

-----ACADEMIE DE MONTPELLIER-----

Ecole Nationale Supérieure
de Chimie de Montpellier

Université Montpellier II
Sciences et Techniques du Languedoc

THESE

présentée à l'Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le **DIPLOME DE DOCTORAT**

Spécialité : Chimie Organique, Minérale, Industrielle
Formation Doctorale : Hétérochimie, Polymères et Catalyse
Ecole Doctorale : Chimie Moléculaire

GELS HYBRIDES CHIRAUX A BASE DE SILICE. APPLICATION A LA CATALYSE ENANTIOSELECTIVE

par

Augustin ADIMA

Soutenue le 18 juin 1998 devant le jury composé de :

M. J. MOREAU	Professeur, ENSCM Montpellier	Président et Directeur de thèse
M. M. LEMAIRE	Professeur, Université Claude Bernard Lyon	Rapporteur
M. B. JOUSSEAUME	Directeur de Recherche CNRS, Université Bordeaux I	Rapporteur
M. H. CRISTAU	Professeur, ENSCM Montpellier	Examinateur
M. A. VIOUX	Professeur, Université Montpellier II	Examinateur
M. M. WONG CHI MAN	Chargé de Recherche, ENSCM Montpellier	Examinateur



A la mémoire de mon père

Que ma mère,

mes frères et soeurs,

mon oncle Laurent,

Carole,

la famille Giacomini

et mes amis

trouvent ici l'expression de ma profonde affection.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie organométallique, CNRS ESA 5076, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Joël Moreau, pour la confiance qu'il m'a témoignée en me comptant au nombre de ses chercheurs et pour avoir dirigé ce travail de thèse. Sa personnalité et son esprit critique auront contribué à ma formation scientifique. Je suis heureux de lui exprimer ma gratitude pour ses conseils, ses critiques et ses suggestions.

Je remercie Monsieur le Professeur Marc Lemaire, de l'université Claude Bernard de Lyon et Monsieur Bernard Jousseume, Directeur de Recherche au CNRS pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail et de participer au jury de ma thèse.

Je remercie également Monsieur le Professeur Henri Cristau et Monsieur le Professeur André Vioux, qui me font un grand honneur de participer à ce jury.

J'attache une importance particulière à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Michel Wong Chi Man, chargé de recherche au CNRS, pour avoir codirigé ce travail de thèse avec rigueur et disponibilité. Il m'a fait bénéficier, tout au long de ces quatre années de recherches, de ses compétences scientifiques et m'a prodigué conseils et encouragements constants. Je lui sais gré de sa patience et son enthousiasme, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma sympathie.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Jean-Pierre Lere-Porte, Maître de conférence à l'Université Montpellier II.

Je tiens à associer à ces remerciements Monsieur Alain Manteghetti, maître de conférence à l'Université de Montpellier II, Monsieur Sanchez Pierre du laboratoire Aminoacide et Peptide de l'Université de Montpellier II, et le personnel des services de Mesures Physiques et de Microscopie Electronique de l'Université de Montpellier II, pour leur contribution à ce travail.

Que toutes les personnes du laboratoire (chercheurs et étudiants) cotoyés au cours de ces quatre années trouvent ici l'assurance de ma profonde amitié.

L'éducation est le grand moteur du développement personnel. C'est par l'éducation qu'une fille de paysans devient médecin, que le fils d'un mineur peut devenir directeur de la mine, qu'un enfant d'ouvrier agricole peut devenir président d'une nation. C'est ce que nous faisons avec ce que nous avons et non ce qu'on nous donne qui fait la différence entre les gens.

N. Mandela.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I	23
Hydrolyse et polycondensation de dérivés de type trialkoxysilylméthylamine	
INTRODUCTION	24
I- Préparation et caractérisation des gels et cogels hybrides	25
I-1 Synthèse des précurseurs organométalliques	25
I-1-1 Préparation de la N,N'-diméthyl-trans-1,2-cyclohexanediamine 2	25
I-1-2 Préparation du précurseur mono-silylé 3	27
I-1-3 Préparation du précurseur bis-silylé 4	28
I-2 Préparation et caractérisation des gels hybrides	28
I-3 Préparation et caractérisation des cogels hybrides	32
I-4 Caractérisation du produit issu de la réaction de coupure	35
I-5 Essai de préparation de silices contenant des particules métalliques dispersées	38
I-5-1 Préparation et caractérisation des silices contenant des complexes de Ni et de Pd	38
I-5-2 Formation des particules métalliques dans le solide : (Pd / SiO ₂ ; Ni / SiO ₂)	42
I-6 Coupure Si-C d'aminométhylsilane, application à la préparation de dérivés d'amines N-méthylés	45
I-6-1 Etude de l'hydrolyse d'aminométhylsilane	45
I-6-1-1 Influence du nombre de groupements alcoxyles du silicium	45
I-6-1-2 Influence de l'amine	47
I-7 Application de la réaction de coupure de la liaison Si-C : monométhylation d'amine primaire	49

I-7-1 Préparation de divers produits mono-aminés	49
I-7-2 Préparation d'un acide aminé N-méthylé	51
I-7-2-1 Préparation de la Me-NPheAla-OMe	51
CONCLUSION	54
BIBLIOGRAPHIE	55
PARTIE EXPERIMENTALE	57
CHAPITRE II	75
Gels hybrides chiraux préparés à partir de dérivés silylés de la N,N'-diméthyl-(1R,2R)-(-)-trans-1,2-cyclohexanediamine	
INTRODUCTION	76
I- Préparation et caractérisation des gels et cogels hybrides	77
I-1 Synthèse de précurseurs organométalliques	77
I-1-1 Préparation du précurseur mono-silylé <u>26</u>	77
I-1-2 Préparation du précurseur bis-silylé <u>27</u>	77
I-2 Hydrolyse-polycondensation de <u>27</u>	78
I-3 Co-hydrolyse-condensation de <u>27</u> et de Si(OEt) ₄	81
I-4 Co-hydrolyse-condensation de <u>26</u> et de Si(OEt) ₄	84
I-5 Préparation des gels hybrides contenant des complexes métalliques	86
I-5-1 Caractérisation UV-visible des gels	89
I-5-2 Caractérisation des solides en analyse élémentaire et à la microscopie électronique à balayage (MEB)	90
I-5-3 Essai de réaction catalytique : réaction d'hydrosilylation	91
I-6 Essai de réduction énantiosélective de cétones prochirales en catalyse homogène : réaction d'hydrosilylation	93

I-7 Préparation de nanoparticules métalliques sur support hybrides	93
I-7-1 Essai de réaction catalytique : réaction d'hydrogénation	96
 CONCLUSION	 98
 BIBLIOGRAPHIE	 99
 PARTIE EXPERIMENTALE	 100
 CHAPITRE III	 114
 Gels hybrides obtenus à partir de dérivés silylés de la (1R,2R)-(-)-trans-1,2-cyclohexanediamine monoalkylé : application à la réduction énantiosélective	
 INTRODUCTION	 115
 I- préparation et caractérisation des gels et cogels hybrides	 116
 I-1 Synthèse des précurseurs organométalliques	 116
I-1-1 Préparation du précurseur 30	116
I-1-2 Préparation du précurseur 31	116
 I-2 Hydrolyse-polycondensation de 31	 117
 I-3 Co-hydrolyse-condensation de 30 et de Si(OEt) ₄	 120
 I-4 Préparation des matériaux hybrides contenant des espèces métalliques	 122
I-4-1 Préparation des matériaux contenant les complexes métalliques de Ni et de Pd	122
I-4-2 Caractérisation en UV-visible des gels	123
I-4-3 Formation de particules métalliques dans les solides hybrides	125
 I-5 Préparation de matériaux catalytiques contenant les complexes de Rh	 127
I-5-1 Cohydrolyse-condensation de 30 , (RhcodCl) ₂ et de Si(OEt) ₄	127
I-5-2 Greffage du précurseur 30 sur une silice commerciale et complexation du Rh	132
I-5-2-1 Greffage du précurseur mono-silylé 30	133

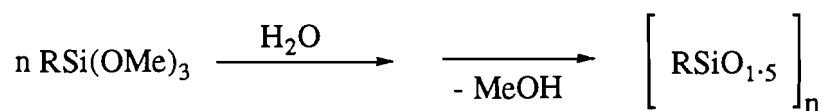
I-5-2-2 Compexion du Rh par le ligand diamine silylé supporté	133
I-5-3 Hydrolyse-polycondensation de 31	134
I-5 3-1 Variation de la quantité de Rh	135
I-5-3-2 Variation de la quantité de Si(OEt) ₄	136
I-6 Application à la catalyse hétérogène : réduction par transfert d'hydrure de cétones prochirales	138
I-6-1 Nature du catalyseur	140
I-6-2 Influence du facteur de dilution (x) sur la sélectivité	142
I-6-3 Nature du substrat	145
CONCLUSION	148
BIBLIOGRAPHIE	149
PARTIE EXPERIMENTALE	150
ANNEXE	170
CONCLUSION GENERALE	174

INTRODUCTION GENERALE

Le procédé sol-gel paraît être la méthode la plus importante et la plus générale pour la préparation de solides minéraux amorphes [1, 2]. Les conditions douces : en solution et à basse température, mises en oeuvre permettent la préparation de matériaux mixtes. Ceux-ci peuvent être simplement définis comme des solides contenant à la fois une partie organique et une partie inorganique. Ces matériaux hybrides organiques-inorganiques retiennent particulièrement l'attention car ils sont susceptibles de combiner en même temps les propriétés d'un réseau inorganique et celles des constituants organiques. La facilité de préparation de ces matériaux, ainsi que les vastes possibilités de mise en forme offertes par le procédé sol-gel, a conduit à l'élaboration de solides hybrides présentant des propriétés très diverses et des applications très variées (optiques non linéaires [3-5], électroactivité [6], biomatériaux [7] etc.....). On distingue deux classes d'hybrides [8-12] :

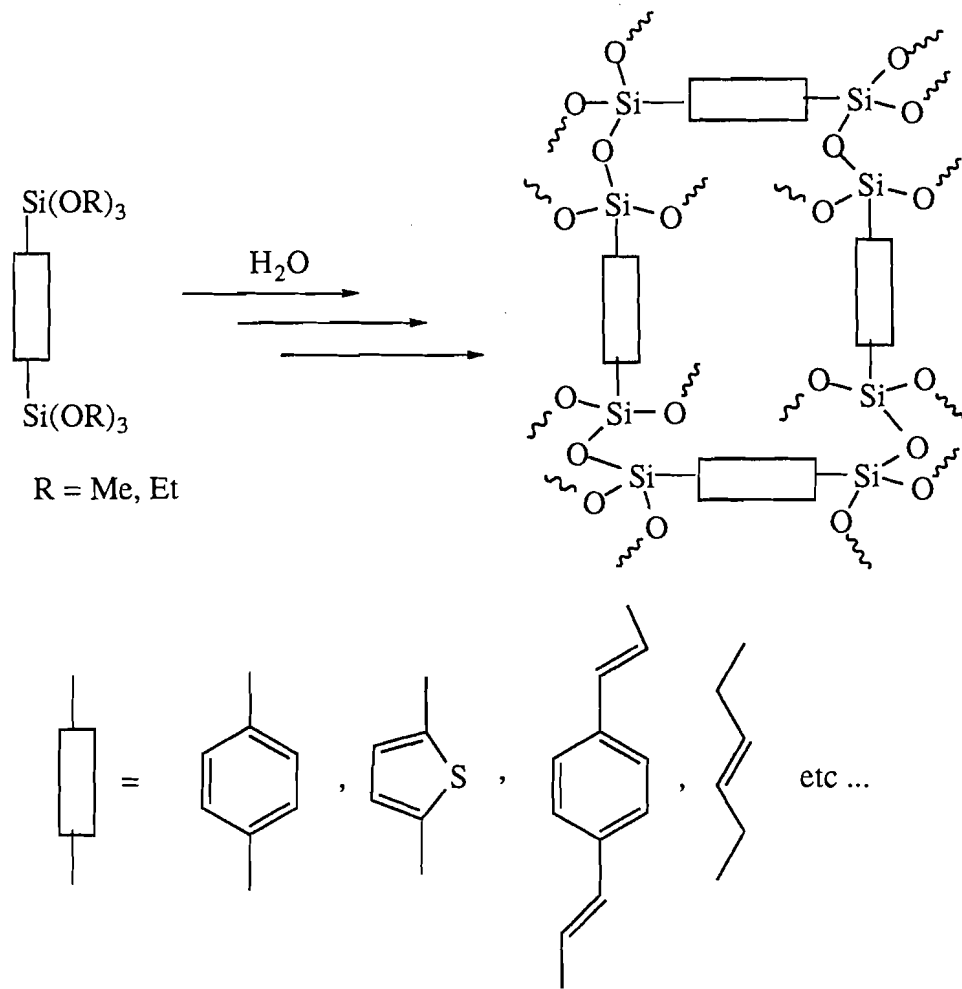
- la première classe concerne les matériaux que l'on peut qualifier de composites dans lesquels les éléments organiques et inorganiques ne sont liés que par des interactions faibles de types Van der Waals ou par des liaisons hydrogènes. La préparation de ces matériaux met en jeu une hydrolyse et polycondensation de précurseurs ou de sols d'oxydes en présence de molécules ou macromolécules organiques. Ces dernières se trouvent alors piégées dans le réseau d'oxyde formé. Le constituant organique encapsulé confère au matériau ses propriétés spécifiques. En principe une molécule organique quelconque peut-être ainsi incorporée. Toutefois, afin d'assurer une dispersion du motif organique, en évitant une séparation de phase lors de l'élaboration du matériau, la molécule organique doit être capable de donner des interactions faibles (tels que des liaisons hydrogènes) avec le réseau inorganique d'oxyde.

- la deuxième classe concerne les solides où les parties organiques et inorganiques sont liées par des liaisons fortes covalentes. Des matériaux de ce type ont en particulier été développés dans le cas des silices. Un précurseur organométallique de type $\text{RSi}(\text{OMe})_3$ contenant une liaison Si-C non hydrolysable peut conduire à un réseau tridimensionnel de type silsesquioxane [13-18] (équation 1).



Equation 1: Hydrolyse d'un organotrialkoxysilane

L'utilisation de molécules organiques di ou polysiliciées permet de préparer des gels hybrides par hydrolyse-polycondensation (équation 2).

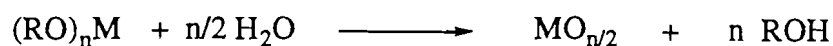


Equation 2 : Préparation de gels hybrides par procédé sol-gel

La présence des liaisons Si-C non hydrolysables assure une parfaite dispersion des entités organiques au sein de la matrice inorganique. Le réseau tridimensionnel formé, peut être décrit comme constitué de chaînes siloxanes pontées ou réticulées par des motifs organiques. Ces solides sont bien définis à l'échelle moléculaire et présentent des propriétés qui combinent celle de la partie organique et celle du réseau minéral. Ce sont en général des solides amorphes présentant une grande porosité et des surfaces spécifiques élevées. Ces dernières propriétés dépendent de la nature du précurseur mais aussi beaucoup des conditions expérimentales [17, 19]. L'introduction de groupements organiques fonctionnalisés, présentant des propriétés spécifiques peut aussi être réalisée. Ainsi des matériaux présentant des propriétés de revêtement hydrophobes [12], d'optiques [20] etc

Matériaux catalytiques élaborés par la voie sol-gel

La voie sol-gel constitue également une approche très intéressante pour la préparation de matériaux catalytiques. De nombreux catalyseurs hétérogènes constitués par des oxydes ou des métaux déposés sur support peuvent être élaborés par voie sol-gel à partir de précurseurs moléculaires ou de sols stabilisés [21-23] (équation 3).



Equation 3

Par rapport au procédé classique de précipitation ou d'imprégnation, il y a plusieurs avantages inhérents à la voie sol-gel. On peut obtenir un contrôle de la structure des pores, de la porosité, de la composition de la polarité des surfaces d'oxydes métalliques en choisissant les réactifs, les conditions de réaction ou de séchage [24]. On peut par exemple obtenir des catalyseurs à base d'oxydes mixtes et ajuster la polarité de la surface [25] ou obtenir des catalyseurs amorphes présentant une sélectivité de formes [26].

Plusieurs approches ont été réalisées pour préparer des matériaux catalytiques par voie sol-gel. L'élaboration de matériaux catalytiques doit permettre un contrôle et un ajustement des propriétés du site catalytique pour obtenir des matériaux présentant les sélectivités élevées requises dans les réactions organiques. La préparation de catalyseurs hautement sélectifs peut-être envisagée à partir d'un contrôle de la structure poreuse ou d'un contrôle de l'environnement du site catalytique.

L'utilisation de molécules organiques ou d'agrégats moléculaires comme agents structuraux permet par exemple la préparation d'aluminosilicates micro ou mésoporeux [27]. Les techniques d'empreintes moléculaires [28, 29] peuvent permettre un contrôle de la structure poreuse d'un matériau et des catalyseurs hautement sélectifs peuvent être engendrés selon ce procédé. Dans le cas des silices, la préparation de solides amorphes nanoporeux a été envisagée en utilisant des molécules templates et la formation intermédiaires de matrices hybrides [30]. La morphologie finale des pores est fortement liée au procédé et à la nature de l'interaction entre la molécule template et la matrice [31-39].

La voie sol-gel offre aussi une voie pour l'immobilisation de complexes métalliques. L'introduction de précurseurs organiques ou organométalliques lors de la polycondensation sol-gel conduit à des matériaux hybrides constitués de complexes métalliques hétérogénéisés [40-47]. Le principe est résumé dans le schéma 1 et consiste à partir d'un alcoxysilane possédant un substituant capable de coordonner un complexe métallique. Le complexe est formé dans une

première étape en solution, puis par hydrolyse et polycondensation sol-gel en présence de tétraéthoxysilane, on engendre un solide hybride contenant le complexe métallique.

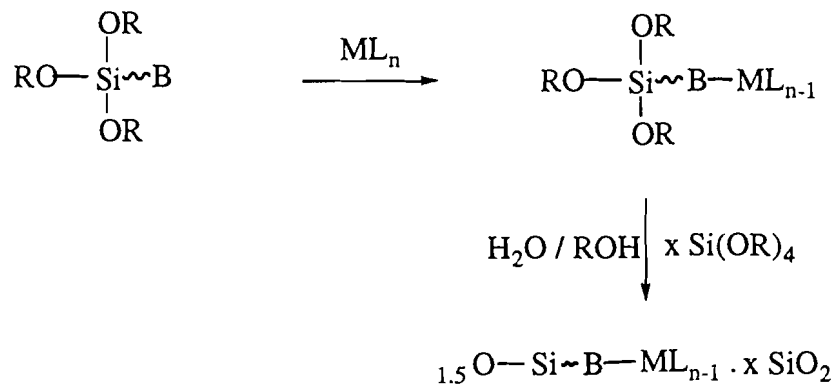


Schéma 1 : Catalyseur hybride contenant des complexes métalliques

Cette approche est toutefois différente de la méthode classique d'immobilisation d'un complexe de métal de transition à la surface d'une silice [48]. La voie sol-gel permet d'ajuster la charge du catalyseur et la matrice d'oxyde est construite autour du complexe métallique. L'inconvénient de la méthode tient au fait qu'une partie du complexe catalyseur au sein de la matrice peut ne pas être accessible. Cependant, les sites catalytiques actifs sont répartis de manière très homogène dans l'ensemble du matériau. Il en résulte une bonne stabilité du catalyseur et du fait de la porosité et de la surface spécifique élevée, les réactifs peuvent accéder facilement au site actif [49].

Les complexes organométalliques hétérogénéisés par voie sol-gel constituent par ailleurs des précurseurs très intéressants pour atteindre des matériaux catalytiques constitués de nanoparticules de métal ou d'oxydes métalliques hautement dispersées dans des matrices de silices poreuses [44, 50]. Le principe est résumé dans le schéma 2. La préparation de métaux dispersés est réalisée en trois étapes. L'hydrolyse du précurseur complexe organométallique, contenant des ligands fonctionnalisés par des groupes trialkoxysilyles conduit à des gels hybrides dans lesquels le métal est ancré à la matrice de silice. Ceci permet d'obtenir comme précédemment une dispersion très homogène de l'espèce métallique dans le gel. Dans une deuxième étape, le chauffage sous air du gel contenant le métal permet d'éliminer tous les composants organiques par oxydation et thermolyse. Pendant cette étape, des nanoparticules d'oxydes métalliques se forment. La petite taille des particules obtenues est probablement liée à la très haute dispersion de l'espèce métallique dans le gel obtenu à la première étape. Enfin, dans une troisième étape, les particules d'oxydes métalliques sont réduites sous hydrogène à l'état de métal. La taille des particules semble déterminée par l'étape d'oxydation. La dispersion des particules métalliques obtenue est très homogène dans toute la matrice de silice. Ce procédé

mène à une distribution étroite de la taille des particules pouvant aller de 1 à 30 nm selon le métal, et a été étendu à la préparation de particules bimétalliques Cu/Ru ou Ni/Pd [44].

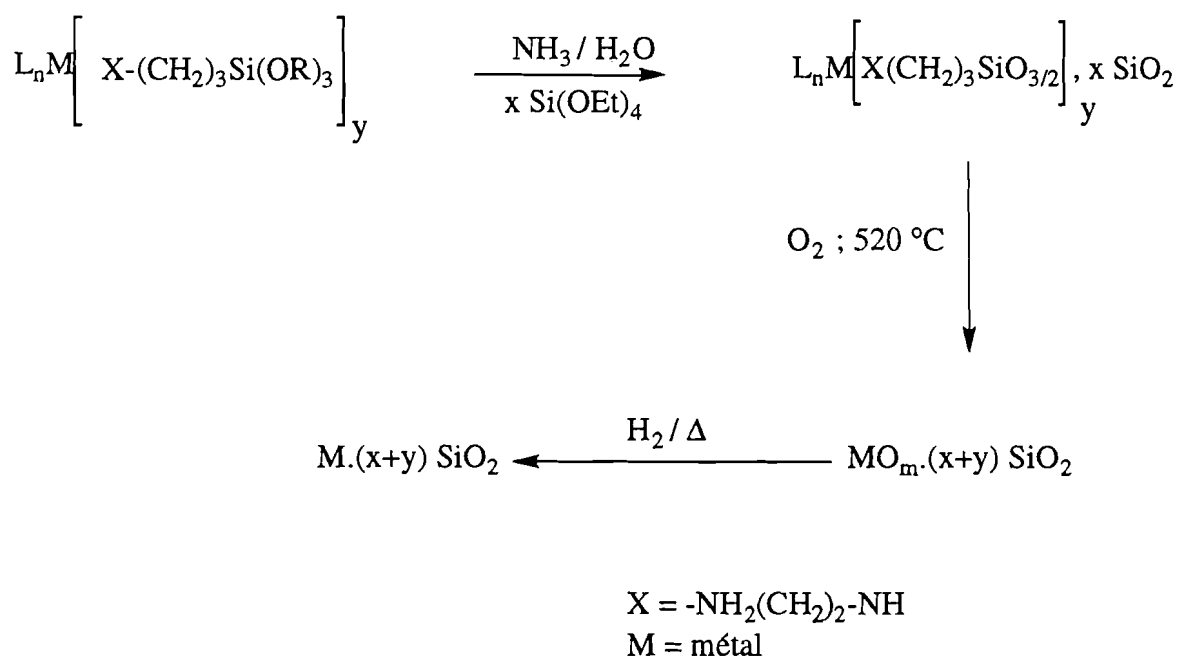


Schéma 2 : Préparation de silice contenant des nanoparticules métalliques de tailles uniformes

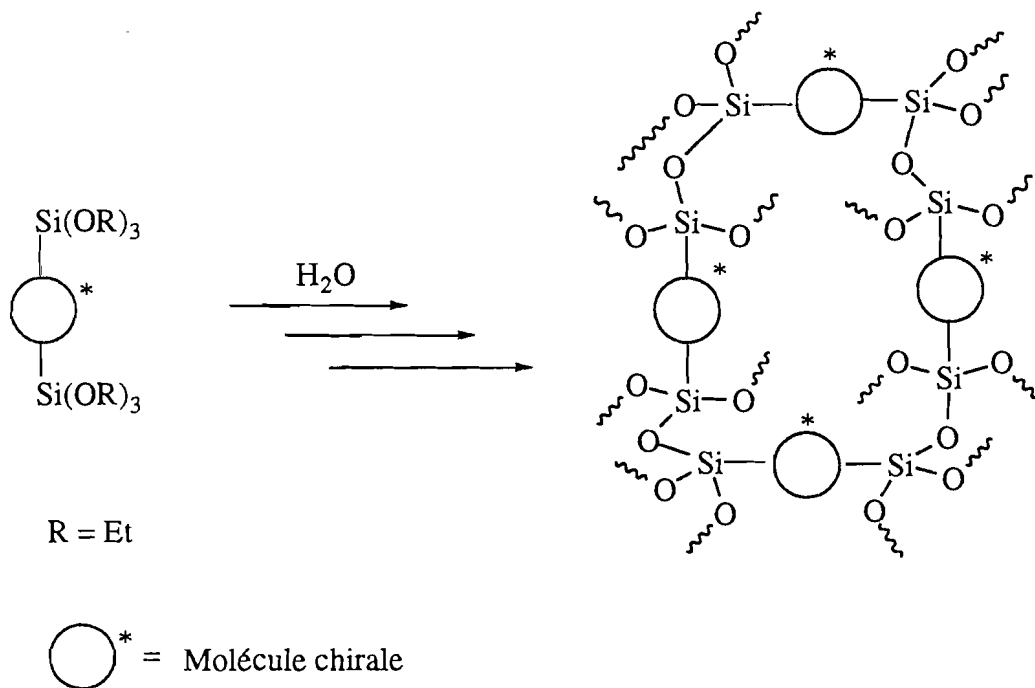
Catalyseurs hybrides chiraux

Nous avons envisagé d'utiliser les solides hybrides comme support de catalyseur et d'essayer de tirer avantage de la grande variété et de la grande adaptabilité des réseaux hybrides tridimensionnel pour contrôler la sélectivité du catalyseur.

Un catalyseur chiral a par exemple, été préparé par hydrolyse-polycondensation sol-gel d'un mélange de $Si(OEt)_4$ et $MeSi(OMe)_3$ en présence d'un cyclopeptide soluble. Le gel obtenu a été séché avec du CO_2 dans des conditions supercritiques et le cyclopeptide est retenu dans la matrice de silice. Le matériau hybride ainsi obtenu montre une activité catalytique dans l'hydrocyanation du benzaldéhyde et présente une énantiosélectivité élevée en conduisant au mandélonitrile avec un excès énantiomérique de 94 % [51].

Nous nous sommes intéressés à l'introduction de molécules organiques chirales dans le gel, liées de manière covalente au réseau inorganique.

Il apparaît clair que le procédé sol-gel peut permettre d'élaborer des solides hybrides à partir des précurseurs organo-siliciés chiraux, et donc d'introduire dans le réseau de silice amorphe des fragments organiques chiraux. La préparation de polysilsesquioxane peut-être envisagée (équation 4).



Equation 4 : Préparation de gels hybrides contenant un motif chirale par procédé sol-gel

De tels matériaux hybrides poreux contenant des structures organiques chirales constitueraient des matériaux originaux et pourraient présenter de larges potentialités en terme de reconnaissance moléculaire, de polymères chiraux pour la synthèse organique supportée ou de catalyse hétérogène énantiosélective. En effet, on peut utiliser ces solides hybrides chiraux, constitués d'un réseau tridimensionnel chirale, comme polymère support ou matrice support. Le caractère mixte de ces réseaux leur confère à la fois certaines propriétés associées aux polymères organiques et celles associées aux silices. L'utilisation de polymères chiraux pour la synthèse organique constitue une approche intéressante pour réaliser des transformations sélectives [52, 53]. Ces hybrides chiraux présentent donc un certain nombre de potentialités en particulier en catalyse. Ainsi que nous l'avons discuté précédemment, la voie sol-gel constitue une approche intéressante pour l'élaboration de catalyseurs hétérogènes. Il nous a donc semblé intéressant d'exploiter l'utilisation des hybrides chiraux pour la catalyse.

Notre choix s'est porté sur une molécule organique chirale simple et facile d'accès : la cyclohexanediamine de configuration R,R (figure1). En effet, elle est commercialement peu coûteuse, facile à dédoubler [54] et a fait l'objet de nombreuses utilisations en synthèse asymétrique [55].

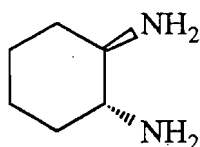


Figure 1 : trans-1,2-cyclohexanediamine

Nous avons donc envisagé de fonctionnaliser cette molécule par les groupes trialcoxysilyles ($-\text{Si}(\text{OEt})_3$) (figure 2). Notre choix s'est porté sur une fonctionnalisation sur l'atome d'azote pour des raisons de facilité de synthèses.

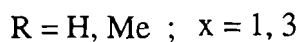
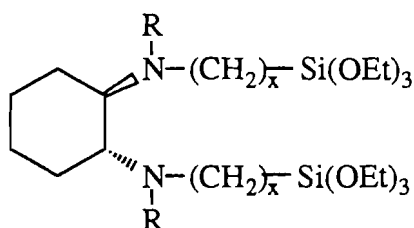


Figure 2 : Fonctionnalisation de la diamine

Nous avons envisagé la préparation de composé où l'atome de silicium est en β ou en δ de l'atome d'azote, afin d'avoir des structures plus ou moins rigides.

Nous étudierons la préparation de ces précurseurs puis la préparation et les propriétés des matériaux hybrides correspondants. Enfin, nous examinerons quelques utilisations de ces matériaux hybrides chiraux.

Notre travail, divisé en trois parties, sera présenté de la manière suivante :

Chapitre I

Nous présentons dans le premier chapitre, la synthèse de nouveaux précurseurs organométalliques contenant le motif organique chiral trans-N,N'-diméthyl-1,2-cyclohexanediamine et dans lesquels l'atome d'azote est en position β du silicium (figure 3), et également l'hydrolyse-polycondensation sol-gel du précurseur bis-silylé.

