type pince (*N, N, N*).

c) <u>Hydrosilylation de cétones activées</u>

La réaction d'hydrosilylation ci-dessous est assez spécifique puisqu'elle n'opère uniquement que si la fonction cétone est activée sur sa position α par un groupement fluoro. En effet, Konno a démontré qu'il n'était pas possible d'appliquer ce système catalytique à des cétones non-activées, i.e. non-appauvries en électrons. L'efficacité de la réaction a été démontrée sur 17 cétones fluorées en utilisant 1 mol% de cobalt octacarbonyle et 1,2 équivalent de triéthylsilane, le tout au reflux pendant trois heures (Schéma 38).[69]

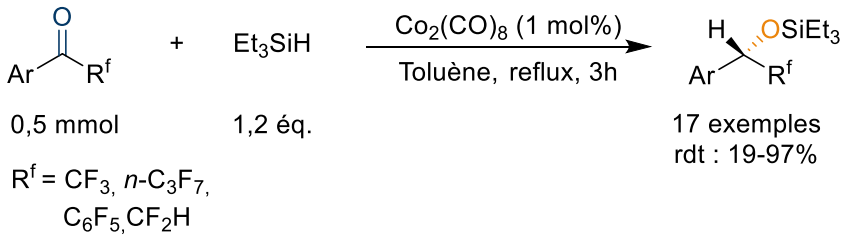


Schéma 38. Hydrosilylation de cétones activées par un groupement fluoro en α.

[68] D. C. Sauer, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12948–12958.
[69] T. Kumon, S. A. B. M. Sari, S. Yamada, T. Konno, *J. Fluor. Chem.* **2018**, *206*, 8–18.

© 2018 Tous droits réservés.

d) Hydrosilylation de cétones avec des nanoparticules

Le dernier exemple d'hydrosilylation de cétones présenté ici est réalisé par une catalyse employant des nanoparticules d'un alliage de cobalt et de nickel. L'avantage majeur de ces nanoparticules est leur capacité de recyclage. En effet, l'équipe de Kegnæs parvient à réutiliser leur catalyseur 6 fois en maintenant une sélectivité totale et une conversion supérieure à 60%. En tout, ce sont 12 cétones qui ont pu être réduites (Schéma 39). [70]

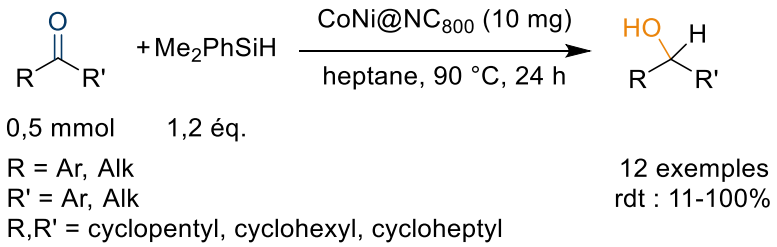


Schéma 39. Hydrosilylation de cétones par des nanoparticules cobalt/nickel.

[70] N. R. Bennedsen, S. Kramer, J. Mielby, S. Kegnæs, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 2434–2440.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

3) Hydrosilylations d'autres liaisons carbone hétéroatome catalysées au cobalt

Une seule référence dans la bibliographie fait état d'un catalyseur de cobalt pour l'hydrosilylation des amides. La réaction a été développée par l'équipe de Darcel et Sortais[71], et utilise de l'octacarbonyle de dicobalt pour catalyser la réaction entre des amides tertiaires et le PMHS, un silane très économique (Poly(methylhydrosiloxane)). On remarque toutefois que les amides secondaires et des substrats stériquement encombrés sont plus difficiles à réduire en amines et nécessitent l'utilisation de phénylsilane (Schéma 40).

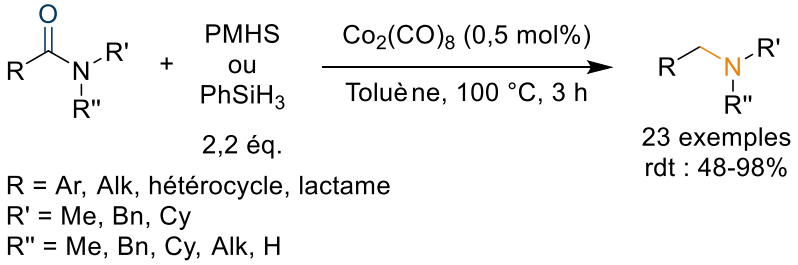


Schéma 40. Hydrosilylation d'amides catalysée par l'octacarbonyle de dicobalt.

[71] T. Dombray, C. Helleu, C. Darcel, J.-B. Sortais, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3358–3362.

© 2018 Tous droits réservés.

A notre connaissance, une seule référence traite de l'amination réductrice catalysée par un catalyseur à base de cobalt(II) phthalocyanine combiné à du diphénylsilane (Singh et ses collaborateurs [72] parviennent à former 50 amines avec de bons rendements après 12 heures de réaction à 70 °C.

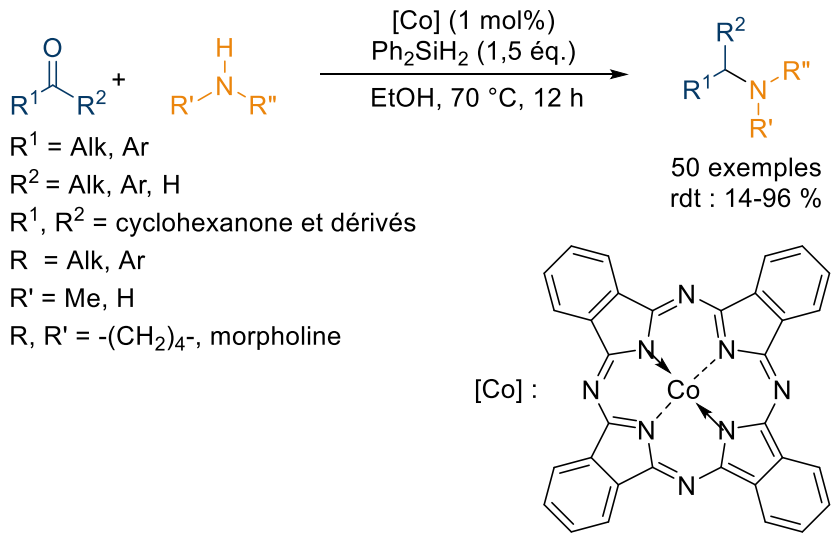


Schéma 41. Amination réductrice catalysée par le cobalt(II) phthalocyanine.

Les trois exemples ci-dessous sont issus des travaux de l'équipe de Murai[73] entre les années 1984 et 1989. Ils ont développé un système catalytique qui permet de faire réagir des oxiranes et des oxétanes, avec l'octacarbonyle de dicobalt comme catalyseur. La réaction se déroule sous une atmosphère de CO et met en jeu le substrat avec un silane comme le Et_2MeSiH ou le Me_3SiH en large excès. Après un temps de réaction entre 2 et 72 h suivant le substrat étudié, il se forme soit le produit d'ouverture de cycle avec génération d'un siloxane sur l'oxygène, soit le produit issu de l'ouverture du cycle avec l'insertion d'une molécule de CO et sa réduction par le silane (Schéma 42).

[72] V. Kumar, U. Sharma, P. K. Verma, N. Kumar, B. Singh, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 870–878.
[73] a) T. Murai, S. Kato, S. Murai, T. Toki, S. Suzuki, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6093–6095 ; b) T. Murai, K. Furuta, S. Kato, S. Murai, N. Sonoda, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 249–254 ; c) T. Murai, E. Yasui, S. Kato, Y. Hatayama, S. Suzuki, Y. Yamasaki, N. Sonoda, H. Kurosawa, Y. Kawasaki, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7938–7946.

© 2018 Tous droits réservés.

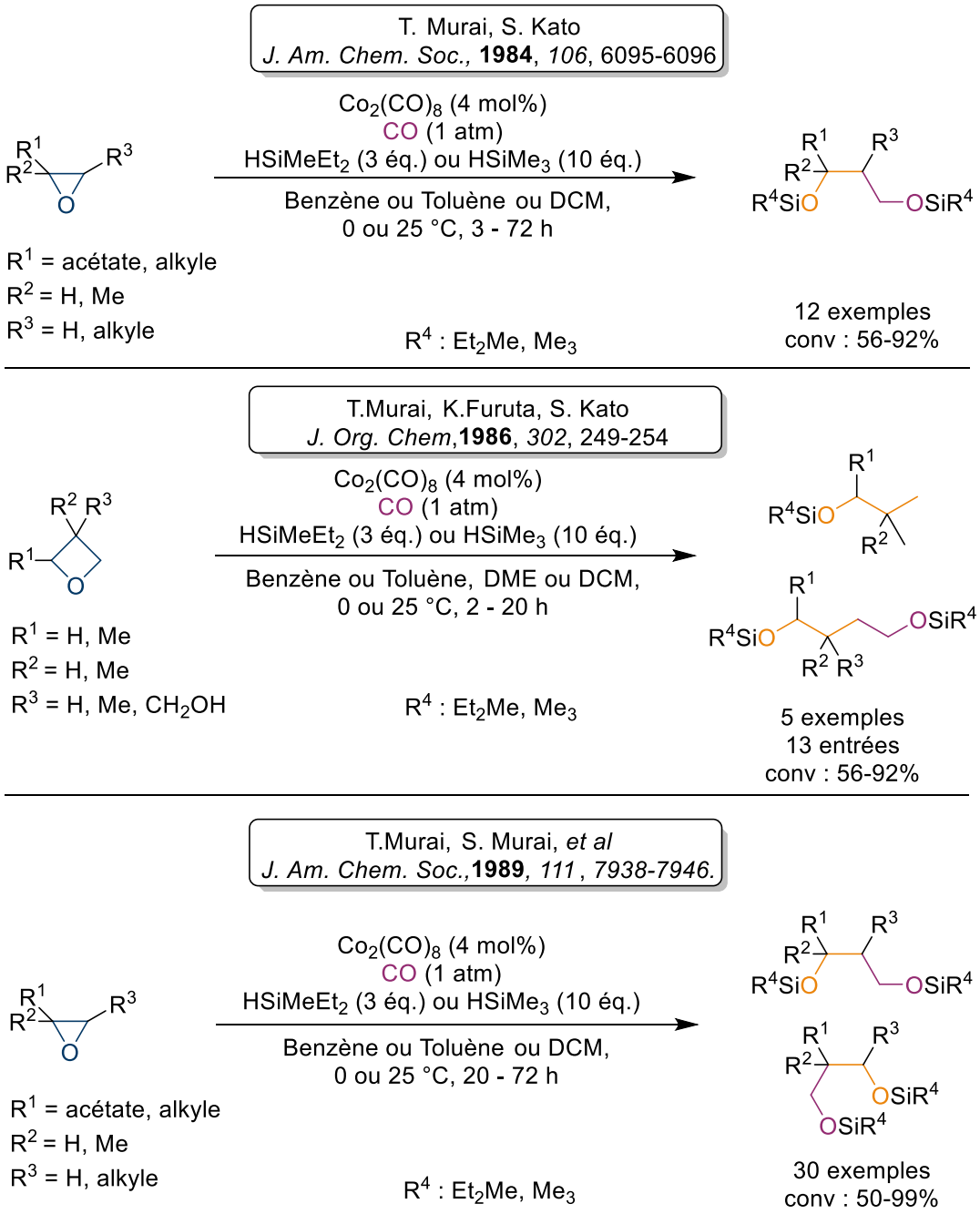


Schéma 42. Hydrosilylation sous CO des oxiranes et oxétanes catalysées par l'octacarbonyle de dicobalt.

© 2018 Tous droits réservés.

Un peu plus tard, Shinji Murai[74], a repris le même système catalytique et l'a appliqué à l'ouverture de composés 1,3-dioxane et 1,3-dioxolane avec insertion de CO suivie de sa réduction. Les réactions sont néanmoins longues, puisqu'elles nécessitent entre un et cinq jours de temps de réaction, mais restent sélectives dans l'ouverture des cycles et les produits formés (Schéma 43).

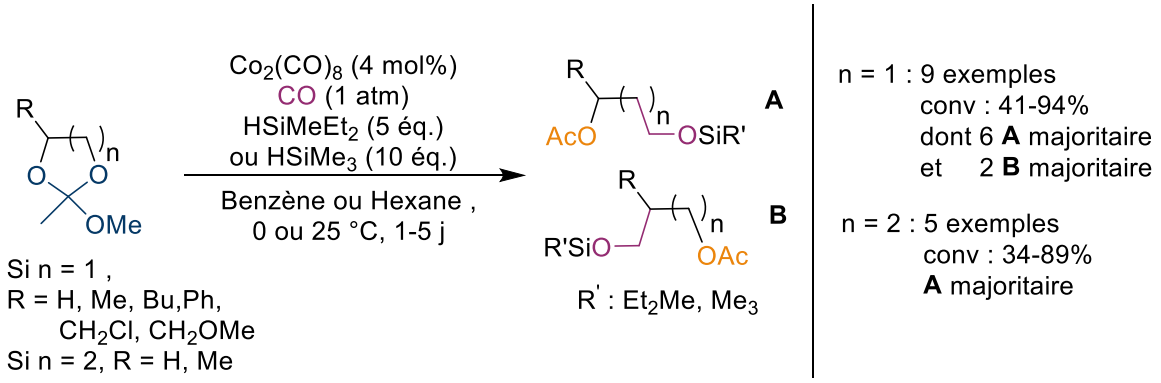


Schéma 43. Ouverture avec insertion d'une molécule de CO sur des 1,3-dioxanes et des 1,3-dioxolanes.

Sur l'ensemble des publications citées, aucune ne fait mention d'hydrosilylation des esters catalysés par un catalyseur à base de cobalt. C'est donc une des raisons qui nous a amené dans les chapitres II et III de cette thèse à étudier cette réaction.

[74] N. Chatani, Y. Kajikawa, H. Nishimura, S. Murai, *Organometallics* **1991**, *10*, 21–23.

© 2018 Tous droits réservés.

V. Hydrosilylation d'insaturations carbone-hétéroatome catalysée par des dérivés borés

Depuis une vingtaine d'années, un certain nombre de chercheurs ont focalisé leurs activités sur le développement de nouveaux systèmes catalytiques dépourvus de métaux de transition pour diverses réactions dont l'hydrosilylation des dérivés carbonylés.[75]

1) Hydrosilylation d'aldéhydes, cétones et imines catalysés par des dérivés borés

Parmi les éléments du groupe 3, les dérivés borés sont les plus étudiés pour l'activation de liaisons Si-H et H-H.[76] Le caractère acide de Lewis de ces composés est reconnu depuis les années 1970[77] mais c'est seulement en 1996 que Piers a utilisé le tris(pentafluorophényl)borane $B(C_6F_5)_3$, pour l'hydrosilylation des aldéhydes et cétones.[78] Ce catalyseur est également actif pour l'hydrosilylation des aldéhydes, cétones, ène-ones, ènals et énols silylés[79] ainsi que des imines (Schéma 44).[80] Piers et Oestreich ont d'ailleurs mené plusieurs études mécanistiques mettant en évidence l'activation concomitante de la liaison Si-H par le substrat et l'atome de bore (Schéma 45).[81] Cette activation se déroule selon un mécanisme de substitution nucléophile de type 2 (SN_2-Si).[76] Il en résulte la formation d'une espèce silyloxonium (ou iminium) associée à une espèce borohydrure. L'insertion de l'hydrure dans la liaison C=O ou C=N permet d'obtenir le produit réduit et de régénérer $B(C_6F_5)_3$. Il apparait que l'acide de Lewis peut coordiner le substrat mais ce complexe ne conduit pas à une hydrosilylation. Ce mécanisme est donc différent de celui proposé par Ojima (Schéma 4) car le mode d'activation du silane et du substrat diverge d'une addition oxydante.

---

[75] K. Revunova, G. I. Nikonov, *Dalton Trans*. **2015**, *44*, 840-866.
[76] M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev*. **2015**, *44*, 2202-2220.
[77] a) J. L. Fry, M. Orfanopoulos, M. G. Adlington, W. R. Dittman, S. B. Silverman, *J. Org. Chem*. **1978**, *43*, 374-375; b) M. P. Doyle; C. T. West, S. J. Donnelly, C. C. McOster, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 129-140.
[78] a) D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440-9441; b) R. Roesler, B. J. N. Har, W. E. Piers, *Organometallics* **2002**, *21*, 4300-4302.
[79] J. M. Blackwell, D. J. Morrison, W. E. Piers, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8247-8254.
[80] J. M. Blackwell, E. R. Sonmor, T. S. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett*. **2000**, *2*, 3921-3923.
[81] a) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 3090-3098; b) A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem*. **2011**, *50*, 12252-12262; c) M. Mewald, M. Oestreich, *Chem. Eur. J*. **2012**, *18*, 14079-14084; d) A. Y. Houghton, J. Hurmalainen, A. Mansikkamäki, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Nature. Chem.* **2014**, *6*, 983-988; e) J. Hermeke, M. Mewald, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *135*, 17537-17546.

© 2018 Tous droits réservés.

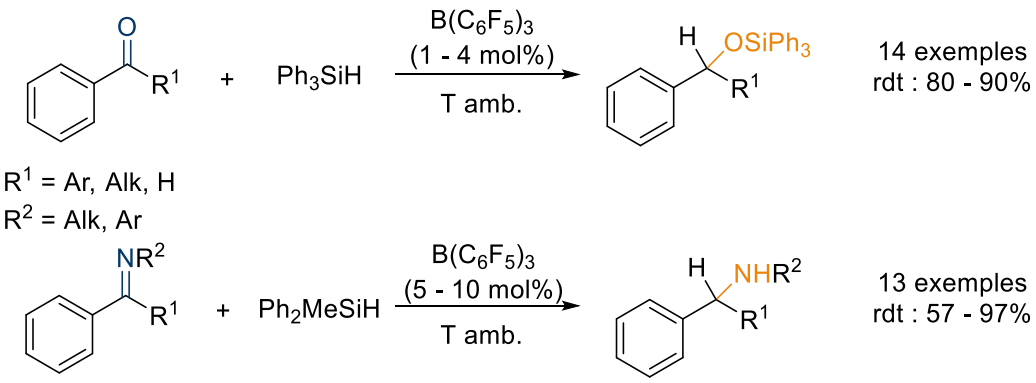


Schéma 44. Hydrosilylation des aldéhydes, cétones et imines, catalysée par le tris(pentafluorophényl)borane.[78,80]

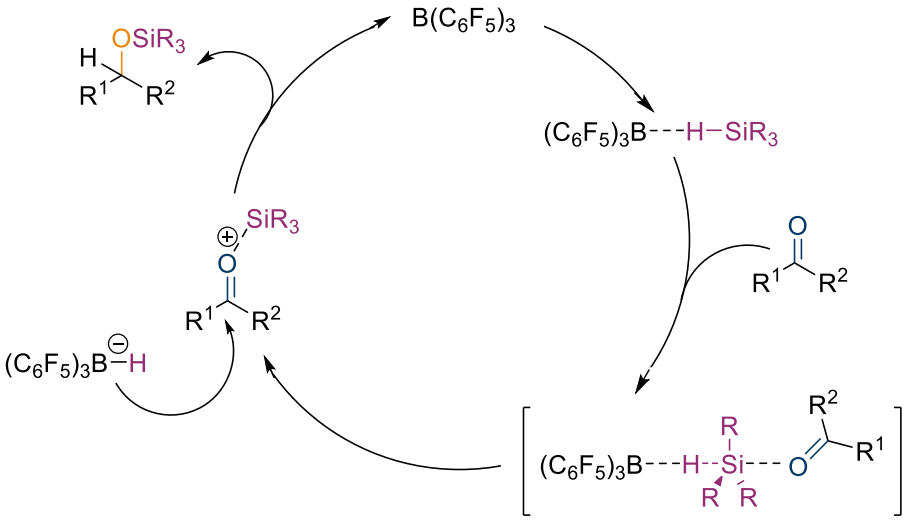


Schéma 45. Mécanisme proposé par Piers pour l'hydrosilylation des cétones, catalysée par le tris(pentafluorophényl)borane.[81]

Par ailleurs, Yamamoto a pu réduire des aldéhydes aliphatiques en alcanes en présence de 5 mol% de [$B(C_6F_5)_3$], en utilisant néanmoins un large excès de silane.[82] Comme nous le verrons par la suite, ce système catalytique sera appliqué à l'hydrosilylation des esters et acides carboxyliques. Notons que Rosenberg a pu réduire des α-dicétones en 1,2-diols avec des configurations méso ou dl suivant l'encombrement stérique du silane utilisé. Avec le même système catalytique, Rosenberg a également pu hydrosilyler différentes thiocétones.[83]

[82] V. Gevorgyan, M. Rubin, J.-X. Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1672-1675.

[83] α-dicétones : a) M. K. Skjel, A. Y. Houghton, A. E. Kirby, D. J. Harrison, R. McDonald, L. Rosenberg, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 376–379 ; thiocétones : b) D. J. Harrison, R. McDonald, L. Rosenberg, *Organometallics* **2005**, *24*, 1398–140 ; c) P. T. K. Lee, M. K. Skjel, L. Rosenberg, *Organometallics* **2013**, *32*, 1575–1578.

© 2018 Tous droits réservés.

Par ailleurs, Stephan a décrit dernièrement des travaux qui concernent l'hydrosilylation des cétones et imines catalysée par 1,5 mol% d'un sel de phosphonium $[(C_6F_5)_3PF][B(C_6F_5)_4]$, une paire de Lewis frustrée, en utilisant du triéthylsilane à 25 °C (Schéma 46).[84] Le mécanisme suggéré pour cette réaction est le même que celui évoqué pour l'hydrosilylation catalysée par les dérivés borés (Schéma 45). Notons également qu'il est possible de réduire des nitriles avec ce système catalytique. L'équipe de Chang a utilisé un système catalytique à base de $B(C_6F_5)_3$ et de Et_2SiH_2 pour réduire également les nitriles et obtenir plus de 30 amines primaires avec des rendements compris entre 80 et 99%.[85]

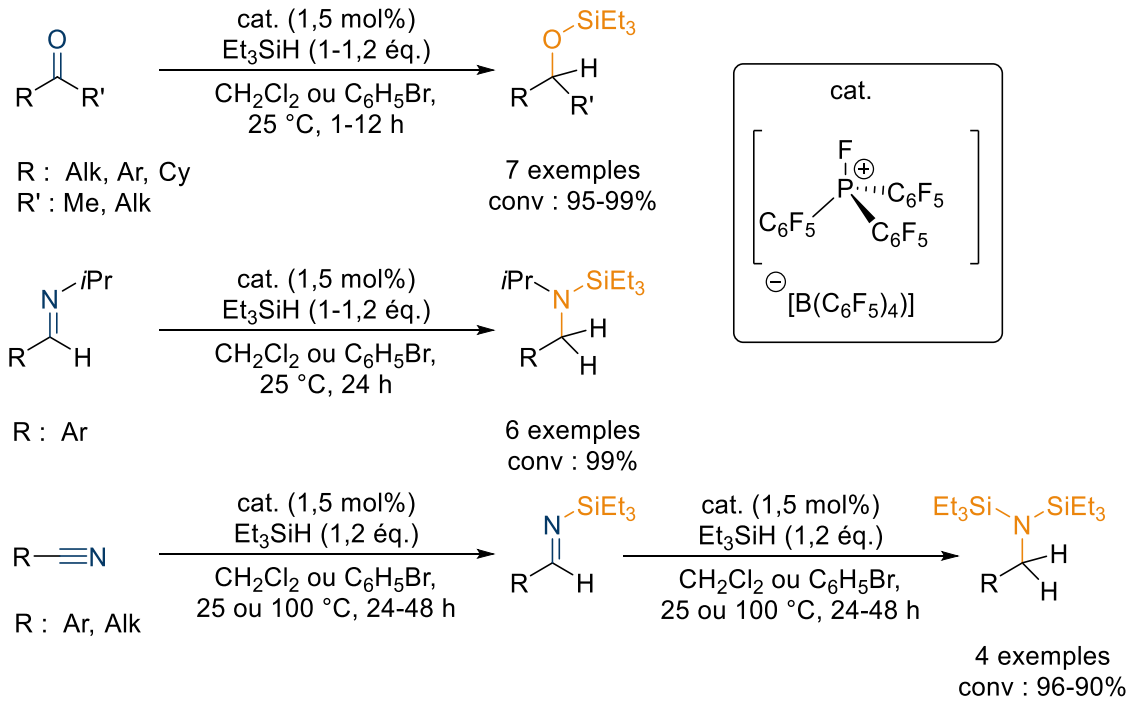


Schéma 46. Hydrosilylation des cétones et imines catalysée par un sel de phosphonium $[(C_6F_5)_3PF][B(C_6F_5)_4]$.

[84] M. Perez, Z.-W. Qu, C. B. Caputo, V. Podgorny, L. J. Hounjet, A. Hansen, R. Dobrovetsky, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6491-6500.
[85] N. Gandhamsetty, J. Jeong, J. Park, S. Park, S. Chang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7281–7287.

© 2018 Tous droits réservés.

Un dernier exemple d'hydrosilylation d'imines est présenté ici. A partir d'aryle amines et de cétones ou aldéhydes, Ingleson forme dans un premier temps une imine qui est par la suite réduite en présence de diméthylphénylsilane. Il utilise comme catalyseur le tris(pentafluorophénylborane) et la réaction se déroule à 100 °C durant 30 min au contact de l'atmosphère ambiante (Schéma 47).[86]

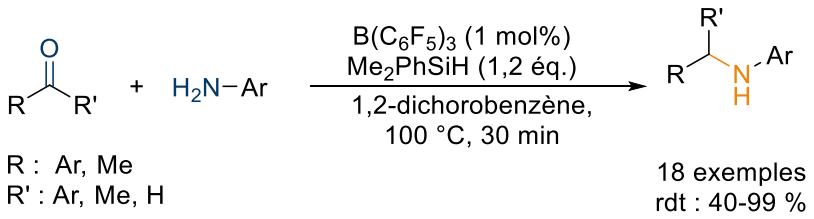


Schéma 47. Amination réductrice catalysée par le tris(pentafluorophényle)borane.

A partir de ces résultats, plusieurs équipes ont développé des systèmes catalytiques utilisant des dérivés borés permettant l'hydrosilylation asymétrique des cétones[87] et d'imines. [81c,88]

En 2008, le groupe d'Oestreich est le premier à avoir travaillé sur cette thématique [81c,87] et a développé un silane ayant un stéréocentre silicium. Ce dernier a servi de sonde stéréochimique et a permis de mettre en évidence un état de transition SN_2-Si dans l'étape de transfert d'hydrure Si/B. Ensuite en 2012, ils ont réalisé l'hydrosilylation d'imines en associant un borane chirale avec un silane chiral ou non. Dans le Schéma 48., on retrouve une partie des exemples décrits par Oestreich et ses collaborateurs. On peut remarquer que lors de l'utilisation d'un borane chiral avec un silane achiral, ils réussissent à hydrosilyler des amines avec des excès énantiomériques d'environ 35% en énantiomère (*S*). En revanche, quand ils associent un borane chiral avec un silane chiral, ils observent des rendements et sélectivités proches, mais en fonction du silane utilisé c'est l'amine (*R*) ou (*S*) qui est obtenue.

[86] V. Fasano, J. E. Radcliffe, M. J. Ingleson, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1793–1798.
[87] S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2008**, *47*, 5997-6000.
[88] a) D. Chen, V. Leich, F. Pan, J. Klankermayer, *Chem. Eur. J*. **2012**, *18*, 5184-5187; b) X. Zhu, H. Du, *Org. Bio. Mol.* **2015**, *13*, 1013-1016.

© 2018 Tous droits réservés.

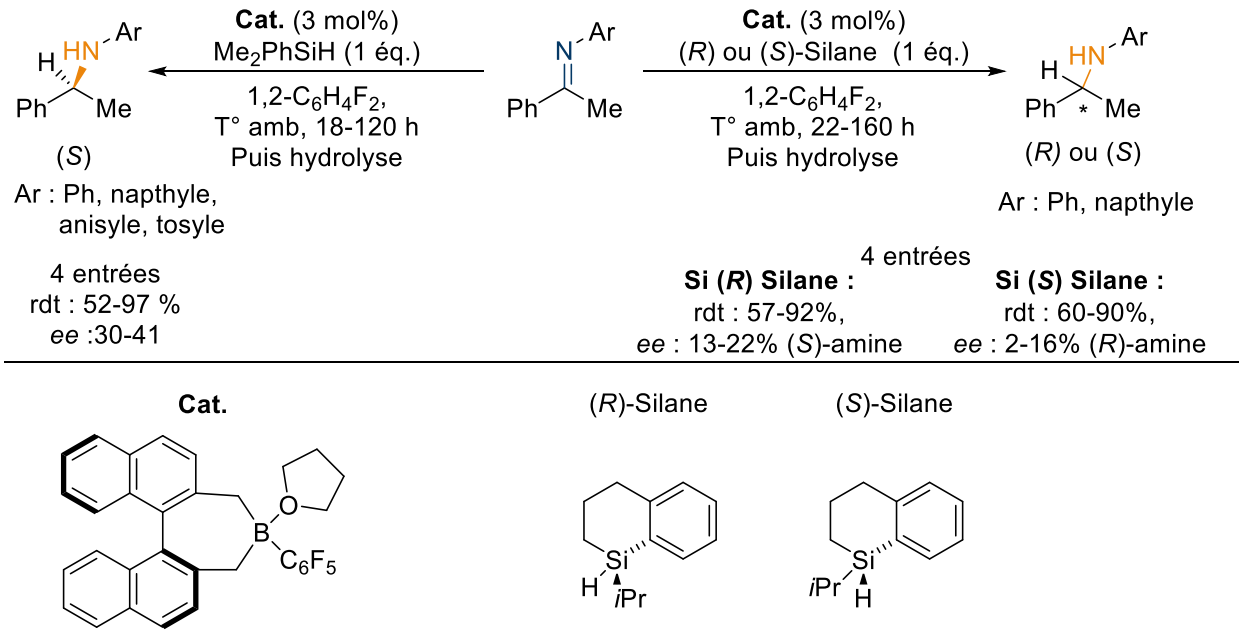


Schéma 48. Premiers exemples d'hydrosilylation asymétrique d'imines par un dérivé borane chiral.

Par la suite, le groupe de recherche de Klankermayer est parvenu à coupler un borane avec le (*1R,4R*)-1,7,7-trimethyl-2-(2-naphthyl)-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene pour obtenir un catalyseur actif et réaliser l'hydrosilylation énantiosélective des imines avec des excès allant jusqu'à 87% (Schéma 46).[88a]

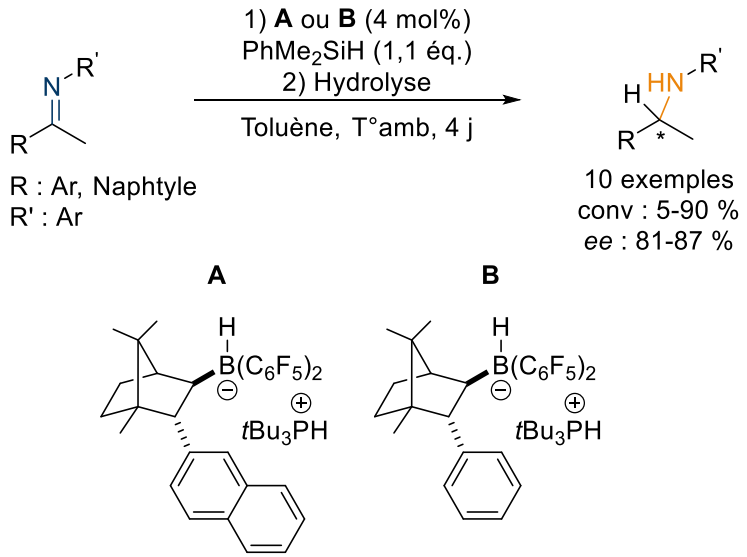


Schéma 49. Hydrosilylation asymétrique des imines par un catalyseur à base de borane.

© 2018 Tous droits réservés.

Par ailleurs, le groupe de Du a également travaillé sur ces boranes chiraux, il s'est inspiré des travaux de Klankermayer et de ceux d'Oestreich. [88b] Il forme *in-situ* un borane chiral à partir d'un ligand binaphtyle et permet de réaliser l'hydrosilylation asymétrique de 18 imines avec des rendements de 70-99% et des excès énantiomériques allant jusqu'à 82% (Schéma 50).

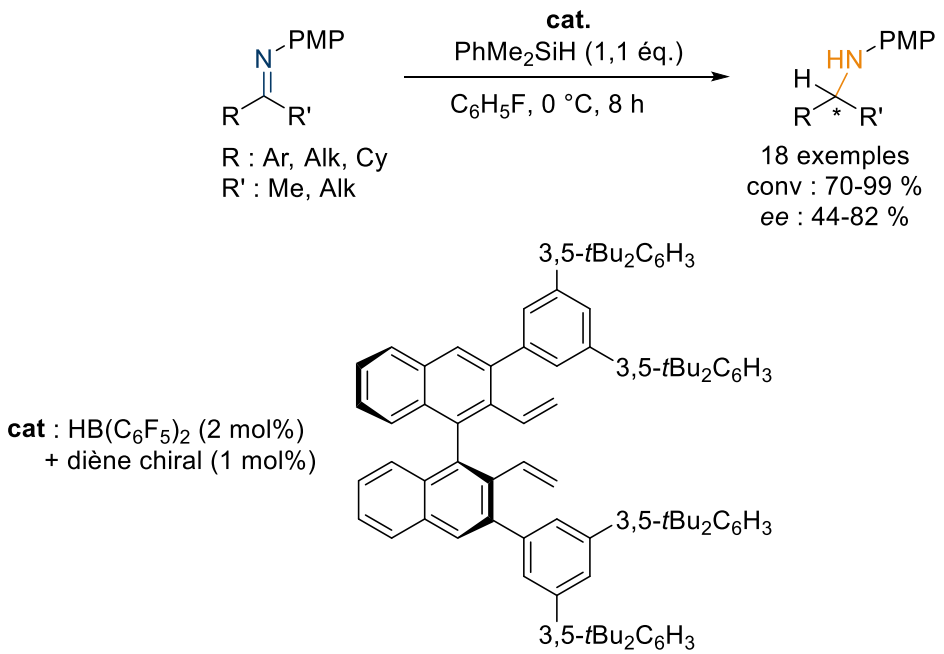


Schéma 50. Hydrosilylation asymétrique des imines par un catalyseur à base de borane et d'un diène chiral.

© 2018 Tous droits réservés.

Récemment, Ryu a également mis en place une hydrosilylation asymétrique de cétones catalysée par un ion oxazaborolidinium. En présence de trois équivalents de diméthylphénylsilane et à température ambiante il parvient à réduire 7 cétones avec des excès énantiomériques compris entre 76 et 97% (Schéma 51).[89]

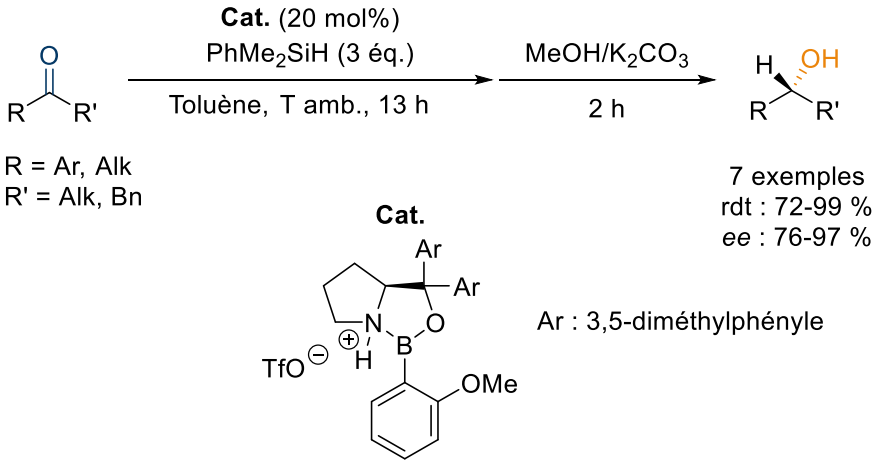


Schéma 51. Hydrosilylation asymétrique de cétones catalysée par un ion oxazaborolidinium.

Une publication de Du relate également l'hydrosilylation de α-cétoester et de 1,2-diols en présence de diméthylphénylsilane. La réaction met en jeu un catalyseur formé in situ à base de $HB(C_6H_5)_2$, d'un diyne chiral et d'une base de Lewis. Sur les douze exemples étudiés, il obtient de très bon excès énantiomériques, allant jusqu'à 99%.[90]

[89] B. C. Kang, S. H. Shin, J. Yun, D. H. Ryu, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6316–6319.
[90] W. Meng, X. Feng, H. Du, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 191–201.

© 2018 Tous droits réservés.

2) Hydrosilylations des esters, acides carboxyliques et amides catalysées par des dérivés borés

a) Hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$

Si le tris(pentafluorophényl)borane $B(C_6F_5)_3$ est un catalyseur actif pour l'hydrosilylation des dérivés carbonylés, il l'est également pour l'hydrosilylation des acides carboxyliques et esters. En 2001, Yamamoto a décrit l'hydrosilylation de ces dérivés en alcools silylés ou alcanes en utilisant 5 mol% de catalyseur et jusqu'à 6 équivalents de triéthylsilane.[82] De son côté, Piers avait réduit des esters d'aryle et d'alkyle en alcools silylés avec 1-2 mol% du même catalyseur mais en présence de phénylsilane.[78a] Toujours avec $B(C_6F_5)_3$ comme catalyseur (0,05-2 mol%), Brookhart est parvenu à réduire les acides carboxyliques en aldéhydes en diminuant la quantité de triéthylsilane à 2,3 équivalents et après hydrolyse acide de l'intermédiaire acétal disilylé.[91] Remarquons que l'ajustement de la quantité de silane et des conditions expérimentales permet de modifier la sélectivité de la réaction en utilisant le même catalyseur (Schéma 52).

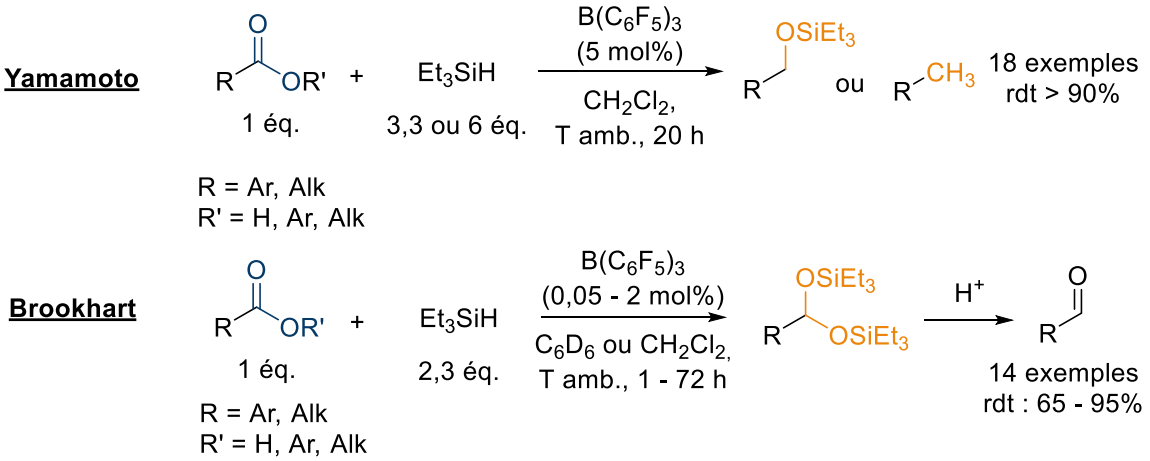


Schéma 52. Hydrosilylation des acides carboxyliques et esters, catalysée par le tris(pentafluorophényl)borane.[82,91]

[91] D. Bézier, S. Park, M. Brookhart, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 496-499.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

L'hydrosilylation des amides en amines, catalysée par le $B(C_6F_5)_3$, a été mise au point par Zhang et Cantat puis Adronov (Schéma 53).[92] Dans un premier travail, Zhang a développé l'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ de différents composés dont trois amides. Par après, Cantat a démontré sur une plus grande variété d'amides que les amides secondaires sont réduits en présence de TMDS alors que les amides tertiaires le sont avec du PMHS. Les amides étant plus difficiles à réduire que les esters et acides, une température de 100 °C est ici nécessaire pour effectuer la réaction. Le deuxième exemple est issu de la publication de Adronov, qui rapporte également la réduction des amides en amines. Cependant, malgré l'utilisation de 4 équivalents de TMDS durant 1 jour à 130 °C, certains amides secondaires ne sont pas réduits. Le troisième exemple de réduction d'amides et plus particulièrement d'acétanilide provient des travaux de recherche de McGrath[93]. Il a développé un système catalytique mettant en jeu 10 mol% de $B(C_6F_5)_3$ avec 2 à 5 équivalents de triéthylsilane en solution dans le dichlorométhane à température ambiante. De bons rendements sont obtenus pour la réduction des sept acétanilides en amines. Trois exemples de réduction des nitriles sont également présents dans leurs travaux en utilisant le même système catalytique. Concernant les travaux de Wang[94], son système catalytique pour la réduction des amides secondaires est un peu plus complexe. Ce dernier nécessite un léger excès d'anhydride triflique (1,1 éq.), 2-Fluoropyridine (1,2 éq.) et 2 mol% de $B(C_6F_5)_3$. Il parvient à réduire 24 amides secondaires avec des rendements entre 58 et 98% (Schéma 53).

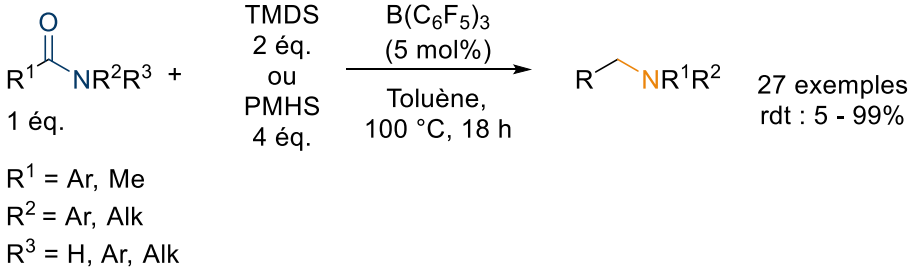
[92] a) M. Tan, Y. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4912–4915 ; b) E. Blondiaux, T. Cantat, *Chem. Commun*. **2014**, *50*, 9349-9352 ; c) R. C. Chadwick, V. Kardelis, P. Lim, A. Adronov, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7728–7733.

[93] K. M. Lucas, A. F. Kleman, L. R. Sadergaski, C. L. Jolly, B. S. Bollinger, B. L. Mackesey, N. A. McGrath, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 5774–5778.

[94] P.-Q. Huang, Q.-W. Lang, Y.-R. Wang, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4235–4243.

© 2018 Tous droits réservés.

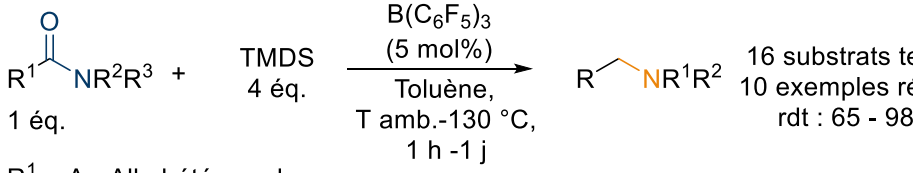
Zhang puis Cantat



27 exemples
rdt : 5 - 99%

R^1 = Ar, Me
R^2 = Ar, Alk
R^3 = H, Ar, Alk

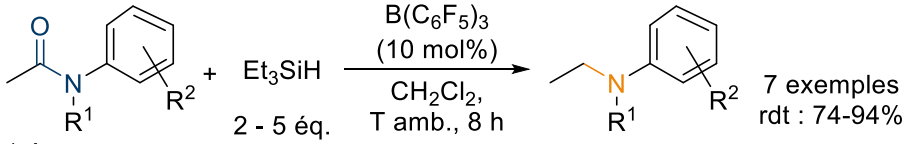
Adronov



16 substrats testés
10 exemples réduits
rdt : 65 - 98%

R^1 = Ar, Alk, hétérocycle
R^2 = Ar, Alk
R^3 = H, Ar, Alk

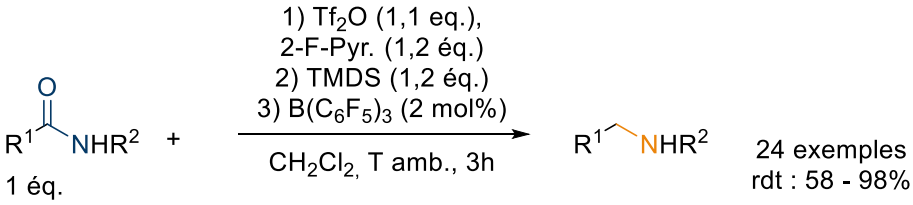
McGrath



7 exemples
rdt : 74-94%

1 éq.
R^1 = H, Me
R^2 = H, CF_3, OMe, OCF_3, Ac, CO_2Et

Wang



24 exemples
rdt : 58 - 98%

R^1 = Ar, Alk, Cy, hétérocycle, Naphtyle
R^2 = Ar, Alk, Bn, Cy

Schéma 53. Hydrosilylation des amides catalysée par le tris(pentafluorophényl)borane.

© 2018 Tous droits réservés.

Il existe également un exemple provenant des travaux de Gagné où il réduit des amides tertiaires avec un catalyseur associant le bis(pentaflurophényl)borane et le pinacol boronate d'allyle. Ainsi, il parvient à réduire en 24 heures, 11 amides en amines (Schéma 54).[95]

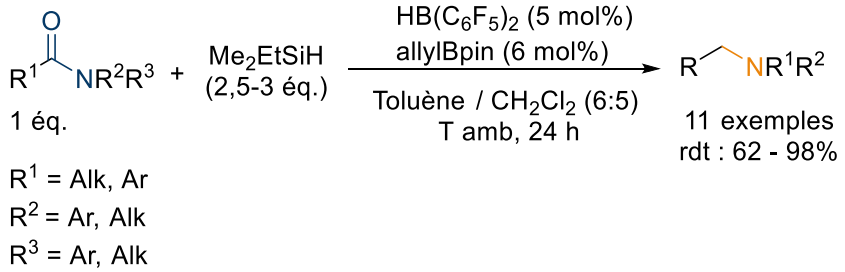


Schéma 54. Hydrosilylation d'amides tertiaires catalysée par l'association du bis(pentaflurophényl)borane et le pinacol boronate d'allyle.

b) Hydrosilylation catalysée par $NaBHEt_3$ ou BEt_3

Huang a développé deux systèmes catalytiques permettant l'hydrosilylation des esters. Si le premier utilise comme catalyseur 5 mol% de triéthylborohydrure de sodium, le second requiert 5 mol% de triéthylborane associé à 5 mol% de méthanolate de sodium. Après une étape d'hydrolyse basique, il parvient à obtenir une large gamme d'alcools, soit 22 exemples pour le premier catalyseur et 11 exemples pour le second avec des bons rendements dans l'ensemble (Schéma 55).[96]

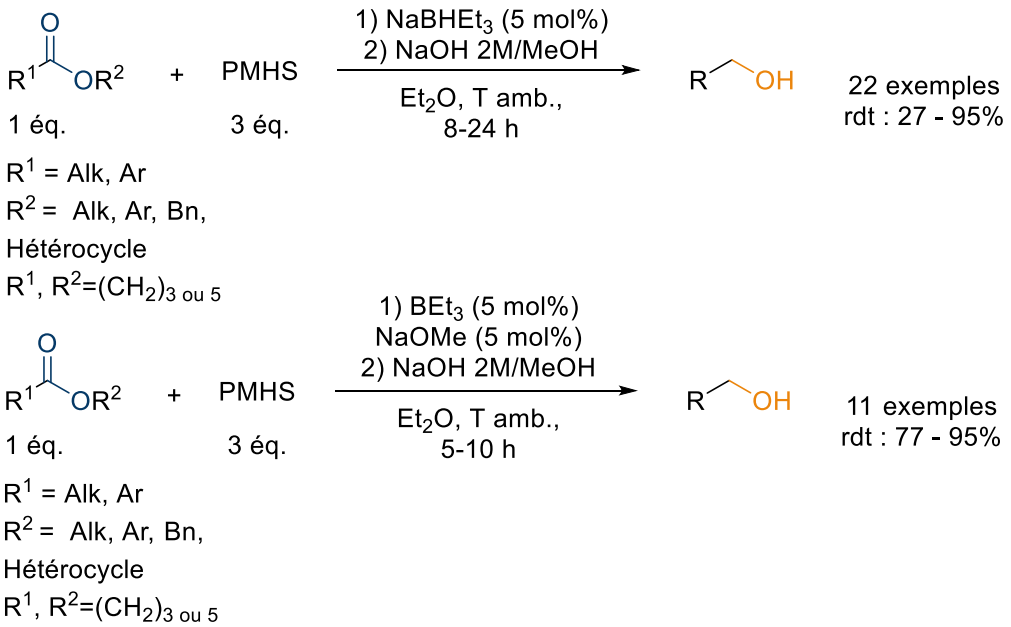


Schéma 55. Hydrosilylation des esters catalysée par le BEt_3/MeONa ou $NaBHEt_3$.

[95] M. T. Peruzzi, Q. Q. Mei, S. J. Lee, M. R. Gagné, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5855–5858.
[96] D. Peng, M. Zhang, Z. Huang, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14737–14741.

© 2018 Tous droits réservés.

3) Hydrosilylation de composés cycliques

Deux publications font état de l'hydrosilylation de composés cycles. Le premier exemple est issu des travaux de Xie, où ils utilisent un système catalytique à base de $B(C_6F_5)_3$ et de trois équivalents de phénylsilane pour réduire des imides cycliques. Ainsi, ce sont 22 imides cycliques qui ont pu être réduites avec des bons rendements dans l'ensemble (Schéma 56).[97]

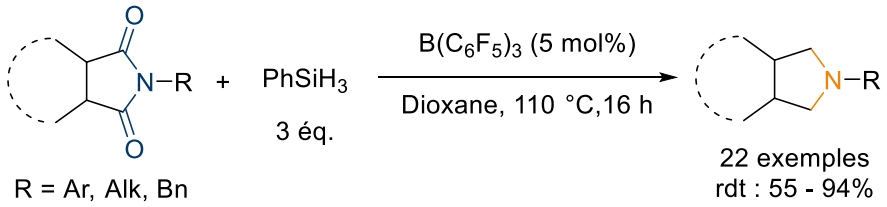


Schéma 56. Hydrosilylation d'imides cycliques par le tris(pentafluorophényl)borane.

Le second exemple provient des travaux de Chang, où en présence de $(C_6F_5)_2BOH$ et de TMDS, il parvient à réduire des époxydes et éthers cycliques (Schéma 57).[98]

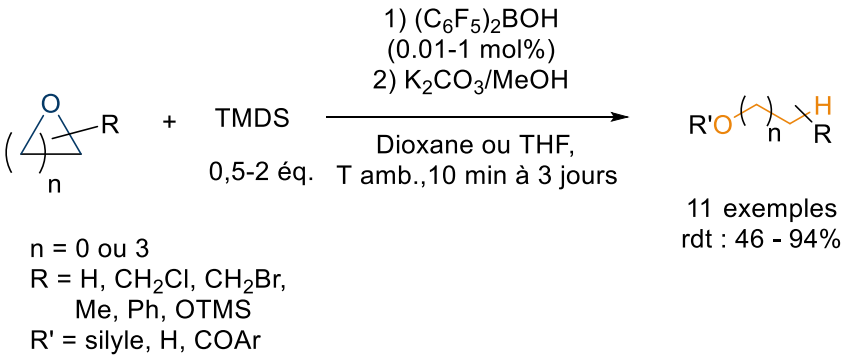


Schéma 57. Hydrosilylation d'époxydes et d'éthers cycliques par un dérivé boré $(C_6F_5)_2BOH$.

[97] G. Ding, X. Wu, B. Lu, W. Lu, Z. Zhang, X. Xie, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 1144–1150.
[98] J. Zhang, S. Park, S. Chang, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7243–7246.

© 2018 Tous droits réservés.

4) Hydrosilylation des N-hétérocycles catalysée par $B(C_6F_5)_3$

Il existe quelques exemples dans la bibliographie traitant de l'hydrosilylation de N-hétérocycles catalysée par le tris(pentafluorophényle)borane. Le premier exemple présenté ci-dessous est issu des travaux de Zhang. Si ce dernier étudie d'abord la désoxygénation de différents composés organiques, il rapporte également l'hydrosilylation de deux N-hétérocycles, l'indole et le N-méthylindole (Schéma 58).[99] Ingleson a également publié sur l'hydrosilylation de N-Triisopropylsilyl pyrole (N-TIPS pyrole) et de N-TIPS indole avec du phénylsilane catalysé par $B(C_6F_5)_3$ et la 2,6-dichloropyridine.[100]

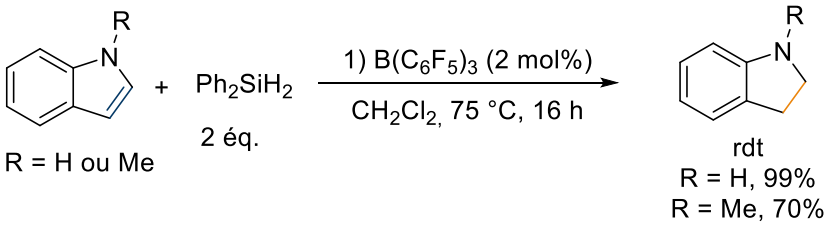


Schéma 58. Hydrosilylation d'indoles catalysée par $B(C_6F_5)_3$.

Le troisième exemple a été mis au point par Park et Chang. Une plus grande variété de substrats soient au total 34 N-hétérocycles a été réduite, avec des rendements allant jusqu'à 95%. De plus, une charge catalytique de seulement 1 mol% de $B(C_6F_5)_3$ est utilisée pour une réaction qui dure entre 6 et 24 heures (Schéma 59).[101] Avec un système catalytique proche du précédent et avec une quantité de catalyseur plus importante, les auteurs ont également pu réduire des pyridines.[102]

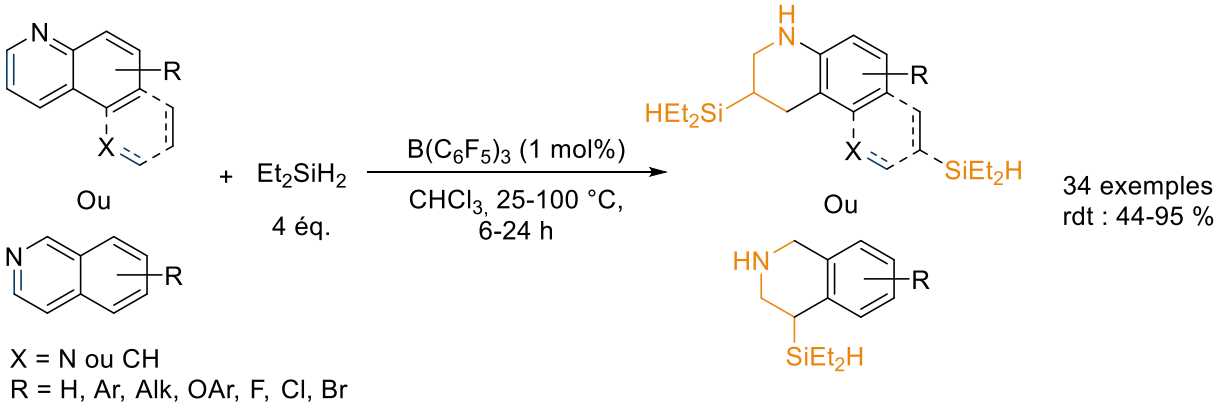


Schéma 59. Hydrosilylation de N-hétérocycles catalysée par $B(C_6F_5)_3$.

---

[99] M. Tan, Y. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4912–4915.
[100] L. D. Curless, E. R. Clark, J. J. Dunsford, M. J. Ingleson, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5270–5272.
[101] N. Gandhamsetty, S. Joung, S.-W. Park, S. Park, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16780–16783.
[102] N. Gandhamsetty, S. Park, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15176–15184.

© 2018 Tous droits réservés.

Dans le même temps, Paradies a aussi étudié la silylation et l'hydrosilylation d'hétérocycles catalysées par le tris(pentafluorophényle)borane. Il réduit des indoles avec l'utilisation de 1 mol% de catalyseur et un équivalent de silane. Il a également pu étendre le système catalytique à l'hydrosilylation d'anilines et de diamines (Schéma 60).[103]

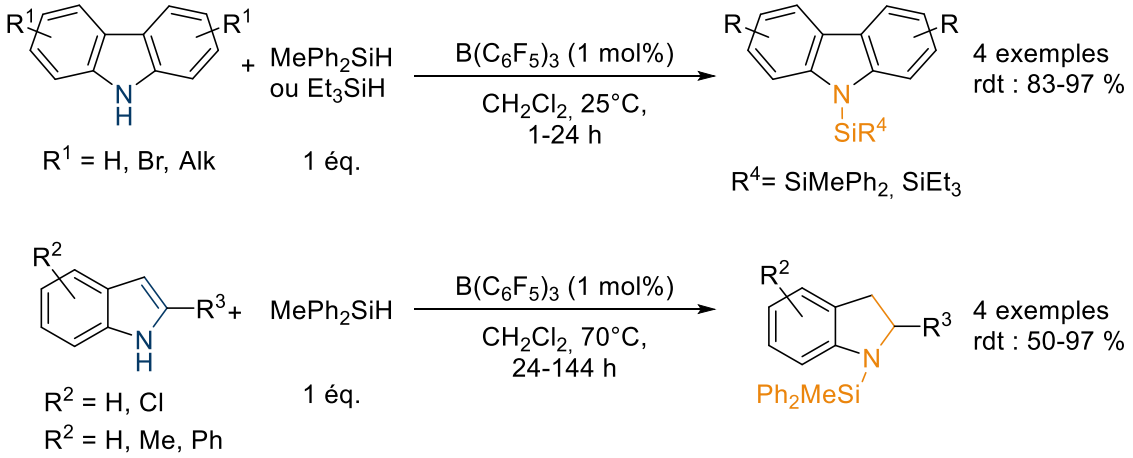


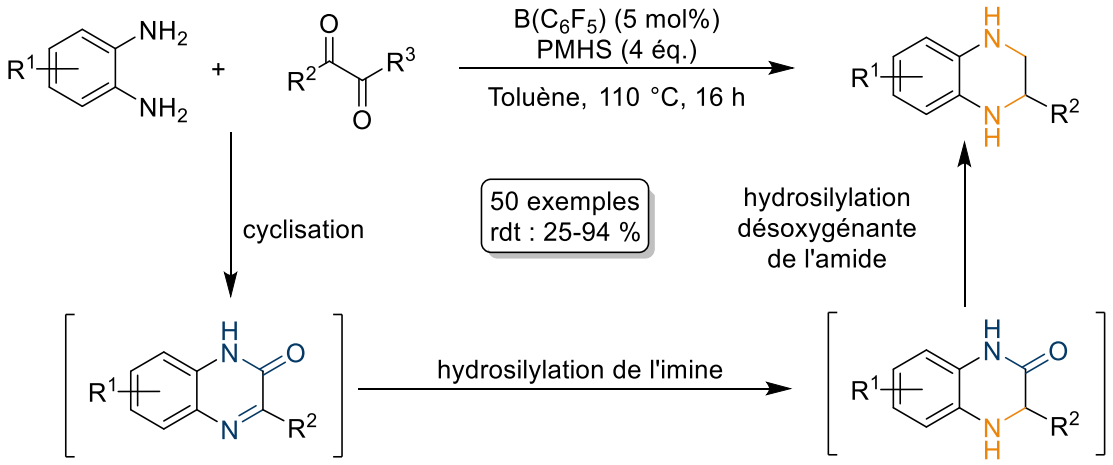
Schéma 60. Silylation et Hydrosilylation d'indoles et de diarylamines catalysée par le tris(pentafluorophényle)borane.

Par ailleurs, Stephan montre dans une publication relatant l'hydrogénation de N-hétérocycles qu'il était possible d'hydrosilyler la 2-phénylquinoline avec 5 mol% de tris(pentafluorophényle)borane et 1,3 équivalents de triéthylsilane. La réaction dure 24 h dans du chloroforme deutéré à 25°C, et permet d'obtenir 85% de produit hydrosilylé.[104]

[103] L. Greb, S. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2318–2320.
[104] S. J. Geier, P. A. Chase, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4884–4886.

© 2018 Tous droits réservés.

Un dernier exemple concerne également la réduction de N-hétérocycles mais la formation de ces cycles se fait *in situ*. Xiao a développé une réaction catalysée par le tris(pentafluorophényl)borane mettant en jeu une diarylamine et un α-cétoester. Cette réaction « one pot » forme dans une première étape une quinoxalinone, puis deux réductions successives ont lieu : l'hydrosilylation de l'imine puis l'hydrosilylation désoxygénante de l'amide. Dans l'ensemble de bons résultats sont obtenus sur une large gamme de substrats étudiés (Schéma 61).[105]



R^1 = Me, MeO, CF_3, CO_2Me, CN, F, Cl, Br
R^2 = Alk, Ar
R^3 = OMe, OEt

Schéma 61. Réactions tandem de cyclisation / hydrosilylation pour la synthèse de tétrahydroquinoxalines.

[105] Y. Pan, C. Chen, X. Xu, H. Zhao, J. Han, H. Li, L. Xu, Q. Fan, J. Xiao, *Green Chem.* **2018**, *20*, 403–411.

© 2018 Tous droits réservés.

5) Hydrosilylation avec des catalyseurs de type borohydrure tels $LiHBEt_3$ et $NaBH_4$

Par ailleurs, Crabtree a appliqué avec succès des catalyseurs de type borohydrure tels $LiHBEt_3$ et $NaBH_4$ pour l'hydrosilylation des liaisons carbone-hétéroatome, avec une charge de 5 mol%.[106]

a) Système catalytique à base de $LiBHEt_3$

Le système à base de $LiBHEt_3$ permet la réduction de nombreuses fonctions, notamment aldéhydes, cétones, ester et amides. Le système catalytique fonctionne soit avec le phénylsilane, soit avec le PMHS, un silane beaucoup moins coûteux. On remarque que les rendements obtenus sont tous supérieurs à 80% (Schéma 62).

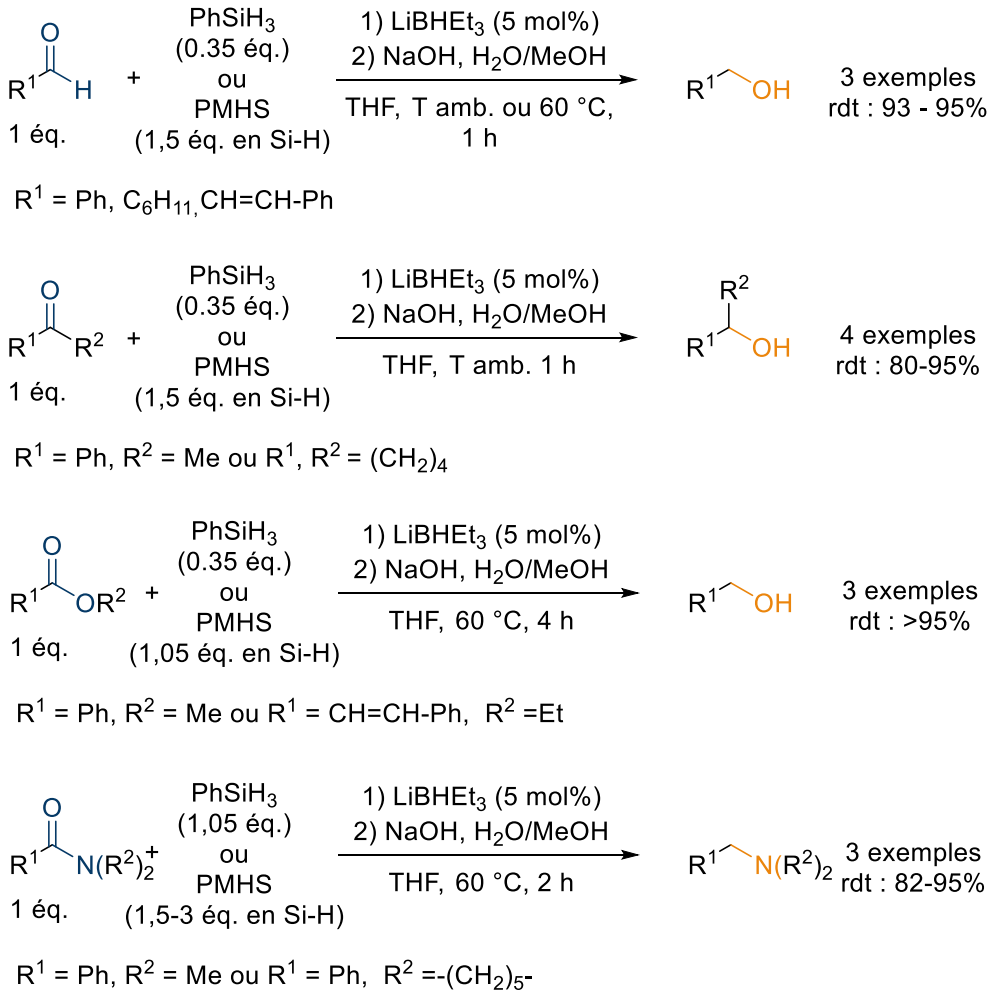


Schéma 62. Hydrosilylations d'aldéhydes, cétones, esters et amides catalysées par $LiBHEt_3$.

[106] M. G. Manas, L. S. Sharninghausen, D. Barcells, R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1694-1700.

© 2018 Tous droits réservés.

Ce même système peut également être appliqué à la réduction des hétérocycles et des imines. Les rendements sont néanmoins un peu moins bons (Schéma 63).

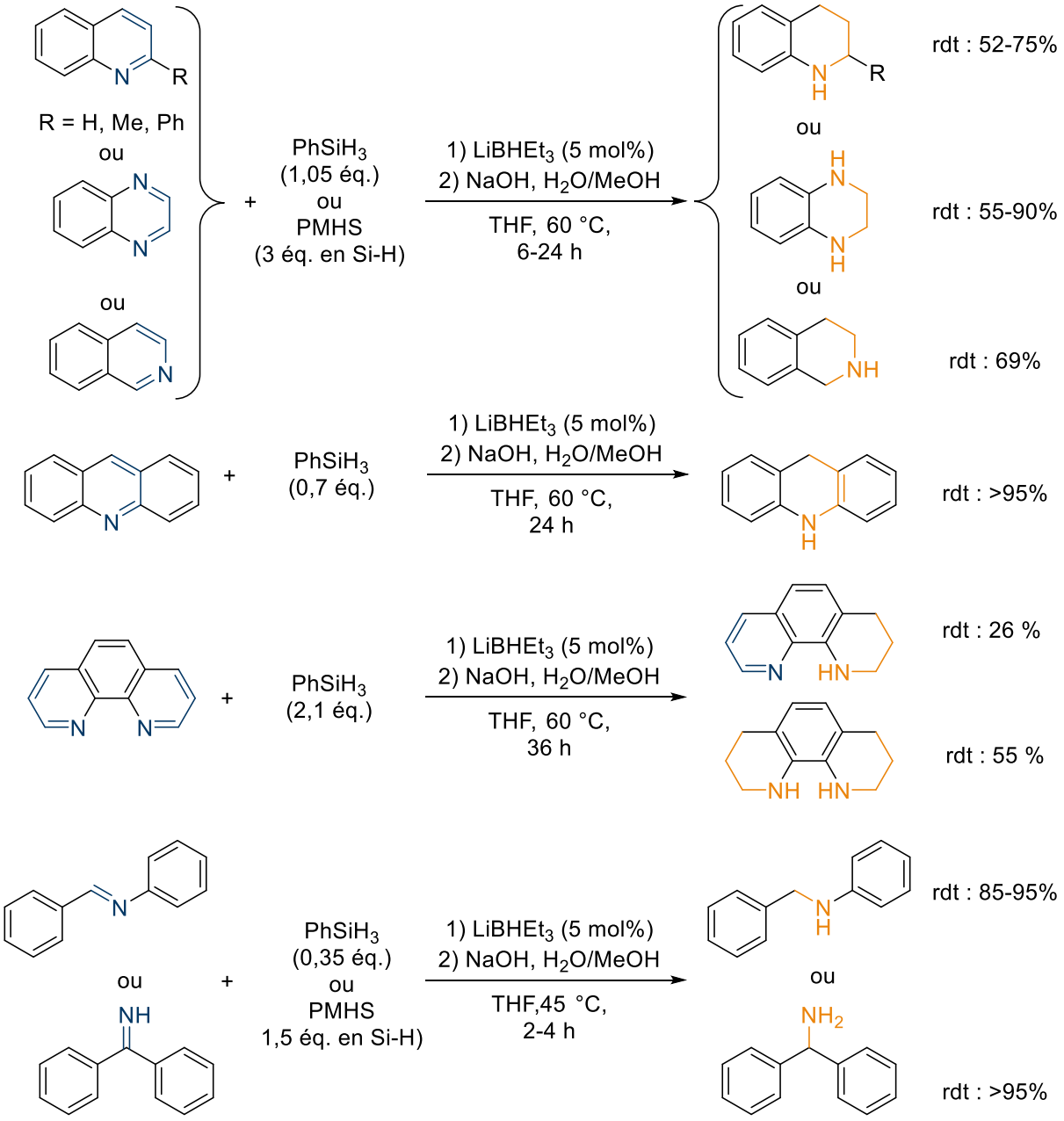


Schéma 63. Hydrosilylations d'imines et hétérocycles catalysées par $LiBHEt_3$.

© 2018 Tous droits réservés.

b) Système catalytique à base de $NaBH_4$

Le second système catalytique développé par Crabtree est proche du précédent, mais le catalyseur ici mis en jeu est $NaBH_4$. Ils ont pu démontrer son efficacité pour réduire après hydrolyse sept aldéhydes et six cétones en alcools (Schéma 64).