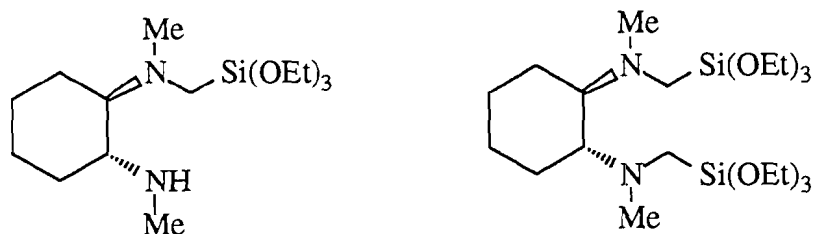


Figure 3 : Précurseurs mono-silylé et bis-silylé

Chapitre II

Nous avons également préparé des précurseurs amine tertiaire contenant le motif chiral N,N'-diméthyl-1,2-cyclohexanediamine et dans lesquels l'atome d'azote est en position δ du silicium (figure 4).

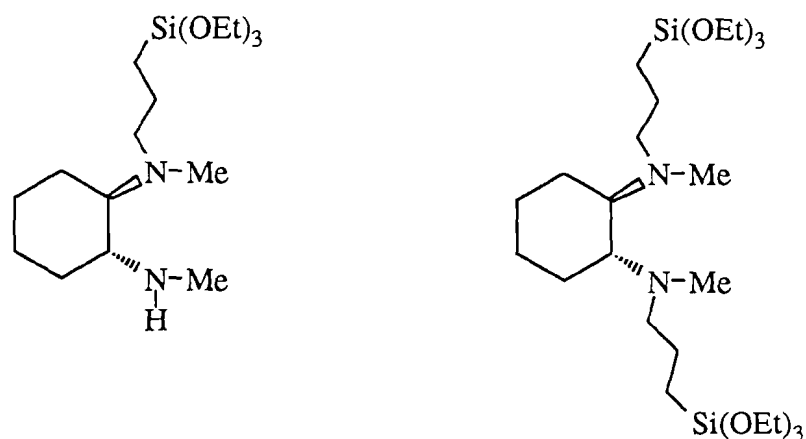


Figure 4 : Précurseurs mono-silylé et bis-silylé

L'hydrolyse-polycondensation sol-gel des précurseurs a conduit à des gels hybrides dans lesquels la liaison Si-C est préservée. Nous avons utilisé les fonctions amines du précurseur organique pour complexer les métaux. A cet effet, nous présentons la préparation des gels hybrides contenant les particules métalliques de palladium et du nickel par réduction du complexe contenu dans le solide.

Chapitre III

Nous présentons dans ce chapitre la préparation de nouveaux précurseurs organométalliques à liaison N-H contenant le motif chiral trans-1,2-cyclohexanediamine (figure 5) ainsi que l'hydrolyse-polycondensation de ces molécules.

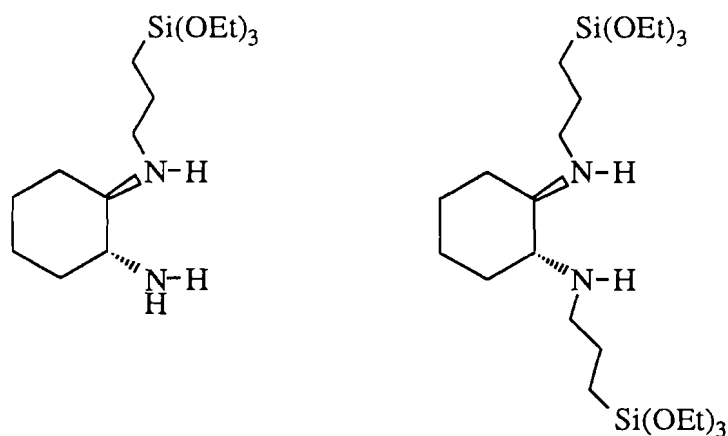


Figure 5 : Précurseurs mono-silylé et bis-silylé

La préparation des gels contenant le complexe de Pd, Ni et de Rh a été obtenue. Nous présentons également la préparation de nanoparticules par réduction des complexes de Pd et de Ni contenus dans les gels.

Enfin, nous avons utilisé les gels hybrides contenant le complexe de Rh comme support catalytique dans la réaction de réduction de cétones prochirales.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Brinker C. J., Scherer G. W.; Sol-gel Science, Academic Press, San Diego; 1990.
- [2] Hench L., West J. K.; Chem Rev.; 1990, **90**, 33.
- [3] Mackenzie J. D., J. Sol-Gel Sci. and Technol.; 1993, **1**, 7.
- [4] Oviatt H. W., Shea K. J., Shi Y., Steir W. H., Dalton L. R.; Chem. Mater; 1995, **7**, 496.
- [5] Lebeau B., Brasselet S., Zyss J., Sanchez C., Chem. Mater.; 1997, **9**, 1012.
- [6] Corriu R. J. P., Moreau J. J. E., Thepot P., Wong Chi Man M., Chorro C., Lère-Porte J. P., Sauvajol J. L.; Chem. Mater.; 1994, **6**, 640.
- [7] Faraggi E. Z., Soreh Y., Levi O., Avny Y., Davidov D., Neumann R., Reisfeld R.; Adv. Mater.; 1996, **8**, 833.
- [8] Sanchez C., Ribot F.; New J. Chem.; 1994, **18**, 1007.
- [9] Judeinstein P., Sanchez C.; J. Mater. Chem., 1996, **6**, 511.
- [10] Schmidt H. K.; Inorg. and Organomet. Polym., ACS symp. ser. N °360, Am. Chem. Soc.; 1988, 33.
- [11] Schmidt H. K., Mat. Res. Soc. Symp. Proc.; 1990, **180**, 961.
- [12] Schmidt H. K., Inorg. and Orgnomet. Polym. with Special properties, R. M., Laine Ed.; 1992, 297.
- [13] Shea K. J., Loy. D. A., Webster O. W.; Chem. Mater.; 1989, **1**, 572.
- [14] Shea K. J., Loy. D. A., Webster O. W.; Polym. Mater. Eng. Sci.; 1990, **63**, 281.
- [15] Shea K. J., Loy. D. A., Webster O. W.; J. Am. Chem. Soc.; 1992, **114**, 6700.
- [16] Shea K. J., Loy. D. A., Russick E. M.; Mater Res. Soc. Symp. Proc.; 1992, **271**, 699

- [17] Corriu R. J. P., Moreau J. J. E., Thepot P., Wong Chi Man M.; *Chem. Mater.*; 1992, **4**, 1217.
- [18] Brondani D. J., Corriu R. J. P., El Ayoubi S., Moreau J. J. E., Wong Chi Man M, J. *Organomet. Chem.*; 1993, **451**, C1-C3.
- [19] Loy D. A., Shea K. J.; *Chem. Rev.*; 1995, **95**, 1431.
- [20] Kohjiya S., Ochiai K., Yamashito S.; *J. Non-Cryst. Sol.*; 1990, **119**, 132.
- [21] Cauqui M. A., Rodriguez-Izquierdo J. M.; *J. of Non-Cryst. Solids*; 1992, **147-148**; 724.
- [22] Schubert U.; *New J. Chem.*; 1994, **18**, 1049.
- [23] Pajonk G. M.; *Appl. Catal.*; 1991, **72**, 217.
- [24] Maier N. F., Bohnem F. M., Heilmann J., Klein S., Mark M. F., Thorimber S., Tilgner I. C., Wiedorn M., in "Application and Processing of Advanced Materials" Harrod J. F., Laine R. M. Ed., Kluwer Acad.; 1995, 27.
- [25] Klein S., Maier N. F; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; 1996, **35**, 2230.
- [26] Maier N. F, Marteus J. A., Klein S., Heilmann J., Porton R., Vercruysse K., Jacobs P. A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; 1996, **35**, 180.
- [27] Davis M. E., Chen C. Y., Burkett S. C., Lobo R. L.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*; 1994, **346**, 831.
- [28] Wulff M. E.; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*; 1995, **34**, 1812.
- [29] Davis M. E., Katz A.; Ahmad W. R.; *Chem. Mater.*; 1996, **8**, 1820.
- [30] Raman K. N., Anderson M.T., Brinker C.J.; *Chem. Mater.*; 1996, **8**, 1682.
- [31] Saegusa T., *J. Makromol. Sci. Chem.*; 1991, **A28**, 817.
- [32] Saegusa T., Chujo Y., *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, 1992, **64**, 1.

- [33] Roger C., Hampden-Smith M. J., Schueffer D. W., Beaucage G. B.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*; 1994, **2**, 67.
- [34] Chujo Y., Matsuki M., Kure S., Saegusa T., Yazuwa Y.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun*; 1994, 635.
- [35] Pinel C., Loisil P., Gallezot P., *Adv. Mater.*; 1997, **9**, 582.
- [36] Chevalier P., Corriu R. J. P., Moreau J. J. E., Wong Chi Man M.; *Brevet Français* 2728572; 1996.
- [37] Chevalier P., Corriu R. J. P., Moreau J. J. E., Wong Chi Man M.; *J. Sol- Gel Sci. Technol.*; 1997, **8**, 603.
- [38] Chevalier P., Corriu R. J. P., Delord P., Moreau J. J. E., Wong Chi Man M.; *New. J. Chem.*; 1998 (sous-presse).
- [39] Schubert U, Amberg-Schwab S. A., Breitscheidel B.; *Chem. Mater.*; 1989, **1**, 576.
- [40] Schubert U., Egger C., Rose K., Alt. C; *J. Mol. Catal*; 1989, **55**, 330.
- [41] Egger C., Schubert U.; *Z. Naturforsch.*; 1991, **46b**, 783.
- [42] Breischeidel B., Zieder J., Schubert U.; *Chem. Mater.*; 1991, **3**, 559.
- [43] Capka M., Czakoova M., Schubert U.; *Appl. Organometal. Chem.*; 1993, **7**, 369.
- [44] Capka M., Czakoova M., Urbaniak W.; *J. Mol. Cat.*; 1992, **74**, 338.
- [45] Hardee J. R., Tunney S. E., Frye J., Stille J. K.; *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*; 1990, **28**, 3669.
- [46] Ferrari C., Predieri G., Tiripicchio A.; *Chem. Mater.*; 1992, **4**, 243.
- [47] Linder E., Kemmler M., Mayer A.; *Chem. Ber.*; 1992, **128**, 2385.
- [48] Hartley F. R., *Supported Metal Complexes*, Reidel Publ. Cie, Dordrecht, 1985.
- [49] Schubert U; *New. J. Chem.*; 1994, **18**, 1049.

- [50] Tour J. M., Cooper J. P., Pandalvar S. L.; *Chem. Mater.*; 1990, **2**, 3452.
- [51] Shio Y., Becker Y., Gal M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*; 1994, 2719.
- [52] Hodge P., "Polymer-Supported Asymmetric Organic Synthesis", in *Innovation and Perspectives in Solid Phase Synthesis*, Ed. Epton R., SPCC UK; 1990, 273.
- [53] Canali L., Karjalainen J. K., Sherrington D. C., Hormi O.; *Chem. Commun.*; 1997, **1**, 123.
- [54] Larrow J. F., Jacobsen E. N.; *J. Org. Chem.*; 1994, **59**, 1939.
- [55] Bennani Y. L., Hanessian S.; *Chem. Rev.*; 1997, **97**, 3161.

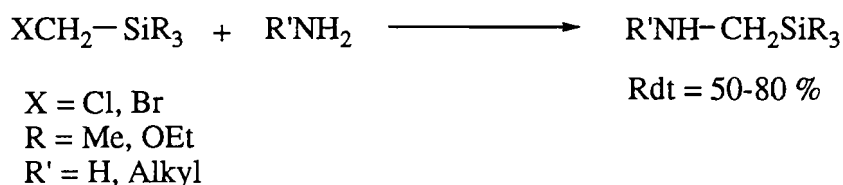
CHAPITRE I

**Hydrolyse et polycondensation de dérivés de type
trialcoxysilylméthylamine**

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la préparation des gels hybrides chiraux dans lesquels le motif organique est de type aminométhylsilane. D'une part, ces composés sont faciles d'accès et d'autre part le motif organique présente une structure relativement rigide.

La préparation des aminométhylsilanes est aisée par condensation directe d'un chlorométhylsilane et d'un composé aminé [1] (équation 1).



Equation 1 : Synthèse des aminométhylsilanes

En ce qui concerne le composé aminé, notre choix s'est porté sur la trans-1,2-cyclohexanediamine de configuration (R,R), car celle-ci est facilement accessible et dédoublable [2].

Nous avons donc envisagé la préparation des précurseurs mono-silylé et bis-silylé à partir de la diamine et du chlorométhyltriéthoxysilane (figure 1).

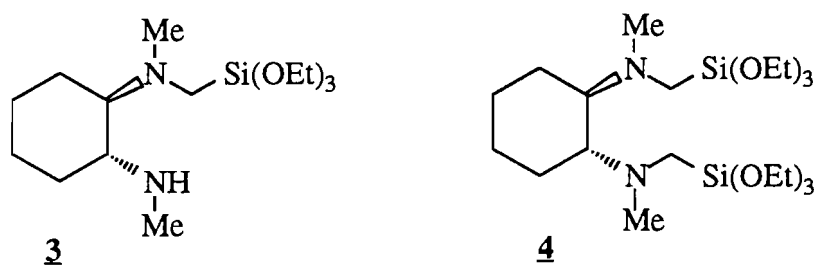


Figure 1 : Précurseurs mono-silylé **3** et bis-silylé **4**

Nous étudierons ensuite l'hydrolyse et polycondensation sol-gel de ces précurseurs pour conduire aux gels hybrides correspondants.

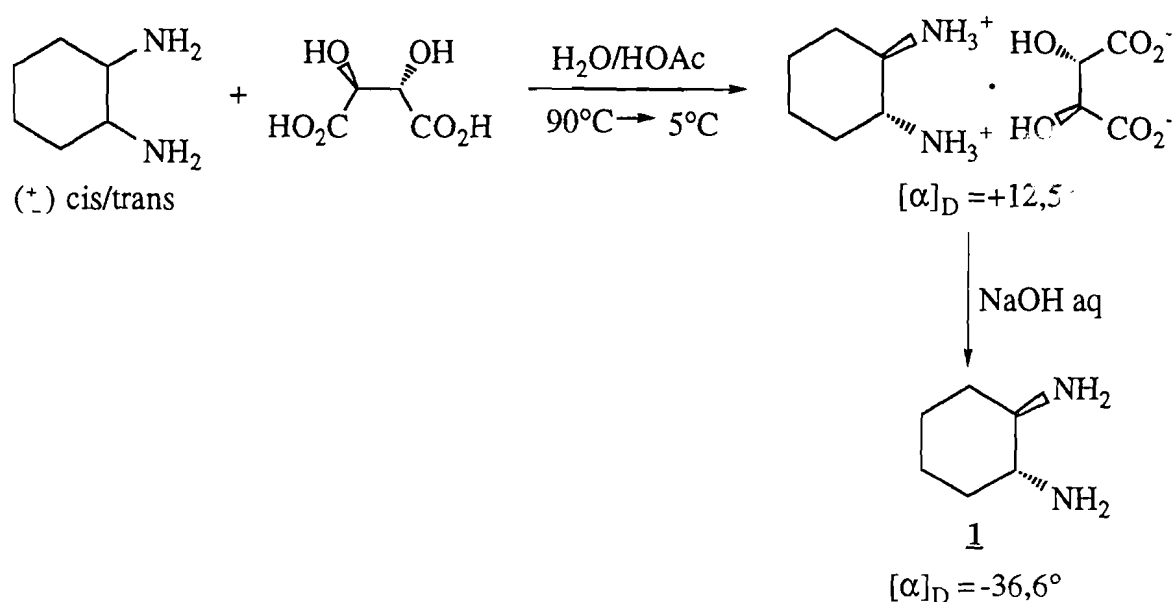
La caractérisation de ces matériaux a été effectuée par les différentes méthodes physiques IRTF, analyse élémentaire, RMN du solide du ¹³C et du ²⁹Si.

Enfin nous examinerons les propriétés complexantes de ces composés diamminés vis-à-vis des métaux, afin d'introduire des complexes métalliques ou des particules métalliques dans les gels hybrides chiraux .

I- PREPARATION ET CARACTERISATION DES GELS ET COGELS HYBRIDES

I-1 Synthèse des précurseurs organométalliques

La synthèse des précurseurs organométalliques chiraux a été effectuée en deux étapes à partir de la (1R,2R)-(-)-trans-1,2-cyclohexanediamine. Cette diamine a été obtenue par dédoublement du mélange cis/trans-1,2-cyclohexanediamine selon la méthode élaborée par Jacobsen et coll. [2] en utilisant l'acide L-tartrique (équation 2).

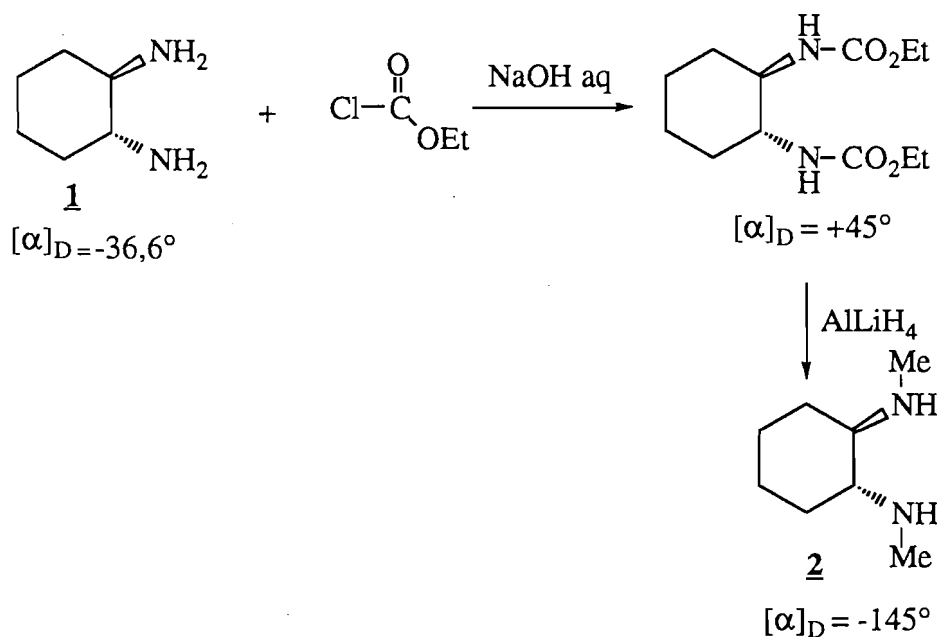


Equation 2 : Dédoublément du mélange cis/trans-1,2-cyclohexanediamine

La première étape consiste en la préparation de la N,N'-diméthyl-trans-1,2-cyclohexanediamine.

1-1-1 Préparation de la N,N'-diméthyl-trans-1,2-cyclohexanediamine, 2

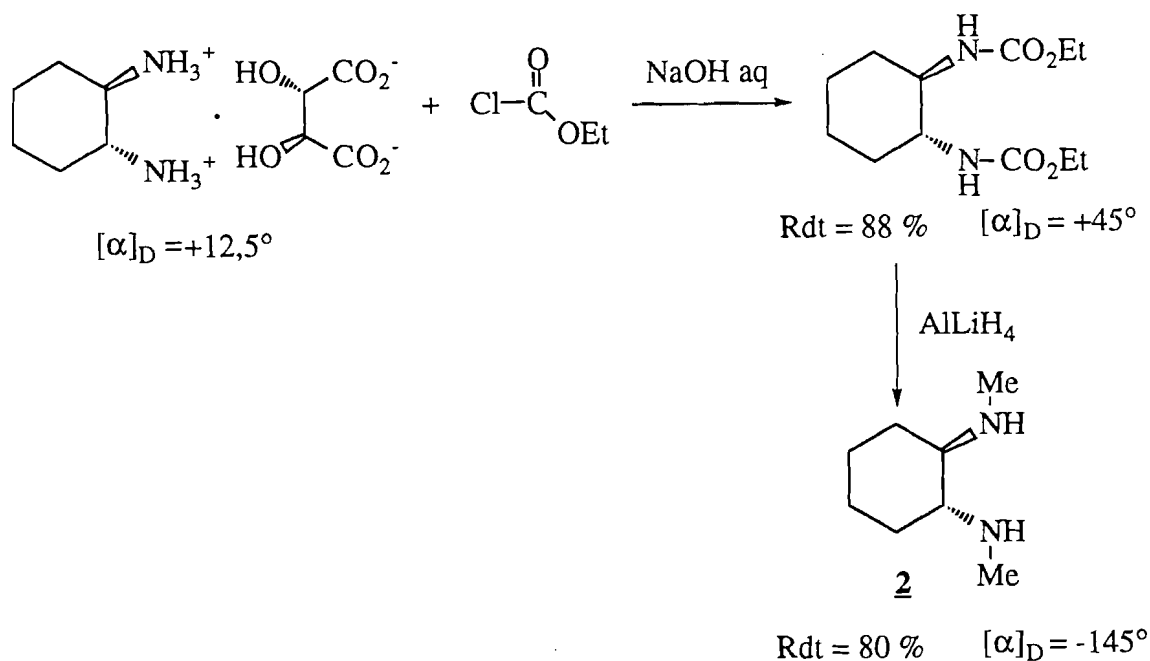
La synthèse de cette molécule est décrite dans la littérature par Fiorini et coll. [3] (équation 3).



Equation 3 : Synthèse de la N,N'-diméthyl-(1R,2R)-(-)-trans-1,2-cyclohexanediamine, **2**

Afin d'éviter l'étape de purification de la diamine de départ issue du dédoublement, nous avons envisagé de remplacer celle-ci par son sel de monotartrate (équation 4).

Ainsi la synthèse de la N,N'-diméthyl-(1R,2R)-(-)-trans-1,2-cyclohexanediamine, **2** a été effectuée de la manière suivante : la diamine **1** est formée *in situ* par l'action de la soude sur le sel monotartrate. Cette diamine est aussitôt condensée avec du chloroformiate d'éthyle en présence d'une solution aqueuse de soude pour conduire à la formation du dicarbamate isolé avec un rendement de 88 %. La réduction du dicarbamate par l'hydrure d'aluminium lithium (AlLiH_4) a permis d'obtenir après distillation sous vide, le composé **2** avec un rendement isolé de 80 % (équation 4).

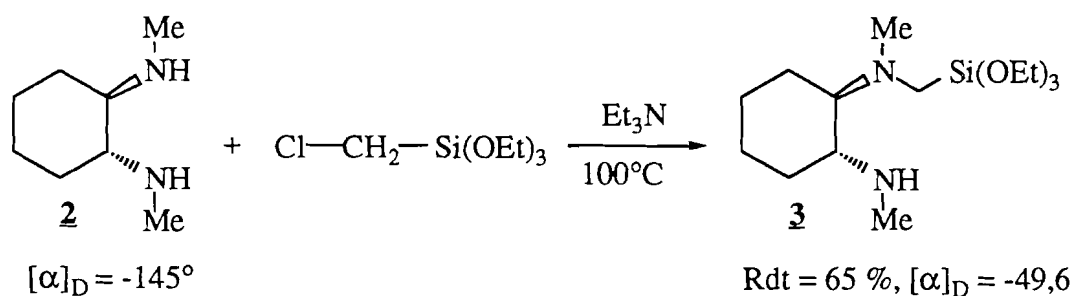


Equation 4 : Synthèse de la N,N'-diméthyl-(1R,2R)-(-)-trans-1,2-cyclohexanediamine **2**

La deuxième étape consiste en la mono-silylation ou la bis-silylation de la diamine synthétisée **2**.

I-1-2 Préparation du précurseur mono-silylé **3**

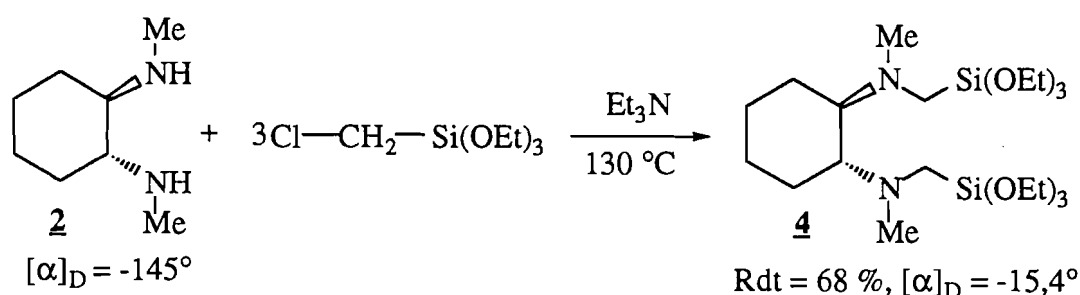
La réaction d'un équivalent de chlorométhyltriéthoxysilane et d'un équivalent de **2** en présence de la triéthylamine, a conduit majoritairement à la formation du produit mono-silylé **3** isolé avec un rendement de 65 %, cependant le dérivé bis-silylé a également été formé avec un rendement de 10 % (équation 5).



Equation 5 : Synthèse du précurseur mono-silylé **3**

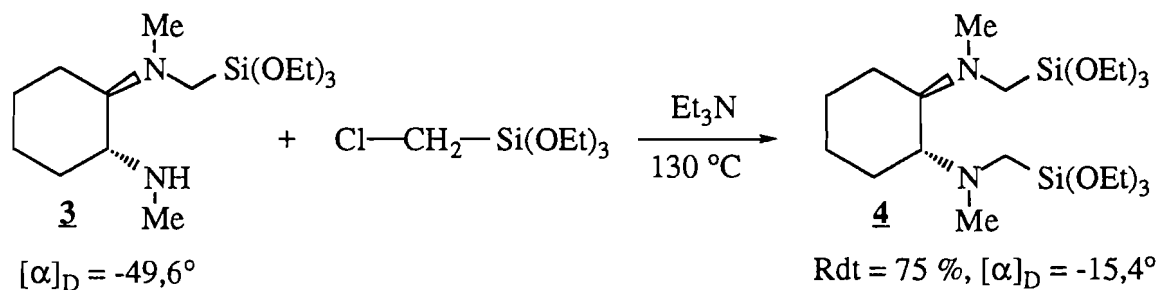
I-1-3 Préparation du précurseur bis-silylé **4**

Le dérivé bis-silylé **4** a été préparé à partir d'un excès de chlorométhyltriéthoxysilane et d'un équivalent de la N,N'-diméthylcyclohexanediamine **2** en présence de la triéthylamine. L'utilisation d'un excès de chlorométhyltriéthoxysilane a permis d'obtenir uniquement la diamine bis-silylée **4**. La purification du produit formé est faite par distillation sous vide. Toutefois une décomposition thermique partielle ne permet d'isoler le produit pur **4** qu'avec un rendement de 68 % (équation 6).



Equation 6 : Synthèse du précurseur bis-silylé, **4**

Le précurseur **4** a également été obtenu et isolé avec un rendement de 75 % par condensation directe de **3** avec un équivalent de chlorométhyltriéthoxysilane en présence de triéthylamine (équation 7).



Equation 7 : Synthèse du précurseur bis-silylé **4** à partir de **3**

I-2 Préparation et caractérisation des gels hybrides

Nous avons en premier examiné la formation de gels hybrides à partir du précurseur bis-silylé **4**. Ce dernier est hydrolysé en solvant éthanol. L'hydrolyse-polycondensation sol-gel a été réalisée à température ambiante, pour différentes concentrations en précurseur organométallique (0,3M; 0,5M; 1M) en présence de catalyseur nucléophile (0,1 mol% NH₄F). Nous avons observé un phénomène inattendu au cours de l'hydrolyse du précurseur **4**. Tout d'abord nous observons la formation rapide d'un gel, les temps de gélifications pouvant aller de quelques secondes à quelques minutes. Ce gel disparaît ensuite après 24 heures et nous

observons un retour à une solution. Enfin, une deuxième gélification se produit pour conduire à des gels stables avec des temps de gélification pouvant aller de 3 à 5 jours (tableau 1). Ces gels sont ensuite abandonnés pendant une semaine. Le "vieillessement" provoque un phénomène de synérèse dû à la réticulation du réseau et conduisant à l'expulsion de molécules de solvant. Les gels sont alors broyés, les poudres obtenues sont lavées à l'éther, filtrées et séchées sous vide, pendant 24 heures à une température de 60 °C.

Gels hybrides	Concentration précurseur (mol.l ⁻¹)	Solvant	Temps de gélification (Jours)	Surface spécifique (m ² /g)
4a	1	EtOH	3	30
4b	0,5	EtOH	5	55
4c	0,3	EtOH	5	50

Tableau 1 : Temps de gélification et surface spécifique des xérogels stables **4a**, **4b** et **4c**

La structure et la composition des xérogels ont été étudiées en IRTF, RMN ¹³C, ²⁹Si et en analyse élémentaire. Les analyses spectrales des différents gels hybrides **4a**, **4b** et **4c** sont similaires. A titre d'exemple la figure 2 présente les analyses RMN du solide (²⁹Si et ¹³C) et IRTF d'un des xérogels : **4c**.

Les différentes bandes ν_{C-H} (2945, 2863 et 2790 cm⁻¹) observées en IRTF sont significatives de la présence de groupement organique.

Ceci est confirmé en RMN ¹³C par la présence des signaux caractéristiques du motif organique, résonant dans les domaines de 16 à 24 ppm correspondant aux carbones non liés à un atome d'azote (C-C), de 36 à 39 ppm et de 50 à 65 ppm correspondant aux carbones liés à un atome d'azote (C-N). Des signaux également observés à 18 ppm (C₃H₃-C) et à 57 ppm (C₂H₂-O) indiquent la présence de groupements éthoxyles résiduels, du fait d'une hydrolyse ou condensation incomplète des groupements triéthoxysilyles.

La RMN ²⁹Si, par la présence de signaux à -71 ppm, -99,7 ppm et à -108,7 ppm, indique l'existence de sous-structures T³, Q³ et Q⁴ [4] (figure 3).

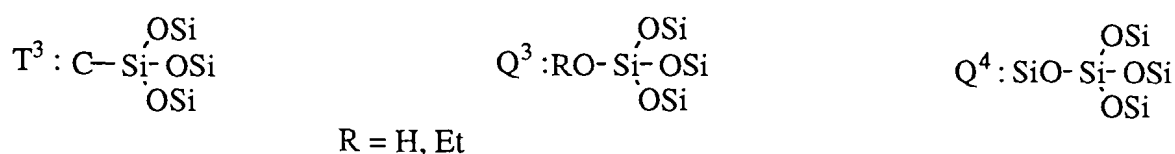


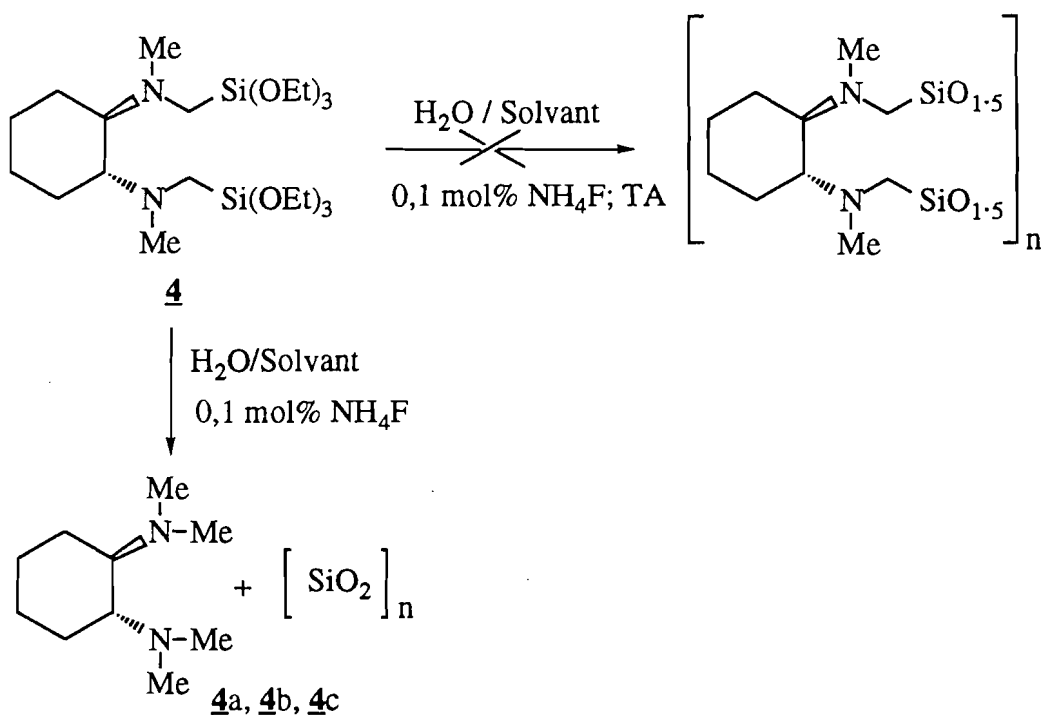
Figure 3 : Les différentes condensations obtenues après hydrolyse-polycondensation sol-gel

Les sous-structures de types Q sont largement majoritaires par rapport à celles de type T. La présence du motif T en faible quantité montre l'existence de liaison Si-C résiduelle. Néanmoins,

la présence des motifs Q³ et Q⁴ indique qu'il y a une coupure majoritaire de la liaison Si-C au cours de l'hydrolyse.

Les analyses élémentaires du gel pur diffèrent de celles attendues pour un gel hybride et montrent en outre une faible teneur en élément C et H et plus particulièrement une faible valeur du rapport N/Si de 0,3 au lieu de 1 (cf partie expérimentale).

Ces résultats montrent une perte partielle de la molécule organique lors de la formation du gel par hydrolyse. Une coupure de la liaison Si-C semble conduire à la formation de silice (SiO₂) (équation 8).



Equation 8 : Préparation de gels hybrides **4a**, **4b** et **4c**

IRTF

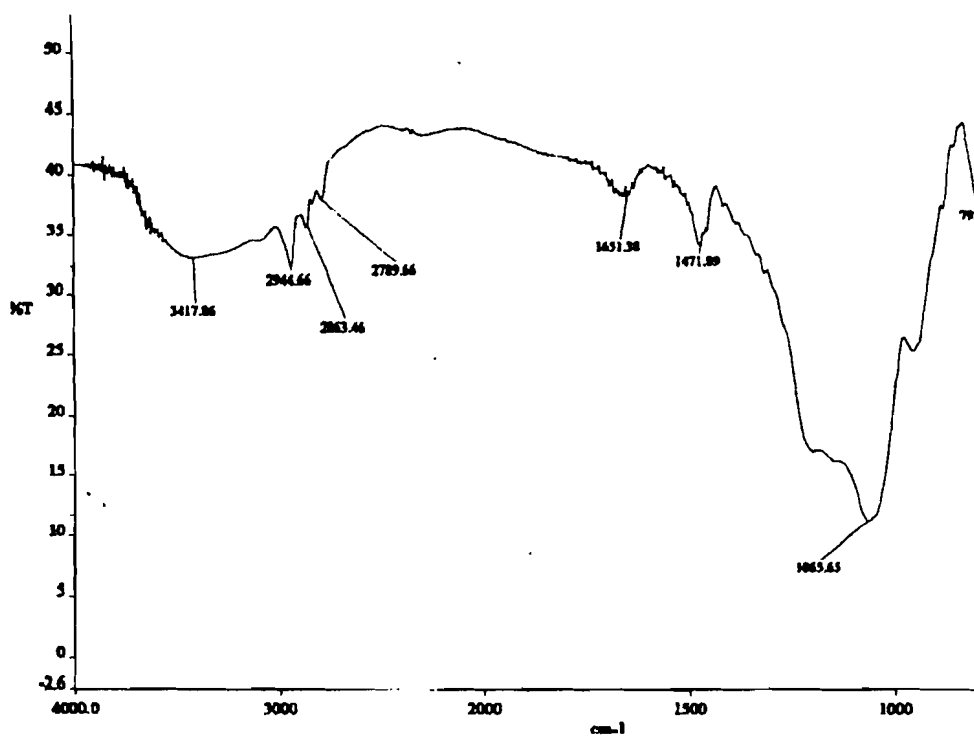
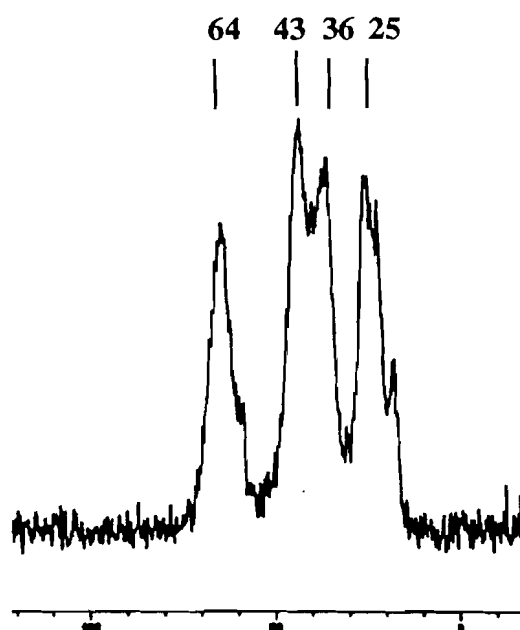
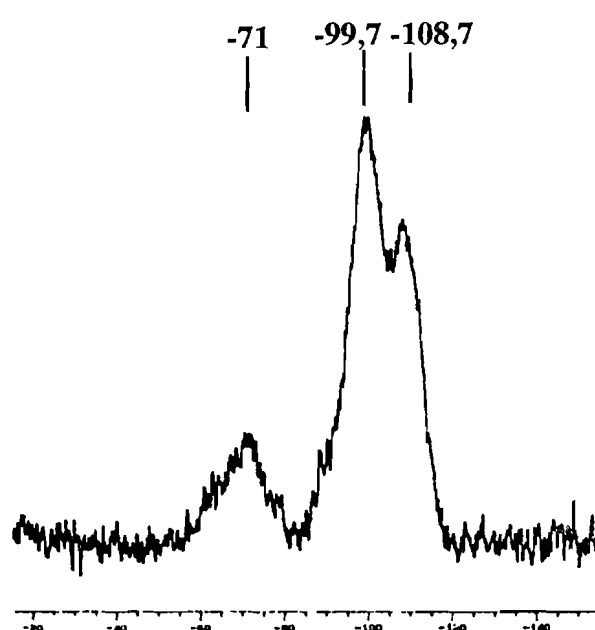
RMN CP MAS ¹³CRMN CP MAS ²⁹Si

Figure 2: Spectres IRTF, RMN CP MAS ²⁹Si et ¹³C du solide 4c

I-3 Préparation et caractérisation des cogels hybrides

Parallèlement à la préparation de gels hybrides, nous avons également préparé des cogels hybrides par hydrolyse et polycondensation sol-gel de mélange obtenu par dilution croissante du précurseur **4** dans du tétraéthoxysilane. En ajoutant x moles équivalents de tétraéthoxysilane au précurseur **4**, nous avons observé dans les deux cas une seule gélification. La présence en gros excès du tétraéthoxysilane semble favoriser la formation d'un seul gel. Les solides formés après des temps de gélification de 40 à 60 mn (tableau 2) sont abandonnés une semaine en milieu clos. Les matériaux subissent les mêmes traitements (broyage, filtration et séchage) que les gels précédents (**4a**, **4b**, **4c**).

Gels hybrides	Nbre de moles de Si(OEt) ₄ (x)	Solvant	Temps de gélification (mn)	Surface spécifique (m ² /g)
4d	5	Ethanol	38	668
4e	10	"	60	652

Tableau 2: Temps de gélification et surface spécifique des gels hybrides (**4d** et **4e**)

La structure et la composition des cogels hybrides ont été étudiées en RMN ²⁹Si, RMN ¹³C, IRTF et par analyse élémentaire. Les analyses spectrales des cogels hybrides **4d** et **4e** sont similaires. A titre d'exemple la figure 4 présente les analyses d'un des cogels : **4d**

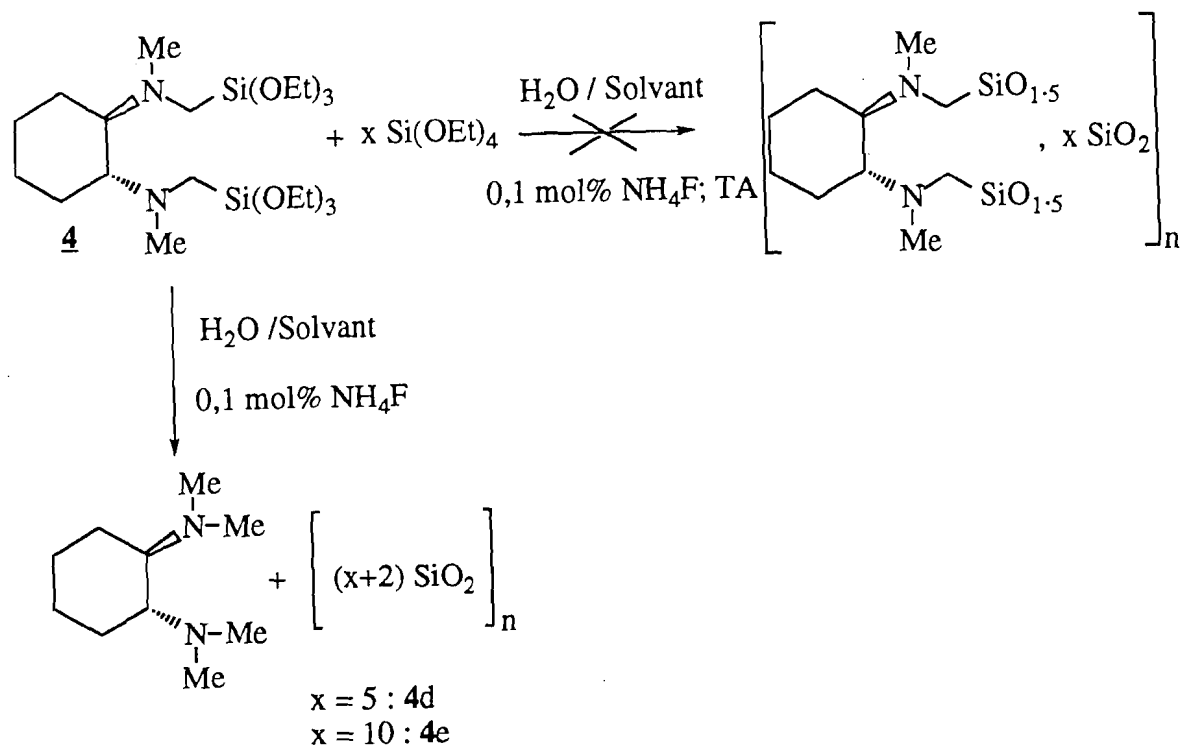
Les bandes observées en IRTF à 3409 cm⁻¹ d'une part et d'autre part à 2944; 2892 et 2792 cm⁻¹ indiquent la présence des groupements hydroxyles et organiques.

La RMN du ²⁹Si montre la présence de motifs T et Q qui sont attendus pour de tels matériaux. Toutefois, les motifs T présentent des signaux de faible intensité et semblent indiquer, qu'il y a une perte partielle de la molécule organique.

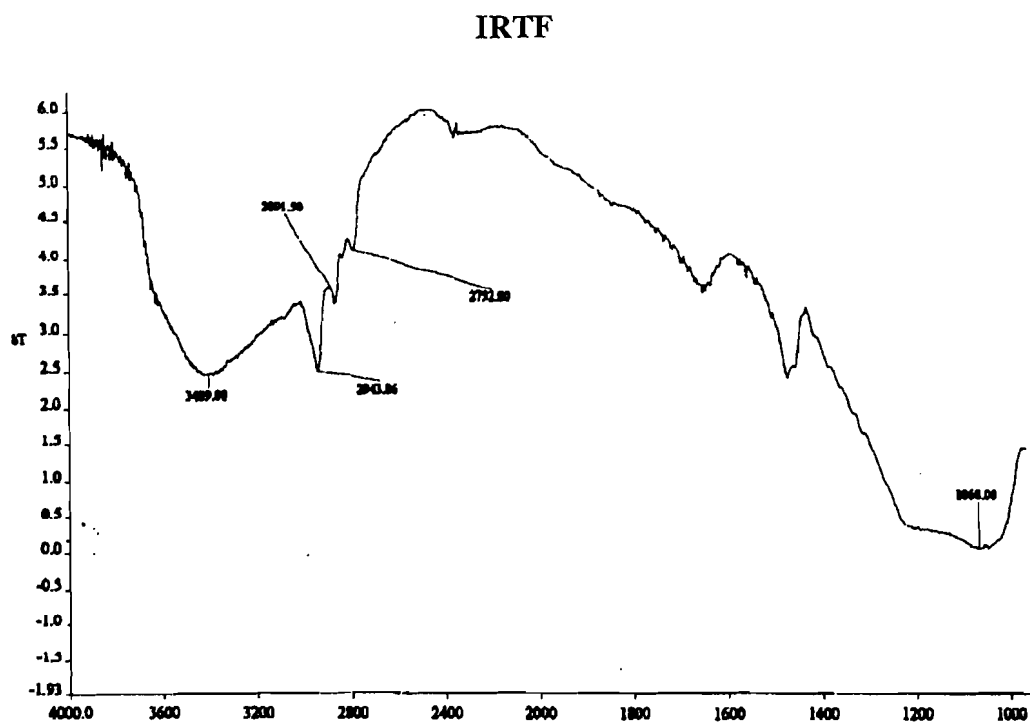
La présence des signaux caractérisant le motif organique est toutefois observée en RMN¹³C. Cependant la présence du signal à 43,5ppm correspond aux carbones des groupements méthyles liés à un atome d'azote (CH₃)₂-N-, et semble indiquer qu'il y a une coupure de la liaison Si-C.

Cette coupure de la liaison Si-C entraînant la perte partielle de la molécule organique est confirmée par les analyses élémentaires. Celles-ci diffèrent de celles attendues et montrent des faibles taux en éléments C, H, N. En effet la valeur du rapport N/Si est de 0,06 au lieu 0,14 (cf partie expérimentale).

La coupure Si-C semble donc conduire à une silice contenant une partie de motif diamine de départ. Le produit de coupure étant partiellement piégé dans le réseau de silice (équation 9).

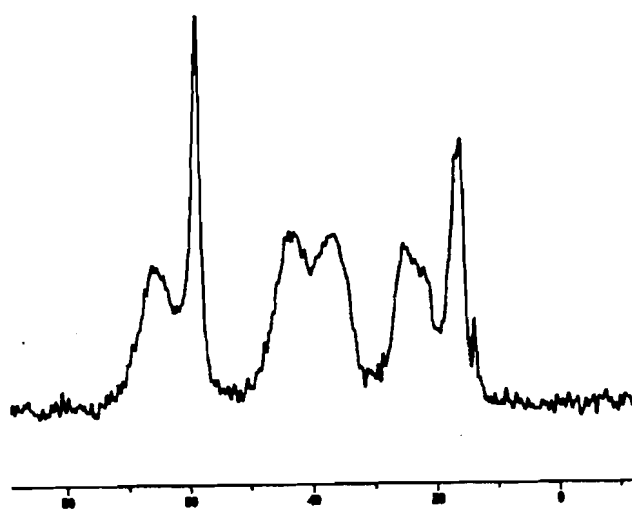


Equation 9 : Préparation des cogels hybrides **4d** et **4e**



RMN CP MAS ^{13}C

66 58 43 36 25 18



RMN CP MAS ^{29}Si

-68,8 -102 -109,5

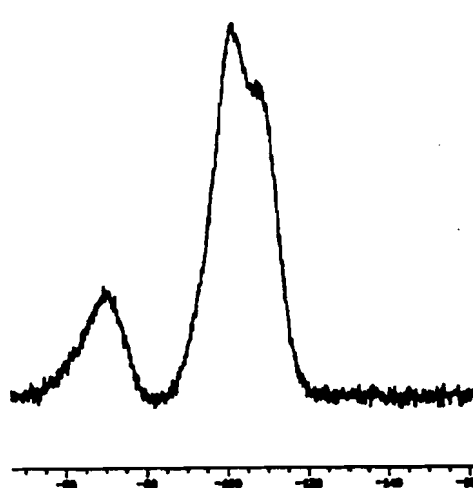


Figure 4 : Spectres IRTF, RMN CP MAS ^{29}Si et ^{13}C du Solide 4d

I-4 Caractérisation du produit issu de la réaction de coupure

Afin de caractériser la nature des produits formés à l'issue de la coupure Si-C, nous avons essayé d'éliminer et d'isoler le résidu organique. Le gel **4a** a été traité sous vide à 150 °C et les produits volatils condensés dans un piège à -100 °C. Les analyses en RMN ^1H et en RMN ^{13}C (cf partie expérimentale) des produits volatils montrent la présence de N,N,N',N'-tétraméthyl-1,2-cyclohexanediamine (figure 5) [5, 6].

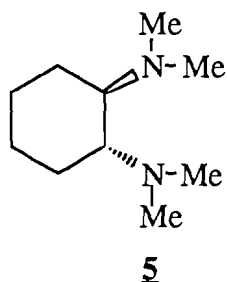
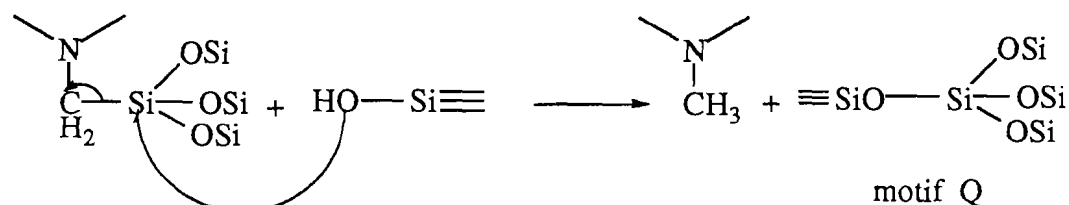


Figure 5 : N,N,N',N'-tétraméthyl-1,2-cyclohexanediamine, **5**

Le solide résiduel a également été analysé. Deux bandes larges sont observées en IRTF à 1096 et à 3472 cm^{-1} . Ces dernières sont caractéristiques de la silice possédant des groupements hydroxyles résiduels (Si-OH). Nous notons également l'absence de vibration $\nu_{\text{C-H}}$, montrant ainsi l'absence de la partie organique.

En RMN ^{29}Si trois signaux résonant à -92,6 ; -102,3 et -110,6 ppm correspondent respectivement aux sous-structures Q²: (OSi)₂Si(OR)₂ ou R = H, Q³: (SiO)₃Si(OR) ou R = H et Q⁴: Si(OSi)₄. La présence unique des signaux correspondant au motif Q, confirme la coupure totale de la liaison Si-C.

Ceci est également confirmé par l'analyse élémentaire qui montre une très faible teneur en éléments C et N par rapport au Si. Ces résultats montrent l'élimination totale de la partie organique et la formation de silice. La coupure Si-C doit être accompagnée d'une condensation et de la formation de ponts siloxanes conduisant uniquement aux motifs Q (équation 10).



Equation 10

Il est à noter que cette coupure Si-C n'a été observée qu'en présence de H₂O.

Le précurseur **4** est stable en présence de solvant EtOH sec. La RMN ¹³C n'est pas modifiée après deux jours, nous notons l'absence de signal à 40 ppm correspondant aux carbones des deux groupements méthyles liés à l'atome d'azote (CH₃-N-CH₃) dans **5**. Par contre, en présence de H₂O et après une heure, ce signal à 40 ppm apparaît montrant la formation de **5**.

La réaction de coupure pourrait être due à la formation initiale de silanol (Si-OH) **6** par hydrolyse du précurseur **4**. L'acidité du silanol conduirait à un sel d'ammonium quaternaire **7**. Puis l'attaque du nucléophile (SiO⁻) sur le silicium conduirait à la coupure de la liaison Si-C et à la formation de l'ylure d'ammonium **8** et l'isomérisation rapide de ce dernier à une diméthylamine **5** (schéma 1).

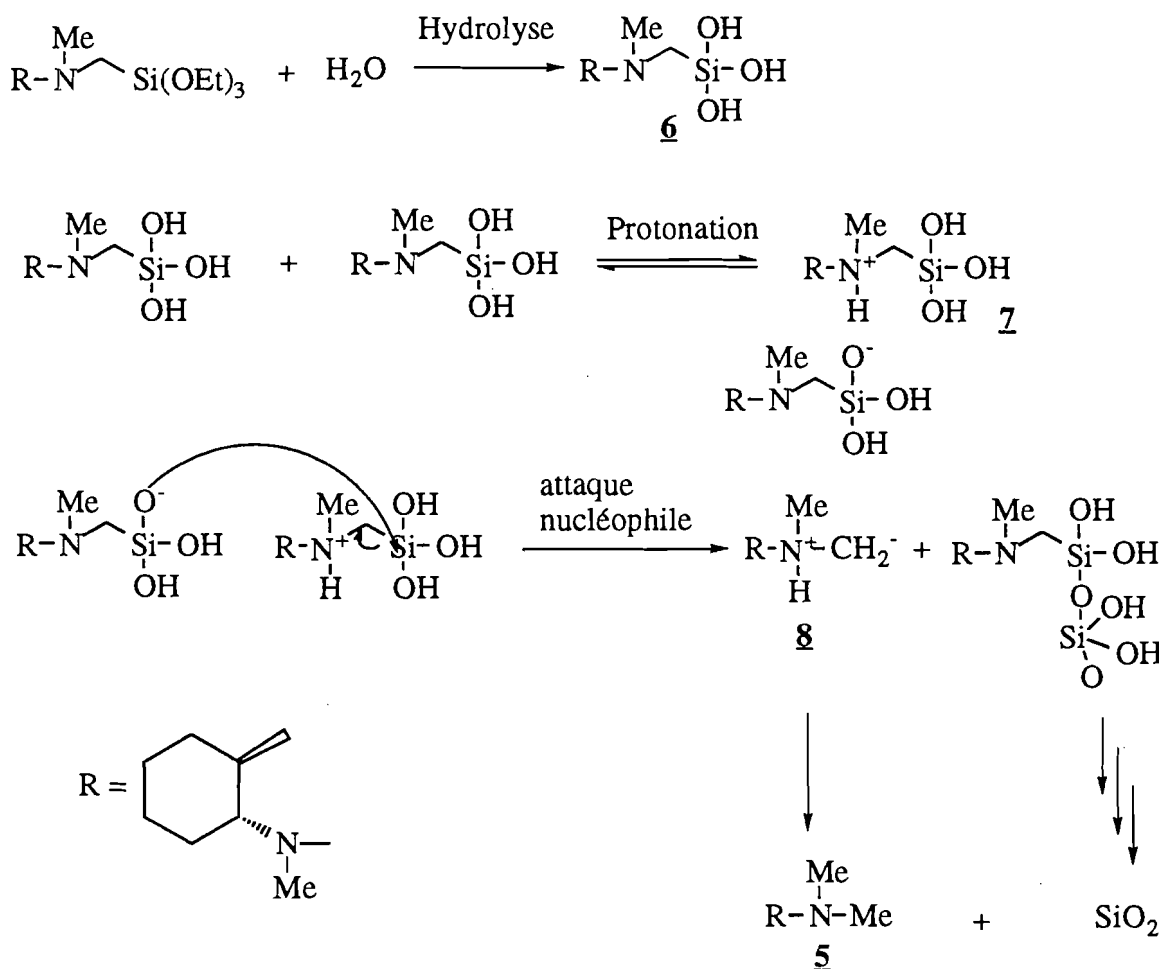


Schéma 1 : Mécanisme de la réaction de coupure de la liaison Si-C lors de l'hydrolyse

Une coupure analogue de la liaison Si-C d'un dérivé phosphoré ($\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-SiMe}_3$) a été mise en évidence en présence de solvant protique (MeOH, H₂O) [7, 8]. Une explication à cette coupure serait la suivante :

- Protonation de l'atome de phosphore par le MeOH pour conduire au phosphonium **9** (schéma 2). Cette étape de protonation a été suggérée du fait que le méthylate de sodium (MeONa) seul ne suffit pas pour qu'il y ait coupure.

- Attaque du nucléophile (MeO⁻) sur l'atome de silicium qui conduirait à la coupure de la liaison Si-C et à la formation d'un ylure de phosphonium **10** (schéma 2). L'isomérisation rapide de ce dernier a conduit au composé méthyldiphénylphosphine **11**.

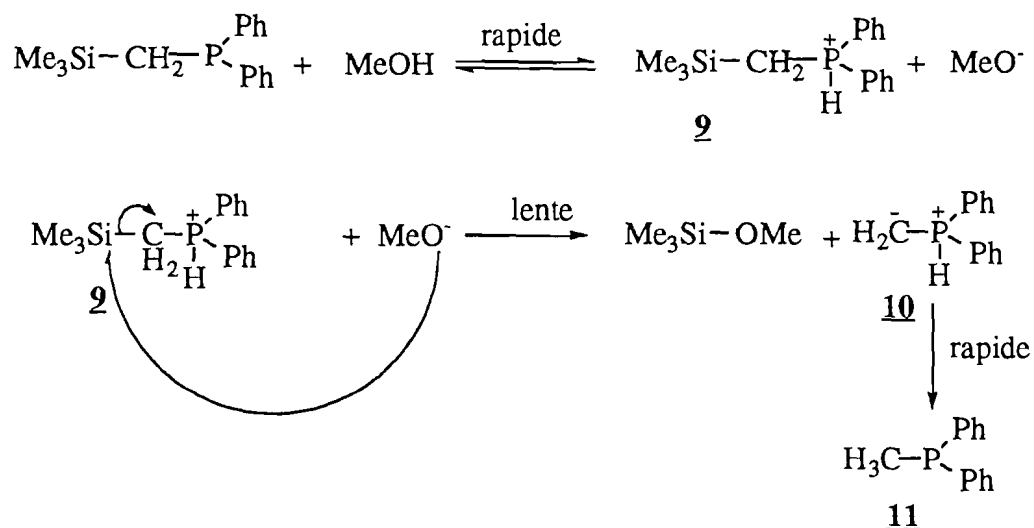
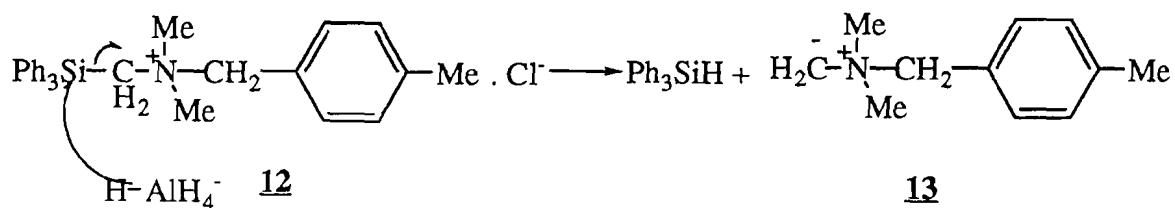


Schéma 2 : Mécanisme de coupure Si-C dans le cas de l'analogie phosphoré

Une coupure nucléophile de la liaison Si-C a été observée par Sato et coll. avec un ammonium quaternaire **12** [9, 10, 11].

L'attaque nucléophile de l'hydrure (H⁻) sur l'atome de silicium libre le triphénylsilane et un ylure d'ammonium **13** (équation 11).



Equation 11 : Mécanisme de coupure Si-C proposé par Sato et coll.