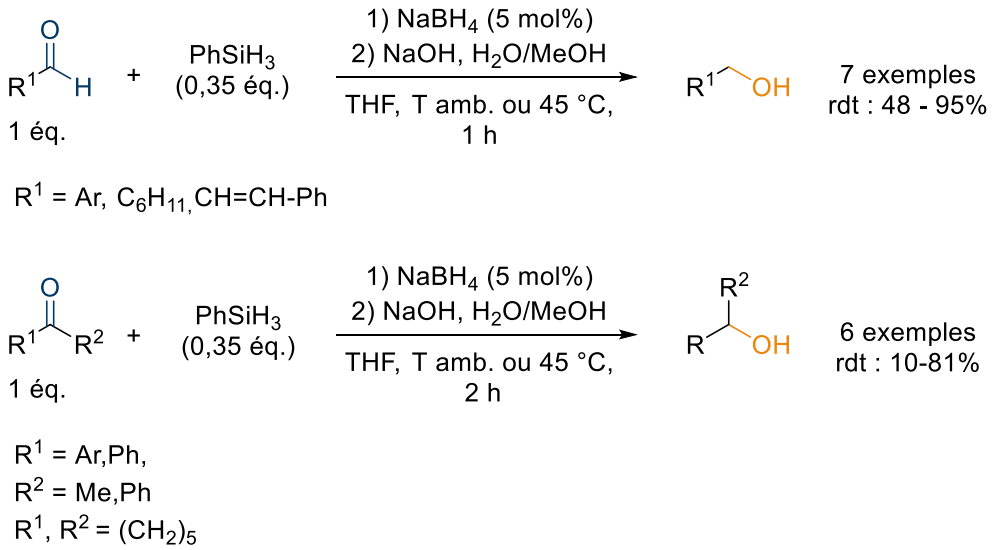


Schéma 64. Hydrosilylations d'aldéhydes et cétones catalysées par $NaBH_4$.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

6) Hydrosilylation par transfert ionique catalysée par le tris(pentafluorophényl)borane

Oestreich a également utilisé le tris(pentafluorophényl)borane comme catalyseur mais non pas avec des silanes classiques mais avec un substitut, c'est-à-dire un agent de transfert, comme le 3-triméthysilylcyclohexa-1,4-diène **S_1** (Schéma 65).[107] Il a réalisé ses tests sur différents substrats types dont une cétone et une imine. Si le substitut **S_1** est performant sur les deux substrats, les substituts **S_2**, **S_7** et **S_9** sont uniquement actifs avec la cétone et l'imine. A l'inverse, les substituts **S_5** et **S_6** sont actifs sur l'alcène et l'alcyne (Tableau 1).

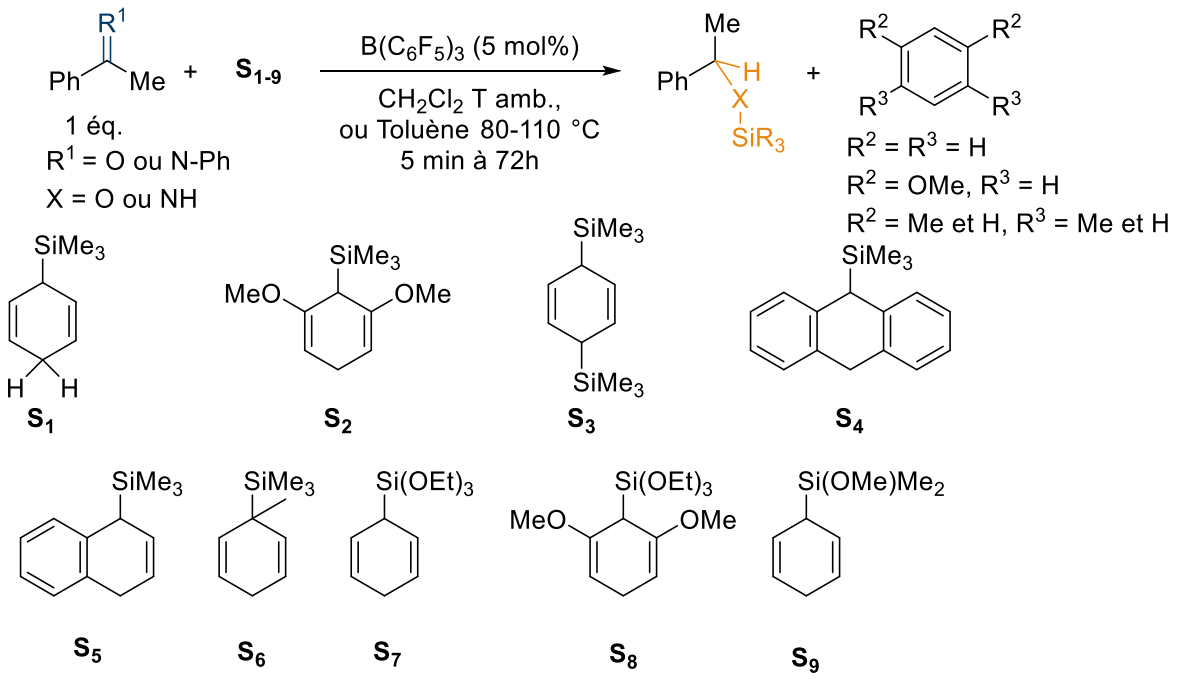
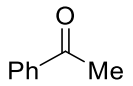
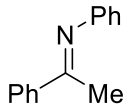


Schéma 65. Hydrosilylation de liaisons carbone-carbone et carbone hétéroatome par le tris(pentafluorophényl)borane avec un substitut de silane.

Tableau 1. Hydrosilylation de liaison carbone-carbone et carbone-hétéroatome par le tris(pentafluorophényl)borane avec un substitut de silane.

	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9
	64	100	28	0	25	57	80	<2	89
	93	93	-	0	32	95	81	<2	84

[107] S. Keess, A. Simonneau, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 790–799.

© 2018 Tous droits réservés.

7) Désoxygénation de liaisons carbone hétéroatome.

En parallèle à ces différentes hydrosilylations, le tris(pentafluorophényl)borane $B(C_6F_5)_3$ s'est montré un catalyseur actif pour la désoxygénation de différentes fonctions alcools, aldéhydes, esters, éthers et acides carboxyliques et former les alcanes ou éthers correspondants.[108] Un premier exemple de désoxygénation a été développé par Yamamoto qui est parvenu à désoxygéner des alcools primaires, secondaires et tertiaires grâce à un système catalytique à base de $B(C_6F_5)_3$ et de triéthylsilane (Schéma 66).[108b]

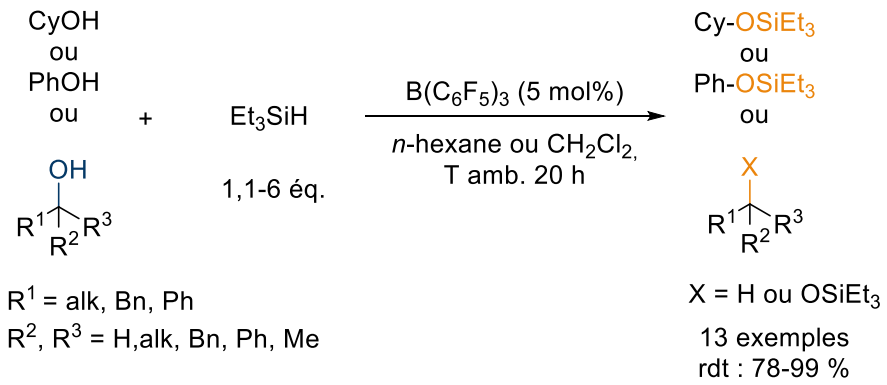


Schéma 66. Désoxygénations d'alcools catalysées par $B(C_6F_5)_3$ développées par Yamamoto.[108b]

[108] a) V. Gevorgyan, J.-X. Liu, M. Rubin, S. Benson,Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett*. **1999**, *40*, 8919–8922 ; b) V. Gevorgyan, M. Rubin, S. Benson, J.-X. Liu and Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6179–6186 ; c) S. Chandrasekhar, C. R. Reddy, B. N. Babu, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9080–9082 ; d) S. Chandrasekhar, G. Chandrashekar, B. Nagendra Babu, K. Vijeender, K. Venkatram Reddy, *Tetrahedron Lett*. **2004**, *45*, 5497–5499. e) J. R. Vyvyan, J. M. Oaksmith, B. W. Parks, E. M. Peterson, *Tetrahedron Lett*. **2005**, *46*, 2457–2460 ; f) S. Chandrasekhar, G. Chandrashekar, K. Vijeender M. S. Reddy, *Tetrahedron Lett*. **2006**, *47*, 3475–3478 ; g) R. D. Nimmagadda, C. McRae, *Tetrahedron Lett*. **2006**, *47*, 5755–5758 ; h) N. A. McGrath, E. S. Bartlett, S. Sittihan, J. T. Njardarson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8543–8546 ; i) S. Chandrasekhar, S. Khatun, G. Rajesh, C. R. Reddy, *Tetrahedron Lett*. **2009**, *50*, 6693–6697 ; j) J. Heo, T. Kang, S. G. Jang, D. S. Hwang, J. M. Spruell, K. L. Killops, J. H. Waite, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20139–20145 ; k) I. Perez-Baena, F. Barroso-Bujans, U. Gasser, A. Arbe, A. J. Moreno, J. Colmenero, J. A. Pomposo, *ACS Macro Lett*. **2013**, *2*, 775–779 ; l) E. Feghali, T. Cantat, *Chem. Commun*. **2014**, *50*, 862–865 ; m) L. L. Adduci, M. P. McLaughlin, T. A. Bender, J. J. Becker, M. R. Gagne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1646–1649 ; p) E. Feghali, O. Jacquet, P. Thuéry,T. Cantat, *Catal. Sci. Technol.* ***2014***, *4*, 2230–2234 ; n) N. Drosos, E. Ozkal, B. Morandi, *Synlett* **2016**, *27*, 1760–1764 ; o) T. A. Bender, J. A. Dabrowski, M. R. Gagné, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8399–8403 ; p) F. Ding, Y. Jiang, S. Gan, R. L.-Y. Bao, K. Lin, L. Shi, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 3427–3430 ; q) A. Gudz, P. R. Payne, M. R. Gagné, *Organometallics* **2017**, *36*, 4047–4053 ; r) G.-J. Cheng, N. Drosos, B. Morandi, W. Thiel, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1697–1702 ; s) W. Yang, L. Gao, J. Lu, Z. Song, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4834–4837.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Le second exemple qui est présenté ici provient des travaux de Song. Une réaction de désoxygénation catalysée par le tris(pentafluorophényl)borane a été développée dans des conditions réactionnelles douces. L'efficacité du système catalytique a été démontrée sur 30 substrats différents comme les alcools primaires, secondaires et tertiaires mais aussi les aldéhydes, cétones et esters (Schéma 67). [108s]

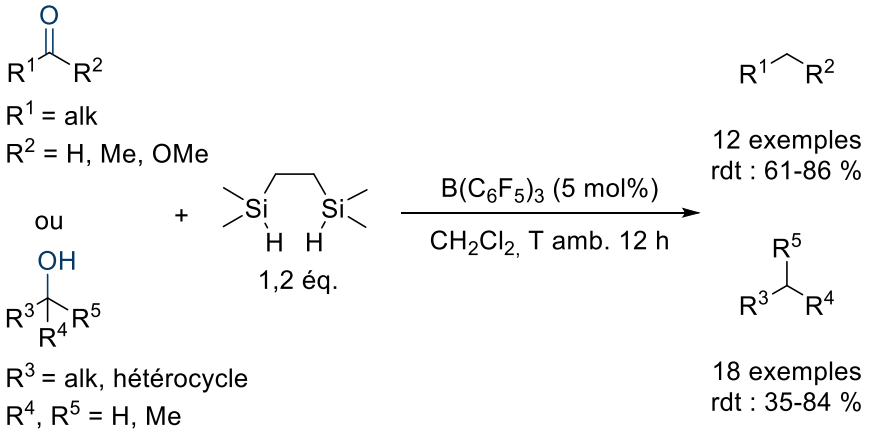


Schéma 67. Désoxygénations d'alcools et de liaisons carbonyle catalysées par $B(C_6F_5)_3$ développées par Song.[108s]

Le dernier exemple présenté ici est tiré des travaux de l'équipe de Reddy. C'est un cas un peu plus particulier étant donné que la réaction ci-dessous est une déshydroxylation réductrice. Au total 15 adduits de Baylis–Hillman sont réduits par catalyse avec le tris(pentafluorophényl)borane et deux équivalents de PMHS (Schéma 68). [108f]

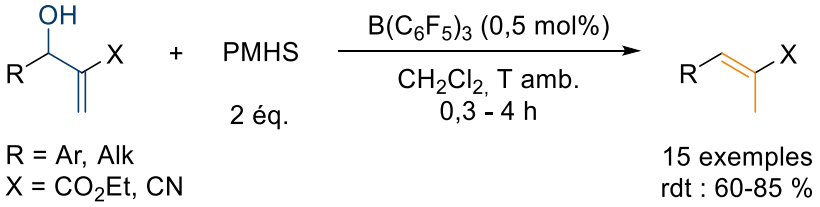


Schéma 68. Déshydroxylation réductrice d'adduits de Baylis–Hillman.[108f]

© 2018 Tous droits réservés.

CHAPITRE I :

HYDROSILYLATIONS SÉLECTIVES DE DÉRIVÉS D'ACIDES CARBOXYLIQUES CATALYSÉES PAR DES MÉTALLACYCLES IRIDIUM(III)

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Partie A : Hydrosilylations sélectives des esters en aldéhydes

Introduction

1) Généralités sur les aldéhydes

Les aldéhydes sont des produits de synthèse de grand intérêt qu'on retrouve dans diverses industries. On pense en premier lieu à la parfumerie qui concerne surtout les aldéhydes aliphatiques. Les aldéhydes sont également répandus comme intermédiaires dans la fabrication de matières plastiques, de colorants et de produits pharmaceutiques. De plus, certains aldéhydes remplissent des fonctions essentielles dans les organismes vivants et chez l'homme. Il y a les hydrates de carbone (comprenant les sucres, l'amidon et la cellulose), l'hormone stéroïdienne (aldostérone), mais aussi le rétinal. Lorsque cet aldéhyde est combiné avec une protéine (opsin) dans la rétine de l'œil, il forme la rhodopsine qui est le principal composé impliqué dans le processus de la vision.

© 2018 Tous droits réservés.

2) Grandes voies de synthèse des aldéhydes

Concernant leurs synthèses, il existe trois grandes voies d'accès à partir de précurseurs abondants. Premièrement, nous avons la réaction d'hydroformylation des oléfines,[1] où un alcène va réagir en présence de monoxyde de carbone et d'hydrogène pour former les aldéhydes linéaires ou branchés correspondants (Schéma 1).

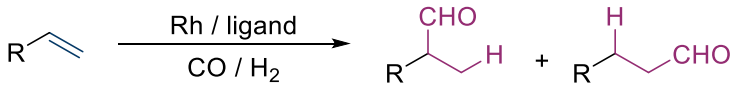


Schéma 1. Exemple d'hydroformylation des oléfines[1b].

Deuxièmement, on peut citer la réaction d'oxydation sélective des alcools primaires par utilisation d'un agent oxydant ou d'oxygène gaz[2] (Schéma 2).

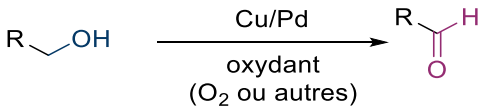


Schéma 2. Oxydation sélective d'alcools primaires[13a,b].

Troisièmement, il y a la réaction de réduction sélective et partielle des dérivés d'acides carboxyliques avec l'utilisation stoechiométrique d'un réducteur comme le DIBAL-H[3] (Schéma 3).

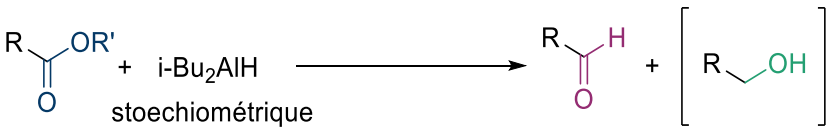


Schéma 3. Réduction sélective et partielle des dérivés d'acides carboxyliques.

[1] a) F. Agbossou, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2485-2506; b) G. T. Whiteker, C. J. Cobley,*Top. Organomet. Chem*. **2012**, *42*, 35-46; c) M. Vilches-Herrera, L. Domke, A. Börner, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1706−1724.
[2] a) D. Romano, R. Villa, F. Molinari, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 739-749; b) S. E. Davis, M. S. Ide, R. J. Davis, *Green Chem.* **2013**, *15*, 17-45.
[3] a) *Modern Reduction Methods* (Eds.: P. G. Andersson, I. J. Munslow), Wiley, New York, **2008**; b) P. A. Dub, T. Ikariya, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1718−1741; c) J. March in *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structures, Seventh Edition*, Wiley-VCH, New-York, USA, **2013**.

© 2018 Tous droits réservés.

Alternativement à ces trois voies, il y a un intérêt croissant pour l'utilisation de silanes comme réducteurs pour la réduction douce et sélective des dérivés d'acides carboxyliques en utilisant des métaux de transition ou des catalyseurs de type acide de Lewis[4]. En effet, cette stratégie permet la formation de silylacétals qui peuvent être transformés en aldéhydes après une étape d'hydrolyse. Si la réaction d'hydrosilylation permet de réduire sélectivement les esters en alcools voir en éthers[5],[2] les exemples d'hydrosilylation d'esters en aldéhydes sont rares[6].

---

[4] a) B. Marciniec, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć in *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, (Ed. B. Marciniec), Springer, Heidelberg, **2009**; b) D. Addis, S. Das, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6004-6011; c) K. Revunova, G. I. Nikonov, *Dalton Trans*. **2015**, *44*, 840-866.

[5] Hydrosilylation des esters en alcools: a) S. C. Berk, K. A. Kreutzer, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5093-5095; b) S. C. Berk, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3751-3753; c) D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440-9441; d) H. Mimoun, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2582-2589; e) T. Ohta, M. Kamiya, M. Nobutomo, K. Kusui, I. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 1856-1861; f) A. C. Fernandes, C. C. Romão, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, *253*, 96–98; g) S. Das, K. Möller, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7414-7417; h) L. Pehlivan, E. Métay, S. Laval, W. Dayoub, D. Delbrayelle, G. Mignani, M. Lemaire, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 7400-7406; i) D. Bézier, G. T. Venkanna, L. C. Misal Castro, J. Zheng, T. Roisnel, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1879–1884; k) K. Junge, B. Wendt, S. Zhou, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2061–2065; l) O. O. Kovalenko, H. Adolfsson, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2785–2788.
Hydrosilylation des esters en ethers: a) Z. Mao, B. T. Gregg, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10139-10140; b) M. C. Hansen, X. Verdaguer, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2360-2361; c) N. Sakai, T. Moriya, T. Konakahara, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5920-5922; d) S. Das, Y. Li, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10742–10744.

[6] a) M. Igarashi, R. Mizuno, T. Fuchikami, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2149–2151; b) J. Nakanishi, H. Tatamidani, Y. Fukumoto, N. Chatani, *Synlett* **2006**, *17*, 869–872; c) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098; d) C. Cheng, M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9422–9424; e) H. Li, L. C. Misal Castro, J. Zheng, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8045–8049.

© 2018 Tous droits réservés.

I. Développement et optimisation du système catalytique

1) Résultats antérieurs

Comme mentionné dans l'introduction générale, des catalyseurs à l'iridium ont été développés au laboratoire pour réaliser une réaction d'hydrosilylation des esters afin d'obtenir des alcools et/ou des éthers (Schéma 4). Les substrats esters ont été mis en réaction avec trois équivalents de triéthylsilane dans du dichlorométhane en présence d'une quantité catalytique de précatalyseur **2** et d'un sel de déhalogénation, permettant de former le catalyseur cationique *in situ*. Les catalyses sont menées à 25 °C durant 1 à 24 h. Si les éthers silylés sont obtenus généralement comme produits majoritaires, les éthers d'alkyle, peuvent eux, en fonction des substrats, être aussi formés dans des proportions variables pouvant atteindre parfois 96%.

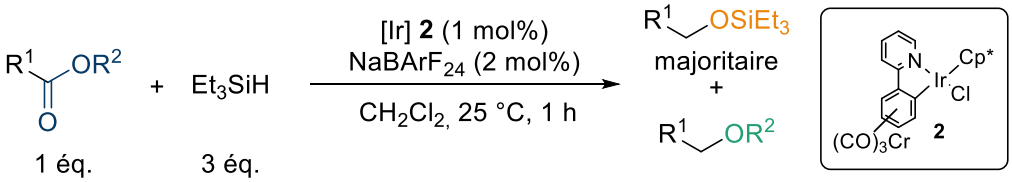


Schéma 4. Hydrosilylation des esters en alcools et/ou éthers.

Une étape de désilylation des éthers silylé sélectivement formés donne accès aux alcools. Cette transformation est opérée directement sur le brut réactionnel en présence de TBAF (fluorure de tétra-*n*-butylammonium) dans le THF à 60 °C durant une nuit. Douze esters formés majoritairement à l'issue de l'hydrosilylation ont été réduits sélectivement en alcools. Et quatre esters sont réduits de façon sélective en éthers d'alkyle et ont aussi été isolés avec des rendements allant de 55 à 92% (Schéma 5).

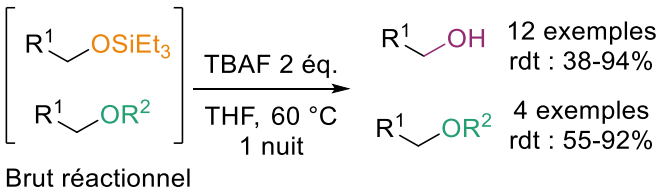


Schéma 5. Désilylation des éthers de silyle.

© 2018 Tous droits réservés.

Lors du développement de la réaction d'hydrosilylation des esters, nous avons observé la formation de l'acétal mixte **4a** en faible quantité lorsque la réaction était menée en présence de 1,2 équivalents de silane (Schéma 6). Cette sélectivité envers l'acétal mixte a pu être notablement augmentée en présence de TMB (1,3,5-triméthoxybenzène), utilisé classiquement comme étalon interne en RMN et considéré comme inerte en réaction. Ainsi, en présence d'un équivalent de cet additif et en appliquant les mêmes conditions de catalyse, la sélectivité s'oriente quantitativement vers la formation de l'acétal mixte **4a** (Schéma 6). L'obtention sélective d'acétals est intéressante car ces derniers sont des intermédiaires de synthèse permettant un accès facile aux aldéhydes correspondants.

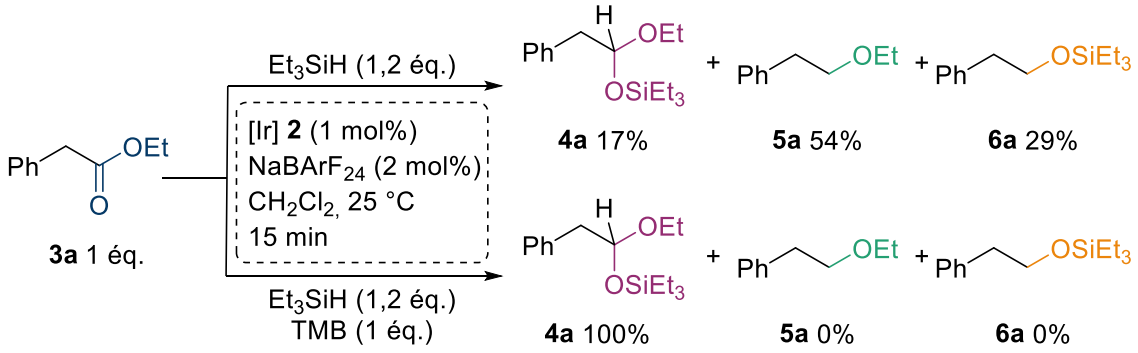


Schéma 6. Effet de l'additif TMB sur la sélectivité de l'hydrosilylation de l'ester 3a.

Cet acétal **4a** peut être converti directement en aldéhyde par l'ajout de deux équivalents d'eau dans le milieu réactionnel en fin de catalyse (Schéma 7).

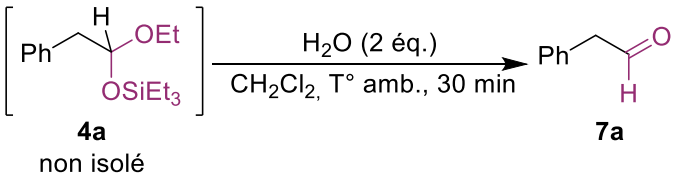


Schéma 7. Hydrolyse de l'acétal.

Cette conversion de l'acétal mixte **4a** en aldéhyde **7a** par ajout d'eau est liée à la présence d'un acide de Brønsted dans le milieu réactionnel. L'excès de sel de déhalogénation $NaBArF_{24}$ présent dans le milieu est en mesure d'interagir avec l'eau tel un catalyseur pour former des complexes (Figure 1) qui évoluent en libérant des protons (Schéma 8). Ces derniers permettent alors l'hydrolyse de l'acétal en aldéhyde sans que l'ajout d'un acide ne soit requis.[7]

[7] a) C.-T. Chang, C.-L. Chen, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, P.-T. Chou, S.-T. Liu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7590-7592; b) C.-C. Chang, B.-S. Liao, S.-T. Liu, *Synlett* **2007**, *2*, 283-287.

© 2018 Tous droits réservés.

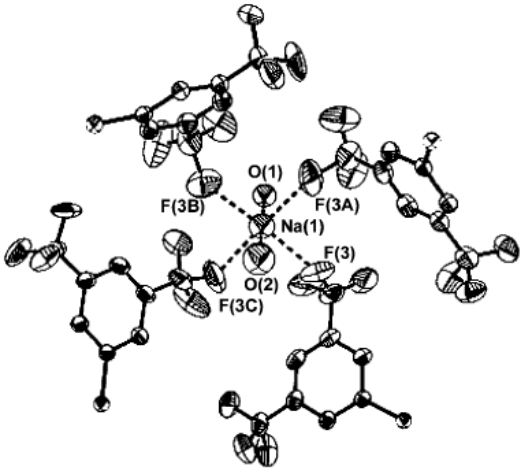


Figure 1. Structure radiocristallographique du complexe $[Na(H_2O)_2]BArF_{24}$.[7]

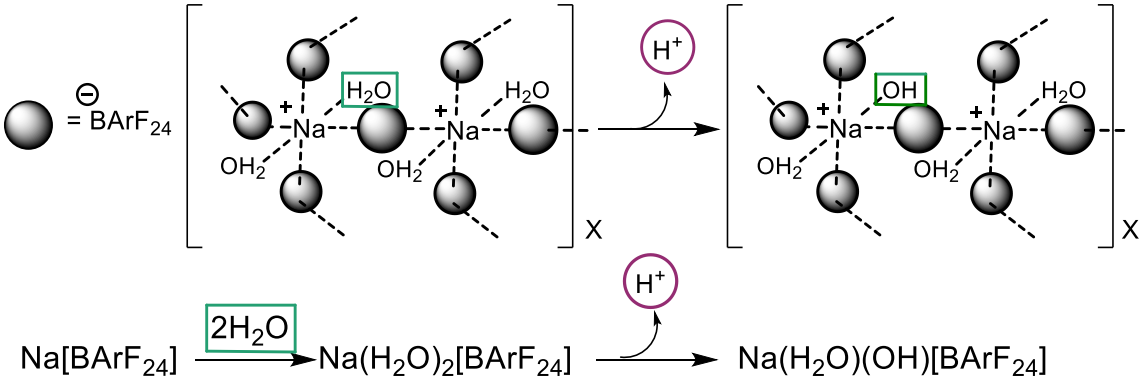


Schéma 8. Production catalytique de protons à partir d'eau par $NaBArF_{24}$.[7]

Ainsi, une hydrosilylation de l'ester **3a,** réalisée en présence de l'additif TMB, permet de former sélectivement l'acétal mixte **4a** qui, après hydrolyse, forme le 2-phénylacétaldéhyde **7a**. Malgré l'intérêt que représente cette réaction d'hydrosilylation pour la synthèse sélective d'aldéhydes à partir d'esters, ce type de catalyse a été à ce jour très peu décrit et représente toujours un challenge.[8] Par conséquent, en appliquant notre méthodologie de synthèse, nous nous sommes focalisés sur l'obtention sélective de tels acétals mixtes qui sont facilement convertibles en aldéhydes à partir d'esters commerciaux ou non. Nous essayerons de cerner au mieux le potentiel de cette transformation, d'appliquer le système catalytique optimisé à la synthèse d'aldéhydes et de comprendre le mécanisme réactionnel.

[8] a) M. Igarashi, R. Mizuno, T. Fuchikami, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2149-2151; b) J. Nakanishi, H. Tatamidani, Y. Fukumoto, N. Chitani, *Synlett* **2006**, 17, 869-872; c) C. Cheng, M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9422-9424; d) H. Li, M. Castro, J. Zheng, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8045-8049 ; e) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090-3098.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

2) Développement et optimisation du système catalytique

a) Hydrosilylation du 2-phénylacétate d'éthyle catalysée par les métallacycles iridium(III) **1** et **2**

Afin d'étudier la sélectivité de l'hydrosilylation des esters en acétals mixtes puis aldéhydes en présence de TMB, nous avons choisi de conserver le protocole expérimental développé pour la réduction des esters en alcools. Les réactions sont également menées dans le dichlorométhane à 25 °C. A ce stade de l'étude, nous utilisons uniquement le $NaBArF_{24}$ comme agent de déhalogénation des iridacycles et n'incluons pas d'étape d'hydrolyse des acétals en aldéhydes. Cette approche nous permet de mieux cerner la sélectivité des systèmes catalytiques étudiés. Le substrat modèle utilisé pour l'optimisation du système catalytique est le 2-phényle acétate d'éthyle **3a**. Les résultats sont donnés dans le Tableau 1.

Tout d'abord, lorsque nous menons la réaction en présence du précatalyseur **1**, sans ajout de TMB et avec 3 équivalents de triéthylsilane, comme dans le cas de la synthèse des alcools, nous obtenons en 15 minutes une conversion totale et une sélectivité en faveur de l'acétal mixte **4a** (75%) (entrée 1). Ce dernier est obtenu exclusivement si la quantité de silane mise en réaction est de 1,2 équivalents, mais la conversion n'est que de 58% (entrée 2). Concernant la réaction réalisée en présence du précatalyseur **2** et sans ajout de TMB, la sélectivité est légèrement en faveur de l'éther d'alkyle **5a** quelle que soit la quantité de silane utilisée (entrées 3 et 4). Comme en présence du précatalyseur **1**, la conversion n'est pas totale lorsque 1,2 équivalents de silane sont utilisés (entrée 4).

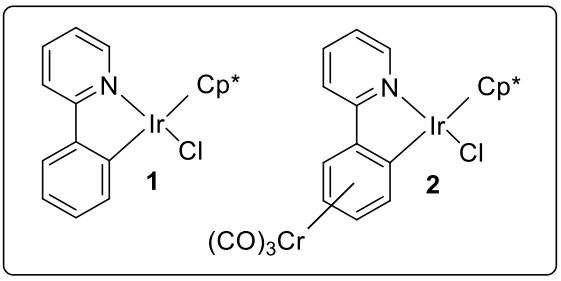
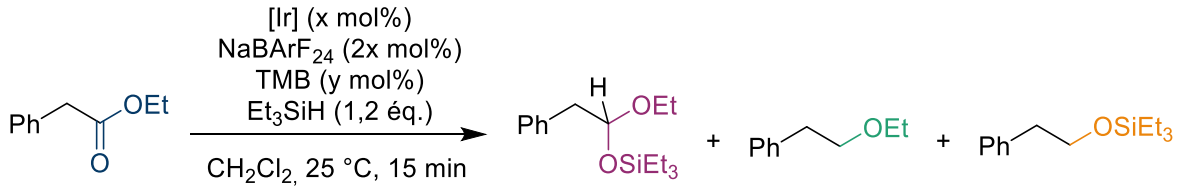


Figure 2. Métallacycles iridium(III) 1 et 2.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 1. Optimisation de l'hydrosilylation de 2-phénylacétate d'éthyle catalysée par les métallacycles iridium(III) 1 et 2.



3a 1 éq. **4a** **5a** **6a**

Entrée	[Ir] complexe (mol%)	TMB (mol%)	Et_3SiH (éq)	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%)		
					4a	**5a**	**6a**
1	**1** (1)	-	3	100	75	19	6
2[b]	**1** (1)	-	1	58	100	-	-
3	**2** (1)	-	3	100	14	68	32
4	**2** (1)	-	1	48	17	54	29
5	**2** (1)	100	1	100	100	-	-
6	**2** (1)	1	1	63	83	17	trace
7	**2** (1)	5	1	71	68	32	trace
8	**2** (1)	10	1	100	100	-	-
9	**1** (1)	10	1	89	100	-	-

[a] Déterminée par spectroscopie RMN ^{1}H avec 1 éq. de 1,3,5-triméthoxybenzène comme étalon interne, résultat confirmé par au moins deux essais ; [b] 68% de conversion en 24h.

Il est ici tout à fait remarquable qu'en présence d'un équivalent de TMB par rapport au substrat **3a** et en utilisant le précatalyseur **2**, nous observons cette fois une sélectivité totale en faveur de l'acétal mixte **4a** (entrée 5). Par la suite, nous avons fait varier la quantité de TMB afin de savoir si une quantité catalytique de cet additif pouvait être utilisée sans affecter ni la conversion, ni la sélectivité. En comparant les résultats obtenus, on peut conclure que 10 mol% de TMB avec le précatalyseur **2** sont requis pour conserver des conversions et sélectivités totales en acétal **4a** (entrées 5-8). En présence du précatalyseur **1** déjà très sélectif sans l'emploi d'additif, l'utilisation de 10 mol% de TMB permet d'améliorer la conversion sans qu'elle soit toutefois complète (sans TMB : 58% conv, entrée 2 ; avec 10 mol% de TMB : 89% conv., entrée 9).

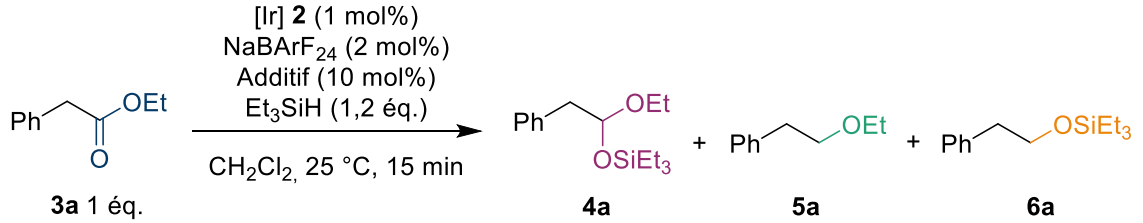
C'est donc le précatalyseur **2** qui est retenu pour la suite de l'étude étant donné qu'il permet d'allier des conversions et sélectivités totales en acétal mixte **4a**.

© 2018 Tous droits réservés.

b) Etude et influence d'autres additifs

Nous avons ensuite testé d'autres additifs de type éthers dans le but de savoir si le bénéfice apporté sur la sélectivité était général. Les résultats sont présentés Tableau 2.

Tableau 2. Etude de l'influence des additifs éthers sur la sélectivité de l'hydrosilylation de l'ester 3a.



Entrée	Additif	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%)		
			4a	5a	6a
1	-	48	17	54	29
2	1,3,5-triméthoxybenzène	100	100	0	0
3	1,2-diméthoxybenzène	28	28	70	trace
4	1,3-diméthoxybenzène	54	-	27	70
5	1,4-diméthoxybenzène	50	-	95	trace
6	Anisole	60	-	57	43
7	Phénoxybenzène	51	35	46	trace
8	Et_2O	59	-	80	20
9	Furane	53	-	75	25

[a] Déterminée par spectroscopie RMN ^{1}H avec 1 éq. de 1,3,5-triméthoxybenzène comme étalon interne, résultat confirmé par au moins deux essais.

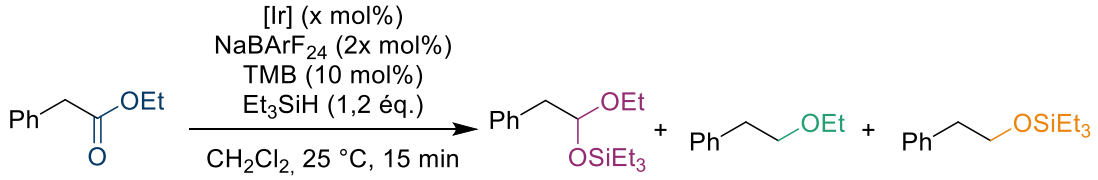
Nous avons d'abord étudié les trois isomères du diméthoxybenzène ainsi que l'anisole qui sont, comme le TMB, des éthers à noyau phényle portant une ou plusieurs fonctions méthoxy. Aucun de ces additifs ne permet d'atteindre une conversion totale comme cela est le cas en présence de TMB (entrées 1-6). De plus, seul le 1,2-diméthoxybenzène permet d'obtenir l'acétal mixte **4a** avec une sélectivité de seulement 28% (entrée 3). Par ailleurs, il est aussi à noter que l'utilisation du 1,4-diméthoxybenzène permet de former très sélectivement l'éther d'alkyle **5a** (entrée 5). Finalement, trois autres additifs éthers ont aussi été testés (entrées 7-9) mais tous mènent à une sélectivité incomplète en faveur toutefois de l'éther d'alkyle **5a**. Le triméthoxybenzène s'avère donc être le meilleur additif avec un rôle déterminant sur la formation de l'acétal mixte **4a** (entrée 2).

© 2018 Tous droits réservés.

c) Variation de la charge catalytique en métallacycle iridium(III)

Nous avons ensuite fait varier la charge en précurseur catalytique **2**. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3. Lorsque cette charge est abaissée à 0,1 mol%, la réaction est inévitablement plus lente et mène à une conversion de 17% en 15 minutes de réaction. La conversion évolue peu même en allongeant la durée de réaction puisqu'elle n'est que de 22% en 24 heures (entrée 2). Enfin, aucune réaction ne se produit sans catalyseur (entrée 3). Pour la suite de l'étude, une quantité de précatalyseur de 1 mol% a donc été utilisée.

Tableau 3. Variation de la charge catalytique en métallacycle iridium(III) 2.



3a 1 éq. **4a** **5a** **6a**

Entrée	[Ir] complexe (mol%)	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%)		
			4a	**5a**	**6a**
1	**2** (1)	100	100	-	-
2[b]	**2** (0,1)	17	100	-	-
3	**-**	0	-	-	-

[a] Déterminée par spectroscopie RMN ^{1}H avec 0,9 éq. de 1,3,5-triméthoxybenzène comme étalon interne, résultat confirmé par au moins deux essais ; [b] 22% en 24 h.

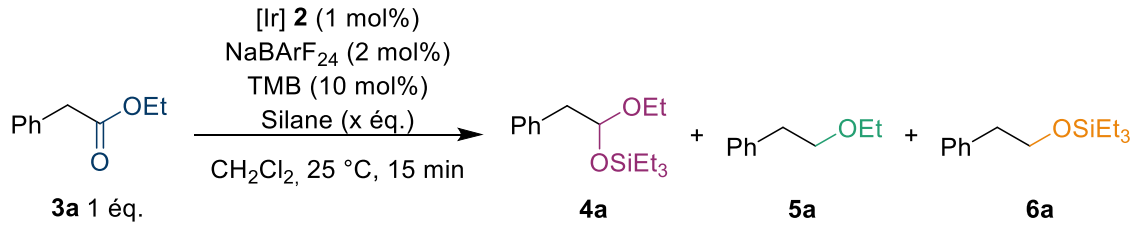
© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

d) Variation du silane

Quelques tests ont été réalisés afin de connaitre l'effet de la quantité de silane sur le déroulement de la réaction mais aussi afin de déterminer si d'autres silanes peuvent être utilisés (tableau 4). La réduction de la quantité de triéthylsilane à un équivalent conduit à une diminution de la conversion (62%) avec formation sélective de l'acétal mixte **4a** (entrée 2). A l'opposé, une réaction menée en présence de trois équivalents permet une conversion totale avec néanmoins la formation des éthers **5a** et **6a** (entrée 3). La mise en œuvre du tétraméthyldisiloxane, un silane moins coûteux que le triéthylsilane, entraine une perte de sélectivité et de conversion (entrée 4). Il ressort de ces tests que l'utilisation de 1,2 équivalents de triéthylsilane par rapport au substrat conduit aux meilleurs résultats.

Tableau 4. Effet de la quantité de silane sur la réactivité et la sélectivité de l'hydrosilylation de l'ester 3a.



Entrée	Silane (éq.)	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%)		
			4a	5a	6a
1	Et_3SiH (1,2)	100	100	-	-
2	Et_3SiH (1)	62	100	-	-
3	Et_3SiH (3)	100	60	35	5
4	TMDS (1,2)	65	18	23	59

[a] Déterminée par spectroscopie RMN ^1H avec 0,9 éq. de 1,3,5-triméthoxybenzène comme étalon interne, résultat confirmé par au moins deux essais.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

e) Effet du contre-anion sur les propriétés du catalyseur

En général, l'activité des systèmes catalytiques est remarquablement modifiée selon la nature de l'agent de déhalogénation et en particulier de la structure de l'anion associé. Il a été montré auparavant au laboratoire que les contre-anions les moins coordinants fournissent les catalyseurs métallacycles iridium(III) cationiques les plus actifs[9] . Les anions peuvent être classés selon une échelle représentée ci-dessous, en fonction de leur caractère σ-donneur croissant (Figure 3)[10] .

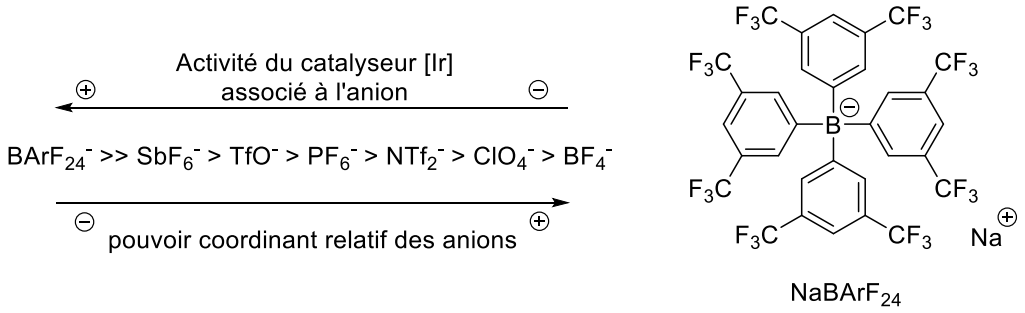


Figure 3. Variation de l'activité des catalyseurs cationiques iridium en fonction du pouvoir coordinant des contre-anions.

Contrairement aux autres anions, le bénéfice apporté par l'association de l'anion $BArF_{24}^-$ au complexe iridium est considérable. Cet anion, volumineux et non coordinant, est relativement éloigné de la sphère de coordination de l'iridium diminuant de fait les contraintes stériques autour du site réactif.[11 b,c] Très lipophile, l'anion $BArF_{24}^-$ permet aussi une meilleure solubilisation du complexe cationique.[11b]

[9] Y. Corre, W. Iali, M. Hamdaoui, X. Trivelli, J.-P. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1452–1458.

[10] a) W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405-1421; b) S.H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927-942; c) A. Macchioni, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2039-2073; d) P. S. Pregosin, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 615-633.

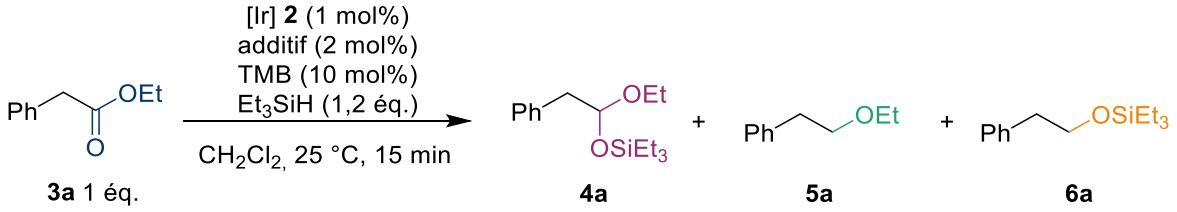
[11] a) R. Hartmann, P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3581-3585; b) S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4685-4693; c) Y. Schramm, F. Barrios-Landeros, A. Pfaltz, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2760-2766.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Par ailleurs, l'effet du cation n'est pas à négliger car il influence souvent l'étape de déhalogénation d'un complexe organométallique. En effet, un cation Ag^+ est souvent plus adapté et permet d'arracher l'atome de chlore coordiné à un métal plus facilement que ne le réalise le cation Na^+. Généralement, il est possible que la déhalogénation ne soit que partielle lorsqu'elle est effectuée *via* un sel de sodium, pouvant réduire la quantité de catalyseur cationique d'iridium dans le milieu réactionnel. Dans le cas présent, les métallacycles iridium(III) comme **1** et **2** ont montré qu'ils pouvaient être déchlorés de manière efficace avec des sels de sodium (Cf : introduction générale).

Pour autant, nous avons souhaité tester d'autres sels possédant un contre-anion volumineux, le *N,N*-diméthylanilinium-tétra(pentafluorophényl)borate et le tritylBArF$_{20}$. Dans le cas de l'anilinium, aucune modification de la conversion de la sélectivité n'est observée (entrées 1-2).

Tableau 5. Effet du contre-anion sur la sélectivité.



Entrée	Additif	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%)		
			4a	5a	6a
1	NaBArF$_{24}$	100	100	-	-
2	H(Me)$_2$NPhBArF$_{20}$[b]	100	100	-	-
3	Ph$_3$CBArF$_{20}$[c]	63	-	95	5

[a] Déterminée par spectroscopie RMN ^{1}H avec 0,9 éq. de 1,3,5-triméthoxybenzène comme étalon interne, résultat confirmé par au moins deux essais; [b] H(Me)$_2$NPhBArF$_{20}$: N,N-Diméthylanilinium tétra(pentafluorophényl)borate ; [c] Ph$_3$CBArF$_{20}$: trityltétra(pentafluorophényl)borate = tritylBArF$_{20}$.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

En revanche, en utilisant le tritylBArF$_{20}$, nous observons une modification importante de la sélectivité qui s'oriente en faveur de l'éther **5a** malgré la présence du TMB (entrée 3). Ceci est probablement lié au fort caractère électrophile du cation trityl qui peut activer directement l'ester. De plus, le tritylBArF$_{20}$ n'active pas le précatalyseur par déchloration directe comme dans le cas NaBArF$_{24}$. En effet, il résulte des calculs DFT menés par l'équipe du Dr. J.-P. Djukic de l'Université de Strasbourg, que le cation tritylium réagit avec deux molécules de triéthylsilane pour former un silylium stabilisé et libérer du triphénylméthane. Le silylium déchlore ensuite le précatalyseur formant l'espèce catalytique cationique active (Schéma 9).

<u>Conversion du silane en silylium stabilisé :</u>

$$2\ Et_3SiH + Ph_3C^{\oplus} \longrightarrow Ph_3CH + [Et_3Si\text{-}H\text{-}SiEt_3]^{\oplus}$$

$\Delta G(298) = -9$ kcal.mol-1

<u>Déchloration du précatalyseur 1 :</u>

$$\mathbf{1} + [Et_3Si\text{-}H\text{-}SiEt_3]^{\oplus} \longrightarrow Et_3SiH + Et_3SiCl$$

$\Delta G(298) = -31$ kcal.mol-1

<u>Equation générale :</u>

$$\mathbf{1} + 2\ Et_3SiH + (Ph_3)CBArF_{20} \longrightarrow [\mathbf{1}^{\oplus}\ {}^{\ominus}BArF_{20}] + Et_3SiH + Et_3SiCl + Ph_3CH$$

Schéma 9. Activation du précatalyseur avec le TritylBarF$_{20}$.

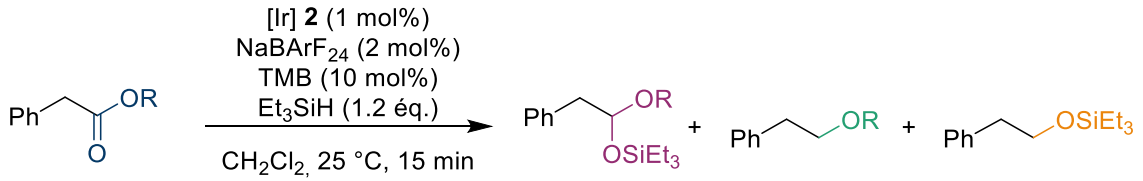
© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

f) Variation du groupement R du substrat

L'effet inducteur donneur du groupement R porté par le 2-phényle acétate semble avoir un rôle très important sur la sélectivité et la conversion (Tableau 6). Nous remarquons en effet une diminution importante de la conversion accompagnée d'une modification de la sélectivité lors de l'hydrosilylation du 2-phénylacétate de méthyle **3b**. Une conversion de 53% et une sélectivité de 70% en éther d'alkyle **5b** sont obtenues. En revanche, avec un groupement isopropyle qui est plus donneur par effet inductif, la sélectivité totale en acétal mixte **4c** est maintenue pour le substrat **3c** (entrée 3).

Tableau 6. Influence du groupe R du 2-phényle acétate sur la conversion et sélectivité de la réaction.



3a-c 1 éq. **4a-c** **5a-c** **6a-c**

Entrée	Ester	R	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%)		
				4a	5a	6a
1	3a	Et	100	100	-	-
2	3b	Me	53	30	70	trace
3	3c	*i*-Pr	100	100	-	-

[a] Déterminée par spectroscopie RMN ^{1}H avec 0,9 éq. de 1,3,5-triméthoxybenzène comme étalon interne, résultat confirmé par au moins deux essais.

Les substrats esters d'éthyle et d'isopropyle seront privilégiés pour la synthèse des aldéhydes dans la suite de cette étude.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

II. Hydrosilylation des esters en aldéhydes

1) Variation du substrat

Nous avons appliqué le système catalytique optimisé pour étudier la réduction des esters sélectionnés. Le temps de réaction a été porté à 30 minutes car certains esters nécessitaient une durée plus longue pour être convertis totalement en acétals. Les réactions d'hydrosilylation sont suivies d'une hydrolyse catalysée par $NaBArF_{24}$ et nécessitant l'ajout d'eau dans le milieu réactionnel afin de former les aldéhydes visés (Figure 3). Lorsque les produits formés sont volatils, ils sont transformés en hydrazone par réaction avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) (*cf* : Chap. I, Part A, II,2). L'hydrosilylation des esters de l'acide 2-phényle acétique **3a-c** portant respectivement les groupements méthyle, éthyle et isopropyle a déjà été décrite ci-dessus. Le 2-phénylacétaldéhyde obtenu est volatil et a été isolé sous forme d'hydrazone avec un rendement de 99%. Le 2-phénylpropanoate d'éthyle **3d** est converti de façon quantitative mais l'aldéhyde résultant **7d** étant aussi volatil, il doit être isolé sous forme d'une hydrazone avec un rendement de 64%.

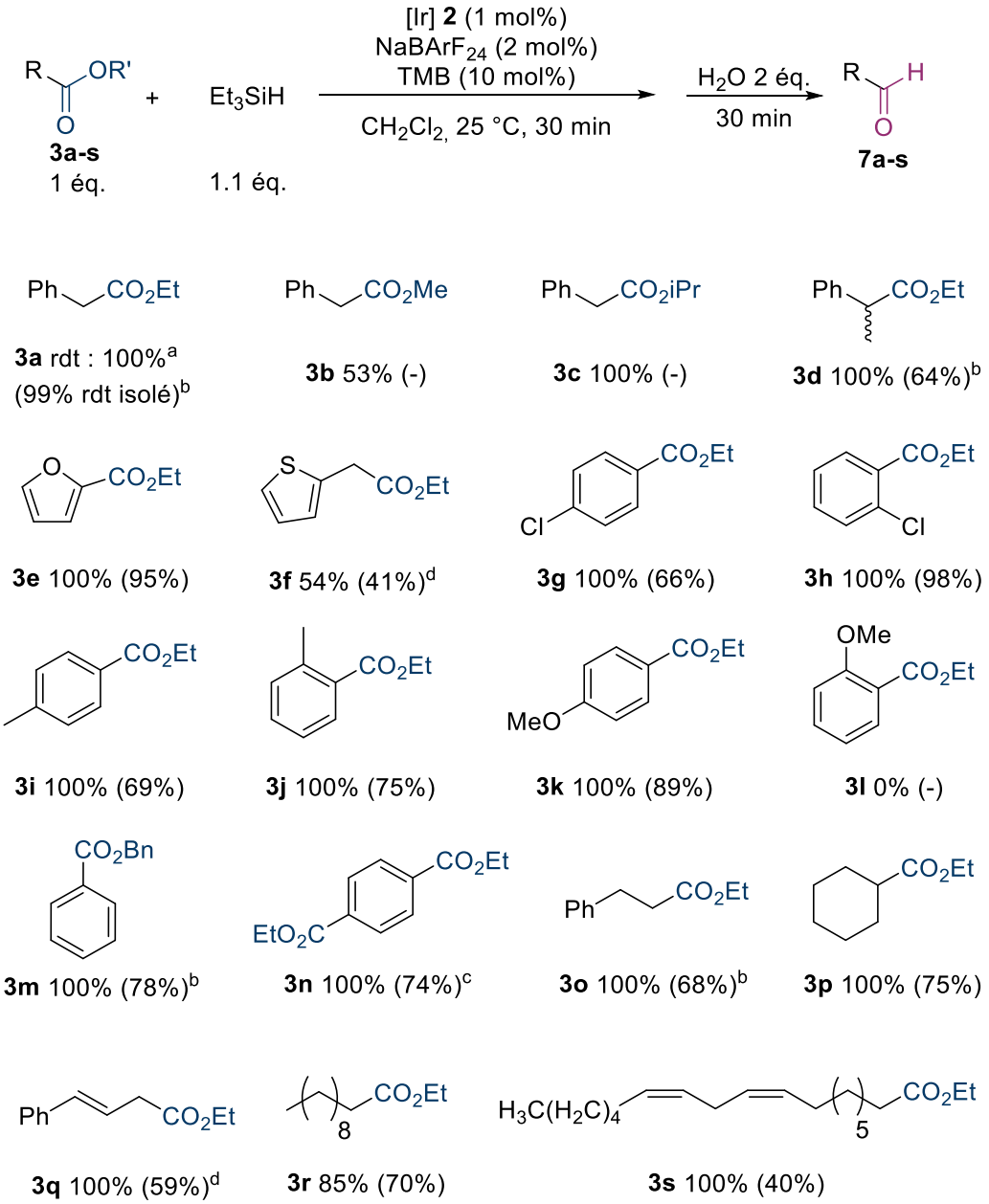
Le substrat furanique **3e** est transformé totalement en aldéhyde **7e** avec un très bon rendement de 95% pour les 2 étapes. Le 2-(thiophen-2-yl)acétate d'éthyle **3f** réagit avec une conversion de 54% mais seul l'acétal intermédiaire a été isolé avec un rendement de 41% après hydrolyse. Puisque le protocole d'hydrolyse n'est pas applicable pour ce substrat, d'autres conditions ont été testées. L'acétal mixte isolé a été placé en présence de 13 équivalents d'acide chlorhydrique (2M dans Et_2O) sans qu'aucune hydrolyse ne se produise. Des conditions basiques ont ensuite été appliquées (13 équivalents de soude 2M dans le THF) sans plus de succès.

L'hydrosilylation des dérivés du benzoate d'éthyle substitués en ortho ou para par des groupements chloro attracteurs **3g-h** et méthyle donneurs **3i-j** permettent, après hydrolyse, d'accéder aux aldéhydes **7g-h** et **7i-j** correspondants avec des bons rendements. Notons que le benzoate d'éthyle **3k** substitué en *para* par un groupe méthoxy est réduit quantitativement alors que son isomère **3l** substitué en *ortho* ne réagit pas dans les conditions appliquées. Une chélation du substrat sur le centre métallique n'est pas à exclure dans ce cas et pourrait expliquer la non transformation de ce substrat.

L'hydrosilylation du benzoate de benzyle **3m** permet d'accéder au benzaldéhyde avec un rendement de 78% isolé après réaction avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine pour former l'hydrazone correspondante.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Afin de réduire le diester **3n** en dialdéhyde **7n,** les quantités de silane puis d'eau impliquées dans les deux étapes de la synthèse ont été doublées, ce qui nous permet d'obtenir une conversion totale du substrat et d'isoler l'aldéhyde **7n** avec un rendement de 74%. Les esters aliphatiques linéaires et cycliques **3o-s** sont tous réduits en acétals mixtes avec des conversions élevées et les aldéhydes correspondants sont isolés avec de bons rendements. Toutefois, il est à noter que dans le cas de l'ester **3q** seul l'acétal intermédiaire a été isolé.



[a] conversion mesurée par RMN ^{1}H avec 1 éq. de 1,3,5-triméthoxybenzène comme étalon interne. (rendement isolé) ; [b] isolé sous forme d'adduit avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) ; [c] 2.2 eq. Et_3SiH utilisé et hydrolyse de l'acétal avec 4 eq. H_2O ; [d] acétal isolé : pas d'hydrolyse observée avec HCl (1M) ou NaOH (2M) dans le THF.

Figure 4. Synthèse des aldéhydes.

© 2018 Tous droits réservés.

2) Caractérisation des aldéhydes volatils

Comme mentionné ci-dessus, les aldéhydes volatils résultant de l'hydrosilylation puis hydrolyse de certains esters sont isolés sous forme d'hydrazones par réaction avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine. D'un point de vue expérimental, le brut réactionnel est d'abord filtré sur $MgSO_4$, puis le filtrat obtenu est dilué avec de l'éthanol. Le réactif de Brady qui est une solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine, d'eau, d'éthanol et d'acide sulfurique concentré est ensuite additionné. Après 30 minutes sous agitation vigoureuse,[12] le précipité orange formé est filtré puis séché. Cette dérivatisation permet de caractériser les aldéhydes et par extension de déterminer leurs rendements de formation. (Schéma 10). Dans une première étape, l'addition nucléophile de l'hydrazine sur la fonction carbonyle permet la formation d'une liaison C-N. Après un réarrangement prototropique, l'élimination d'une molécule d'eau suivie de celle d'un proton permet la formation d'une double liaison C=N et donc de l'hydrazone correspondante.

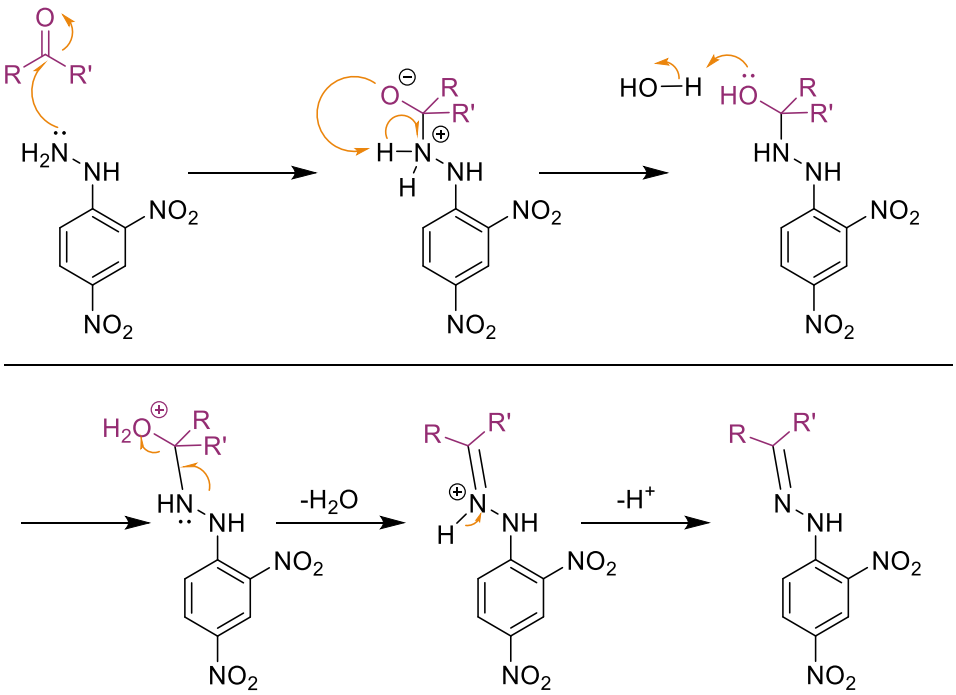


Schéma 10. Mécanisme de la condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH).

[12] a) M. Behforouz, J. L. Bolan, M. S. Flynt, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1186-1189; b) C. Cheng, M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9422-9424.

© 2018 Tous droits réservés.

III. Etude du mécanisme de la réaction d'hydrosilylation sélective des esters

1) Proposition mécanistique

Nous nous sommes intéressés au mécanisme de cette réaction permettant de former sélectivement des acétals mixtes par hydrosilylation d'esters en présence de TMB. Afin de différencier les deux cycles catalytiques donnant accès respectivement aux éthers et aux acétals mixtes (précurseurs des aldéhydes), une hypothèse mécanistique est présentée Schéma 11. En première étape, nous proposons la déhalogénation du complexe d'iridium **2** par réaction avec $NaBArF_{24}$ pour former l'espèce active cationique d'iridium **8**.[13] L'anion non-coordinant $BArF_{24}$ permet de disposer d'un complexe iridium ractif qui active le triéthylsilane par formation d'un adduit cationique silane-iridium **9**.[14] Ce dernier implique des interactions de type donneur-accepteur entre l'iridium, l'atome hydrogène et l'atome de silicium[15] et aboutit à la formation d'un complexe hydrure d'iridium **2'** [16] et d'un cation triéthylsilylium.[17] Ce cation silylium peut activer le carbonyle de l'ester **3** et générer un intermédiaire siloxonium en équilibre avec l'intermédiaire silyloxy-carbonium stabilisé par le groupement électro donneur R' de l'ester. Sa réaction avec l'hydrure d'iridium **2'** fournit l'acétal mixte **4** et régénère l'espèce active cationique **8**. Il est à noter que chacun des intermédiaires cationiques générés voit sa réactivité augmentée par le fait d'être associé à un anion non-coordinant comme le $BArF_{24}$.

[13] Y. Corre, W. Iali, M. Hamdaoui, X. Trivelli, J.-P. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1452–1458.

[14] a) M. Hamdaoui, M. Ney, V. Sarda, L. Karmazin, C. Bailly, N. Sieffert, S. Dohm, A. Hansen, S. Grimme, J.-P. Djukic, *Organometallics* **2016**, *35*, 2207–2223; b) M. Iglesias, F. J. Fernández-Alvarez, L. A. Oro, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2486-2489; b) T. T. Metsänen, P. Hrobárik, H. F. T. Klare, M. Kaupp, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6912-6915; c) W. Wang, P. Gu, Y. Wang, H. Wei, *Organometallics* **2014**, *33*, 847-857; d) M. Iglesias, P. J. Sanz-Miguel, V. Polo, F. J. Fernández-Alvarez, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17559-17566; e) J. Yang, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17509-17518.

[15] a) T. Komuro, K. Furuyama, T. Kitano, H. Tobita, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 686-694; b) L. P. Szajek, J. R. Shapley, *Organometallics* **1994**, *13*, 1395-1403.

[16] a) W. Iali, F. La Paglia, X.-F. Le Goff, D. Sredojevic, M. Pfeffer, J.-P. Djukic, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10310–10312; b) C. Scheeren, F. Maasarani, A. Hijazi, J.-P. Djukic, M. Pfeffer, S. D. Zaric, X.-F. LeGoff, L. Ricard, *Organometallics* **2007**, *26*, 3336–3345; c) Y. Hu, L. Li, A. P. Shaw, J. R. Norton, W. Sattler, Y. Rong, *Organometallics* **2012**, *31*, 5058−5064.

[17] a) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917-1918; b) S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478−7481.

© 2018 Tous droits réservés.

En l'absence de TMB, le mélange des deux éthers (alkyle **5** et silyle **6**) est obtenu majoritairement (Tableau 1, entrées 3 et 4). La réaction se déroule par association du silylium libre dans le milieu réactionnel avec la fonction $OSiEt_3$ ou OR' permettant la réduction de l'acétal mixte **4** soit en éther d'alkyle **5**, soit en éther de silyle **6** par réaction avec un deuxième équivalent de complexe iridium hydrure **2'**. L'enchaînement des deux étapes successives de réduction est corroboré par plusieurs faits expérimentaux. Tout d'abord, lorsqu'un grand excès de triéthylsilane est utilisé (3 éq.), le substrat **3a** est totalement converti avec formation majoritaire des deux éthers **5a** et **6a** (Tableau 1, entrée 3). Lorsque 1,2 équivalents de silane est mis en jeu la conversion n'est que de 48% (Tableau 1, entrée 4). Ainsi, pour une conversion totale d'une molécule d'ester **3a** en mélange d'éthers **5** et **6** deux équivalents de silane sont requis à minima.

En présence de TMB, l'hypothèse retenue est le piégeage du cation triéthylsilylium libéré lors de la formation d'un deuxième équivalent du complexe iridium hydrure **2'**. Cela pourrait se produire en suivant la première étape d'une substitution électrophile aromatique générant un intermédiaire de type Si-C arénium également appelé intermédiaire de type Wheland (Figure 5).[18] La deuxième étape de la substitution électrophile aromatique ne se produirait pas car le produit TMB silylé attendu n'est pas observé dans les conditions de réactions appliquées. Le piégeage du cation triéthylsilylium inhiberait totalement la réduction de l'acétal mixte par absence d'activation de ce dernier. Le TMB étant utilisé en quantité catalytique, il semble aussi très probable que le cation triéthylsilylium piégé soit rapidement relargué en réaction afin d'activer la fonction carbonyle d'une nouvelle molécule d'ester, cette étape étant selon toute vraisemblance thermodynamiquement favorisée par rapport à l'activation de l'acétal mixte. Ainsi, du fait de paramètres thermodynamiques et cinétiques favorables, l'acétal **4** s'accumulerait ainsi dans le milieu catalytique et serait le produit unique de cette transformation en présence d'une quantité catalytique de TMB. Enfin, l'étape d'hydrolyse finale de l'acétal **4** décrite précédemment fournirait l'aldéhyde désiré.

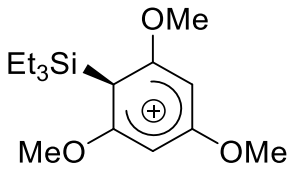


Figure 5. Intermédiaire de type arénium ou Wheland à base de TMB.

[18] a) C. Scheeren, F. Maasarani, A. Hijazi, J.-P. Djukic, M. Pfeffer, S. D. Zaric, X.-F. LeGoff, L. Ricard, *Organometallics* **2007**, *26*, 3336–3345; b) Y. Hu, L. Li, A. P. Shaw, J. R. Norton, W. Sattler, Y. Rong, *Organometallics* **2012**, *31*, 5058−5064.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

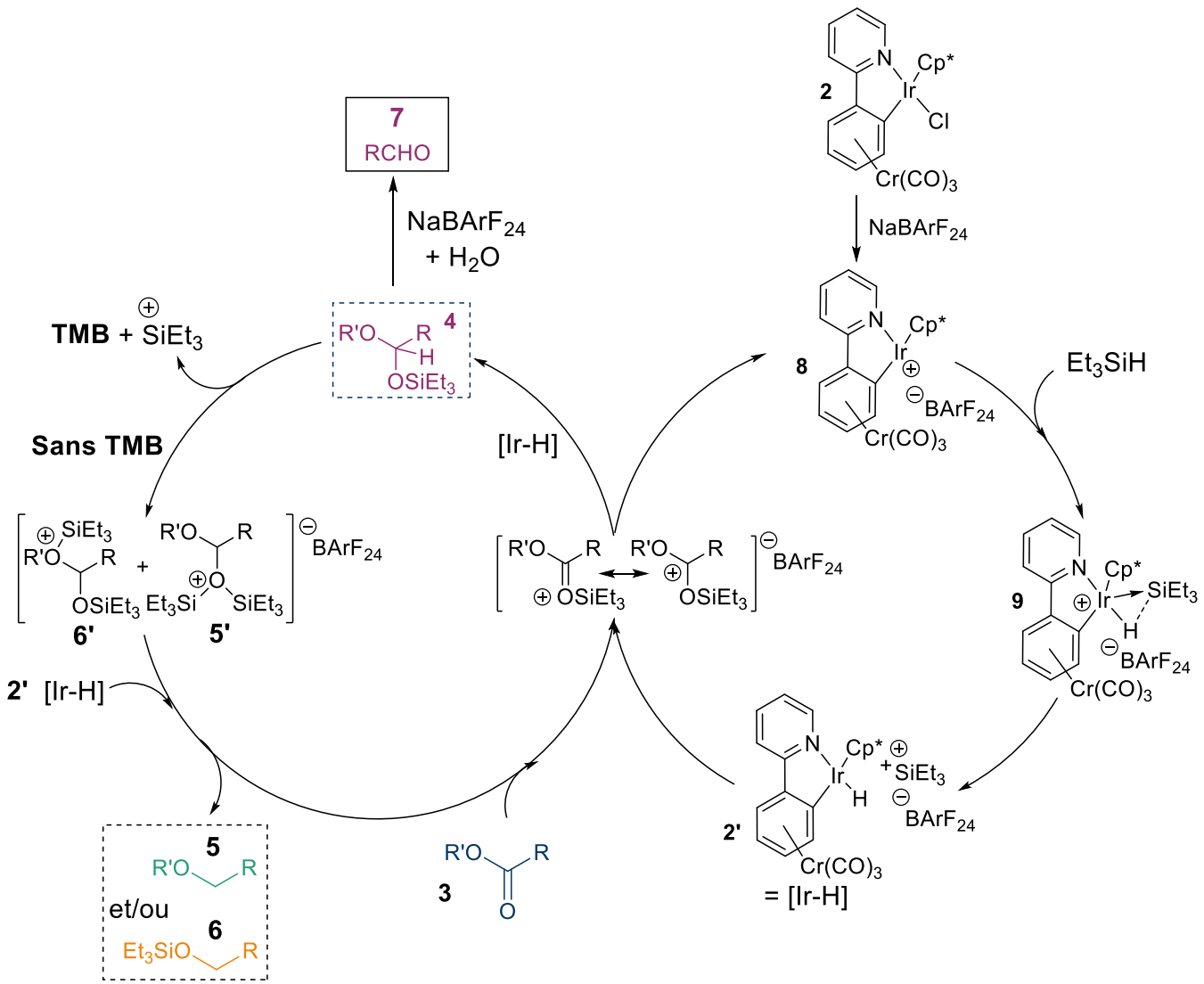


Schéma 11. Proposition d'un mécanisme pour l'hydrosilylation des esters en aldéhydes ou en éthers de silyles et d'alkyles.