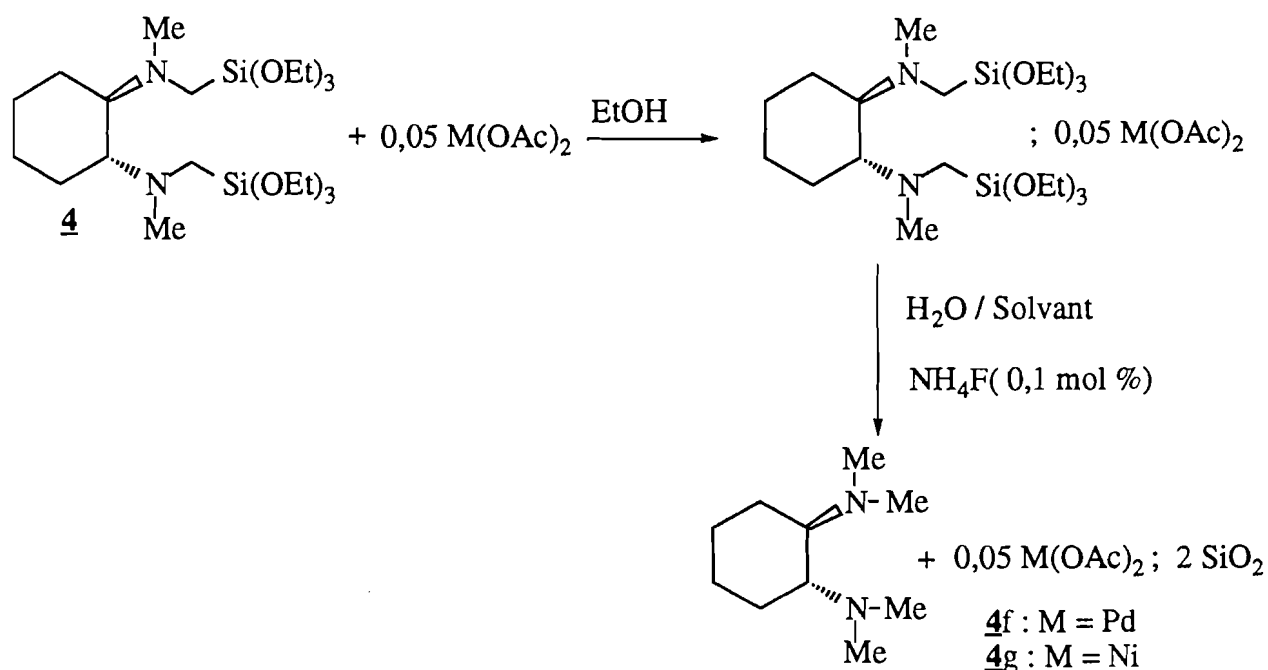
I-5 Essai de préparation de silices contenant des particules métalliques dispersées

La coupure Si-C n'a pas permis de préparer un gel hybride. Nous avons voulu voir si on pouvait cependant utiliser la diamine* pour introduire des métaux sous forme de complexes à l'intérieur de gel de silice. Ces hybrides contenant des complexes organométalliques constituent des précurseurs intéressants pour préparer les nanoparticules métalliques dans une matrice de silice [12, 13, 14]. Dans le cas présent, l'élimination facile du ligand par hydrolyse pourrait offrir une voie douce pour engendrer des particules métalliques en évitant l'élimination par oxydation de la partie organique.

* Nota : l'utilisation d'une diamine chirale n'est pas nécessaire ici mais il était simple de tester cette possibilité avec les précurseurs dont nous disposions.

I-5-1 Préparation et caractérisation des silices contenant les complexes de Ni et de Pd

La préparation des gels contenant des sels métalliques complexés a été effectuée en utilisant 5 mol % de l'acétate de Palladium ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) et de nickel ($\text{Ni}(\text{OAc})_2$). Le sel métallique est mis en solution avec le ligand **4** dans l'éthanol. L'hydrolyse et polycondensation du mélange réactionnel est faite en présence de 0,1% de NH_4F (équation 12).



Equation 12 : Préparation de silice contenant les sels métallique **4f** et **4g**

Nous observons un phénomène analogue à celui observé précédemment en l'absence de métaux : formation rapide d'un premier gel, retour à la solution et à nouveau gélification. Les premiers gels sont formés en quelques minutes, les solides résultants sont traités comme précédemment : "vieillissement" d'une semaine, broyage, lavage à l'éther et séchage.

Gel hybride	M(OAc) ₂	[précurseur] (mol.l ⁻¹)	Solvant	Temps de gélification (jours)	Surface spécifique (m ² /g)
4f	Pd(OAc) ₂	0,3	EtOH	23	55
4g	Ni(OAc) ₂	0,3	EtOH	20	53

Tableau 3 : Temps de gélification et surface spécifique des solides **4f** et **4g**

Les analyses des xérogels sont similaires pour les différents solides hybrides. Nous présentons à titre d'exemple les spectres RMN ²⁹Si, RMN ¹³C et IRTF enregistrés pour le gel **4f** (figure 6).

Les bandes observées en IRTF d'une part à 3451 cm⁻¹ indiquent l'existence de groupement hydroxyles et d'autre part à 2811, 2878 et 2949 cm⁻¹ sont significatives de la présence de motif organique. Les signaux observés en RMN ¹³C à 58 et à 18 ppm correspondent aux groupements éthoxyles résiduels. D'autres signaux sont également observés dans les domaines de 16-24 ppm; 36-39 ppm; 63-65 ppm correspondant au motif organique. Le signal à 43 ppm semble attribuable au N,N,N',N'-tétraméthyl-1,2-cyclohexanediamine issue de la réaction de coupure Si-C. Cette coupure de la liaison Si-C est confirmée en RMN ²⁹Si par la présence des signaux à -101 et -109 ppm qui correspondent respectivement aux sous-structures de types Q³ et Q⁴ : (SiO₄). Les analyses élémentaires des matériaux montrent dans tous les cas une faible teneur en élément C, H, et N par rapport au Si, en accord avec une perte partielle du motif organique. Toutefois les analyses élémentaires montrent que la quantité du métal incorporé dans les matériaux est proche de celle attendue. Ceci a également été confirmé par le dosage effectué au MEB par la méthode de fluorescence X (tableau 4).

	Pd/Si		Ni/Si	
	AE	MEB	AE	MEB
Valeur attendue	0,025	0,025	0,025	0,025
Valeur expérimentale	0,025	0,025	0,020	0,022

Tableau 4 : Analyses élémentaires et MEB (dosage métal / Si) des solides **4f**, **4g**

Il apparaît que malgré la labilité du ligand diamine, les sels de Pd et de Ni restent au sein du réseau de silice. La coordination avec les atomes d'oxygène du réseau silicate ou les OH résiduels semblent apporter une interaction suffisante pour maintenir le métal dans le réseau silicate

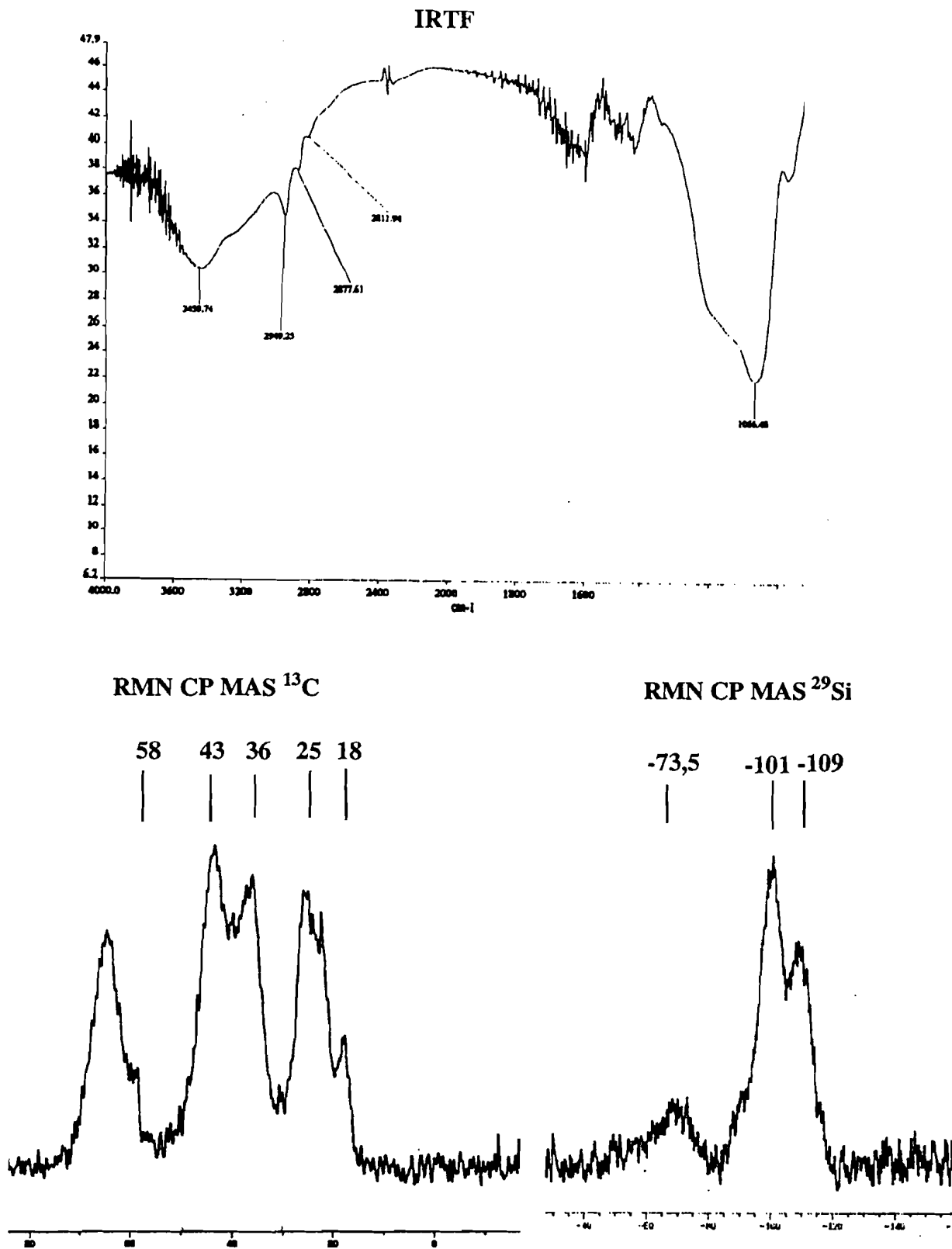


Figure 6 : Spectres IRTF, RMN CP MAS ^{29}Si et ^{13}C du solide 4f

Afin de préciser cette interaction nous avons effectué les analyses UV-visible des solides contenant les métaux et comparé le spectre observé à celui enregistré en solution dans l'éthanol en présence ou non du ligand diamine correspondant (tableau 5).

	λ_{max} (nm)	couleur
$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$	399; 675; 740	Orange
4 / $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$	400; 675; 740	Orange
Solide 4f	400; 670; 752	Orange
$\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$	394; 671	Verte
4 / $\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$	393; 675	Verte
Solide 4g	389; 665	Verte
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$	380; 670	Verte

Tableau 5 : Valeurs des maxima d'absorption dans chacun des cas

Nous avons observé que les maxima d'absorptions en solution des complexes métalliques sans le ligand **4** sont proches de ceux observés en solution en présence du ligand et également de ceux observés dans le solide. A titre d'exemple nous présentons le spectre électronique de l'acétate de nickel et celui du solide correspondant **4g** (figure7).

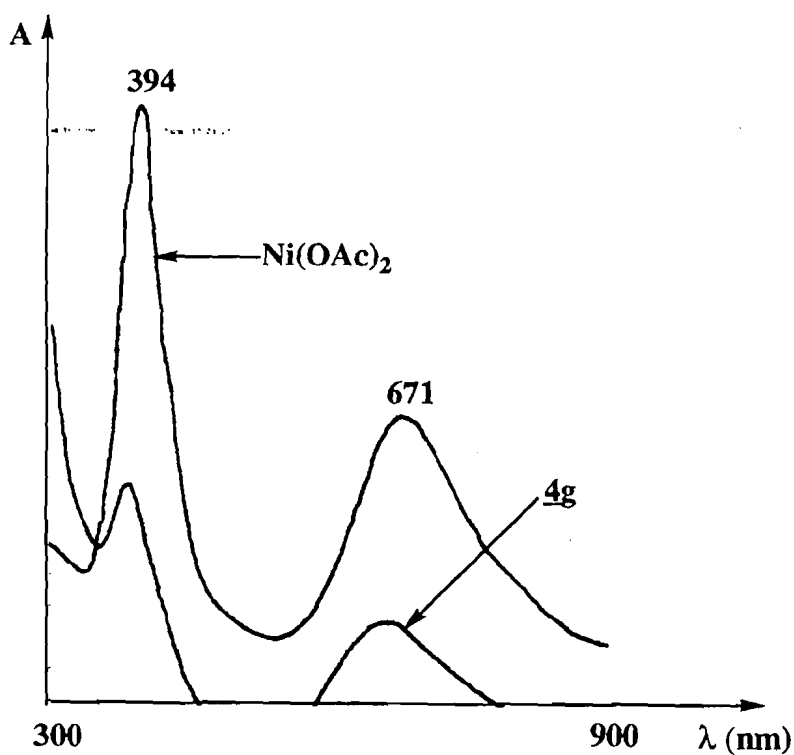


Figure 7 : Spectres électroniques du complexe $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ et du solide **4g**

Afin de connaître l'environnement autour du métal dans le solide, nous avons comparé l'UV-visible du solide **4g** à celle du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ décrit dans la littérature [15, 16, 17], dans lequel le nickel est environné par 6 atomes d'oxygène (tableau 5 et figure 8).

La similarité des spectres d'absorption en UV-visible du solide **4g** et du complexe de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ semble indiquer que dans le solide le nickel est environné par 6 atomes d'oxygène. Le ligand diamine ne semble pas jouer de rôle.

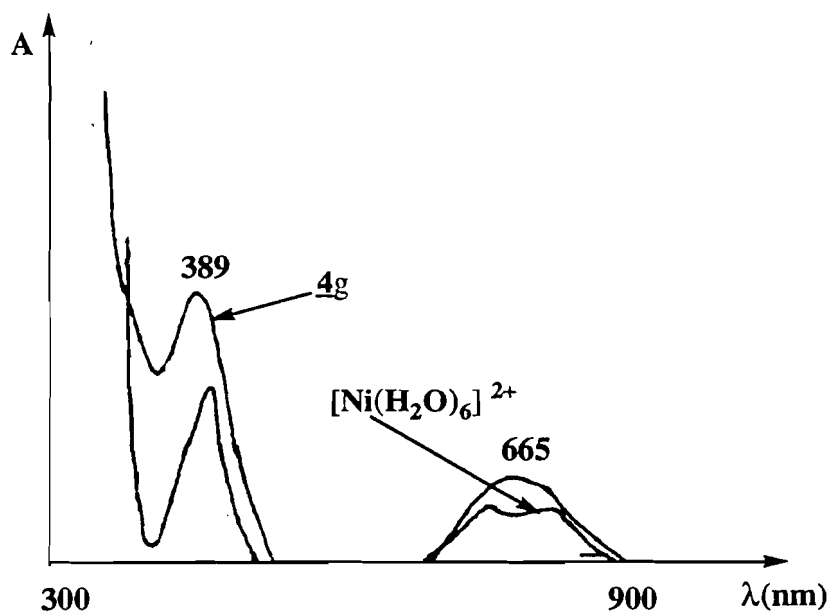
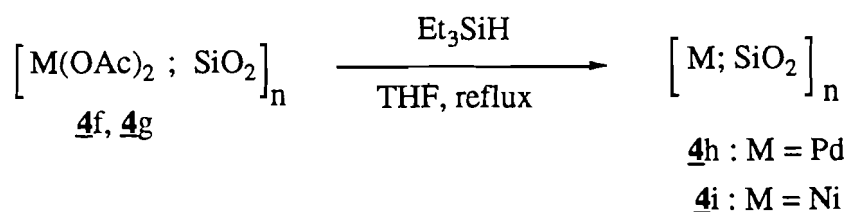


Figure 8 : Spectres UV-visible du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et du solide **4g**

1-5-2 Formation de particules métalliques dans le solide : (Pd/SiO₂; Ni/SiO₂)

Les hydrogénosilanes sont capables de réduire des sels métalliques en solution pour conduire à des particules colloïdales de métal. Ces derniers constituent notamment des catalyseurs d'hydrogénation [18].

Nous avons donc examiné la possible réduction des sels métalliques dans le solide par l'action du triéthylsilane. Le solide en suspension dans le THF au reflux prend une couleur gris foncé (équation 13).



Equation 13 : Préparation de silice contenant des particules métalliques **4h** et **4i**

Les composites résultants (après filtration et séchage sous vide à 60 °C) ont été analysés.

Nous présentons l'analyse élémentaire et la microscopie électronique par transmission (MET) des deux composites **4h** et **4i**

Les valeurs observées dans le cas du métal sont proches de celles attendues, ce qui démontre qu'il n'y a pas eu de perte de métal lors de la réaction de réduction (tableau 6).

	Ni/Si	Pd/Si
Valeur attendue	0,025	0,025
Valeur expérimentale	0,020	0,022

Tableau 6 Analyses élémentaire des silices **4h** et **4i**

Les figures 9 et 10 présentent respectivement la diffraction électronique et l'image des solides **4h** et **4i** effectuées à la microscopie électronique par transmission (MET).

Dans tous les cas, nous avons observé des anneaux de diffraction électronique (figure 9). La silice étant amorphe ces anneaux de diffractions sont dûs à la présence du métal contenu dans la silice et indiquent que les particules métalliques sont sous forme de cristallite dans le solide amorphe. La réduction du Pd^{II} en Pd⁰ et du Ni^{II} en Ni⁰ a été réalisée, cependant il est difficile de dire par cette méthode d'analyse si tout le complexe métallique a été réduit.

La figure 10 montre une image dans laquelle les particules métalliques sont séparées les unes des autres. Dans les deux cas, la taille des particules est uniforme, pour le Pd le diamètre est compris entre 15 et 20 nm alors que dans le cas du Ni, le diamètre est compris entre 5 et 10 nm. Ces résultats montrent que nous avons préparé des matériaux contenant des particules métalliques de tailles nanométriques et uniformes.

Schubert a également montré qu'il était possible d'obtenir des particules métalliques de tailles nanométriques, dispersées de manière homogène dans la silice [13]. La taille des particules varient en fonction du métal. Dans son cas, le Pd a un diamètre compris entre 2 et 4 nm alors que le Ni a un diamètre compris entre 2 et 6 nm. Ces valeurs sont différentes de celles observées dans notre cas, où le Pd a un diamètre compris entre 15 et 20 nm et le Ni a un diamètre compris entre 5 et 10 nm). Ceci peut être dû aux conditions opératoires et à l'environnement autour du métal. En effet, dans le cas de Schubert, il y a tout d'abord formation de complexes de Pd et de Ni. L'hydrolyse de ces derniers a conduit à l'obtention de solide contenant le complexe métallique. Enfin, les particules métalliques sont obtenues après calcination (élimination de la partie organique) et réduction par du H₂ de l'oxyde métallique alors que dans notre cas elles sont obtenues de manière douce après élimination chimique de la partie organique et réduction par du triéthylsilane. Il est à noter dans notre cas, que l'interaction entre le ligand diamine et le métal étant faible, nous ne formons pas de complexe stable. Néanmoins cette méthode de coupure par hydrolyse semble être une voie douce d'obtention de tels matériaux.

4h (Pd/SiO₂)

4i (Ni/SiO₂)

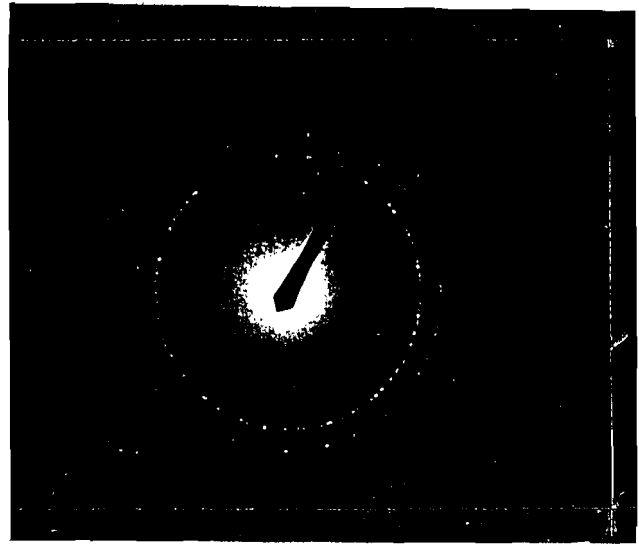
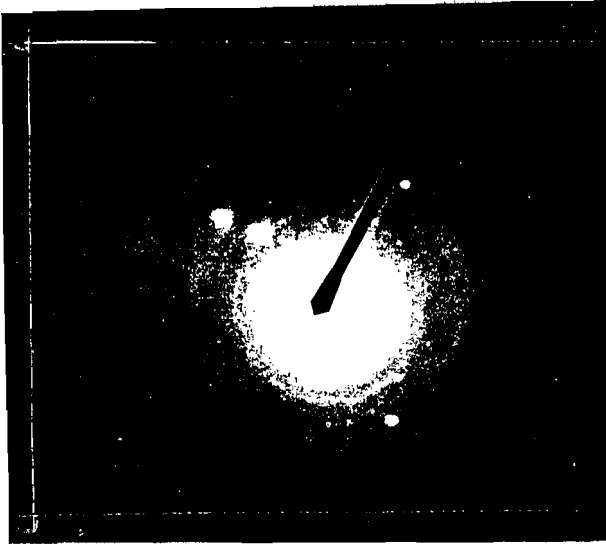


Figure 9 : Microphotographies (MET : diffraction électronique) des solides 4h (Pd/SiO₂) et 4i (Ni/SiO₂)

4h (Pd/SiO₂)

4i (Ni/SiO₂)

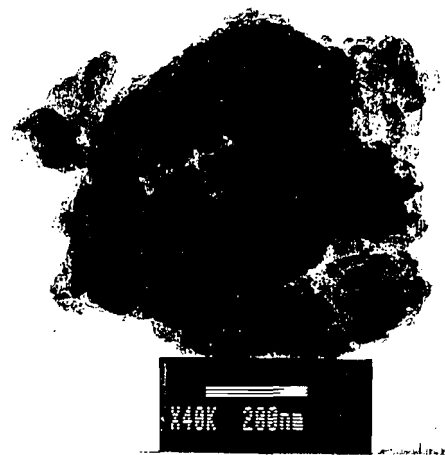
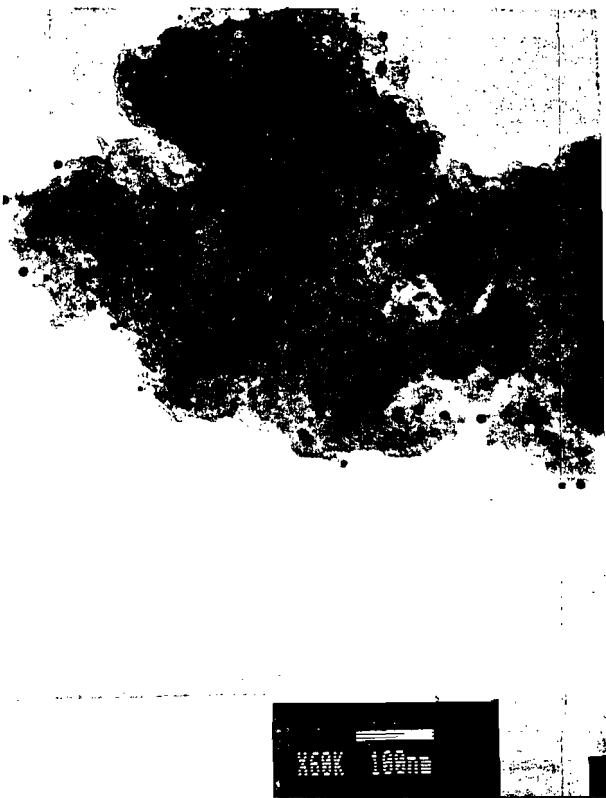


Figure 10 : Microphotographies (MET) des solides 4h (Pd/SiO₂) et 4i (Ni/SiO₂)

I-6 Coupure Si-C d'aminométhylsilane, application à la préparation de dérivés d'amines N-méthylés

La coupure de la liaison Si-C se produisant lors de l'hydrolyse du précurseur **4** a permis d'obtenir la N,N,N',N'-tétraméthylcyclohexanediamine et de la silice. Au vu de ce résultat, il nous a semblé intéressant d'examiner la généralité de cette réaction.

Nous étudierons l'influence des substituants sur l'atome de silicium et le rôle de l'amine et nous examinerons l'intérêt de cette méthode pour effectuer la mono-méthylation d'amines primaires.

I-6-1 Etude de l'hydrolyse d'aminométhylsilane

I-6-1-1 Influence du nombre de groupements alcoyles du silicium

Nous avons examiné l'influence du nombre de groupements alcoyles du silicium sur la vitesse de coupure de la liaison Si-C. Nous avons préparé deux dérivés du diamino-cyclohexane possédant des groupements siliciés différents **14** et **15** et comparés leur réactivité à celle du dérivé **4**.

Les composés **14** et **15** ont été synthétisés en utilisant la même méthode de synthèse que celle employée pour préparer le dérivé **4** (tableau 7).

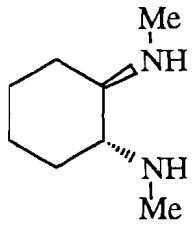
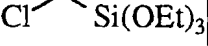
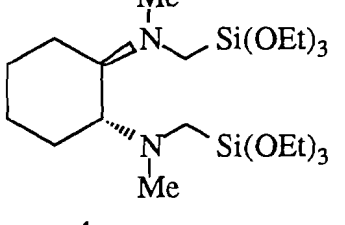
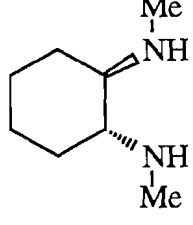
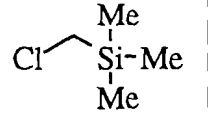
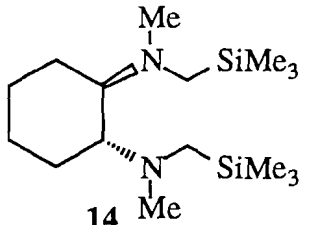
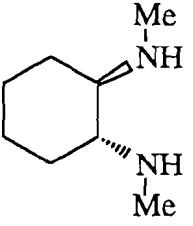
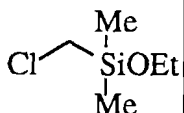
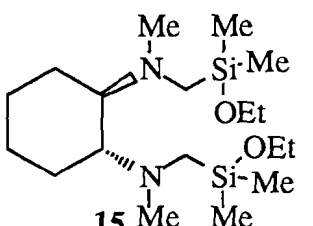
Réactifs		Produits isolés	Rendement (%)
		 4	68
		 14	76
		 15	75

Tableau 7 : Synthèse des composés bis-silylés **4**, **14**, et **15**

La réaction d'hydrolyse a été effectuée à température ambiante en présence de trois équivalents de H₂O et en solvant EtOH. L'avancement de la réaction est suivie à la RMN ¹H (figure 11).

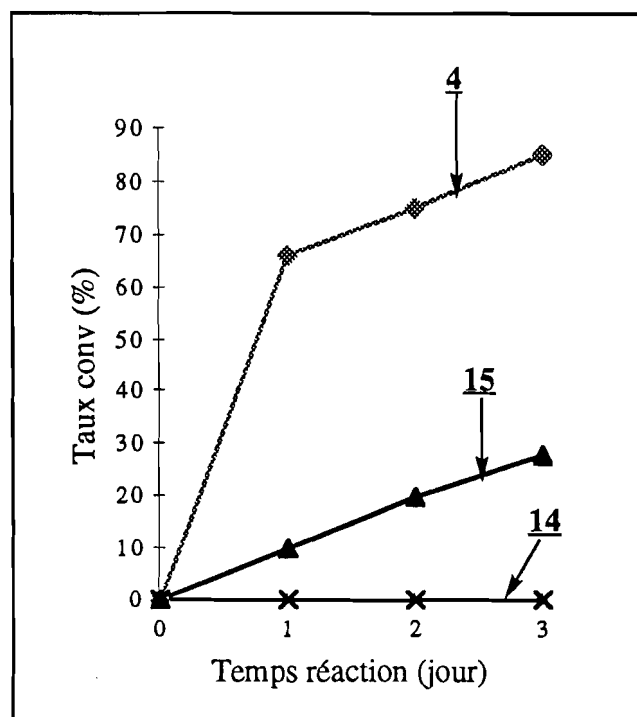


Figure 11 : Influence des substituants du Si sur la vitesse de coupure de la liaison Si-C

La réaction de coupure est inexistante lorsque les groupements autour du silicium sont uniquement des méthyles **14**. Par contre lorsque un groupement méthyle est remplacé par un groupement éthoxyle **15**, on observe un taux de conversion de 28% au bout de 3 jours. Cette réaction de coupure est très rapide lorsque les trois groupements méthyles sont remplacés par des groupements éthoxyles **4**, le taux de conversion est de 85 % au bout de trois jours.

Toutefois la coupure a lieu dans le cas du dérivé méthylé **14**, lorsque le mélange réactionnel est chauffé à une température de 120 °C, le taux de conversion est cependant faible, 10 % au bout de deux jours.

Ces résultats montrent que le nombre de groupements éthoxyles du silicium a une influence sur la cinétique de la réaction de coupure; la vitesse de la réaction augmente avec l'électrophilie de l'atome de silicium.

1-6-1-2 Influence de l'amine

Nous avons également examiné l'influence de la structure de l'amine (mono et diamine) sur la cinétique de la coupure. La préparation des composés mono aminé mono-trialcoxysilylé, **16** et **17**, a été effectuée en utilisant la même méthode de synthèse que celle employée pour préparer le dérivé **4** (tableau 8).

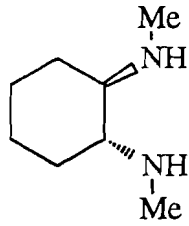
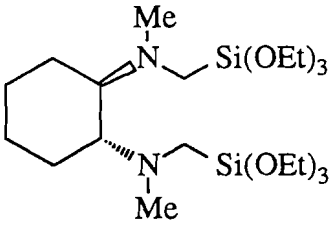
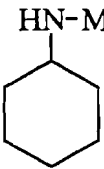
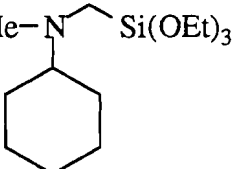
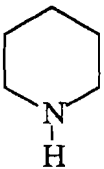
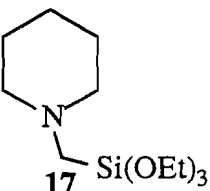
Réactifs		Produits isolés	Rendement (%)
	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$	 4	68
	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$	 16	94
	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$	 17	90

Tableau 8: Synthèse des composés **4**, **16**, et **17**

La réaction d'hydrolyse a été effectuée à température ambiante en présence de trois équivalents de H_2O et en solvant EtOH . L'avancement de la réaction est suivie à la RMN ^1H (figure 12).

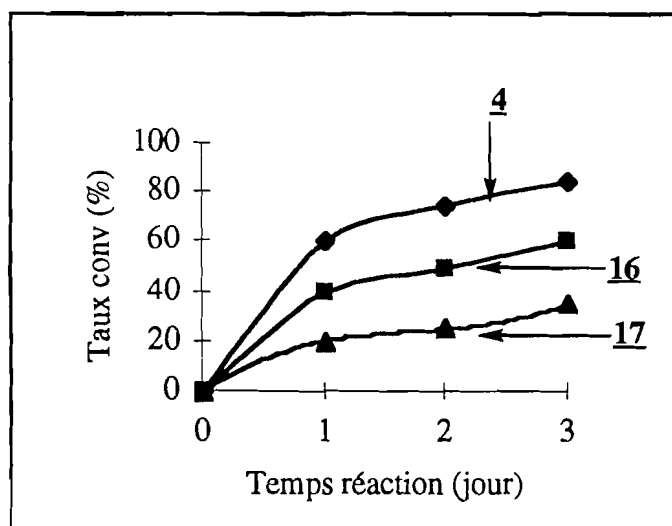


Figure 12 : influence de l'amine sur la vitesse de réaction de coupure de la liaison Si-C

La vitesse de la réaction de coupure (figure 12) est plus rapide dans le cas du dérivé **4** que dans le cas des composés mono-silylés **16** et **17**. La basicité plus grande du dérivé **4** par rapport aux composés **16** et **17** pourrait être responsable de cette réactivité plus élevée.

Le mécanisme de coupure Si-C engendrant la formation d'une amine N-méthylée, précédemment démontré est en accord avec ces observations. L'attaque nucléophile sur l'atome de silicium conduisant à la coupure de la liaison Si-C sera d'autant plus rapide que l'atome de silicium présentera un caractère plus électrophile (schéma 3).

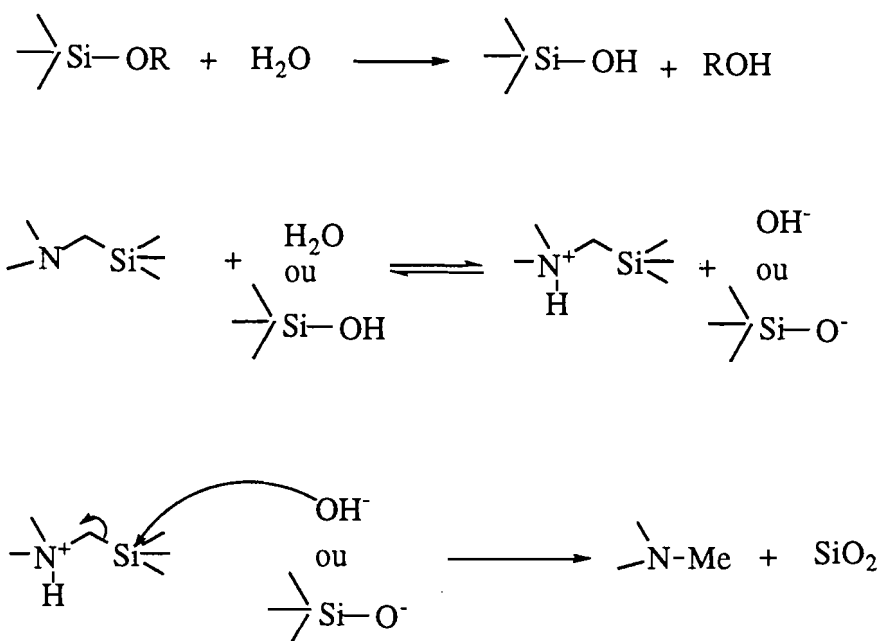


Schéma 3

I-7 Application de la réaction de coupure de la liaison Si-C : mono-méthylation d'amine primaire

Cette réaction de coupure pourrait présenter un intérêt en synthèse. Elle pourrait permettre la mono-méthylation sélective d'amines primaires en utilisant le chlorométhyltriéthoxysilane (réactif facile d'accès), en outre le sous-produit obtenu lors de l'hydrolyse est la silice, cette dernière étant facilement éliminée par filtration. De ce fait nous avons donc évalué cette méthode pour effectuer la mono-méthylation d'amines primaires [19, 20, 21].

I-7-1 Préparation de divers produits mono-aminés

Nous avons préparé par cette méthode la N-méthylcyclohexyldiamine **19**, la N-méthylbenzylamine **21** et la N-méthylaniline **23** avec des rendements globaux respectifs de

64%, 60% et de 50% (schéma 4). La synthèse de ces amines mono-méthylées a été effectuée en deux étapes : d'abord par la préparation des composés mono-silylés correspondants, isolés avec des rendements allant de 65 à 80 %. Puis l'hydrolyse des composés mono-silylés a permis d'obtenir les amines mono-méthylées correspondantes (shéma 4).

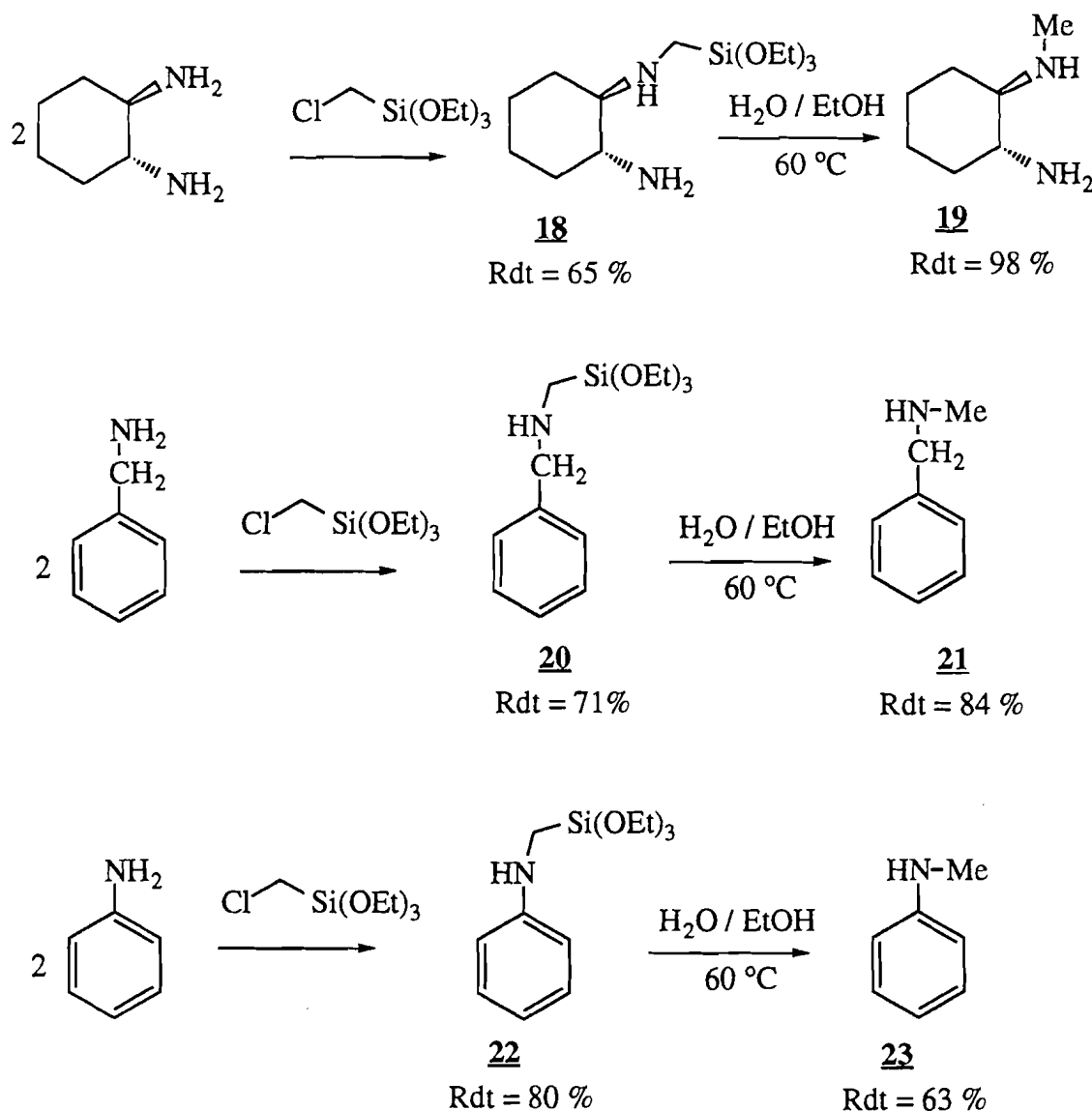
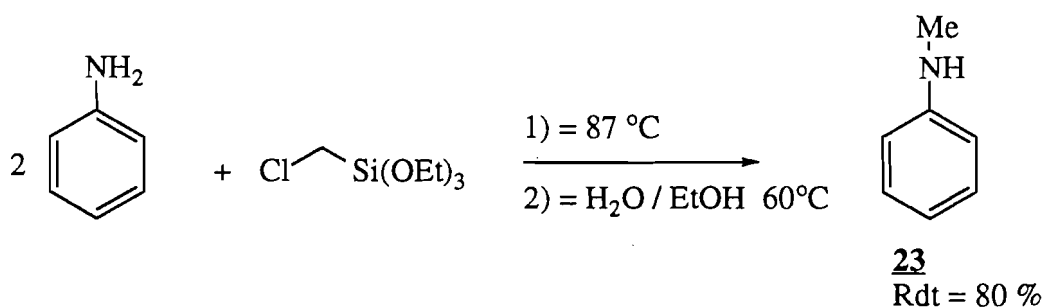


Schéma 4 : Synthèse des composés mono-méthylés **19**, **21**, **23**, en deux étapes

La réaction de N-méthylation en une seule étape a été effectuée. La préparation de la N-méthyl-aniline **23** sans isoler le composé mono-silylé intermédiaire permet d'isoler l'amine mono-méthylée avec un rendement de 80 %. Toutefois il est nécessaire d'éliminer le sel avant d'effectuer l'hydrolyse (équation 14).



Equation 14 : Mono-méthylation de l'aniline en une étape

Cette préparation en une seule étape présente un avantage car elle permet d'améliorer le rendement de la réaction. En effet le rendement initial qui était de 50 % dans le cas de la réaction en deux étapes, a été optimisé à 80 %. Le fait de ne pas isoler le précurseur mono-silylé correspondant a sans doute permis d'augmenter le rendement. Il est donc possible par cette méthode de préparer sélectivement des dérivés mono-aminés avec de meilleurs rendements.

Par la suite nous avons étendu cette mono-méthylation d'amine primaire aux acides aminés, afin de préparer des acides aminés N-méthylés.

I-7-2 Préparation d'un acide aminé N-méthylé

La N-méthylation des acides aminés est généralement réalisée à partir d'une amine N-protégée [22, 23]. Cette méthode s'effectue en trois étapes qui sont les suivantes : la protection, la méthylation, la déprotection.

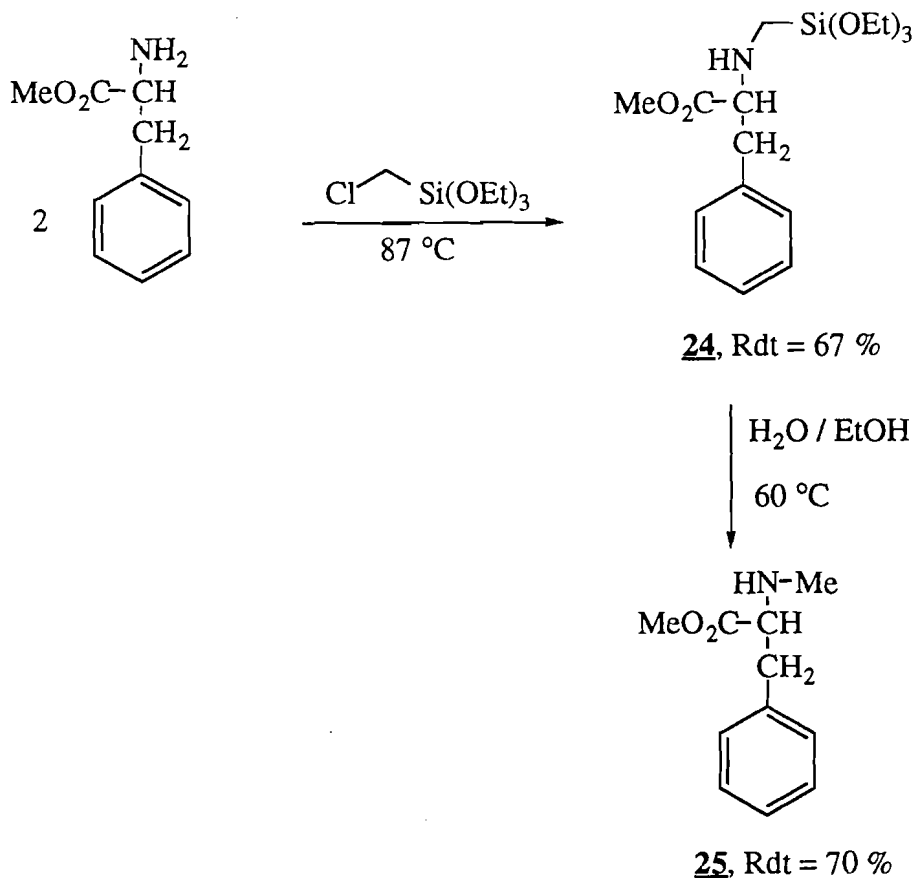
L'utilisation d'un réactif alkylant encombré tel que le chlorométhyltriéthoxysilane pourrait ici permettre une mono-méthylation sélective.

Ainsi nous avons essayé de préparer le dérivé mono-méthylé de la PheAla-OMe.

I-7-2-1 Préparation de la Me-NPheAla-OMe

- En deux étapes

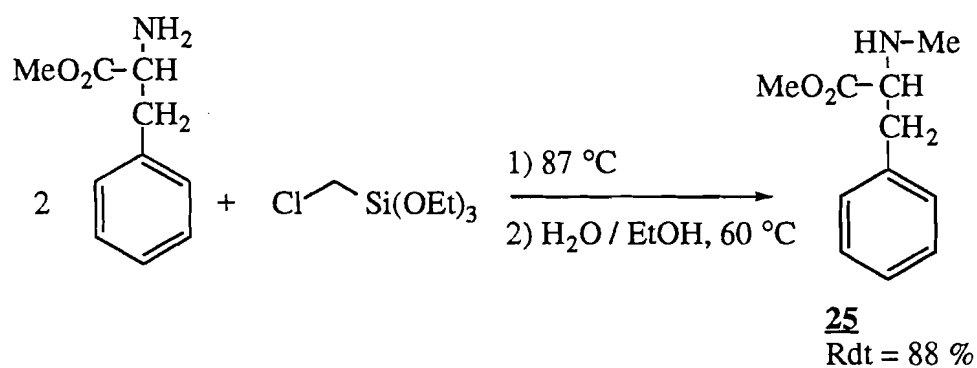
Le composé silylé 24 isolé avec un rendement de 67 % a également été hydrolysé pour conduire au produit N-méthylé correspondant avec un rendement de 70 % (équation 15).



Equation 15 : Synthèse en deux étapes du composé **25**

- Optimisation de la réaction : préparation en une seule étape

Nous avons également effectué la préparation du produit N-méthylé **25** sans essayer d'isoler le composé mono-silylé **24**. Cette préparation s'est faite par l'hydrolyse à 60 °C du brut réactionnel obtenu après séparation des sels. Le produit N-méthylé ainsi obtenu a été isolé avec un rendement de 88 % (équation 16).



Equation 16 : Synthèse en une étape du composé **25**

Le composé **25** a été obtenu en deux étapes avec un rendement global de 47 %, puis a été optimisé à 88 %. Ceci montre qu'il est possible par notre méthode élaborée au laboratoire de préparer des acides aminés mono-méthylés avec des rendements élevés.

CONCLUSION

L'hydrolyse-polycondensation sol-gel effectuée sur le précurseur aminométhyl bis-silylé ne permet pas de préparer des gels hybrides mais conduit à de la silice.

Nous avons montré que la formation de cette silice est due à la coupure de la liaison Si-C lors de l'hydrolyse du précurseur bis-silylé. Le produit organique issu de cette coupure a été isolé et caractérisé.

Malgré, la coupure de la liaison Si-C la préparation de matériaux contenant des particules métalliques de tailles uniformes a pu être réalisée. Tout d'abord, l'hydrolyse du mélange formé à partir du précurseur bis-silylé **4** et du sel métallique, a conduit au matériau contenant le sel métallique. Ensuite la réduction du métal contenu dans le solide a conduit à un composite dans lequel les particules métalliques sont de tailles nanométriques et uniformes.

Cette coupure a également été valorisée afin d'obtenir par voie douce, des amines N-méthylées par hydrolyse des aminométhylsilanes synthétisés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Noll J.E., Spieir J.L, Dauber B.F.; J. Am. Chem. Soc.; 1951, **73**, 3867.
- [2] Larrow J.F., Jacobsen E.N.; J. Org. Chem.; 1994, **59**, 1939.
- [3] Fiorini M., Giongo G.M.; J. Mol. Catal. ; 1979, **5**, 303.
- [4] Kintzinger J.P et Marsmann H.; "NMR 17 : Basic Priciples and Progress, Oxygen-17 and Silicon-293; édité par Diehl P., Fluck E. et Kosfeld R., Berlin, 1981.
- [5] Madgzinski L.J. et coll ; Can. J. Chem.; 1978, **56**, 1657.
- [6] Benson S.C., Ping C., Marcelo C., Haiza M, Tokles M.; J. Org. Chem.; 1988, **53**, 5335.
- [7] Eaborn C., Retta N., Smith J.D.; J. Chem. Soc. : Dalton trans; 1983, 905.
- [8] Brost R. D., Bruce G. C., Grundy S. L., Stobart S. R.; Inorg. Chem.; 1993, **32**, 5195.
- [9] Sato Y., Sakakibara H.; J. Org. Chem.; 1979, **166**, 303.
- [10] Sato Y., Yorgi Y., Koto M.; J. Org. Chem.; 1980, **45**, 613.
- [11] Sato Y., Shirai N., Sumiga F.; J. Org. Chem.; 1989, **54**, 836.
- [12] Schubert U., Amberg S.S., Breitscheidel B.; Chem. Mater.; 1989, **1**, 576.
- [13] Schubert U., Boris B., Jan Z.; Chem. Mater.; 1991, **3**, 559.
- [14] Schubert U., Egger C., Rose K.; J. Mol. Catal.; 1989, **55**, 330.
- [15] Lever A.B.P., Inorganic Electronic Spectroscopy, 2è éd., Elsevier / New-York, 1986.
- [16] Figgis B.N., dans Comprehensive Coordination Chemistry, édité par G. Wilkinson, R. D. Gillard, J.A. Mc Cleverty; Pergamon : Oxford (U. K.), 1987, Vol.2, chapitre 6.
- [17] Figgis B. N., Introduction to Ligand Fields, John Wiley : New-York 1956.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'azote et à l'aide d'une rampe à vide. Les réactions ont été réalisées en tube de schlenk, ballon tricol ou en tube scellé. Les réactifs courants utilisés sont commerciaux (ABCR, Aldrich, Fluka, Acros, Lancaster et Prolabo). Les points de fusion ont été mesurés sur appareil Electrothermal (Labover). Les points de fusion et d'ébullition sont non corrigés.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur spectromètre Perkin-Elmer series 1000 FT IR; les spectres RMN ^1H et ^{13}C sur Bruker AC-200; les spectres RMN ^{29}Si en liquide sur Bruker AC-250. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (SiMe_4) pour la RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si avec comme solvant le CDCl_3 .

Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil JEOL JBS-DX 300.

Les surfaces spécifiques sont déterminées par adsorption-désorption d'azote selon la méthode de calcul B.E.T. Les mesures sont réalisées sur appareil micromeritics Gemini 2375.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service central de microanalyse du CNRS de Lyon-Vernaison ou de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

Les analyses des échantillons par fluorescence X ont été réalisées grâce à un microscope électronique à balayage (MEB) de marque CAMBRIDGE instruments-Stéréoscan- 360 équipé d'une sonde EDS-Link AN 10000.

Les analyses en microscopie électronique par transmission (MET) ainsi que les diffractions électroniques ont été effectuées sur un microscope JEOL 200 CX équipé d'un filament émetteur en tungstène.

Un appareil Cary 1E a été utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption électronique dans le visible des complexes en solution. En solide un appareil Perkin-Elmer Lambda 14 équipé d'une sphère intégrante a été utilisé. Le sulfate de barium a été utilisé comme référence.

Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés sur un polarimètre Perkin-Elmer-241.

Préparation du (chlorométhyl)triéthoxysilane

Dans un tricol de 3 L muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée isobare et d'un agitateur mécanique, sont introduits 2 L d'éther sec, 1,15 moles (53,1 g) d'éthanol sec et 1,15 moles (116,6 g) de triéthylamine. A cette solution refroidie à 0 °C, 0,35 mole (65 g) de (chlorométhyl)trichlorosilane dilué dans 100 mL d'éther sec, sont additionnées goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à léger reflux. Les sels de triéthylammonium sont séparés par filtration et lavés à l'éther. Le filtrat est ensuite concentré, le résidu est repris au pentane sec, puis filtré afin d'éliminer totalement les sels. Après évaporation du pentane, le produit est isolé par distillation sous vide. Le chlorométhyltriéthoxysilane (62,4 g) est obtenu avec un rendement de 84 %.

$E_{b20} = 86 \text{ °C}$

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,3 (CH_3 , 9 H, t); 2,66 (CH_2 , 2 H, s); 3,8 (CH_2O , 6 H, q).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 13,5 (CH_3 , q); 24,0 (CH_2 , t); 59,6 (CH_2O , t).

Préparation du N,N'-diméthyl-(1R, 2R)-(-)-trans-1,2-cyclohexanediamine 2

1- Dédoublément du mélange cis/trans-1,2-cyclohexanediamine : préparation du sel monotartrate optiquement actif

Dans un tricol de 1 L muni d'un agitateur mécanique et d'une ampoule de coulée isobare, sont introduits 200 mL d'eau distillée et 500 mmol du L-acide tartrique (75 g). Une fois l'acide dissous, 980 mmol du mélange cis/trans-1,2-cyclohexanediamine (111,7 g; 120 mL) sont ajoutés de telle façon que la température n'excède pas 60 °C puis l'acide acétique (50 mL) est additionné de telle sorte que la température n'excède pas 90 °C. Le mélange réactionnel est alors laissé à température ambiante pendant 2 h, puis il est refroidi à 0 °C pendant 2 h. Le sel formé est alors filtré et lavé avec de l'eau distillée (5 °C); puis 5 fois avec du méthanol, jusqu'à obtention d'un solide blanc. Ce dernier est ensuite séché sous vide toute la nuit à 40 °C. Le composé optiquement actif est obtenu avec un rendement de 90 %. Ses caractéristiques physiques sont décrites dans la littérature [2].

2- Préparation du dicarbamate optiquement actif

Dans un tricol de 2 L muni de deux ampoules de coulée isobare et d'un agitateur mécanique, sont introduits 700 mL de toluène et 260 mmoles (68,8 g) de sel monotartrate. A cette suspension refroidie à 0 °C sont additionnés goutte à goutte et simultanément une solution aqueuse de soude (54,8 g de NaOH dans 56 mL d'eau distillée) et 67,6 mmoles (73,6 g) de

chloroformiate d'éthyle. Au cours de l'addition, la température doit être comprise entre 0 et 10 °C. Le mélange est ensuite laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 h. Le précipité formé est filtré et lavé par le dichlorométhane (500 mL). Le filtrat récupéré est ensuite séché sur sulfate de magnésium, filtré puis concentré sous vide. Le solide blanc obtenu est recristallisé dans un mélange dichlorométhane-pentane : (98 : 2). Le dicarbamate (29,4 g) est obtenu sous forme de cristaux blancs avec un rendement de 88 %.

$$[\alpha]_D^{20} = + 45 \text{ (c 0,4, THF)}$$

$$F = 174-175 \text{ }^\circ\text{C}$$

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,17-1,27 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-N}$, 4 H, m); 1,19 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, 6 H, t); 1,84 ($\text{CH}_2\text{-CH-N}$, 4 H, dd); 3,10-3,45 (CH-N , 2 H, m); 4,10 (CH_2O , 4 H, q); 5,00 (NH, 2 H, s).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 14,6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, q); 24,8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH-N}$, t); 32,9 ($\text{CH}_2\text{-CH-N}$, t); 55,4 (CH_2O , t); 60,8 (CH-N , d); 157,0 (CO, s).

3- Réduction du dicarbamate : obtention du *N,N'*-diméthyl-(1*R*, 2*R*)-(-)-trans-1,2-cyclohexanediamine 2

1 L de THF anhydre est introduit dans un tricol de 2 L muni d'une ampoule de coulée isobare, d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique. Ensuite, 720 mmoles d'hydrure d'aluminium lithium (27 g) sont ajoutées à 0 °C, sous agitation et par petites portions. Le mélange réactionnel est agité sous atmosphère inerte d'azote pendant 1 h. A cette suspension, 180 mmoles (45,6 g) de dicarbamate dissous préalablement dans 150 mL de THF anhydre sont additionnées goutte à goutte. Une fois revenu à température ambiante, le mélange réactionnel est chauffé au reflux du THF pendant 36 h. Après être revenu à température ambiante, le mélange réactionnel est refroidi à 0 °C. Ensuite sont additionnés successivement 66 mL d'éthylènediamine, une solution aqueuse de NaOH (24 %, 7,5 g) et 64 mL d'eau. Après filtration sur célite et évaporation du solvant, le liquide légèrement jaune est distillé sous une pression de 18 mmHg. Une huile incolore est alors obtenue (20,5 g) avec un rendement de 80 % ; elle cristallise à température ambiante.

$$\text{Eb}_{18} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$[\alpha]_D^{20} = - 145 \text{ (c 4,47, CHCl}_3\text{)}$$

$$\text{e.e.} = 100 \text{ \%}$$

$$F = 44-46 \text{ }^\circ\text{C}$$

Les analyses RMN ^1H et ^{13}C sont identiques à celles décrites dans la littérature [3].

Préparation des précurseurs mono-silylé et bis-silylé

1- Synthèse du précurseur mono-silylé 3

Dans un tube de verre, sont introduits 56 mmoles (8 g) de **(2)**; 56 mmoles (11,97 g) de (chlorométhyl)triéthoxysilane et 56 mmoles (5,7 g) triéthylamine anhydre. Le tube est ensuite scellé sous vide et placé à l'étuve à 100 °C dans une protection en fer. Après 18 h de réaction, le tube scellé est sorti de l'étuve. Après être revenu à température ambiante, le tube est ouvert. Le résidu obtenu est alors placé dans un bicol de 100 mL, lavé par du pentane sec, puis filtré. Après avoir évaporé le solvant, le liquide obtenu (jaune et visqueux) est distillé et le produit **(3)** (11,5 g) est obtenu avec un rendement de 65 %.

$$Eb_{0,009} = 110^{\circ} \text{C}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -49,6 \text{ (c 6, CHCl}_3\text{)}$$

RMN ^1H (CDCl₃) δ (ppm) : 1,13 (CH₃-CH₂-O, 9 H, t); 1,05-1,8 (CH₂-CH₂-CH-NH, 4 H, m); 1,57-1,76 (CH₂-CH-NH, CH₂-CH-N, 4 H, m); 1,97-2,20 (CH-NH, CH-N, N-CH₂-Si, 4H, m); 2,17 (CH₃-NH, 3 H, s); 2,27 (CH₃-N-, 3 H, s); 2,57-2,62 (NH, 1 H, m); 3,80 (CH₂-O, 6 H, q).

RMN ^{13}C (CDCl₃) δ (ppm) : 18,2 (CH₃-CH₂, q); 20,0 (CH₂-CH₂-CH-NH, t); 24,4 (CH₂-CH₂-CH-NH, t); 25,5 (CH₃-NH, q); 31,4 (CH₂-CH₂-CH-N, t); 34,0 (CH₂-CH-N, t); 36,9 (CH₃-N-CH₂-Si, t); 39,9 (CH₃-N, q); 58,3 (CH₂O, t); 60,6 (CH-NH-CH₃, d); 69,2 (CH-N-CH₂-Si, d).

Analyses élémentaires (C₁₅H₃₉N₂O₃Si)

théoriques : C 56,6 ; H 10,69 ; N 8,80

expérimentales : C 55,84 ; H 11,13 ; N 8,74

2- Synthèse du précurseur bis-silylé 4

2-a- A partir du composé 2

Dans un tube à sceller, sont introduits 42 mmoles de **2** (6 g); 126 mmoles de (chlorométhyl)triéthoxysilane (26,8 g) et 126 mmoles de triéthylamine anhydre(12,7 g). Le tube est ensuite scellé sous vide et placé à l'étuve à 130 °C dans une protection en fer. Après 18 h de réaction, le tube scellé est sorti de l'étuve. Après être revenu à température ambiante, le tube est ouvert. Le résidu obtenu est alors placé dans un bicol de 100 mL, lavé par du pentane sec, puis filtré. Après avoir évaporé le solvant, le liquide obtenu (jaune et visqueux) est distillé et le produit **4** (14 g) est obtenu avec un rendement de 68 %.

$$Eb_{0,009} = 137^{\circ} \text{C}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -15,4 \text{ (c 0,4, CHCl}_3\text{)}$$

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,00-1,12 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-N}$, 4 H, m); 1,16 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$, 18 H, t); 1,61-1,72 ($\text{CH}_2\text{-CH-N}$, 4 H, m); 2,05-2,34 (CH-N , 2 H; $\text{N-CH}_2\text{Si}$, 4 H, m); 2,26 ($\text{CH}_3\text{-N}$, 6 H, s); 3,76 (CH_2O , 12 H, q).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 18,2 (CH_3CH_2 , q); 24,2 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-N}$, t); 25,8 ($\text{CH}_2\text{-CH-N}$, t); 38,8 ($\text{N-CH}_2\text{-Si}$, t); 39,3 ($\text{CH}_3\text{-N}$, q); 58,2 (CH_2O , t); 65,8 (CH-N , d).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) δ (ppm) : - 50,1.