2) Approche théorique

Dans un contexte de collaboration, des calculs DFT ont été menés par le Dr. Jean-Pierre Djukic (Université de Strasbourg) afin d'étudier le mécanisme de réaction proposé et de comprendre le rôle du 1,3,5-triméthoxybenzène. Pour cette étude, les aspects cinétiques liés au transfert du cation silylium Et_3Si^+ n'ont pas été pris en compte et nous avons centré l'étude théorique exclusivement sur les interactions possibles entre le cation Et_3Si^+ et l'additif TMB ainsi qu'avec les autres molécules organiques présentes dans le milieu catalytique.

a) Stabilisation potentielle de l'intermédiaire siloxonium

L'interaction de l'ester activé par le silylium (siloxonium), avec l'additif TMB a été considérée en faisant appel à une interaction π-cation. La formation d'une telle entité se révèle fortement défavorisée (Schéma 12). En effet, le calcul théorique COSMO (CH_2Cl_2) / DFT-D de l'enthalpie de Gibbs de la réaction d'association du siloxonium et du TMB, en excluant l'anion $BArF_{24}$ donne une valeur endergonique d'environ +23 kcal.mol^{-1}. Ceci écarte la possibilité d'une interaction entre l'intermédiaire carbocationique avec l'additif TMB.

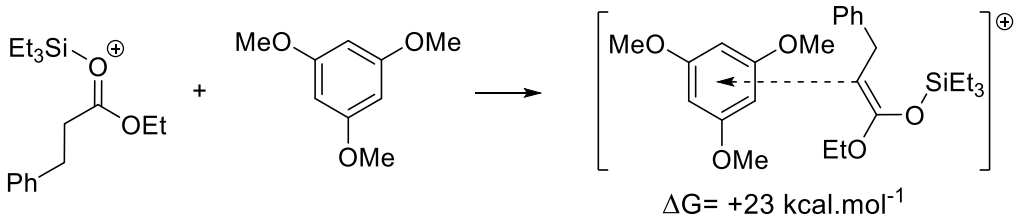


Schéma 12. Enthalpie de Gibbs d'un intermédiaire résultant d'une interaction π-cation.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

b) Intermédiaire de type Wheland

Les calculs théoriques réalisés montrent que le cation silylium présente une affinité pour le 1,3,5-triméthoxybenzène. En effet, l'enthalpie de Gibbs de la formation d'un intermédiaire arénium Si-C de type Wheland est de -24 kcal.mol^{-1}. En revanche, la formation d'une liaison entre un oxygène du TMB et le silylium est moins favorable de 6 kcal.mol^{-1} (Schéma 13 et Figure 6).

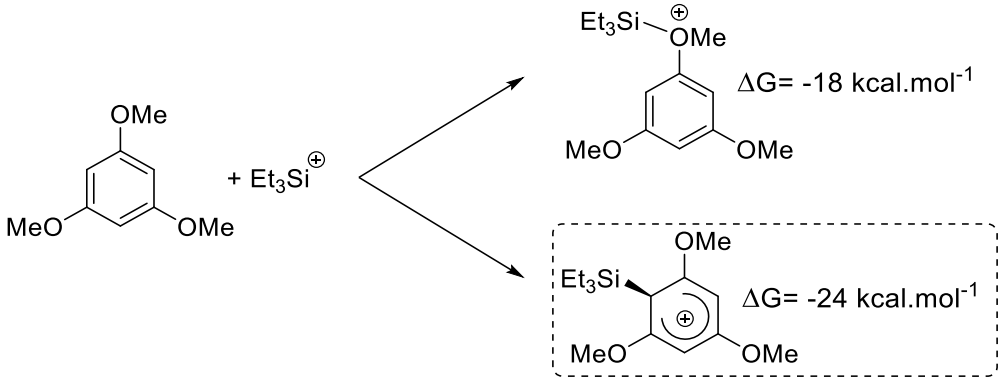


Schéma 13. Interactions possibles silylium/TMB.

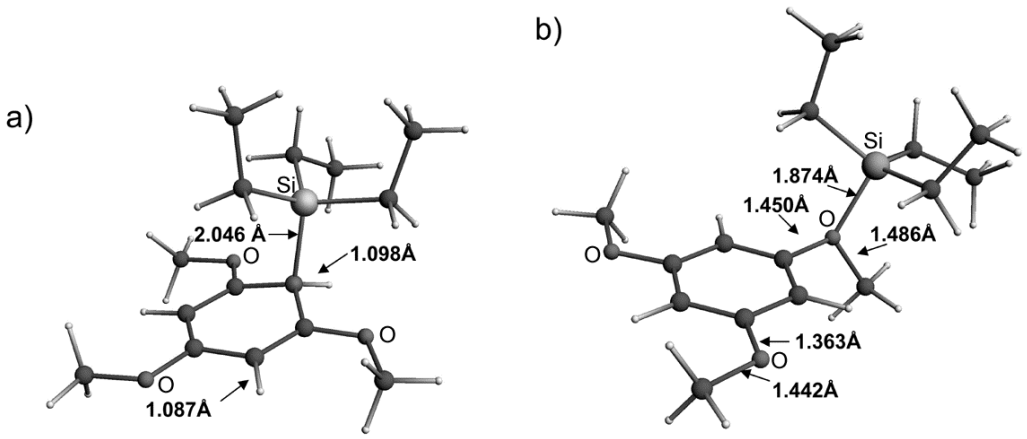


Figure 6. a) Modèle de l'intermédiaire de Wheland ; b) Modèle de l'intermédiaire TMB/siloxonium.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

c) Interaction du cation silylium avec le substrat ester.

Thermodynamiquement, l'interaction du cation silylium avec l'atome d'oxygène du carbonyle est grandement favorisée par rapport aux autres interactions possibles. D'après les calculs théoriques réalisés, un arénium silylé est moins favorisé (-24 kcal.mol^{-1}) qu'un intermédiaire issu d'une association silylium/C=O de l'ester (-40 kcal.mol^{-1}). Toutefois, les calculs montrent aussi des stabilités proches si l'on compare une association du silylium à la fonction OEt de l'ester à celle du silylium au TMB. De ce fait, il est peu probable que le TMB entre en compétition avec le substrat pour ce qui est d'une interaction avec le silylium lors de la première étape donnant accès aux acétals mixtes (Schéma 14).

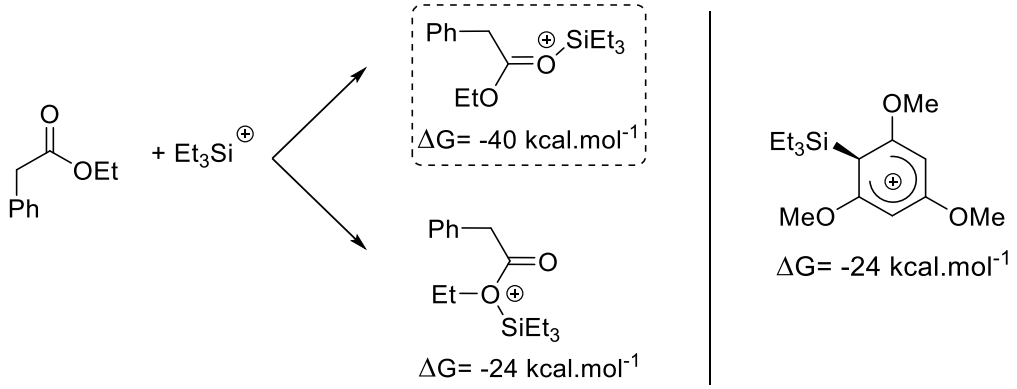


Schéma 14. Composés résultant de l'interaction silylium avec le substrat ester et le TMB.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

d) Réactivités comparées du cation silylium vis-à-vis de l'acétal et du TMB

Les calculs montrent que l'affinité du cation silylium pour l'acétal et celle pour le 1,3,5-triméthoxybenzène sont très proches. Ce qui pourrait expliquer la sélectivité observée en présence de TMB (Schéma 15). En effet, bien que les aspects cinétiques du transfert de cation silylium n'aient pas été étudiés, la réaction du triéthylsilylium avec le 1,3,5-triméthoxybenzène serait plus rapide et permettrait une diminution de sa concentration dans le milieu catalytique le rendant moins disponible pour activer les acétals. L'intermédiaire de Wheland pourrait alors relarguer le cation silylium dans un processus équilibré le rendant disponible pour activer une nouvelle molécule de substrat ester. Afin que cet équilibre de formation de l'intermédiaire de Wheland soit optimal, la présence d'au moins 10 mol% de TMB est requise pour obtenir une sélectivité maximale en formation des acétals précurseurs des aldéhydes (Tableau 1, entrées 5 à 10).

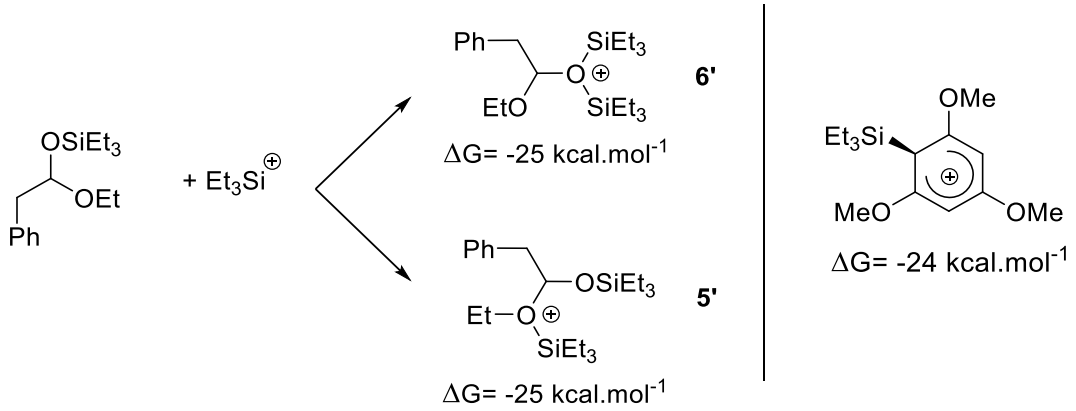


Schéma 15. Composés résultants de l'interaction du silylium avec l'acétal mixte et le TMB.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

e) Cas des additifs 1,3 et 1,4-diméthoxybenzène

L'affinité du triéthylsilylium pour les deux isomères 1,3 et 1,4 du diméthoxybenzène est associée à la formation préférentielle d'une liaison Si-O. En effet, la formation des intermédiaires de Wheland est ici défavorisée d'environ 7 et 10 kcal.mol^{-1}. En comparaison, l'affinité des deux isomères du diméthoxybenzène pour le silylium est globalement inférieure de 3 à 5 kcal.mol^{-1} par rapport à ce qui a été calculé en présence de TMB (Schéma 16).

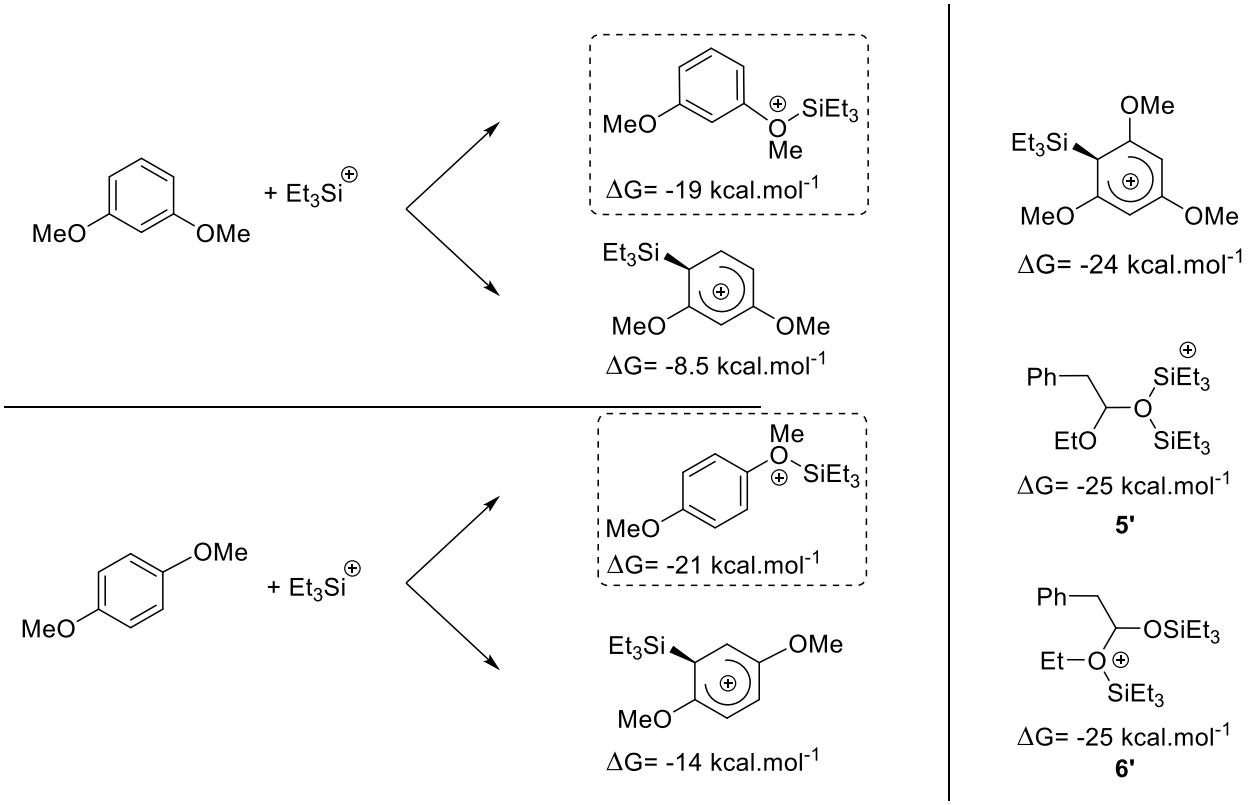


Schéma 16. Affinité du cation silylium avec les isomères du diméthoxybenzène.

Nous pouvons noter également que l'affinité du silylium est plus grande pour les acétals **5'** et **6'** que pour les isomères du diméthoxybenzène, ce qui peut expliquer pourquoi ces additifs n'ont aucun effet notable sur la sélectivité de la réaction et qu'un mélange de produit est obtenu (*cf.* Tableau 2, entrées 4-5).

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

3) Essais de cristallisation de l'adduit triéthylsilylium/TMB

Nous avons mené plusieurs expériences dans le but de cristalliser l'adduit formé à partir de 1,3,5-triméthoxybenzène et du cation silylium. La diffusion lente de *n*-hexane dans une solution de CH_2Cl_2 contenant un mélange de 1,3,5-triméthoxybenzène et de triflate de triméthylsilyle n'a pas permis d'obtenir de cristaux (Schéma 17, a). Sur la base d'expériences décrites par Lambert et al.,[19] la diffusion lente de *n*-hexane dans une solution de THF contenant un mélange de 1,3,5-triméthoxybenzène, triéthylsilane et de tritylBArF$_{20}$ n'a pas non plus permis la formation des cristaux visés (Schéma 17, b).

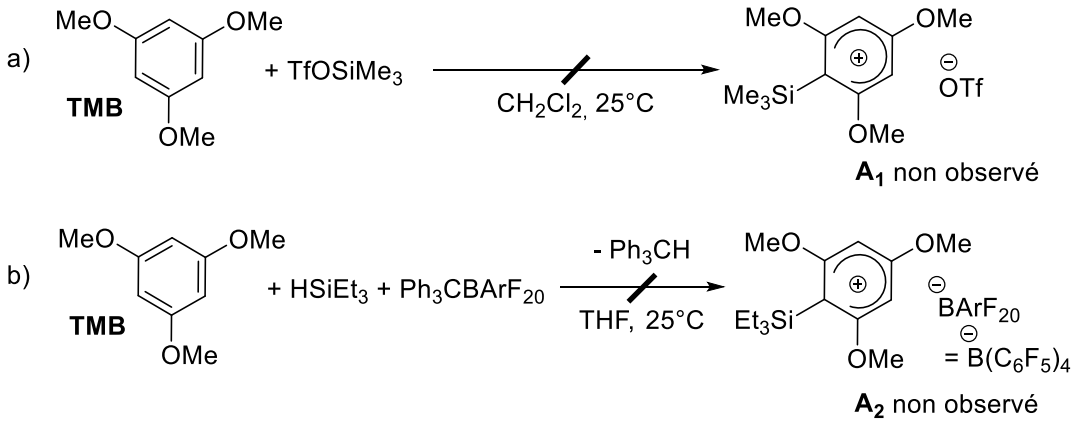


Schéma 17. Premières tentatives pour cristalliser les composés A_1 et A_2.

En revanche, la diffusion lente de *n*-hexane dans une solution de dichlorométhane du même mélange réactionnel a conduit à la formation de deux types de cristaux. La détermination de la structure radiocristallographique du monocristal prélevé parmi les cristaux majoritaires a permis d'identifier l'arénium **C**. Ce composé résulte vraisemblablement de la protonation du 1,3,5-triméthoxybenzène par le superacide **B** généré par réaction du dichlorométhane avec le cation triphénylméthyle (Schéma 18, Figure 7).[20]

[19] a) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917-1918; b) S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478−7481.

[20] a) A. J. Kresge, Y. Chiang, L. E. Hakka, *J. Am, Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6177-6173; b) G. A. Olah, Y. K. Mo, *J. Am, Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5341-5349; c) G. A. Olah, R. J. Spear, G. Messina, P. W. Westerman, *J. Am, Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4051-4055; d) N. Mathivanan, F. Cozens, R. A. McClelland, S. Steeden, *J. Am. Chem. Soc.,* **1992**, *114*, 2203-2210.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

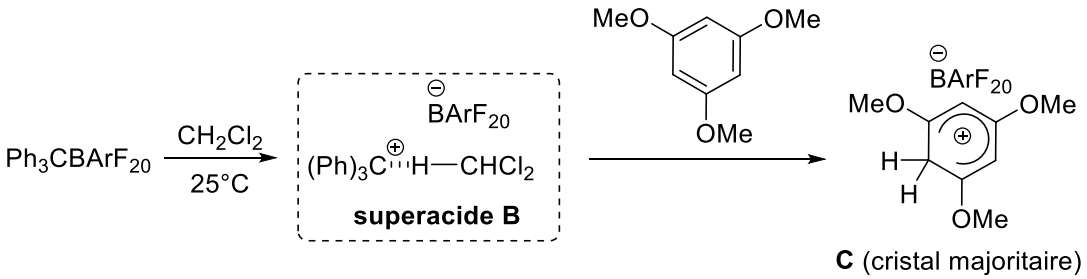


Schéma 18. Synthèse du composé C.

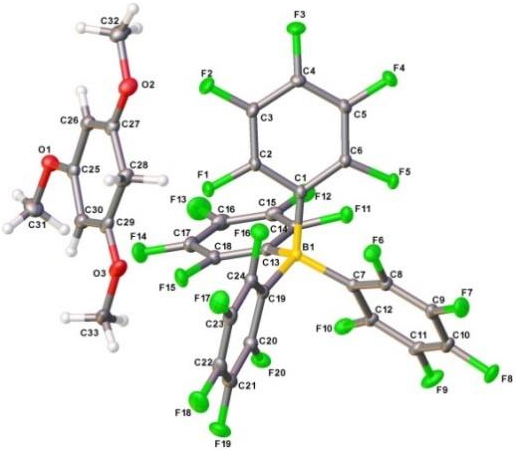


Figure 7. Vue ORTEP du composé C.

La structure radiocristallographique des cristaux minoritaires correspond à l'arénium diméthylé **J** (Figure 8).

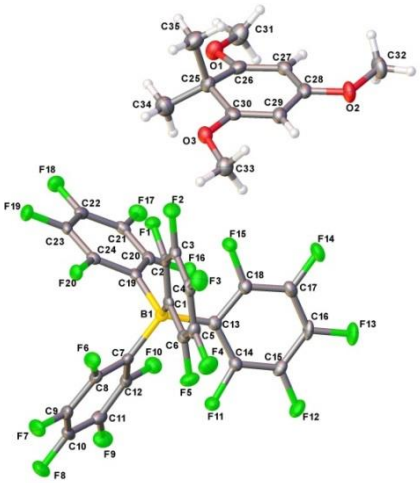


Figure 8. Vue ORTEP du composé J.

© 2018 Tous droits réservés.

Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer la formation du composé arénium diméthylé **J**. Brookhart a décrit le clivage d'éthers d'alkyle catalysé en présence de triéthylsilane et de trityBArF$_{20}$ impliquant un intermédiaire cationique silylium (Schéma 19).[21]

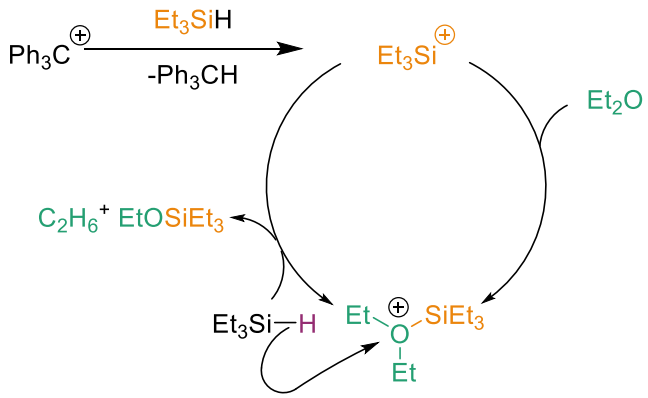


Schéma 19. Clivage d'éthers d'alkyle catalysé en présence de triéthylsilane et de trityBArF$_{20}$.

Si nous faisons intervenir un tel clivage assisté par un cation silylium d'une des fonctions OMe du TMB, nous pouvons proposer un premier mécanisme pour la formation de **J**. Le triéthylsilylium **D**, généré par réaction du triéthylsilane avec un cation tritylium via l'intermédiaire **C**, réagirait avec le TMB et libèrerait un cation méthylium **G** par clivage de l'éther OMe. Ce cation méthylium réagirait avec le TMB pour aboutir au produit d'une substitution électrophile aromatique **I**. La réaction de ce dernier avec un second cation méthylium fournirait l'arénium stable **J** (Schéma 20).

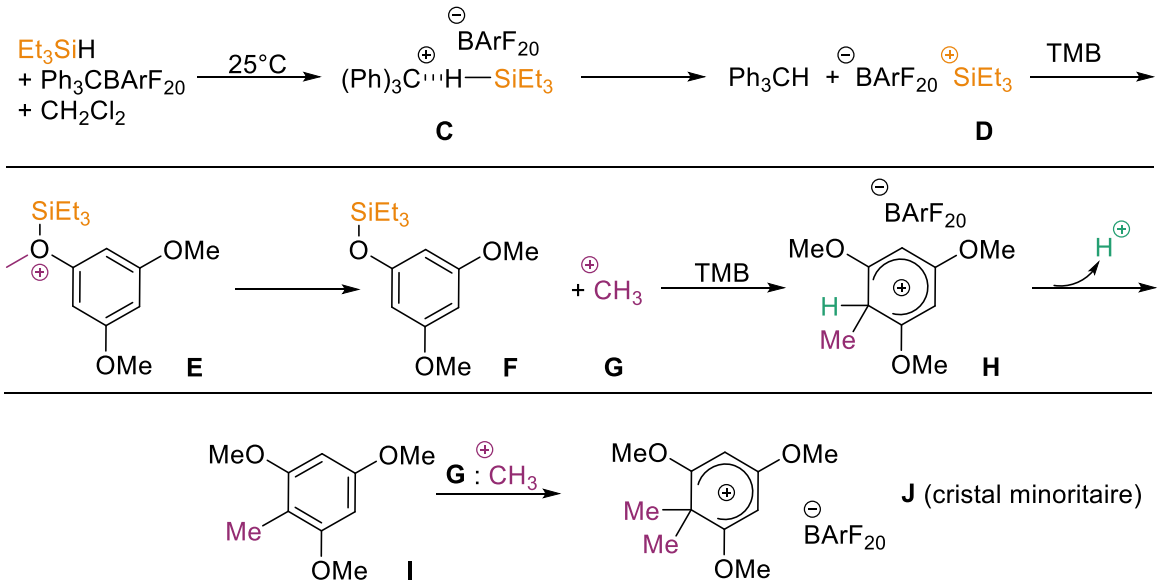


Schéma 20. Schéma de synthèse hypothétique de J impliquant le clivage d'un éther.

[21] J. Yang, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am, Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17509-17518.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Une seconde proposition de formation de **J** repose sur la participation d'un carbénoïde. En effet, le dichlorométhane, solvant utilisé pour les tentatives de cristallisations que nous avons menées, peut être utilisé comme source de carbénoïde pour la cyclopropanation et d'autres réactions apparentées.[22] En mettant à contribution une espèce carbénoïde obtenue par réaction entre deux cations tritylium et le dichlorométhane, on obtiendrait une espèce carbénoïde électrophile **L**. La réaction de cette dernière avec le TMB formerait une espèce dicationique **M** qui réagirait avec le triéthylsilane pour conduire à l'arénium **H**. Après réaromatisation, le composé **I** formé réagirait de nouveau avec un carbénoïde puis avec un équivalent de silane pour obtenir le composé arénium **J** caractérisé à l'état solide (Schéma 21).

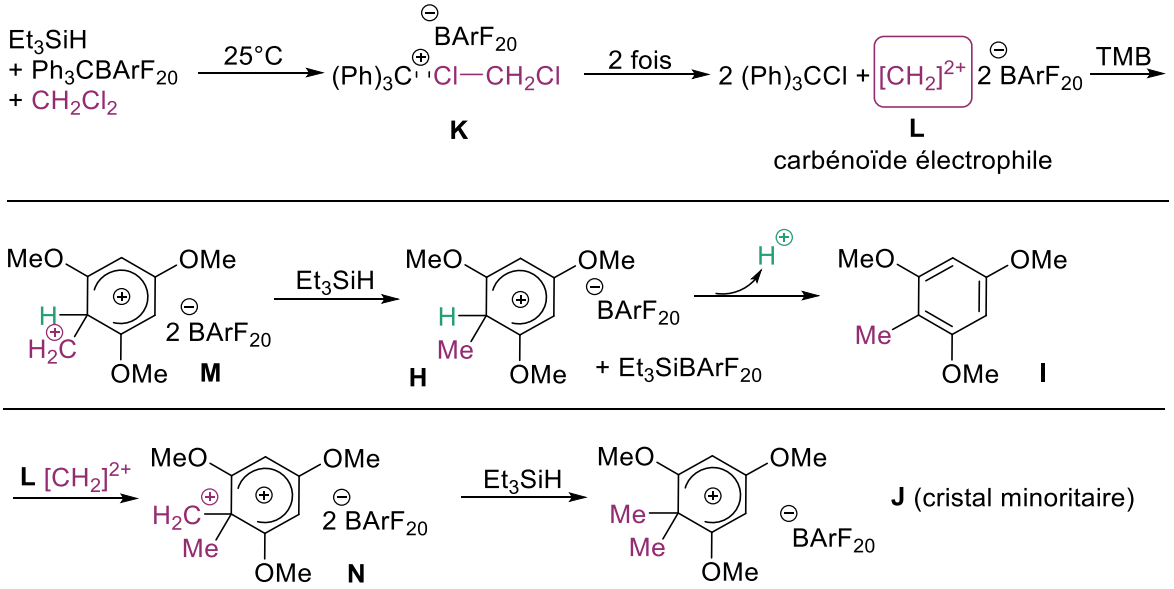


Schéma 21. 2ème hypothèse pour la synthèse du composé J.

[22] a) C.-C. Tsai, I.-L. Hsieh, T.-T. Cheng, P.-K. Tsai, K.-W. Lin, T.-H. Yan, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2261-2263; b) K.-W. Lin, S. Yan, I.-L. Hsieh, T.-H. Yan, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2265-2267; c) X. Xiang, Q. Shen, J. Wang, Z. Zhu, W. Huang and X. Zhou, *Organometallics* **2008**, *27*, 1959–1962; d) R. Pattacini, S. Jiez, P. Braunstein, *Chem. Commun.* **2009**, 890–892.

© 2018 Tous droits réservés.

Conclusion

Dans cette première partie, nous avons démontré que les métallacycles iridium(III) cationiques constituent des catalyseurs performants pour l'hydrosilylation des esters. L'utilisation de $NaBArF_{24}$ se révèle être d'une double utilité, pour l'activation du pré-catalyseur comme agent de déhalogénation et pour l'étape d'hydrolyse comme catalyseur pour générer un acide de Brønsted à partir d'eau.

L'hydrosilylation sélective des esters en acétals silylés a pu être réalisée via l'action du 1,3,5-triméthoxybenzène comme modulateur de sélectivité. L'hypothèse d'un intermédiaire de type Wheland/arénium résultant du piégeage par le TMB du cation silylium a été évoquée et confortée par les calculs DFT. Ainsi, la formation des éthers silylés et alkyles par une deuxième étape d'hydrosilylation est ici empêchée.

Les systèmes catalytiques à base de métallacycles iridium(III) **1** et **2** s'avèrent efficaces pour l'hydrosilylation des esters. Nous allons donc étudier la réduction des acides carboxyliques, des substrats réputés plus difficiles dans la seconde partie du chapitre I.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Partie B : Hydrosilylation des acides carboxyliques

Introduction

Puisque les systèmes catalytiques à base de métallacycles iridium(III) **1** et **2** associés au $NaBArF_{24}$ se sont avérés efficaces pour l'hydrosilylation des esters, nous avons aussi étudié la réduction des acides carboxyliques avec ces catalyseurs. Comme l'échelle de réactivité en fait mention, les acides carboxyliques sont plus difficiles à réduire que les esters (Figure 9).[23]

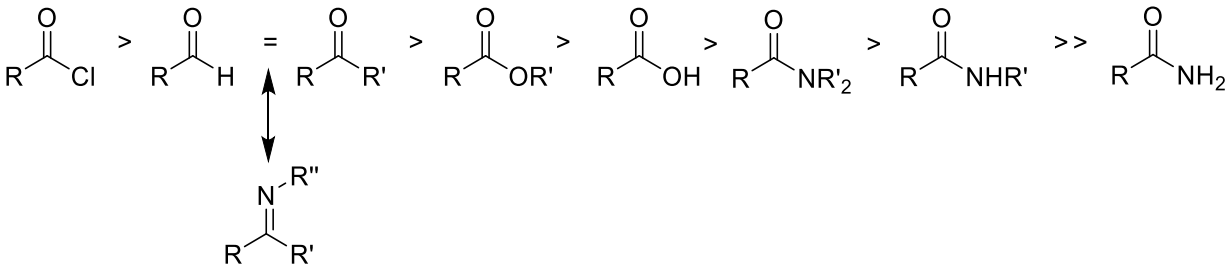


Figure 9. Echelle de réactivité de réduction des dérivés carbonylés.

[23] a) P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation in Organic syntheses*, Academic Press: **1979**; b) D. Addis, S. Das, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6004-6011.

© 2018 Tous droits réservés.

Quelques exemples d'hydrosilylation d'acides carboxyliques en aldéhydes[24] ou en alcools[25] ont été reportés. Le groupe de Darcel a développé deux catalyseurs de fer permettant l'accès aux aldéhydes et aux alcools.[26] On peut également citer les travaux de Ogiwara sur la chloration directe des acides carboxyliques via une réduction catalysée par le gallium(III) en présence d'un silane et de $CuCl_2$. Pendant cette chloration réductrice, l'espèce $CuCl_2$ est utilisée comme une source de chlorure (Schéma 22).[27]

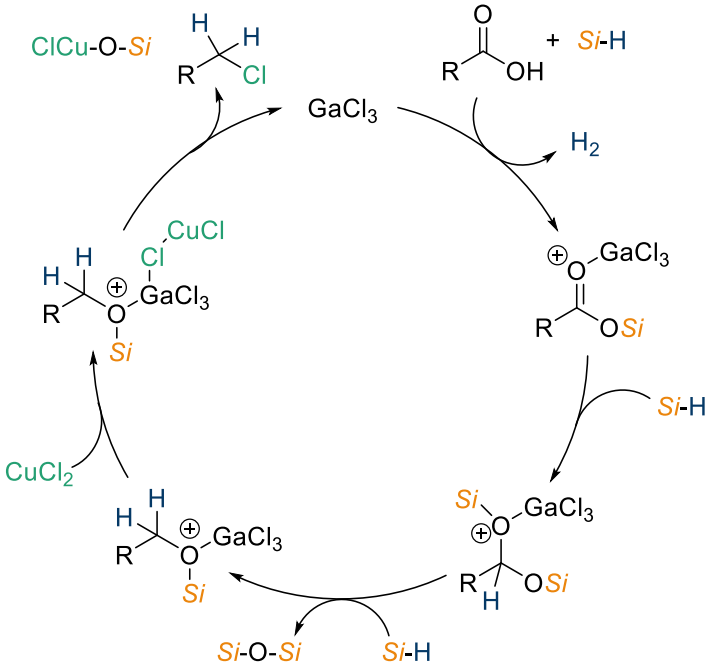


Schéma 22. Chloration directe des acides carboxyliques via une réduction catalysée par le gallium(III).

[24] a) D. Bezier, S. Park, M. Brookhart, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 496-499 ; b) J. Zheng, S. Chevance, C. Darcel, J.-B. Sortais, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10010-10012; c) K. Miyamoto, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 229-231; d) T. Fujihara, C. Cong, J. Terao, Y. Tsuji, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3420-3424.

[25] T. V. Q. Nguyen, W.-J. Yoo, S. Kobayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 452-458 ; b) N. Sakai, K. Kawana, R. Ikeda, Y. Nakaike, T. Konakahara, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3178-3183.

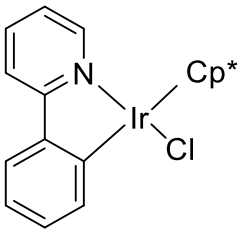
[26] L. C. Misal Castro, Hao Li, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10514-10516.

[27] N. Sakai, T. Nakajima, S. Yoneda, T. Konakahara, Y. Ogiwara, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10619-10623.

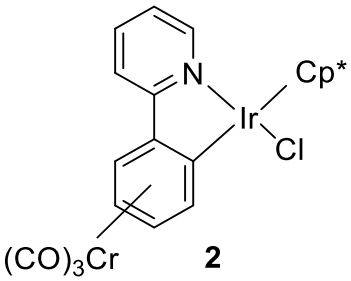
© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

I. Développement catalytique

Les deux iridacycles **1** et **2** ont été appliqués en catalyse d'hydrosilylation des acides carboxyliques. Nous allons d'abord décrire l'étude relative au catalyseur issu du complexe d'iridium **2** dont le noyau phényle porte un fragment chrometricarbonyle.



1



2

1) Etude du système catalytique avec le pré-catalyseur 2

Les acides carboxyliques ne peuvent pas être observés par chromatographie en phase gaz avec l'équipement du laboratoire car les colonnes disponibles ne permettent pas leurs analyses. Nous avons donc suivi la réaction par analyse RMN ^{1}H de prélèvements et avons remarqué qu'une simple filtration sur gel de silice suffisait à hydrolyser les acétals qui se formaient. C'est pourquoi des rapports en alcool et aldéhyde sont présentés dans les tableaux suivants.

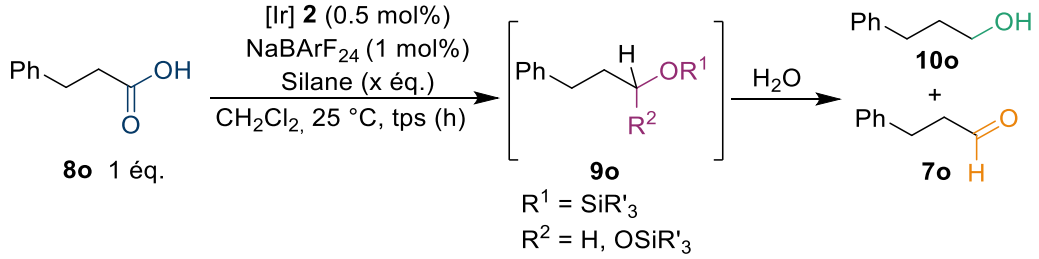
© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

a) Variation du silane

En appliquant les conditions réactionnelles optimisées pour la réduction des esters, les résultats acquis en faisant varier le silane sont donnés Tableau 7. Notons que deux silanes ont été privilégiés, le triéthylsilane et le TMDS. L'avancée des réactions est liée à la stœchiométrie en silane. En présence de deux équivalents de tétraméthyldisiloxane (TMDS), la conversion est totale en 5 heures alors qu'avec trois équivalents le substrat est consommé totalement en 2 heures (entrées 1-3). Pour ces trois premières entrées, la sélectivité est en faveur de l'alcool avec environ 80% d'alcool **10o** formé. Un léger chauffage du milieu réactionnel ne modifie pas de façon notable la sélectivité mais permet d'atteindre une conversion totale en présence de 2 équivalents de TMDS (entrée 4). L'utilisation du triéthylsilane conduit à des résultats différents. En effet, même en présence de 4 équivalents de silane par rapport au substrat, la conversion n'est que de 16% après 5 heures de réaction (entrée 5).

Tableau 7. Effet du silane sur la conversion et la sélectivité lors de l'hydrosilylation des acides carboxyliques.



Entrée	Silane (éq.)	Temps : 2h			Temps : 5h		
		Conv[a] (%)	7o	10o	Conv[a] (%)	7o	10o
1	TMDS (1)	24	14	86	40	17	83
2	TMDS (2)	53	21	79	100	20	80
3	TMDS (3)	98	31	69	100	17	83
4[b]	TMDS (2)	100	20	80	100	15	85
5	Et_3SiH (4)	13	100	0	16	79	21

[a] Déterminée par spectroscopie RMN ^{1}H, résultat confirmé par au moins deux essais ; [b] Température 40 °C.

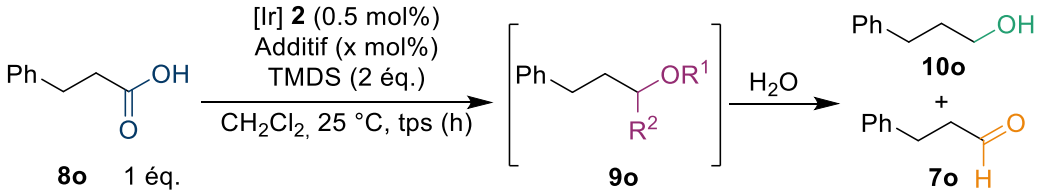
Pour la suite de l'étude, les réactions se dérouleront donc à 40°C avec l'utilisation de 2 équivalents de TMDS.

© 2018 Tous droits réservés.

b) Effet du sel de déhalogénation

Le Tableau 8 présente les résultats obtenus par l'étude de l'effet du sel de déhalogénation. L'utilisation d'un équivalent de $NaBArF_{24}$ par rapport au précatalyseur induit une diminution de la conversion (entrée 1). La mise en œuvre de 1.5 mol% de $NaBArF_{24}$ n'a pas d'effet notable sur la sélectivité qui reste proche des 80% en alcool **10o** (entrée 3). La réduction totale en alcool semble être favorisée par des temps de réaction longs. Ainsi, en 15h de réaction, l'alcool **10o** est obtenu avec une conversion totale de l'acide et une sélectivité de 90% (entrée 2, cf note). Enfin, l'utilisation de $TritylBArF_{20}$ mène à une réaction partielle mais en faveur de l'aldéhyde **7o** (entrée 4).

Tableau 8. Influence de la nature et de la quantité du sel de déhalogénation sur la sélectivité et la conversion.



R^1 = $-Si(Me)_2OSi(H)Me_2$
R^2 =H, $-OSi(Me)_2OSi(H)Me_2$

Entrée	Additif (mol%)	Temps : 2h			Temps : 5h		
		Conv[a] (%)	7o	10o	Conv[a] (%)	7o	10o
1	$NaBArF_{24}$ (0,5)	33	41	59	64	27	73
2[b]	$NaBArF_{24}$ (1)	53	21	79	100	20	80
3	$NaBArF_{24}$ (1,5)	54	27	73	100	17	83
4	Ph_3CBArF_{20} (1)	50	77	23	56	69	31

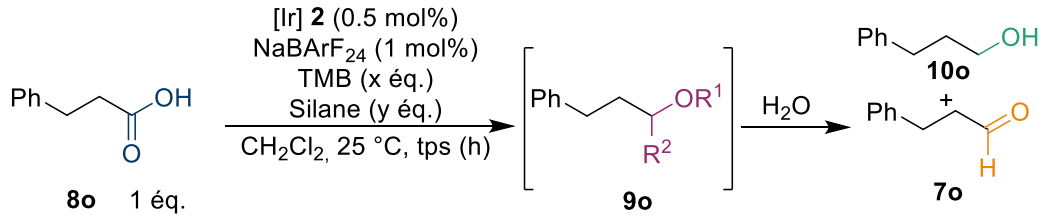
[a] Déterminée par spectroscopie RMN ^1H, résultat confirmé par au moins deux essais; [b] 90% de **10o** en 15h.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

c) Influence du 1,3,5-triméthoxybenzène sur la sélectivité

Nous avons évalué l'influence potentielle du TMB dans cette réaction de réduction des acides carboxyliques (Tableau 9). Un premier test est réalisé, impliquant un équivalent de TMB et le tétraméthyldisiloxane, ce qui a pour effet d'entrainer une légère baisse de la sélectivité en alcool **10o** (entrées 1-2). Dans le cas d'une réaction avec le triéthylsilane, l'effet du TMB est beaucoup plus marqué. Nous pouvons voir que sans le TMB la sélectivité est ici inversée en faveur de l'aldéhyde **7o** avec également une augmentation de la conversion (entrée 3) ; malheureusement la réaction ne dépasse pas les 20% de conversion. Lors de l'ajout de TMB, la sélectivité est en faveur de l'alcool avec une conversion maximale de 45% (entrée 4). Pour expliquer ces résultats, on peut émettre l'hypothèse que la présence de TMB, piègerait des ions silyliums présents dans le milieu réactionnel, empêchant ces derniers d'activer les acétals intermédiaires en vue de leur réduction en éthers silylés. De fait, les résultats obtenus en présence de TMB reflètent un ralentissement de la deuxième étape d'hydrosilylation des acides en éthers.

Tableau 9 : Effet de l'utilisation du 1,3,5-triméthoxybenzène sur la sélectivité de la réaction d'hydrosilylation des acides carboxyliques.



R^1 = -Si(Me)$_2$OSi(H)Me$_2$
R^2 = H, -OSi(Me)$_2$OSi(H)Me$_2$

Entrée	TMB (éq.)	Silane (éq.)	Temps : 2h			Temps : 5h		
			Conv[a] (%)	7o	10o	Conv[a] (%)	7o	10o
1	-	TMDS (2)	53	21	79	100	20	80
2	1	TMDS (2)	48	31	69	83	30	70
3	-	Et_3SiH (4)	13	100	0	16	79	21
4	1	Et_3SiH (4)	15	28	78	45	28	72

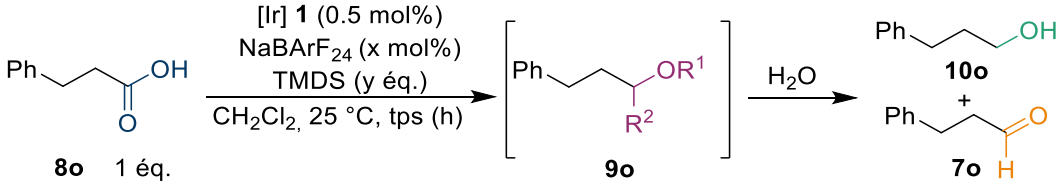
[a] Déterminée par spectroscopie RMN ^{1}H, résultat confirmé par au moins deux essais ; [b] 90% de **10a** en 15h.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

2) Etude du système catalytique avec le précatalyseur 1

Les résultats de l'évaluation du précatalyseur **1** sont rassemblés dans le tableau 10. L'ensemble montre que quelles que soient les conditions catalytiques, la conversion de l'acide carboxylique **8o** est généralement totale mais la sélectivité n'est pas en faveur de l'un ou de l'autre des produits de réactions. Nous avons pu observer que l'acide est réduit à 50% en utilisant un équivalent de TMDS avec le précatalyseur **1** (entrée 1). Si la mise en œuvre d'une quantité double de TMDS suffit pour réduire quantitativement l'acide carboxylique, aucune sélectivité n'est observée et le rapport alcool/aldéhyde est de (1 : 1) (entrée 2). La même sélectivité est d'ailleurs observée en présence de trois équivalents de TMDS (entrée 3). Si la diminution à 0,5 mol% de $NaBArF_{24}$ n'entraine aucun changement, nous remarquons qu'une charge de 1,5 mol% permet de favoriser la formation de l'aldéhyde **7o** avec un rapport de (1 : 4) (entrées 4- 5).

Tableau 10. Etude et optimisation du système catalytique avec le pré-catalyseur 1.



R^1 = $-Si(Me)_2OSi(H)Me_2$
R^2 = H, $-OSi(Me)_2OSi(H)Me_2$

Entrée	$NaBArF_{24}$ mol(%)	TMDS (éq.)	Temps : 2h			Temps : 5h		
			Conv[a] (%)	7o	10o	Conv[a] (%)	7o	10o
1	1	1	48	52	48	52	51	49
2	1	2	100	60	40	100	53	47
3	1	3	100	68	32	100	46	54
4	0,5	2	100	49	51	100	45	55
5	1,5	2	100	32	68	100	22	78

[a] Déterminée par spectroscopie RMN ^{1}H, résultat confirmé par au moins deux essais.

Le catalyseur **2** permet de réduire totalement l'acide **8o** de façon quantitative et avec une sélectivité élevée en alcool **10o**. C'est donc ce catalyseur qui sera utilisé pour l'hydrosilylation de différents substrats acides carboxyliques.

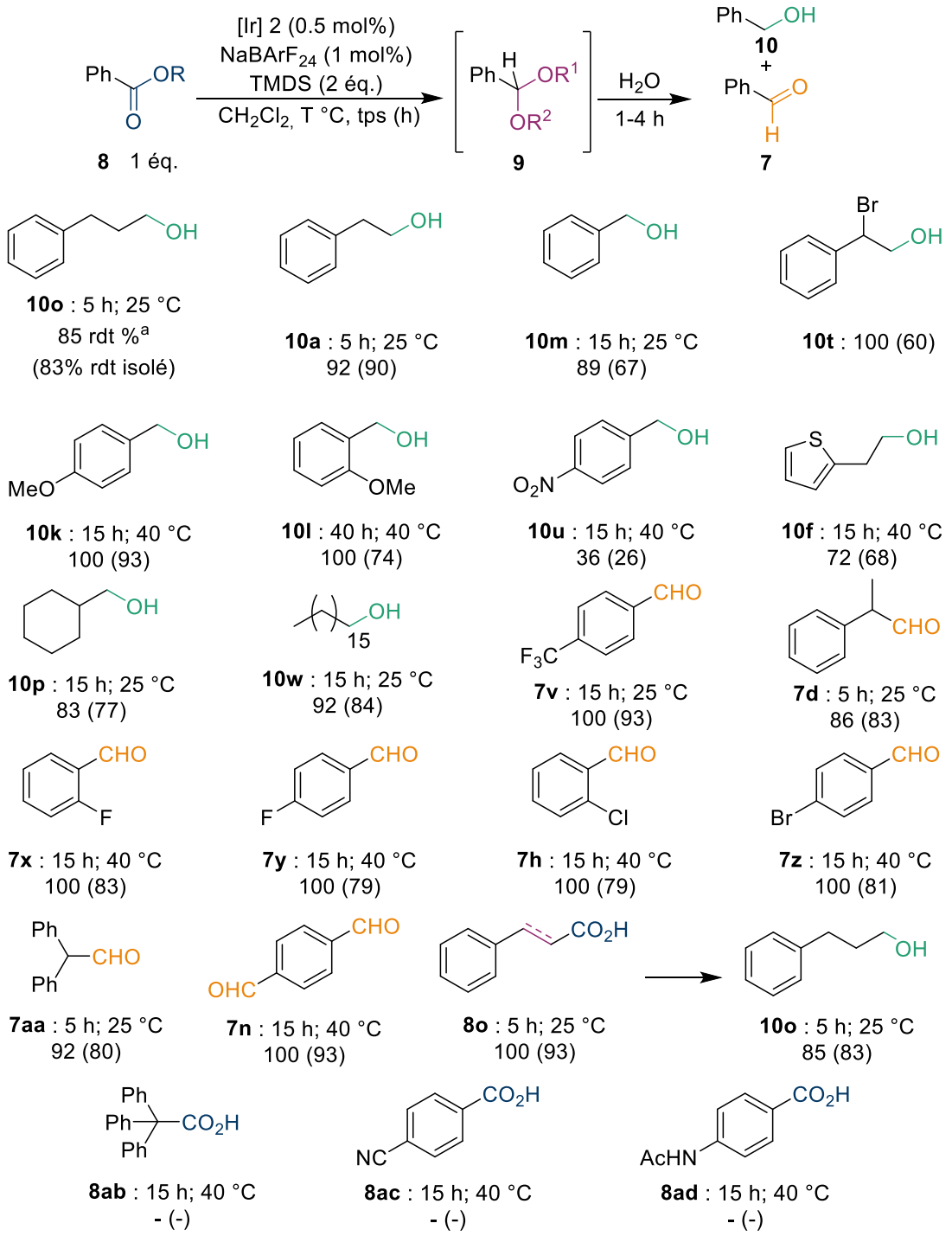
© 2018 Tous droits réservés.

II. Hydrosilylation des acides carboxyliques

Le catalyseur **2** étant le plus prometteur, nous avons appliqué le système catalytique à la réduction de 22 acides carboxyliques. Les résultats sont rassemblés figure 9. Comme cela apparaît à l'examen des résultats, les substrats examinés peuvent être réduits partiellement ou totalement avec une sélectivité en faveur des aldéhydes ou des alcools après hydrolyse. Pour résumer, 9 acides carboxyliques ont donné accès aux alcools et 9 autres aux aldéhydes. Tous les produits ont pu être isolés avec de bons rendements.

Les réductions des acides 2-phénylacétique et 3-phénylpropionique menant aux alcools **10o** et **10a** sont complètes en 5 heures à 25°C, alors que celle de l'acide benzoïque nécessite 15 heures de réaction à 25°C pour une conversion totale avec formation de l'alcool benzylique **10m** après hydrolyse. La réduction d'acides benzoïques substitués en position *ortho* ou *para* par un groupement électrodonneur méthoxy nécessite une température de 40°C pour atteindre une conversion totale. Les alcools **10k** et **10l** sont isolés avec de bons rendements, mais la réduction de l'acide 2-méthoxybenzoique en alcool **10l** requiert toutefois une durée de 40 heures pour être menée à terme avec un rendement de 74%. Par ailleurs, la présence d'halogénures en position *ortho* ou *para* (F, Cl et Br) sur le noyau phényle des acides benzoïques ne pose aucun problème de conversion, ni de sélectivité, les aldéhydes correspondants **7h**, **7x**, **7y**, **7z** étant isolés avec de bons rendements. Il en est de même pour le substrat portant un groupement CF_3 en *para*, l'aldéhyde **7v** étant obtenu avec un rendement isolé de 93%. Notons que l'hydrosilylation de l'acide 2-phénylpropanoique tout comme celle de l'acide diphénylacétique donnent accès sélectivement aux aldéhydes **7d** et **7aa** avec respectivement des rendements isolés de 93% et 80%. L'hydrosilylation de substrats appauvris en électrons comme l'acide 2-phényle-2-bromoacétique et l'acide *p*-nitrobenzoïque mène aux alcools correspondants **10t** et **10u** avec des rendements isolés de 60 et 26%. Parmi les dérivés alkyles testés, l'acide cyclohexanoique conduit à l'alcool **10p** avec un rendement isolé de 77% et l'acide heptadécanoique mène à l'alcool **10w** avec 84% de rendement. Par ailleurs, le fort encombrement stérique de l'acide **8ab** empêche la réduction de la fonction acide carboxylique. De plus, les acides 2-phénylacétiques portant en *para* une fonction nitrile **8ac** ou acétamide **8ad** ne réagissent pas. Enfin, l'acide *trans*-cinnamique **8o** est totalement réduit en alcool **10o**. avec une réaction qui se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, la double liaison C=C de l'acide conjugué est réduite selon une addition 1,4, menant à la formation d'un intermédiaire énol silylé. L'hydrolyse de l'intermédiaire génère ensuite l'acide correspondant **8o,** qui est alors réduit en alcool **10o**.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



[a] conversion mesurée par RMN ^{1}H avec 1 éq. de 1,3,5-triméthoxybenzène comme étalon interne (rendement isolé).

Figure 10. Etude de la réaction d'hydrosilylation sur différents acides carboxyliques.

© 2018 Tous droits réservés.

- <u>Mécanisme d'hydrosilylation d'un acide conjugué</u>

Afin de mieux comprendre le mécanisme de l'hydrosilylation de l'acide cinnamique **8o**, nous avons mené l'étape d'hydrolyse en présence d'eau lourde. A l'issue de l'hydrolyse, un atome de deutérium est inséré en position α de l'acide saturé isolé. Ceci est confirmé par le spectre RMN ^{1}H de l'acide isolé qui révèle bien que le triplet caractéristique du groupement CH_2 en position benzylique de l'acide 3-phénylpropanoique est modifié et apparaît sous la forme d'un doublet apparent avec des signaux larges. Les protons en α de la fonction acide sont visibles sous forme d'un triplet complexe. Ces couplages RMN ^{1}H-^{2}D sont le résultat de l'introduction d'un atome de deutérium sur le méthylène en α de la fonction acide et adjacent au CH_2 benzylique (Figure 11). Un couplage ^{13}C-^{2}D est visible sur le spectre ^{13}C APT du composé isolé (Figure 12). En raison du spin 1 du deutérium, le signal du carbone portant le deutérium apparaît sous la forme d'un triplet avec un couplage ^{13}C-^{2}D de 19,9 Hz. Le mécanisme d'obtention de ce composé deutéré est proposé Schéma 23. Après silylation de la fonction carbonyle de l'acide carboxylique **8o**, l'intermédiaire résultant **8o'** subit le transfert d'un hydrure pour former l'énol silylé **8o''**, qui est finalement deutéré en alfa de la fonction carbonyle par réaction avec D_2O.

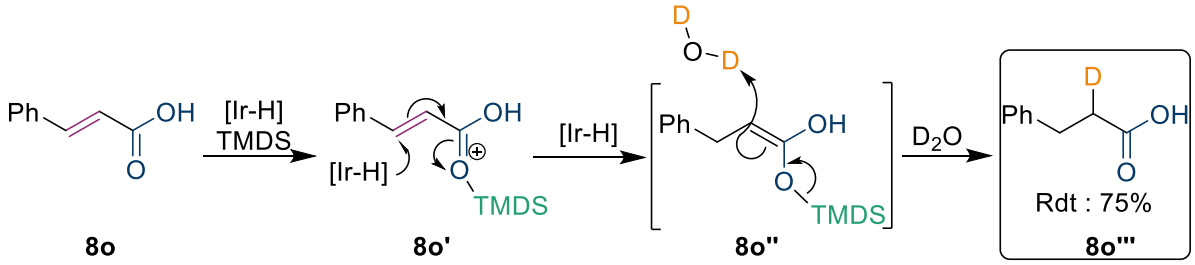


Schéma 23. Mise en évidence de l'addition 1,4 de l'hydrure sur l'acide trans-cinnamique.

© 2018 Tous droits réservés.

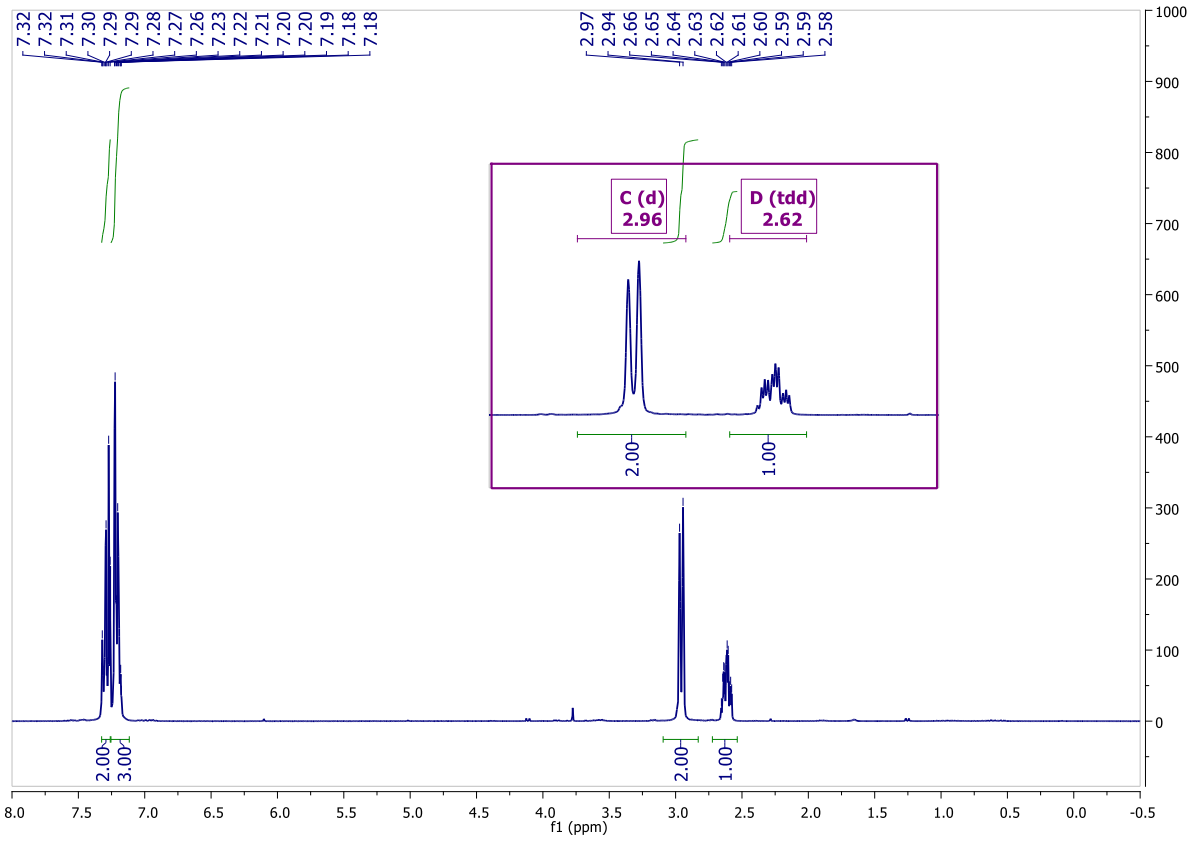


Figure 11. RMN ^{1}H de l'acide 3-phénylpropanoique α-deutéré.

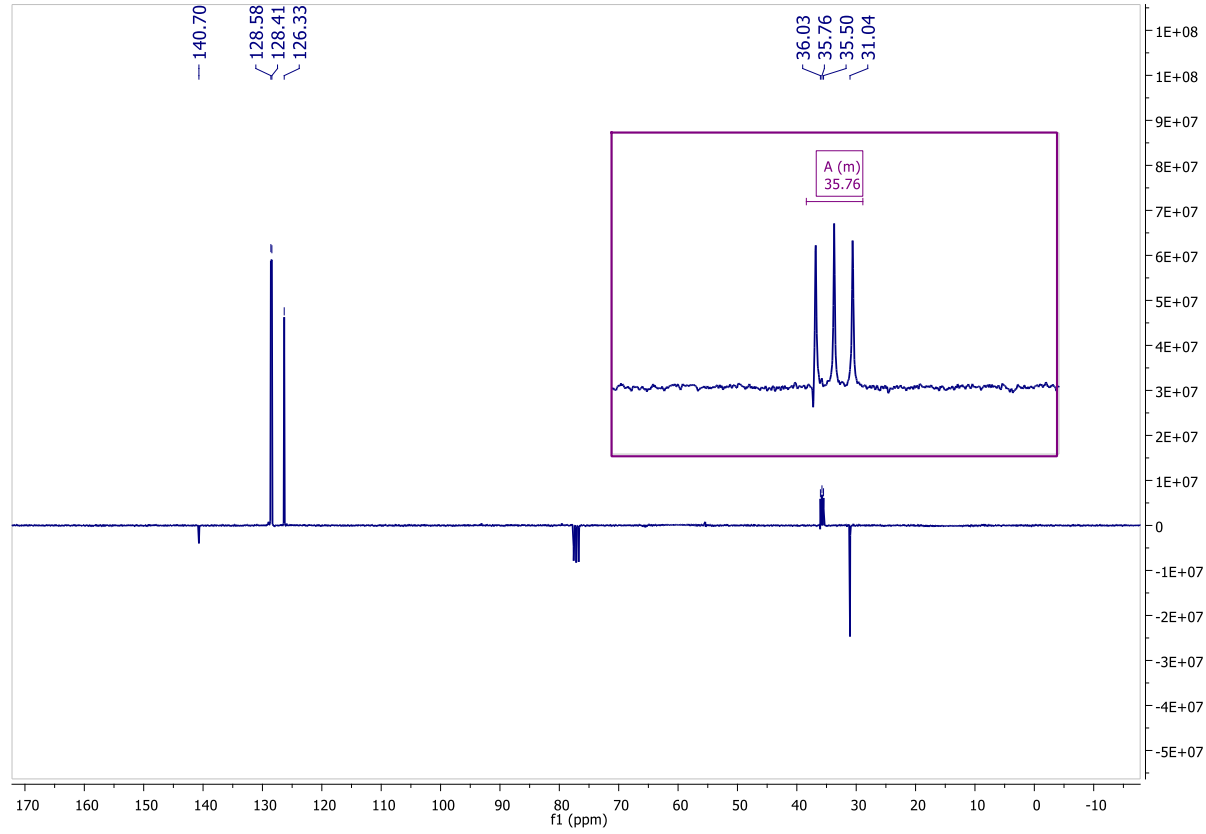


Figure 12. RMN ^{13}C de l'acide 3-phénylpropanoique α-deutéré.

© 2018 Tous droits réservés.

III. Rationalisation du système catalytique de la réaction d'hydrosilylation des acides carboxyliques.

Afin de cerner le déroulement et la sélectivité de la réaction d'hydrosilylation des acides carboxyliques catalysée par des iridacycles en présence de TMDS, une étude RMN a été entreprise en collaboration avec le Docteur Xavier Trivelli. Nous avons d'abord considéré le cas d'une réaction menant sélectivement aux alcools.

Les solutions étudiées par RMN sont issues de réactions de catalyse menées dans les conditions expérimentales optimisées mais en employant du dichlorométhane deutéré. Elles sont transférées dans des tubes de Young permettant de maintenir les échantillons dans des conditions inertes durant le temps nécessaire aux analyses (Schéma 24). A l'issue d'une étude RMN poussée (^{1}H-^{29}Si HSQC, NOESY) menée à la suite de l'acquisition des spectres ^{1}H et ^{13}C du mélange catalytique, on peut déduire la formation d'une espèce majoritaire attribuée à un acétal portant une unité tétraméthyldisiloxane sur chaque atome d'oxygène. Les données clé sont issues de l'examen des effets NOE et des couplages $^{2}J_{H\text{-}Si}$ ou $^{3}J_{H\text{-}Si}$ extraits des corrélations ^{1}H-^{29}Si (Figure 13-14).

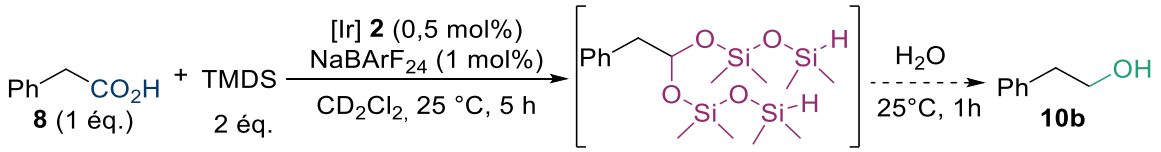


Schéma 24. Etude des intermédiaires réactionnels lors de l'hydrosilylation d'un acide carboxylique donnant sélectivement l'alcool.

© 2018 Tous droits réservés.

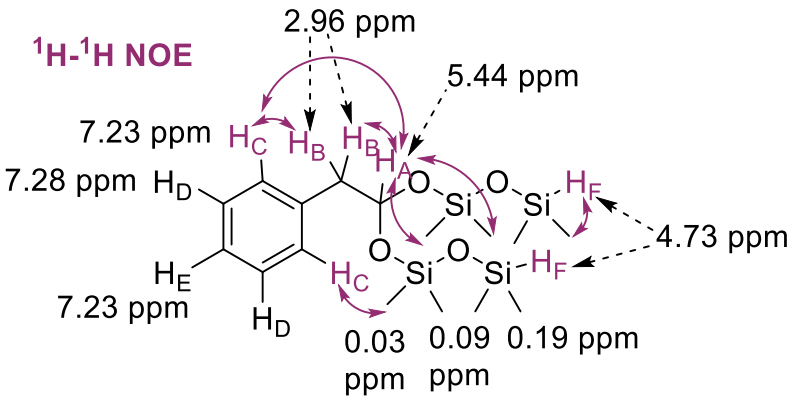


Figure 13. Corrélations proton-proton dans l'espace de l'intermédiaire majoritaire.

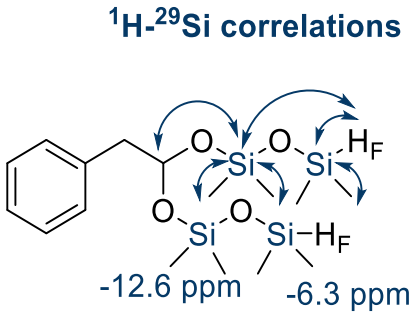


Figure 14. Corrélations ^{1}H-^{29}Si en ^{2}J ou ^{3}J de l'intermédiaire majoritaire.

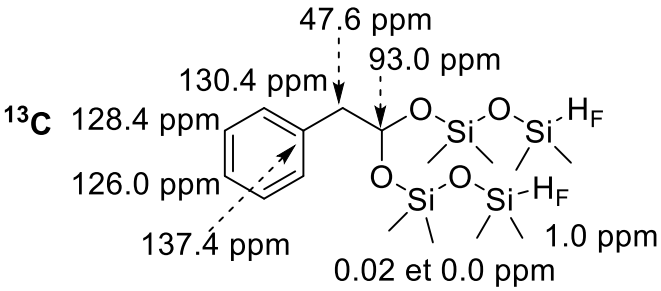


Figure 15. Spectre ^{13}C de l'intermédiaire majoritaire.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Suite à cette première étude RMN, nous avons étudié un autre mélange réactionnel avec un substrat dont l'hydrosilylation mène sélectivement à l'aldéhyde (Schéma 25). Contrairement à nos attentes, nous observons non pas un mais quatre intermédiaires. Les expériences RMN réalisées permettent de mettre en évidence la présence de deux acétals, un identique au précédent résultat impliquant deux molécules de silane et un autre formant un acétal cyclique à 6 atomes avec une seule molécule de TMDS. Ces deux composés représentent 60% du mélange des quatre intermédiaires observés. Les 40% restants correspondent à deux éthers silylés, l'un intégrant une molécule de TMDS et l'autre ayant deux entités TMDS formant une chaine siloxane à 4 sites silicium (Schéma 25 et Figure 16). On note aussi la présence d'oligomères de silicones.