FAB (+) (GT) : 495 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Analyses élémentaires ($\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_2$)

théoriques : C 53,41 ; H 10,18 ; N 5,66

expérimentales : C 53,44 ; H 10,20 ; N 5,68

2-b- A partir du composé 3

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 28 mmoles du mono-silylé (9 g)
- 28 mmoles de chlorométhyltriéthoxysilane (6 g)
- 28 mmoles de triéthylamine anhydre (2,9 g)

Rdt = 75 % soit une masse de 10,5 g

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 15,4$ (c 0,4, CHCl_3)

Mêmes caractéristiques physiques que précédemment

Préparation des gels hybrides (4a, 4b et 4c) et cogels hybrides (4d, 4e)

1- Gel hybride 1 M 4a

Dans un tube de schlenk sont solubilisés 6 mmoles (3 g) du composé bis-silylé (**4**) dans 6 mL d'éthanol sec. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante. Ensuite, 18 mmoles d'eau distillée (3 éq, 0,32 mL) et 0,1% molaire (6 μL) de NH_4F 1M, sont additionnés. Un gel opaque se forme après 20 sec. 24 h après, ce gel disparaît, et il y a obtention d'une solution, puis 3 jours plus tard, il se forme un autre gel stable. Le solide subit ensuite un vieillissement d'une semaine, au cours duquel est observé le phénomène de synérèse. Le gel est alors broyé, la poudre obtenue est lavée à l'éther, filtrée et séchée sous vide pendant 24 h à 60 °C pour conduire à une poudre blanche (0,97 g) correspondant au xérogel (**4a**).

IRTF (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1068$; $\nu_{\text{C-H}} = 2792, 2891, 2943$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3409$.

RMN CP-MAS ^{13}C (δ ppm) : 17,3 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{O}$); 21-26 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 30-40 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-N-CH}_2\text{-}$, $\text{N-CH}_2\text{-Si}$); 43 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{N-CH}_3$); 58,2($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$) , 60-64 ($\underline{\text{C}}\text{H-N(CH}_3)_3$, $\underline{\text{C}}\text{H-N}$).

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -72,7 (T^3); -99,6 (Q^3); -108,7 (Q^4).

Analyses élémentaires ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2$)

théoriques : C 44,1 ; H 7,4 ; N 10,28 ; Si 20,58

expérimentales : C 20,99; H 4,70 ; N 4,88. Si 28,82 Soit $\text{C}_{3,39}\text{H}_{9,12}\text{N}_{0,67}\text{O}_{4,96}\text{Si}_2$

Surface spécifique (B.E.T) = $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

2- Gel hybride 0,5 M 4b

Dans un tube de schlenk sont solubilisés 2 mmoles (1 g) du composé bis-silylé dans 4 mL d'éthanol sec. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante. Ensuite, 6 mmoles d'eau distillée (3 éq, 0,11 mL) et 0,1% molaire (2 μL) de NH_4F (1 M) sont additionnés. Un gel opaque se forme après 2 min. 24 h après, ce gel disparaît, et il y a obtention d'une solution, puis 5 jours plus tard, il se forme un autre gel stable. Le solide subit ensuite un vieillissement d'une semaine, au cours duquel est observé le phénomène de synérèse. Le gel est alors broyé, la poudre obtenue est lavée à l'éther, filtrée et séchée sous vide 24 heures à 60°C pour conduire à une poudre blanche (0,3 g) correspondant au xérogel **4b**.

IRTF (KBr, cm^{-1}) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1093$; $\nu_{\text{C-H}} = 2790, 2862, 2946$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3479$.

RMN CP-MAS ^{13}C (δ ppm) : 17,3 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{O}$); 21-26 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 30-40 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-N-CH}_2\text{-}$, $\text{N-CH}_2\text{-Si}$); 43 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{N-CH}_3$); 58,2($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$) , 60-64 ($\underline{\text{C}}\text{H-N(CH}_3)_3$, $\underline{\text{C}}\text{H-N}$).

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -71 (T^3); -99,6 (Q^3); -108,7 (Q^4).

Analyses élémentaires ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2$)

théoriques : C 44,1 ; H 7,4 ; N 10,28 ; Si 20,58

expérimentales : C 13,44 ; H 2,55 ; N 1,38. Si 30,2 Soit $\text{C}_{2,08}\text{H}_{4,71}\text{N}_{0,20}\text{O}_{6,09}\text{Si}_2$

Surface spécifique (B.E.T) = $55 \text{ m}^2/\text{g}$.

3- Gel hybride 0,3 M 4c

Dans un tube de schlenk sont solubilisés 6 mmoles (3 g) du composé bis-silylé dans 20 mL d'éthanol sec. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante. Ensuite, 18 mmoles d'eau distillée (3 éq, 0,32 mL) et 0,1% (6 μL) molaire de NH_4F (1 M), sont additionnés. Un gel opaque se forme après 4 min. 24h après, ce gel disparaît, et il y a obtention d'une solution, puis 5 jours plus tard, il se forme un autre gel stable. Le solide subit ensuite un vieillissement d'une semaine, au cours duquel est observé le phénomène de synérèse. Le gel est alors broyé, la poudre obtenue est lavée à l'éther, filtrée et séchée sous vide 24 h à 60°C pour conduire à une poudre blanche (1 g) correspondant au xérogel **4c**.

IRTF (KBr, cm^{-1}) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1065$; $\nu_{\text{C-H}} = 2790, 2863, 2945$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3419$.

RMN CP-MAS ^{13}C (δ ppm) : 18 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{O}$); 16-24 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$); 36-39 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-N-CH}_2\text{-}$, $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si}$); 40-44 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{N-CH}_3$); 58 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$); 60-65 ($\underline{\text{C}}\text{H-N}(\text{CH}_3)_3$, $\underline{\text{C}}\text{H-N}$).

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -71 (T^3); -99,6 (Q^3); -108,7 (Q^4).

Analyses élémentaires ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2$)

théoriques : C 44,1 ; H 7,4 ; N 10,28 ; Si 20,58

expérimentales : C 21,12 ; H 4,76 ; N 4,99. Si 28,85 Soit $\text{C}_{3,4}\text{H}_{9,1}\text{N}_{0,6}\text{O}_{7,2}\text{Si}_2$

Surface spécifique (B.E.T) = $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

4- Cogel Hybride 1 : 5 4d

A 6 mmoles (3 g) de précurseur bis-silylé **4** sont additionnés 5 équivalents (6,3 g) de tétraéthoxysilane solubilisé dans 42 mL d'éthanol sec. Le mélange est alors placé sous agitation magnétique à température ambiante. Ensuite, 78 mmoles d'eau distillée (13 éq, 1,40 mL) et 0,1% molaire (42 μL) de NH_4F (1 M), sont additionnés. Un cogel transparent se forme après 38 min. Le cogel ainsi formé subit ensuite un vieillissement d'une semaine, au cours duquel est observé le phénomène de synérèse. Il est alors broyé, la poudre ainsi obtenue est lavée à l'éther, filtrée et séchée sous vide pendant 24 h à 60°C pour conduire à une poudre blanche (3,40 g) correspondant au xérogel **4d**.

IRTF (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1068$; $\nu_{\text{C-H}} = 2792, 2892, 2944$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3409$.

RMN CP-MAS ^{13}C (δ ppm) : 18 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{O}$); 16-24 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$); 36-39 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si}$); 40-44 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{N-CH}_3$); 58 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$); 60-65 ($\underline{\text{C}}\text{H-N}(\text{CH}_3)_3$, $\underline{\text{C}}\text{H-N}$).

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -68,8 (T^3); -102 (Q^3); -109,5 (Q^4).

Analyses élémentaires ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{Si}_7$)

théoriques : C 21 ; H 3,5 ; N 4,9 ; Si 39,3

expérimentales : C 9,5 ; H 2,75 ; N 2,44. Si 41,2 Soit $\text{C}_{3,76}\text{H}_{13,1}\text{N}_{0,83}\text{O}_{13,11}\text{Si}_7$

Surface spécifique (B.E.T) = $652 \text{ m}^2/\text{g}$.

5- Cogel Hybride 1 : 10 4e

A 6 mmoles (3 g) de précurseur bis-silylé sont additionnés 10 équivalents (12,6 g) de tétraéthoxysilane solubilisé dans 72 mL d'éthanol sec. Le mélange est alors placé sous agitation magnétique à température ambiante. Ensuite, 138 mmoles d'eau distillée (23 éq, 2,50 mL) et 0,1% molaire (72 μL) de NH_4F (1 M), sont additionnés. Un cogel transparent se forme après 60 min. Le cogel ainsi formé subit ensuite un vieillissement d'une semaine, au cours duquel est observé le phénomène de synérèse. Il est alors broyé, la poudre ainsi obtenue est lavée à l'éther, filtrée et séchée sous vide pendant 24 h à 60°C pour conduire à une poudre blanche (4,0 g) correspondant au xérogel **4e**.

IRTF (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1124$; $\nu_{\text{C-H}} = 2870, 2943, 2981$, $\nu_{\text{Si-OH}} = 3410$.

RMN CP-MAS ^{13}C (δ ppm) : 18 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$); 16-24 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 36-39 ($\text{CH}_2\text{-Si}$); 40-44 ($\text{CH}_3\text{N-CH}_3$); 58 (CH_2O); 60-65 ($\text{CH-N(CH}_3)_3$, CH-N).

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -68,8 (T^3); -102 (Q^3); -110 (Q^4).

Surface spécifique (B.E.T) = 662 m^2/g .

Identification du produit issu de la coupure de la liaison Si-C

Dans un ballon de 10 mL est introduit 0,35 g du solide **4a** qui est tiré sous vide à une température de 150 °C. Le ballon de récupération est refroidi à -100 °C. Après 2 h de distillation le ballon est laissé revenir à température ambiante et un liquide jaune (0,07 g) est récupéré correspondant à **5**. Le solide résiduel a une masse de 0,22 g.

1- Caractérisation du liquide obtenu

RMN ^1H (CDCl_3) (δ ppm) : 1,04-1,23 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-N}$, 4 H, m); 1,67-1,83 ($\text{CH}_2\text{-CH-N}$, 4 H, m); 2,24 ($\text{CH}_3\text{-N}$, 12 H, s); 2,28-2,37 (CH-N , 2 H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (δ ppm) : 22,9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-N}$, t); 25,6 ($\text{CH}_2\text{-CH-N}$, t); 40,1 ($\text{CH}_3\text{-N}$, q); 63,8 (CH-N , d).

2- Caractérisation du solide résiduel

IRTF (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1096$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3427$.

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -92,6 (Q^2); -102,3 (Q^3); -110 (Q^4).

Analyses élémentaires (SiO_2)

théoriques : Si 46,66 ; O 53,33

expérimentales : Si 43,00 ; O 45,75 soit $\text{SiO}_{1,87}$

Préparation des gels hybrides contenant les sels métalliques

1-Préparation du gel hybride 4f

Dans un tube de schlenk contenant 20 mL d'éthanol sec, sont solubilisés 6 mmoles de **4** et 0,3 mmoles (67,3 mg) de Pd(OAc)₂. Ensuite, 10,8 mmoles (0,4 mL) d'eau et 0,1% molaire (6 µL) de NH₄F 1 M, sont ajoutés. Un gel opâque se forme après 4 min. 24 h après ce gel disparaît et il y a obtention d'une solution, puis 23 jours plus tard il se forme un autre gel stable. Le solide subit ensuite un vieillissement d'une semaine, au cours duquel est observé le phénomène de synérèse. Le gel est alors broyé, la poudre blanche ainsi obtenue est lavée à l'éther, filtrée puis séchée sous vide pendant 24 h à 60 °C pour conduire à une poudre orange (0,8 g) correspondant au xérogel **4f**.

IRTF (KBr, ν cm⁻¹) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1066$; $\nu_{\text{C-H}} = 2811, 2878, 2949$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3451$.

RMN CP-MAS ¹³C (δ ppm) : 18 (CH₃-CH₂O); 16-24 (CH₂-CH₂); 36-39 (CH₂-Si); 40-44 (CH₃N-CH₃); 58 (CH₂-O); 60-65 (CH-N(CH₃)₃, CH-N).

RMN CP-MAS ²⁹Si (δ ppm) : -73,5 (T³); -101 (Q³); -109 (Q⁴).

Analyses élémentaires (C_{10,2}H_{20,3}N₂O_{3,2}Pd_{0,05}Si₂)

théoriques : C 43,44 ; H 7,18 ; N 9,83 ; Pd 1,87 ; Si 19,70

expérimentales : C 17,34 ; H 4,17 ; N 3,81 ; Pd 3,03 ; Si 29,80 Soit C_{2,72}H_{7,81}N_{0,56}Pd_{0,053}Si₂

MEB (méthode par fluorescence X) :

atome %

Si 97,3

Pd 2,7

Surface spécifique (B.E.T) = 55 m²/g

2- Préparation du gel hybride 4g

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 4,4 mmoles de 4	(2,2 g)
-0,22 mmoles de Ni(OAc) ₂	(38,7 mg)
-Ethanol	(14 mL)
-0,1% molaire NH ₄ F 1 M	(4,2 µL)
-13,2 mmoles de H ₂ O	(0,2 mL)

Obtention d'une poudre verte **4g** (0,6 g)

Analyses élémentaires (C_{10,2}H_{20,3}N₂O_{3,2}Ni_{0,05}Si₂)

théoriques : C 48,80 ; H 7,24 ; N 9,92 ; Ni 1,04 ; Si 19,85

expérimentales : C 15,26 ; H 3,12 ; N 3,09 ; Ni 1,40 ; Si 25,70 soit C_{2,77}H_{6,77}N_{0,48}Ni_{0,052}Si₂

MEB (méthode par fluorescence X) :

	Atome %
Si	97,8
Ni	2,2
Surface spécifique (B.E.T) = 53 m ² /g	

Préparation du gel hybride contenant le métal réduit

1- Solide contenant le palladium réduit 4h

Dans un schlenk muni d'un réfrigérant, sont introduits 0,5 g de **4g**, 10 mL de THF et 10 mL d'éthanol. A cette suspension est additionné 0,9 mmoles (0,1 g) de triéthylsilane. Le mélange réactionnel est porté à reflux jusqu'à changement de coloration. Après filtration, lavage à l'éther et broyage, la poudre de couleur gris foncé (0,3 g) **4h** est séchée sous vide pendant 24 h à 60 °C.

Analyses élémentaires (C₁₀H₂₀N₂O₃Pd_{0,05}Si₂)

théoriques : C 31,71 ; H 5,32 ; N 7,39 ; Pd 1,40 ; Si 19,80

expérimentales : C 13,44 ; H 2,55 ; N 1,38 ; Pd 2,52 ; Si 30,20 soit C_{2,08}H_{4,71}N_{0,18}Pd_{0,044}Si₂

2-Solide contenant le nickel réduit 4i

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 0,5 g de solide **4f**
- 0,6 mmoles de triéthylsilane (70 mg)
- Ethanol sec (5 mL)
- THF sec (5 mL)

Obtention d'un solide gris foncé **4i** (0,2 g)

Analyses élémentaires (C₁₀H₂₀N₂O₃Ni_{0,05}Si₂)

théoriques : C 45,19 ; H 3,80 ; N 10,33 ; Ni 1,08 ; Si 20,71

expérimentales : C 11,81 ; H 2,74 ; N 2,38 ; Ni 1,35 ; Si 32,80 soit C_{1,67}H_{4,65}N_{0,29}Ni_{0,04}Si₂

Préparation de dérivés amino-N-méthylsilane

1- Préparation du composé 14

Dans un tube de verre, sont introduits 42 mmoles (6 g) de **2**); 126,7 mmoles (15,5 g) de (chlorométhyl)triméthylsilane et 126,7 mmoles (12,8 g) de triéthylamine anhydre. Le tube est alors scellé sous vide et placé à l'étuve à 130 °C dans une protection en fer. Après 18 h de réaction, le tube scellé est sorti de l'étuve. Après être revenu à température ambiante, le tube est ouvert. Le résidu obtenu est alors placé dans un bicol de 100 mL, lavé par du pentane sec, puis filtré. Après avoir évaporé le solvant, le liquide obtenu (jaune et visqueux) est distillé et le produit **14** (10 g) est obtenu avec un rendement de 76 %.

$E_{b,0,009} = 105\text{ °C}$

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 0,04 ($\text{CH}_3\text{-Si}$, 18 H, s); 1,04-1,09 ($\text{CH}_2\text{-CH-CH}$, 4 H, m); 1,66-1,78 ($\text{CH}_2\text{-CH-N}$, 4 H, m); 2,04 ($\text{CH}_2\text{-Si}$, 4 H, dd); 2,26 ($\text{CH}_3\text{-N}$, 6 H, s); 2,36-2,37 (CH-N , 2 H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : -1,3 (Si-CH_3 , q); 24,9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$, t); 25,6 ($\text{CH}_2\text{-CH-N}$, t); 40,2 (N-CH_3 , q); 44,8 ($\text{NCH}_2\text{-Si}$, t); 66,3 (CH-N , d).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) δ (ppm) : - 0,8.

Analyses élémentaires ($\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Si}_2$)

théoriques : C 61,14 ; H 12,10 ; N 8,91

expérimentales : C 61,76 ; H 12,22 ; N 9,00

2- Préparation du composé 15

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le composé **14**. Les quantités de réactifs utilisées sont:

- 50 mmoles de **2** (7 g)
- 150 mmoles de (chlorométhyl)diméthyléthoxysilane (22,6 g)
- 150 mmoles de triéthylamine (15,2 g)

Rdt = 75 % soit une masse de 14 g

$E_{b,0,02} = 120\text{ °C}$

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 0,11 (Si-CH_3 , 12 H, s); 1,09-1,19 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-N}$, 4 H, m); 1,15 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, 18 H, t); 1,64-1,75 ($\text{CH}_2\text{-CH-N}$, 4 H, m); 2,05 ($\text{N-CH}_2\text{-Si}$, 4 H, dd); 2,22 ($\text{CH}_3\text{-N}$, 6 H, s); 2,25-2,31 (CH-N , 2 H, m); 3,60 (CH_2O , 12 H, q).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : - 1,73 (Si-CH_3 , q); 18,5 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, q); 24,8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$, t); 25,8 ($\text{CH}_2\text{-CH-N}$, t); 39,9 ($\text{CH}_3\text{-N}$, q); 44,1 ($\text{N-CH}_2\text{-Si}$, t); 58,2 (CH_2O , t); 66,5 (CH-N , d).

Analyses élémentaires ($C_{18}H_{42}N_2Si_2O_2$)

théoriques : C 57,75 ; H 11,22 ; N 7,48

expérimentales : C 58,27 ; H 11,51 ; N 7,67

3- Préparation du composé 16

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le composé **14**. Les quantités de réactifs utilisées sont:

- 44 mmoles de N-méthylcyclohexanediamine (5 g)
- 44 mmoles de (chlorométhyl)triéthoxysilane (5,4 g)
- 44 mmoles de triéthylamine (4,5 g)

Rdt = 94 % soit une masse de 12 g

$Eb_{0,025} = 80\text{ }^{\circ}C$

RMN 1H ($CDCl_3$) δ (ppm) : 1,07-1,27 ($\underline{CH_2-CH_2-CH_2-CH-N}$, 6 H, m); 1,15 ($\underline{CH_3-CH_2}$, 9 H, t); 1,54-1,75 ($\underline{CH_2-CH-N}$, 5 H, m); 2,01 (N- $\underline{CH_2-Si}$, 2 H, s); 2,26 ($\underline{CH_3-N}$, 3 H, s); 3,8 ($\underline{CH_2O}$, 6 H, q).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ (ppm) : 18,2 ($\underline{CH_3-CH_2}$, q); 26,0 ($\underline{CH_2-CH_2-CH_2-CH-N}$, t); 26,4 ($\underline{CH_2-CH_2-CH-N}$, t); 27,8 ($\underline{CH_2-CH-N}$, q); 37,9 (N- $\underline{CH_2-Si}$, t); 40,9 ($\underline{CH_3-N}$, q); 58,5 ($\underline{CH_2O}$, t); 64,9 (CH-N, d).

Analyses élémentaires ($C_{14}H_{31}NO_3Si$)

théoriques : C 58,13 ; H 10,72 ; N 4,84

expérimentales : C 59,18 ; H 10,99 ; N 4,93

4- Préparation du composé 17

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le composé **14**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 117,6 mmoles de pipéridine (10 g)
- 117,6 mmoles de (chlorométhyl)triéthoxysilane (25 g)
- 117,6 mmoles de triéthylamine (12 g)

Rdt = 90 % soit une masse de 28,5 g

$Eb_{0,02} = 90\text{ }^{\circ}C$

RMN 1H ($CDCl_3$) δ (ppm) : 1,19 ($\underline{CH_3-CH_2}$, 9 H, t); 1,31-1,45 ($\underline{CH_2-CH_2-CH-N}$, 2 H, m); 1,48-1,58 ($\underline{CH_2-CH_2-N}$, 4 H, m); 1,92 (N- $\underline{CH_2-Si}$, 2 H, s); 2,30-2,34 ($\underline{CH_2-N}$, 4 H, m); 3,80 ($\underline{CH_2O}$, 6 H, q).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ (ppm) : 18,1 ($\underline{CH_3-CH_2}$, q); 23,7 ($\underline{CH_2-CH_2-CH-N}$, t); 26,2 ($\underline{CH_2-CH_2-N}$, t); 44,8 (N- $\underline{CH_2Si}$, t); 58,1 ($\underline{CH_2O}$, t); 58,4 ($\underline{CH_2-N}$, t).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$) δ (ppm) : - 50,1.

Synthèse des précurseurs mono-silylés conduisant par hydrolyse à la mono-méthylation d'amine primaires

1- Préparation de la N-méthyl-cyclohexanediamine 19

1-a- Préparation du composé 18

Dans un tube à sceller, sont introduits 102 mmoles (11,67 g) de cyclohexanediamine, 51 mmoles (10,87 g) de (chlorométhyl)triéthoxysilane. Le tube est alors scellé sous vide et placé à l'étuve à 87 °C dans une protection en fer. Après 18 h de réaction, le tube scellé est sorti de l'étuve. Après être revenu à température ambiante, le tube est ouvert. Le résidu obtenu est alors placé dans un bicol de 100 mL, lavé par du pentane sec, puis filtré. Après avoir évaporé le solvant, le liquide obtenu (jaune et visqueux) est distillé et le produit **18** (9,6 g) est obtenu avec un rendement de 65 %.

$E_{b,01} = 97\text{ °C}$

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,10-1,20 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHN}$, 4H, m); 1,13 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, 9H, t); 1,57-1,76 ($\text{CH}_2\text{-CH-NH}_2$, 4H, m); 1,97-2,17 ($\text{CH}_2\text{-CH-N}$, CH-NH_2 , 4H, m); 2,57-2,62 (NH, 1H, m); 3,8 (CH_2O , 6H, q).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 18,2 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, q); 25,2 ($\text{CH}_2\text{-CH-NH}$, t); 25,3 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-NH}$, t); 30,3 ($\text{CH}_2\text{-CH-NH}$, t); 30,4 ($\text{CH}_2\text{-CH-NH}$, t); 35,6 ($\text{Si-CH}_2\text{-N}$, t); 54,0 (CH-NH_2 , d); 58,6 (CH_2O , t); 67,2 (CH-NH , d).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) δ (ppm) : - 50,2.

Analyses élémentaires ($\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$)

théoriques : C 53,79 ; H 10,74 ; N 9,65

expérimentales : C 55,45 ; H 10,6 ; N 9,95

1-b- Préparation du N-méthyl-cyclohexanediamine 19

Dans un ballon de 50 mL muni d'un barreau aimanté et d'un réfrigérant, sont introduits 10 mL d'éthanol sec, 33 mmoles (9,6 g) du précurseur mono-silylé **18** et 99 mmoles (1,8 mL) d'eau distillée. Ensuite le mélange réactionnel est agité pendant 2 jours à 60 °C. Le solide ainsi formé est séparé par filtration puis lavé à l'acétone. Le filtrat est alors séché sur sulfate de magnésium puis à nouveau filtré et concentré sous vide. Le produit **19** est obtenu sous forme d'un liquide légèrement jaune (4,1 g) avec un rendement de 98 %.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,10-1,21 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-NH}_2$, 4 H, m); 1,66-1,99 ($\text{CH}_2\text{-CH}$, 4 H, m); 2,19-2,30 (CH-CH-N , 2 H, m); 2,32 ($\text{CH}_3\text{-N}$, 3 H, s).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 25,0 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-NH}_2$, t); 25,2 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-NH}$, t); 30,4 ($\text{CH}_2\text{-CH-NH}_2$, t); 33,5 ($\text{CH}_2\text{-CH-NH-CH}_3$, t); 36,1 ($\text{CH}_3\text{-NH}$, q); 54,9 (CH-NH_2 , d); 65,4 (CH-NH-CH_3 , d).

2- Préparation de la N-méthyl-benzylamine 21

2-a- Préparation du composé 20

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le composé **18**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 84,1 mmoles de benzylamine (9 g)
- 42,05 mmoles de (chlorométhyl)triéthoxysilane (8,93 g)

Rdt = 80 % soit une masse de 11,5 g

Eb_{0,01} = 105 °C

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 1,24 (CH₃-CH₂, 9H, q); 1,30 (N-H, 1H, m); 2,16 (Si-CH₂-N, 2H, s); 3,79 (C₆H₅-CH₂-NH, 2H, s); 3,86 (CH₂O, 6H, t); 7,28-7,31 (C₆H₅, 5H, m).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 18,3 (CH₃-CH₂, q); 33,4 (Si-CH₂-N, t); 57,7 (C₆H₅-CH₂-N, t); 58,6 (CH₂O, t); 126 (C_{Aryl}-H, d); 128 (C_{Aryl}-H, d); 140 (C_{Aryl}, s).

RMN ²⁹Si (CDCl₃) δ (ppm) : - 50,5.

2-b- Préparation de la N-méthyl-benzylamine 21

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le composé **19**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 17,66 mmoles du précurseur mono-silylé (**20**) (5 g)
- éthanol sec (18 mL)
- 53 mmoles d'eau distillée (1 mL)

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 2,23 (CH₃-NH, 3 H, s); 3,41 (C₆H₅-CH₂, 2 H, s); 7,20-7,32 (C₆H₅, 5 H, m).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 43,4 (CH₃-NH, q); 57,7 (C₆H₅-CH₂, t); 126,7; 128,1 (C_{Aryl}-H, d); 140,3 (C_{Aryl}, s).

3- Préparation de la N-méthyl-aniline 23

En deux étapes :

3-a- Préparation du composé 22

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le composé **18**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 107,5 mmoles d'aniline (10 g)
- 53,75 mmoles de (chlorométhyl)triéthoxysilane (11,42 g)

Rdt = 80 % soit une masse de 11,5 g

$E_{b,0.01} = 97^{\circ} \text{C}$

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,29 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, 9 H, t); 2,60 (N- $\text{CH}_2\text{-Si}$, 2 H, s); 3,90 (CH_2O , 6 H, q); 6,60-6,75 (C_6H_5 , 3 H, m); 7,16-7,32 (C_6H_5 , 2 H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 18,8 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, q); 28,2 (Si- $\text{CH}_2\text{-N}$, t); 59,4 (CH_2O , t); 113,0; 117,6; 129,6 ($\text{C}_{\text{Aryl-H}}$, d); 150,6 (C_{Aryl} , s).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) δ (ppm) : -51,0.

FAB (+) (NBA) : 270 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Analyses élémentaires ($\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$)

théoriques : C 57,90 ; H 8,60 ; N 5,19

expérimentales : C 57,96 ; H 8,56 ; N 5,27.

3-b- Préparation du composé 23

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le composé 19. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 29,7 mmoles du précurseur mono-silylé (8 g)
- éthanol sec (30 mL)
- 89,1 mmoles d'eau (1,6 mL)

Rdt = 63 % soit une masse de 2,0 g

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 2,93 ($\text{CH}_3\text{-N}$, 3 H, s); 7,14-7,19 (C_6H_5 , 3 H, m); 7,25-7,36 (C_6H_5 , 2 H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 37,8 ($\text{CH}_3\text{-NH}$, q); 121,0; 128,1; 129,5 ($\text{C}_{\text{Aryl-H}}$, d); 138,6 (C_{Aryl} , s).

En une étape :

Dans un tube à sceller, sont introduits 107,5 mmoles (10,0 g) d'aniline, 53,75 mmoles (11,42 g) de (chlorométhyl)triéthoxysilane. Le tube est alors scellé sous vide et placé à l'étuve à 87°C dans une protection en fer. Après 18 h de réaction, le tube scellé est sorti de l'étuve. Après être revenu à température ambiante, le tube est ouvert. Le résidu obtenu est alors placé dans un bicol de 100 mL, lavé par du pentane sec, puis filtré. Après avoir évaporé le solvant, le liquide obtenu (jaune et visqueux) est placé dans un ballon muni d'un réfrigérant dans lequel sont additionnés 2,9 mL d'eau et 10 mL d'éthanol. Après 2 jours de reflux le résidu est filtré puis concentré et le composé 23 (4,8 g) est obtenu avec un rendement de 80 %.