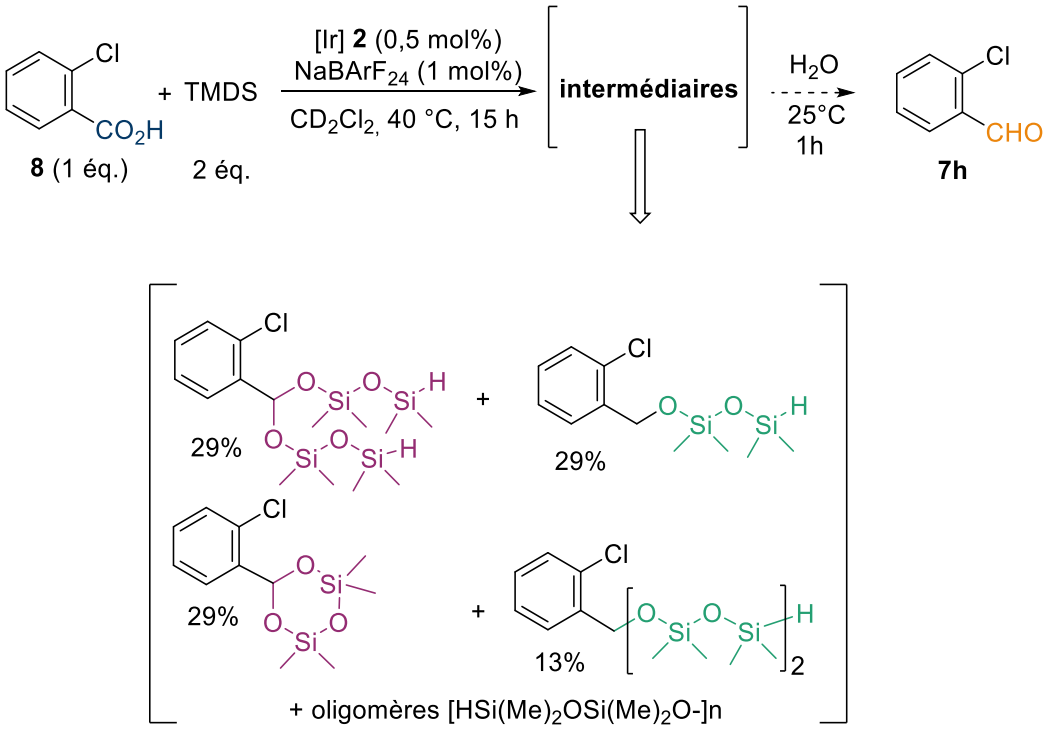


Schéma 25. Etude des intermédiaires réactionnels lors de l'hydrosilylation d'un acide carboxylique donnant sélectivement un aldéhyde.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

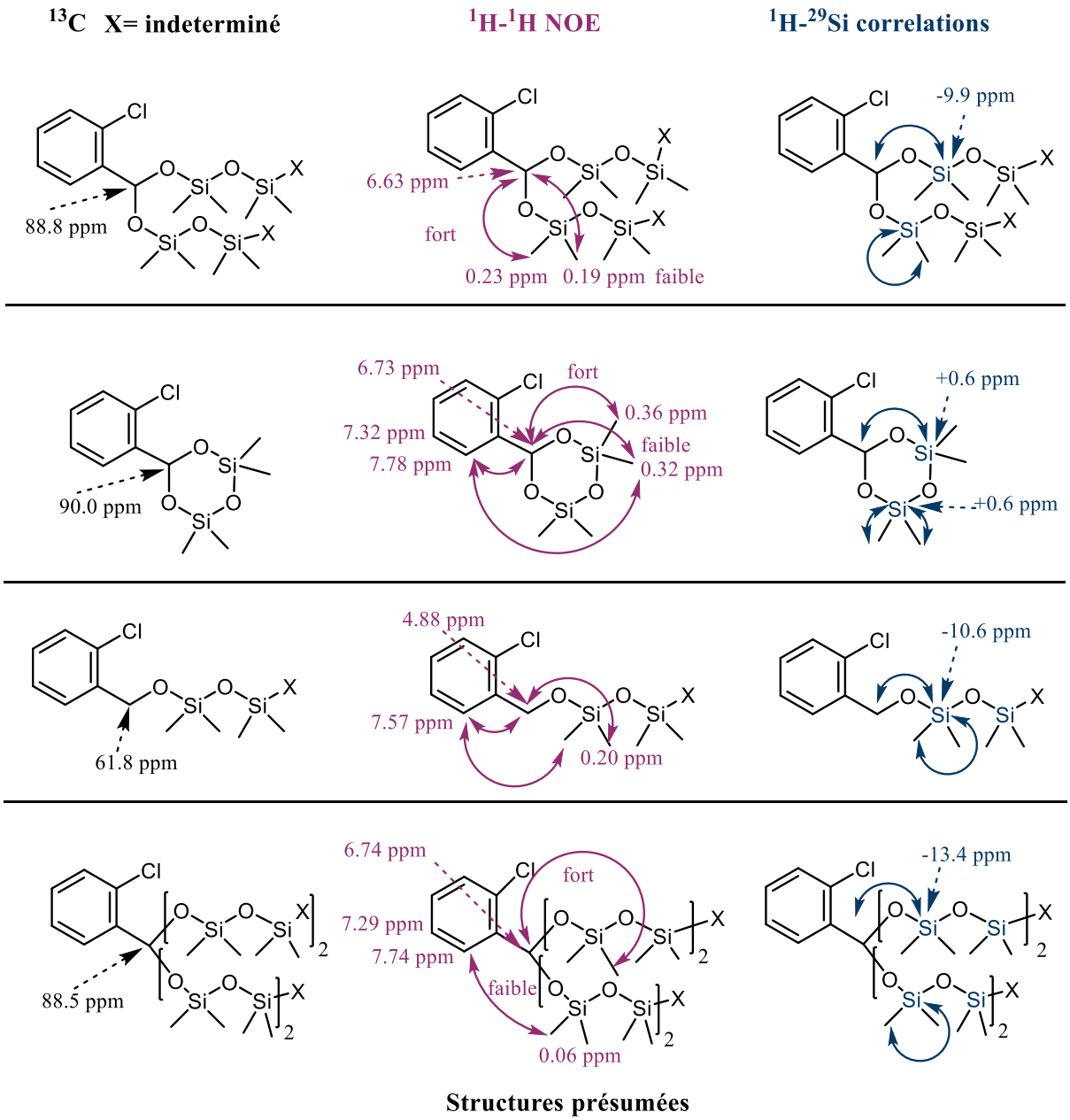


Figure 16. Résumé des résultats obtenus lors des différentes expériences RMN réalisées mettant en évidence la présence de quatre intermédiaires réactionnels.

© 2018 Tous droits réservés.

Du fait de la complexité des résultats obtenus, un second test est réalisé avec l'acide carboxylique **8d** dont l'hydrosilylation mène sélectivement à l'aldéhyde **7d**. Après différentes analyses RMN, on constate la présence d'un mélange constitué de 71% d'acétals cycliques et linéaires et de 22% d'éther silylé. Nous identifions aussi la présence du substrat à hauteur de 7% (Schéma 26 et Figure 17).

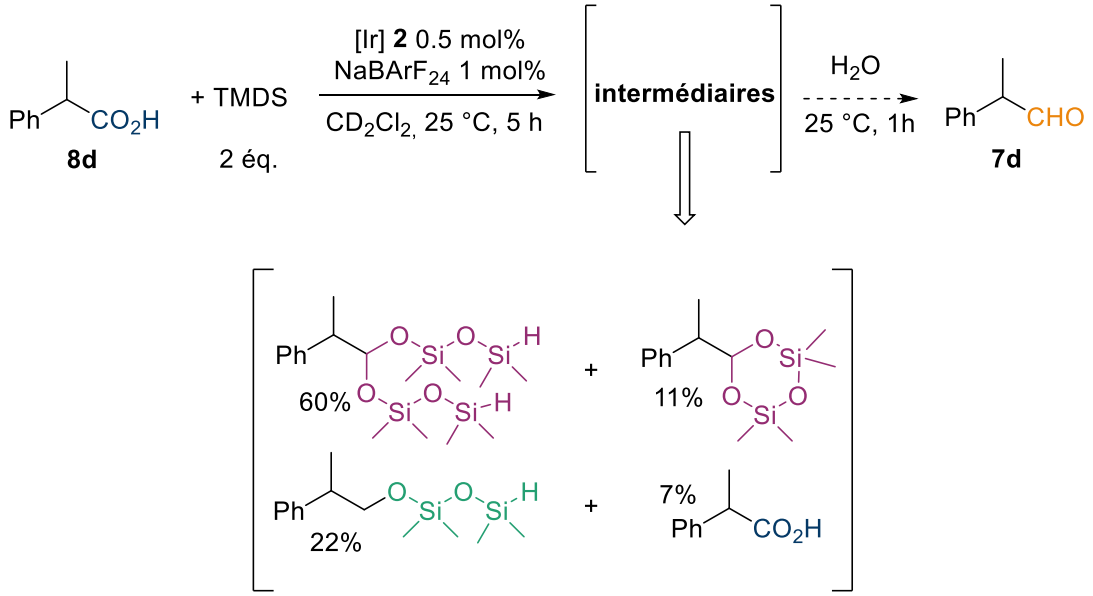


Schéma 26. Second test sur l'étude des intermédiaires réactionnels lors de l'hydrosilylation d'un acide carboxylique donnant sélectivement l'aldéhyde.

© 2018 Tous droits réservés.

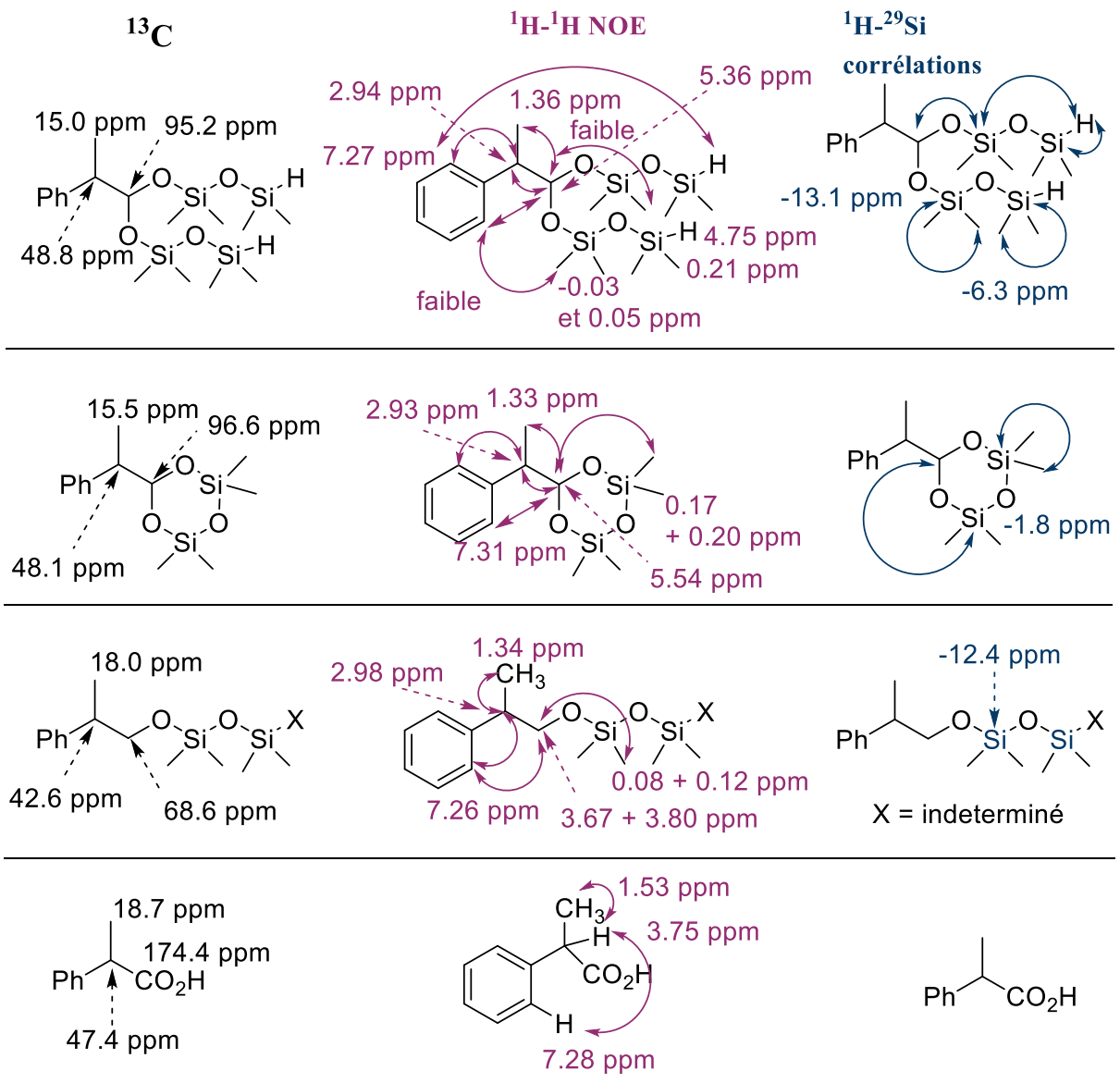


Figure 17. Résumé des différentes expériences RMN réalisées mettant en évidence la présence de trois intermédiaires réactionnels.

Ces résultats sont difficiles à interpréter et on ne distingue pas de tendance générale. Ainsi, si les réactions d'hydrosilylation menant aux produits alcools semblent impliquer un intermédiaire acétal disilylé. Les réactions menant aux aldéhydes donnent des mélanges plus difficiles à rationaliser. Malheureusement les analyses HRMS n'ont pas pu fournir de données supplémentaires sur les intermédiaires réactionnels, du fait de l'hydrolyse rapide de ceux-ci dans les conditions d'analyses.

© 2018 Tous droits réservés.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons démontré que les métallacycles iridium(III) cationiques constituent des catalyseurs performants pour l'hydrosilylation des acides carboxyliques et des esters. L'utilisation de $NaBArF_{24}$ comme agent de déhalogénation se révèle être d'une double utilité, pour l'activation du pré-catalyseur et aussi comme catalyseur pour générer à partir d'eau un acide de Brønsted nécessaire à l'étape d'hydrolyse des produits formés.

L'hydrosilylation sélective des esters en acétals silylés a pu être réalisée grâce à l'action du 1,3,5-triméthoxybenzène comme modulateur de sélectivité. L'hypothèse d'un intermédiaire de type Wheland/arénium piégeant le cation silylium a été proposée et confortée par les calculs DFT. Ainsi, le piégeage du cation silylium par le 1,3,5-triméthoxybenzène, empêche la seconde réaction d'hydrosilylation qui mène aux éthers silylés et alkyles et permet ainsi la synthèse sélective des aldéhydes.

L'hydrosilylation des acides carboxyliques est effective avec 0,5 mol% de pré-catalyseur et de nombreux substrats ont pu être réduits de façon sélective en alcools ou en aldéhydes après hydrolyse. Malheureusement, la sélectivité n'a pas pu être contrôlée et reste dépendante de la nature du substrat. L'étude RMN menée n'a pas permis de comprendre comment est contrôlée la sélectivité. De nombreux intermédiaires ont été observés sans qu'on puisse différencier leurs rôles respectifs et expliquer les réactivités observées.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

CHAPITRE II :

VERS DE NOUVEAUX CATALYSEURS A BASE DE COBALT POUR L'HYDROSILYLATION SÉLECTIVE D'ESTERS

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Introduction

Il y a un intérêt croissant pour l'application de métaux de transition abondants en catalyse. Grâce à leurs abondances élevées, leurs prix sont plus abordables (Figure 1 et Figure 2) et certains sont également réputés moins toxiques.[1]

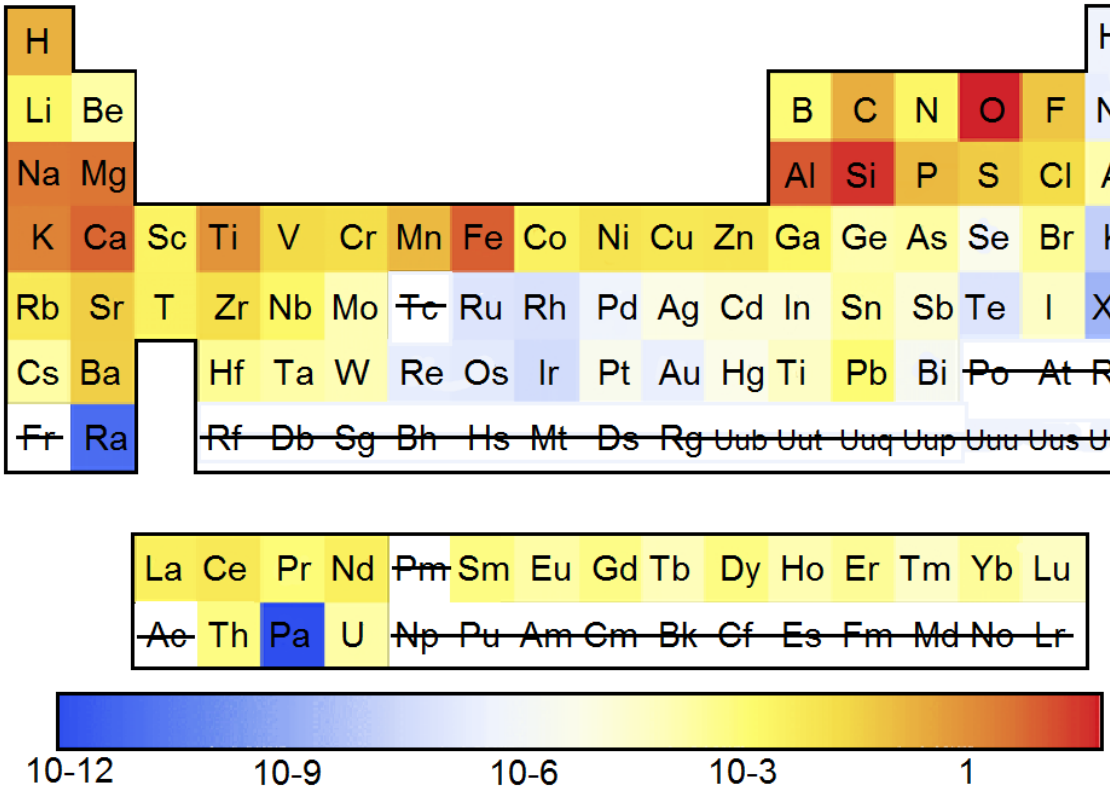


Figure 1. Abondance des métaux dans la croûte terrestre en pourcentage.[2]

[1] K. S. Egorova, V. P. Ananikov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12150–12162 ; K. S. Egorova, V. P. Ananikov, *Organometallics* **2017**, *36*, 4071–4090.
[2] http://periodictable.com/Properties/A/CrustAbundance.st.log.html

© 2018 Tous droits réservés.

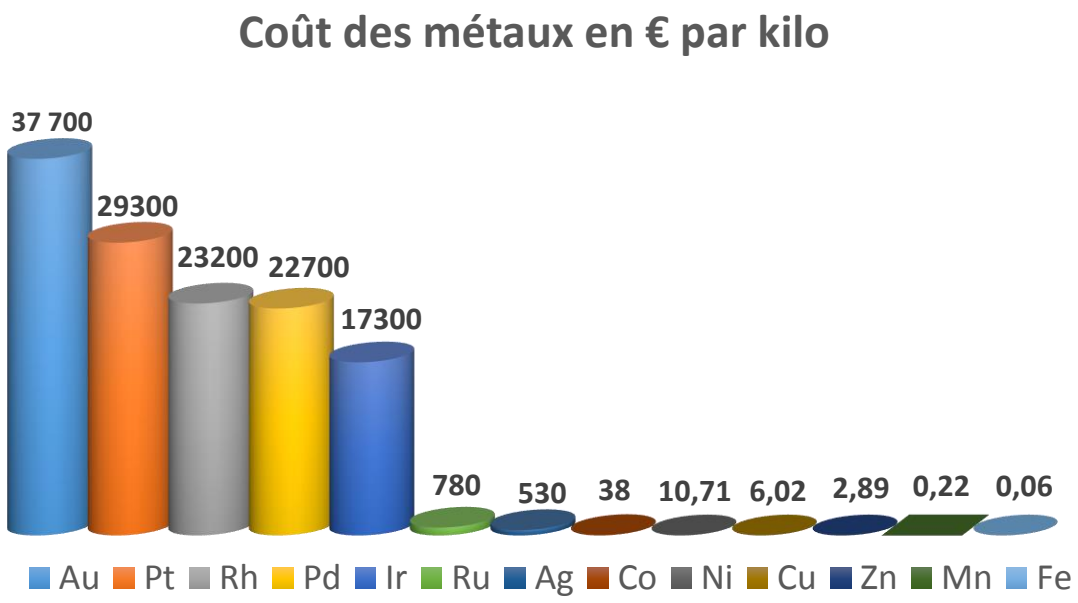
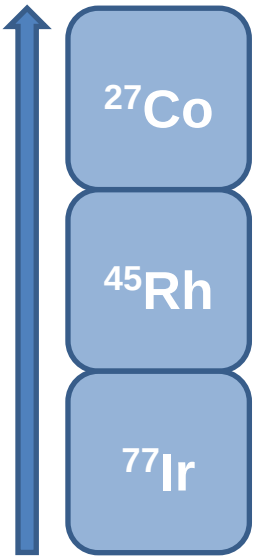


Figure 2. Coût moyen des métaux en € par kilogramme.[3]

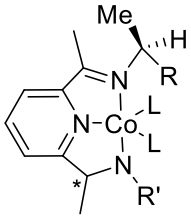
C'est pour ces raisons et grâce à l'expérience acquise ces dernières années sur l'application de catalyseurs à l'iridium, que nous avons abordé le développement de catalyseurs au cobalt en visant en premier lieu l'hydrosilylation d'esters.

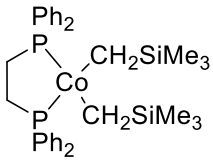


En analysant les publications, on constate que la plupart des catalyseurs ou pre-catalyseurs homogènes à base de cobalt sont de degré d'oxydation (II) et qu'ils sont généralement stabilisés par des ligands tridentates [(*N*, *N*, *P*), (*P*, *N*, *P*), ou (*N*, *N*, *N*)], ou bidentates [(*P*, *P*) ou (*N*, *N*)] et tétradentates (*O*, *N*, *N*, *O*) (Figure 3).

[3] http://www.lme.com/metals/minor-metals/cobalt; http://www.platinum.matthey.com/prices/price-tables https://www.heraeus.com/en/hmm/pm_prices/prices.aspx

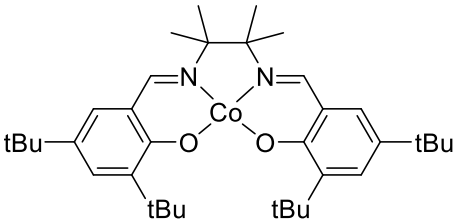
© 2018 Tous droits réservés.



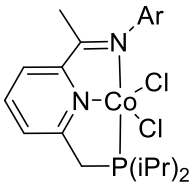


R = Cy, *t*Bu
R' = 2,6-Di*i*Pr-C_6H_3

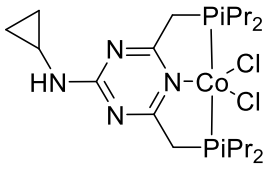
Hydrogénation des alcènes
P. J. Chirik et al.
Acc. Chem. Res. **2015**, *48*,1687.



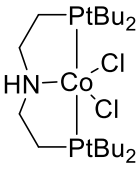
Hydroalkoxylation des alcènes
H. Shigehisa et al.
J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, 10597.

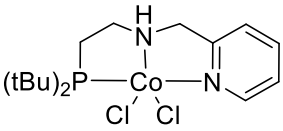


Hydrosilylation des alcènes
Z. Huang et al.
Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 6671.

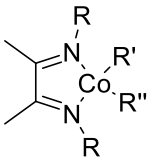


Amination des alcools
R. Kempe et al.
Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 15046.





Hydrogénation des alcynes en alcènes (*Z*) ou (*E*)
Q. Liu et al.
J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, 8588.



R = Cy, 2,6-Di*i*Pr-C_6H_3
R' = CH_2SiMe_3
R'' = CH_2SiMe_3, allyle

Réaction d'échange des isotopes de l'hydrogène
W. N. Palmer, P. J. Chirik,
ACS Catal. **2017**, *7*, 5674-5678.

Figure 3. Exemples de catalyseurs au cobalt.

© 2018 Tous droits réservés.

Les catalyseurs au cobalt portant des ligands tridentates sont, par exemple, appliqués en hydrogénation d'alcènes[4] et d'alcynes[5] ou pour l'amination d'alcools.[6] Mais, à notre connaissance, l'application d'un catalyseur de cobalt en hydrosilylation d'esters n'a pas encore été décrite (cf : introduction bibliographique). Concernant les autres métaux abondants de la première ligne, il faut mentionner que des catalyseurs de fer[7] et de manganèse[8] ont déjà été appliqués avec succès en réduction d'esters.

A notre connaissance, une seule publication, celle de Huang, décrit la mise en œuvre de catalyseurs au cobalt à base de ligands bidentates de type (*P*, *N*) dans des réactions de boration (Schéma 1).[9]

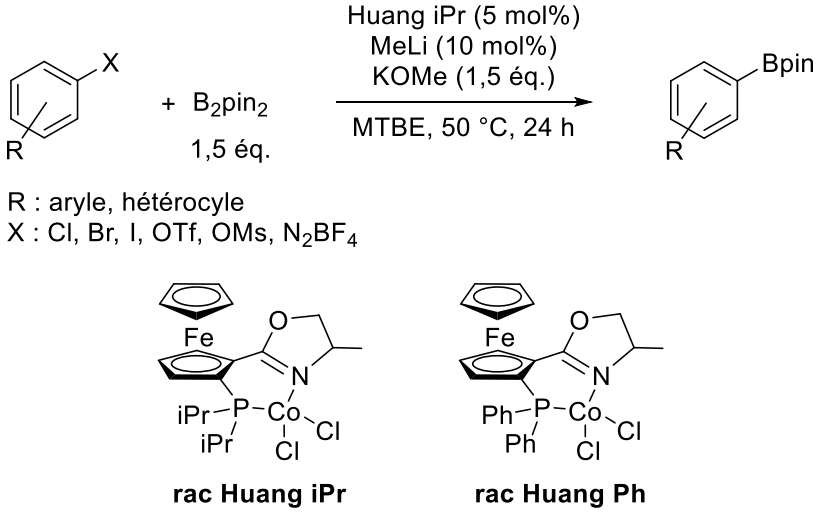


Schéma 1. Ligands bidentates utilisés en boration.[4]

Dans ce chapitre, nous allons présenter le développement de catalyseurs originaux à base de cobalt appliqués à l'hydrosilylation d'esters.

---

[4] a) X. Du, Y. Zhang, D. Peng, Z. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6671–6675 ; b) P. J. Chirik, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1687–1695.

[5] S. Fu, N.-Y. Chen, X. Liu, Z. Shao, S.-P. Luo, Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8588–8594.

[6] S. Rösler, M. Ertl, T. Irrgang, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15046–15050.

[7] a) D. Bézier, G. T. Venkanna, L. C. M. Castro, J. Zheng, T. Roisnel, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1879–1884 ; b) L. C. Misal Castro, H. Li, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 10514-10516 ; c) S. Das, Y. Li, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 10742-10744 ; d) K. Junge, B. Wendt, S. Zhou, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, *2013*, 2061-2065 ; e) H. Li, L. C. Misal Castro, J. Zheng, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2013**, *52*, 8045-8049 ; f) A. J. Ruddy, C. M. Kelly, S. M. Crawford, C. A. Wheaton, O. L. Sydora, B. L. Small, M. Stradiotto, and L. Turculet, *Organometallics*, **2013**, *32*, 5581-5588.

[8] a) J. Zheng, S. Chevance, C. Darcel, and J.-B. Sortais, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 10010-10012 ; b) T. K. Mukhopadhyay, M. Flores, T. L. Groy, and R. J. Trovitch, *J. Am. Chem. Soc.,* **2014**, *136*, 882-885 ; c) R. J. Trovitch, *Acc. Chem. Res.*, **2017**, *50*, 2842-2852 ; d) C. M. Kelly, R. McDonald, O. L. Sydora, M. Stradiotto, L. Turculet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15901-15904.

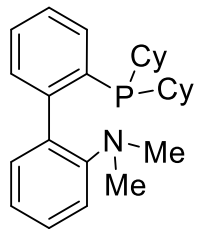
[9] W. Yao, H. Fang, S. Peng, H. Wen, L. Zhang, A. Hu, Z. Huang, *Organometallics* **2016**, *35*, 1559–1564.

© 2018 Tous droits réservés.

I. Développement du système catalytique

1) Tests avec le ligand DavePhos et DalPhos

Notre étude a été initiée en mettant en œuvre la 2-dicyclohexylphosphino-2′-(*N,N*-diméthylamino)biphényle (DavePhos), un ligand bidentate de type (*P, N)* sélectionné en raison de la présence de groupes azoté et phosphoré en référence aux travaux de Huang.[9]



DavePhos

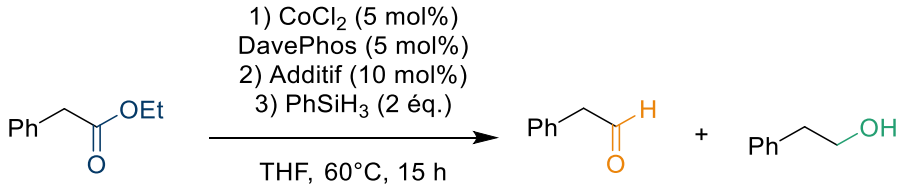
a) Activation du catalyseur

Le protocole expérimental appliqué est le suivant : la source de cobalt, en l'occurrence du chlorure de cobalt, et la DavePhos sont placées dans du THF distillé et le mélange est agité durant 30 minutes à 60 °C. Ensuite, sous flux d'azote, un activateur potentiel du cobalt(II), c'est-à-dire un réducteur, est additionné suivi du phénylsilane et enfin du substrat ester **3a** (Tableau 1). Trois activateurs ont été sélectionnés, le DIBAL-H, le méthyle lithium[9] et le triéthylborohydrure de sodium[10,11] . Avant analyse, le mélange réactionnel est filtré sur célite. Par après, les produits d'hydrosilylation sont désilylés sans protocole particulier, par simple filtration sur silice en utilisant de l'acétone puis, purifiés et/ou séparés par chromatographie flash sur gel de silice. Nous constatons que l'ester est réduit en un mélange aldéhyde/alcool (30/70) uniquement en présence de l'activateur $NaBHEt_3$ (entrée 3). Nous avons donc poursuivi le développement des catalyseurs en présence de ce borohydrure pour réduire le catalyseur cobalt(II) en cobalt(0).

[10] B. Raya, S. Jing, V. Balasanthiran, T. V. RajanBabu, *ACS Catal*. **2017**, 2275–2283
[11] a) X. Chen, Z. Lu, *Org. Lett*. **2016**, *18*, 4658–4661 ; b) X. Du, Y. Zhang, D. Peng, Z. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2016**, *55*, 6671–6675.

© 2018 Tous droits réservés.

Tableau 1. Evaluation d'activateurs du cobalt pour l'hydrosilylation du 2-phénylephénylacétate d'éthyle 3a.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Entrée	Additif	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%) 7a	10a
1	DIBAL-H	0	-	-
2	MeLi	0	-	-
3	$NaBHEt_3$	100	30	70
4	-	0	-	-

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

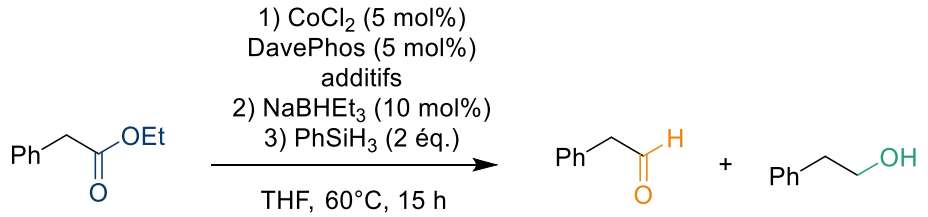
Notons que nous observons une modification de la solution lors de l'ajout du borohydrure $NaBHEt_3$ sur la solution contenant le chlorure de cobalt et la DavePhos. En effet, la solution passe d'une couleur bleu cobalt transluside à une solution opaque et brun/noir instantanément, ce qui indique que l'activation a lieu.

b) <u>Nécessité de la présence d'eau et d'une base.</u>

Lorsque nous avons voulu confirmer la réduction de l'ester **3a**, nous avons rencontré un problème de reproductibilité car aucune réduction n'était obtenue dans du THF fraîchement distillé sur sodium-benzophénone. Ceci nous a mené à étudier l'influence de l'eau et d'une base dans cette réaction. En effet, le THF utilisé initialement contenait probablement de l'eau et pouvait être pollué par NaOH. Les résultats de ces tests sont reportés tableau 2 (entrées 1 et 2). Afin de cerner l'effet d'une base, nous n'avons pas choisi l'hydroxyde de sodium mais une base anhydre stockée en boîte à gants le tertiobutylate de potassium (*t*BuOK). Nous avons étudié l'influence de l'eau et du *t*BuOK séparément ou combinés dans des réactions réalisées avec du THF parfaitement anhydre (d'après analyses Karl Fischer). En combinant la présence d'eau (0.5 équivalent) et de *t*BuOK (10 mol%) nous reproduisons l'hydrosilylation de l'ester **3a** et obtenons le mélange aldéhyde/alcool dans des proportions proches du premier test (entrée 3). Nous déduisons aussi de ces tests que la présence de base est nécessaire car, en son absence, la réaction n'a pas lieu (entrée 5).

© 2018 Tous droits réservés.

Tableau 2. Nécessité de l'utilisation d'une base et d'eau pour l'hydrosilylation de l'ester 3a..

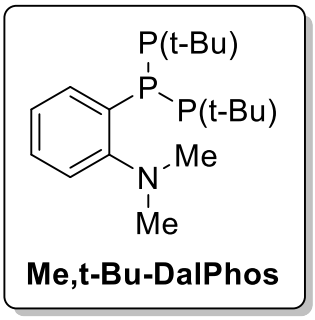


3a 1 éq. **7a** **10a**

Entrée	THF	Additifs	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%) 7a	10a
1	Impur [b]	-	100	30	70
2	Anhydre [c]	-	0	-	-
3	Anhydre [c]	H_2O (0,5 éq.) KO*t*Bu (10 mol%)	100	21	79
4	Anhydre [c]	H_2O (0,5 éq.)	0	-	-
5	Anhydre [c]	KO*t*Bu (10 mol%)	66	47	53
6[d]	Anhydre [c]	H_2O (0,5 éq.) KO*t*Bu (10 mol%)	100	30	70

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais ; [b] THF issu d'une ancienne distillation Na-benzophénone ; [c] THF issu d'une distillation neuve ; [d] Ligand DalPhos

Il ressort de ces tests qu'en présence d'un ligand associé à $CoCl_2$ et du réducteur $NaBHEt_3$, l'hydrosilylation de l'ester **3a** requiert la présence d'eau et de la base *t*BuOK pour une conversion complète et une sélectivité en faveur de l'aldéhyde. Nous avons aussi réalisé un test en présence d'un autre ligand (*P, N),* la DalPhos. Dans les conditions optimisées en présence d'eau et de base, le résultat est proche de celui obtenu en présence du ligand (*P, N)* DavePhos (entrées 3, 6).



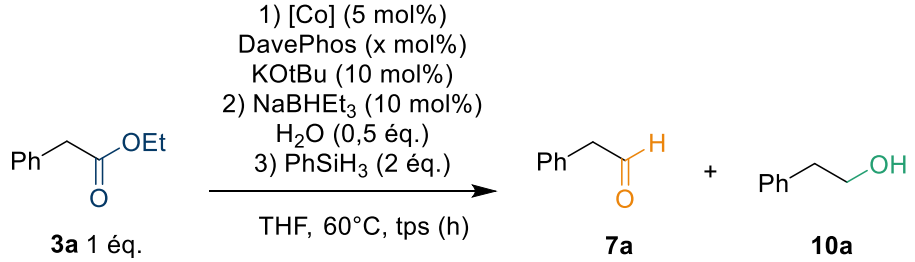
c) <u>Effet du ligand et de la source de cobalt</u>

Sur la base de ce protocole expérimental impliquant de l'eau et la base *t*BuOK, nous avons examiné ce qui se produisait en l'absence de ligand et aussi en variant la source de cobalt utilisée ; les résultats sont rassemblés tableau 3. A partir de $CoCl_2$ et sans ligand (*P, N)*, le substrat **3a** est converti presque quantitativement en un mélange aldéhyde/alcool avec une sélectivité proche des résultats obtenus en présence de ligand que ce soit en 5 ou 15 heures (entrées 1-3).

© 2018 Tous droits réservés.

Concernant l'utilisation d'acétate de cobalt comme précurseur, les résultats sont proches de ceux obtenus à partir de $CoCl_2$, à condition d'être en milieu anhydre (entrée 4). Enfin, les expériences réalisées en mettant en œuvre de l'acétate de cobalt en l'absence d'eau et de base conduisent à un résultat très intéressant car une sélectivité en faveur de l'aldéhyde est obtenue avec une conversion totale dans les conditions appliquées (entrée 5).

Tableau 3. Effet de la source de cobalt et du ligand.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Entrée	[Co]	DavePhos	Temps (h)	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%) 7a	10a
1	$CoCl_2$	oui	15	100	30	70
2	$CoCl_2$	non	5	99	28	72
3	$CoCl_2$	non	15	100	28	72
4[b]	$Co(OAc)_2$	non	15	100	33	67
5[c]	$Co(OAc)_2$	non	15	100	81	19

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais ; [b] sans H_2O ; [c] sans base ni H_2O.

Si nous avons bien isolé un complexe $CoCl_2$ du ligand DavePhos, les analyses par combustion et par diffraction des rayons X ne nous ont pas permis de le caractériser. En effet, aucune coordination du $CoCl_2$ au ligand (*P, N*) DavePhos n'a pu être observée à l'état solide après affinement de la structure radiocristallographique (Figure 4b). A l'état liquide, le spectre RMN ^{31}P présentent deux pics correspondant à la phosphine DavePhos libre (-9,7 ppm) et à un possible complexe de coordination (+44,7 ppm). Par ailleurs, seul le ligand libre DavePhos est observé en présence de la base KOtBu. A l'opposé, le complexe $CoCl_2$ du ligand Me,t-Bu-DalPhos a bien été isolé et caractérisé par les analyses par combustion et par diffraction des rayons X, ces dernières étant toutefois de mauvaise qualité (Figure 4a). Du fait d'un fort paramagnétisme, le complexe $CoCl_2$ du ligand Me,t-Bu-DalPhos n'a pas pu être analysé par RMN ^{31}P.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

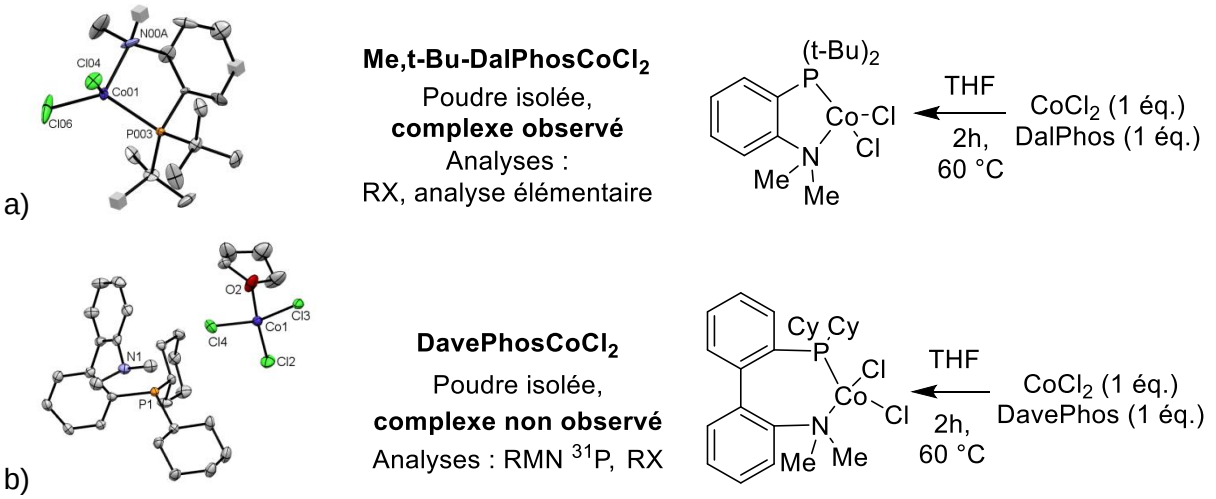
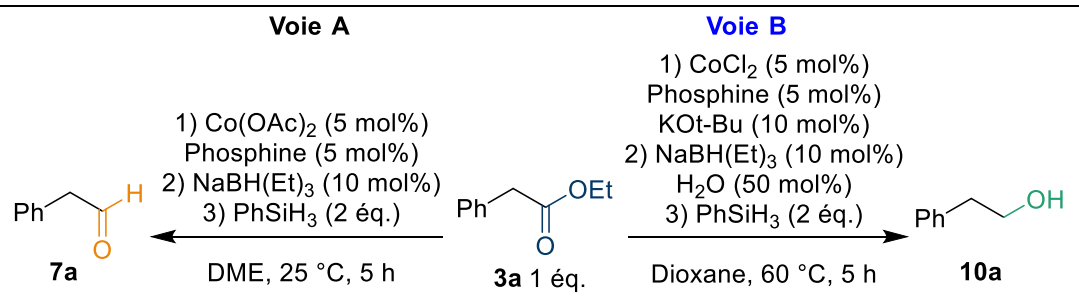


Figure 4. **Résumé des caractérisations préliminaires des complexes Me,t-Bu-DalPhosCoCl₂ et DavePhosCoCl₂.** Pour des raisons de clarté, tous les atomes d'hydrogène ont été effacés des ORTEP et les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50% de niveau de probabilité. a) caractérisations du complexe Me,t-Bu-DalPhosCoCl₂ : données cristallographiques de mauvaise qualité avec un paramètre R de 9,5 % après affinement (présence d'une macle). b) caractérisation du complexe DavePhosCoCl₂ : données cristallographiques de bonne qualité avec un paramètre R de 2,7 % après affinement.

Tableau 4. Effet des procédures *in situ* et *ex situ* sur les catalyses d'hydrosilylation voies A et B.



Entrée	Voie[a]	Phosphine	Conversion[b] (%)	Sélectivité[b] (%) 7a	10a
1	A *in situ*	DavePhos	100	100	-
2	A ex *situ*	DavePhos	100	100	-
3	A *in situ*	DalPhos	100	100	-
4	A ex *situ*	DalPhos	100	100	-
5	A	-	100	100	-
6	B *in situ*	DavePhos	100	-	100
7	B ex *situ*	DavePhos	100	-	100
8	B *in situ*	DalPhos	100	-	100
9	B ex *situ*	DalPhos	100	-	100
10	B	-	100	-	100

[a] In situ = [Co] + DavePhos en solution ; ex situ = synthèse du complexe, poudre isolée puis catalyse ; [b] Déterminée par GC.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Les différents tests réalisés permettent de conclure que la phosphine n'est pas utile au système catalytique. En effet, sans phosphine, aucune différence de conversion et de sélectivité n'est observée quel que soit le système catalytique étudié (voie A ou B) et quel que soit le catalyseur utilisé, qu'il soit formé soit de manière *in situ* ou isolé (*ex situ*), (entrées 1-4 vs 5 et entrées 6-9 vs 10). Notons que d'autres ligands de type P-N ont pu être testés sans qu'aucun changement des conversions et sélectivités ne soit noté.

Il ressort de l'ensemble de ces résultats que deux systèmes catalytiques émergent. Le premier repose sur la mise en œuvre de chlorure de cobalt qui en présence du réducteur $NaBHEt_3$, de la base KO*t*Bu et d'eau permet l'hydrosilylation des esters avec une sélectivité en faveur des alcools. Le second système catalytique est à base d'acétate de cobalt qui en présence uniquement du réducteur $NaBHEt_3$, oriente la réaction d'hydrosilylation des esters vers les aldéhydes.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire successivement l'optimisation de ces deux systèmes catalytiques, l'exploration de leur potentiel d'application en synthèse d'aldéhydes et d'alcools ainsi que les études menées pour comprendre les mécanismes réactionnels.

2) Développement du système catalytique à base de $CoCl_2$

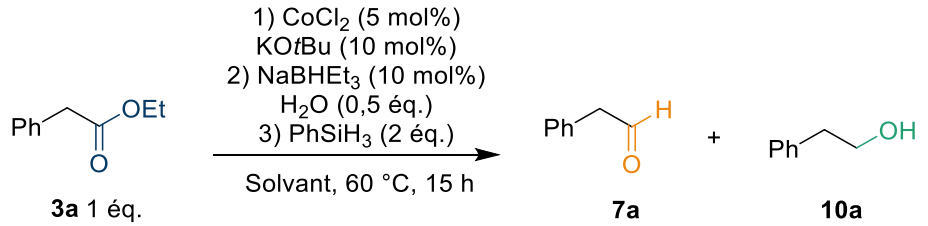
Une première étude a été réalisée afin de déterminer les meilleures conditions expérimentales pour mener de façon sélective la réaction d'hydrosilylation, afin d'accéder aux alcools avec les meilleurs rendements possibles. Différents paramètres ont été variés comme le solvant, le silane, les additifs, la base et la température de réaction. Le substrat modèle utilisé pour cette optimisation est le 2-phénylacétate d'éthyle **3a**. Le protocole expérimental général est le suivant : le sel de cobalt et la base sont prélevés en boite à gants puis mis en solution sous azote. Lorsque leur solubilisation est complète, ce qui nécessite généralement une agitation du mélange durant 15 minutes, la quantité appropriée de réducteur $NaBHEt_3$ est additionnée, suivie par celle de l'eau. Après 10 minutes d'agitation de ce mélange, le silane et le substrat (0,3 mmol) sont ajoutés également à leur tour.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

a) Variation du solvant

Nous avons testé d'autres solvants de type éther et les résultats sont présentés dans le tableau 4. L'utilisation de 1,2-Diméthoxyéthane (DME), implique une conversion plus faible qu'avec le THF mais permet d'obtenir sélectivement l'alcool **10a** (entrée 2). En ce qui concerne le dioxane, il permet la réduction de l'ester **3a** en alcool **10a** de manière quantitative et sélective (entrée 3). De bonnes conversions sont obtenues avec le méthoxycyclopentane (CPME) et le (Di-*n*Butyl éther) DBE mais la sélectivité envers l'alcool n'est pas satisfaisante (entrées 4 et 5). Le TBME (tert-butyle méthyle éther) et l'anisole sont à éviter, car peu ou aucune conversion n'est obtenue en 15 heures (entrées 6 et 7). Le 1,4-dioxane est donc le solvant idéal pour former les alcools en alliant conversion et sélectivité.

Tableau 5. Variation du solvant dans le système catalytique à base de $CoCl_2$.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Entrée	Solvant	Ɛ[a] Constante diélectrique	Conversion[b] (%)	Sélectivité[b] (%) 7a	10a
1	THF	7,58	100	30	70
2	DME	7,20	71	-	100
3	1,4-dioxane	2,25	100	-	100
4	CPME	4,76	98	-	34 + sous produits
5	DBE	3,10	92	3	97
6	Anisole	4,33	0	-	-
7	TBME	2,60	7	36	64

[a] à 25 °C[12] ; [b] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

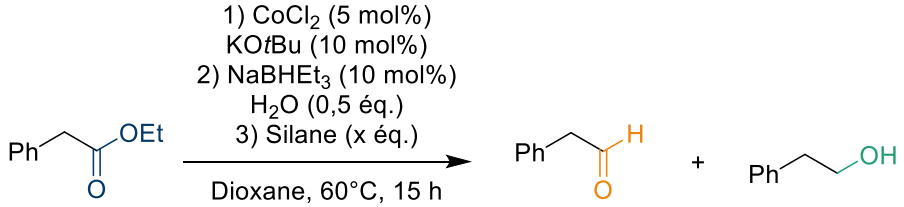
[12] http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a278956.pdf ; http://www.zeon.co.jp/business_e/enterprise/spechemi/spechemi5-13.html

© 2018 Tous droits réservés.

b) Variation du silane

Si le phénylsilane permet de réaliser l'hydrosilylation de **3a** avec une sélectivité très élevée en alcool **10a**, il pourrait être avantageusement remplacé par un silane moins onéreux et plus usuel à condition que ce dernier soit en mesure de conduire aux mêmes résultats. Les tests de catalyse issus de la variation du silane sont donnés dans le tableau 5. Sur l'ensemble des silanes testés, seul l'hexylsilane et le phénylsilane permettent l'hydrosilylation de l'ester **3a** (entrées 1, 2). La mise en œuvre de silanes qui ne comportent pas l'unité SiH_3 ne permet pas de réaliser l'hydrosilylation de l'ester **3a** (entrées 3-8). On peut déduire de cette étude que le silane ne peut être que monosubstitué pour que la réaction se déroule. Par ailleurs, il est indispensable d'utiliser deux équivalents de silane pour atteindre une conversion totale (entrées 9-10). Il est aussi intéressant de noter que même si la conversion n'est pas complète, la sélectivité pour l'alcool est toujours totale.

Tableau 6. Variation du silane dans le système catalytique à base de $CoCl_2$.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Entrée	Silane (éq.)	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%) 7a	10a
1	$PhSiH_3$ (2)	100	-	100
2	Hexylsilane (2)	100	-	100
3	Ph_2SiH_2 (2)	0	-	-
4	Ph_3SiH (2)	0	-	-
5	Me_2PhSiH (2)	0	-	-
6	Et_3SiH (2)	0	-	-
7	TMDS (2)	0	-	-
8	PMHS (2)	0	-	-
9	$PhSiH_3$ (1)	41	-	100
10	$PhSiH_3$ (1,5)	74	-	100

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

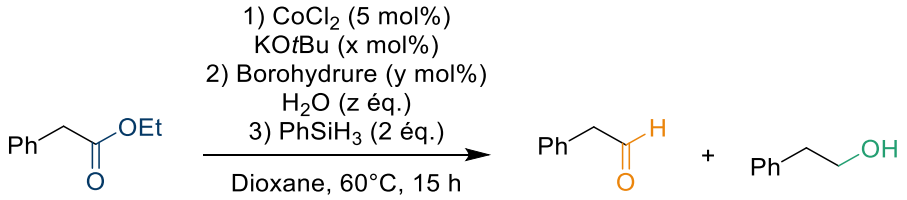
c) Variation de la quantité de réducteur, de base et d'eau

Les résultats issus des tests menés en faisant varier les quantités de réducteur et de base sont rassemblés tableau 6. Nous pouvons noter une légère baisse de la conversion si la quantité d'eau est réduite à 0,2 équivalent par rapport au substrat. Toutefois, ce résultat n'est pas significatif et doit être interprété avec précaution en raison des petits volumes d'eau à additionner (0,2 équivalent d'eau représentant ici 2-3 µL) (entrée 2). Comme déjà spécifié auparavant, la réaction ne se déroule pas en l'absence d'eau (entrée 3). Une réduction de la quantité de base ou de borohydrure conduit à une diminution de la conversion (entrées 4-5). Sans borohydrure, le catalyseur n'est pas activé et donc aucune réduction de l'ester n'a lieu (entrée 6). Par ailleurs l'utilisation d'autres hydrures comme DIBAL-H et $NaBH_4$ ne permet pas l'hydrosilylation de l'ester (entrées 7-8). Par ailleurs, la charge catalytique peut être diminuée à 1 mol% puisque, pour une durée non optimisée de 15 heures, l'ester est converti totalement en alcool (entrée 9).

En catalyse, si l'on suspecte que des particules métalliques formées à partir d'espèces en solution sont à l'origine des transformations chimiques obtenues dans un milieu homogène, une expérience est généralement réalisée en introduisant dans le milieu catalytique du mercure. En effet, ce dernier est en mesure de former des amalgames avec le métal présent sous forme de particules ce qui inhibe ou ralentit le processus catalytique. Une telle expérience a été menée dans notre cas mais la présence de mercure ne modifie pas notablement le déroulement de la réaction catalytique (entrée 10). A ce stade il est difficile d'interpréter d'avantage les résultats obtenus car le mercure ne peut pas piéger les nanoparticules de petites tailles (colloïdes).

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Tableau 7. Variation des charges de réducteur, de base et d'eau dans le système catalytique à base de $CoCl_2$.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Entrée	H_2O (éq.)	KO*t*Bu (mol%)	Borohydrure (mol%)	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%) 7a	Sélectivité[a] (%) 10a
1	0,5	10	$NaBHEt_3$ (10)	100	-	100
2	0,2	10	$NaBHEt_3$ (10)	95	-	100
3	0	10	$NaBHEt_3$ (10)	0	-	-
4	0,5	5	$NaBHEt_3$ (10)	85	-	100
5	0,5	10	$NaBHEt_3$ (5)	81	-	100
6	0,5	10	-	0	-	-
7	0,5	10	$NaBH_4$ (10)	0	-	-
8	0,5	10	DIBAL-H (10)	0	-	-
9[b]	0,5	2	$NaBHEt_3$ (2)	100	-	100
10[c]	0,5	10	$NaBHEt_3$ (10)	99	5	95

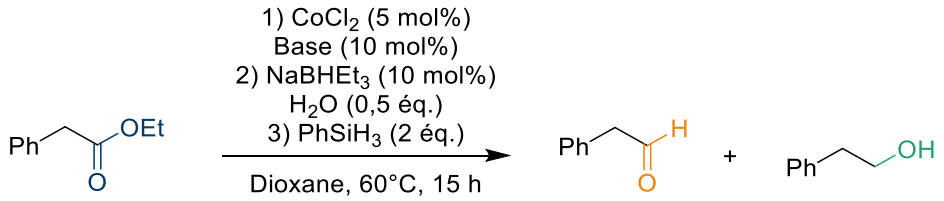
[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais ; [b] Réaction à 1 mol% de $CoCl_2$; [c] une goutte de Hg(0).

© 2018 Tous droits réservés.

d) Variation de la base

Afin de déterminer si la nature de la base influait sur le déroulement de l'hydrosilylation de **3a**, différentes bases ont été testées et les résultats sont rassemblés dans le tableau 7. L'utilisation d'une base plus forte que KO*t*Bu telle que KHMDS conduit au même résultat (entrée 2). La sélectivité envers l'alcool **10a** est moins élevée en présence de KOH avec l'obtention de 28% d'aldéhyde **7a** (entrée 3). La sélectivité envers l'alcool diminue encore si le Cs_2CO_3 est utilisé (entrée 4). L'introduction d'acétate de potassium a un effet notoire sur la conversion qui est fortement réduite mais la sélectivité reste totale pour **10a** (entrée 5). Nous avons déjà vu précédemment qu'une base était requise pour l'hydrosilylation catalysée par le cobalt en utilisant comme source de cobalt le sel $CoCl_2$ (entrée 6). Nous concluons à partir des résultats obtenus, que KO*t*Bu est une base appropriée pour la suite de l'optimisation du système catalytique issu du précurseur $CoCl_2$.

Tableau 8. Variation de la base dans le système catalytique à base de $CoCl_2$.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Entrée	Base	PKa	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%) 7a	Sélectivité[a] (%) 10a
1	KO*t*Bu	17	100	-	100
2	KHMDS	26	98	-	100
3	KOH	13,5	93	28	72
4	Cs_2CO_3	10,2	100	38	62
5	KOAc	4,5	25	-	100
6	-	-	0	-	-

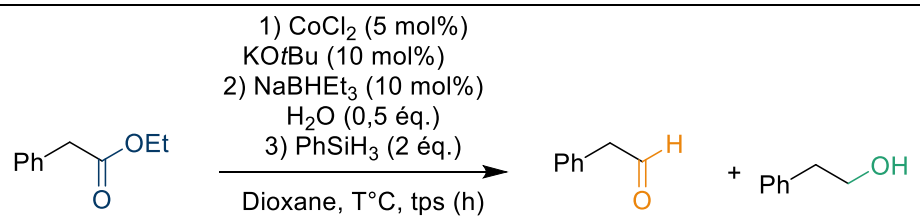
[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

e) Effet de la température et de la pureté du précurseur de cobalt

Le précurseur $CoCl_2$ utilisé est de pureté « 99%+ ». La question de la contribution possible d'impuretés métalliques très actives en catalyse peut se poser. En effet, de telles situations ont été décrites lors du développement de catalyseurs au fer car l'impureté métallique présente, en l'occurrence Cu_2O, était en fait à l'origine des activités en catalyse.[1] Le tableau 8 résume les résultats obtenus par la mise en œuvre d'un sel de cobalt de plus grande pureté ainsi qu'un test réalisé à une température inférieure à celle de 60 °C appliquée habituellement pour cette réaction. Ainsi, une diminution de la température à 25 °C entraîne une perte de conversion et de sélectivité (entrée 1). Pour le précurseur de cobalt de pureté 99%+, le fer est l'impureté majoritaire présente dans ce sel d'après nos analyses XPS et fluorescence X (cf partie III-2 à la fin de ce chapitre). Toutefois, la présence de fer ne semble pas contribuer au processus catalytique, les mêmes résultats étant obtenus en 5 heures de réaction avec le catalyseur à base d'un précurseur de $CoCl_2$ de plus grande pureté (99,99%) (entrées 2-3).

Tableau 9. Effet de la température et de la pureté du précurseur de cobalt dans le système catalytique à base de $CoCl_2$.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Entrée	$CoCl_2$	Température (°C)	Temps (h)	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%) 7a	Sélectivité[a] (%) 10a
1	99+%	25	5	46	2	98
			15	95	6	94
2	99+%	60	5	99	-	100
			15	100	-	100
3	99,99%	60	5	100	-	100
			15	100	-	100

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

[13] S. L. Buchwald, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5586–5587.

© 2018 Tous droits réservés.

f) Variation du précurseur métallique

En appliquant les conditions de réaction optimisées, d'autres sels de cobalt ont été testés. Les expériences sont présentées tableau 9 avec les autres résultats marquants déjà obtenus. Un catalyseur formé à partir d'acétate de cobalt hydraté mène à une conversion totale sur une durée de 15 heures non optimisée mais induit une légère perte de sélectivité pour l'alcool (entrée 2). Le tétrafluroborate de cobalt hydraté fournit un catalyseur sélectif en alcool mais la conversion n'est que de 83% (entrée 3). En mettant en œuvre un catalyseur obtenu à partir d'acétylacétonate de cobalt, on note une conversion élevée (88%) et une sélectivité modifiée de façon substantielle avec formation majoritaire (80%) de l'aldéhyde **7a** (entrée 4). Le chlorure de cobalt est donc le précurseur de cobalt le plus adapté pour réaliser l'hydrosilylation sélective de l'ester **3a** en alcool **10a**.

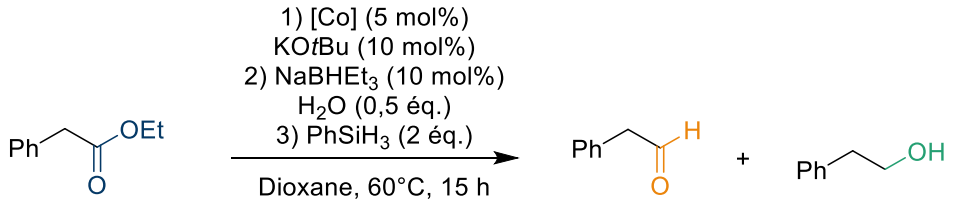
Enfin, une expérience de contrôle n'impliquant ni sel de cobalt, ni DavePhos permet d'obtenir une conversion de 39% en 5 heures et 73% en 15 heures (entrée 5). Ceci n'a rien d'étonnant, si on considère les travaux de Crabtree[14] . Ce dernier réalise l'hydrosilylation de différents composés possédant une liaison C=O ou C=N avec $NaBHEt_3$ comme catalyseur. Cependant, malgré la présence de cette réaction de fond, le cobalt demeure ici une espèce active, la conversion étant de 99% en 5h (contre 39% pour $NaBHEt_3$). Ainsi, tout porte à penser que le borohydrure est entièrement consommé lors de l'activation du sel de cobalt, par réduction de Co(II) à Co(0). Par ailleurs, une expérience de contrôle avec la base comme catalyseur ne donne aucune conversion, ce qui permet d'exclure ici cette espèce catalytique éventuelle qui opère pour d'autres réactions d'hydrosilylation (entrée 6)[15] .

[14] M. G. Manas, L. S. Sharninghausen, D. Balcells, R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1694–1700.

[15] a) M. Hojo, C. Murakami, A. Fujii, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 911; b) Y. Izumi, M. Onaka, *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 35; c) J. A. Fernández-Salas, S. Manzini and S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9758; d) K. Revunova, G. I. Nikonov, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 839; e) K. Revunova, G. I. Nikonov, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 840.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Tableau 10. Variation du précurseur métallique dans le système catalytique à base de $CoCl_2$.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Entrée	[Co]	Temps (h)	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%) 7a	10a
1	$CoCl_2$	5	99	-	100
1'	$CoCl_2$	15	100	-	100
2	$Co(OAc)_2.4H_2O$	15	100	2	98
3	$Co(BF_4)_2.4H_2O$	15	83	-	100
4	$Co(acac)_2$	15	88	80	20
5[b]	$NaBHEt_3$	5	39	-	100
5'[b]	$NaBHEt_3$	15	73	-	100
6	-	15	0	-	-

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais ; [b] sans base.

Enfin, notons qu'il est possible d'augmenter l'échelle de la réaction de 0,3 mmol à 3 mmol, sans modification des conversions et sélectivités. Tous les paramètres de réaction sont conservés hormis la quantité de solvant qui est ici diminuée, la concentration du milieu réactionnel est ainsi quatre fois plus importante en substrat.

A l'issue de cette étude, nous avons déterminé la composition du système catalytique optimisé pour la réduction de l'ester **3a** par hydrosilylation, afin d'accéder à l'alcool **10a** avec une sélectivité totale et un rendement très élevé. Ce système sera appliqué à l'étude de l'hydrosilylation d'un panel d'esters et les résultats seront présentés dans un sous-chapitre dédié.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

3) Développement du système catalytique : $Co(OAc)_2.4H_2O$

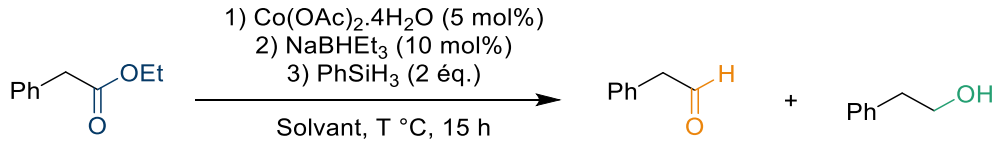
Lors des tests catalytiques préliminaires décrits au début de la partie dédiée aux catalyseurs au cobalt, nous avons démontré que l'utilisation d'acétate de cobalt favorisait la formation d'aldéhyde **7a** par rapport à l'alcool **10a**. Le système catalytique mis en œuvre est composé uniquement du précurseur $Co(OAc)_2$ et de l'activateur $NaBHEt_3$ (Tableau 3, entrées 4 et 5). Afin d'optimiser ce système catalytique pour la préparation d'aldéhydes par hydrosilylation d'esters, nous allons, comme précédemment, faire varier les paramètres réactionnels en l'occurrence le solvant, le silane, la source de cobalt et la température et déterminer si des additifs sont en mesure d'être bénéfiques à la réaction. Le protocole expérimental général est le suivant : le sel de cobalt est séché sous vide durant 15 minutes puis solubilisé sous atmosphère d'azote dans le solvant sélectionné par agitation durant 15 minutes. Ensuite, la solution contenant l'activateur $NaBHEt_3$ est additionnée et, après dix minutes d'agitation, le silane et le substrat ester (0,3 mmol) sont ajoutés successivement.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

a) Variation du solvant

Le solvant a été le premier paramètre étudié et les résultats sont reportés dans le tableau 10. Une catalyse menée dans le DME à 40 °C permet de convertir tout le substrat **3a** en 15 heures avec une sélectivité totale. Après analyse, l'aldéhyde **7a** est le seul produit obtenu (entrée 1). A une température de 60 °C dans le DME la réaction est moins sélective et l'alcool est formé avec un ratio aldéhyde/alcool de (3/1) (entrée 2). Dans le THF, quelle que soit la température, la sélectivité n'est pas totale et ne permet pas d'obtenir exclusivement l'aldéhyde (entrées 3-4). Une sélectivité totale envers l'aldéhyde est aussi atteinte dans le dioxane mais le substrat n'est pas totalement transformé (entrée 5). Par ailleurs, si dans le TBME et le DBE l'ester est totalement réduit, l'analyse du chromatogramme de la solution obtenue après filtration sur gel de silice montre bien la présence de l'aldéhyde mais en faible quantité. De nombreux autres produits sont présents mais demeurent non-identifiés (entrées 6-7). Enfin, dans l'anisole ou le CPME, le substrat n'est pas transformé (entrées 8-9).

Tableau 11. Variation du solvant dans le système catalytique à base de $Co(OAc)_2$.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Entrée	Solvant	Température (°C)	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%) 7a	Sélectivité[a] (%) 10a
1	DME	40	100	100	-
2	DME	60	100	75	25
3	THF	40	100	81	19
4	THF	60	100	81	19
5	Dioxane	40	78	100	-
6	TBME	40	100	10	-
7	DBE	40	100	6	-
8	Anisole	40	0	-	-
9	CPME	40	0	-	-

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

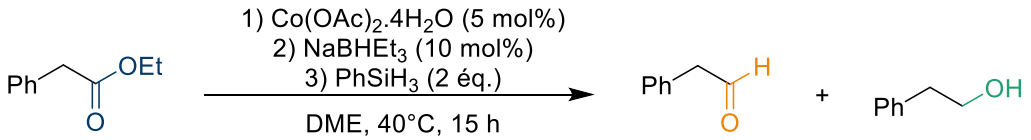
Le 1,2-Diméthoxyéthane est donc le solvant retenu pour la suite de notre étude.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

b) Variation du silane

De manière similaire au système catalytique basé sur $CoCl_2$, seul le phénylsilane et l'hexylsilane (entrées 1-8) permettent la réduction de l'ester **3a**. De même, il est nécessaire d'utiliser deux équivalents de silane pour réduire quantitativement l'ester dans les conditions expérimentales sélectionnées (entrées 9-10).

Tableau 12. Variation du silane dans le système catalytique à base de $Co(OAc)_2$.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Entrée	Silane (éq.)	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%) 7a	10a
1	$PhSiH_3$ (2)	100	100	-
2	Ph_2SiH_2 (2)	0	-	-
3	Ph_3SiH (2)	0	-	-
4	Me_2PhSiH (2)	0	-	-
5	Et_3SiH (2)	0	-	-
6	TMDS (2)	0	-	-
7	PMHS (2)	0	-	-
8	Hexylsilane (2)	100	100	-
9	$PhSiH_3$ (1)	61	89	11
10	$PhSiH_3$ (1,5)	78	93	7

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

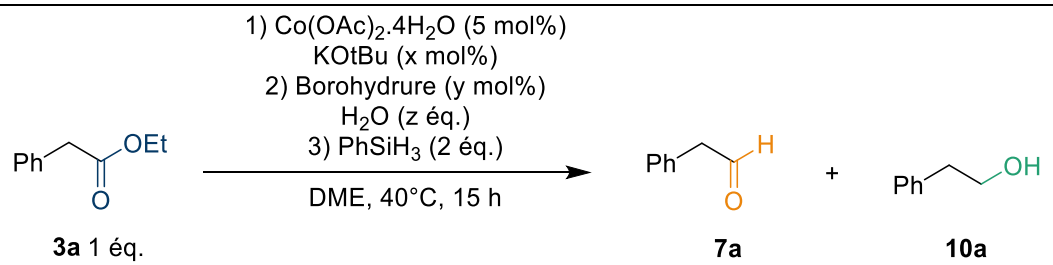
c) Variation des additifs

Les résultats de catalyse obtenus en présence d'additifs sont rassemblés tableau 12. En présence de 0,5 équivalent d'eau ajoutée par rapport au substrat **3a**, la sélectivité envers l'aldéhyde est maintenue mais la conversion du substrat est légèrement plus faible (entrées 1-2). En revanche, en présence de 10 mol% de KO*t*Bu(entrée 3), ceci tendrait à prouver que les ions acétate jouent un rôle sur la sélectivité de la réaction, puisque cette dernière s'inverse en faveur de l'alcool lorsque les ions acétate peuvent s'associer à des cations potassium provenant de la base KO*t*Bu.

© 2018 Tous droits réservés.

En considérant nos résultats obtenus lors de l'hydrosilylation sélective des esters en aldéhydes catalysée par un métallacycle iridium(III), nous pouvons penser que le piégeage d'un intermédiaire silylium cationique est le paramètre clé qui contrôle la sélectivité de cette réaction. Comme la formation sélective d'aldéhyde a été observée avec des précurseurs $Co(OAc)_2$ et $Co(acac)_2$, il est fort probable que l'anion organique acétate ou acétylacétonate jour un rôle prépondérant sur la sélectivité de cette réaction en piégeant un intermédiaire silylium cationique. Une réduction de la quantité de $NaBHEt_3$ de 10 à 5 mol% induit une baisse de la conversion avec le maintien de la sélectivité totale envers l'aldéhyde (entrée 4). Ce borohydrure est néanmoins indispensable pour activer le catalyseur puisqu'aucune réduction n'est observée sans celui-ci (entrée 5). Notons qu'une réaction impliquant 1 mol% de $Co(OAc)_2$ est possible mais une baisse de la sélectivité est observée (entrée 6). En présence de mercure, la conversion et la sélectivité sont affectées (entrée 7). Il est toutefois délicat d'interpréter davantage ce résultat.

Tableau 13. Variation des additifs dans le système catalytique à base de $Co(OAc)_2$.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Entrée	H_2O (éq.)	KO*t*Bu (mol%)	Borohydrure (mol%)	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%) 7a	10a
1	-	0	$NaBHEt_3$ (10 mol%)	100	100	-
2	0,5	0	$NaBHEt_3$ (10 mol%)	75	100	-
3	-	10	$NaBHEt_3$ (10 mol%)	100	27	73
4	-	-	$NaBHEt_3$ (5 mol%)	93	100	-
5	-	-	-	0	-	-
6[b]	-	-	$NaBHEt_3$ (2 mol%)	100	89	11
7[c]	-	-	$NaBHEt_3$ (10 mol%)	78	81	19

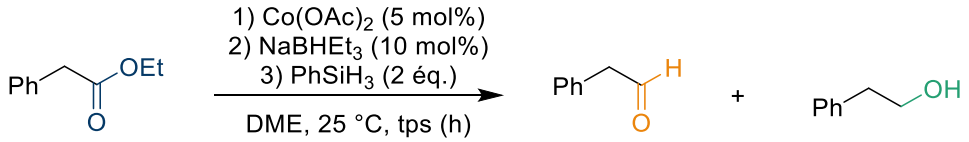
[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais ; [b] Réaction à 1 mol% de $Co(OAc)_2$; [c] avec ajout d'une goutte de Hg(0).

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

d) Pureté du précurseur de cobalt

La mise en œuvre d'acétate de cobalt anhydre et ultra pur n'apporte pas de performance catalytique notoirement différente comparée à l'utilisation du sel hydraté (entrées 1-2).

Tableau 14. Test de la pureté du précurseur dans le système catalytique à base de $Co(OAc)_2$.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Entrée	$Co(OAc)_2$	Temps (h)	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%) 7a	Sélectivité[a] (%) 10a
1	$Co(OAc)_2$ $4H_2O$	0,5	9	100	-
		5	89	100	-
2	$Co(OAc)_2$ 99,995%	0,5	9	100	-
		5	93	100	-

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

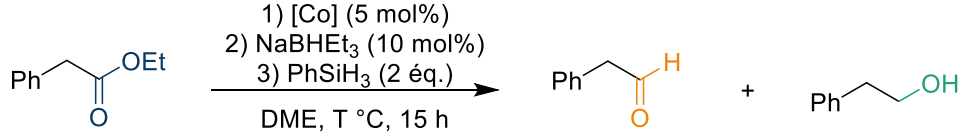
© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

e) Variation du précurseur métallique

D'autres précurseurs de cobalt ont également été testés dans les conditions réactionnelles optimisées pour la formation de l'aldéhyde. L'acétylacétonate de cobalt fournit un catalyseur totalement sélectif en aldéhyde **7a** mais qui est moins actif (entrées 1-2). En utilisant le tétrafluoroborate de cobalt ou le chlorure de cobalt, aucune conversion n'est obtenue. Comme nous l'avons vu précédemment dans ce chapitre lors de l'étude du catalyseur à base de $CoCl_2$, le borohydrure peut catalyser la réaction sans la présence de métal.[16] Cependant, nous formons ici uniquement l'alcool **10a** avec 75% de conversion (entrée 6). Ainsi, la sélectivité totale obtenue envers l'aldéhyde par mise en œuvre du système catalytique formé à partir de 5 mol% de $Co(OAc)_2$ et de 10 mol% de $NaBHEt_3$ démontre qu'il n'y a aucune contribution possible de $NaBHEt_3$ à la catalyse puisque ce dernier aurait conduit à l'obtention de l'alcool **10a** (entrée 1 vs 6). Si nous extrapolons ce résultat au cas du système composé de 5 mol% de $CoCl_2$ et de 10 mol% de $NaBHEt_3$, on peut raisonnablement proposer que $NaBHEt_3$ ne contribue pas aux résultats obtenus lors des tests catalytiques pour accéder aux alcools. Ainsi, pour ces deux réactions catalytiques l'hydrure $NaBHEt_3$ ne sert qu'à activer le catalyseur en réduisant le métal.