4- Préparation de la Me-N-Phe-Ala-OMe 25

4-a- Obtention de la Phe-Ala-OMe

Dans un bicol de 500 mL, sont introduits 198 mmoles de composé aminé sous forme de chlorhydrate (42,6); 200 mL de dichlorométhane anhydre et 198 mmoles de triéthylamine (20 g). Le pH de la solution est ajusté entre 8 et 9. Le mélange réactionnel est agité pendant 4h à température ambiante à l'abri de l'humidité. Puis après filtration et évaporation du solvant, le résidu est repris par de l'acétate d'éthyle, puis filtré pour éliminer les sels restants. Le filtrat est à nouveau évaporé et le produit (31,8 g) est obtenu sous forme de liquide visqueux légèrement jaune avec un rendement de 90 %.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,43 (NH_2 , 2H, s); 2,86-2,90 ($\text{CH}_2\text{-CH-}$; 2 H, m); 3,61-3,68 (CH, 1 H, m); 3,64 (CH_3O , 3H, s); 7,09-7,27 (C_6H_5 , 5 H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 41 (CH_2 , t); 51,7 (CH_3O , q); 55,8 (CH-NH_2 , d); 126,6; 128,4; 129,2 ($\text{C}_{\text{Aryl}}\text{H}$, d); 137,3 (C_{Aryl} , s); 175,3 (CO, s).

En deux étapes :

4-b- Préparation du composé 24

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le composé **18**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 33,52 mmoles de Phe-Ala-OMe (6 g)
- 16,75 mmoles de (chlorométhyl)triéthoxysilane (3,56 g)

Rdt = 67 % soit une masse de 8 g

$\text{Eb}_{0,01} = 115\text{ }^\circ\text{C}$

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,17 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$, 9H, t); 1,42 (NH, 1H, s); 2,06 (NH- $\text{CH}_2\text{-Si}$, 2H, dd); 2,89 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}$, d); 3,43 (CH, 1H, t); 3,6 (CH_3O , 3H, s); 3,73 (CH_2O , 6H, q); 7,13-7,20 (C_6H_5 , 5H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 18,2 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, q); 32,2 (NH- $\text{CH}_2\text{-Si}$, t); 39,3 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$, t); 51,4 (CH_3O , q); 58,6 (CH_2O , t); 66,3 (CH, d); 126,5; 128,3; 129,2 ($\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-H}$, d); 137,6 (C_{Aryl} , s); 174,8 (CO, s).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) δ (ppm) : -51,5.

Analyses élémentaires ($\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{Si}$)

théoriques : C 57,45 ; H 8,22 ; N 3,94

expérimentales : C 56,55 ; H 7,74 ; N 4,36.

4-c- Préparation du Me-N-Phe-Ala-OMe 25

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 16,9 mmoles de Phe-Ala-OMe mono-silylé **24** (6 g)
- éthanol (17 mL)
- 50,7 mmoles d'eau (0,9 mL)

Rdt = 70 % soit une masse de 2,3 g

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 2,34 (CH₃-N, 3 H, s); 2,93 (C₆H₅-CH₂, 2 H, d); 3,43 (CH-N, 1 H, t); 3,63 (CH₃O, 3 H, s); 7,17-7,25 (C₆H₅, 5 H, m).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 34,7 (C₆H₅-CH₂, t); 39,5 (CH₃-N, q); 51,6 (CH₃O, q); 64,6 (CH-N, d); 126,7; 128,5; 129,1 (C_{Aryl}-H, d); 137,1 (C_{Aryl}-H, s); 174,7 (CO, s).

FAB (+) (GT) : 194 [M + H]⁺.

Analyses élémentaires (C₁₁H₁₅NO₂)

théoriques : C 68,37 ; H 7,82 ; N 7,25

expérimentales : C 69,02 ; H 7,93 ; N 7,47.

En une étape :

Dans un tube à sceller, sont introduits 33,52 mmoles (6 g) du composé Phe-Ala-OMe; 16,75 mmoles (3,56 g) de (chlorométhyl)triéthoxysilane. Le tube est alors scellé sous vide et placé à l'étuve à 87 °C dans une protection en fer. Après 18 h de réaction, le tube scellé est sorti de l'étuve. Après être revenu à température ambiante, le tube est ouvert. Le résidu obtenu est alors placé dans un bicol de 100 mL, lavé par du pentane sec, puis filtré. Après avoir évaporé le solvant, le liquide obtenu (jaune et visqueux) est placé dans un ballon muni d'un réfrigérant dans lequel sont additionnés 2,9 mL d'eau et 10 mL d'éthanol. Après 2 jours de reflux le résidu est filtré puis concentré et le composé **25** (2,85 g) est obtenu avec un rendement de 88 %.

CHAPITRE II

Gels hybrides chiraux préparés à partir de dérivés silylés de la N,N'-diméthyl-(1R,2R)-(-)-trans-1,2-cyclohexanediamine

INTRODUCTION

L'hydrolyse-polycondensation des précurseurs de type (méthylamino)méthylsilane a conduit à la coupure Si-C et à la formation de silice. Nous avons envisagé de préparer des précurseurs silylés (mono-silylé ou bis-silylé) où l'atome d'azote n'est pas en β du silicium. Nous avons étudié en particulier la réaction d'alkylation de la diamine 2 par le (3-chloropropyl)triéthoxysilane. Le fait d'allonger la chaîne alkyle entre l'atome d'azote et le silicium devait permettre d'obtenir des gels hybrides par hydrolyse des précurseurs silylés 26 et 27 (figure 1) sans coupure de la liaison Si-C et dans lequel le motif organique chiral reste bien lié au réseau.

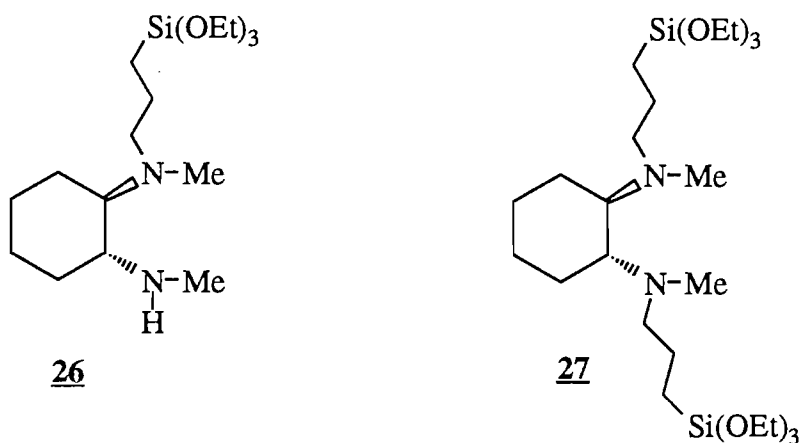


Figure 1 : Précurseurs mono-silylé 26 et bis-silylé 27

Nous décrivons dans ce chapitre la synthèse des précurseurs 26 et 27 ainsi que leur hydrolyse-polycondensation pour former des gels hybrides chiraux. Ces motifs diamminés ont ensuite été évalués pour la préparation des gels hybrides contenant des complexes des métaux de transition ou des particules métalliques par réduction de ces complexes.

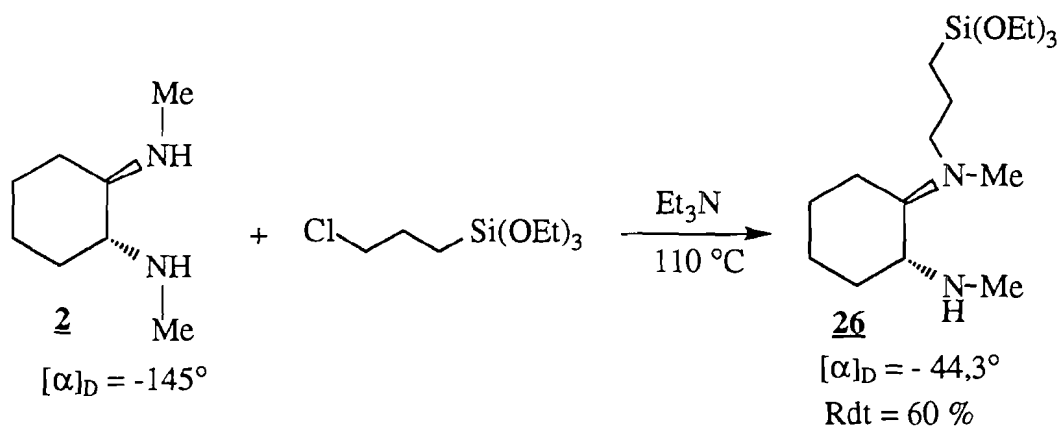
I- PREPARATION ET CARACTERISATION DES GELS ET COGELS HYBRIDES

I-1 Synthèse de précurseurs organométalliques

La préparation des précurseurs mono-silylé et bis-silylé a été effectuée d'une manière analogue à celle décrite pour les précurseurs **3** et **4** (cf. chapitre I).

I-1-1 Préparation du précurseur mono-silylé, **26**

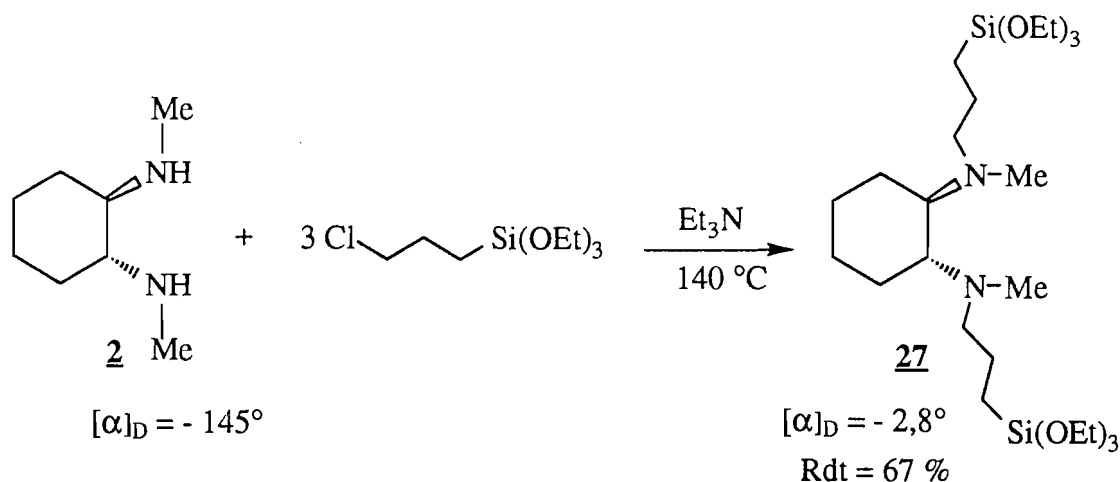
La réaction d'un équivalent de (3-chloropropyl)triéthoxysilane et d'un équivalent de **2** en présence de la triéthylamine, a permis d'obtenir majoritairement le produit mono-silylé **26** isolé avec un rendement de 60 %. Toutefois la formation secondaire du dérivé bis-silylé a également été observé avec un rendement de 5 % (équation 1).



Equation 1 : Synthèse du précurseur mono-silylé **26**

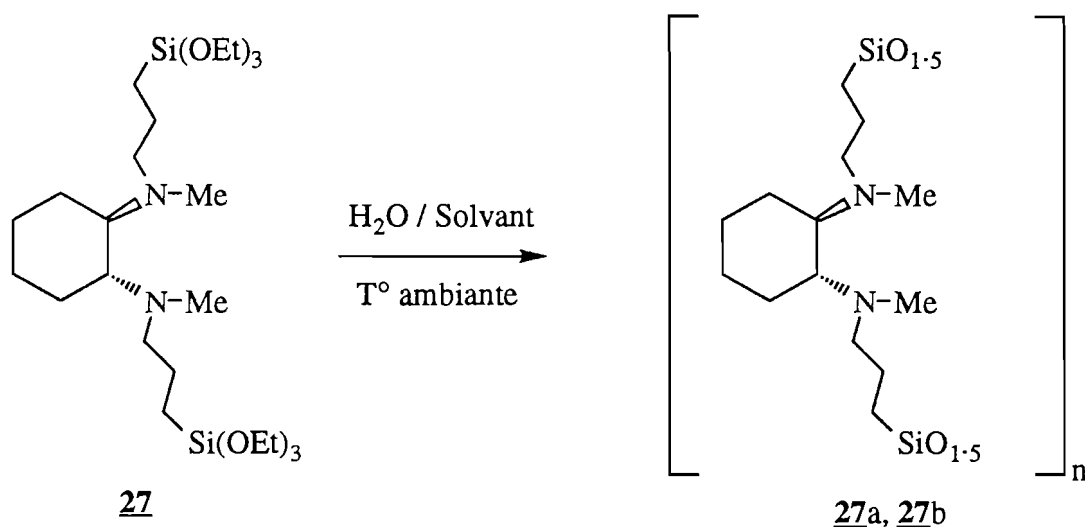
I-1-2 Préparation du précurseur bis-silylé, **27**

Le précurseur bis-silylé a été préparé en utilisant un excès (3 équivalents) de (3-chloropropyl)triéthoxysilane pour une mole de la diamine **2** en présence de la triéthylamine. L'utilisation d'un excès de (3-chloropropyl)triéthoxysilane a conduit sélectivement au précurseur bis-silylé isolé avec un rendement de 67 % (équation 2).

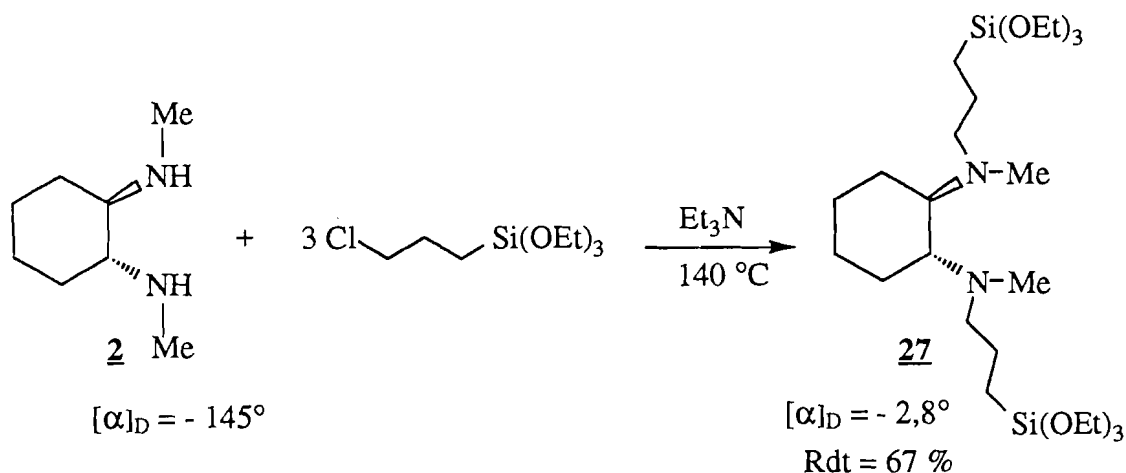


I-2 Hydrolyse-polycondensation de 27

Le précurseur bis-silylé a été hydrolysé en solvant THF sec. L'hydrolyse-polycondensation sol-gel a été réalisée à température ambiante pour différentes concentrations en précurseur organométallique dans le THF (0,3M; 1M) en présence de catalyseur nucléophile (0,1 % mol NH_4F) (équation 3).



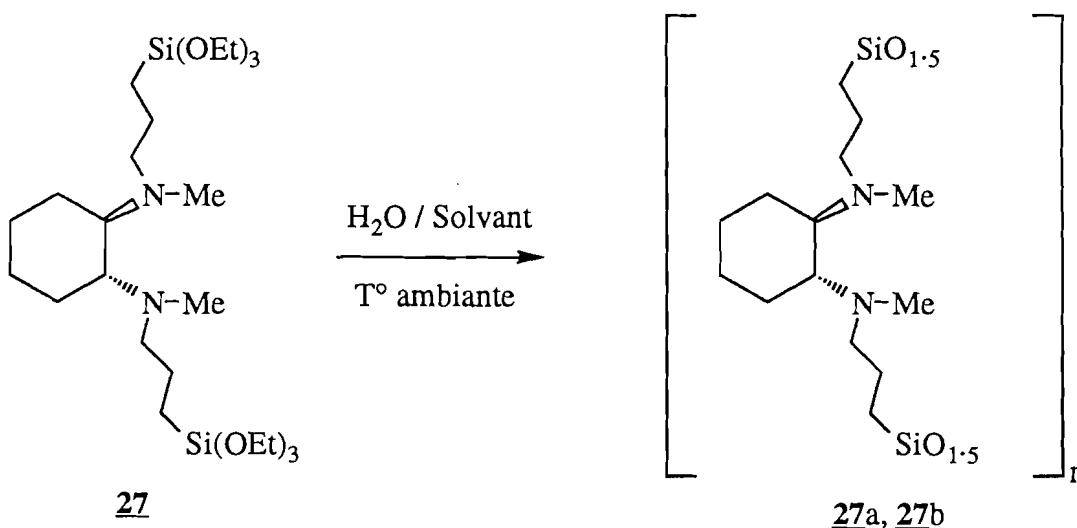
La formation de gels transparents est obtenue au bout de 1 à 3 jours et les gels sont abandonnés dans un récipient fermé pendant 7 jours; ce "vieillessement" conduit à une réticulation complémentaire du matériau qui expulse une partie de son solvant (synérèse). Ensuite, les gels sont broyés, les poudres obtenues sont lavées à l'éther et séchées sous vide pendant 24 heures à une température de 60 °C. Les gels secs obtenus (xérogels) ont été



Equation 2 : Synthèse du précurseur bis-silylé 27

I-2 Hydrolyse-polycondensation de 27

Le précurseur bis-silylé a été hydrolysé en solvant THF sec. L'hydrolyse-polycondensation sol-gel a été réalisée à température ambiante pour différentes concentrations en précurseur organométallique dans le THF (0,3M; 1M) en présence de catalyseur nucléophile (0,1 % mol NH_4F) (équation 3).



Equation 3 : Préparation des gels hybrides 27a et 27b

La formation de gels transparents est obtenue au bout de 1 à 3 jours et les gels sont abandonnés dans un récipient fermé pendant 7 jours; ce "vieillessement" conduit à une réticulation complémentaire du matériau qui expulse une partie de son solvant (synérèse). Ensuite, les gels sont broyés, les poudres obtenues sont lavées à l'éther et séchées sous vide pendant 24 heures à une température de 60 °C. Les gels secs obtenus (xérogels) ont été

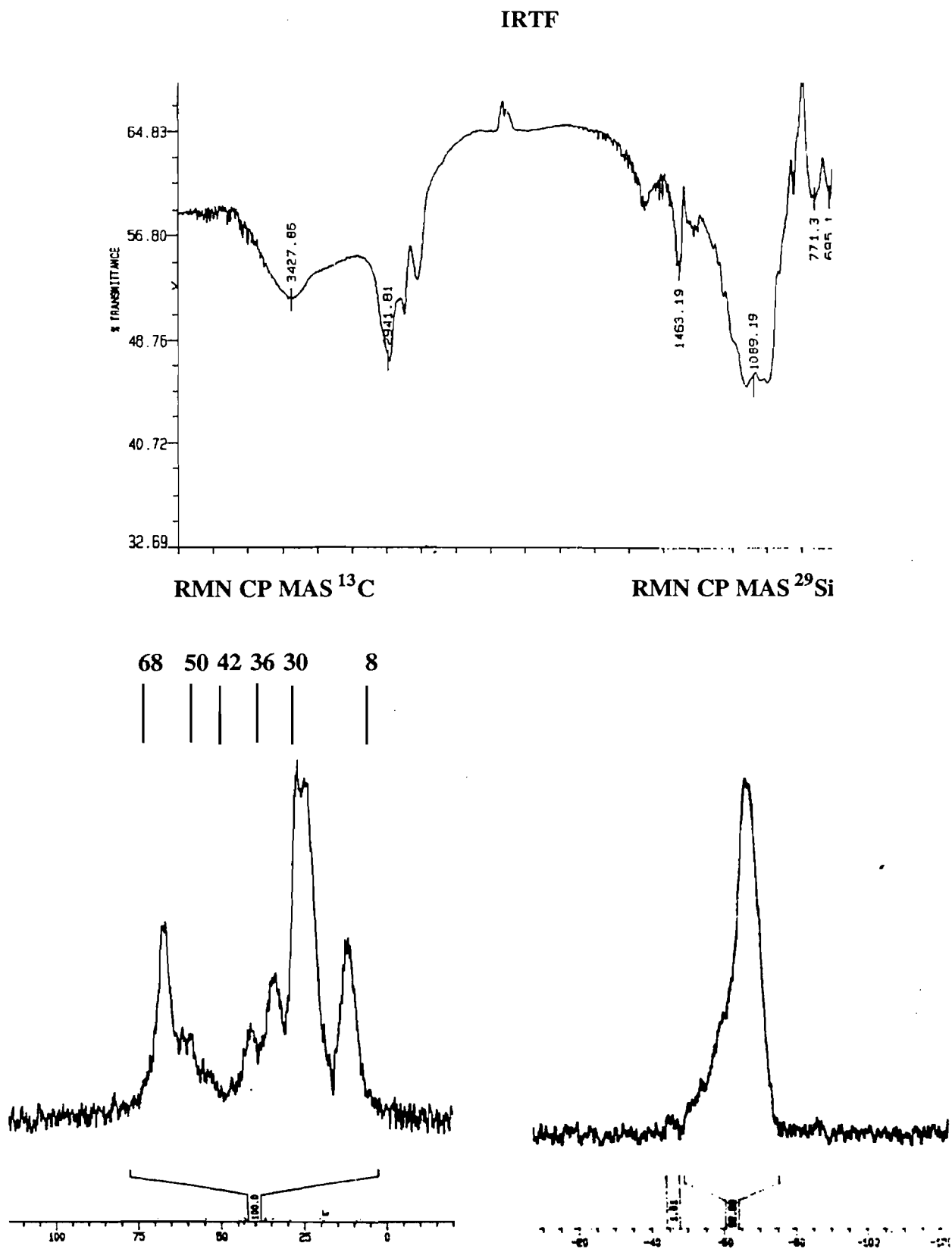
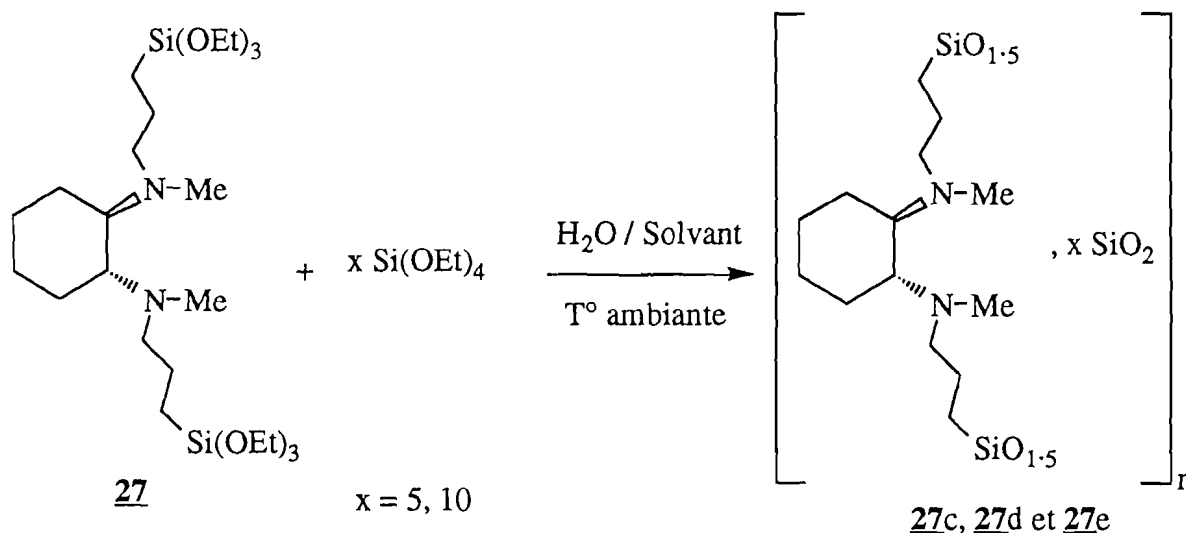


Figure 2 : Spectres IRTF, RMN CP MAS ^{13}C et ^{29}Si du solide 27a

I-3 Co-hydrolyse-condensation de **27** et de $\text{Si}(\text{OEt})_4$

Afin d'obtenir des gels hybrides présentant une porosité et une surface spécifique plus grande, nous avons examiné l'hydrolyse-condensation en présence de $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Nous avons préparé trois cogels hybrides (**27c**, **27d** et **27e**) par hydrolyse-polycondensation du mélange obtenu par dilution croissante du précurseur organométallique **27** dans du tétraéthoxysilane (équation 4).



Equation 4 : Préparation des cogels hybrides **27c**, **27d** et **27e**

La cogélification est réalisée en solvant THF ou EtOH, à température ambiante et en présence de catalyseur nucléophile (0,1% mol NH_4F). Les cogels **27c**, **27d** et **27e** formés après des temps de 2h à 8h, sont traités comme précédemment et caractérisés après broyage et séchage en analyse élémentaire. Dans le cas du cogel (1: 5), les rapports N/Si sont de 0,28 pour le cogel **27c** et de 0,27 pour le cogel **27d**. Ces valeurs sont proches de la valeur attendue ($\text{N/Si} = 0,29$) pour des gels hybrides totalement réticulés de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{Si}_7$. De même dans le cas du cogel (1:10) **27e**, le rapport N/Si est de 0,17. Cette valeur est identique à celle attendue $\text{N/Si} = 0,17$. Au vu de cette analyse, nous pouvons dire que le motif organique est incorporé de manière quantitative dans le solide et sans coupure de la liaison Si-C. Cette dernière est confirmée par les analyses IRTF, RMN ^{13}C et ^{29}Si .

Les analyses spectrales des trois cogels hybrides **27c**, **27d** et **27e** présentent des caractéristiques du même type, à titre d'exemple nous présentons les analyses IRTF, RMN ^{13}C et ^{29}Si d'un des cogels décrit, **27d** (figure 3).

Les bandes observées en IRTF d'une part à 3328 cm^{-1} et d'autre part à 2952 , 2878 et 2812 cm^{-1} indiquent la présence des groupements hydroxyles et éthoxyles non condensés ainsi que du motif organique.

La présence des groupements éthoxyles résiduels est également confirmée en RMN ^{13}C par la présence des signaux à 18 et à 58 ppm. Les autres signaux observés en RMN ^{13}C à 8 ppm, de 20 à 30 ppm, de 36 à 42 ppm et de 55 à 65 ppm, attribuable au motif organique sont proches de ceux observées précédemment (cf gel **27a**, **27b**).

En RMN ^{29}Si trois résonances sont observées à -65 ppm, -100 et -108 ppm correspondant aux sous-structures T^2 minoritaires ($\text{C-Si}(\text{OSi})_2\text{OH}$; $\text{C-Si}(\text{OSi})_2\text{OEt}$) et T^3 ($\text{C-Si}(\text{OSi})_3$), Q^3 ($\text{HOSi}(\text{OSi})_3$, $\text{EtOSi}(\text{OSi})_3$) et Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$). La présence du motif T: C-SiO_3 montre que le motif organique reste bien lié au réseau.