Tableau 15. Variation du précurseur métallique dans le système catalytique à base de $Co(OAc)_2$.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Entrée	[Co]	Température (°C)	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%) 7a	10a
1	$Co(OAc)_2.4H_2O$	25	100	100	-
2	$Co(acac)_2$	25	78	100	-
3	$Co(BF_4)_2.4H_2O$	60	2	Traces	traces
4	$CoCl_2$ 99+%	25	0	-	-
5	$CoCl_2$ 99+%	60	0	-	-
6	-	25	75	-	100

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

[16] M. G. Manas, L. S. Sharninghausen, D. Balcells, R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1694–1700.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Remarquons qu'il est également possible d'augmenter l'échelle de la réaction de 0.3 mmol à 3 mmol, sans modification des conversions et sélectivités. Tous les paramètres de réaction sont conservés hormis la quantité de solvant qui est-elle diminuée. La concentration du milieu est ainsi quatre fois plus importante en substrat.

A l'issue de cette étude, nous avons déterminé le système catalytique optimisé pour la réduction de l'ester **3a** par hydrosilylation, afin d'accéder à l'aldéhyde **7a** avec une sélectivité totale et un rendement très élevé. Ce système sera appliqué à l'hydrosilylation d'un panel d'esters et les résultats seront présentés dans le sous-chapitre suivant.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II. Synthèse d'aldéhydes et d'alcools

Les deux systèmes catalytiques optimisés au cobalt ont été appliqués à la réduction d'un large panel d'ester dans le but de déterminer le potentiel de cette méthodologie pour la synthèse d'aldéhydes et d'alcools. Nous appellerons le système catalytique à base d'acétate de cobalt le catalyseur **A** (cat. **A**) et celui issu du chlorure de cobalt le catalyseur **B** (cat. **B**). Les résultats sont rassemblés figure 4. Lorsque les réactions menées dans les conditions de température optimisées ne donnent pas une sélectivité totale en aldéhyde avec le catalyseur **A**, une réaction à plus basse température permet généralement d'augmenter le rendement en aldéhyde comme cela est précisé figure 4.

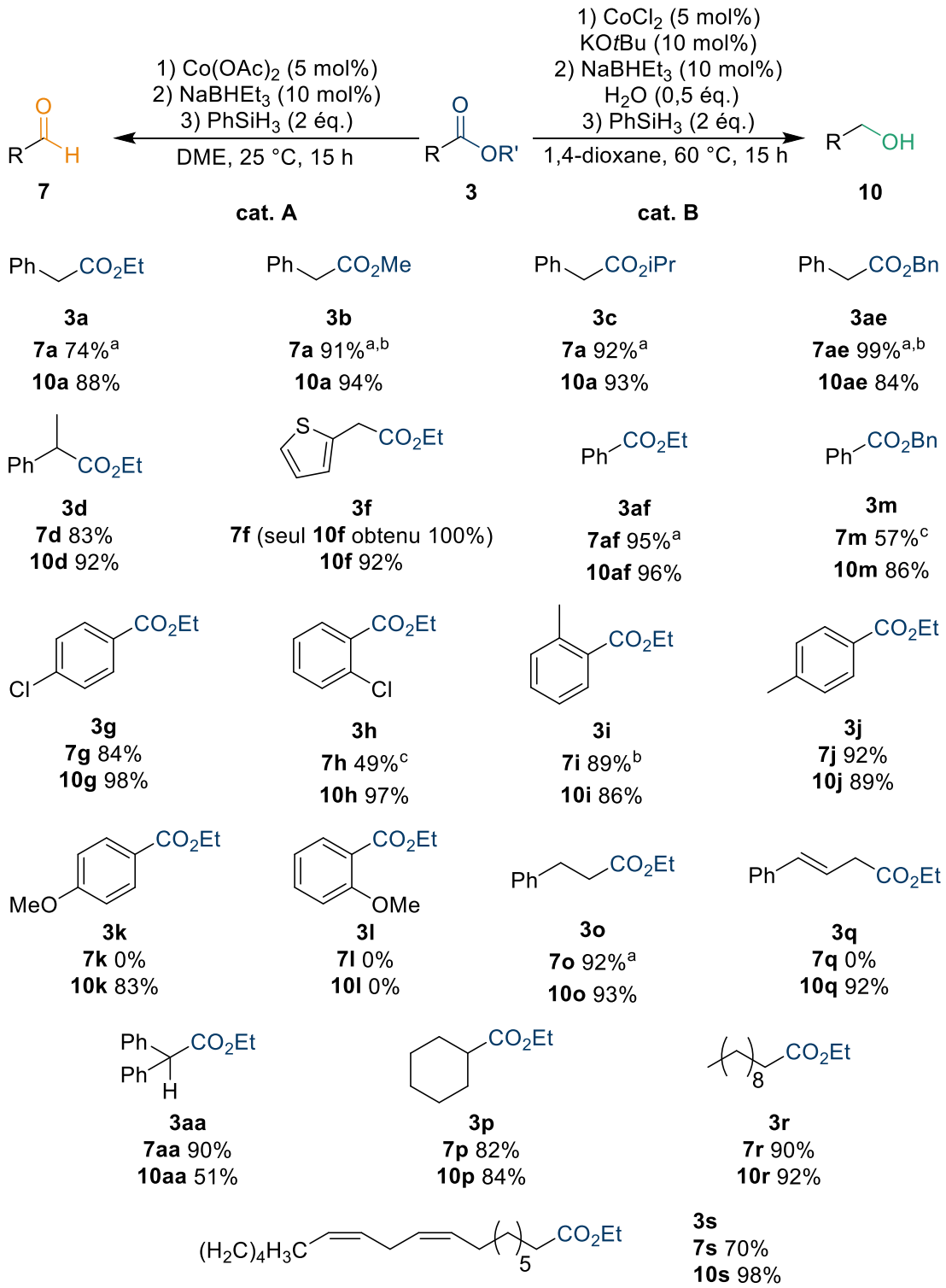
Les intermédiaires silylés formés sélectivement avec les systèmes catalytiques optimisés conduisent aux aldéhydes ou aux alcools à l'issue de la purification par chromatographie flash sur gel de silice sans aucune étape additionnelle d'hydrolyse ou de désilylation. Les rendements isolés sont donnés pour chaque produit obtenu.

La réduction des esters de l'acide 2-phénylacétique portant les groupes Et **3a**, Me **3b**, *i*Pr **3c** et Bn **3ae** est quantitative avec les deux catalyseurs **A** et **B** permettant d'obtenir les aldéhydes **7a,ae** et les alcools **10a,ae** avec de bons rendements. En raison de leur volatilité, les aldéhydes correspondants sont analysés sous forme d'hydrazone après réaction avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH). Concernant la réduction de l'ester hétérocyclique **3f**, seul l'alcool **10f** est accessible quel que soit le catalyseur utilisé étant isolé avec de très bons rendements (92 et 100%). On note que, même à basse température, l'aldéhyde correspondant ne peut être obtenu. La présence d'un groupe méthyle en α de l'ester du 2-phénylpropanoate d'éthyle **3d** n'influe pas la conversion et fournit respectivement l'aldéhyde **7d** et l'alcool **10d** correspondants avec de très bons rendements (83 et 92% respectivement). Le benzaldéhyde et l'alcool benzylique issus de la réduction du benzoate d'éthyle **3af** et du benzoate de benzyle **3m** sont obtenus avec de bons rendements (95 et 57% pour l'aldéhyde et, 96 et 86% pour l'alcool). Pour le substrat **3m**, il faut toutefois mener la réaction à basse température (-20 °C) pour obtenir une meilleure sélectivité en benzaldéhyde (57%). La présence d'un chlorure électroattracteur en *ortho* ou *para* sur le phényle du benzoate d'éthyle (**3g,3h**) ou d'un groupement méthyle inductif donneur (**3i,3j**) ne modifie pas l'aptitude de ces substrats à être réduits sélectivement pour conduire aux aldéhydes **7g-j** et aux alcools **10g-j** correspondants avec des rendements de bons à très bons.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

A l'inverse, la substitution du benzoate par un groupe méthoxy électrodonneur s'avère défavorable à l'hydrosilylation des substrats **3k**,**3l**. Seul l'alcool (4-méthoxyphenyl)méthanol **10k** peut être obtenu avec 83% de rendement. L'ester **3l** empoisonne probablement le catalyseur en se chélatant sur ce dernier et démontre une limite du système catalytique. Le 2-phénylpropionate d'éthyle **3o** est réduit quantitativement, l'aldéhyde **7o** et l'alcool **10o** étant isolés avec de très bons rendements (92 et 93% respectivement). Par ailleurs le 4-phényl-3-propénoate d'éthyle **3q**, possédant une double liaison C=C non conjuguée, est hydrosilylé uniquement en présence du catalyseur **B** de façon chimiosélective sans affecter la double liaison C=C, l'alcool **10q** est isolé avec un rendement de 92%. Aucune réaction ne se produit en présence du catalyseur **A**. L'aldéhyde insaturé n'est donc pas accessible en appliquant cette méthodologie de synthèse, ce qui est une limitation certaine du système catalytique. La réduction du diphénylacétate d'éthyle encombré stériquement **3aa** conduit aussi bien à l'aldéhyde **7aa** qu'à l'alcool **10aa**. Si l'aldéhyde **7aa** est obtenu avec un rendement de 90% l'alcool **10aa** n'a été isolé qu'avec un rendement de 51%, du fait d'impuretés difficiles à éliminer. Le cyclohexanecarboxylate d'éthyle **3p**, l'undécanoate d'éthyle **3r** et le linoléate de méthyle **3s** sont tous réduits pour former les aldéhydes **7p,r,s** et alcools **10p,r,s** correspondants avec de très bons rendements (70 à 98%).

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



[a] Isolé comme adduit avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine ; [b] réaction à 0°C ; [c] réaction à -20°C.

Figure 5. Etude en substrats avec les deux systèmes catalytiques : acétate de cobalt (Cat. A) et chlorure de cobalt (Cat. B). Pourcentages représentant les rendements isolés.

© 2018 Tous droits réservés.

III. Caractérisations des catalyseurs et considérations mécanistiques

Dans le but de mieux cerner la sélectivité des deux systèmes catalytiques et de rechercher qu'elle pouvait être l'espèce catalytique active dans chaque cas, nous avons entrepris une étude structurale des solides isolés sous forme de poudres étant donné la spécificité de chaque système catalytique d'un point de vue de sa composition. Ces catalyseurs en poudre sont obtenus par évaporation du solvant à l'issue de différentes expériences impliquant les deux sels de cobalt, avec parfois le silane mais sans jamais faire intervenir le substrat ester. Il est à noter que ces poudres isolées ne présentent aucune activité catalytique sauf si elles sont activées par l'ajout de $NaBHEt_3$. Nous décrirons d'abord les résultats acquis par diffraction des rayons X en transmission et réflexion, puis par microscopie électronique à transmission (TEM) et enfin par spectrométrie photoélectronique (XPS).

1) Analyses par diffraction des rayons X

Dans un premier temps, les poudres issues des deux précurseurs de cobalt ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) soit en mode réflexion, soit en mode transmission, ce dernier permettant de travailler dans des conditions anhydres et sans oxygène pour une meilleure résolution.

a) Poudre **A1**

Nous avons d'abord analysé la poudre **A1** résultant de la réaction entre le $Co(OAc)_2$, $NaBHEt_3$ et le phénylsilane (Figure 6 et Figure 7). La plupart des pics de diffraction ont été attribués à l'acétate de sodium. Aucun pic ne peut être corrélé à la présence d'entité CoO, Co_3O_4 ou d'espèces Co(0) à faible valence si l'on se fie aux diffractions des références (Figure 8). L'analyse d'une poudre **A2** obtenue sans silane conduit au même résultat.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

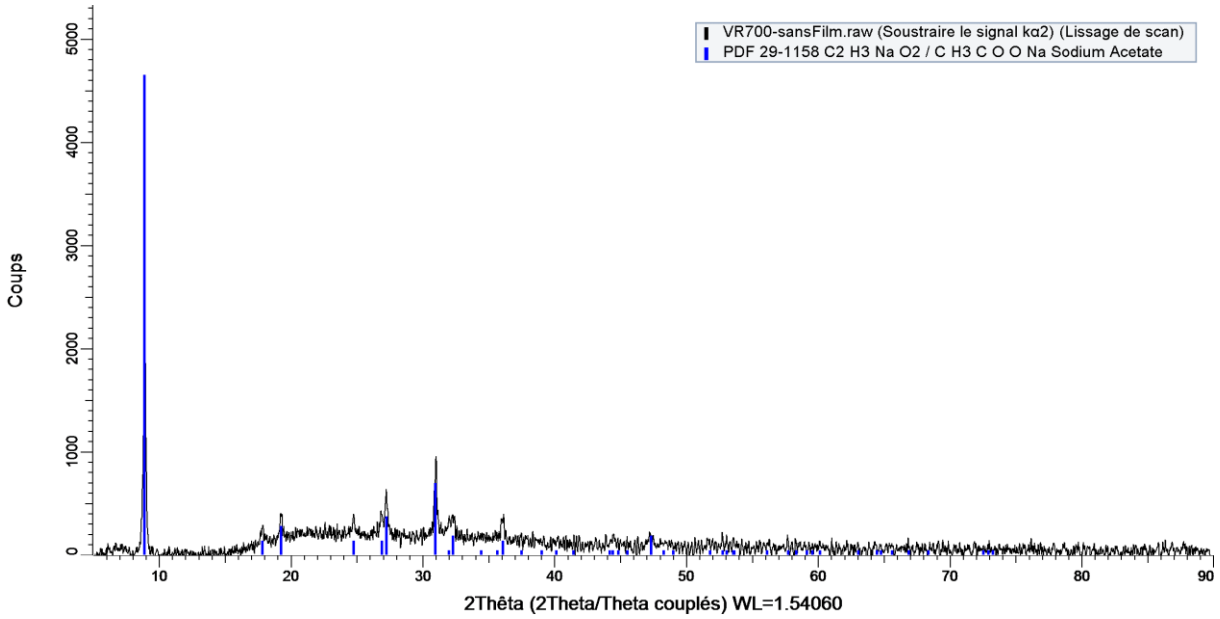


Figure 6. Diffraction des poudres en mode réflexion sans film de la poudre A1.

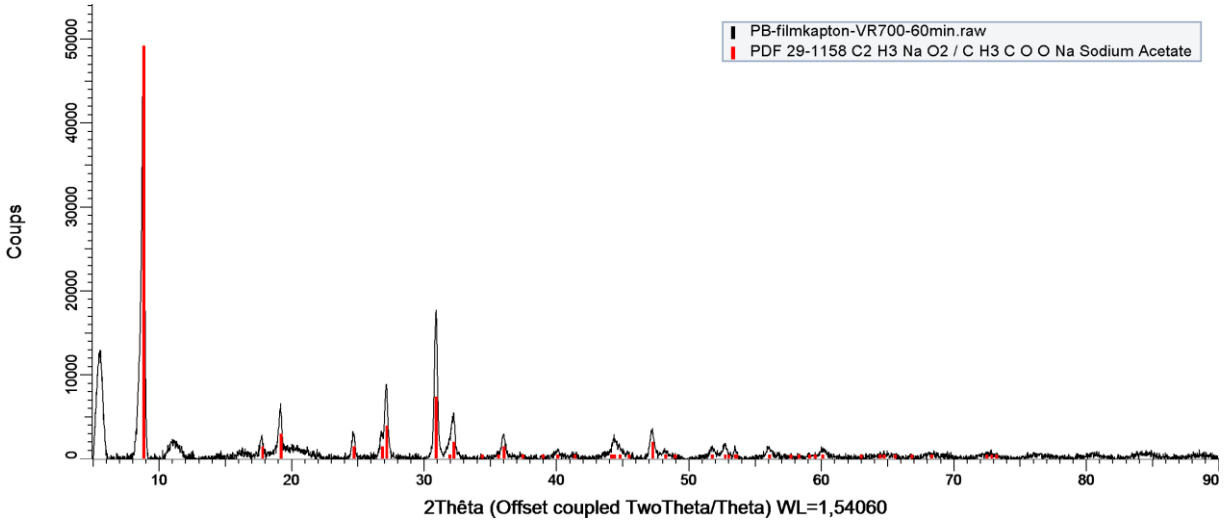


Figure 7 . Diffraction des poudres en mode transmission de la poudre A1.

© 2018 Tous droits réservés.

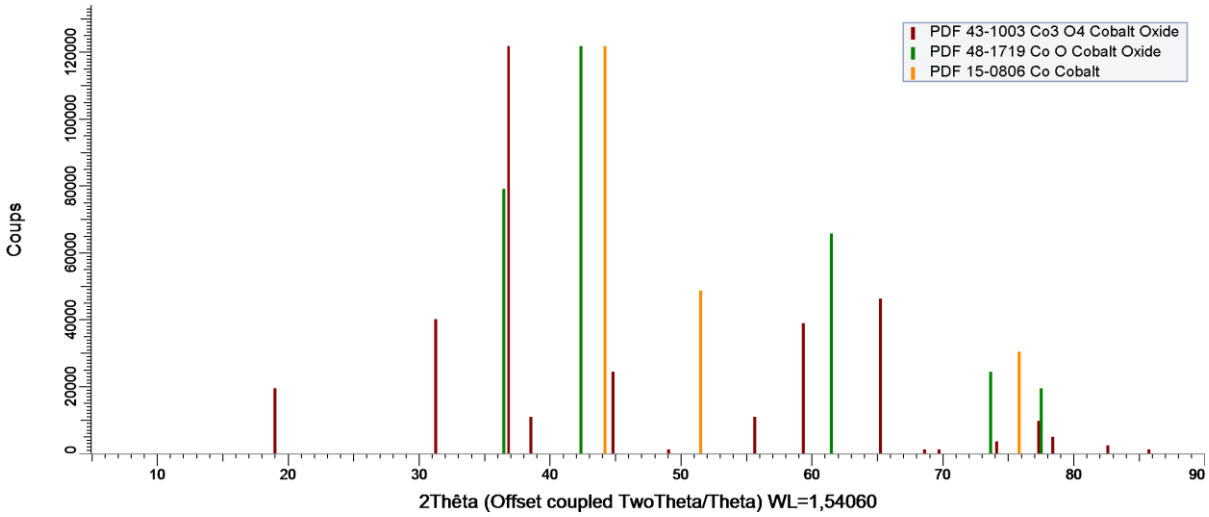


Figure 8. Motif de diffraction des composés de références.

b) Poudre **B1**

La poudre **B1** obtenue à l'issue de la réaction entre $CoCl_2$, KO*t*Bu, $NaBHEt_3$, l'eau et le phénylsilane a également été analysée par diffraction des poudres en mode réflexion et transmission.

La plupart des pics de diffraction observés sont attribuables à des composés simples. Ainsi les pics de diffraction de KCl et de $Co(OH)_2$ sont identifiables. Ceci est en accord avec les résultats obtenus en TEM qui seront décrits plus loin. Des pics moins intenses peuvent être attribués à $CoCl_2$ n'ayant pas réagi. Aucune espèce de type CoO, Co_3O_4 et Co(0) n'est ici identifiable. Une poudre **B2** obtenue sans introduire de silane conduit à des résultats similaires.

© 2018 Tous droits réservés.

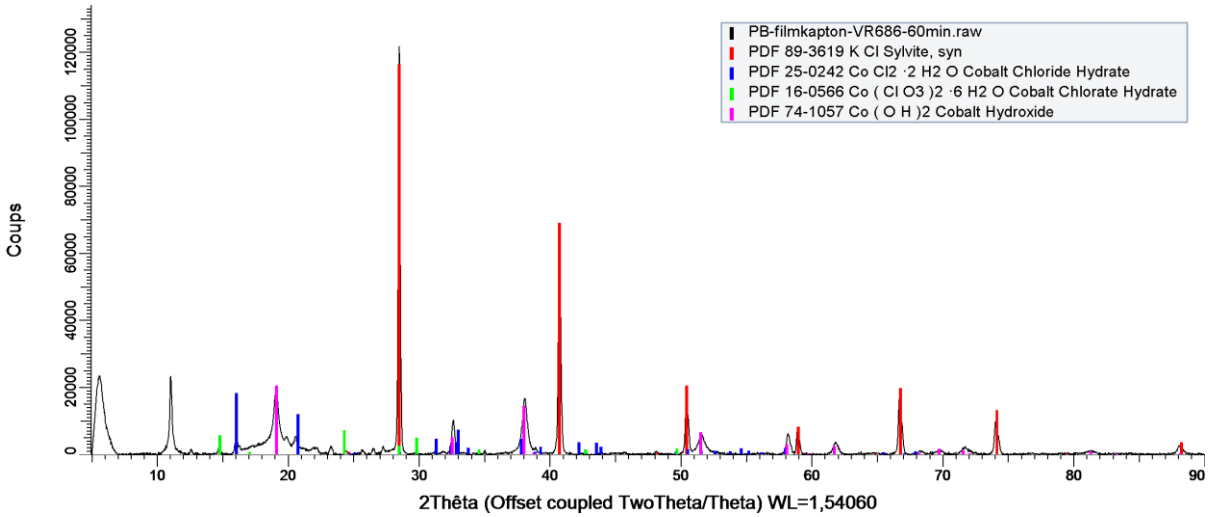


Figure 9. Diffraction des poudres en mode transmission pour la poudre B1.

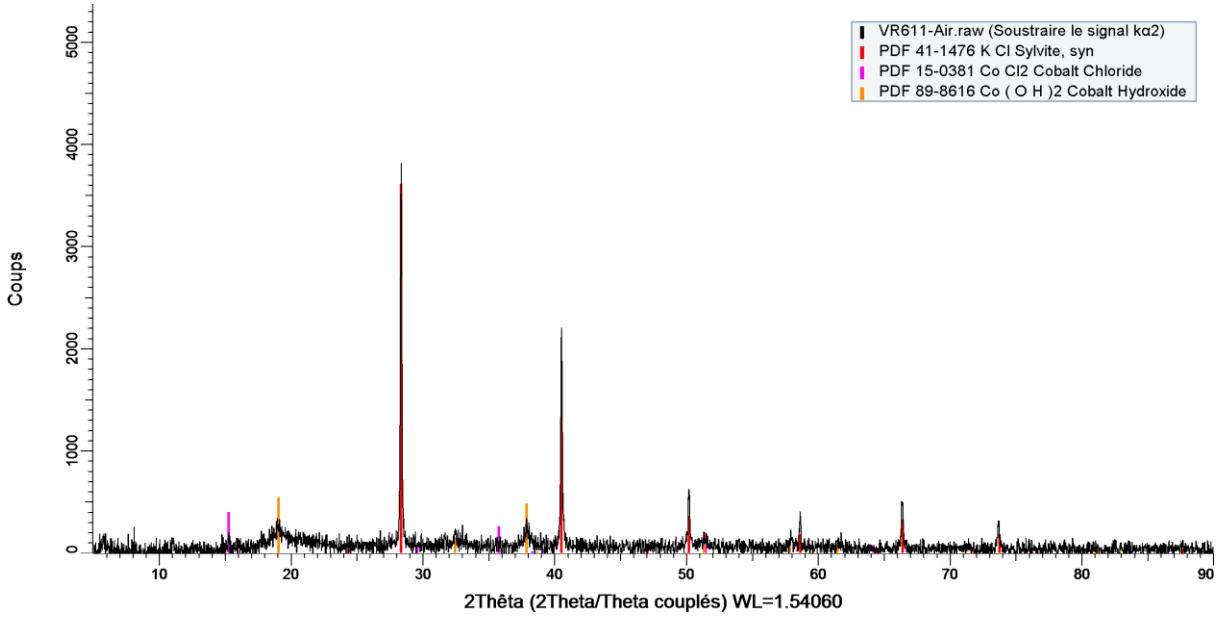


Figure 10 . Diffraction des poudres en mode réflexion sans film pour la poudre B1.

© 2018 Tous droits réservés.

2) Analyses Microscopie Electronique en Transmission (MET/TEM)

Les catalyseurs en poudre ont ensuite été étudiés par Microscopie Electronique en Transmission (MET/TEM) et STEM EDS (Microscopie électronique en transmission à balayage / Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie).

a) Poudre **A1** :

La poudre **A1** résultant de la réaction du $Co(OAc)_2$ avec $NaBHEt_3$ et le phénylsilane présente des amas de différentes tailles et épaisseurs (Figure 11a). Certains sont plus minces et montrent clairement des nanoparticules « empaquetées » (Figure 11b).

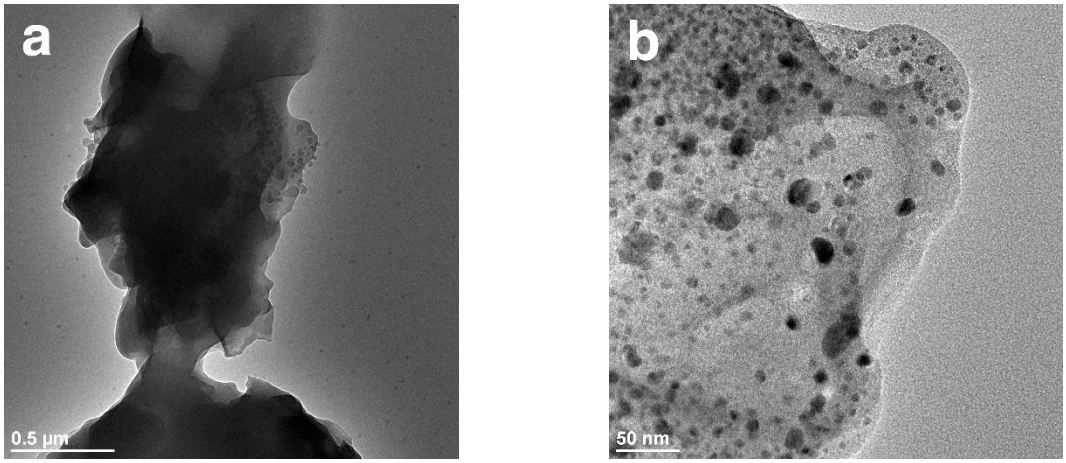


Figure 11. Image TEM de la poudre A1.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

À haute résolution, HRTEM, (c.-à-d. un grossissement > x400k), les nanoparticules semblent être cristallisées avec l'observation de plans (Figure 12). Des motifs de diffraction sont observés mais leur indexation n'est pas évidente puisque les données de diffraction sont de qualité moyenne (Figure 13).

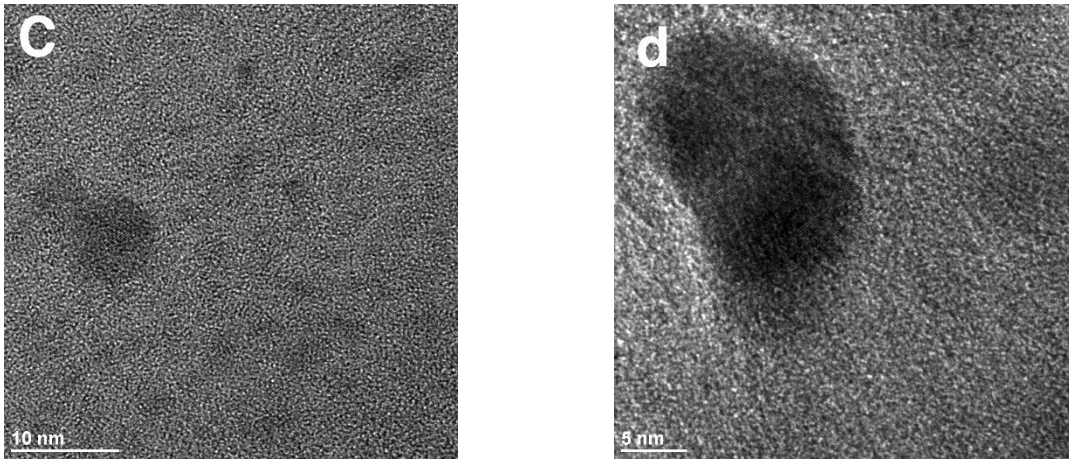


Figure 12. HRTEM du catalyseur A1.

Cependant, nous sommes sûrs que l'indexation ne correspond pas totalement au motif de diffraction de NaOAc qui est observée par DRX (Figure 13). D'autres indexations sont possibles mais moins évidentes : Co dans (-5,-3,7) ou dans (-13,-4,16), l'espèce $CoFe_2O_4$ dans (-4,-3,-16) ou encore CoO dans (9,-7,6).

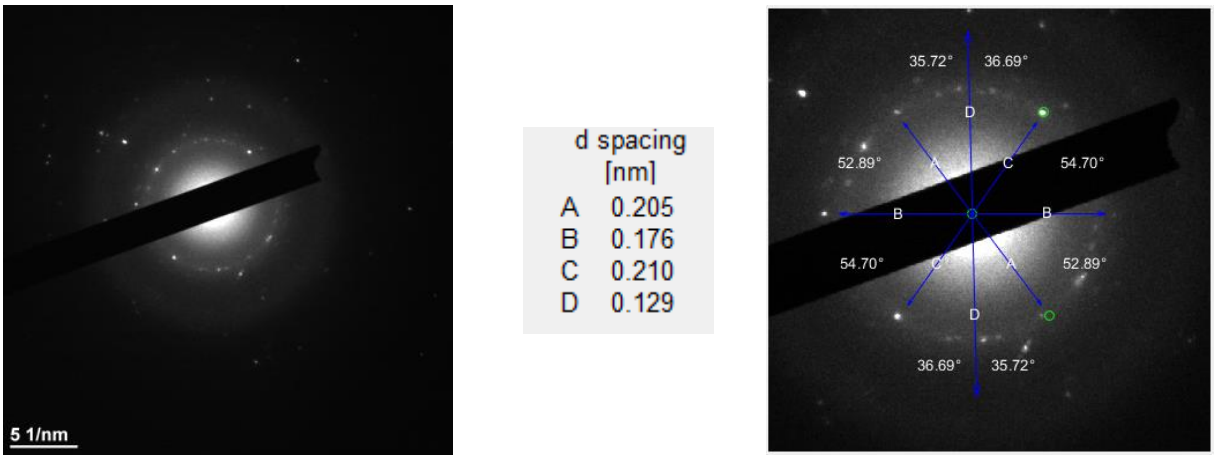


Figure 13. Motifs de diffraction des nanoparticules de la poudre A1 observées sur la figure 11d.

© 2018 Tous droits réservés.

L'analyse EDX de la poudre **A1** fait apparaître que les amas sont composés de cobalt et de fer avec la présence de traces de titane et de cuivre, ce dernier provient de la grille portant l'échantillon (Figure 14).

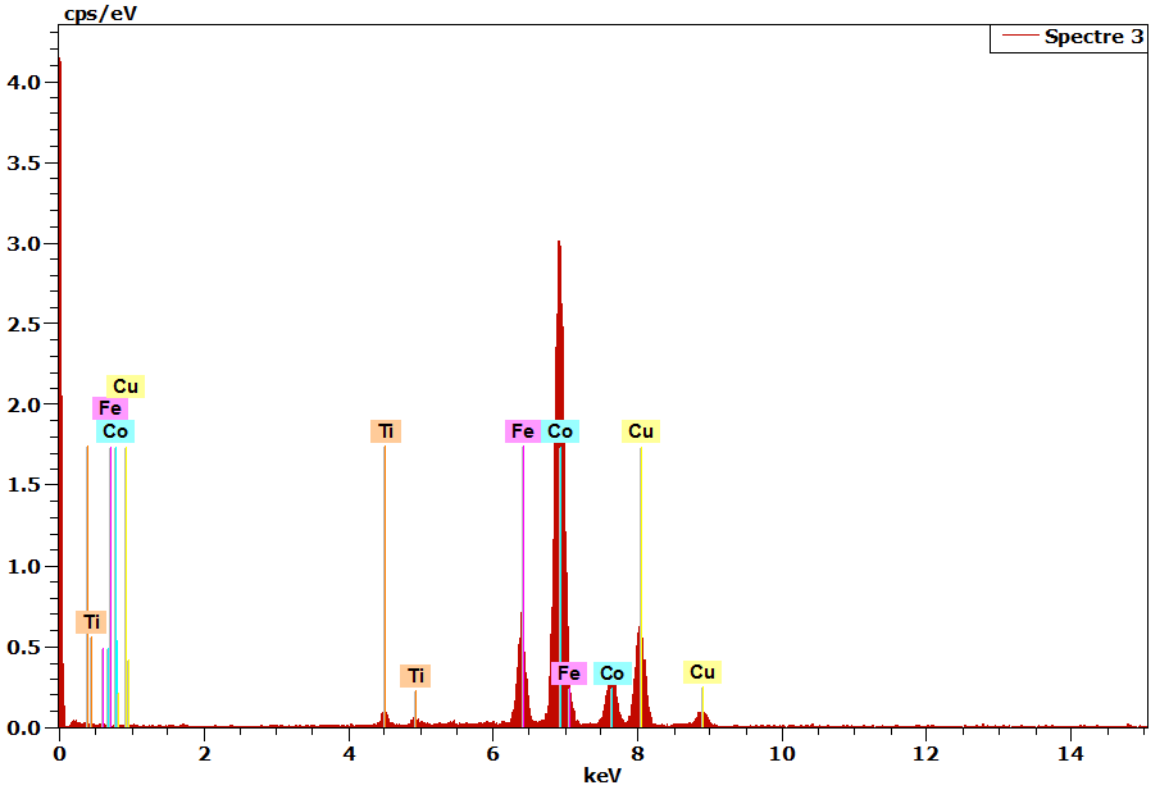


Figure 14. Analyse EDX des nanoparticules de la poudre A1 observées sur la figure 7d.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

La dispersion des nanoparticules est étudiée par cartographie élémentaire STEM EDS [scanning transmission electronique microscopy – (X-ray) energy dispersive spectroscopy], sans quantification et calibrage (Figure 15). Les nanoparticules apparaissent comme des amas sombres sur l'image électronique et sous forme d'amas verts de cobalt sur la cartographie.

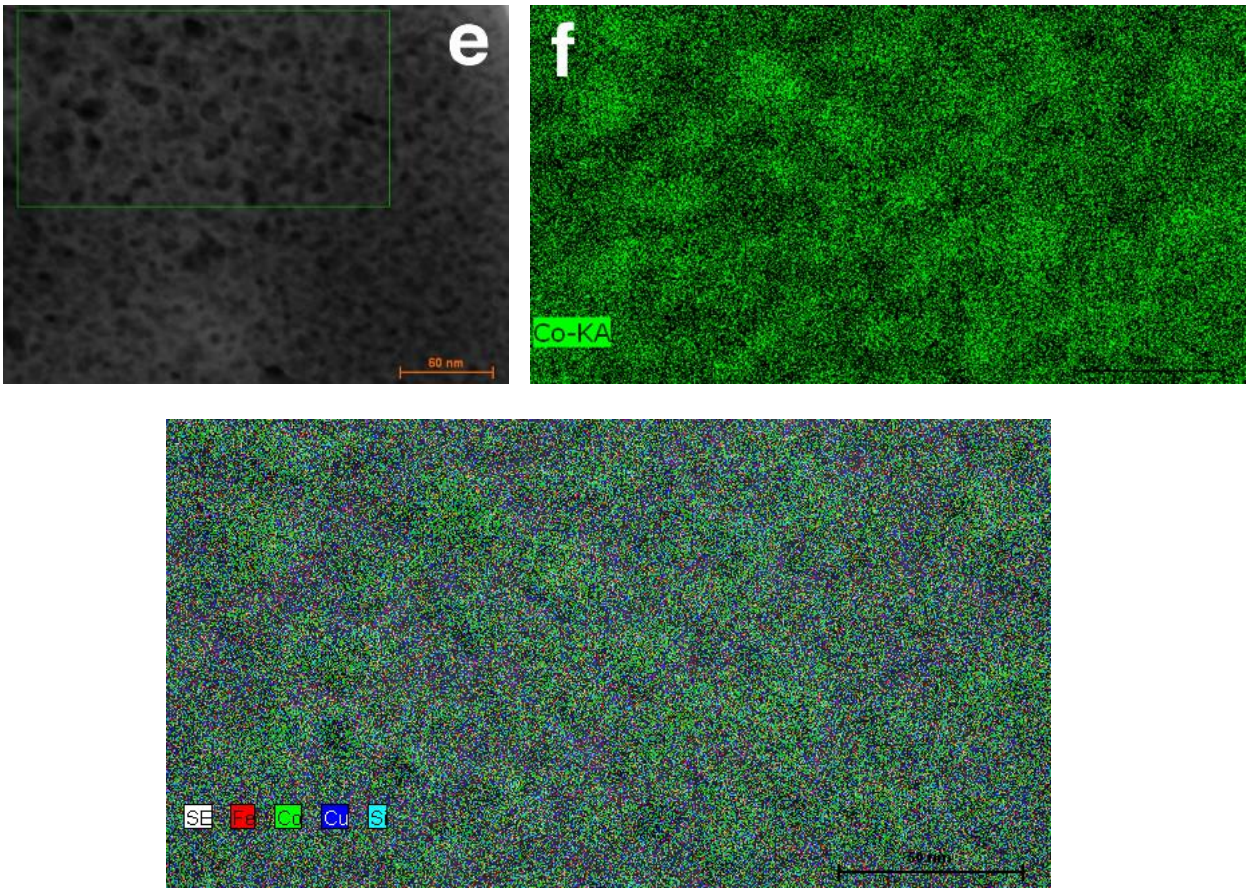


Figure 15. STEM EDS cartographie élémentaire des nanoparticules de la poudre A1 observées sur la figure d. e) Image électronique de la zone de cartographie ; la zone verte (SE, électron secondaire) a été scannée. f) Zone de cartographie élémentaire pour Co.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

b) Poudre **B1**

La poudre **B**1 résultant de la réaction entre $CoCl_2$, KO*t*Bu, $NaBHEt_3$, l'eau et le phénylsilane a également été analysée par TEM. Nous avons rencontré des problèmes de focalisation liés à la présence de charges sur l'échantillon et à l'effet néfaste de l'impact du faisceau, transformant les amas cristallins en amas amorphes.

À faible grossissement, des amas de différentes tailles et épaisseurs sont observés. Ces amas possèdent des petites lamelles en surface ou des nanoparticules dessus, certains amas combinant les deux (Figure 16). Nous observons également des aiguilles disposées transversalement dans les amas, mais elles ne sont pas toujours cristallines d'après le manque de motifs de diffraction.

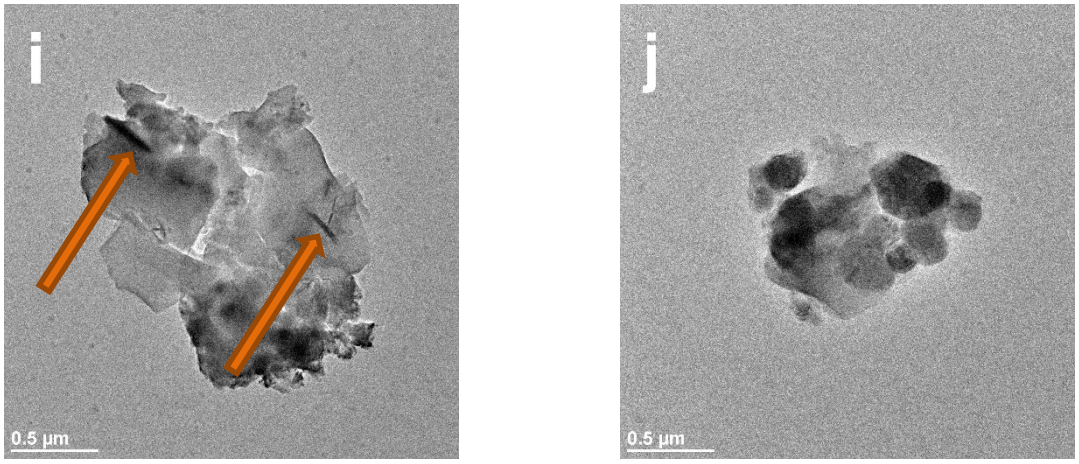


Figure 16. Image TEM de la poudre B1.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

À haute résolution, HRTEM, les nanoparticules apparaissent cristallisées (Figure 17).

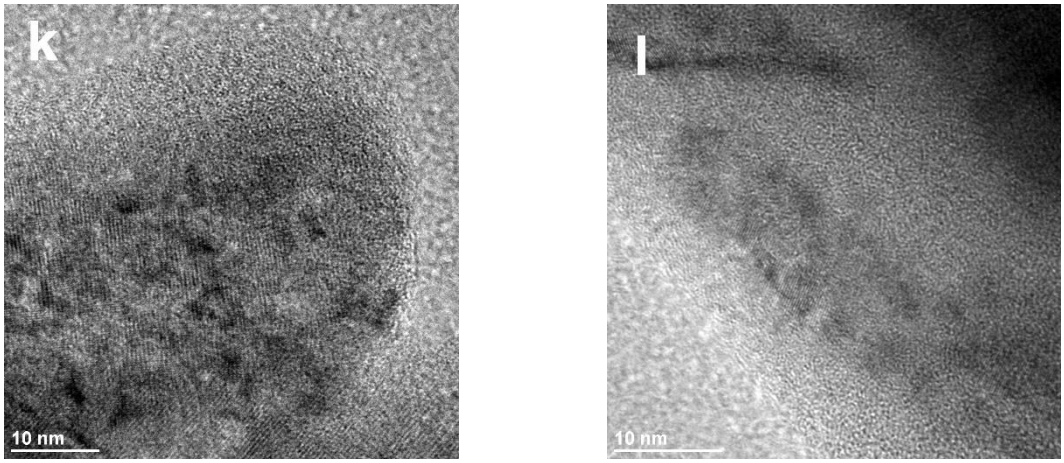


Figure 17. HRTEM de la poudre B1.

Les motifs de diffraction enregistrés peuvent être indexés comme appartenant à $Co(OH)_2$ (Figure 18, Figure 19).

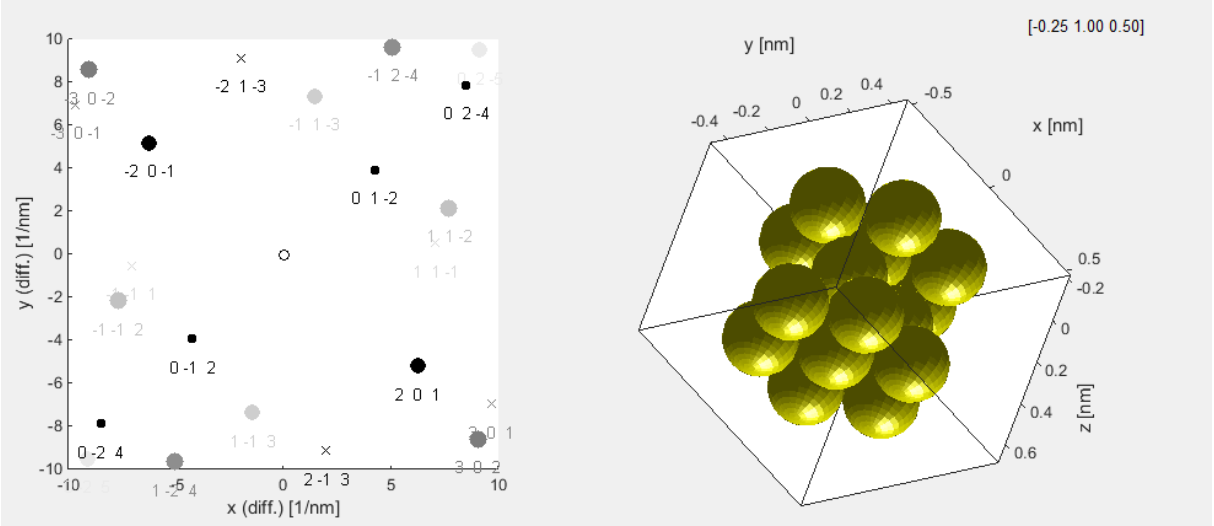


Figure 18. Indexation possible des motifs de diffraction des nanoparticules de la poudre B1 observées sur la figure 18h.

© 2018 Tous droits réservés.

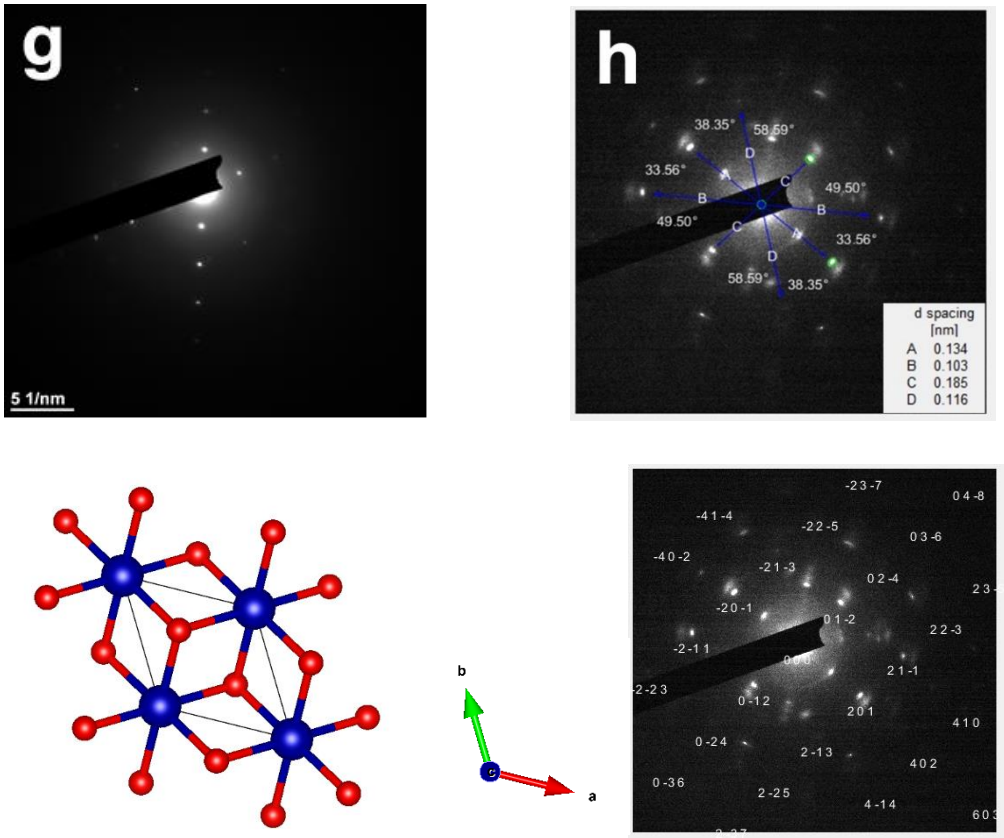


Figure 19. Les motifs de diffraction des nanoparticules de la poudre B1.

Malheureusement, les nanoparticules deviennent rapidement amorphes et fondent sous l'effet du faisceau de 200 kV. De ce fait l'échantillon n'est pas assez stable pour permettre une quelconque analyse STEM-EDS (Figure 20).

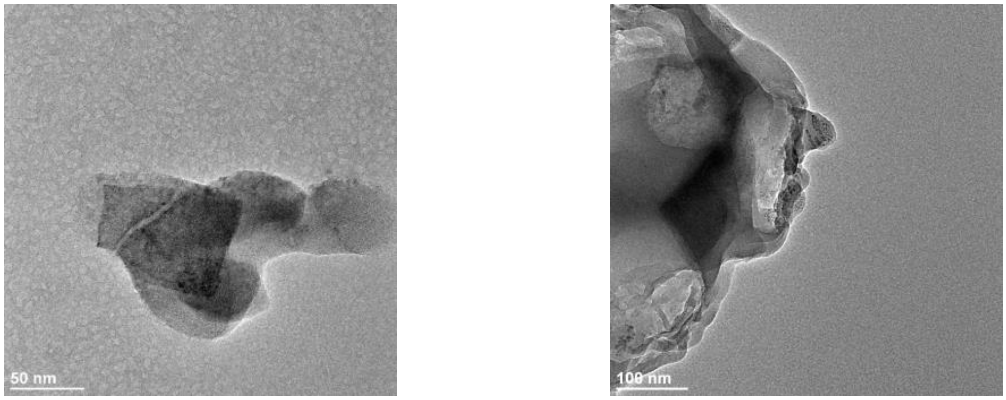


Figure 20. Images TEM de l'effet négatif du faisceau de 200 kV sur les nanoparticules de la poudre B1.

© 2018 Tous droits réservés.

L'analyse EDX (energy dispersive X-ray) montre que les amas sont composés de Co, Fe, Si, K et Cl avec toujours la présence de traces de titane et de cuivre provenant de la grille qui supporte l'échantillon (Figure 21).

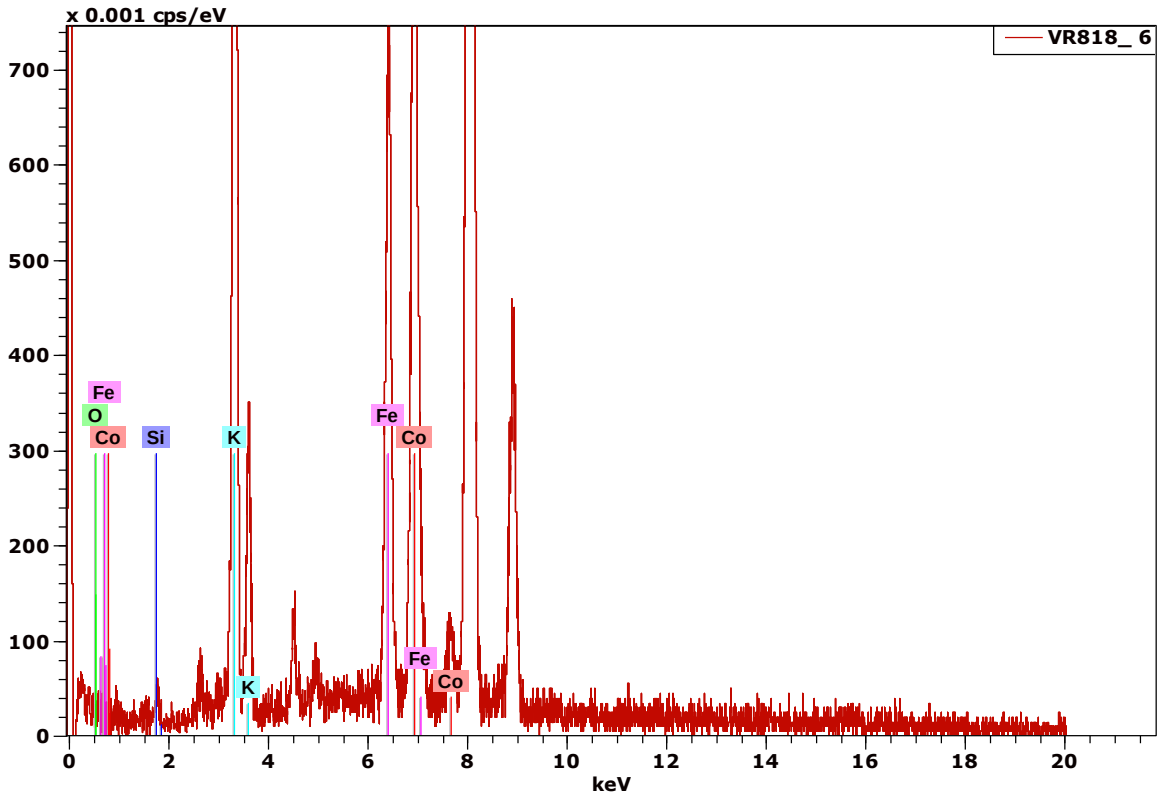


Figure 21. Analyse EDX des nanoparticules de la poudre B1 observées sur la figure 12h.

La présence de fer dans la poudres **A1** est également confirmée par spectrométrie de fluorescence X (Figure 22) et provient des résidus de fer que contiennent le sel de cobalt commercial utilisé. Par ailleurs, on constate que la poudre **B1** ne contient pas de fer (figure 23). Les puretés revendiquées de ces derniers sont de qualité technique pour le $Co(OAc)_2$ et de 99% pour le $CoCl_2$. Il est intéressant de rappeler qu'avec des sels de cobalt de pureté supérieure, les résultats de catalyse sont similaires pour les deux réactions d'hydrosilylation.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

VR674 - b	R/R0 =	9,99							
Z	Formula	Concentratior	Status	Line 1	Line energy	Line 2	Line energy	Line 3	Line energy
	diameter-cm	4	Input						
	total-g	1	Input						
14	**SiO2**	**60,62%**	Fit spectrum	Si KA1/EQ20	1,74	Si KA1/EQ40	1,74	Si KA1/EQ50	1,74
15	**P2O5**	**4,75%**	Fit spectrum	P KA1/EQ20	2,0137	P KA1/EQ40	2,0137		
17	**Cl**	**5,23%**	Fit spectrum	Cl KA1/EQ20	2,6225	Cl KA1/EQ40	2,6225	Cl KA1/EQ50	2,6225
19	**K2O**	**2,30%**	Fit spectrum	K KA1/EQ20	3,3139	K KA1/EQ40	3,3139	K KA1/EQ50	3,3139
26	**Fe2O3**	**1,09%**	Fit spectrum	Fe KA1/EQ20	6,4041	Fe KA1/EQ40	6,4041	Fe KA1/EQ50	6,4041
27	**CoO**	**25,97%**	Fit spectrum	Co KA1/EQ20	6,9306	Co KA1/EQ40	6,9306	Co KA1/EQ50	6,9306

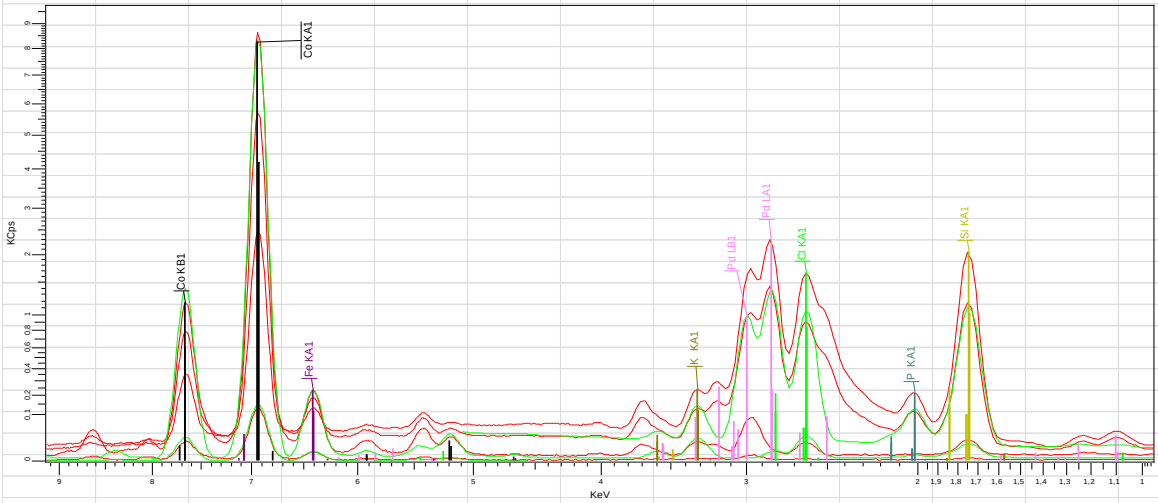


Figure 22. Analyses de fluorescence X de la poudre A1 base de $Co(OAc)_2$, de $NaBHEt_3$ et de phénylsilane.

VR 673	R/RO =	25,9							
Z	Formula	Concentratior	Status	Line 1	Line energy	Line 2	Line energy	Line 3	Line energy
	diameter-cm	4	Input						
	total-g	1	Input						
14	**SiO2**	**30,83%**	Fit spectrum	Si KA1/EQ20	1,74	Si KA1/EQ40	1,74	Si KA1/EQ50	1,74
15	**P2O5**	**16,14%**	Fit spectrum	P KA1/EQ20	2,0137	P KA1/EQ40	2,0137		
17	**Cl**	**10,26%**	Fit spectrum	Cl KA1/EQ20	2,6225	Cl KA1/EQ40	2,6225	Cl KA1/EQ50	2,6225
19	**K2O**	**31,42%**	Fit spectrum	K KA1/EQ20	3,3139	K KA1/EQ40	3,3139	K KA1/EQ50	3,3139
27	**CoO**	**11,18%**	Fit spectrum	Co KA1/EQ20	6,9306	Co KA1/EQ40	6,9306	Co KA1/EQ50	6,9306

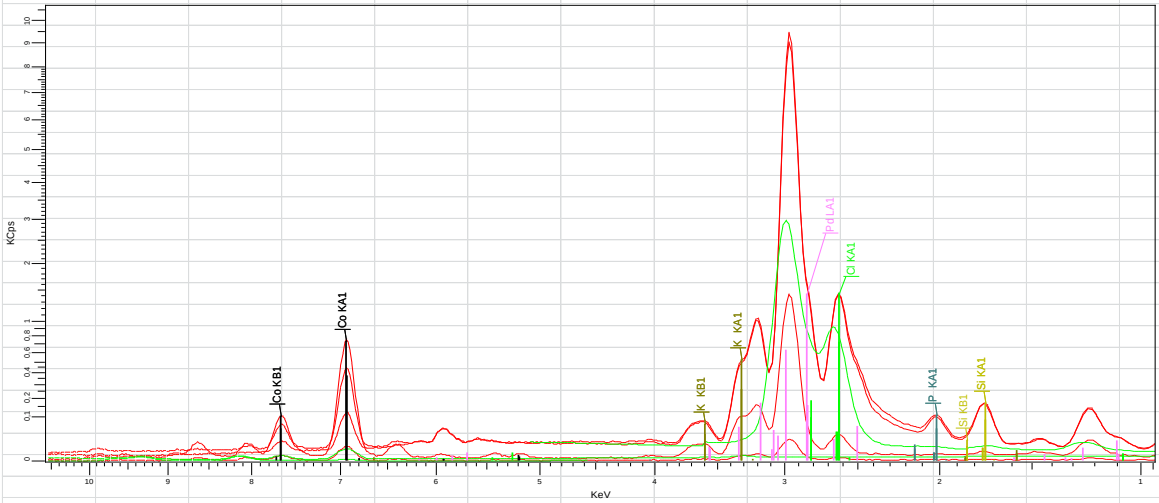


Figure 23. Analyses de fluorescence X de la poudre B1 à base de $CoCl_2$, KO*t*Bu, $NaBHEt_3$, d'eau et de phénylsilane.

© 2018 Tous droits réservés.

Nous avons ensuite effectué des analyses TEM des poudres **A2** et **B2** préparées sans silane.

c) Catalyseur **A2** sans silane :

Lorsque le catalyseur **A2** est préparé sans silane, à partir de la réaction entre l'acétate de cobalt et $NaBHEt_3$, des amas de différentes tailles et épaisseurs sont observés. Ces amas ont différents types de formes et certaines zones sont cristallines (Figure 24).

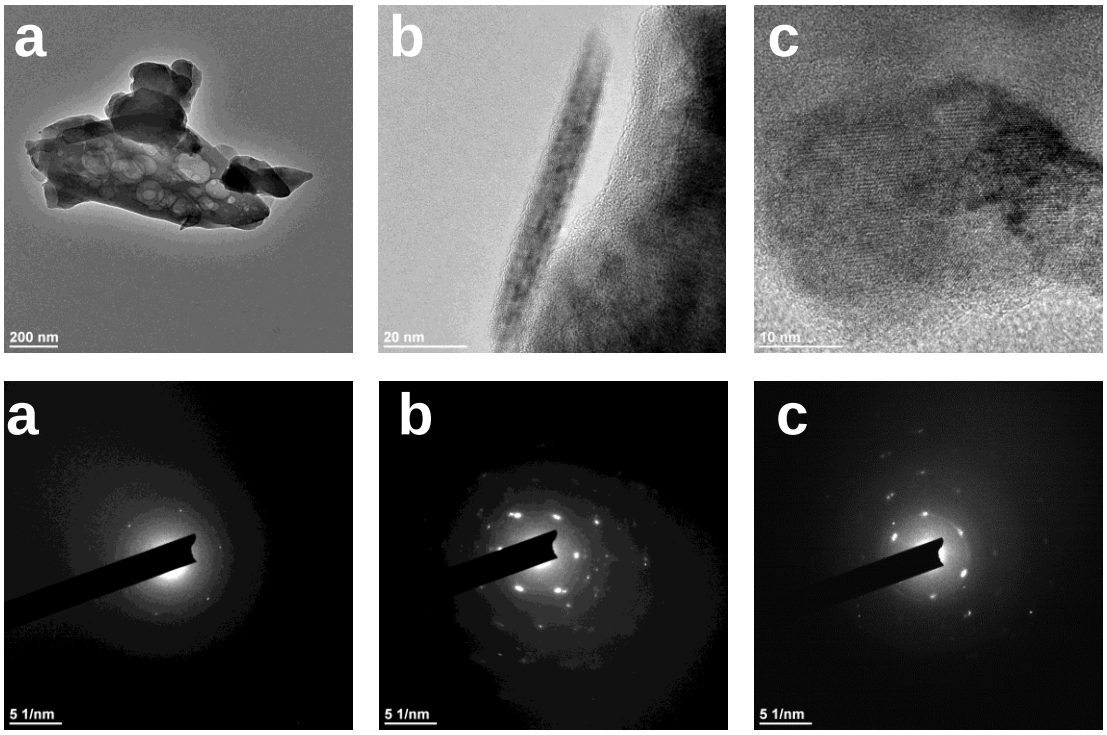


Figure 24. Images TEM et motifs de diffraction de nanoparticules du catalyseur A2.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Si les nanoparticules semblent cristallisées en HRTEM, les indexations des motifs de diffraction ne sont pas évidentes à cause de leurs orientations. L'indexation pour $CoFe_2O_4$ (-1,-3,1) est tout de même possible (Figure 25) mais pas pour Co seul.

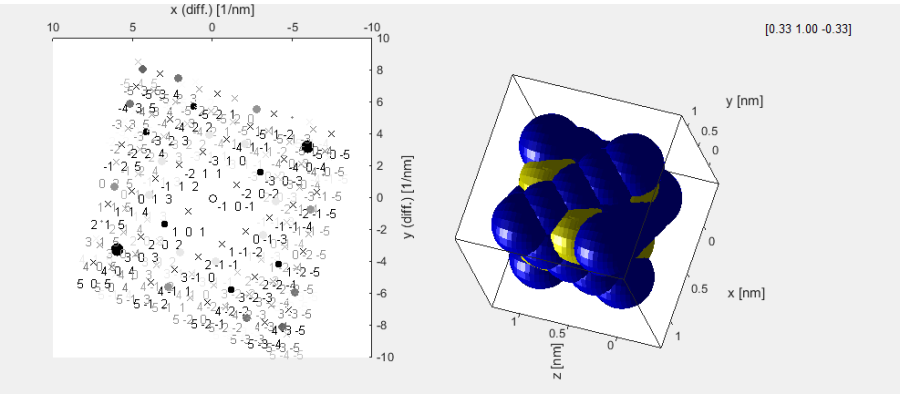


Figure 25. Indexation possible pour $CoFe_2O_4$ (-1, -3,1).

Nous avons aussi une indexation qui est également possible pour l'espèce CoO (-1,4,2) (Figure 26).

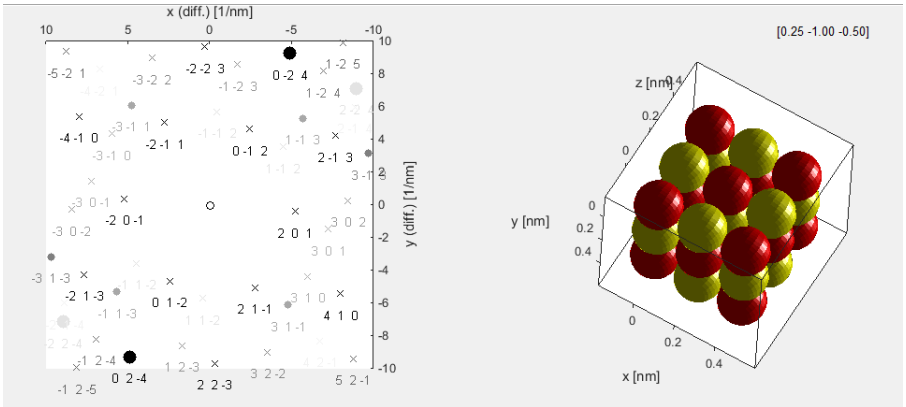


Figure 26. Indexation également possible pour CoO (-1,4,2).

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

d) Catalyseur **B2** sans silane :

Lorsque le catalyseur **B2** est préparé sans silane, à partir de la réaction entre le $CoCl_2$, la base, $NaBHEt_3$ et l'eau, des amas de différentes tailles et épaisseurs sont également observés à faible grossissement. Il y a différents types de formes, on observe des blocs cristallins **d** (Figure 27d), des aiguilles **e** (Figure 27e) et des feuillets **f** (Figure 27f).

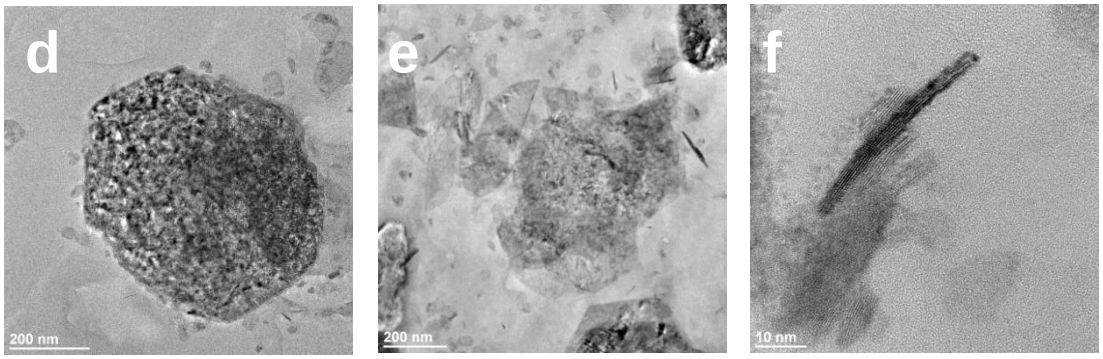


Figure 27 : Images TEM de nanoparticules du catalyseur B2.

Si les blocs **d** et les aiguilles **e** sont formés de cristaux variés mais orientés au hasard, les feuillets **f** sont de grandes zones avec une à trois orientations (Figure 27).

Il est difficile de définir la composition des cristaux observés car les spectres EDX montrent la présence de divers éléments (Co, Cl, Fe, K, Na, Si ...) avec des rapports différents selon les zones analysées. Tout en grossissant, l'aspect cristallin a été confirmé par l'apparition de franges et d'arrangements atomiques sur les différents blocs **d**, feuillets **f** et aiguilles **e** (Figure 28).

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

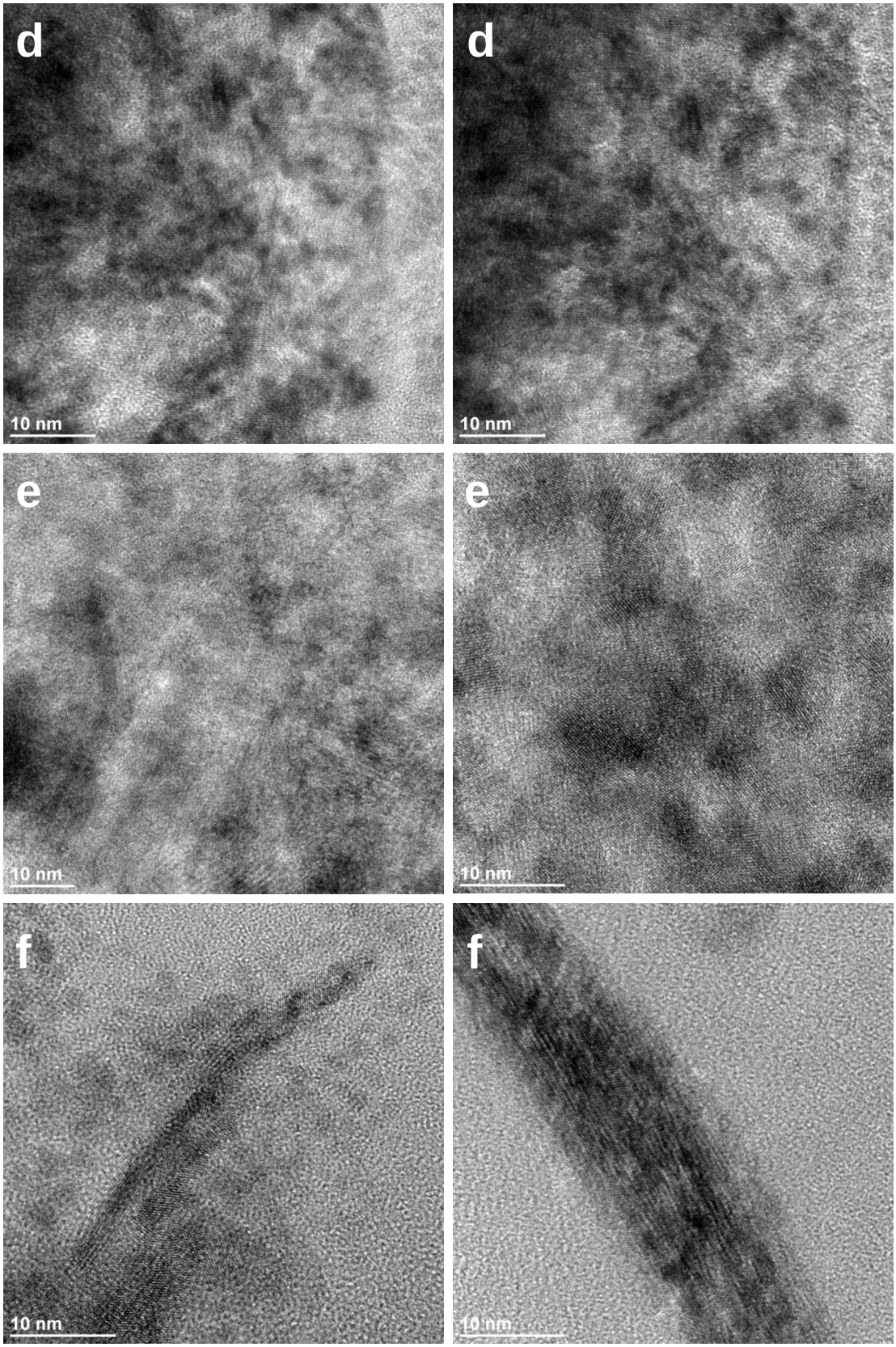


Figure 28. Images TEM de nanoparticules du catalyseur B2 préparées sans silane.

Ces nanoparticules apparaissent également cristallisées comme le montrent leurs diffractions (Figure 29) avec des motifs de diffraction clairs.

© 2018 Tous droits réservés.

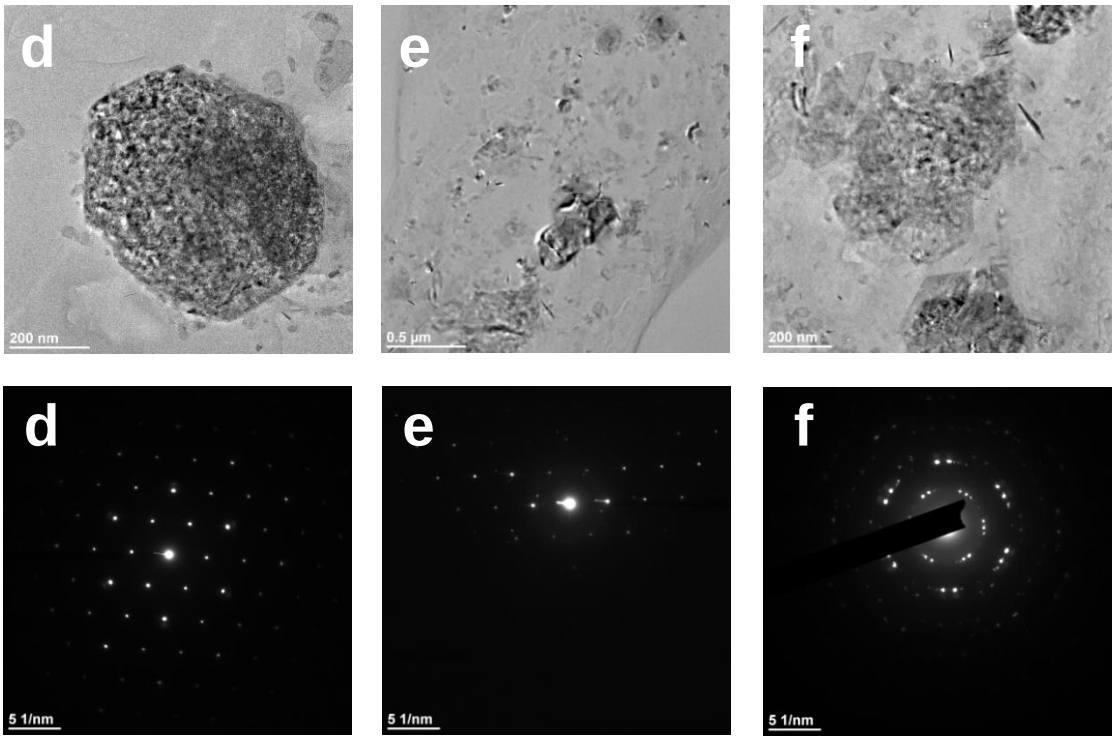


Figure 29. Images TEM et motifs de diffraction de nanoparticules du catalyseur B2.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

La qualité de la diffraction est fortement dépendante de l'orientation de l'échantillon. La modification de cette dernière n'est possible que le long de l'axe X en raison du type de porte-échantillon que nous utilisons. D'après les analyses EDX de nombreux éléments sont présents. De plus, bien que les motifs de diffraction soient bien définis, on ne retrouve pas d'orientations permettant de les indexer. Néanmoins, des indexations probables sont trouvées pour le Co(0) (0,0,1) (Figure 30) et pour $CoCl_2$ (-4,-5,0) (Figure 31).

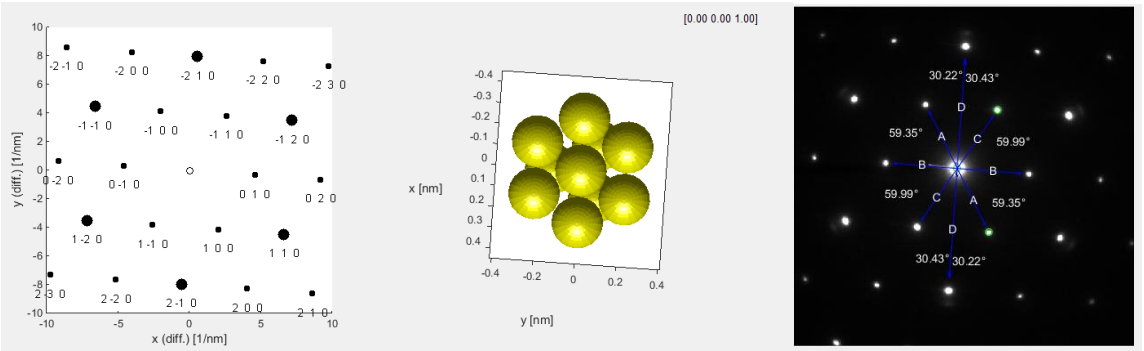


Figure 30. Indexation possible pour Co (0,0,1).

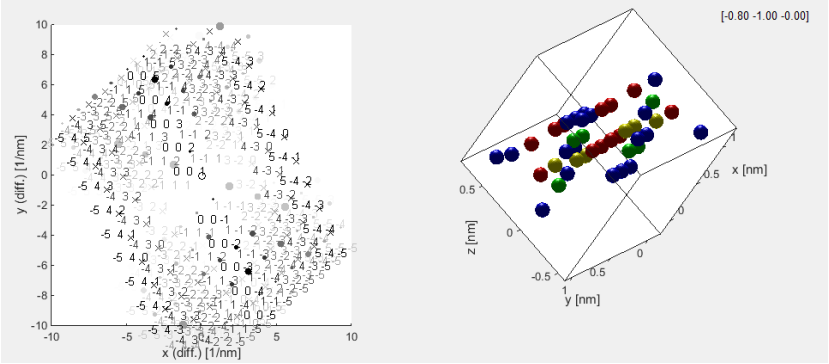


Figure 31. Indexation possible pour $CoCl_2$ (-4,-5,0).

© 2018 Tous droits réservés.

Notons que l'échantillon n'est pas très stable car les nanoparticules deviennent rapidement amorphes et fondent même sous l'effet du faisceau de 200 kV, comme dans le cas de l'échantillon préparé en présence de silane (Figure 32).

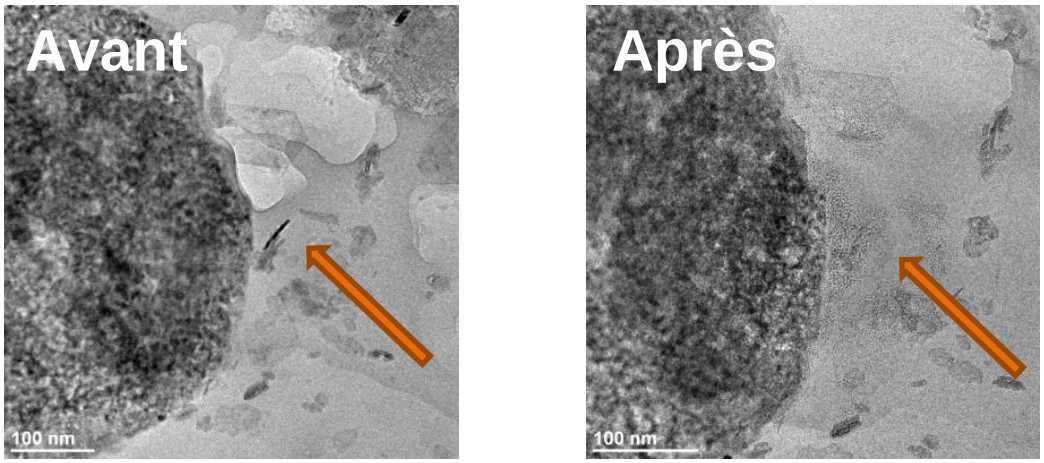


Figure 32. Effet négatif du faisceau de 200 kV sur les nanoparticules observé pour le catalyseur B2 préparé sans silane.

e) Confirmation par analyses infra-rouge

Des analyses supplémentaires par spectroscopie à transformée de Fourier infrarouge à réflexion diffuse (DRIFTS) confirme respectivement la présence de groupes hydroxyle pour la poudre **B1** et la présence de la fonction acétate (Figure 33 et Figure 34).

Pour la poudre **A1**, nous observons les modes de vibrations des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques entre 3100 et 2800 cm^{-1}. Les modes de vibrations dues à la fonction carbonyle de l'acétate sont-elles situées à 1578 cm^{-1}.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

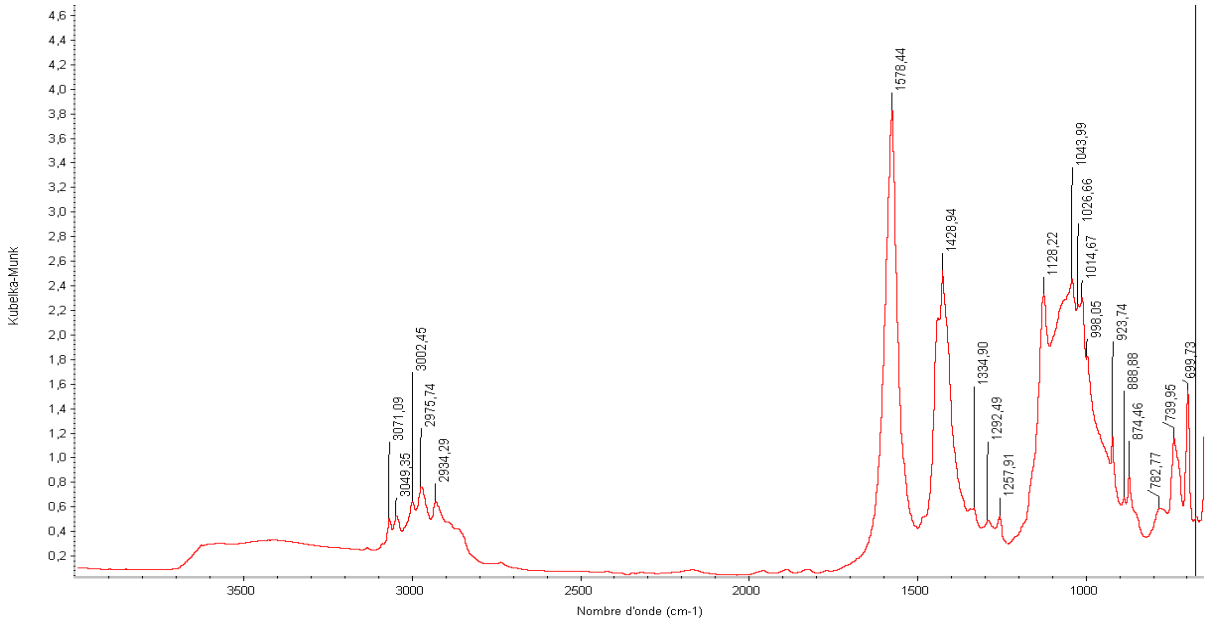


Figure 33. Spectres DRIFTS de la poudre A1.

Dans le cas de la poudre **B1**, nous observons une bande forte à 3631 cm^{-1} correspondant aux modes de vibrations de la liaison O-H, probablement de $Co(OH)_2$. Des modes de vibrations de liaisons C-H aromatiques et aliphatiques sont observées entre 3100 et 2800 cm^{-1}.

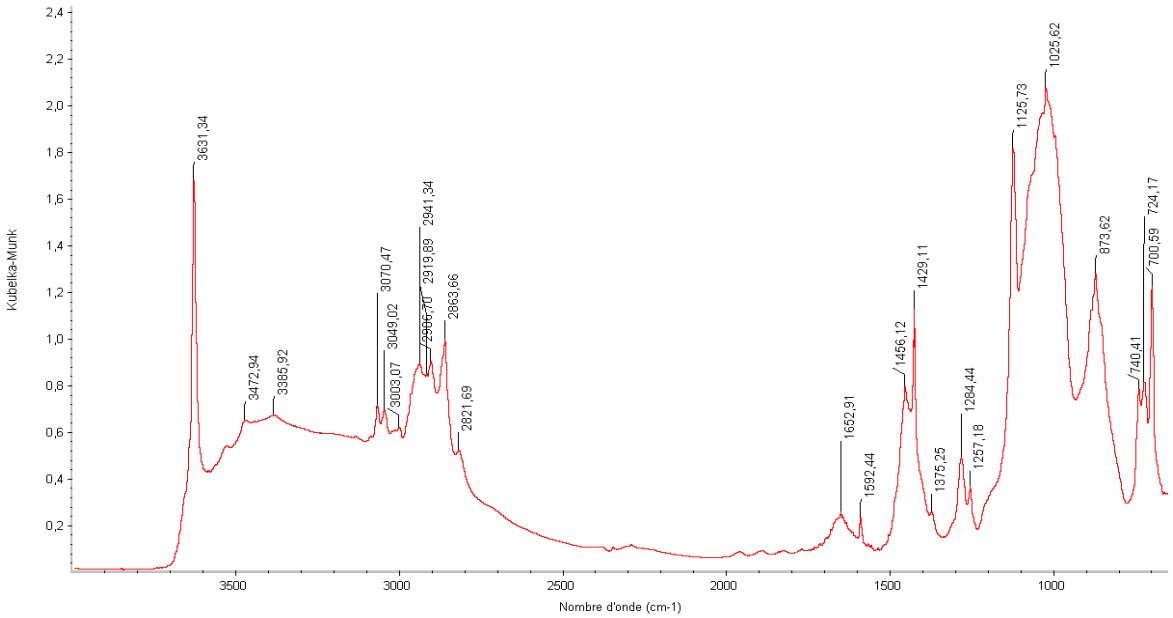


Figure 34. Spectre DRIFTS de la poudre B1.

© 2018 Tous droits réservés.

3) Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Des analyses par spectroscopie photoélectronique X (XPS) ont été effectuées afin de déterminer la composition chimique à la surface des catalyseurs. Comme auparavant, deux types d'échantillons sont étudiés pour chaque catalyseur, les poudres **A1** et **A2** et les poudres **B1** et **B2**, le premier échantillon étant préparé en présence de silane et le second sans.

En ce qui concerne l'espèce **A1**, à base de $Co(OAc)_2$, le spectre révèle des niveaux internes pour les éléments suivants : oxygène, cobalt, sodium, carbone et silicium (Figure 35 et Figure 36).

A l'exception de l'élément bore, des niveaux internes similaires sont observés pour les éléments présents dans l'échantillon de catalyseur **A2** préparé sans silane.

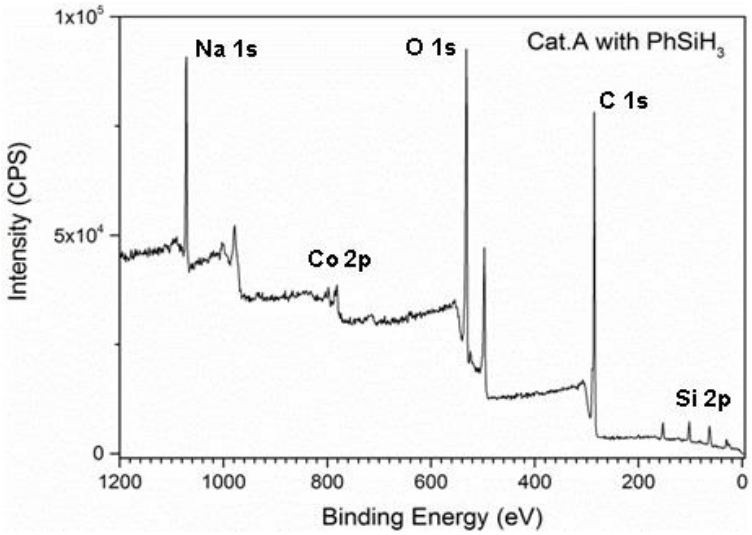


Figure 35. Analyse XPS de la poudre A1 en présence de $NaBHEt_3$ et phénylsilane.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

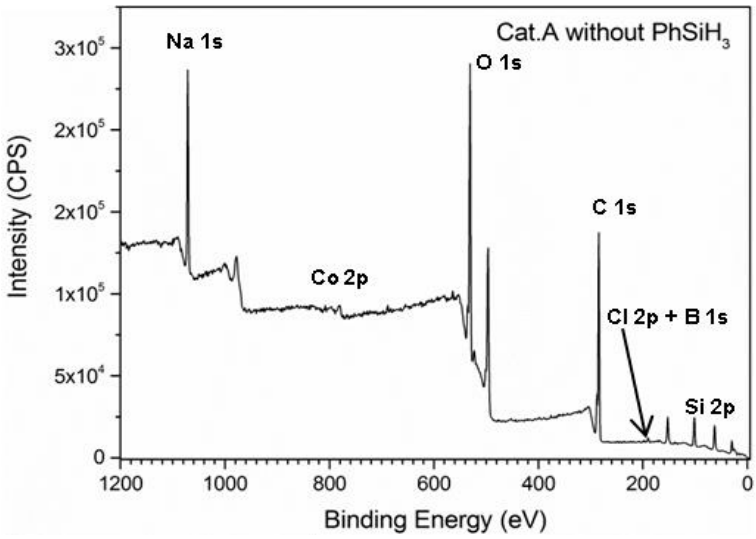


Figure 36. Analyse XPS de la poudre A2 en présence de $NaBHEt_3$ et sans Phénylsilane.

Une présence inattendue de Chlore est également détectée ; elle provient d'une impureté issue du précurseur $Co(OAc)_2$ utilisé (Figure 37).

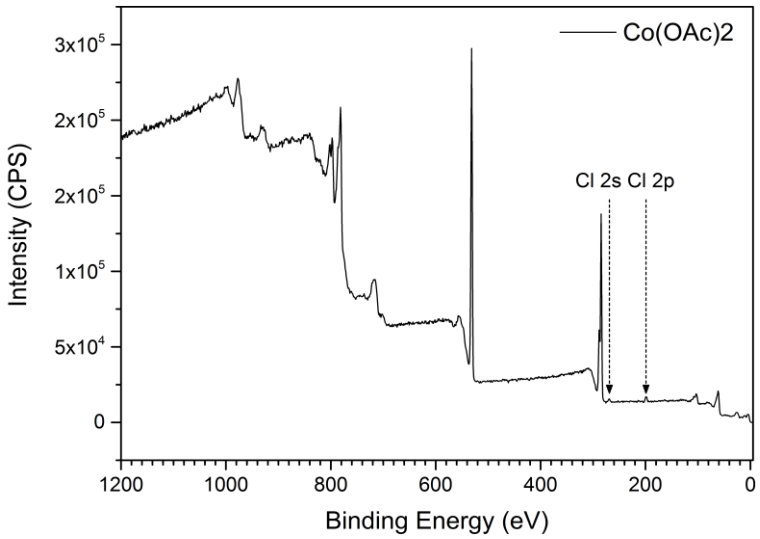


Figure 37. Analyse XPS du précurseur $Co(OAc)_2$ utilisé, révélant la présence d'impureté chlore.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Le spectre cobalt 2p révèle les niveaux internes correspondant au cobalt(II) avec le signal de $Co2p_{3/2}$ à 781 eV. Pour l'échantillon **A2** préparé sans silane, un signal faible concorde avec celui du cobalt(0) (Figure 38).

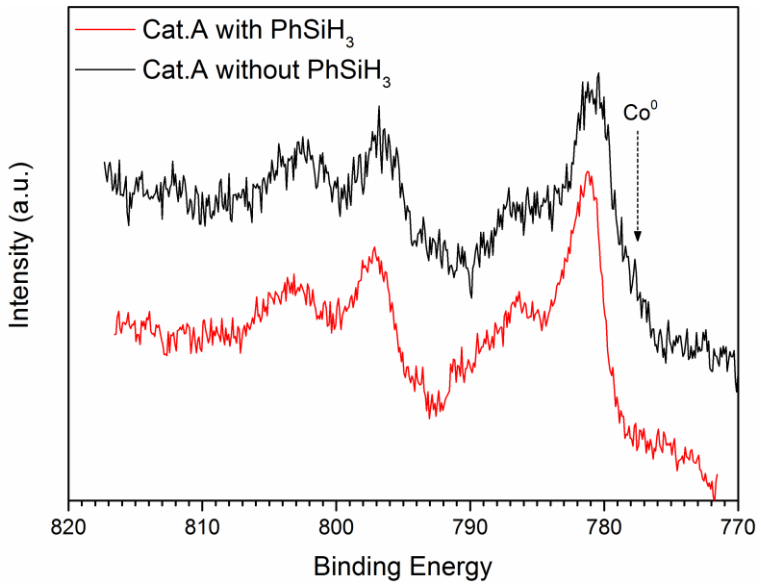


Figure 38. Analyse XPS du catalyseur A1 (rouge) et A2 (noir).

Le spectre complet de la poudre **B1**, à base de $CoCl_2$, révèle pour les deux échantillons analysés, les niveaux internes des éléments suivants : cobalt, sodium, bore, chlore, carbone, potassium et silicium (Figure 39 et Figure 40).

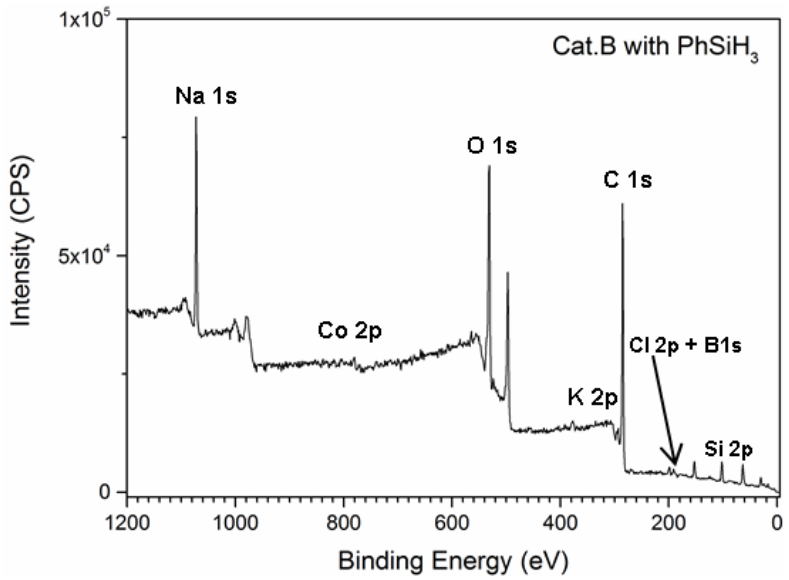


Figure 39. Analyse XPS du catalyseur B1 en présence de $NaBHEt_3$ et avec phénylsilane.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

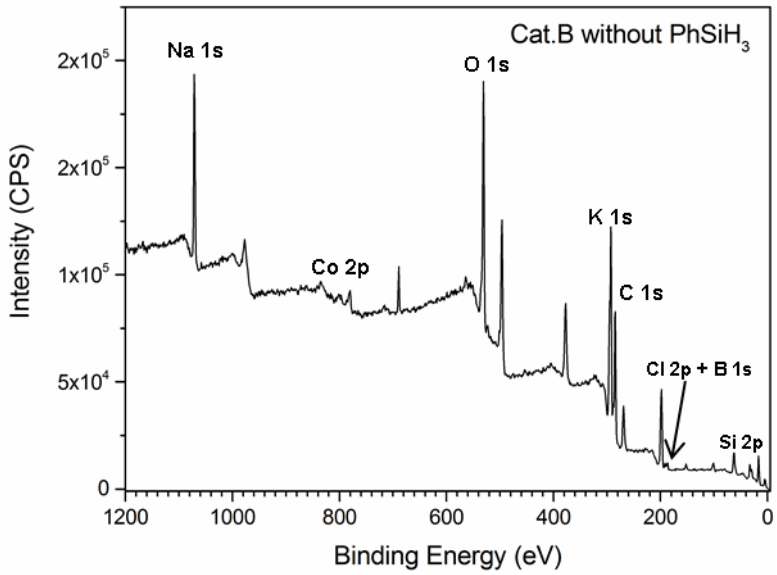


Figure 40. Analyse XPS du catalyseur B2 en présence de $NaBHEt_3$ et sans Phénylsilane.

Le spectre cobalt 2p révèle les niveaux internes correspondant au cobalt(II) avec le signal de $Co2p_{3/2}$ à 781 eV et également la présence d'une faible quantité de cobalt(0) dans le cas du catalyseur préparé sans silane (Figure 41).

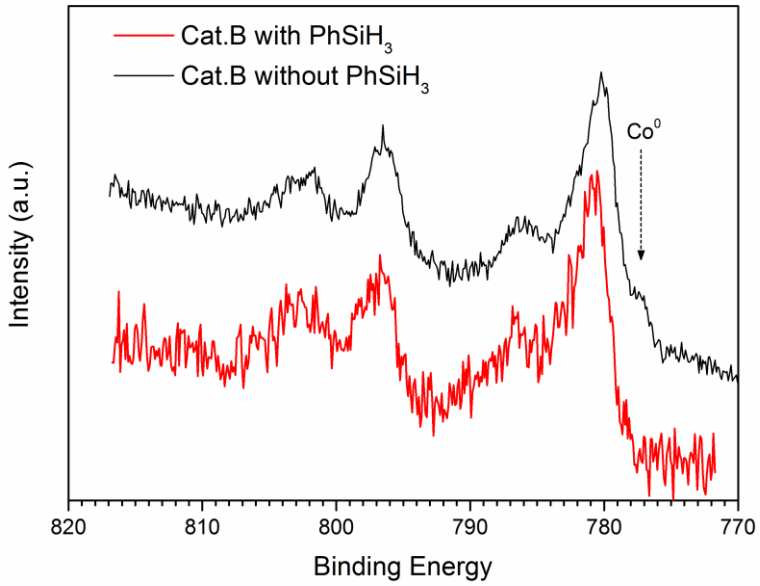


Figure 41. Analyse XPS du catalyseur B1 et B2.

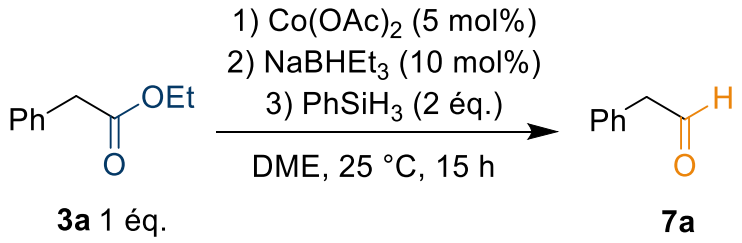
© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

4) Résumé et interprétation

a) Catalyseur **A** :

En résumé, pour le catalyseur A, les analyses TEM, DRX, DRIFT et XPS révèlent la présence de cobalt(II), de cobalt(0) et de NaOAc. Auparavant lors des expériences de contrôle nous avons pu voir qu'il est indispensable d'utiliser le borohydrure pour l'hydrosilylation des esters en aldéhydes. Celui-ci servirait donc d'agent réducteur pour passer du cobalt(II) au cobalt(0) et ainsi former l'espèce active.



$$Co(OAc)_2 + 2\ NaBHEt_3 \longrightarrow Co(0) + H_2 + 2\ BEt_3 + 2\ NaOAc$$

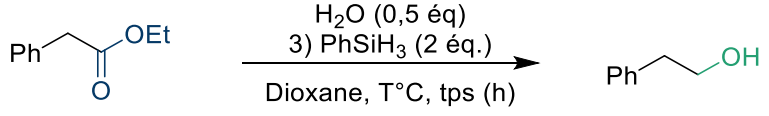
Figure 42. Génération de l'espèce active cobalt(0) grâce au borohydrure de sodium.

b) Catalyseur **B** :

En s'appuyant sur les résultats obtenus par diffraction des rayons X et les analyses DRIFTS, qui ont révélés la présence de $Co(OH)_2$ nous avons réalisé des expériences de contrôle. Pour rappel, la réaction sans borohydrure ne donne aucune conversion (entrées 1 et 2). Lorsque nous remplaçons le précurseur $CoCl_2$ par de l'hydroxyde de cobalt nous obtenons 98% de conversion (entrée 3) et une réaction quantitative sans base (entrée 4). Sans borohydrure et sans base aucune conversion n'est obtenue (entrée 5). De fait, l'espèce cobalt(0) doit être ici aussi l'espèce active impliquée dans la réaction.

© 2018 Tous droits réservés.

Tableau 16. Expériences de contrôle pour déterminer l'espèce active de la catalyse.



3a 1 éq. **10a**

Entrée	[Co]	KO*t*Bu	$NaBHEt_3$	Conversion[a] (%)
1	$CoCl_2$	X	X	100
2	$CoCl_2$	X	-	0
3	$Co(OH)_2$	X	X	98
4	$Co(OH)_2$	-	X	100
5	$Co(OH)_2$	-	-	0

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

Nous formons probablement *in situ* l'espèce $Co(OH)_2$ qui est ensuite réduite en cobalt(0), ce dernier étant l'espèce active de la catalyse. Cela est confirmé par la nécessité d'utiliser de l'eau pour mener la catalyse à bien (Schéma 2).

Formation *in situ* de l'espèce Co(0)

$$CoCl_2 + 2\ KO\mathit{t}Bu + 2\ H_2O \longrightarrow Co(OH)_2 + 2\ KCl + 2\ \mathit{t}BuOH$$

$$Co(OH)_2 + 2\ NaBHEt_3 \longrightarrow Co(0) + H_2 + 2\ BEt_3 + 2\ NaOH$$

Formation *in situ* de l'espèce $Co(OH)_2$

$$\left\{\begin{array}{c} CoCl_2 + 2\ KO\mathit{t}Bu \longrightarrow Co^{2+} + 2\ KCl + 2\ \mathit{t}BuO^- \\ 2\ \mathit{t}BuO^- + H_2O\ (\text{excès}) \longrightarrow \mathit{t}BuOH + OH^-\ (\text{excès}) \\ Co^{2+} + 2\ OH^- \longrightarrow Co(OH)_2 \end{array}\right\}$$

Schéma 2. Formation *in situ* de l'espèce active cobalt(0).

© 2018 Tous droits réservés.

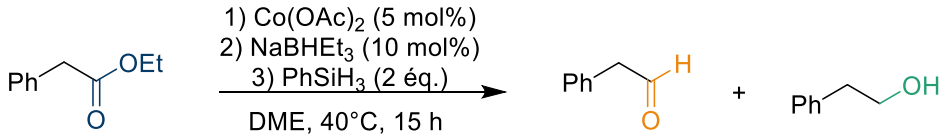
IV. Tests de recyclage du catalyseur

1) Catalyseur A :

Dans la perspective de développer une chimie plus durable, nous avons voulu recycler le catalyseur et déterminer sa robustesse. Pour cela, après un cycle de catalyse et la conversion de tout le substrat mis en réaction, tous les composés volatils sont évaporés sous vide et condensés dans un piège latéral refroidi par de l'azote liquide. Ensuite, le Schlenk de réaction est rempli, sous flux d'azote, de solvant et de 10 mol% de $NaBHEt_3$. Puis, nous ajoutons le phénylsilane (2 éq.) et en dernier lieu l'ester. Après quinze heures de réaction, la procédure de recyclage est à nouveau appliquée.

Au deuxième cycle, nous remarquons une perte de sélectivité de l'alcool étant formé (entrées 1-2). Au troisième cycle, c'est la conversion qui chute légèrement (entrée 3). Au quatrième cycle, la conversion est de 93% avec 77% de sélectivité en faveur de l'aldéhyde (entrée 4).

Tableau 17. Test de recyclage du catalyseur A.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Cycle	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%)	
		7a	**10a**
1	100	100	-
2	100	78	22
3	92	76	24
4	93	77	23

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

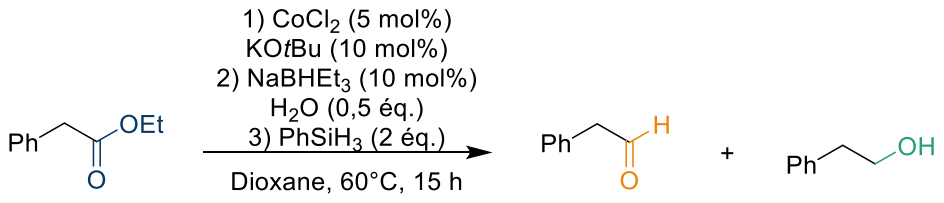
© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2) Catalyseur B :

Pour le recyclage du catalyseur **B,** nous procédons de la même manière que pour le catalyseur **A**. Concernant la stabilité du système, nous ne constatons aucune diminution de la conversion au cours des cycles. Toutefois, la sélectivité baisse légèrement à partir du troisième cycle avec la formation de 3% d'aldéhyde **7a** (Tableau 18).

Tableau 18. Test de recyclage du catalyseur B.



3a 1 éq. **7a** **10a**

Cycle	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%)	
		7a	**10a**
1	100	-	100
2	100	-	100
3	100	3	97
4	100	3	97

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

La recyclabilité du catalyseur **B** est meilleure que celle de **A** car la sélectivité est très peu modifiée pour la formation de l'alcool **10a** alors qu'elle est rapidement perdue lors de la synthèse de l'aldéhyde **7a**.

© 2018 Tous droits réservés.

Conclusion

Dans ce second chapitre, nous avons démontré que la génération *in situ* de cobalt(0) à partir de précurseurs cobalt(II) fournit des catalyseurs performants pour l'hydrosilylation sélective des esters en aldéhydes ou alcools. Après optimisation des deux systèmes catalytiques, il a été possible de réduire 19 esters en alcools et 16 esters en aldéhyde en utilisant le catalyseur de cobalt approprié.

Les poudres de catalyseur obtenues après activation des sels de cobalt ont été étudiées par TEM, DRX, XPS… Ces caractérisations ainsi que des expériences de contrôle ont mis en évidence une espèce active cobalt(0) indispensable à l'hydrosilylation des esters dans les deux systèmes catalytiques. Pour l'heure, nous n'avons aucune hypothèse pour expliquer la différence de sélectivité observée par ces deux systèmes optimisés qui sont obtenus à partir de deux sels de cobalt différents et activés/réduits par le même borohydrure. Toutefois les autres constituants du système catalytique sont différents en particulier avec le précurseur $CoCl_2$ qui requiert aussi de l'eau et une base. Il s'avère que le système catalytique le plus « simple » ne nécessitant qu'une activation de $Co(OAc)_2$ aboutit aux résultats les plus originaux de réduction sélective des esters en intermédiaires donnant accès aux aldéhydes.

En considérant nos résultats obtenus lors de l'hydrosilylation sélective des esters en aldéhydes catalysée par un métallacycle iridium(III), nous pouvons penser que le piégeage d'un intermédiaire silylium cationique est le paramètre clé qui contrôle la sélectivité de cette réaction. Comme la formation sélective d'aldéhyde a été observée avec des précurseurs $Co(OAc)_2$ et $Co(acac)_2$, il est fort probable que l'anion organique acétate ou acétylacétonate jour un rôle prépondérant sur la sélectivité de cette réaction en piégeant un intermédiaire silylium cationique.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

CHAPITRE III :

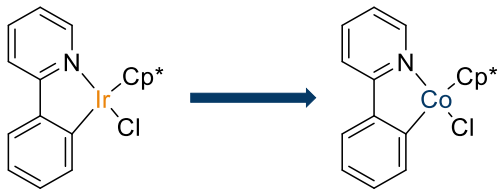
CATALYSE D'HYDROSILYLATION POUR LA DÉSOXYGENATION RÉDUCTRICE DES ESTERS EN ETHERS

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Introduction

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons démontré l'efficacité des métallacycles iridium(III) pour catalyser diverses réactions d'hydrosilylation. Puis, dans le deuxième chapitre, nous avons montré que des catalyseurs au cobalt peuvent aussi avoir des propriétés remarquables pour la réduction sélective d'esters en aldéhydes ou en alcools par hydrosilylation. Comme le suggèrent les résultats obtenus des analyses des milieux catalytiques, ces catalyseurs au cobalt qui n'impliquent aucun ligand sont vraisemblablement de nature hétérogène. Dans ce troisième chapitre, nous avons voulu déterminer, par analogie à ce qui a été développé pour les catalyseurs à l'iridium, si des métallacycles de cobalt pouvaient conduire à des catalyseurs stables en phase homogène et actifs pour l'hydrosilylation d'insaturations carbone-hétéroatome (Figure 1), le cobalt étant placé dans la même colonne du tableau périodique que l'iridium (groupe 9).



1 **11**

Figure 1. Transposition des métallacycles iridium vers les métallacycles cobalt.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les synthèses appliquées pour accéder aux métallacycles de cobalt puis, expliciter les résultats issus de leur mise en œuvre pour catalyser des réactions d'hydrosilylation d'esters.

© 2018 Tous droits réservés.

1) Synthèse de métallacycles cobalt(III)

Deux voies de synthèses ont été explorées pour préparer de tels complexes.

a) Synthèse par transmétallation d'un métallacycle cobalt(III) chloré

La première voie de synthèse examinée pour préparer le complexe Cp*Co(2-Ph-Py)Cl **11** résulte des travaux de Kanai.[1] La synthèse débute par la lithiation du pentaméthylcyclopentadiene pour accéder à **12** (Schéma 1). Ce dernier réagit avec le chlorure de cobalt pour former le dimère $[Cp^*CoCl]_2$ **13**. Celui-ci est ensuite oxydé en présence d'hexachlorure d'éthane pour conduire au dimère **14**, $[Cp^*CoCl_2]_2$ précurseur du métallacycle **11**.

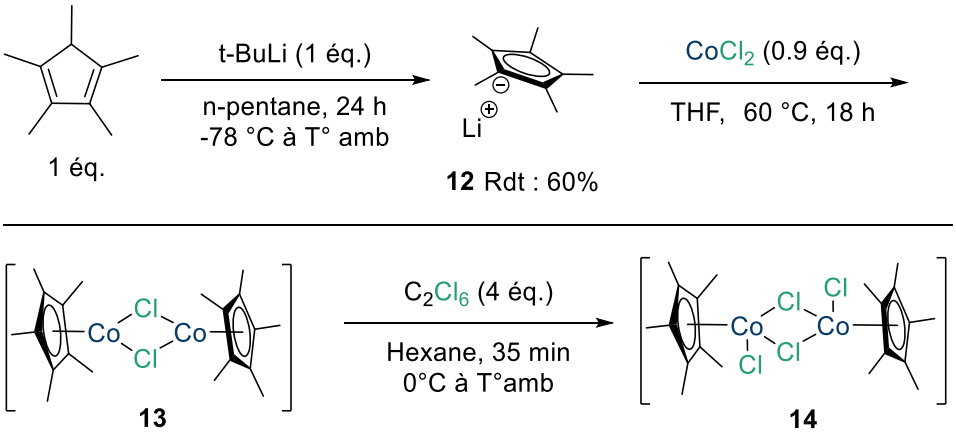


Schéma 1. Synthèse du dimère $[Cp^*CoCl_2]_2$.

[1] H. Ikemoto, T. Yoshino, K. Sakata, S. Matsunaga, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5424-5431.

© 2018 Tous droits réservés.

La synthèse du ligand azoté permettant d'accéder au métallacycle de cobalt visé peut être réalisée à partir de la 2-phénylpyridine. Ainsi, une ortho-bromation de cette dernière par le N-bromosuccinimide en présence d'un catalyseur de palladium(II) donne accès au composé **15** avec un rendement de 32%. Une lithiation de la 2(2-bromophényl)pyridine **15** par *n*-BuLi conduit à l'intermédiaire **16** qui est directement utilisé sans être isolé car la préparation du métallacycle **11** ne se fait pas par réaction avec la 2-phénylpyridine lithiée **16**. En effet, nous réalisons d'abord une métallation pour obtenir les complexes **17** ou **18** et ensuite accéder au métallacycle **11** par transmétallation. Pour cela, nous avons ciblé deux voies : la première consiste en l'obtention du complexe de zinc **17** par réaction de l'intermédiaire **16** avec $ZnCl_2$; la seconde voie implique la formation d'un complexe d'or **18** par réaction de l'intermédiaire **16** avec $AuClP(Ph)_3$ (Schéma 2, équation b). A partir de ces deux complexes, le métallacycle de cobalt peut être accessible par réaction avec le dimère **14**. A l'issue des expériences menées, il a été possible de préparer le métallacycle **11** à partir de l'organozincique **17** mais avec un rendement faible de 10%. Aucune réaction de transmétallation n'est observée à partir du complexe d'or **18**. Du fait de ces résultats peu encourageants, la voie de synthèse par transmétallation a été abandonnée.

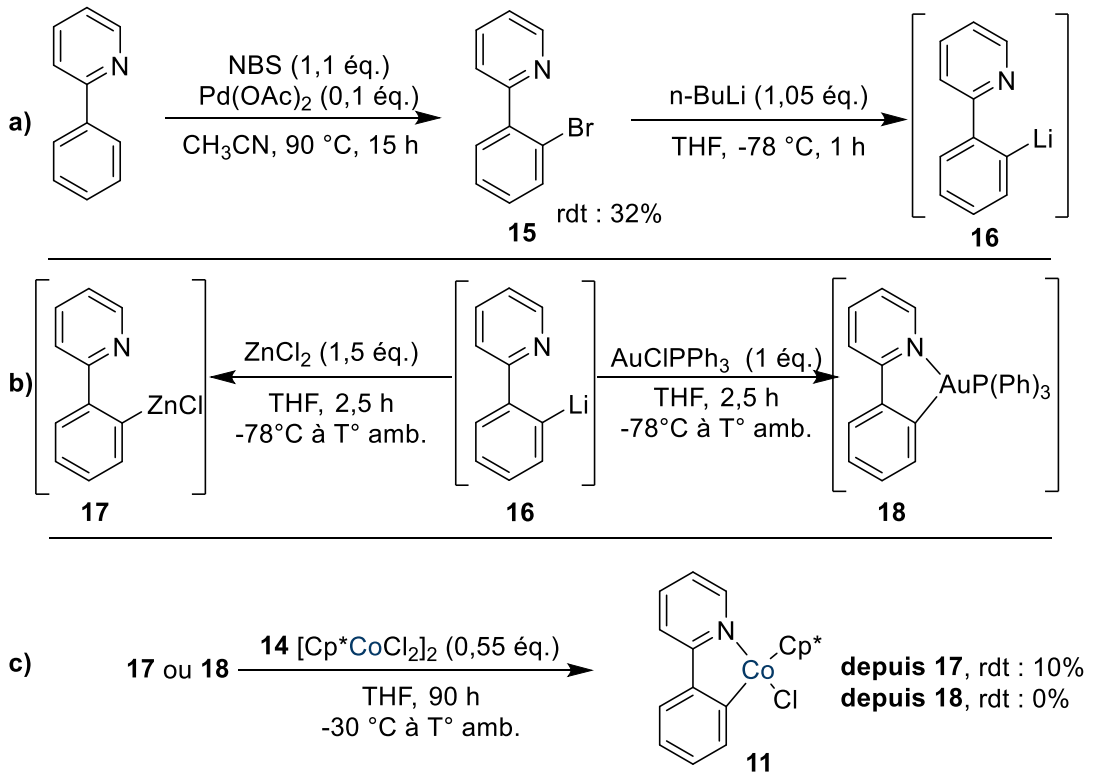


Schéma 2. Synthèse du métallacycle cobalt(III) 11.

© 2018 Tous droits réservés.

b) Synthèse d'un métallacycle de cobalt(III) iodé

Afin d'accéder à un métallacycle cobalt(III) via une seconde voie de synthèse, nous avons préparé le complexe iodé Cp*Co(2-Ph-Py)I **21** sur la base de travaux de Pérez-Temprano[2] et de Jones[3] . Ainsi, la synthèse de la 2(2-iodophényl)pyridine iodée **19** est réalisée en appliquant la méthodologie décrite par Yu[4] (Schéma 3, équation a). Le complexe pentaméthylcyclopentadiényle de cobaltdicarbonyle **20** est obtenu par réaction de l'octacarbonyle de dicobalt et du pentaméthylcyclopentadiène en présence de cyclohexadiène (Schéma 3, équation b). La réaction de l'iodoarène **19** avec le complexe **20** dans le THF à 60 °C fournit le complexe **21** isolé avec un rendement de 80% (Schéma 3, équation c). Cette voie de synthèse permet donc de préparer le complexe ciblé **21** aisément avec un bon rendement et une bonne pureté d'après son spectre RMN ^{1}H.

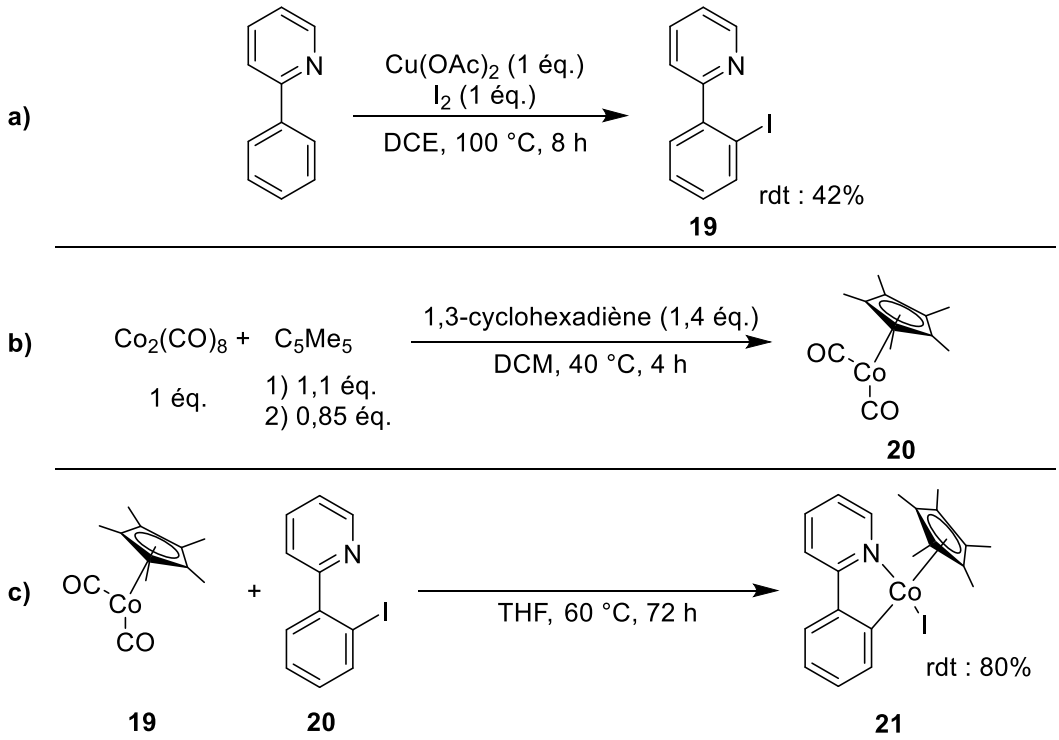


Schéma 3. Seconde synthèse du métallacycle cobalt(III) 21.

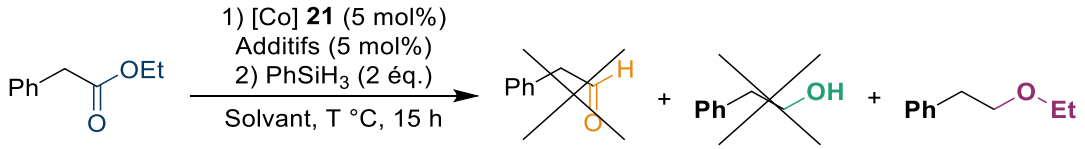
[2] a) M. Robitzer, I. Bouamaïed, C. Sirlin, P. A. Chase, G. van Koten, M. Pfeffer, *Organometallics* **2005**, *24*, 1756–1761 ; b) J. Sanjosé-Orduna, D. Gallego, A. Garcia-Roca, E. Martin, J. Benet-Buchholz, M. H. Pérez-Temprano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12137–12141.
[3] N. H. Chan, J. H. Roache, W. D. Jones, *Inorganica Chim. Acta* **2015**, *437*, 36–40.
[4] X. Chen, G. Dobereiner, X.-S. Hao, R. Giri, N. Maugel, J.-Q. Yu, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3085–3089.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

2) Evaluation du métallacycle 21 pour l'hydrosilylation de l'ester 3a

Pour démarrer notre étude en catalyse, nous nous sommes inspirés des conditions développées dans le chapitre I et II de cette thèse. Les résultats de l'évaluation du métallacycle cobalt(III) **21** comme précatalyseur en hydrosilylation de l'ester **3a** sont présentés dans le Tableau 1. Une expérience d'hydrosilylation réalisée dans le THF en présence de phénylsilane ne mène à aucune transformation (entrée 1). Nous avons alors introduit du $KBArF_{24}$ en espérant une déhalogénation comme cela est réalisé habituellement pour activer les métallacycles iridium(III), mais aucune réaction n'est obtenue (entrée 2). Le remplacement du THF par le tétrachloroéthane, un solvant moins polaire mais avec un point d'ébullition plus élevé, permet à 100 °C et en présence de $KBArF_{24}$, une réaction de catalyse entre le substrat **3a** et le phénylsilane (entrées 3-4). La transformation de l'ester **3a** est complète et seul l'éther **22a** est obtenu après simple filtration (pour éliminer le catalyseur) et sans étape d'hydrolyse. La transformation est donc très sélective puisque ni l'aldéhyde **7a,** ni l'alcool **10a,** ni leurs précurseurs silylés ne sont identifiés parmi les produits de réaction recherchés.

Tableau 1. Evaluation du métallacycle cobalt(III) 21 en hydrosilylation.



3a 1 éq. **7a** **10a** **22a**

Entrée	Solvant	Température (°C)	Additifs	Conversion[a] (%)
1	THF	60	-	0
2	THF	60	$KBArF_{24}$	0
3	TCE	100	-	0
4	TCE	100	$KBArF_{24}$	100

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

Cette transformation d'un ester en éther, qui correspond à une désoxygénation d'esters, est très intéressante. Pour autant, elle a été peu décrite en particulier par le biais d'une réaction d'hydrosilylation. Le premier cas de désoxygénation d'ester par hydrosilylation a été décrit en 1975 sous irradiation photochimique.[5a] Vingt ans plus tard, Cutler a rapporté une hydrosilylation d'esters en éthers catalysée au manganèse (Schéma 4).[5b]

© 2018 Tous droits réservés.

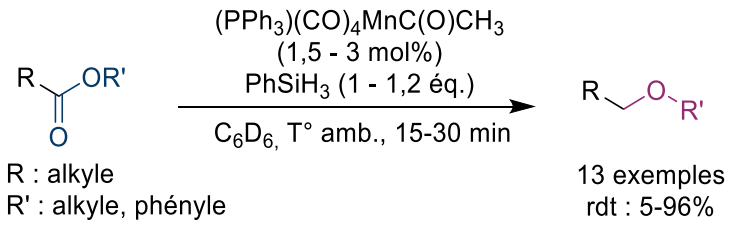


Schéma 4. Catalyse d'hydrosilylation des esters en éthers par un catalyseur au manganèse.

En 1998, Buchwald a décrit l'accès aux éthers à partir de lactones en deux étapes en appliquant en premier lieu une étape d'hydrosilylation. Ainsi, la lactone est d'abord réduite en hémiacétal, qui est ensuite désoxygéné pour former l'éther correspondant (Schéma 5).[5c]

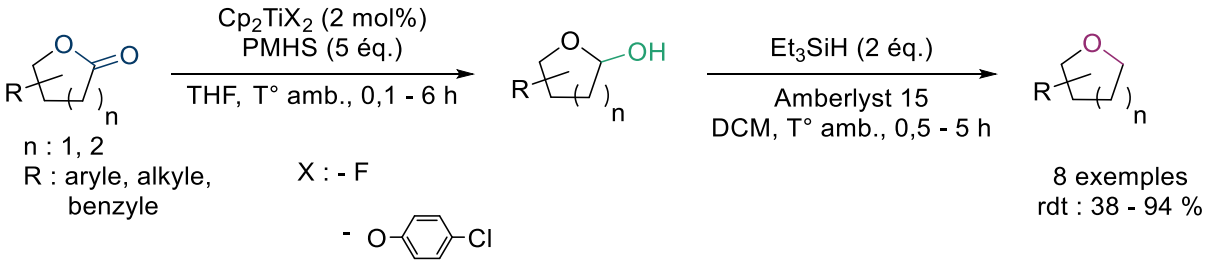


Schéma 5. Désoxygénation de lactones par hydrosilylation catalysé au Cp_2TiX_2.

Plus récemment, d'autres équipes ont aussi décrit l'hydrosilylation des esters en éthers. [1g-i] Par exemple, le groupe de Konakahara a publié l'application de catalyseurs à base d'indium (Schéma 6).[5d-e]

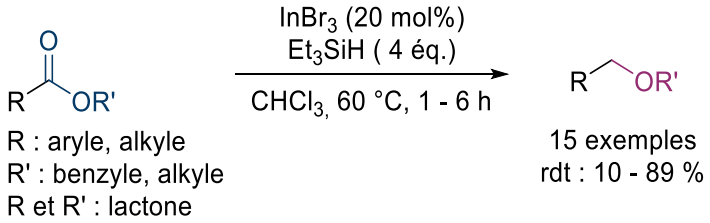


Schéma 6. Hydrosilylation désoxygénante des esters en éthers catalysée par le tribromure d'indium .[5d]

[5] a) S. W. Baldwin, S. A. Haut, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3885–3887 ; b) Z. Mao, B. T. Gregg, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10139–10140 ; c) M. C. Hansen, X. Verdaguer, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2360–2361 ; d) N. Sakai, T. Moriya, T. Konakahara, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5920–5922 ; e) N. Sakai, T. Moriya, K. Fujii, T. Konakahara, *Synthesis* **2008**, *21*, 3533–3536 ; f) S. Das, Y. Li, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10742–10744 ; g) M. Sutter, W. Dayoub, E. Métay, Y. Raoul, M. Lemaire, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2397–2409 ; h) U. Biermann, J. O. Metzger, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 644–649. i) S. Xu, J. S. Boschen, A. Biswas, T. Kobayashi, M. Pruski, T. L. Windus, A. D. Sadow, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15897–15904 ; j) Y. Li, C. Topf, X. Cui, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5196–5200.

© 2018 Tous droits réservés.

Par ailleurs, Beller réalise cette désoxygénation en présence de catalyseurs au fer (Schéma 7) ou de ruthénium.[5f, 5j].

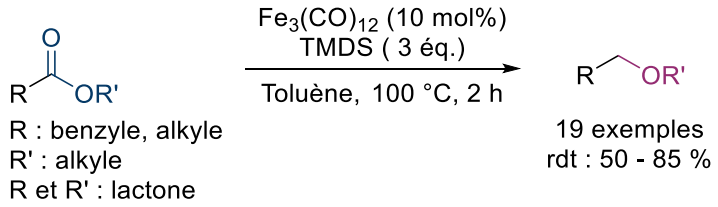


Schéma 7. Hydrosilylation désoxygénante des esters en éthers catalysée par le $Fe_3(CO)_{12}$.[5f]

Afin de rechercher des éléments pour comprendre l'origine de cette réaction et sa sélectivité, nous avons d'abord cherché à caractériser les complexes de cobalt pouvant être impliqués dans cette réaction.

3) Caractérisation du catalyseur

La diffusion lente d'une solution de dichlorométhane contenant le complexe **21**, l'additif $KNTf_2$ et le phénylsilane dans de l'hexane a permis l'obtention de monocristaux qui ont été étudiés par diffraction des rayons X. Le sel $KNTf_2$ a ici été utilisé dans l'espoir de stabiliser d'éventuels intermédiaires grâce à la coordinence de l'anion NTf_2. La structure radiocristallographique résultante a permis d'identifier le complexe de cobalt(II) **23** (Figure 2). Ce complexe original est composé d'un chélate *N,N*-diphénylpyridine issu de la « dimérisation » du ligand. Un mécanisme est difficile à proposer pour la formation de ce nouveau complexe. Si des catalyseurs de cobalt sont capables de catalyser l'arylation de liaisons C-H aromatiques, ce type de transformation est difficile à transposer à la formation du complexe **23** (Schéma 8).[6] La synthèse de biaryls par homocouplage d'halogénoarènes ou de réactifs de Grignard a déjà été effectuée avec des catalyseurs de cobalt par le biais d'intermédiaires cobalt(I) et (III).[7] Si dans notre cas, on ne peut pas exclure que le phénylsilane réduise le complexe cobalt(III), la formation du complexe **23** reste à ce stade difficile à rationnaliser.

[6] a) M. Moselage, J . Li, L. Ackermann, *ACS Catal* **2016**, *6*, 498−525 ; b) S. Wang, S.-Y. Chen, X.-Q. Yu, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3165-3180 ; c) T. Yoshino, S. Matsunaga, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1245-1262.

[7] a) A. Moncomble, P ; Le Floch, C. Gosmini, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4770-4774 ; b) A. P. I. Bhat, B. P. Bhat, *Applied Organomet. Chem.* **2014**, *28*, 383-388.

© 2018 Tous droits réservés.

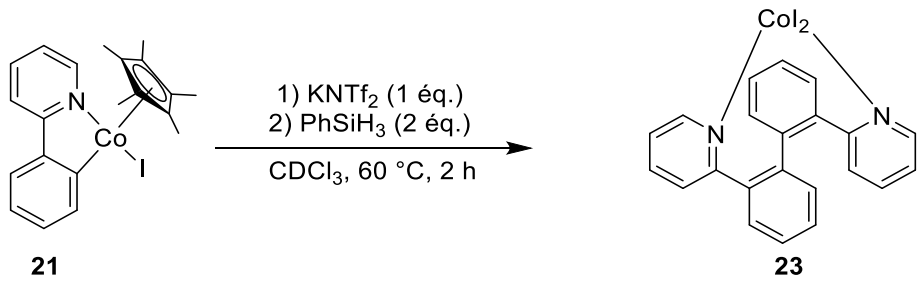


Schéma 8. Formation du complexe 23.

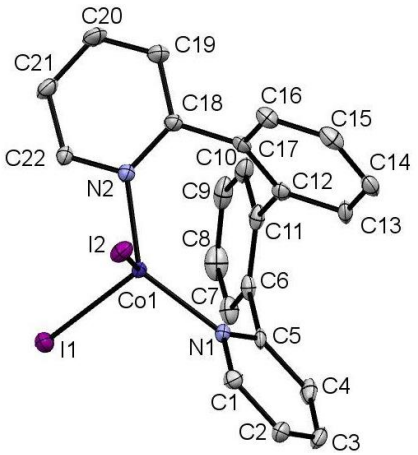


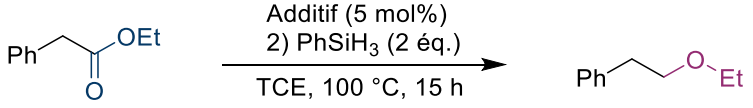
Figure 2. ORTEP du complexe 23 . Pour des raisons de clarté, ont été effacés : une molécule de chloroforme et tous les atomes d'hydrogène. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50% de niveau de probabilité. Sélection de longueurs de liaison (Å): Co1-I1 2.5739(7), Co1-I2 2.5945(7), Co1-N1 2.046(4), Co1-N2 2.050(4).

De plus, lorsque le complexe **21** est dissous dans du chloroforme deutéré anhydre pour analyse RMN sous atmosphère d'azote, nous avons observé l'apparition rapide d'un précipité dans le fond du tube RMN. De ce fait, nous avons mené une étude afin de cerner l'action de ce complexe sur la catalyse de désoxygénation réductrice de l'ester **3a**. Les résultats sont présentés Tableau 2.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Une expérience réalisée en mettant en œuvre le sel d'iodure de cobalt sans additif $KBArF_{24}$, ne permet pas de transformer l'ester **3a** (entrées 1-2). Par contre, en présence de cet activateur $KBArF_{24}$, l'ester **3a** est transformé quantitativement (entrée 3). Nous avons donc logiquement mené un test sans aucune source de cobalt, uniquement en mettant en œuvre le sel de $KBArF_{24}$, l'ester et le phénylsilane. De façon tout à fait inattendue, le substrat est converti quantitativement en éther **22a**. De plus, aucun produit de type éther n'est obtenu lors d'un simple test sans cobalt et sans $KBArF_{24}$ (entrée 5).

Tableau 2. Etude de la désoxygénation réductrice de l'ester 3a en éther 22a.



3a 1 éq. **22a**

Entrée	[Co]	Additifs	Conversion[a] (%)
1	**21**	$KBArF_{24}$	100
2	CoI_2	-	0
3	CoI_2	$KBArF_{24}$	100
4	-	$KBArF_{24}$	100
5	-	-	0

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

Ce résultat remarquable de catalyse de désoxygénation réductrice de l'ester **3a** en éther **22a** nous a conduit à mener une étude complète afin de cerner le potentiel de cette transformation et de rechercher le mécanisme de cette transformation selon le processus classique d'optimisation : évaluation du potentiel catalytique pour la désoxygénation réductrice d'esters en éthers puis étude du mécanisme réactionnel.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

I. Développement du système catalytique

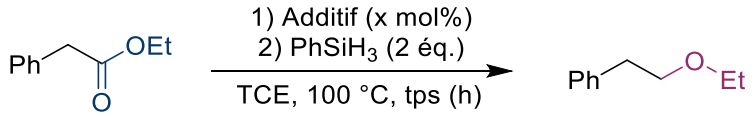
1) Recherche du meilleur catalyseur

Suite aux résultats démontrant que le $KBArF_{24}$ est l'espèce catalytique responsable de la conversion de l'ester **3a** en éther **22a**, nous avons testé d'autres sels de cette famille et les résultats sont reportés Tableau 3. En présence de $NaBArF_{24,}$ une conversion totale en éther est aussi obtenue en 15 heures de réaction (entrées 1, 2). Il est à noter qu'en 6 heures de réaction, une conversion de 95% est obtenue avec le sel de sodium ou de potassium $BArF_{24}$ (entrées 3, 4). Deux autres sels de BArF commerciaux ont été étudiés mais aucun ne permet de transformer le substrat (entrées 5-6). Dans la mesure où une telle désoxygénation réductrice a été décrite en présence de paires de Lewis frustrées par Piers[8] , nous avons aussi mené une réaction en présence du borane $B(C_6F_5)_3$ (entrée 7), mais aucune activité catalytique n'est à noter. Par ailleurs, dans le but de déterminer si une base peut jouer le rôle de catalyseur dans cette réaction[9] , nous avons testé les hydroxydes et hydrures de potassium. Comme aucune conversion de l'ester n'est obtenue, la base ne joue pas le rôle de catalyseur (entrées 8-9). Enfin, la présence de triméthoxybenzène n'a aucun effet sur la sélectivité de la réaction (entrée 10). Le sel $KBARF_{24}$ est donc retenu comme catalyseur pour la suite de l'étude.

[8] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441.
[9] a) M. Hojo, C. Murakami, A. Fujii, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 911-914; b) Y. Izumi, M. Onaka, *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 35-42; c) J. A. Fernández-Salas, S. Manzini, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9758-9760; d) K. Revunova, G. I. Nikonov, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 839-845; e) K. Revunova, G. I. Nikonov, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 840-866.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

Tableau 3. Recherche du meilleur catalyseur.



3a 1 éq. **22a**

Entrée	Additifs (mol%)	temps (h)	Conversion[a] (%)
1	$KBArF_{24}$ (5)	15	100
2	$NaBArF_{24}$ (5)	15	100
3	$KBArF_{24}$ (5)	6	95
4	$NaBArF_{24}$ (5)	6	95
5	Ph_3CBArF_{20} (5)	15	0
6	$(Ph)(CH_3)_2(H)N^+\ ^-B(C_6F_5)_4$ (5)	15	0
7	$B(C_6F_5)_3$ (5)	15	0
8	KOH (5)	15	0
9	KH (5)	15	0
10	$KBArF_{24}$ (5) TMB (100)	15	100

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

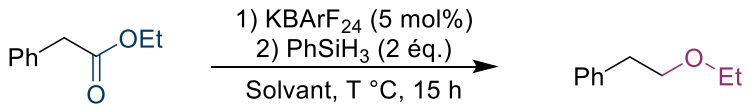
© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

2) Variation des solvants

Différents solvants ont été testés et les résultats sont donnés Tableau 4. Il est surprenant de constater que la réaction ne se déroule dans aucun des autres solvants testés, qu'il s'agisse du dichlorométhane, du toluène, de l'anisole ou des solvants éthérés ainsi que de l'acétonitrile (entrées 3-9). Il semble donc nécessaire de réaliser les expériences de catalyse dans un solvant chloré à 100 °C comme c'est le cas dans le TCE (entrée 1 vs 2).

Tableau 4. Variation du solvant.



3a 1 éq. **22a**

Entrée	Solvant	Température (°C)	Conversion[a] (%)
1	TCE	100	100
2	TCE	50	-
3	DCM	40	-
4	Toluène	100	-
5	Anisole	60	-
6	THF	85	-
7	CPME	100	-
8	Dioxane	100	-
9	CH_3CN	100	-

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

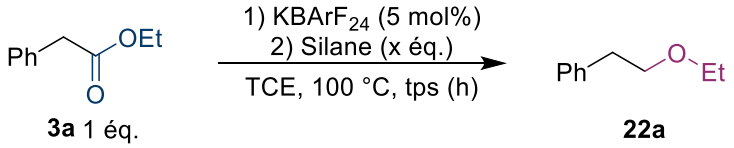
© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

3) Variation du silane

Les résultats obtenus en utilisant différents silanes sont donnés tableau 5. Une réduction de la quantité de $PhSiH_3$ à un équivalent par rapport au substrat induit une diminution importante de la conversion qui n'est que de 27% en 6 heures de réaction et de 31% en 15 heures (entrées 1-2). Deux équivalents de phénylsilane ou de diphénylsilane mènent à des conversions de 95% et 98% en 6 heures de réaction (entrées 3-4). Le TMDS et le triéthylsilane ne permettent que de faibles conversions n'excédant pas 32% dans les conditions appliquées (entrées 5-6). Aucune transformation n'est observée en présence de triéthoxysilane (entrée 7).

Tableau 5. Variation du silane.



3a 1 éq. **22a**

Entrée	Silane	Équivalent	Temps (h)	Conversion[a] (%)
1	$PhSiH_3$	1	6	27
2	$PhSiH_3$	1	15	31
3	$PhSiH_3$	2	6	95
4	Ph_2SiH_2	2	6	98
5	TMDS	2	6	24
6	Et_3SiH	2	24	32
7	$(EtO)_3SiH$	2	24	-

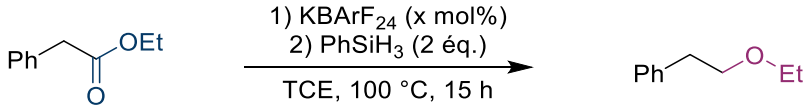
[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4) Variation de la charge catalytique

Comme reporté Tableau 6, on voit qu'il est possible de réduire la charge catalytique à 2 mol% tout en conservant une conversion quantitative en 15 heures de réaction (entrées 1-2). Une réduction à 1 mol% du catalyseur induit une réduction de la conversion qui reste néanmoins de 78% en 15 heures (entrée 3).

Tableau 6. Variation de la charge catalytique.



3a 1 éq. **22a**

Entrée	Charge catalytique (mol%)	Conversion[a] (%)
1	5	100
2	2	100
3	1	78

[a] Déterminée par GC, résultat confirmé par au moins deux essais.

A l'issue de l'optimisation du système catalytique, nous avons retenu les conditions suivantes pour évaluer le potentiel de cette méthodologie de synthèse d'éthers à partir d'esters : solvant TCE, additif $KBArF_{24}$ (2 mol%), $PhSiH_3$ (2 équivalents/substrat), 100 °C, 15 heures.

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

II. Evaluation du catalyseur $KBArF_{24}$ en synthèse d'éthers

Les résultats de l'étude de cette réaction catalytique pour la synthèse d'éthers à partir d'esters sont rassemblés Figure 3. Les substrats qui réagissent sont transformés directement en éthers sans avoir recours à une étape d'hydrolyse ou de désilylation. Les éthers ainsi obtenus sont isolés et les pourcentages exprimés correspondent donc aux rendements isolés.

L'éther **13a** formé lors du développement du système catalytique a pu être isolé avec un rendement de 92%. Par ailleurs, l'ester **3d** portant un groupement méthyle en position α est transformé en éther **13d** isolé avec un rendement de 93%.
L'ester conjugué cinnamate d'éthyle **3ag,** en présence de trois équivalents de silane, est réduit totalement en éther. Il est à noter qu'en présence de 2 équivalents de silane, l'hydrosilylation n'est pas sélective pour l'une ou l'autre de ces fonctions, l'éther saturé étant l'unique produit isolé. Par contre, pour l'ester insaturé non conjugué (*E*)-4-phénylbut-3-ènoate d'éthyle, **3q**, la réduction sélective de l'ester permet d'isoler l'éther insaturé avec un rendement de 71%. En présence d'un excès de silane (3 équivalents), aucune réduction de la liaison C=C ne se produit.

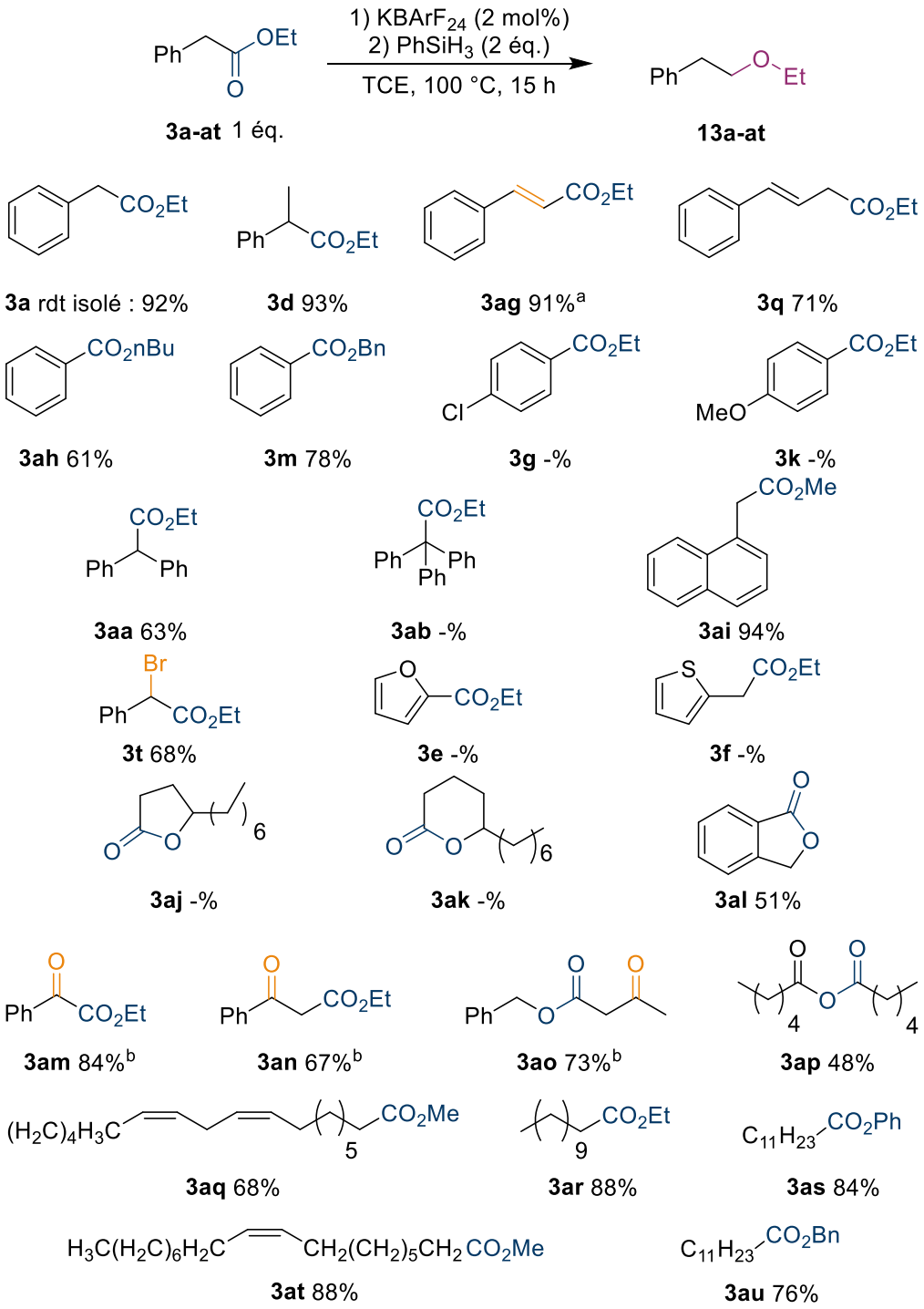
Les benzoates de *n*butyle et de benzyle, **3ah** et **3m**, sont convertis totalement en éthers correspondants, isolés avec des rendements respectivement de 61 et 78%. La substitution du benzoate d'éthyle en position para par un groupement électroattracteur chloro **3g** ou électrodonneur méthoxy **3k**, empêche la transformation chimique. L'ester **3aa,** encombré stériquement par deux groupements phényle est réduit en éther, mais l'ester **3ab** portant trois groupes phényle n'est pas transformé. L'éther **13ai** issu de la réduction de l'ester **3ai** est isolé avec un rendement de 94%. Le 2-bromo-2-phénylacétate d'éthyle **3t** s'avère un substrat particulier, car au cours de la désoxygénation de la fonction ester, nous remarquons qu'en parallèle nous avons élimination du brome présent en position α de l'ester. En ce qui concerne les esters avec un hétérocycle furane, **3e**, ou thiophène, **3f**, nous ne notons aucune réaction. Par ailleurs, on constate que les γ- et δ-lactones, respectivement **3aj** et **3ak**, ne sont pas réduites. Mais, l'ester **3al** a été réduit en phthalane **13al** et isolé avec un rendement de 51%. Ceci confirme que la présence d'un cycle aromatique modifie favorablement la réactivité de la lactone. En effet, par son effet inductif attracteur, le noyau phényle appauvrit le carbone de la fonction carbonyle le rendant ainsi plus réactif.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr

La fonction ester des substrats **3am**, **3an**, **3ao** ainsi que les fonctions cétones, conjuguées ou non, sont réduites en éther sans sélectivité en présence de 2 équivalents de silane. De ce fait, quatre équivalents de silane sont utilisés pour réduire totalement les deux fonctions. Les éthers correspondants **13am**, **13an** et **13ao** sont isolés avec des rendements de 84, 67 et 73%. Par ailleurs, l'anhydride hexanoïque **3ap** n'a qu'une seule de ses liaisons carbonyles de réduite. La réduction des esters gras **3aq**, **3ar** et **3at** permet d'isoler les éthers correspondants avec de bons rendements de 68 à 88%. Les esters **3as** et **3au** possédant chacun une longue chaine aliphatique sont également réduits avec de bons rendements (76 et 88%).

Cette méthodologie semble donc présenter des atouts pour convertir des esters carboxyliques en éthers. Il nous a semblé particulièrement important et intéressant de chercher à comprendre le mécanisme de cette réaction.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



[a] 3 équivalents de silane utilisés ; [b] : 4 équivalents de silane utilisés, réduisant les deux fonctions.

Figure 3. Etude de la réaction d'hydrosilylation sur d'autres substrats esters.

© 2018 Tous droits réservés.

III. Hypothèse de mécanisme

1) Proposition

Pour aborder le mécanisme de cette réaction, nous émettons l'hypothèse selon laquelle le sel de déhalogénation $KBArF_{24}$ active le phénylsilane par formation d'un adduit **B** ou **B'** (Figure 4). Dans ces adduits, le cation potassium, par interaction π-cation, s'associe à un noyau aromatique du BArF et le silane est activé par formation d'une ou deux liaisons (F-Si) covalentes (liaisons datives) avec les atomes de fluor des groupes trifluorométhanes de ce même noyau aromatique.

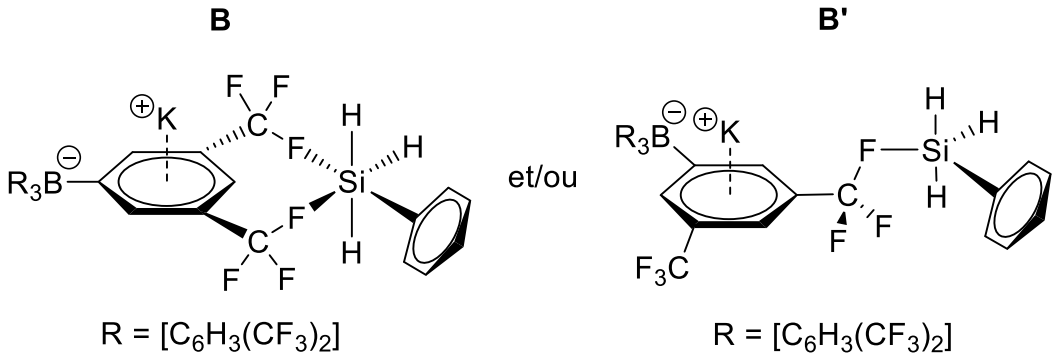


Figure 4. Activation du phénylsilane par interaction π-cation et liaisons covalentes de coordination Si-F.

L'intermédiaire **B** ou **B'** ainsi formé génère, en présence du C=O du substrat ester **3**, un intermédiaire à quatre centres **C** qui mène à la formation de l'acétal silylé **D**, la formation de la liaison Si-O étant privilégiée d'un point de vue thermodynamique. Ensuite, l'acétal **D** forme par le même processus d'activation du silane un second intermédiaire à quatre centres **C'** à partir de l'intermédiaire **B** ou **B'**. Ceci permet la formation de l'éther **13** et d'un siloxane tout en régénérant le $KBArF_{24}$ (Schéma 9).

L'ensemble de cette hypothèse mécanistique fait actuellement l'objet d'une étude par calculs DFT, en collaboration avec le Dr K. Vanka (NCL Pune, India).

© 2018 Tous droits réservés.

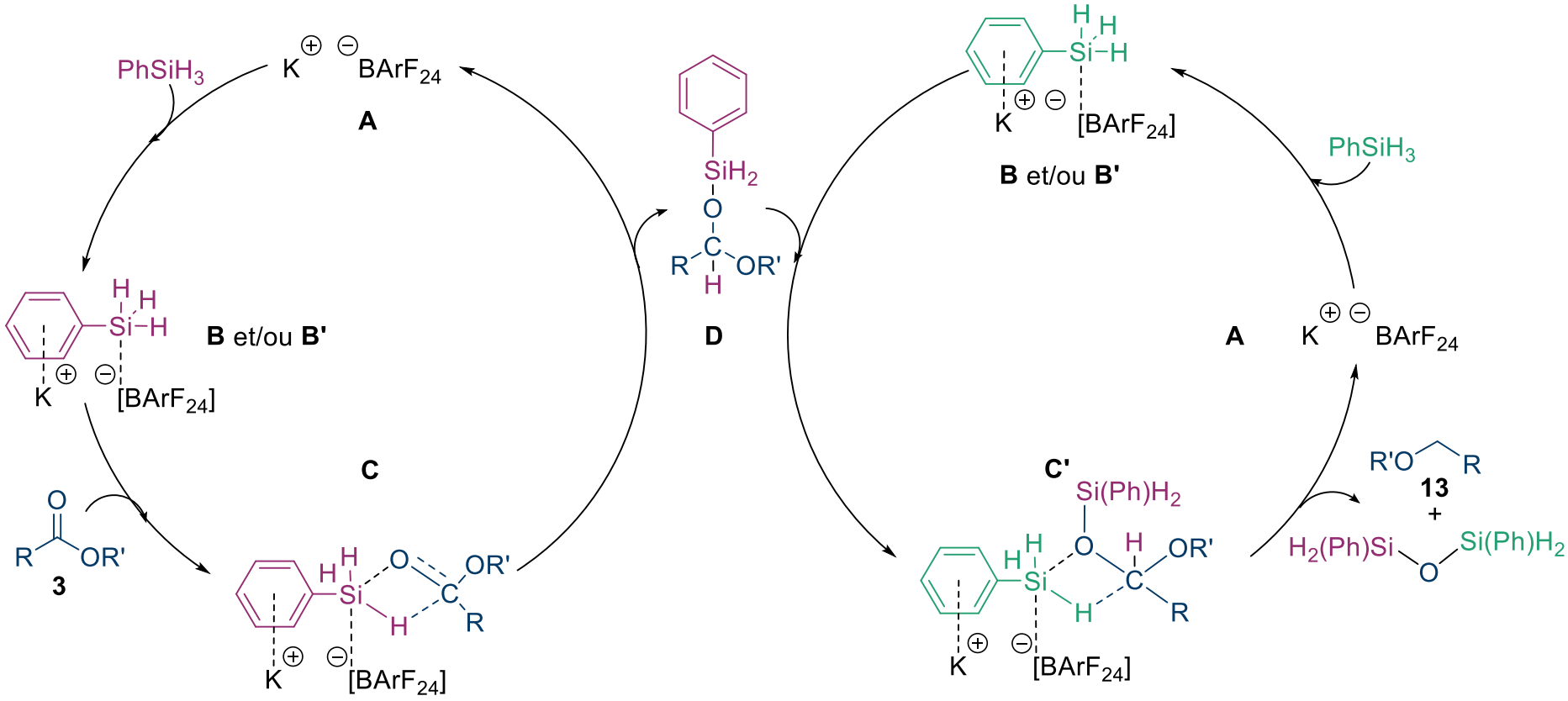


Schéma 9. Proposition de mécanisme réactionnel pour l'hydrosilylation des esters en éthers.

2) Justifications

a) Observation de l'intermédiaire **B** en RMN

L'idée de l'activation du silane par les atomes de fluor présents sur le $KBArF_{24}$ provient de l'observation via une expérience RMN préliminaire (DOSY ^{19}F), d'intermédiaires dont les structures moléculaires sont probablement proches de **B** et **B'**. L'étude RMN d'une solution contenant le sel de $KBArF_{24}$ et le phénylsilane dilué dans du TCE deutéré anhydre a permis de mettre en évidence ces interactions. Cependant, plusieurs espèces moléculaires étaient à priori présentes en solution et il n'a pas été possible de les caractériser.

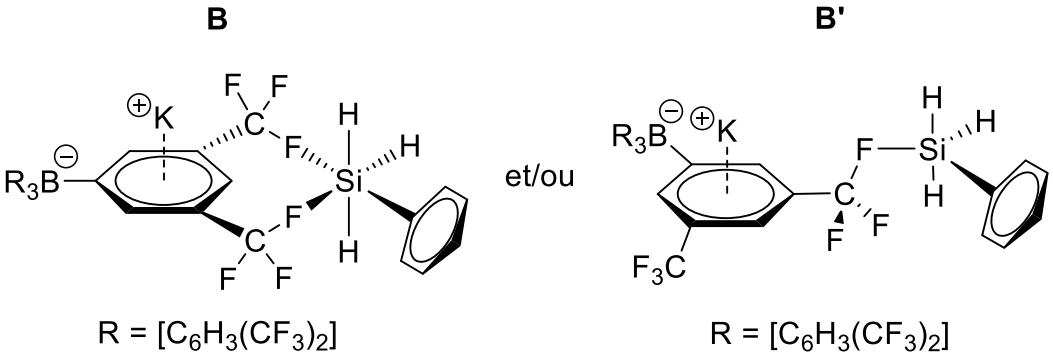


Figure 5. Possibles intermédiaires B et B' suggérés par une expérience RMN DOSY ^{19}F.

Du fait de l'instabilité d'une telle espèce, il n'a pas été possible d'obtenir de cristaux de qualité suffisante pour pouvoir les étudier et en déduire une structure moléculaire précise. Des cristaux ont pu néanmoins être obtenus à -20°C mais ceux-ci se dégradent à température ambiante, rendant impossible toute acquisition de données exploitables par diffraction des rayons X.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

b) Réactivité du silicium

Le silicium est le deuxième élément chimique le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène. Il possède une électronégativité de 1,9 sur l'échelle de Pauling, bien inférieure à celle du carbone (2,55). Dans le tableau 7, les forces ainsi que les longueurs de liaisons moyennes pour différents composés carbonés et silylés sont listées. On peut noter que le silicium tend à former des liaisons très fortes avec l'oxygène et le fluor, une propriété en faveur du mécanisme proposé.

Tableau 7. Comparaison des forces et longueurs de liaisons entre le carbone et le silicium.

Liaison	Force de la liaison ($Kcal.mol^{-1}$)	Longueur de la liaison (Å)
C-C	83	1.54
C-Si	76	1.85
C-H	99	1.09
Si-H	**86**	**1.48**
C-O	86	1.43
Si-O	108	1.63
C-F	116	1.35
Si-F	**135**	**1.60**

De par sa configuration électronique ($1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^2$), le silicium possède comme le carbone quatre électrons de valence. Après hybridation, il peut former quatre liaisons covalentes (Figure 6).

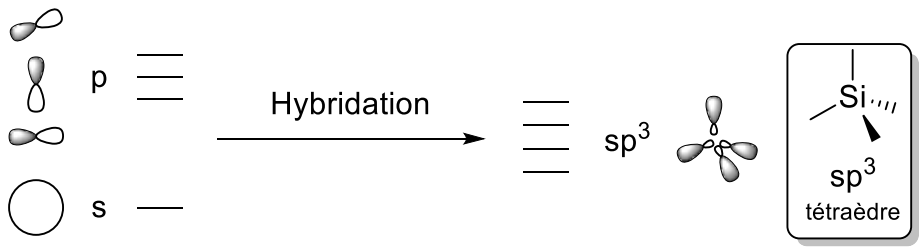


Figure 6. Hybridation sp^3 du silicium tétravalent.

Cependant, la capacité du silicium à aller vers des valences supérieures constitue une différence fondamentale avec le carbone. En effet, selon les substituants qui l'entourent, le silicium peut étendre sa sphère de coordination vers la penta- et l'hexavalence.

Le mécanisme le plus répandu est une hybridation sp^2p dans laquelle trois Orbitales Atomiques (OA) sp^2 sont toujours présentes pour les substituants en position équatoriale.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

L'orbitale p est alors impliquée dans une liaison à trois centres et quatre électrons (3c-4e) (Figure 7).[10]

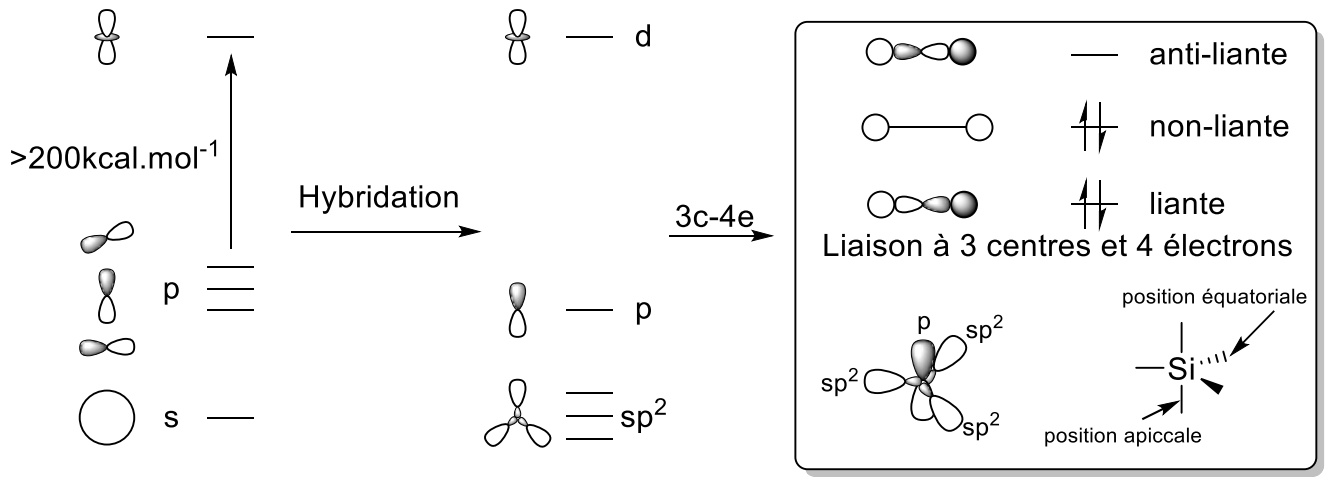


Figure 7. Hybridation sp²p du silicium pentavalent.

Lors du recouvrement de type 3c-4e, il en résulte trois orbitales moléculaires (OM), liante, non liante et anti-liante. Ce modèle est alors très cohérent avec notre hypothèse de travail, en effet :

- L'OM non-liante place toute la densité électronique sur les substituants et notamment sur les substituants en position apicale,

- Il est nécessaire d'avoir des substituants électroattracteurs pour stabiliser le recouvrement 3c-4e et aller vers l'hypervalence,

- L'hypervalence exacerbe l'électropositivité de l'atome central et par extension son acidité de Lewis.

Comme on peut le voir sur la Figure 8 ci-dessous, l'électropositivité du silicium croit avec l'augmentation de sa valence de même pour l'électronégativité de ces substituants.

[10] a)R. J. P. Corriu, R. Perz, C. Reye, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 999–1009 ; b) E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7940–7951 ; c) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448 ; d) C. A. Ramsden, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 111–118 ; e) R. M. Oestreich, *Synthesis* **2005**, *11*, 1727–1747.

© 2018 Tous droits réservés.

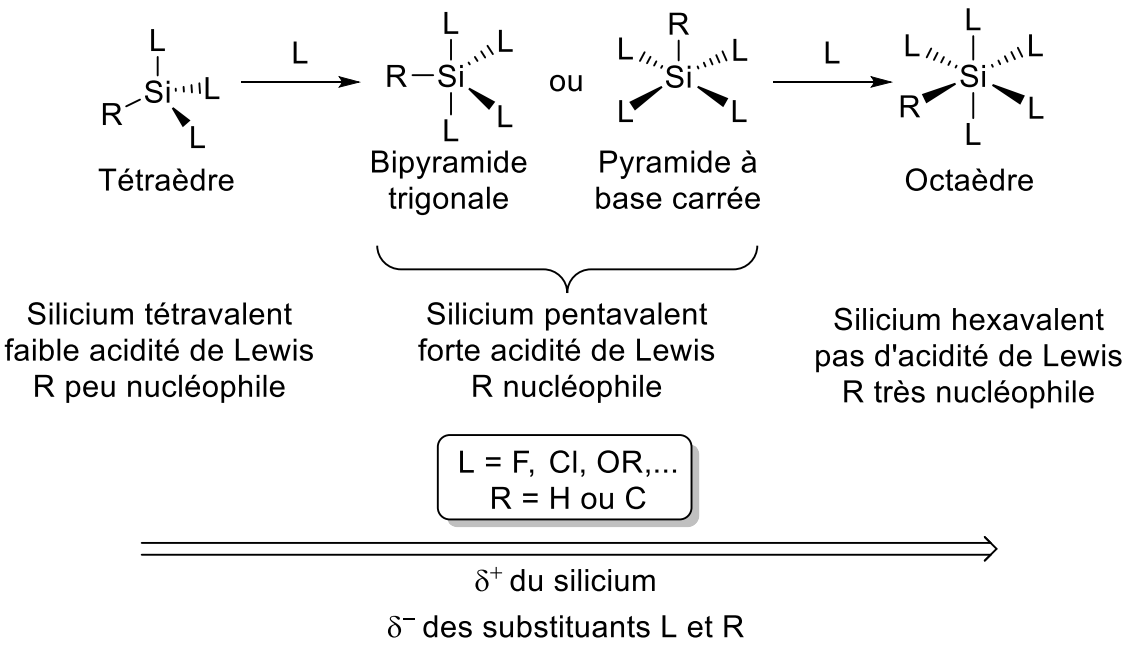


Figure 8. Evolution des propriétés électroniques en fonction de l'hypervalence.

Dans notre cas, la formation d'une seule liaison de coordination entre le silicium et un fluor permettrait une coordination plus favorable pour l'activation du silane. Ainsi, le silicium passerait d'une conformation tétraédrique à pentavalente et deviendrait ainsi un meilleur acide de Lewis, activant le doublet de l'oxygène de l'ester. Les hydrogènes présents deviendraient eux légèrement plus nucléophiles. Ces deux propriétés permettraient le transfert de l'hydrure sur la liaison carbonyle de l'ester tout en favorisant la création d'une liaison silicium-oxygène.

En revanche, on obtiendrait un silane moins actif dans le cas où l'on formerait un silicium hexavalent. Ce dernier, de conformation octaédrique, serait issu de l'interaction entre le silicium avec deux fluors du $BArF_{24}$. Dans cette configuration, le silicium ne possèderait pas d'acidité de Lewis, cet intermédiaire ne serait donc pas favorable à la réaction d'hydrosilylation des esters en éthers.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

c) Piégeage du cation potassium

L'utilisation d'un éther couronne pour piéger un cation Na^+ ou K^+ est bien connu, notamment pour augmenter la nucléophilie du contre-anion. Dans notre cas, nous avons voulu piéger le potassium pour confirmer son rôle dans la catalyse. Il semble que le potassium soit bien indispensable car l'utilisation de deux équivalents d'éther couronne 18-C-6 par rapport au $KBArF_{24}$ empêche toute réaction (Schéma 10).

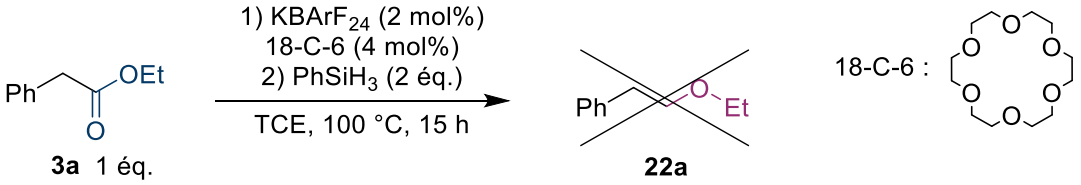


Schéma 10. Effet du piégeage du cation potassium sur la désoxygénation réductrice.

d) Conclusion

Les expériences et analyses effectuées ont permis de fournir des premiers éléments de réponses sur le mécanisme de la réaction. Malgré la difficulté rencontrée en RMN, on a pu émettre l'hypothèse d'un intermédiaire silicium pentavalent. De plus, le contre-cation du $BArF_{24}$, soit le potassium, joue bien un rôle dans le mécanisme de la réaction.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Conclusion

Alors que notre but était de développer un catalyseur basé sur un métallacycle de cobalt(III) par analogie avec ce que nous avons développé avec les métallacycles d'iridium(III), nous avons découvert une nouvelle transformation catalysée par le sel de $KBArF_{24}$ qui permet de préparer par hydrosilylation sélective des éthers d'alkyle à partir d'esters.

Ce sel de $KBArF_{24}$ permet de catalyser la réaction d'hydrosilylation d'esters, non pas en formant des aldéhydes ou des alcools mais en désoxygénant les esters en éthers. Ce catalyseur opère aussi en présence exclusive du silane $PhSiH_3$ et du solvant TCE. Après optimisation de la réaction, nous avons pu réduire avec succès 19 esters et isoler les éthers correspondants avec des rendements de bons à très bons.

Nous avons proposé un cycle catalytique hypothétique en faisant participer des intermédiaires silicium penta et hexavalents pour justifier la réactivité de ce système très particulier. Les atomes de fluor du $KBArF_{24}$ interagiraient par liaisons datives avec le silicium du réactif phénylsilane. Ceci aurait pour conséquence d'augmenter la valence du silicium. Ce dernier passerait ainsi d'une configuration tétraédrique (phénylsilane) à une configuration bipyramide trigonale et/ou pyramide à base carrée augmentant en parallèle l'acidité de Lewis du silicium et exacerbant donc sa réactivité. Les atomes d'hydrogène du silane activé réagiraient successivement avec la fonction C=O de l'ester menant à la désoxygénation de l'ester en éther.

L'interaction du silane avec le sel de $BArF_{24}$ a été suggérée par une expérience RMN préliminaire. Malgré nos efforts, aucun intermédiaire n'a pu être isolé jusque-là pour confirmer les hypothèses émises. Des calculs DFT sont en cours de réalisation pour explorer les chemins réactionnels les plus probables et déterminer les stabilités relatives des différents intermédiaires impliqués.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

CONCLUSION

ET

PERSPECTIVES

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Conclusion

Cette thèse financée par le Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche a porté sur l'hydrosilylation d'insaturations carbone-hétéroatome et plus particulièrement sur des fonctions esters et acides carboxyliques. Dans un premier temps, l'introduction bibliographique nous a permis de présenter le contexte de recherche actuel pour les trois chapitres présentés dans ce manuscrit. Dans un second temps, nous avons détaillé les résultats obtenus pour l'hydrosilylation des esters et acides carboxyliques, avec pour chaque volet de cette thèse un catalyseur différent, basé sur un métal précieux (iridium) ou abondant (cobalt) ou encore à base d'éléments non-métalliques.

Dans le premier chapitre, subdivisé en deux parties, nous avons étudié en premier l'hydrosilylation des esters, catalysée par un métallacycle d'iridium(III). Nous avons démontré que le métallacycle associé à une quantité catalytique de 1,3,5-triméthoxybenzène (TMB) constitue un système catalytique performant pour réaliser l'hydrosilylation sélective des esters en aldéhydes. Ainsi, dix-huit esters ont pu être réduits après hydrolyse en aldéhydes dans des conditions réactionnelles douces (25 °C) avec un léger excès de triéthylsilane et un temps de réaction ne dépassant pas la demie-heure. Afin de mieux cerner la réactivité du système catalytique, nous avons entrepris une étude mécanistique par des calculs théoriques et des expériences pour tenter d'observer des intermédiaires réactionnels. A leurs issues, nous avons pu émettre l'hypothèse que l'utilisation de TMB permettait la formation d'un intermédiaire de type Wheland/arénium piégeant le cation silylium et empêchant la formation des éthers silylés et alkyles par une deuxième réaction d'hydrosilylation. Les travaux réalisés sur cette partie de thèse ont été publiés en 2016.[1]

Ensuite, dans la seconde partie du premier chapitre, nous nous sommes intéressés à l'hydrosilylation des acides carboxyliques, réputés plus difficile à réduire que les esters. En s'inspirant des conditions réactionnelles précédentes, nous avons pu réduire les acides carboxyliques soit en alcools ou en aldéhydes de manière sélective mais sans que nous puissions agir sur la réaction d'hydrosilylation. En effet, le TMB n'ayant aucun effet, la sélectivité demeure donc dépendante de la nature des substrats. Néanmoins, nous avons tout de même pu réduire après hydrolyse 19 acides carboxyliques dont 8 aldéhydes et 11 alcools. Ces résultats ont été publiés en 2017, dans une publication traitant de

[1] Y. Corre, V. Rysak, F. Capet, J.-P. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14036–14041.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

l'hydrosilylation de différentes fonctions carbonyles et incluant d'autres travaux réalisés par Yann Corre lors de son doctorat. [2]

Dans le second chapitre de cette thèse, nous avons voulu opérer une transition en passant de catalyseurs iridium à d'autres à base de cobalt. Nous avons débuté notre étude avec des complexes basés sur des ligands de type (*P*,*N*) mais, lors des tests préliminaires, nous avons remarqué que l'activité du système catalytique était uniquement due à l'utilisation de sels de cobalt et que le ligand phosphine n'avait aucun effet sur la réaction catalytique. A partir de ces premiers résultats, nous avons mené une optimisation du système catalytique, qui nous a permis de mettre à jour deux systèmes catalytiques distincts : un à base de chlorure de cobalt qui permet l'hydrosilylation des esters en alcools, et un à base d'acétate de cobalt qui catalyse l'hydrosilylation des esters en aldéhydes. En appliquant ces deux catalyseurs à la réduction de 20 esters, nous avons pu obtenir sélectivement 16 aldéhydes et 19 alcools. Dans le but de comprendre et rationaliser la différence de sélectivité entre les deux systèmes catalytiques, nous avons mené une étude à l'état solide sur les deux catalyseurs. Des analyses XPS, DRX, Infrarouge, TEM et par fluorescence X ont permis de mettre en évidence dans les deux systèmes catalytiques la présence de nanoparticules de cobalt(II) et de cobalt(0) basse valence, ce dernier étant l'espèce active pour la catalyse d'hydrosilylation des esters. Pour l'heure, nous n'avons aucune hypothèse pour expliquer la différence de sélectivité observée avec ces deux catalyseurs. Toutefois, ces derniers sont obtenus à partir de deux sels de cobalt distincts et certains constituants des systèmes catalytiques différents. En particulier, le catalyseur à base de $CoCl_2$ requiert aussi de l'eau et une base. Il s'avère que le système le plus « simple », ne nécessitant qu'une activation de l'acétate de cobalt(II), aboutit aux résultats les plus originaux avec la réduction sélective des esters en aldéhydes. Il est fort probable que l'anion acétate joue un rôle prépondérant sur la sélectivité de cette réaction en piégeant un intermédiaire silylium cationique, à l'image du TMB dans le système catalytique à l'iridium(III) décrit dans le chapitre I de cette thèse. Ces deux systèmes catalytiques à base de sels de cobalt(II) viennent d'être publiés en 2018.[3]

Dans le troisième et dernier chapitre de cette thèse, nous avons voulu poursuivre la transition allant des catalyseurs iridium à ceux de cobalt. C'est pourquoi nous avons synthétisés des analogues cobalt(III) aux métallacycles iridium(III) décrits dans le premier chapitre de ce manuscrit. Lors des premiers tests catalytiques, il s'est avéré que les

---

[2] Y. Corre, V. Rysak, X. Trivelli, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 4820–4826.

[3] V. Rysak, A. Descamps-Mandine, P. Simon, F. Blanchard, L. Burylo, M. Trentesaux, M. Vandewalle, V. Collière, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 3504–3512.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

métallacycles de cobalt(III) n'étaient pas impliqués dans la catalyse de la réaction d'hydrosilylation. En effet, le sel de déhalogénation qui est au départ utilisé pour activer le métallacycle cobalt(III), joue ici le rôle de catalyseur. Plus surprenant encore, lors de l'hydrosilylation sélective des 19 substrats esters, ce ne sont pas des alcools ou des aldéhydes qui ont été formés mais des éthers d'alkyle. La rationalisation du système catalytique est apparue compliquée, mais néanmoins grâce à une expérience RMN préliminaire, nous avons formulé l'hypothèse que le système catalytique fait intervenir le sel $KBArF_{24}$ comme activateur du silane. Par coordination avec un des atomes de fluor du $KBArF_{24}$, ce dernier voit son atome de silicium passer à une valence supérieure (a priori silicium pentavalent), et peut alors activer le phénylsilane et permettre ainsi la réaction de déoxygénation réductrice par hydrosilylation. Des calculs théoriques sont en cours afin de valider cette hypothèse mécanistique.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Perspectives

1) Hydrosilylation d'ène-amides

Une des premières perspectives à cette thèse, concerne les métallacycles d'iridium(III). En extrapolant les travaux menés au cours de la thèse de Yann Corre sur les amides, on peut envisager une réaction tandem sur les ène-amides, celle-ci permettrait de réduire une double liaison C=C ainsi que la liaison C=O à laquelle elle est conjuguée. Pour réaliser cette réaction, on peut la décomposer en trois étapes. La première est similaire aux réactions d'hydrosilylation menées auparavant, c'est-à-dire l'utilisation d'un métallacycle iridium(III) associé à un sel de déhalogénation de type BArF, l'ène-amide et le silane. Ainsi, après l'addition en 1,4 de l'hydrure, une seconde étape permet la formation d'un composé **B** par protonation de l'intermédiaire énol silylé. Pour cela une source de proton est additionnée dans le milieu, comme le phénol. La troisième étape de la réaction tandem consiste ensuite en une seconde hydrosilylation, cette fois de la fonction carbonyle et permet d'accéder à l'espèce totalement réduite, soit l'amine **C**.

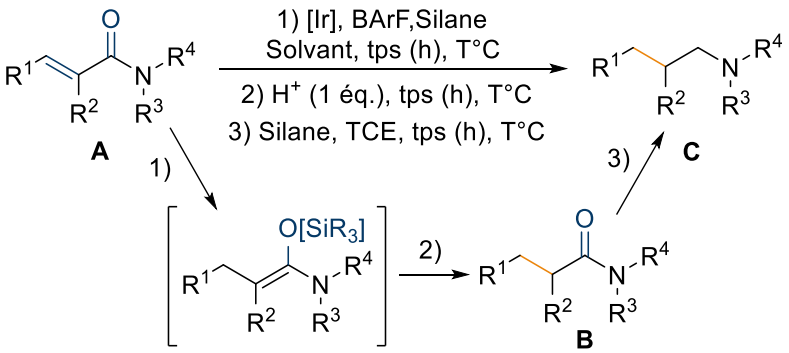
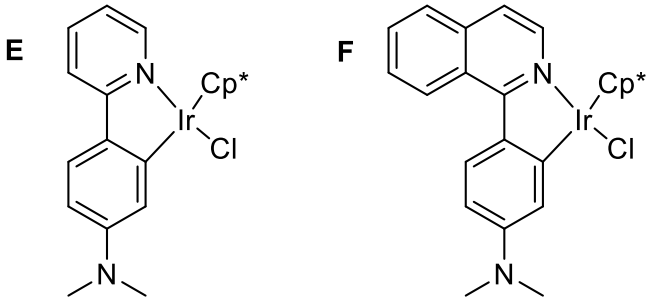


Schéma 1. Hydrosilylation tandem d'ène-amides.

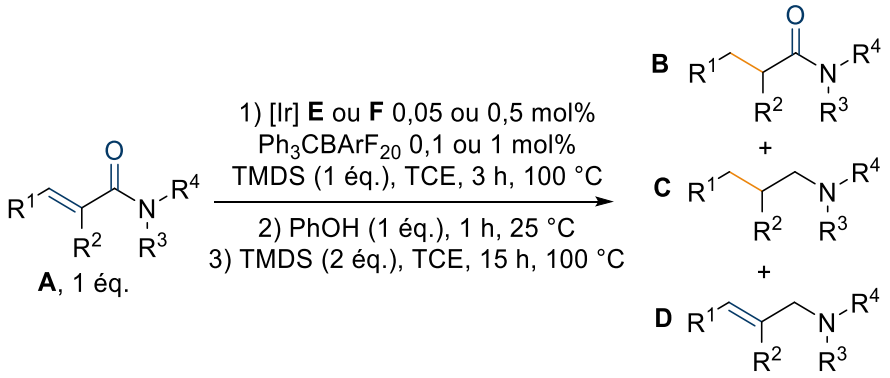
© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Nous avons réalisé les tests qui permettent d'établir un système catalytique utilisant les métallacycles **E** et **F** et le tritylBArF$_{20}$.



La source de proton la plus performante pour cette réaction est le phénol, la réaction étant totale en 1 heure (Tableau 1). Sur les quatre premiers ène-amides tertiaires testés, le produit désiré **C** est obtenu majoritairement. Suivant le substrat et le métallacycle employé, on observe également les allylamines **D**, issues de l'unique réduction de la fonction C=O qui est principalement priorisée du fait des effets électroniques des substituants des fonctions C=C et C=O.

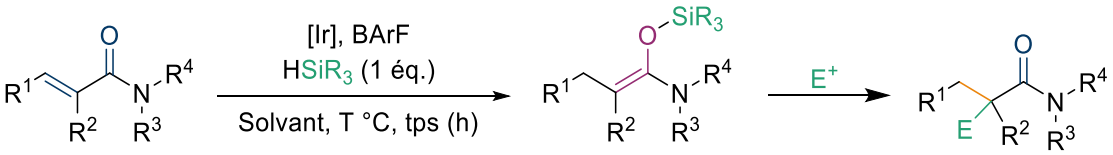
Tableau 1. Hydrosilylation des ène-amides



Entrée	R^1	R^2	R^3	R^4	[Ir]	Rendements isolés (%)
1	Ph	H	Bn	Bn	**E** (0,05)	**C** 93 + **D** 0 (-)
2	Ph	H	Bn	Bn	**F** (0,05)	**C** (72) + **D** (11)
3	Ph	H	Me	Me	**E** (0,05)	**C** (67) + **D** (8)
4	Ph	H	Me	Me	**F** (0,05)	**C** (83) + **D** (0)
5	H	Me	Bn	Bn	**E** (0,05)	**B** (35) + **C** (31)
6	H	Me	Bn	Bn	**F** (0,05)	**C** (61) + **D** (6)
7	Me	Me	Bn	Bn	**E** (0,05)	**C** (46) + **D** (54)
8	Me	Me	Bn	Bn	**F** (0,05)	**C** (51) + **D** (49)

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

L'étude de cette perspective est bien avancée et sera très prochainement terminée, notamment avec la réduction des ène-amides secondaires. On peut également envisager un prolongement à cette perspective en substituant la source de proton phénol par un autre électrophile, ce dernier pourrait permettre de former des amides α-fonctionnalisées. Si plusieurs électrophiles sont possibles, il semble intéressant d'utiliser des halogénures cationiques comme Br_2, I_2, ou les N-halogéno-succinimides (X = Cl, Br, I) ou encore le 1-fluoro-2,4,6-triméthylpyridinium tetrafluoroborate ou le selectFluor pour la fluoration (Schéma 2).



R^1, R^2, R^3, R^4 = H, Alk, Ar
E^+ = Electrophile

Schéma 2. α-fonctionnalisation d'ène-amides.

En effet, des travaux récents présentent les amides alpha-halogénés comme des composés d'intérêt pour la pharmacie.[4]

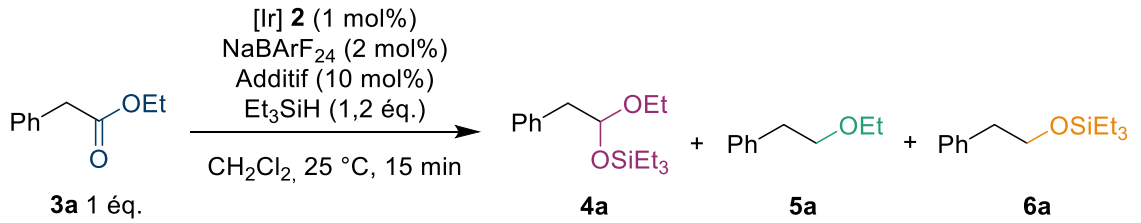
[4] a) B. Sun, P. Venkatesan Balaji, N. Kumagai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8295−8301; b) N. Kumagai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15192-15200; c) K. Shibatomi, H. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5796-5798.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

2) Désoxygénation réductrice des esters catalysée par les métallacycles iridium(III)

Une dernière perspective qui peut être envisagée à court terme avec les métallacycles iridium(III) est la désoxygénation réductrice des esters. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, c'est une réaction qui est peu étudiée mais qui a un grand intérêt (cf : chapitre 3).[5] Un premier résultat en faveur de cette réaction se trouve dans le premier chapitre de cette thèse. Lors du développement du système catalytique, nous avons relevé que les dérivés du diméthoxybenzène et plus particulièrement le 1,4-diméthoxybenzène permettent de former majoritairement l'éther **5a** (Tableau 2, entrées 3-5).

Tableau 2. Tableau issu du développement catalytique du chapitre I, partie A.



Entrée	Additif	Conversion[a] (%)	Sélectivité[a] (%)		
			4a	5a	6a
1	-	48	17	54	29
2	1,3,5-triméthoxybenzène	100	100	0	0
3	1,2-diméthoxybenzène	28	28	70	trace
4	1,3-diméthoxybenzène	54	-	27	70
5	1,4-diméthoxybenzène	50	-	95	trace
6	Anisole	60	-	57	43
7	Phénoxybenzène	51	35	46	trace
8	Et_2O	59	-	80	20
9	Furane	53	-	75	25

[a] Déterminée par spectroscopie RMN ^{1}H.

[5] a) S. W. Baldwin, S. A. Haut, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3885–3887 ; b) Z. Mao, B. T. Gregg, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10139–10140 ; c) M. C. Hansen, X. Verdaguer, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2360–2361 ; d) N. Sakai, T. Moriya, T. Konakahara, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5920–5922 ; e) N. Sakai, T. Moriya, K. Fujii, T. Konakahara, *Synthesis* **2008**, *21*, 3533–3536 ; f) S. Das, Y. Li, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10742–10744 ; g) M. Sutter, W. Dayoub, E. Métay, Y. Raoul, M. Lemaire, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2397–2409 ; h) W. A. Solomonsz, G. A. Rance, M. Suyetin, A. La Torre, E. Bichoutskaia, A. N. Khlobystov, *Chem. Eur. J.* ***2012***, *18*, 13180–13187. i) U. Biermann, J. O. Metzger, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 644–649. j) S. Xu, J. S. Boschen, A. Biswas, T. Kobayashi, M. Pruski, T. L. Windus, A. D. Sadow, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15897–15904 ; k) Y. Li, C. Topf, X. Cui, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5196–5200.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

En quinze minutes la conversion s'élève à 50%, on peut raisonnablement espérer augmenter la conversion avec un temps de réaction plus long et généraliser cette réaction à différents substrats esters.

3) Catalyseurs de cobalt supportés

Concernant les systèmes catalytiques au cobalt, une perspective intéressante à moyen terme serait de stabiliser nos catalyseurs. Nous avons déjà réalisé des tests avec des liquides ioniques sur des réactions d'hydrosilylation effectuées dans le chapitre II, mais en ajustant la température de réaction afin qu'elle corresponde à la température de fusion du liquide ionique. Pour réaliser le recyclage de nos catalyseurs, nous avons évaporé sous vide la solution en fin de réaction puis, après analyse du résidu, nous avons rechargé le milieu en solvant, silane et substrat. Malheureusement, cette stratégie de recyclage n'a pas donné de résultats concluants (Figure 1 et Tableau 3). Avec le catalyseur **B**, seule l'entrée 5 avec le liquide ionique chloro 4-méthyl-N-Butylpyridinium permet d'obtenir une conversion complète lors du premier cycle. Puis la conversion chute de moitié au second cycle pour ne pas dépasser les 23% de réaction lors du troisième cycle. Concernant l'étude avec le catalyseur **A**, les résultats sont encore moins intéressants puisqu'aucune expérience n'a permis de faire un second cycle et les conversions ne vont pas au-delà des 25% lors du premier cycle (entrées 10-12).

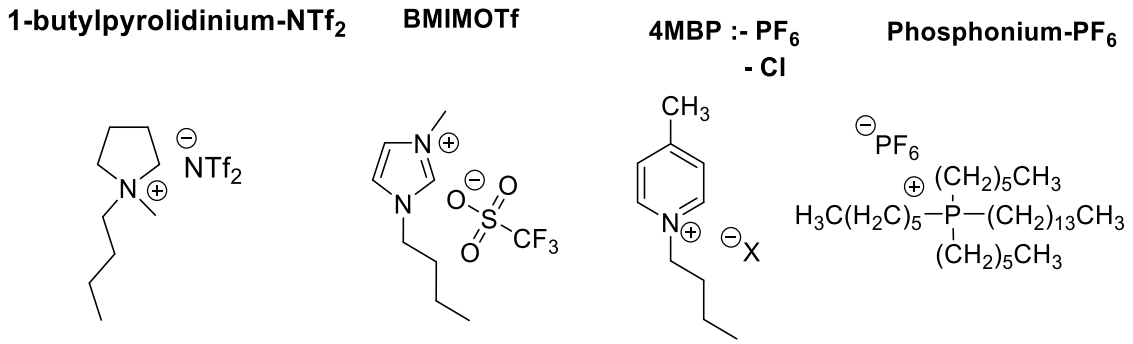
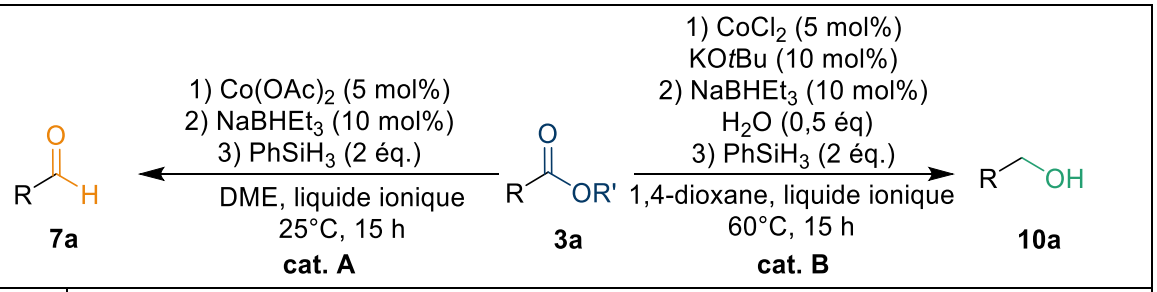


Figure 1. Liquides ioniques testés pour le recyclage des catalyseurs A et B.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau 3. Tests de recyclage des catalyseurs à base cobalt(II) au moyen de liquides ioniques.



Entrée	Cat.	Liquide ionique	Température (°C)	Cycle/ conversion (%)[a]		
				1	2	3
1	**B**	BMIMOTf	140	0	-	-
2	**B**	4MBP-PF_6	60	54	41	16
3	**B**	Phosphonium PF_6	60	0	-	-
5	**B**	4MBP-Cl	165	100	51	23
7	**B**	1-butylpyrolidinium-NTf_2	60	87	15	-
9	**B**	-	60	100	0	-
10	**A**	4MBP-PF_6	45	23	-	-
11	**A**	1-butylpyrolidinium-NTf_2	25	22	-	-
12	**A**	-	25	100	0	-

[a] Déterminée par spectroscopie RMN ^{1}H et GC.

Afin d'améliorer la recyclabilité de nos catalyseurs, l'utilisation d'un support de type charbon ou graphene pourrait être la solution à développer à moyen terme.[6] En effet, si nous réussissons à supporter nos nanoparticules, nous pourrons envisager un recyclage performant du catalyseur. En fin de réaction, les catalyseurs supportés se déposeraient au fond du Schlenk par gravité ou seraient filtrés, puis il suffirait ensuite d'effectuer des rinçages et de recharger en solvant, silane et esters pour effectuer une autre réaction d'hydrosilylation.

[6] a) L. Liu, F. Gao, P. Concepción, A. Corma, *J. Catal.* **2017**, *350*, 218–225 ; b) Z. Wei, Y. Chen, J. Wang, D. Su, M. Tang, S. Mao, Y. Wang, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5816–5822 ; c) D. Sengupta, K. Bhowmik, G. De, B. Basu, *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 1796–1806.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4) Réactions d'hydroboration d'insaturations carbon-hétéroatome catalysées au cobalt

A plus long terme, l'hydroboration d'insaturations carbone-hétéroatome peut être une perspective intéressante à cette thèse (Schéma 3). En effet, cette réaction n'a pas encore été étudiée avec des catalyseurs au cobalt. Nous pourrons nous intéresser à l'hydroboration des liaisons carbonyles (aldéhydes, cétones, esters, acides carboxyliques, amides) et aux liaisons C=N (imines).[7]

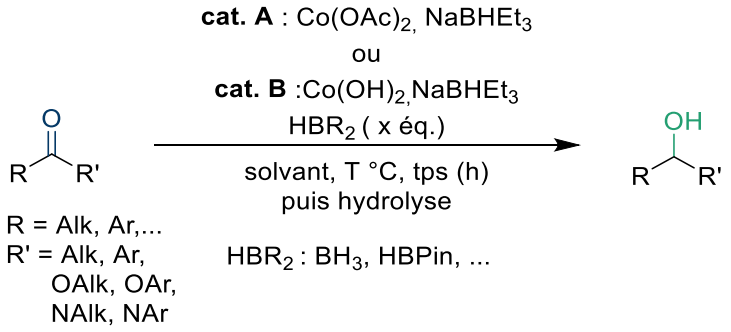


Schéma 3. Réactions d'hydroboration de liaisons carbone-hétéroatome catalysées au cobalt(II).

[7] C. C. Chong, R. Kinjo, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3238–3259 ; b) S. Kisan, V. Krishnakumar, C. Gunanathan, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4772–4776 ; c) R. J. Newland, J. M. Lynam, S. M. Mansell, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5482–5485.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

5) Désoxygénation réductrice de cétones et d'amides catalysée par le sel $KBArF_{24}$

Concernant le système catalytique à base de sel $KBArF_{24}$ on peut envisager de tester à court terme d'autres substrats comme les cétones ou les amides tertiaires et secondaires. En effet, lors de l'étude en réactivité réalisée sur les esters du chapitre III, certains substrats qui possédaient une fonction cétone ont vu celle-ci réduite en même temps que la fonction ester. Ainsi, la désoxygénation des cétones peut sûrement être réalisée en utilisant les mêmes conditions réactionnelles que pour les esters. Concernant les amides, il faudra peut-être envisager des changements de conditions réactionnelles.

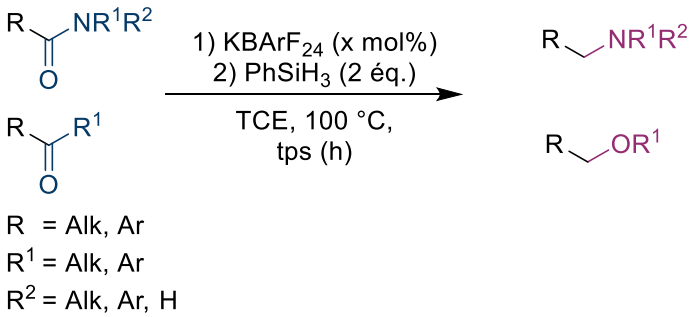


Schéma 4. Désoxygénation réductrice de cétones et d'amides catalysée par le sel $KBArF_{24}$

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

PARTIE EXPERIMENTALE

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

I. Remarques générales

Tous les solvants ont été séchés suivant des méthodes standards et stockés sur du tamis moléculaire (4 Å). Des dosages Karl-Fischer ont été effectués afin de garantir une concentration en eau inférieure à 5 ppm. Tous les agents de déshalogénation sont stockés et pesés en boîte à gants. Toutes les réactions ont été menées sous atmosphère inerte (N_2). Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur des plaques Merck prêtes à l'emploi préparées avec un gel de silice 0,20 nm Alugram Sil 60 G/UV_{254}. Les purifications par chromatographie sur gel de silice ont été menées en utilisant le gel de silice Macherey (Kielselgel 60). Les spectres RMN ^{1}H (300 MHz), ^{13}C (75 MHz) ^{19}F (282 MHz) et ^{29}Si (79,5 MHz) ont été enregistrés sur un spectromètre Avance II Bruker. Les valeurs de déplacements chimiques (δ) sont données en ppm. Les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Le 1,3,5-triméthoxybenzène a été utilisé comme sonde interne lorsque nécessaire. Les analyses GC sont réalisées sur un appareil GC-2010 plus de Shimadzu dont le détecteur est à ionisation de flamme (Flame Ionization Detector, FID). Nous avons utilisé une colonne SPB-5 de Supelco : 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre et 0,25 µm d'épaisseur de film. Les conditions d'analyse étaient les suivantes : température de l'injecteur à 250 °C ; température du détecteur à 250 °C, température de la colonne de 40 °C à 250 °C à raison de 10°C/min. La durée de l'analyse était de 41 minutes. Le gaz vecteur utilisé était du N_2 à une pression de 106,1 kPa. Les analyses HRMS-ESI ont été réalisées au CUMA du Département Pharmacie de l'Université Lille Nord de France. Les analyses élémentaires ainsi que les diffractions par rayon-X ont été réalisées à l'UCCS, Université Lille Nord de France. Les analyses infrarouges ont été acquises en mode DRIFTS sur un spectromètre ThermoScientific-Nicolet 6700. Les analyses des poudres par diffraction des rayons X ont été effectuées en mode de réflexion en utilisant un diffractomètre Bruker D8 Advance et en mode de transmission en utilisant un diffractomètre Rigaku Smartlab. Les analyses de monocristaux par diffraction des rayons X ont été effectuées à l'UCCS, Université Lille Nord de France, sur un diffractomètre Bruker APEX DUO. Les mesures XPS ont été acquises sur un XPS KRATOS, AXIS UltraDLD (2009). La majorité des substrats esters et acides carboxyliques ont été achetés et utilisés tels que reçus. En revanche, certains esters ont été préparés à partir des acides carboxyliques correspondants en suivant une procédure générale (voir ci-dessous). Les complexes organométalliques d'iridium (**1** et **2**) ont été préparés suivant des procédures établies,[1] tout comme les sels de BARF.[1] Les

[1] a) W. Iali, F. La Paglia, XF. Le Goff, D. Sredojevic, M. Pfeffer, J.-P. Djukic, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10310–10312; b) J.-P. Djukic, W. Iali, M. Pfeffer, X.-F. LeGoff, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6063–6078; c) J.-P. Djukic, W. Iali, M. Pfeffer, X.-F. LeGoff, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3631–3633; d) J.-

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

sels de cobalt ont été achetés et utilisés tels quels, les composés secs étant manipulés dans une boîte à gants: $CoCl_2$ [anhydre, 99 +% Strem, lot 26235300], $CoCl_2$ [anhydre, 99,998%, AlfaAesar, lot Q21D126], $Co(acac)_2$ [99 % Acros, lot A0273018], $Co(OAc)_2$.$4H_2O$ [qualité réactif, Aldrich], $Co(OAc)_2$ [anhydre, 99,995%, Aldrich, lot MKBW0775V], $Co(BF_4)_2$.$4H_2O$ [96%, AlfaAesar Lot T11D001].

- Procédure générale pour la synthèse des esters.

Dans un ballon sont placés l'acide carboxylique (1 éq.), de l'acide sulfurique (5 mol%) et de l'éthanol (solvant de réaction). Le mélange est chauffé aux reflux pendant une nuit sous agitation. L'éthanol est évaporé sous vide en utilisant un évaporateur rotatif. Le produit brut a ensuite été dissous avec du dichlorométhane et lavé trois fois avec une solution de NaOH 1M. La phase organique a ensuite été séchée avec du sulfate de magnésium et évaporée à sec sous vide. Tous les esters ont été obtenus sans autre purification.

P. Djukic, C. Boulho, D. Sredojevic, C. Scheeren, S. Zaric, L. Ricard, M. Pfeffer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10830–10842; e) C. Scheeren, F. Maasarani, A. Hijazi, J.-P. Djukic, M. Pfeffer, S. D. Zaric, X.-F. LeGoff, L. Ricard, *Organometallics* **2007**, *26*, 3336–3345. 10842; e) C. Scheeren, F. Maasarani, A. Hijazi, J.-P. Djukic, M. Pfeffer, S. D. Zaric, X.-F. LeGoff, L. Ricard, *Organometallics* **2007**, *26*, 3336–3345.

[2] a) W. E. Buschmann, J. S. Miller, *Inorganic Syntheses* **2002**, *33*, 83-91; b) N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, *24*, 3579-3581; c) M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Chapitre I : Hydrosilylations sélectives de dérivés d'acides carboxyliques catalysés par des métallacycles d'iridium

Partie A : Hydrosilylations sélectives des esters en aldéhydes

1) Mode opératoire général

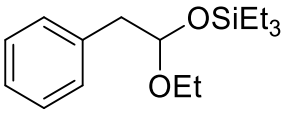
Dans un tube de type Schlenk, sont introduits le catalyseur iridium(III) **2** (1 mol%) ainsi que le 1,3,5-triméthoxybenzène (10 mol%). En boite à gants, l'additif $NaBArF_{24}$ (2 mol%) est ajouté, puis, après dissolution des solides par ajout de dichlorométhane anhydre (2 mL) sous atmosphère d'azote, l'ester distillé (0,31 mmole, 1 éq.) et le triéthylsilane (0,34 mmole, 1,1 éq.) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 25 ° C sous agitation. Afin de suivre la progression de la réaction, des échantillons (0,1 mL) peuvent être prélevés à des temps définis. Ils sont ensuite filtrés sur Célite avec un lavage au dichlorométhane (3 mL), évaporés sous vide et analysés par RMN ^{1}H. Après 30 minutes de réaction, de l'eau (2 éq.) est ajoutée au milieu réactionnel et la réaction est agitée pendant 30 minutes supplémentaires. Le mélange résultant est filtré sur $MgSO_4$ et évaporé sous vide. Le produit brut est purifié directement par chromatographie flash sur gel de silice ou par CCM préparative.

Les composés volatils sont isolés sous forme d'adduits après réaction avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine. Après réaction, le produit brut est filtré sur $MgSO_4$ et dilué avec de l'éthanol (1 mL). La solution résultante réagit avec 0,5 mL du réactif de Brady [solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine (0,3 g), H_2O (1,5 mL), éthanol (5 mL) et H_2SO_4 conc (1 mL)] pendant 30 minutes sous agitation vigoureuse. Le précipité orange résultant est filtré à travers un papier filtre, lavé avec de l'éthanol (10 mL) et séché sous vide.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

2) Produits issus des catalyses

4a : (1-éthoxy-2-phényléthoxy)triéthylsilane



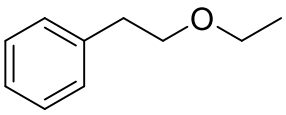
Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après CCM préparative de silice en utilisant un éluant (60/40) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,4).

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,28 (m, $5H_{Ar}$), 4,93 (dd, *J*= 5,9-4,9 Hz, 1H), 3,73 (m, 1H), 3,41 (m, 1H), 2,91 (dd, *J*= 5,9-2,0 Hz, 1H), 1,17 (t, *J*= 1,4 Hz, 3H), 0,95 (t, *J*= 8,2 Hz, 9H), 0,59 (q, *J*= 8,2 Hz, 6H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$): *δ*= 137,5 (C), 129,9 ($2CH_{Ar}$), 128,2 ($2CH_{Ar}$), 126,4 (CH_{Ar}), 98,9 (CH), 62,1 (CH_2), 44,6 (CH), 15,3 (CH_3), 6,9 (CH_3), 5,1 (CH_2).

HRMS ESI (+): calculée pour $C_{16}H_{28}O_2Si$+Na (M^+) : 303,17510; observée : 303,17540.

5a : (2-éthoxyéthyl)benzène CAS [1817-90-9][3]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,5).

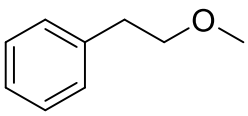
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,28 (m, $5H_{Ar}$), 3,65 (t, *J*= 7,4 Hz, 2H), 3,54 (q, *J*= 7,0 Hz, 2H), 2,93 (t, *J*= 7,4 Hz, 2H), 1,23 (t, *J*= 7,0 Hz, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 139,1 (C), 129,0 ($2CH_{Ar}$), 128,5 ($2CH_{Ar}$), 126,3 (CH_{Ar}), 71,7 (CH_2), 66,3 (CH_2), 36,5 (CH_2), 15,3 (CH_3).

[3] N. Sakai, T. Moriya, T. Konakahara, *J. Org. Chem*. **2007**, *72*, 5920-5922.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

5b : (2-éthoxyméthyl)benzène CAS [3558-60-9][4]

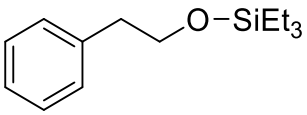


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,6), rdt = 31%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,28 (m, $5H_{Ar}$), 3,62 (t, *J*= 7,1 Hz, 2H), 3,37 (s, 3H), 2,89 (t, *J*= 7,1 Hz, 2H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 139,1 (C), 129,0 ($2CH_{Ar}$), 128,5 ($2CH_{Ar}$), 126,3 (CH_{Ar}), 73,8 (CH_2), 58,8 (CH_3), 36,4 (CH_2).

6a-c : triéthyl(phenéthoxy)silane CAS [14629-62-0][5]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (60/40) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,7).

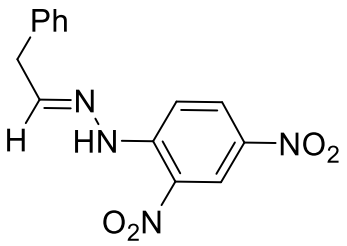
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,28 (m, $5H_{Ar}$), 3,81 (t, *J*= 1,5 Hz, 2H), 2,85 (t, *J*= 1,5 Hz, 2H), 0,94 (t, *J*= 8,0 Hz, 9H), 0,57 (q, *J*= 8,0 Hz, 6H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 139,2 (C), 129,2 ($2CH_{Ar}$), 128,4 ($2CH_{Ar}$), 126,3 (CH_{Ar}), 64,4 (CH_2), 39,8 (CH_2), 6,9 (CH_3), 4,6 (CH_2).

[4] a) K. Sarma, A. Goswami, *Lett. in Org. Chem.* **2009**, *6*, 568-572; b) T. Kubo, K. Hosoya, Y. Watabe, N. Tanaka, T. Sano, K. Kaya, *J. Sep. Sci.* **2004**, *27*, 316–324.
[5] H. Ito, K. Takagi, T. Miyahara, M. Sawamura, *Org. Lett*. **2005**, *7*, 3001-3004.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7a-c : (*E*)-1-(2,4-dinitrophényl)-2-(2-phényléthylidène)hydrazine CAS [2074-04-6] [3]

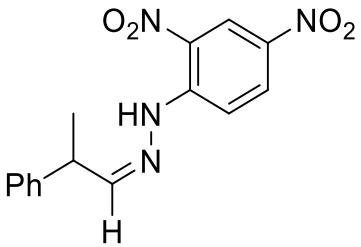


Produit isolé par précipitation de l'adduit, rdt = 99%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 11,05 (s, 1H, NH), 9,11 (d, *J*= 1,0 Hz, $1H_{Ar}$), 8,31 (ddd, *J*= 9,6-2,6-0,7 Hz, $1H_{Ar}$), 7,99 (d, *J*= 9,6 Hz, $1H_{Ar}$), 7,60 (td, *J*= 5,8, 0,6 Hz, $1H_{Ar}$), 7,33 (m, $4H_{Ar}$), 3,76 (d, *J*= 5,8 Hz, 2H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 150,4 (CH), 145,3 (C), 138,1 (C), 135,6 (C), 133,4 (C), 130,1 (CH_{Ar}), 129,2 ($2CH_{Ar}$), 129,1 ($2CH_{Ar}$), 127,4 (CH_{Ar}), 123,6 (CH_{Ar}), 116,7 (CH_{Ar}), 39,2 (CH_2).

7d : (*Z*)-1-(2,4-dinitrophényl)-2-(2-phénylpropylidène)hydrazine CAS [5530-36-9][6]



Produit isolé par précipitation de l'adduit, rdt = 64%.

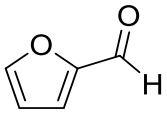
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 11,12 (s, 1H, NH), 8,93 (d, *J*= 2,5 Hz, $1H_{Ar}$), 8,44 (dd, *J*= 8,0, 0,9 Hz, $1H_{Ar}$), 8,12 (d, *J*= 9,6 Hz, $1H_{Ar}$), 7,97 (m, 3H), 7,51 (m, 3H), 4,56 (s, 1H), 2,49 (s, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, DMSO) : *δ*= 153,3 (C), 144,5 (C), 137,3 (C), 137,1 (C), 130,1 (CH_{Ar}), 129,9 (CH_{Ar}), 128,6 ($2CH_{Ar}$), 126,5 ($2CH_{Ar}$), 123,0 (CH_{Ar}), 116,5 (CH_{Ar}), 29,0 (CH), 13,4 (CH_3).

[6] M. K. Agrawal, P. K. Ghosh, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7947-7950.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7e : furan-2-carbaldéhyde CAS [98-01-1][7]

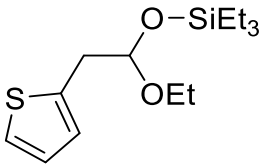


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (50/50) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,4), rdt = 95%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 9,48 (s, 1H, CHO), 7,56 (m, $1H_{Ar}$), 7,13 (m, $1H_{Ar}$), 6,45 (m, $1H_{Ar}$).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 177,5 (CHO), 152,6 (C), 147,9 (CH_{Ar}), 121,1 (CH_{Ar}), 112,3 (CH_{Ar}).

4f : (1-éthoxy-2-(thiophèn-2-yl)éthoxy)triéthylsilane



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (80/20) de dichlorométhane et d'éther diéthylique (Rf = 0,6), rdt = 41%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : ***δ*=** 7,15 (dd, *J*= 5,1-1,2 Hz, 1H), 6,93 (dd, *J*= 5,1-3,4 Hz, 1H), 6,86 (m, 1H), 4,92 (dd, *J*= 6,2-4,4 Hz, 1H), 3,74 (m, 1H), 3,45 (m, 1H), 3,10 (qdd, *J*= 15,3-6,2-0,9 Hz, 2H), 1,22 (t, *J*= 14,1 Hz, 3H), 0,97 (t, *J*= 6,8 Hz, 9H), 0,62 (q, *J*= 8,0 Hz, 6H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 139,4 (C_{Ar}), 126,6 (CH_{Ar}), 126,1 (CH_{Ar}), 124,3 (CH_{Ar}), 98,3 (CH), 62,4 (CH_2), 38,7 (CH_2), 15,3 (CH_3), 6,9 (CH_3), 5,16 (CH_2).

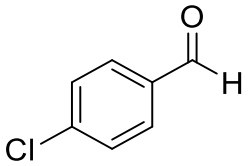
HRMS ESI (+) : calculée pour $C_{14}H_{26}O_2SSi$+Na (M^+) : 309,13200; mesurée : 309,13330.

L'acétal **4f** résultant de l'hydrosilylation de **3f** ne peut être simplement hydrolysé par simple ajout d'eau. Plusieurs essais d'hydrolyse ont été réalisés. 13 éq. d'HCl (2M dans Et_2O) additionnés au brut réactionnel ne permettent pas d'accéder à l'aldéhyde après 15 heures de réaction à température ambiante. Il en va de même lorsque 13 éq. de NaOH (2M aq.) ou 13 éq. HCl (2M in Et_2O) sont utilisés dans le THF.

[7] Y. Liu, A. Xie, J. Li, X. Xu, W. Dong, B. Wang, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 9791-9796.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7g : 4-chlorobenzaldéhyde CAS [104-88-1][8]

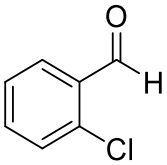


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant dichlorométhane (Rf = 0,4), rdt = 66%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 9,96 (d, *J*= 1,0 Hz, 1H, CHO), 7,79 (m, 2H), 7,48 (m, 2H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 190,9 (CHO), 141,0 (C), 134,8 (C), 131,0 (2CH), 129,5 (2CH).

7h : 2-chlorobenzaldéhyde CAS [89-98-5][6]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (25/75) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,5), rdt = 98%.

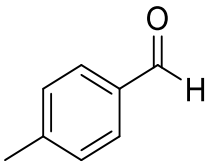
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 10,37 (s, 1H, CHO), 7,81 (d, *J*= 7,7 Hz, $1H_{Ar}$), 7,44 (m, $1H_{Ar}$), 7,32 (m, $2H_{Ar}$).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 189,3 (CHO), 137,6 (C), 134,9 (CH), 132,3 (C), 130,4 (CH), 129,1 (CH), 127,1 (CH).

[8] C. K. Lin, T. J. Lu, *Tetrahedron* **2010**, *66,* 9688–9693.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7i : 4-méthylbenzaldéhyde CAS [104-87-0][9]

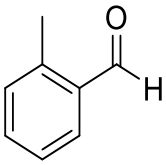


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,7), rdt = 69%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 9,96 (s, 1H, CHO), 7,78 (d, *J*= 8,1 Hz, $2H_{Ar}$), 7,32 (d, *J*= 8,1, $2H_{Ar}$), 2,43 (s, 3H, CH_3).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 192,1 (CHO), 145,7 (C), 134,6 (C), 130,0 (4CH), 22,0 (CH_3).

7j : 2-méthylbenzaldéhyde CAS [529-20-4][6]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,65), rdt = 75%.

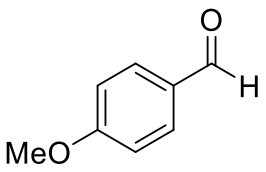
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 10,27 (s, 1H, CHO), 7,80 (dd, *J*= 7,6-1,4 Hz, $1H_{Ar}$), 7,47 (td, *J*=7,5-1,5 Hz, $1H_{Ar}$), 7,35 (t, *J*= 7,5 Hz, $1H_{Ar}$), 7,25 (d, *J*= 3,3 Hz, $1H_{Ar}$), 2,67 (s, 3H, CH_3).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 192,9 (CHO), 140,7 (C), 134,5 (C), 133,9 (CH), 132,3 (CH), 132,1 (CH), 126,6 (CH), 19,7 (CH_3).

[9] H. M. Chawla, R. Shrivastava, S. N. Sahu, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1999-2005.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7k : 4-méthoxybenzaldéhyde CAS [123-11-5][6]

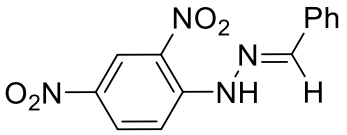


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (30/70) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,5), rdt = 89%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 9,79 (s, 1H, CHO), 7,74 (dd, *J*= 8,7-1,7 Hz, $2H_{Ar}$), 6,92 (dd, *J*= 8,6, 1,6 Hz, $2CH_{Ar}$), 3,79 (s, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 190,6 (CHO), 164,5 (C), 131,8 ($2CH_{Ar}$), 129,9 (C), 114,2 ($2CH_{Ar}$), 55,4 (CH_3).

7m : (*E*)-1-benzylidène-2-(2,4-dinitrophényl)hydrazine CAS [1157-84-2][7]



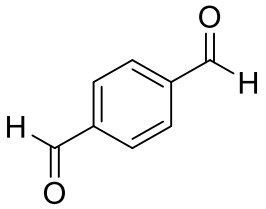
Produit isolé par précipitation de l'adduit, rdt = 78%.

^{1}H RMN (300 MHz, DMSO) : *δ*= 11,68 (s, 1H, NH), 8,89 (d, *J*= 2,6 Hz, 1H), 8,72 (s, $1H_{Ar}$), 8,37 (dd, *J*= 9,6-2,7 Hz, $1H_{Ar}$), 8,13 (s, *J*= 9,6 Hz, $1H_{Ar}$), 7,81 (dd, *J*= 7,7-5,1 Hz, $2H_{Ar}$), 7,51 (dd, *J*= 5,2-1,7 Hz, $3H_{Ar}$).

^{13}C RMN (75 MHz, DMSO) : *δ*= 149,4 (CH), 144,6 (C), 137,0 (C), 133,8 (C), 130,5 (CH_{Ar}), 129,7 (CH_{Ar}), 129,53 (C), 128,9 ($2CH_{Ar}$), 127,3 ($2CH_{Ar}$), 123,0 (CH_{Ar}), 116,8 (CH_{Ar}).

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7n : Téréphthalaldéhyde CAS [623-27-8][10]

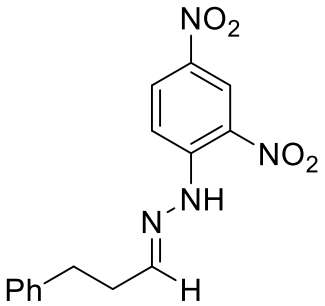


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (50/45/5) d'éther de pétrole, dichlorométhane et triéthylamine (Rf = 0,4), rdt = 74%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 10,10 (s, 2H, 2CHO), 8,02 (s, $4H_{Ar}$).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 191,7 (CHO), 140,0 (C), 130,1 (CH_{Ar}).

7o : (*E*)-1-(2,4-dinitrophényl)-2-(3-phénylpropylidène)hydrazine CAS [1237-68-9][11]



Produit isolé par précipitation de l'adduit, rdt = 68%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 11,00 (s, 1H, NH), 9,11 (d, *J*= 2,6 Hz, 1H), 8,29 (ddd, *J*= 9,6-2,6-0,6 Hz, $1H_{Ar}$), 7,90 (d, *J*= 9,6 Hz, $1H_{Ar}$), 7,56 (t, *J*= 4,9 Hz, $1H_{Ar}$), 7,34 (m, $2H_{Ar}$), 7,24 (m, $4H_{Ar}$), 2,97 (t, *J*= 4,5 Hz, 2H), 2,79 (m, 2H).

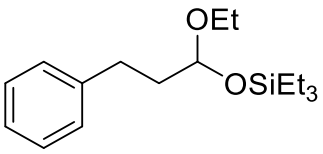
RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 151,4 (CH), 145,2 (C), 140,4 (C), 138,1 (C), 130,1 (CH_{Ar}), 129,1 (C), 128,8 ($2CH_{Ar}$), 128,5 ($2CH_{Ar}$), 126,6 (CH_{Ar}), 123,6 (CH_{Ar}), 34,1 (CH_2), 32,6 (CH_2).

[10] G. Pelletier, W. S. Bechara, A. B. Charette, *J. Am, Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12817-12819.

[11] a) D. P. Curran, H. Yu, *Synthesis* **1992**, *1992*, 123-127; b) A. Yoshimura, C. T. Banek, M. S. Yusubov, V. N. Nemykin, V. V. Zhdankin, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3812-3819.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4o : (1-éthoxy-3-phénylpropoxy)triéthylsilane [12]

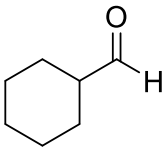


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après CCM préparative de silice en utilisant un éluant (60/40) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,5).

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,16 (m, $2H_{Ar}$), 7,08 (m, $3H_{Ar}$), 4,68 (dd, *J*= 5,8-4,6 Hz, 1H), 3,58 (m, 1H), 3,30 (m, 1H), 2,57 (m, 2H), 1,76 (m, 2H), 1,09 (t, *J*= 7,0 Hz, 3H), 0,87 (t, *J*= 7,9 Hz, 9H), 0,53 (q, *J*= 7,9 Hz, 6H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 142,9 (C), 129,0 ($2CH_{Ar}$), 128,9 ($2CH_{Ar}$), 126,3 (CH_{Ar}), 98,0 (CH), 62,5 (CH_2), 40,0 (CH_2), 31,3 (CH_2), 15,7 (CH_3), 7,2 (CH_3), 5,7 (CH_2).

7p : Cyclohexanecarbaldéhyde CAS [2043-61-0][13]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après CCM préparative de silice en utilisant un éluant (60/40) d'éther de pétrole et dichlorométhane (Rf = 0,4), rdt = 75%.

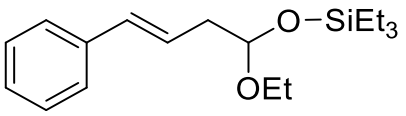
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 9,52 (s, 1H, CHO), 2,12 (m, 1H), 1,68 (m, 6H), 1,23 (m, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 204,7 (CHO), 49,8 (CH), 25,9 ($2CH_2$), 25,9 (CH_2), 25,0 ($2CH_2$).

[12] a) D. P. Curran, H. Yu, *Synthesis* **1992**, *1992*, 123-127; b) A. Yoshimura, C. T. Banek, M. S. Yusubov, V. N. Nemykin, V. V. Zhdankin, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3812-3819.
[13] C. K. Lin, T. J. Lu, *Tetrahedron* **2010**, *66,* 9688–9693.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4q : (*E*)-((1-éthoxy-4-phénylbut-3-èn-1-yl)oxy)triéthylsilane



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après CCM préparative de silice en utilisant un éluant (60/40) d'éther de pétrole et dichlorométhane (Rf = 0,4), rdt = 59%.

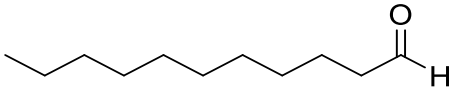
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,28 (m, 5H_{Ar}), 6,44 (d, *J*= 15,9 Hz, 1H), 6,22 (dt, *J*= 15,9-7,3 Hz, 1H), 4,84 (dd, *J*= 5,9, 4,7 Hz, 1H), 3,74 (m, 1H), 3,46 (m, 1H), 2,52 (m, 2H), 1,22 (t, *J*= 1,4 Hz, 3H), 0,98 (t, *J*= 1,6 Hz, 9H), 0,66 (q, *J*= 0,8 Hz, 6H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 137,8 (C), 132,5 (CH_{Ar}), 128,6 (2CH_{Ar}), 127,2 (CH_{Ar}), 126,2 (2CH_{Ar}), 125,7 (CH_{Ar}), 97,9 (CH), 62,1 (CH_2), 41,8 (CH_2), 15,4 (CH_3), 7,0 (CH_3), 5,3 (CH_2).

HRMS ESI (+): calculée pour $C_{18}H_{30}O_2Si$+Na (M^+) : 329,19130; mesurée : 329,19289; calculée pour $C_{18}H_{30}O_2Si$+K (M^+) : 345,16520; trouvée : 345,16711.

Les mêmes essais d'hydrolyses que pour le composé **4f** ont été réalisés, mais aucune n'a fonctionné.

7r : Undécanal CAS [112-44-7][14]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après CCM préparative de silice en utilisant un éluant (70/30) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,6), rdt = 70%.

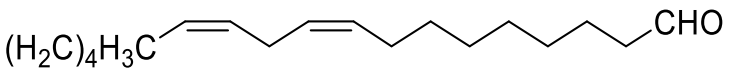
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 9,76 (t, *J*= 1,9 Hz, 1H, CHO), 2,41 (td, *J*= 7,3-1,9 Hz, 2H), 1,63 (m, 2H), 1,29 (m, 14H), 0,88 (t, *J*= 1,3 Hz, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 203,1 (CHO), 44,1 (CH_2), 32,0 (CH_2), 29,7 (CH_2), 29,6 (CH_2), 29,5 (CH_2), 29,4 (CH_2), 29,3 (CH_2), 22,8 (CH_2), 22,3 (CH_2), 14,2 (CH_3).

[14] G. Makado, T. Morimoto, Y. Sugimoto, K. Tsutsumi, N. Kagawa, K. Kakiuchi, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 299–304

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7s : (9*Z*,12*Z*)-octadéca-9,12-diènal CAS [2541-61-9][15]

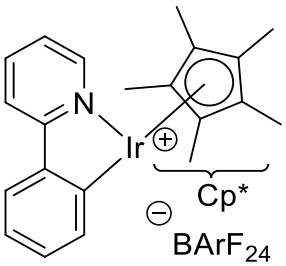


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après CCM préparative de silice en utilisant un éluant (90/10) de dichlorométhane et d'éther diéthylique (Rf = 0,6) rdt = 40%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 9,77 (t, *J*= 1,9 Hz, 1H, CHO), 5,35 (m, 4H), 2,77 (t, *J*= 6,2 Hz, 2H), 2,42 (td, *J*= 7,3-1,9 Hz, 2H), 2,05 (m, 4CH), 1,63 (m, 2H), 1,33 (m, 14H), 0,89 (t, *J*= 1,4 Hz, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 203,0 (CHO), 130,4 (CH), 130,1 (CH), 128,3 (CH), 128,1 (CH), 44,1 (CH_2), 31,7 (CH_2), 29,7 (CH_2), 29,5 (CH_2), 29,4 (CH_2), 29,3 (CH_2), 29,2 (CH_2), 27,4 (CH_2), 27,3 (CH_2), 25,8 (CH_2), 22,7 (CH_2), 22,2 (CH_2), 14,2 (CH_3).

3) Synthèse et caractérisation d'un métallacycle iridium(III)



Dans une boite à gants, le complexe d'iridium(III) 1 (40 mg, 7,7.10^{-5} mmole, 1 éq.) et du $NaBArF_{24}$ (1 éq) sont introduits dans un tube Schlenk. Après dissolution avec du CH_2Cl_2 dégazé (1 mL) sous une atmosphère d'azote, le mélange réactionnel est ensuite agité à 25°C pendant 30 minutes. Après réaction, la solution résultante est filtrée sur Célite sèche et lavée avec du CH_2Cl_2. Le solvant est enfin évaporé pour obtenir le complexe **7a** sous forme de poudre rouge (rendement quantitatif). Analyse élémentaire: calculée pour $C_{53}H_{35}BF_{24}IrN$ + 0,5 CH_2Cl_2 C, 46,31; H, 2,59; N, 1,01; mesurée C, 46,47; H, 2,99; N, ,90. HRMS (ESI) m/z [MH+] calculée pour $C_{21}H_{23}IrN$: 482,14489, mesurée: 482,14543 (100%); [M]- m/z calculée pour $C_{32}H_{12}BF_{24}$: 863,06543 ; mesurée : 863,06150 (100%).

[15] a) H. J. Bestmann, K. Roth, K. Michaelis, O. Vostrowsky, H. J. Schafer, R. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, *1987*, 417-422; b) Z. Yan, Z. Zhang, *Chemical J. on Internet* **2005**, *7* (6), 46-46 (http://www.chemistrymag.org/cji/2005/076046ne.htm).

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4) Détails des calculs

Computations were performed by DFT with the PBE[16] GGA functional implemented in the Amsterdam Density Functional package (ADF2013[17]) and augmented with Grimme's DFT-D3(BJ) [18] implementation of dispersion with a Becke–Johnson (BJ) damping function. Scalar relativistic corrections with the Zeroth Order Regular Approximation[19] were applied with ad hoc all-electron (AE) basis sets consisting of polarised triple-ζ (TZP) Slater-type orbitals. Geometry optimisation by energy gradient minimisation was carried out in all cases with a numerical grid accuracy between 4.5 and 8, an energy gradient convergence criterion of 10^{-3} a.u. and a very tight SCF convergence criterion. Vibrational modes were computed to verify that the optimised geometries were related to energy minima without considering residual modes between 0 and 90*i* cm^{-1}. Representations of molecular structures and isosurfaces were produced with ADFview 2013.

[16] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.

[17] K. Vanka, M. S. W. Chan, C. C. Pye, T. Ziegler, *Organometallics* **2000**, *19*, 1841–1849.

[18] a) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem*. **2011**, *32*, 1456 – 1465; b) S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci*. **2011**, *1*, 211–228.

[19] a) E. van Lenthe, E.-J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610; b) E. van Lenthe, E.-J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783–9792; c) E. van Lenthe, A. Ehlers, E.-J. Baerends, *J. Chem. Phys*. **1999**, *110*, 8943–8953.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

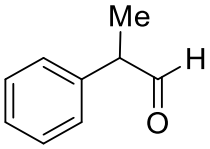
Partie B : Hydrosilylation des acides carboxyliques

1) Mode opératoire général

Dans un tube de type Schlenk le catalyseur iridium(III) **2** (0,5 mol%) est introduit. Après ajout en boite à gants de l'additif $NaBArF_{24}$ (1 mol%), une solution de dichlorométhane anhydre (2 mL) contenant l'acide carboxylique (0,15 mmole) est injectée par seringue dans le schlenk. Ensuite le tétraméthyldisiloxane (0,3 mmole, 2 éq.) est additionné goutte à goutte puis le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 40°C sous agitation. Après 15h, 100 µL d'eau sont ajoutés et la réaction est agitée pendant 1 à 4 heures supplémentaires. Le mélange résultant est filtré sur $MgSO_4$ et évaporé sous vide. Le produit brut est purifié directement par chromatographie flash sur gel de silice ou par CCM préparative

2) Produits issus des catalyses

7d : 2-phénylpropionaldéhyde CAS [93-53-8][20]



Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,2), rdt = 83%.

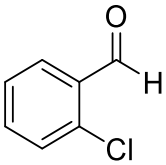
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 9,74 (d, *J*= 1,4 Hz, 1H, CHO), 7,40 (m, $3H_{Ar}$), 7,27 (m, $2H_{Ar}$), 3,69 (dq, *J*= 7,1-1,3 Hz, 1H), 1,50 (d, *J*= 7,1 Hz, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 201,0 (CHO), 137,8 (C), 129,1 (2CH), 128,4 (2CH), 127,5 (CH), 53,0 (CH), 14,6 (CH_3).

[20] J. A. Friest, Y. Maezato, S. Broussy, P. Blum, D. B. Berkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5930-5931.

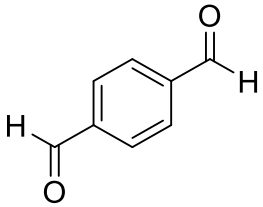
© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7h : 2-chlorobenzaldéhyde voir description RMN dans les parties précédentes



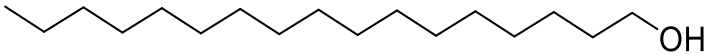
Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (25/75) d'éther de pétrole et dichlorométhane (Rf = 0,50), rdt = 79%.

7n : Téréphthalaldéhyde voir description RMN dans les parties précédentes



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (50/45/5) d'éther de pétrole, dichlorométhane et triéthylamine (Rf = 0,4), rdt = 93%.

7w : Heptadécanol CAS [1454-85-9][21]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (70/30) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,4), rdt = 84%.

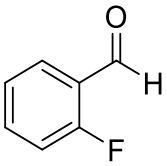
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 3,64 (t, *J*= 6,6 Hz, 2H), 1,57 (m, 2H), 1,26 (b, 28H), 0,88 (t, *J*= 6,7 Hz, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 63,3 (CH_2), 33,0 (CH_2), 32,1 (CH_2), 29,8 (11CH_2), 25,9 (CH_2), 22,8 (CH_2), 14,3 (CH_3).

[21] J. R. Al-Dulayymia, M. S. Bairda, , H. Mohammeda, E. Robertsa, W. Clegg, *Tetrahedron* **2006**, *20*, 4851-4862.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7x : 2-fluorobenzaldéhyde CAS [446-52-6][22]

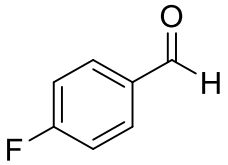


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (65/35) d'éther de pétrole et dichlorométhane (Rf = 0,5), rdt = 83%.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ= 10,38 (d, J= 0,6 Hz, 1H, CHO), 7,88 (dt, J= 7,4-1,9 Hz, $1H_{Ar}$), 7,61 (m, $1H_{Ar}$), 7,27 (m, $1H_{Ar}$) (ddd, J= 10,4-8,4-0,7 Hz, $1H_{Ar}$).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ= 187,3 (d, $J_{C\text{-}F}$= 6,74 Hz, CHO), 163,4 (d, $J_{C\text{-}F\ ipso}$= 258,6 Hz, C), 136,5 (d, $J_{C\text{-}F\ ortho}$= 9,1 Hz, CH), 128,9 (d, $J_{C\text{-}F\ para}$= 1,8 Hz, CH), 124,8 (d, $J_{C\text{-}F\ meta}$= 3,8 Hz, CH), 124,4(d, $J_{C\text{-}F\ meta}$= 8 Hz, C), 116,7 (d, $J_{C\text{-}F\ ortho}$= 20,5 Hz, CH).

7y : 4-fluorobenzaldéhyde CAS [459-57-4][23]



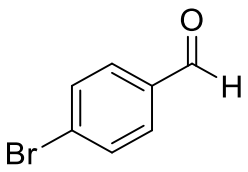
Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (50/50) d'éther de pétrole et dichlorométhane (Rf = 0,45), rdt = 79%.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ= 10,02 (s, 1H, CHO), 7,95 (m, $2H_{Ar}$), 7,26 (m, $2H_{Ar}$). **^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) :** δ= 190,6 (CHO), 166,7 (d, $J_{C\text{-}F\ ipso}$= 256,7 Hz, C), 133,2 (d, $J_{C\text{-}F\ para}$= 2,7 Hz, C), 132,4 (d, $J_{C\text{-}F\ meta}$= 9,7 Hz, CH), 166,5 (d, $J_{C\text{-}F\ ortho}$= 22,3 Hz, CH).

[22] D. Uraguchi, T. Ito, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, *131*, 3836-3837.
[23] T. Furuya, A. E. Strom, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, *131*, 1662-1663.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7z : 4-bromobenzaldéhyde CAS [1122-91-4][24]

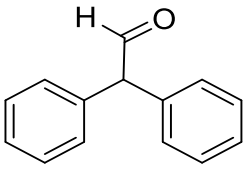


Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (25/75) d'éther de pétrole et dichlorométhane (Rf = 0,60), rdt = 81%.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 9,98 (d, 1H, CHO), 7,75 (m, $2H_{Ar}$), 7,69 (m, $2H_{Ar}$).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 191,2 (CHO), 135,3 (C), 132,6 (2CH), 131,1 (2CH), 130,0 (C).

7aa : 2,2-diphénylacetaldéhyde CAS [947-91-1][25]



Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (95/5) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique dichlorométhane (Rf = 0,5), rdt = 88%.

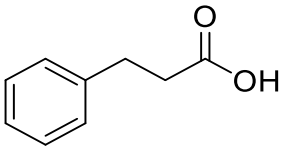
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 10,04 (m, 1H, CHO), 7,45 (m, $6H_{Ar}$), 7,33 (m, $4H_{Ar}$), 4,99 (b, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 198,6 (CHO), 136,5 (C), 129,3 (4CH), 129,1 (4CH), 127,7 (2CH), 64,2 (CH).

[24] L. Zhang, S. Wang, S. Zhou, G. Yang, E. Sheng, *J. Org. Chem*. **2006**, *71*, 3149-3153.
[25] H. Cavdar, N. Saracoglu, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 985-989.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

8o : acide 3-phénylpropionique CAS [501-52-0][26]

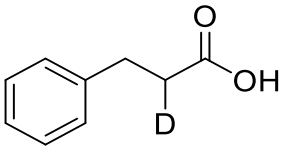


Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (70/30) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,3), rdt = 93%.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 12,02 (s, H), 7,36 (m, $5H_{Ar}$), 3,07 (t, *J*= 7,8 Hz, 2H), 2,79 (t, *J*= 7,8 Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 179,7 (CO_2H), 140,3 (C), 128,7 (2CH), 128,4 (2CH), 126,5 (CH), 35,8 (CH_2), 30,7 (CH_2).

8o' : acide αD-3-phénylpropionique CAS [85020-80-0]



Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (70/30) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,3), rdt = 75%.

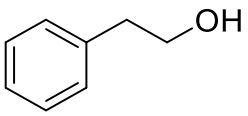
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,29 (m, $2H_{Ar}$), 7,20 (m, $3H_{Ar}$), 2,62 (m, 1H), 2,79 (t, *J*= 7,8 Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 173,0 (CO_2H), 140,7 (C), 128,6 (2CH), 128,4 (2CH), 126,3 (CH), 35,8 (t, *J*= 19,9 Hz, CHD), 31,0 (CH_2).

[26] H. Tanaka, J. Chou, M. Mine, M. Kuroboshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2004**, *77*, 1745-1755.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

10a : 2-phényléthan-1-ol CAS [60-12-8][27]

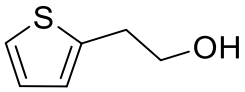


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (85/15) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,75), rdt = 90%.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,40 (m, 2H_{Ar}), 7,32 (m, 3H_{Ar}), 3,87 (t, *J*= 6,8 Hz, 2H), 2,92 (t, *J*= 6,8 Hz, 2H), 2,73 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 138,6 (C), 129,0 (2CH), 128,5 (2CH), 126,4 (CH), 63,5 (CH_2), 39,1 (CH_2).

10f : 2-thiophènéthanol CAS [5402-55-1][28]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (60/40) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,5), rdt = 68%.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,18 (dd, *J*= 5,1-1,2 Hz, 1H_{Ar}), 6,96 (dd, *J*= 5,1-3,3 Hz, 1H_{Ar}), 6,88 (m, 1H_{Ar}), 3,87 (t, *J*= 6,3 Hz, 2H), 3,09 (dt, *J*= 6,3-0,8 Hz, 2H), 2,10 (b, 1H).

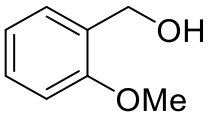
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 140,9 (C), 127,2 (CH), 125,8 (CH), 124,2 (CH), 63,7 (CH_2), 33,5 (CH_2).

[27] L.-C. Li, J.-X. Jiang, J. Ren, Y. Ren, C. U. Pittman, H.-J Zhu, *Eur. J. Org. Chem*. **2006**, *2006*, 1981–1990.

[28] N. Sakai, K. Kawana, R. Ikeda, Y. Nakaike, T. Konakahara, *Eur. J. Org. Chem*. **2011,** *2011*, 3178–3183.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

10k : 2-méthoxyphénylméthanol CAS [612-16-8] [26]

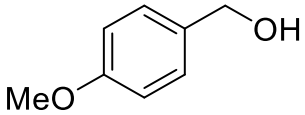


Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (30/70) d'éther de pétrole et dichlorométhane (Rf = 0,70), rdt = 74%.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,31 (m, $2H_{Ar}$), 6,95 (m, $2H_{Ar}$), 4,71 (s, 2H), 3,88 (s, 3H), 2,47 (s, 1OH).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 157,5 (C), 129,1 (C), 129,0 (CH), 128,8 (CH), 120,7 (CH), 110,3 (CH), 62,2 (CH_2), 55,3 (CH_3).

10l : 4-méthoxyphénylméthanol CAS [105-13-5][20]

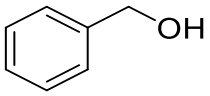


Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (30/70) d'éther de pétrole et dichlorométhane (Rf = 0,70), rdt = 93%.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,20 (m, $2H_{Ar}$), 6,80 (m, $2H_{Ar}$), 4,52 (s, 2H), 3,72 (s, 3H), 1,80 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 159,3 (C), 133,2 (C), 128,8 (2CH), 114,0 (2CH), 65,1 (CH_2), 55,4 (CH_3).

10m : Phénylmethanol CAS [100-51-6][29]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) dichlorométhane et d'éther diéthylique (Rf = 0,6), rdt = 67%.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,40 (m, $5H_{Ar}$), 4,64 (d, *J*= 5,5 Hz, 2H), 3,48 (m, 1H).

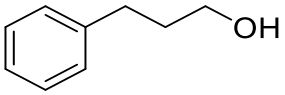
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 140,9 (C), 128,4 (2CH), 127,4 (CH), 127,0 (2CH), 64,8 (CH_2).

10o : 3-phénylpropan-1-ol CAS [122-97-4][30]

---

[29] R. Cano, M. Yus, D. J. Ramon, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8079-8085.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

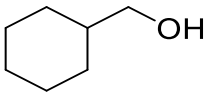


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (85/15) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,8), rdt = 83%.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,22 (m, $2H_{Ar}$), 7,12 (m, $3H_{Ar}$), 3,58 (t, *J*= 6,5 Hz, 2H), 2,62 (t, *J*= 7,7 Hz, 2H), 1,81 (m, 2H), 1,70 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 141,9 (C), 128,6 (2CH), 128,5 (2CH), 126,0 (CH), 62,3 (CH_2), 34,3 (CH_2), 32,2 (CH_2).

10p : Cyclohexaneméthanol CAS [100-49-2][31]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (80/20) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,8), rdt = 77%.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 3,43 (d, *J*= 6,4 Hz, 2H), 1,71 (m, 5H), 1,47 (m, 2H), 1,20 (m, 3H), 0,93 (m, 2H).

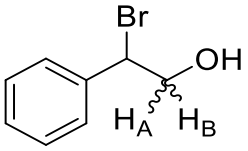
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 68,9 (CH_2), 40,6 (CH), 29,7 ($2CH_2$), 26,7 (CH_2), 26,0 ($2CH_2$).

[30] J.Wu, J.Cheng, J. Zhang, L. Shen, X.Qian, S. Cao, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 285-288.

[31] N. S. Shaikh, K. Junge, and M. Beller, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5429-5432.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

10t : 2-bromo-2-phényléthanol CAS [41252-83-9] [32]

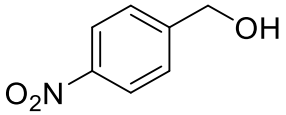


Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (75/25) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique dichlorométhane (Rf = 0,4), rdt = 60%.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,38 (m, $5H_{Ar}$), 5,07 (dd, *J*= 7,8-5,7 Hz, 1H), 4,08 (m, $1H_A$), 3,97 (m, $1H_B$), 2,08 (dd, *J*= 6,1-7,9 Hz, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 138,4 (C), 129,1 (CH), 129,1 (2CH), 128,1 (2CH), 67,7 (CH_2), 57,1 (CH).

10u : 4-nitrophénylméthanol CAS [619-73-8][32]



Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (75/25) d'éther de pétrole et dichlorométhane (Rf = 0,50), rdt = 26%.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 8,18 (m, $2H_{Ar}$), 7,51 (m, $2H_{Ar}$), 4,81 (s, 2H), 2,27 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 148,4 (C), 127,1 (2CH), 123,8 (2CH), 64,1 (CH_2).

[32] C. D. Roy, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem*. **2007**, *692*, 1608-1613.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Chapitre II : Vers de nouveaux catalyseurs à base de cobalt pour l'hydrosilylation sélectives d'esters

1) Modes opératoires généraux

a. Procédure générale pour la catalyse utilisant du $Co(OAc)_2$

Le $Co(OAc)_2.4H_2O$ (5 mol%, 0,015 mmole) est introduit dans un tube de Schlenk et séché sous vide pendant 15 minutes. Sous atmosphère d'azote, du DME anhydre (2 mL) est transféré et la solution résultante est agitée à 60 ° C. Au bout de 15 minutes, le $NaBHEt_3$ (1 M dans du toluène, 10 mol%, 0,03 mmole) est ajouté. Après 10 minutes d'agitation supplémentaire, le $PhSiH_3$ (2 éq., 0,6 mmole) est additionné suivi de l'ester (0,3 mmole, 1 éq.) cinq minutes après. Le mélange réactionnel résultant est alors chauffé à 25°C sous agitation pendant 15 heures.

b. Procédure générale pour la catalyse utilisant du $CoCl_2$

En boîte à gants, le $CoCl_2$ (5 mol%, 0,015 mmole), et la base KOtBu (10 mol% 0,03 mmole) sont introduits dans un tube de Schlenk. Sous azote, du dioxane anhydre (2 mL) est injecté et le mélange résultant est chauffé à 60 ° C. Au bout de 15 minutes, une solution de $NaBHEt_3$ dans le toluène (10 mol%, 0,03 mmole) et de l'eau (50 mol%, 0,15 mmole) sont ajoutés. Après 10 minutes supplémentaires d'agitation, on ajoute ensuite le phénylsilane (2 éq., 0,6 mmole) suivi de l'ester (0,30 mmole, 1 éq.). Le mélange réactionnel résultant est alors chauffé à 60 ° C sous agitation pendant 15 heures.

Afin de suivre la progression de la réaction, des échantillons (0,1 mL) peuvent être prélevés à des temps définis. Ils sont ensuite filtrés sur Célite avec un lavage au dichlorométhane (3 mL), évaporés sous vide et analysés par RMN ^1H. A la fin de chaque réaction, le produit brut est filtré à travers de la Célite avec un lavage au dichlorométhane (3 mL), puis purifié par Chromatographie flash sur gel de silice ou par CCM préparative.
Les composés volatils sont isolés sous forme d'adduits par réaction avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine. Après réaction, le produit brut est filtré sur $MgSO_4$ et dilué avec de l'éthanol (1 mL). La solution résultante réagit avec 0,5 mL du réactif de Brady [solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine (0,3 g), H_2O (1,5 mL), éthanol (5 mL) et H_2SO_4 conc (1 mL)]

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

pendant 30 minutes sous agitation vigoureuse. Le précipité orange résultant est filtré à travers un papier filtre, lavé avec de l'éthanol (10 mL) et séché sous vide.

c. Synthèse des catalyseurs à ligand (*P-N*)

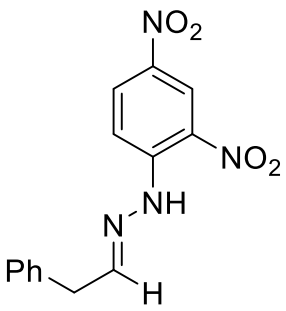
En boîte à gants, le $CoCl_2$ (1éq., 0,25 mmole) et la phosphine (1éq. 0,25 mmole) sont introduits dans un tube de Schlenk. Sous azote, du THF anhydre (4 mL) est injecté et le mélange résultant est chauffé à 60 ° C. Au bout de 2 heures le mélange réactionnel est laissé à température ambiante, puis le complexe est précipité par ajout progressif d'hexane. La solution est ensuite décantée puis le surnageant est cannulé. Le précipité est lavé deux fois par dissolution dans le THF puis reprécipité par la même procédure. Le complexe résultant est ensuite séché sous vide pendant trois heures puis conditionné en boite à gants.

Me,t-Bu-DalPhosCoCl$_2$: Complexe observé par diffraction des rayons X. Analyse élémentaire : calculée (%) pour ($C_{14}H_{24}Cl_2CoNP$ + 2/3 THF) C, 48,21; H, 7,06; N, 3,37; mesurée C, 48,30; H, 7.03; N, 3,55.

DavePhosCoCl$_2$: Complexe non observé par diffraction des rayons X. De plus, le spectre RMN ^{31}P présente deux pics correspondant à la phosphine DavePhos libre (-9,7 ppm) et à un possible complexe de coordination (+44,7 ppm). Il n'y a pas de séparation possible par recristallisation.

2) Produits issus des catalyses

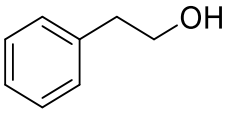
7a : (*E*)-1-(2,4-dinitrophényl)-2-(2-phényléthylidène)hydrazine voir description RMN dans les parties précédentes



Produit isolé par précipitation de l'adduit, rdt = 92%.

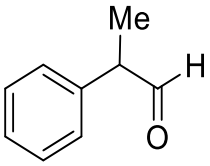
© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

10a : 2-phényléthan-1-ol voir description RMN dans les parties précédentes



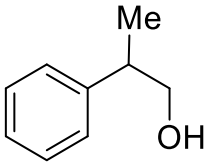
Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (85/15) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,75), rdt = 94%.

7d : 2-phénylpropionaldéhyde voir description RMN dans les parties précédentes



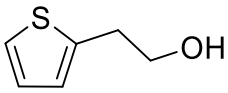
Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,2), rdt = 83%.

10d : 2-phénylpropan-1-ol CAS [93-53-8][33]



Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,5), rdt = 92%.
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : δ= 7,40 (m, 2H, $2CH_{Ar}$), 7,31 (m, $3H_{Ar}$), 3,72 (m, 2H), 2,98 (q, *J*= 6,9 Hz, 1H), 2,66 (s broad, OH), 1,35 (d, *J*= 7,0 Hz, 3H).
^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : δ= 143,9 (C), 128,5 (2CH), 127,5 (2CH), 126,5 (CH), 68,5 (CH_2), 42,3 (CH), 17,6 (CH_3).

10f : 2-thiophènéthanol voir description RMN dans les parties précédentes

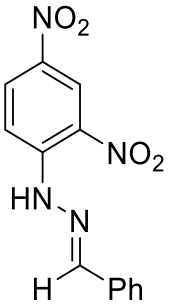


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (60/40) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,5), rdt = 92%.

[33] N. Sakai, K. Kawana, R. Ikeda, Y. Nakaike, T. Konakahara, *Eur. J. Org. Chem*. **2011**, *2011*, 3178.

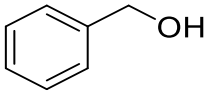
© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7m : (*E*)-1-benzylidène-2-(2,4-dinitrophényl)hydrazine voir description RMN dans les parties précédentes



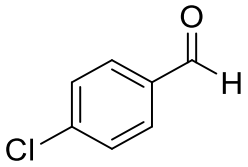
Produit isolé par précipitation de l'adduit, rdt = 95%.

10m : Phénylméthanol voir description RMN dans les parties précédentes



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,6), rdt = 96%.

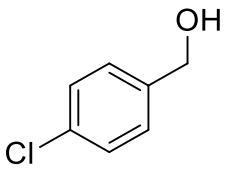
7g : 4-chlorobenzaldéhyde voir description RMN dans les parties précédentes



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (25/75) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,6), rdt = 84%.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

10g : (4-chlorophényl)méthanol CAS [873-76-7]

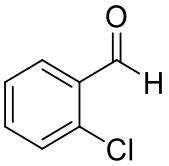


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant le dichlorométhane comme éluant (Rf = 0,4), rdt = 98%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,31 (m, $4H_{Ar}$), 4,67 (s, 2H), 1,66 (bs, OH).

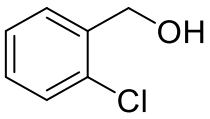
^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : δ = 139,3 (C), 133,4 (C), 128,8 (2 CH), 128,4 (2 CH), 64,6 (CH_2).

7h : 2-chlorobenzaldéhyde voir description RMN dans les parties précédentes



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (25/85) d'éther de pétrole et de dichlorométhane (Rf = 0,5), rdt = 49%.

10h : (2-chlorophényl)méthanol CAS [17849-38-6][34]



Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (85/15) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,5), rdt = 97%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : δ= 7,34 (dd, *J*= 7,0-2,3 Hz, 1H), 7,23 (dd, *J*= 7,3-1,7 Hz, 1H), 7,13 (m, 2H), 4,62 (s, 2H), 2,67 (s, 1H).

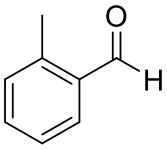
^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : δ= 138,3 (C), 132,7 (C), 129,4 (CH), 128,8 (CH), 128,7 (CH), 127,0 (CH), 62,7 (CH_2).

---

[34] L. Koren-Selfridge, H. N. Londino, J. K. Vellucci, B. J. Simmons, C. P. Casey, T. B. Clark, *Organometallics* **2009**, *28*, 2085-2090.

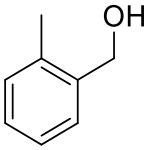
© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7j : 2-méthylbenzaldéhyde voir description RMN dans les parties précédentes



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,65), rdt = 89%.

10j : *o*-tolylméthanol CAS [89-95-2][35]

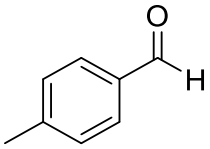


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,5), rdt = 92%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,35 (m, 1H), 7,23 (m, 3H), 4,70 (s, 2H), 2,37 (s, 3H), 1,65 (bs, 1H, OH).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : δ = 138,8 (C), 136,3 (C), 130,5 (CH), 127,9 (CH), 127,7 (CH), 126,2 (CH), 63,7 (CH_2), 18,8 (CH_3).

7i : 4-méthylbenzaldéhyde voir description RMN dans les parties précédentes

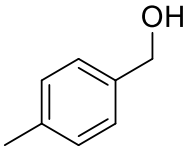


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,7), rdt = 92%.

[35] L. C. M. Castro, D. Bezier, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1279.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

10i : *p*-tolylméthanol CAS [589-18-4][36]

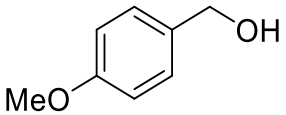


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,4), rdt = 86%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,27 (d, *J*= 8,0 Hz, 2H), 7,18 (d, *J*= 7,2 Hz, 2H), 4,65 (s, 2H), 2,35 (s, 3H), 1,62 (bs, 1H, OH).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : δ = 138,1 (C), 137,6 (C), 129,4 (2CH), 127,3 (2CH), 65,4 (CH_2), 21,3 (CH_3).

10k : 4-méthoxyphénylméthanol voir description RMN dans les parties précédentes

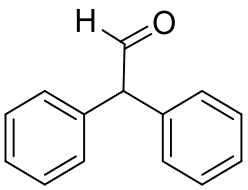


Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (30/70) d'éther de pétrole et de dichlorométhane (Rf = 0,7), rdt = 83%.

[36] D. Bezier, G. T. Venkanna, L. C. M. Castro, J. Zheng, T. Roisnel, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1879-1884.

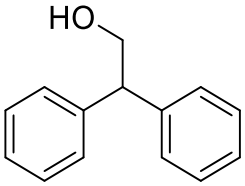
© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7aa : 2,2-diphénylacétaldéhyde voir description RMN dans les parties précédentes



Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (95/5) d'éther de pétrole et de dichlorométhane (Rf = 0,3), rdt = 90%.

10aa : 2,2-diphényléthanol CAS [1883-32-5][37]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (60/40) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,5), rdt = 51%.

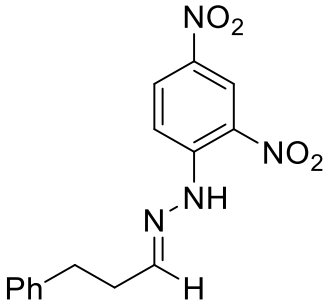
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7,38 (m, $10H_{Ar}$), 4,30 (m, 1H), 4,22 (m, 2H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 141,6 (C), 128,7 (4CH), 128,4 (4CH), 126,8 (2CH), 66,0 (CH_2), 53,6 (CH).

[37] Z. Li, G. Deng, Y.-C. Li, *Synlett* **2008**, *2008*, 3053-3057.

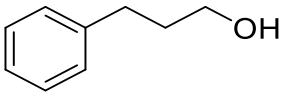
© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7o : (*E*)-1-(2,4-dinitrophényl)-2-(3-phénylpropylidène)hydrazine voir description RMN dans les parties précédentes



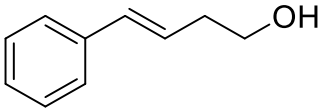
Produit isolé par précipitation de l'adduit, rdt = 92%.

10o : 3-phénylpropan-1-ol voir description RMN dans les parties précédentes



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (85/15) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,8), rdt = 93%.

10q : (3*E*)-4-Phényl-3-butèn-1-ol CAS [770-36-5][38]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (60/40) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,5), rdt = 92%.

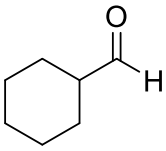
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : δ= 7,22 (m, $5H_{Ar}$), 6,43 (d, *J*= 15,9 Hz, 1H), 6,13 (dt, *J*= 15,9, 7,1 Hz, 1H), 3,68 (t, *J*= 6,3 Hz, 2H), 2,42 (ddt, *J*= 7,1 - 6,3 - 1,3 Hz, 2H), 1,48 (s, 1H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : δ= 137,4 (C), 132,9 (CH), 128,7 ($2CH_{Ar}$), 127,4 (CH_{Ar}), 126,5 (CH), 126,2 ($2CH_{Ar}$), 62,2 (CH_2), 36,5 (CH_2).

[38] K. Oh, W. E. Knabe, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2966-2974.

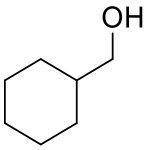
© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

7p : Cyclohexanecarbaldéhyde voir description RMN dans les parties précédentes



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (60/40) d'éther de pétrole et de dichlorométhane (Rf = 0,4), rdt = 82%.

10p : Cyclohexylméthanol CAS [100-49-2][39]

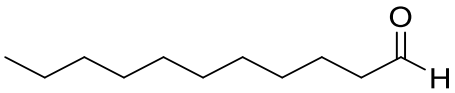


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (80/20) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,8), rdt = 84%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 3,43 (d, *J*= 6,4 Hz, 2H), 1,71 (m, 5H), 1,48 (m, 2H), 1,21 (m, 3H), 0,94 (m, 2H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : δ = 68,9 (CH_2), 40,6 (CH), 29,7 ($2CH_2$), 26,7 (CH_2), 26,0 ($2CH_2$).

7r : Undécanal voir description RMN dans les parties précédentes

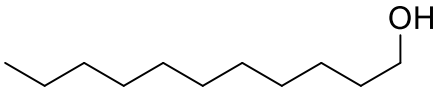


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (70/30) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,5), rdt = 90%.

[39] N. S. Shaikh, K. Junge, M. Beller, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5429-5432.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

10r : Undécan-1-ol CAS [112-42-5][40]

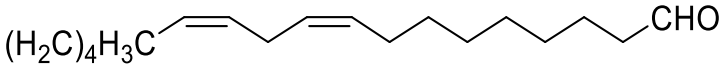


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (70/30) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,3), rdt = 92%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 3,56 (t, *J*= 6,7 Hz, 2H), 2,91 (bs, 1H, OH), 1,58 (m, 2H), 1,19 (m, 16H), 0,81 (t, *J*= 6,5 Hz, 3H).

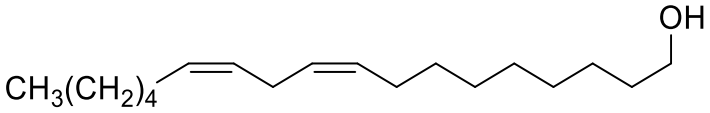
^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : δ = 63,2 (CH_2), 33,0 (CH_2), 32,1 (CH_2), 29,8 ($3CH_2$), 29,6 (CH_2), 29,5 (CH_2), 25,9 (CH_2), 22,9 (CH_2), 14,3 (CH_3).

7s : (9*Z*,12*Z*)- octadéca-9,12-diènal voir description RMN dans les parties précédentes



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) de dichlorométhane et d'éther diéthylique (Rf = 0,6), rdt = 98%.

10s : (9*Z*,12*Z*)-octadéca-9,12-dièn-1-ol CAS [506-43-4][41]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) de dichlorométhane et d'éther diéthylique (Rf = 0,3), rdt = 70%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 5,36 (m, 4H),3,64 (t, *J*= 6,6 Hz, 2H), 2,77 (t, *J*= 5,9 Hz, 2H), 2,06 (m, 4H), 1,54 (m, 2H), 1,26 (m, 16H), 0,89 (m, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : δ = 130,4 (CH), 130,3 (CH), 128,2 (CH), 128,1 (CH), 63,3 (CH_2), 33,0 (CH_2), 31,7 (CH_2), 29,8 (CH_2), 29,7 (CH_2), 29,6 (CH_2), 29,5 (CH_2), 29,4 (CH_2), 29,3 (CH_2), 27,4 (CH_2), 25,9 (CH_2), 25,8 (CH_2), 22,7 (CH_2), 14,2 (CH_3).

---

[40] J.-P. Goddard, T. Le Gall, C. Mioskowski, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1455-1456.
[41] D. Spasyuk, C. Vicent, D. G. Gusev, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3743-3746.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Chapitre III : Catalyse d'hydrosilylation pour la désoxygénation réductrice d'esters en éthers.

1) Mode opératoire général

En boite à gants, le $KBArF_{24}$ (2 mol%) est introduit dans un tube de type Schlenk. Après dissolution de ce solide par l'ajout de tétrachloroéthane anhydre (2 mL) sous atmosphère d'azote, l'ester (0,15 mmole, 1 éq.) puis le phénylsilane (0,3 mmole, 2 éq.) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est alors chauffé à 100°C sous agitation durant 15 heures. Après réaction, la solution résultante est évaporée sous vide puis le résidu est extrait avec un mélange de dichlorométhane et de saumure. Après évaporation des solvants organiques, le produit est purifié directement par chromatographie flash sur gel de silice ou par CCM préparative.

2) Synthèse des métallacycles Cobalt(III) 11 et 12

a) Synthèse du métallacycle **11**

Dans un tube de type Schlenk séché au décapeur thermique ont été ajoutés la 2-(2-bromophényl) pyridine (0.224 g, 0,96 mmol) et du THF (3,0 mL). La solution est refroidie à -78 ° C puis le BuLi (2,65 M dans de l'hexane, 0,38 mL, 1,0 mmol) a été ajouté goutte à goutte. Le mélange a ensuite été agité pendant une heure à -78 ° C, puis du $ZnCl_2$ (144 mg, 1,06 mmol) dans du THF (1,2 mL) a été ajouté lentement. Après agitation à la même température pendant 2 heures et 30 minutes, le mélange est réchauffé doucement à température ambiante pour donner une solution du réactif d'arylzinc. Dans un autre tube de type Schenck séché au décapeur thermique, le dimère $[Cp^*CoCl_2]_2$ (281 mg, 0,53 mmol) et du THF (4,0 mL) ont été mélangés. La suspension a été refroidie avec un bain froid (-30 °C) et la solution de réactif d'arylzinc préparée ci-dessus a été ajoutée goutte à goutte. Après avoir agité le mélange pendant 30 minutes à -30°C puis à température ambiante pendant 1 heure, la solution a ensuite été évaporée à sec et le résidu a été dissous dans du dichlorométhane. Ensuite le complexe a été précipité dans un mélange CH_2Cl_2/hexane.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

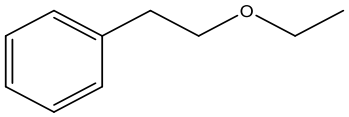
b) Synthèse du métallacycle **21**

Le précurseur **20** a été préparé à partir de 0,500 g de $Co_2(CO)_8$ (1 éq., 1,500 mmol), de 0,26 mL de pentamethylcyclopentadienyle (1,1 éq, 1.639 mmol) et de 0,19 mL de 1,3-cyclohexadiène (1,4 éq., 2 mmol). Ils ont été ajoutés à 15 mL de dichlorométhane dégazé et anhydre dans un tube de type Schlenk. La solution a été chauffé au reflux pendant 1 heure, après quoi 0,19 mL de Cp*H (0.85 éq., 1,25 mmol) ont été ajoutés au mélange réactionnel à travers le septum. Le mélange réactionnel a été chauffé au reflux pendant encore 3 heures pour donner une solution noire. Le solvant a ensuite été évaporé et la poudre résultante a été conservé sous azote à -20°C.

Le précurseur **20** a été pesé (20,2 mg, 80,7 µmol) dans un tube de Schlenk à l'intérieur de la boîte à gants puis dissous dans 0.5 mL de THF. Dans un autre tube de Schlenk, une solution de 2-iodo-2-phénylpyridine (22,5 mg, 80,0 µmol) a été préparée dans 1,5 mL de THF dégazé anhydre. La solution d'iodure d'aryle a été transférée par canule dans le premier Schlenk, donnant un mélange de couleur rouge brique. Après agitation à 60 ° C pendant 72 h, la solution résultante de couleur brun foncé a été évaporée. Le produit brut a été dissous dans du dichlorométane, filtré sur célite sous atmosphère d'azote puis évaporé sous vide et lavé avec de l'hexane pour donner 30,8 mg (80%) du composé **21** souhaité sous la forme d'une poudre brune. Par ailleurs, il est a noté que lors des deux réactions un dégagement de gaz CO s'opère : c'est pourquoi le Schlenk a été connecté à une sortie d'azote à P_{atm} afin de permettre la réaction et d'éviter toute surpression.

3) Produits issus des catalyses

22a : (2-éthoxyéthyl)benzène CAS [1817-90-9][42]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (70/30) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,6), rdt = 92%.

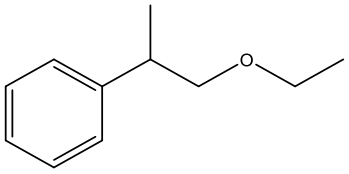
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7.27 (m, $5H_{Ar}$), 3.66 (t, *J*= 7.3 Hz, 1H), 3.52 (t, *J*= 7.0 Hz, 2H), 2.92 (t, *J*= 7.3 Hz, 2H), 1.23 (t, *J*= 7.0 Hz, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 139.1 (C), 129.0 (2CH), 128.4 (2CH), 126.3 (CH), 71.7 (CH_2), 66.4 (CH_2), 36.5 (CH), 15.3 (CH_3).

[42] N. Sakai, T. Moriya, T. Konakahara, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5920–5922.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

22d : (1-éthoxypropan-2-yl)benzène CAS [417705-20-5]

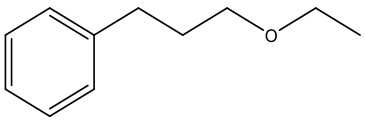


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (80/20) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,7), rdt = 93%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7.18 (m, $5H_{Ar}$), 3.41 (m, 4H), 2.94 (m, 1H), 1.22 (d, *J*= 7.0 Hz, 3H), 1.10 (t, *J*= 7.0 Hz, 3H)

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl3) : *δ*= 144.7 (C), 128.5 (2CH), 127.5 (2CH), 126.4 (CH), 76.7 (CH_2), 66.4 (CH_2), 40.2 (CH), 18.6 (CH_3), 15.3 (CH_3).

22ag : (3-éthoxypropyl)benzène CAS [5848-56-6][42]



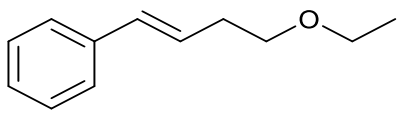
Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (99/01) d'éther de pétrole et de triéthylamine (Rf = 0,4), rdt = 91%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7.27 (m, $2H_{Ar}$), 7.19 (m, $3H_{Ar}$), 3.46 (q, *J*= 7.0 Hz, 2H), 3.44 (t, *J*= 6.5 Hz, 2H), 2.71 (t, *J*= 7.7 Hz, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.22 (t, *J*= 7.1 Hz, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 142.2 (C), 128.6 ($2CH_{Ar}$), 128.4 ($2CH_{Ar}$), 125.9 (CH_{Ar}), 69.9 (CH_2), 66.2 (CH_2), 32.5 (CH_2), 31.5 (CH_2), 15.4 (CH_3).

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

22q : (*E*)-(4-éthoxybut-1-èn-1-yl)benzène CAS [114068-10-9][43]

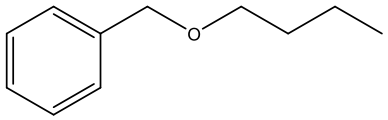


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (70/30) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,6), rdt = 71%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7.29 (m, $5H_{Ar}$), 6.46 (d, *J*= 15.9 Hz, 1H), 6.25 (dt, *J*= 15,9-6.9, 1H), 3.53 (m, 4H), 2.50 (qd, *J*= 6.9-1.4 Hz, 2H), 1.22 (t, *J*= 7 Hz, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 137.7 (C), 131.6 (CH), 128.6 ($2CH_{Ar}$), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 126,2 ($2CH_{Ar}$), 70.3 (CH_2), 66.4 (CH_2), 33.7 (CH_2), 15.3 (CH_3).

22ah : (butoxyméthyl)benzène CAS [588-67-0][44]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (50/50) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,7), rdt = 61%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7.25 (m, $4H_{Ar}$), 7.17 (m, 1H), 4.41 (s, 2H), 3.39 (t, *J*= 6.5 Hz, 2H), 1.52 (m, 2H), 1.33 (m, 2H), 0.84 (t, *J*= 7.3 Hz, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 138.9 (C), 128.4 (CH_{Ar}), 128.7 ($2CH_{Ar}$), 127.5 (CH_{Ar}), 73.0 (CH_2), 70.3 (CH_2), 32.0 (CH_2), 19.5 (CH_2), 14.0 (CH_3).

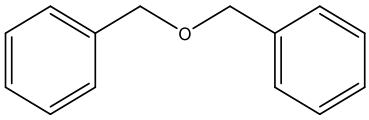
---

[43] Y. Corre, V. Rysak, X. Trivelli, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 4820–4826.

[44] E. A. Ivarez, M. Paneque, A. G. Petronilho, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, K.Mereiter, *Organometallics* **2007**, *26*, 1231-1240.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

22m : (oxybis(méthylène))dibenzène CAS [103-50-4][45]

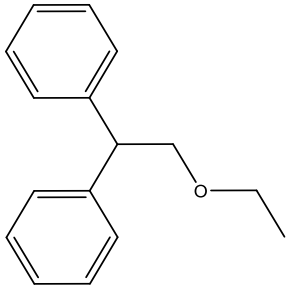


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (70/30) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,5), rdt = 78%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7.33 (m, $10H_{Ar}$), 4.57 (s, $2CH_2$),

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 138.3 (2C), 128.4 ($4CH_{Ar}$), 127.8 ($4CH_{Ar}$), 127.6 ($2CH_{Ar}$), 72.1 ($2CH_2$).

22aa : (2-éthoxyéthane-1,1-diyl)dibenzène CAS [86171-63-3]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (70/30) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,5), rdt = 63%.

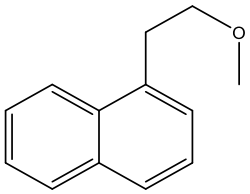
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7.16 (m, $10H_{Ar}$), 4.20 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 3.87 (d, J= 7.3 Hz, 2H), 3.42 (q, *J*= 7.0 Hz, 2H), 1.07 (t, *J*= 7.0 Hz, 3H)

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 142.6 (2C), 128.5 (4CH), 125.5 (4CH), 126.5 (2CH), 73.91 (CH_2), 66.6 (CH_2), 51.2 (CH), 15.2 (CH_3).

[45] G. A. Molander, B. Canturk, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2135–2138.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

22ai : 1-(2-méthoxyéthyl)naphthalène CAS [91909-27-2][46]

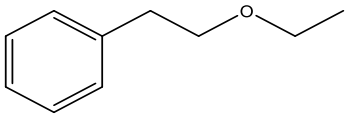


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,4), rdt = 94%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 8.10 (d, *J*= 8.5 Hz, $1H_{Ar}$), 7.87 (dd, *J*= 7.6-1.8 Hz, $1H_{Ar}$), 7.75 (d, *J*= 8.2 Hz, $1H_{Ar}$), 7.51 (m, $2H_{Ar}$), 7.40 (m, $2H_{Ar}$), 3.76 (t, *J*= 7.4 Hz, 2H), 0.88 (s and t, *J*= 7.4 Hz, H and 3H).

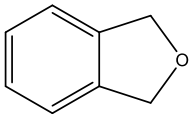
^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 134.8 (C), 133.9 (C), 132.1 (C), 128.8 (CH), 127.1 (CH), 126.8 (CH), 125.9 (CH), 125.6 (CH), 125.5 (CH), 123.7 (CH), 73.1 (CH_2), 58.7 (CH_3), 32.3 (CH_2).

22t = 22a : (2-éthoxyéthyl)benzène CAS [1817-90-9][47]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (70/30) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,6), rdt = 68%.

22al : 1,3-dihydroisobenzofuran CAS [496-14-0][48]



Produit isolé sous la forme d'un solide blanc après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (80/20) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,3), rdt = 51%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7.30 (m, $4H_{Ar}$), 5.17 (s, 4H).

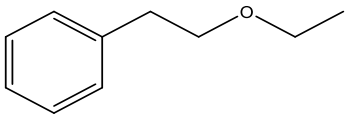
^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 139.2 (C), 127.2 (CH_{Ar}), 121.0 (CH_{Ar}), 73.5 ($2CH_2$).

---

[46] N. Hoffman, J.-P. Pete, *J. Org. Chem*. **2002**, *67*, 2315-2322.
[47] N. Sakai, T. Moriya, T. Konakahara, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5920–5922.
[48] M. Yasuda, M. Haga, A. Baba, *Organometallics* **2009**, *28* ,1998–2000.

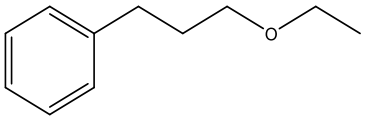
© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

22am = 22a : (2-éthoxyéthyl)benzène CAS [1817-90-9][49]



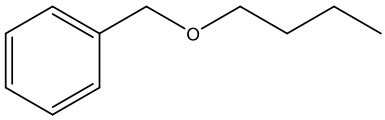
Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (70/30) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,6), rdt = 84%.

22an = 22ag : (3-éthoxypropyl)benzène CAS [5848-56-6][42]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (99/01) d'éther de pétrole et de triéthylamine (Rf = 0,4), rdt = 67%.

22ao = 22ah : (butoxyméthyl)benzène CAS [588-67-0][50] voir description RMN dans les parties précédentes

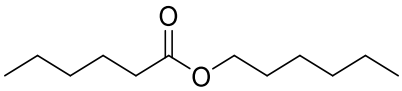


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (50/50) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,7), rdt = 73%.

[49] N. Sakai, T. Moriya, T. Konakahara, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5920–5922.
[50] E. A. Ivarez, M. Paneque, A. G. Petronilho, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, K.Mereiter, *Organometallics* **2007**, *26*, 1231-1240.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

22ap : hexyl hexanoate CAS [6378-65-0][51]

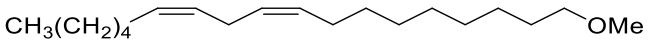


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (80/20) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,6), rdt = 48%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 3.99 (t, *J*= 6.7 Hz, 2H), 2.22 (t, *J*= 7.5 Hz, 2H), 1.55 (m, 4H), 1.24 (brs, 10H), 0.82 (brs, 6H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 174.0 (C), 64.4 (CH_2), 34.4 (CH_2), 31.4 (CH_2), 31.3 (CH_2), 28.6 (CH_2), 25.6 (CH_2), 24.7 (CH_2), 22.5 (CH_2), 22.3 (CH_2), 14.0 (CH_2), 13.9 (CH_3).

22aq : (6*Z*,9*Z*)-18-méthoxyoctadéca-6,9-diène CAS [23405-45-0][43]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (70/30) de dichlorométhane et d'éther diéthylique (Rf = 0,5), rdt = 68%.

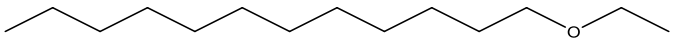
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ* = 5.36 (m, 4H), 3.36 (t, *J*= 6.7 Hz, 2H), 3.33 (s; 3H), 2.77 (t, *J*= 6.0 Hz, 2H) 2.06 (m, 4H,) 1.55 (m, 2H, 1.34 (m, 18H), 0.89 (t, *J*= 6.8 Hz, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ* = 130.3 (CH), 130.2 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 73.1 (CH_2), 58.7 (CH_3), 31.7 (CH_2), 29.8 ($2CH_2$), 29.6 ($2CH_2$), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 27.4 ($2CH_2$), 26.3 (CH_2), 25.8 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

[51] N. Yamamoto, Y. Obora, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2937–2941.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

22ar : 1-éthoxydodécane CAS [7289-37-4][52]

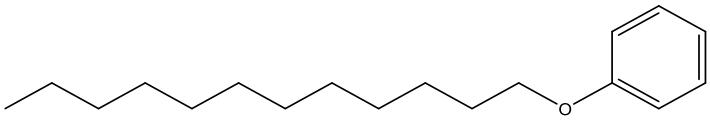


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant d'éther de pétrole pure (Rf = 0,3), rdt = 88%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 3.45 (q, *J*= 7 Hz, 2H), 3.38 (t, *J*= 7 Hz, 2H), 1.24 (brs, 18H, 9CH2), 1.18 (t, *J*= 7 Hz, 3H), 0.86 (t, J = 7 Hz, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 70.8 (CH_2), 66.0 (CH_2), 31.9 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6(CH_2), 29.5 (CH_2), 29.3 (CH_2), 22.8 (CH_2), 15.2 (CH_3), 14.1(CH_3).

22as : (dodécyloxy)benzène CAS [35021-68-2][53]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (90/10) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,3), rdt = 83%.

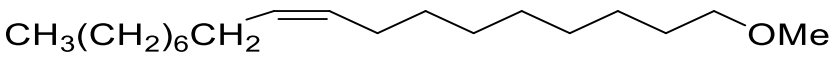
^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 7.19 (m, $2H_{Ar}$), 6.83 (m, $3H_{Ar}$), 3.88 (t, *J*= 6.6 Hz, 2H), 1.71 (q, *J*= 6.5 Hz, 2H), 1.36 (brs, 2H), 1.24 (brs, 16H), 0.81 (t, *J*= 7 Hz, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : *δ*= 159.3 (C), 129.5 ($2CH_{Ar}$), 120.6 (CH_{Ar}) 114.7 ($2CH_{Ar}$), 68.1 (CH_2), 32.1 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.5 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.3 (CH_3).

[52] S. W. Baldwin, S. W. Haut, S. m. *J. Org. Chem*. **1975**, *40*, 3885-3887.
[53] K. Swapna, S. N. Murthy, M. T. Jyothi, Y. V. D. Nageswar, *Org. Biomol. Chem*. **2011**, *9*, 5978-5988.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

22at : (*Z*)-1-méthoxyoctadéc-9-ène CAS [57205-42-2][54]

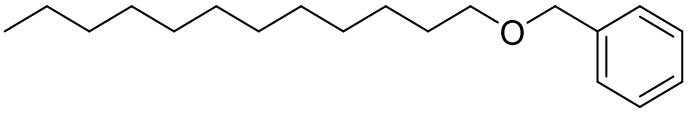


Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (70/30) de dichlorométhane et d'éther diéthylique (Rf = 0,6), rdt = 88%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 5.30 (m, 2H), 3.29 (t, *J*= 6.7 Hz, 2H), 3.25 (s, 3H), 1.88 (m, 4H), 1.48 (m, 2H), 1.22 (m, 22H), 0.81 (t, *J*= 6.8 Hz, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : δ = 130.5 (CH), 130.1 (CH), 73.1 (CH_2), 58.7 (CH_3), 32.7 (CH_2), 32.1 (CH_2), 29.9 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.2 (CH_2), 27.4 (CH_2), 26.3 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

22au : ((dodécyloxy)méthyl)benzène CAS [39695-18-6]



Produit isolé sous la forme d'une huile incolore après chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant (80/20) d'éther de pétrole et d'éther diéthylique (Rf = 0,3), rdt =76%.

^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) : δ= 7.32 (m, $5H_{Ar}$), 4.70 (s, 2H), 3.64 (t, *J*= 6.6 Hz, 2H), 1.57 (m, 4H), 1.27 (brs, 16H), 0.88 (t, *J*= 6.7 Hz, 3H).

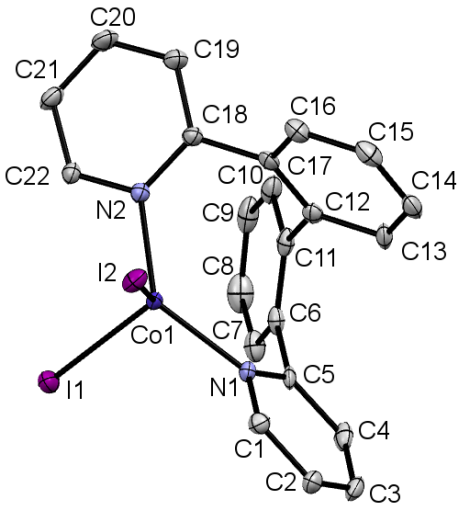
^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) : δ= 141.0 (C), 128.7 ($2CH_{Ar}$), 127.8 (CH_{Ar}) 127.1 ($2CH_{Ar}$), 65.5 (CH_2), 63.25 (CH_2), 33.3 (CH_2), 32.1 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 25.9 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

[54] S. Xu, J. S. Boschen, A. Biswas, T. Kobayashi, M. Pruski, T. L. Windus, A. D. Sadow, *Dalton Trans*. **2015**, *44*, 15897-15904.

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4) Structure radiocristallographique du complexe cobalt 23.

Pour des raisons de clarté, ont été effacés : une molécule de chloroforme et tous les atomes d'hydrogène. Sélection de longueurs de liaison (Å): Co1-I1 2.5739(7), Co1-I2 2.5945(7), Co1-N1 2.046(4), Co1-N2 2.050(4). Les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50% de niveau de probabilité.



	Composé 23
Formula	$C_{23}H_{17}Cl_3CoI_2N_2$
Mol. Wt.	740.47
Cryst. Syst.	Orthorhombic
Space group	P2c-2n
a (Å)	21.5232(8)
b (Å)	8.9738(3)
c (Å)	13.0527(5)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
V (Å^3)	2521.06(16)
Z	4
Color	colorless
D_{calc} (gcm^{-3})	1.951
F_{000}	1412
μ (mm^{-1})	3.462
trans. Min. and max	0.6791/0.7465
T (K)	100(2)
hkl limits	-33,+32/-13,+13/-19,+20
2θ limits (deg)	1.892/33.093
num. of data meas.	46676
num. of data with $I > 2\,\sigma(I)$	9226
num. of var.	280
R	0.0321
R_w	0.0735
GOF	1.042

© 2018 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2018 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Catalyseurs à base d'iridium ou de cobalt pour l'hydrosilylation sélective d'insaturations carbone-hétéroatome.

Dans cette thèse, nous nous sommes d'abord intéressés à l'hydrosilylation sélective des esters en aldéhydes, en présence de triéthylsilane et à température ambiante. Nous avons démontré que les métallacycles iridium(III) cationiques constituaient des catalyseurs sélectifs lorsqu'ils étaient associés au 1,3,5-triméthoxybenzène. D'après des calculs théoriques, ce dernier permettrait le piégeage temporaire des cations silyliums générés par formation d'un intermédiaire arénium. Nous avons ensuite appliqué un système catalytique analogue pour l'hydrosilylation des acides carboxyliques afin d'obtenir les alcools ou aldéhydes correspondants avec de bons rendements, sans pour autant avoir le contrôle de la sélectivité. La seconde partie de cette thèse a été consacrée aux réductions sélectives des esters en alcools ou en aldéhydes par réaction d'hydrosilylation catalysée au cobalt. En fonction de la source de cobalt utilisée, nous avons pu développer deux systèmes catalytiques distincts permettant la synthèse sélective des alcools ou des aldéhydes. Une étude par analyses TEM, XPS, DRX, IR et fluorescence X ainsi que via des expériences de contrôle a permis de mettre à jour la présence de nanoparticules de cobalt(II) et de cobalt(0) basse valence, ce dernier étant l'espèce active en catalyse. La dernière partie de cette thèse a été consacrée à la désoxygénation des esters en éthers par réaction d'hydrosilylation catalysée par un dérivé de borane. Une expérience RMN préliminaire a permis de révéler la probable présence d'un intermédiaire silane pentavalent électrophile qui serait a priori une des espèces actives du système catalytique. Pour l'ensemble des systèmes catalytiques découverts, des études détaillées ont été réalisées dans le but de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu.
Mots-clés : Chimie organométallique, catalyse homogène, hydrosilylation, métallacycles, iridium, cobalt, dérivés de borane, esters, alcools, aldéhydes, éthers, réductions sélectives.

Catalysts based on iridium or cobalt for the selective hydrosilylation of carbon-heteroatom unsaturations.

In this thesis, we first investigated the selective hydrosilylation of esters to aldehydes in the presence of triethylsilane at room temperature. We demonstrated that cationic iridium(III) metallacycles were selective catalysts when combined with 1,3,5-trimethoxybenzene. According theoretical calculations, the latter would allow the temporary trapping of transient silylium cations through the formation of an arenium intermediate. Afterwards, we applied a similar catalytic system for the hydrosilylation of carboxylic acids to obtain the corresponding alcohols or aldehydes in good yields but without control of the selectivity. The second part of this thesis was devoted to the reduction of esters to alcohols or aldehydes by cobalt catalysed hydrosilylation reactions. Depending on the source of cobalt used, we obtained two separate catalytic systems for the selective synthesis of alcohols or aldehydes. A study through analyses by TEM, XPS, DRX, IR and X-ray fluorescence as well as by control experiments unveiled the presence of cobalt(II) nanoparticles and low valent cobalt(0), the latter being the active catalytic species. The last part of this thesis developed the deoxygenation of esters to ethers through a hydrosilylation reaction catalysed by a borane derivative. A NMR experiment revealed the probable presence of an electrophilic pentavalent silane as one of the possible catalytic species. For all the discovered catalytic systems, thorough studies have been carried out in order to understand the involved reaction mechanisms.
Keywords : Organometallic chemistry, homogeneous catalysis, hydrosilylation, metallacycle, iridium, cobalt, borane derivatives, esters, alcohols, aldehydes, ethers, selective reductions.

© 2018 Tous droits réservés. lilliad.univ-lille.fr