Comme précédemment, nous avons étudié les caractéristiques physiques de ces cogels hybrides (tableau 2). Nous avons observé qu'en solvant THF les surfaces spécifiques sont inférieures par rapport à celles obtenues en solvant EtOH, ce qui est en accord avec la littérature [1]

Gel hybride	Nbre de moles $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (x)	Solvant	Temps de gélification (heures)	Surface spécifique (m^2/g)
27c	5	EtOH	5	526
27d	5	THF	8	310
27e	10	THF	2	218

Tableau 2 : Temps de gélification et surface spécifique des cogels hybrides **27c**, **27d** et **27e**

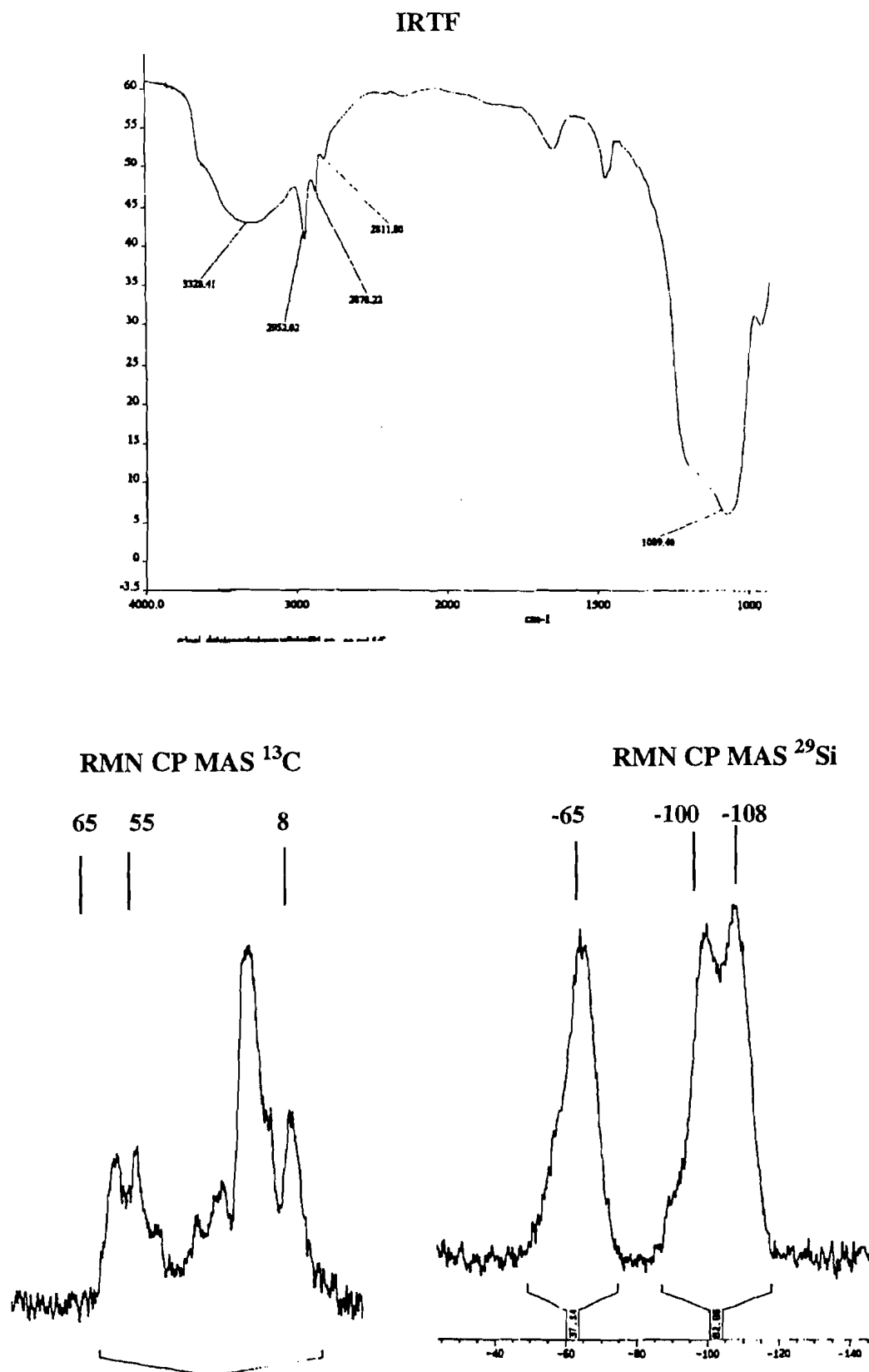
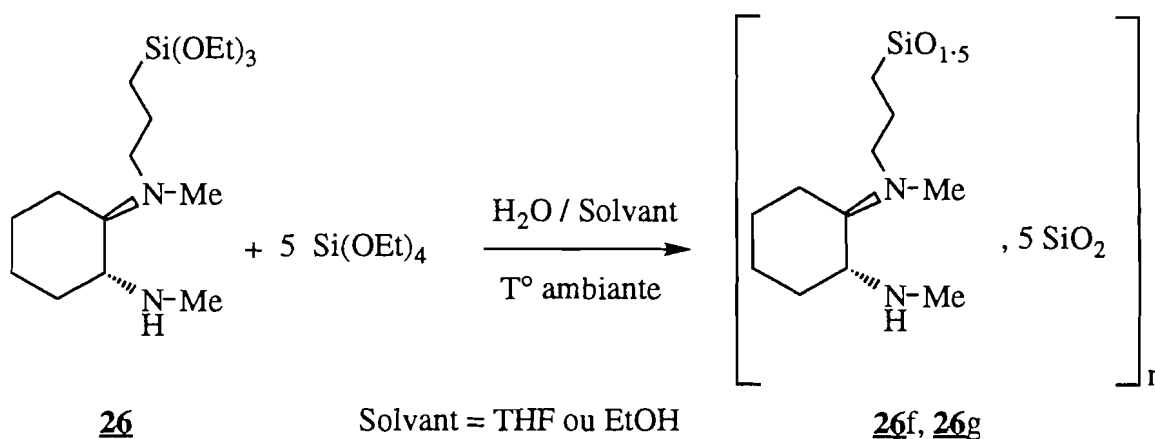


Figure 3 : Spectres IRTF, RMN CP MAS ^{13}C et ^{29}Si du solide 27d

I-4 Co-hydrolyse-condensation de **26** et $\text{Si}(\text{OEt})_4$

Nous avons également préparé des cogels hybrides **26f** et **26g** par hydrolyse-polycondensation sol-gel de mélange du précurseur organométallique **26** avec du tétraéthoxysilane. La cogélification est effectuée en solvant éthanol et THF à température ambiante et en présence de NH_4F (0,1 % mol) (équation 5).



Equation 5 : Préparation des cogels hybrides **26f** et **26g**

La formation de gel est rapide (6 à 30 mn). Comme précédemment les gels sont abandonnés pendant une semaine puis broyés et séchés. Ces xérogels ont été analysés en analyse élémentaire. Le rapport N/Si trouvé dans le cas du cogel **26f** est de 0,33 et celui trouvé dans le cas du cogel **26g** est de 0,31. Ces valeurs sont proches, voire identiques de la valeur attendue N/Si de 0,33 pour un cogel hybride de formule brute : $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_{11,5}\text{Si}_6$. Ceci indique la présence du motif organique et l'absence de coupure Si-C. Cette dernière est confirmée en IRTF, RMN ^{13}C et ^{29}Si . Les analyses spectrales des deux cogels hybrides **26f** et **26g** présentent des caractéristiques de même type. A titre d'exemple nous présentons les analyses IRTF, RMN ^{13}C et ^{29}Si (figure 4) du cogel **26f**.

Comme dans le cas précédent, on note en analyse IRTF, les bandes des groupements hydroxyles, des éthoxyles résiduels et du motif organique à 3465; 2946; 2876 et à 2800 cm^{-1} .

La RMN ^{13}C montre comme dans le cas précédent des signaux résonant à 8 ppm, dans les régions de 20 à 30 ppm, de 36 à 42 ppm et de 55 à 68 ppm, confirmant ainsi la présence des groupements éthoxyles résiduels et du motif organique.

En RMN ^{29}Si , trois signaux à -65 ppm, -101 et -108 ppm correspondant aux sous-structures T^2 minoritaires ($\text{C-Si}(\text{OSi})_2\text{OH}$; $\text{C-Si}(\text{OSi})_2\text{OEt}$) et T^3 ($\text{C-Si}(\text{OSi})_3$), Q^3 ($\text{HOSi}(\text{OSi})_3$; $\text{EtOSi}(\text{OSi})_3$) et Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$) sont observés. La présence des motifs $\text{T} : \text{C-SiO}_3$ indique également que le motif organique reste bien lié au réseau.

IRTF

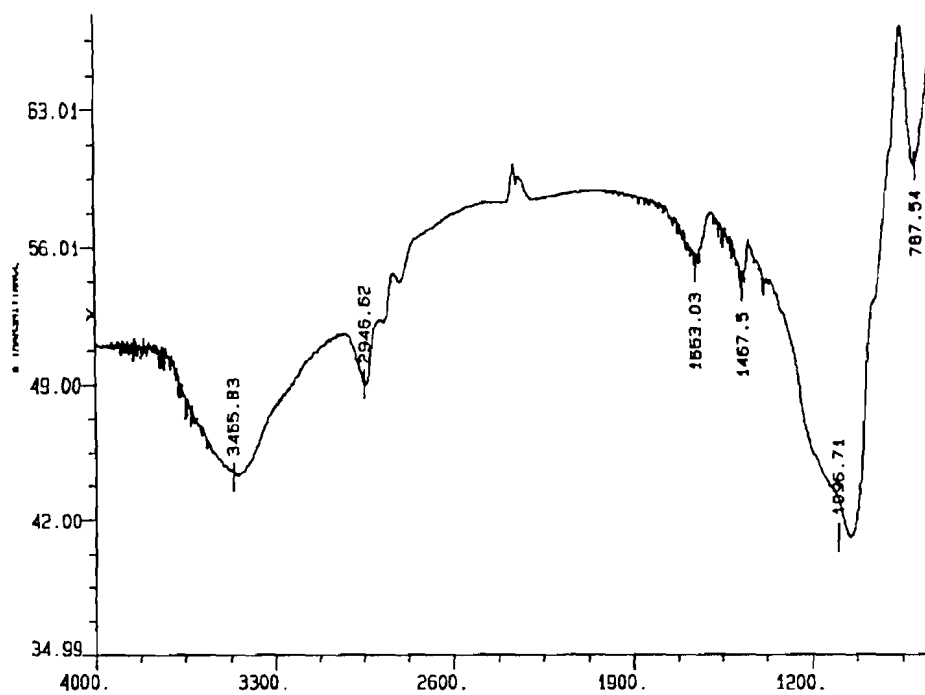
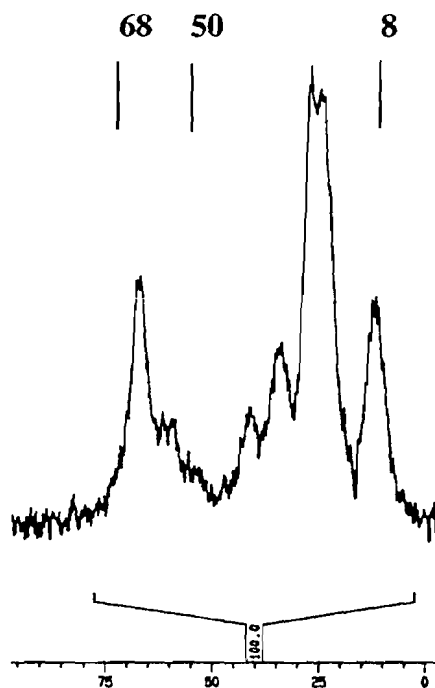
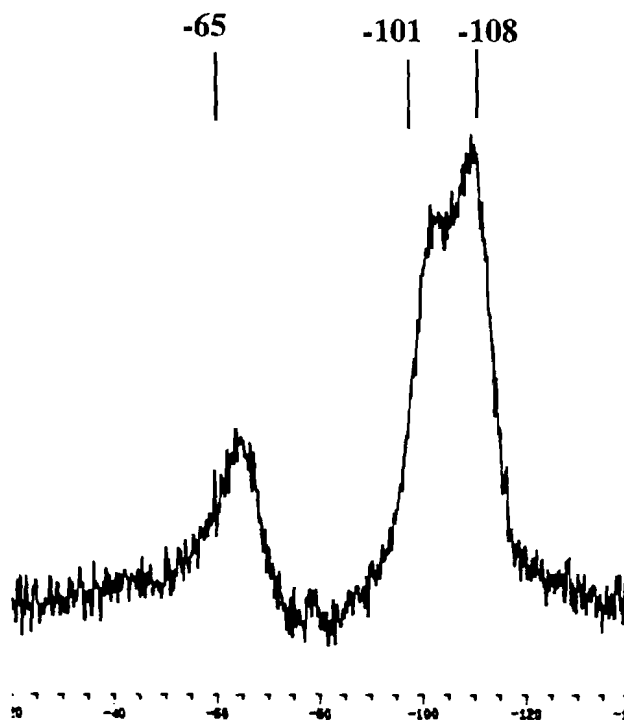
RMN CP MAS ^{13}C RMN CP MAS ^{29}Si 

Figure 4 : Spectres IRTF, RMN CP MAS ^{13}C et ^{29}Si du solide 26f

Comme précédemment, nous avons étudié les caractéristiques physiques de ces cogels hybrides **26f** et **26g** (tableau 3). Nous avons également observé qu'en solvant THF les surfaces spécifiques sont inférieures à celles obtenues en solvant EtOH.

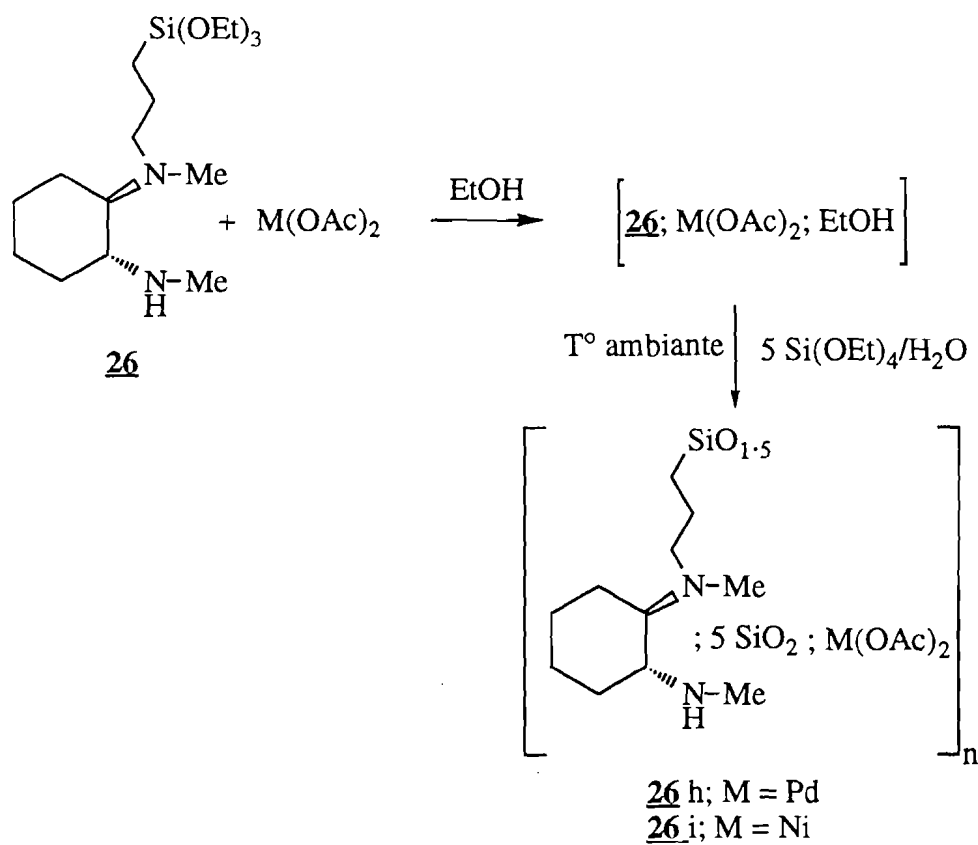
Gel hybride	Nbre de moles de Si(OEt) ₄ (x)	Solvant	Temps de gélification (mn)	Surface spécifique (m ² /g)
26f	5	EtOH	6	200
26g	5	THF	28	116

Tableau 3 : Temps de gélification et surface spécifique des cogels hybrides **26f** et **26g**.

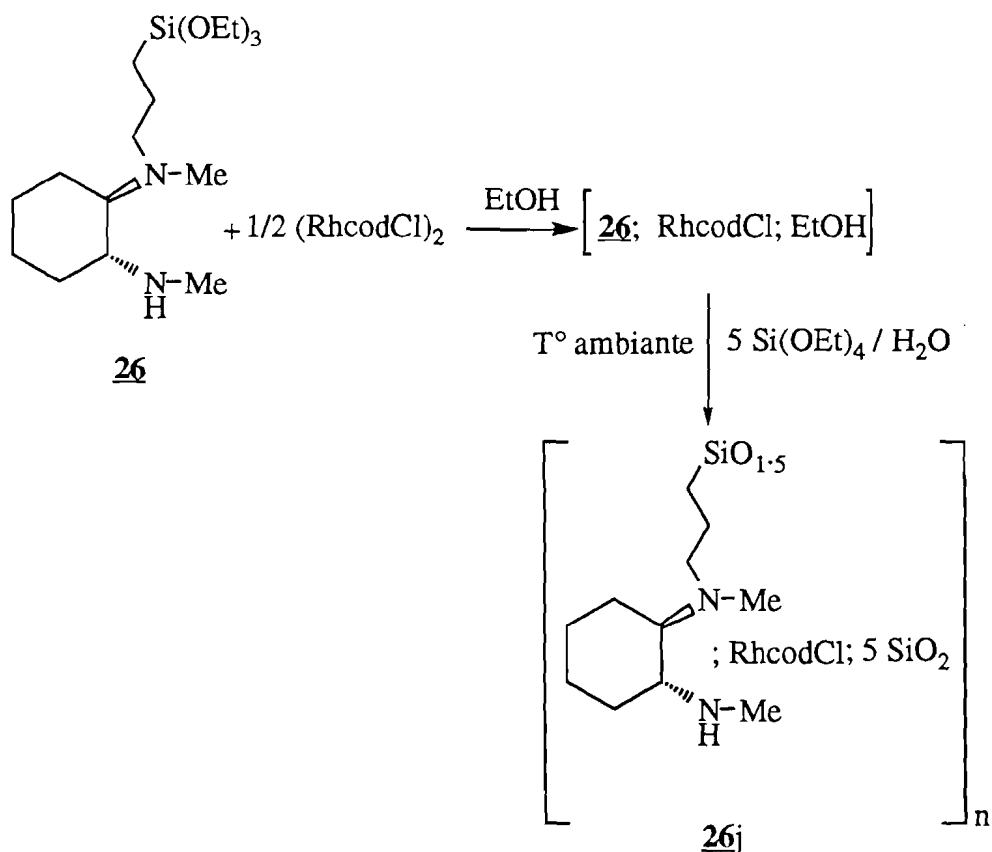
I-5 Préparation des gels hybrides contenant des complexes métalliques

Nous avons voulu examiner l'utilisation du ligand cyclohexanediamine pour incorporer des sels ou des complexes métalliques à l'intérieur du réseau hybride. Cette approche a été utilisée pour préparer des catalyseurs métalliques supportés par complexation préalable avec des ligands azotés fonctionnalisés [2, 3, 4]. Il était intéressant d'étudier ici l'utilisation du ligand cyclohexanediamine chiral.

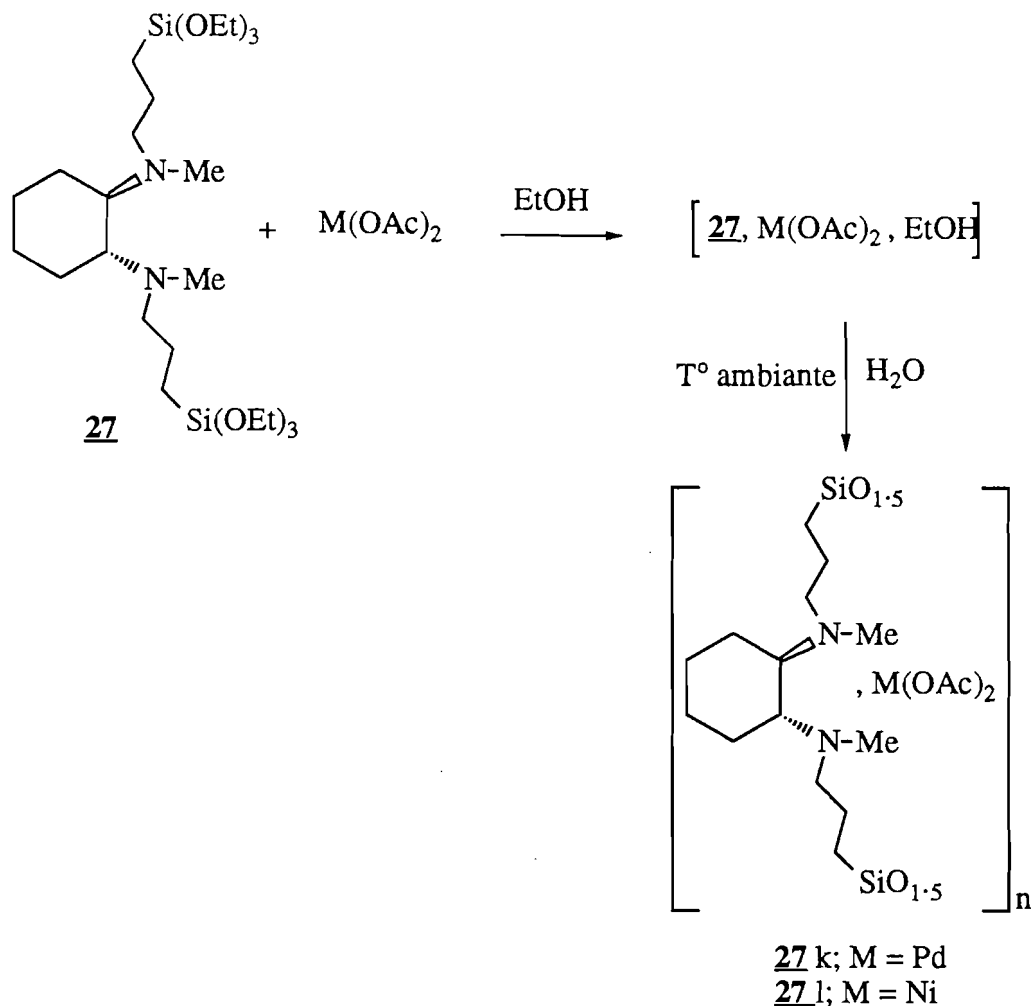
Nous avons ainsi étudié la préparation de complexes du Ni, Pd et Rh. La préparation des gels (avec ou sans Si(OEt)₄) contenant un métal complexé a été effectuée de la même manière que les gels et les cogels précédemment décrits. Le sel métallique Pd(OAc)₂ ou Ni(OAc)₂ ou le complexe de Rh : [(RhcodCl)₂], est mis en présence du précurseur diaminé silylé en solvant éthanol. L'hydrolyse-polycondensation du mélange réactionnel a été effectuée en présence de catalyseur nucléophile (0,1% mol NH₄F); (équations 6, 7 et 8). Les xérogels obtenus quantitativement ont été analysés par spectroscopie RMN. Les caractéristiques RMN ¹³C et ²⁹Si sont similaires à celles des gels hybrides obtenus en absence de métal.



Equation 6: Préparation de cogels contenant le métal **26h** (Pd), **26i** (Ni)



Equation 7: Préparation de cogel contenant le métal **26j** (Rh)



Equation 8 : Préparation de gels hybrides contenant le métal **27k** (Pd) et **27l** (Ni)

Les gels formés sont traités de la même manière qu'en l'absence de métal. Comparés aux temps de formation des solides en absence de métal, les temps de formation des solides en présence de métal sont différents (tableau 4). La présence du métal semble avoir une influence sur la cinétique de gélification.

Gel hybride	Métal	Temps de gélification (mn)	Surface spécifique (m ² /g)
26h	Pd	10	200
26i	Ni	96	210
26j	Rh	90	250
27k	Pd	28	2,7
27l	Ni	1440	2,8

Tableau 4 : Temps de gélification et surfaces spécifiques des solides **26h**, **26i**, **26j**, **27k** et **27l**

I-5-1 Caractérisation UV-visible des gels

Afin de vérifier s'il y a une complexation ou non du métal, nous avons effectué des mesures d'absorption en UV-visible :

- du sel métallique $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et du complexe $(\text{RhcodCl})_2$ en solution dans l'éthanol sec

- du sel métallique $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et du complexe $(\text{RhcodCl})_2$ en présence du ligand diaminé silylé correspondant

- des solides résultant de l'hydrolyse-polycondensation d'un ligand diaminé silylé en présence du sel métallique $(\text{NiOAc})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et du complexe $(\text{RhcodCl})_2$.

Nous avons alors constaté dans tous les cas que les maxima d'absorption observés en solution du complexe métallique sans le ligand diaminé sont identiques à ceux observés en solution en présence du ligand diaminé et également à ceux observés dans le cas du solide (tableau 5). Il semble donc que le métal contenu dans le solide n'est pas complexé par les ligands diaminés. Cependant la présence du métal dans le solide est probablement due à la formation de complexe entre le ligand oxygène du siloxane (Si-O-Si) ou celui du silanol (Si-OH) et du métal. En effet, Ueno et coll. [6, 7] ont déjà démontré que le métal était retenu sous la forme Ni-OSi dans le cas d'un solide préparé à partir du tétraéthoxysilane et du nitrate de nickel.

Complexe	λ_{max} (nm)	Etat
$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$	399; 675; 740	solution
<u>26</u> / $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$	400; 676; 745	solution
<u>27</u> / $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$	400; 675; 740	solution
Solide <u>26h</u> ou <u>27k</u>	400; 670; 750	solide
$\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$	394; 671	solution
<u>26</u> / $\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$	393; 675	solution
<u>27</u> / $\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$		solution
Solide <u>26i</u> ou <u>27l</u>	390; 670	solide
$(\text{RhcodCl})_2/\text{EtOH}$	350	solution
<u>26</u> / $(\text{RhcodCl})_2/\text{EtOH}$	350	solution
Solide <u>26j</u>	352	solide

Tableau 5 : Les maxima d'absorption en UV-visible en solution et dans le solide.

I-5-2 Caractérisation des solides en analyse élémentaire et à la microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin de savoir la proportion de métal incorporé dans le solide, nous avons effectué d'une part, le dosage au MEB (la méthode fluorescence X) qui donne le rapport métal/Si et d'autre part, le dosage des éléments en analyse élémentaire. Ces différentes mesures ont montré que la valeur théorique du rapport métal/Si est proche de la valeur attendue (tableaux 6 et 7). Ceci indique qu'après hydrolyse-polycondensation le rapport Pd/Si ou Ni/Si ou Rh/Si n'est pas modifié, il est identique à celui de départ. Au vu de ce résultat nous pouvons dire que les métaux (Pd, Ni, Rh) sont incorporés quantitativement dans les solides correspondants. De plus les mesures effectuées en plusieurs points de la surface de chaque solide à la microscopie électronique à balayage (méthode de fluorescence X) ont montré la même composition quantitative du rapport métal/Si, ce qui montre une répartition homogène des métaux dans les solides.

Gels	<u>26h</u>	<u>26h</u>	<u>26i</u>	<u>26i</u>	<u>26j</u>
Méthodes d'analyse	AE (Pd/Si)	MEB (Pd/Si)	AE (Ni/Si)	MEB (Ni/Si)	MEB(Rh/Si)
Valeur attendue	0,05	0,05	0,05	0,05	0,16
Valeur théorique	0,04	0,05	0,04	0,04	0,11

Tableau 6 : Analyse élémentaire et MEB des solides 26h, 26i et 26j

Gels	<u>27k</u>	<u>27k</u>	<u>27l</u>	<u>27l</u>
Méthode d'analyse	AE (Pd/Si)	MEB (Pd/Si)	AE (Ni/Si)	MEB (Ni/Si)
Valeur attendue	0,16	0,16	0,16	0,16
Valeur théorique	0,13	0,16	0,13	0,15

Tableau 7 : Analyse élémentaire et MEB des solides 27k et 27l

1-5-3 Essai de réaction catalytique : réaction d'hydrosilylation

Le matériau **26j** préparé à partir du précurseur mono-silylé **26** et du dimère de Rh a été évalué en catalyse hétérogène dans la réaction de réduction asymétrique de dérivés carbonylés. Cette réaction a été réalisée en se basant sur la procédure générale d'hydrosilylation décrite dans la littérature [8,9]. Le mécanisme le plus souvent proposé dans la littérature consiste à une addition oxydante de l'hydrogénosilane sur le complexe de rhodium(I), suivie de l'insertion du carbonyle de la cétone dans la liaison Si-Rh pour conduire à l' α -silyloxyalkyl-rhodium **28**. L'élimination réductrice de ce dernier conduit au silyléther **29** (schéma 1).

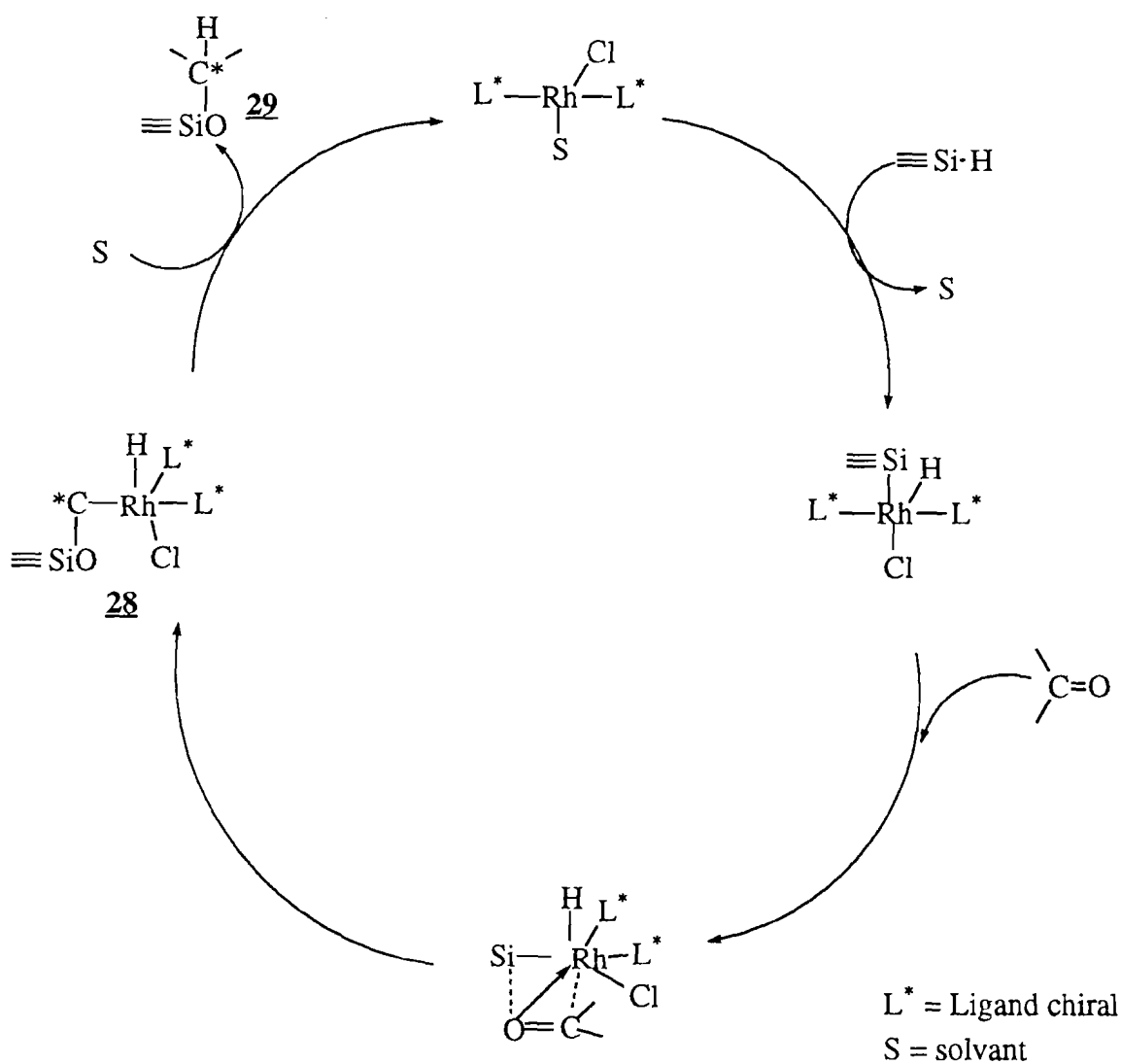
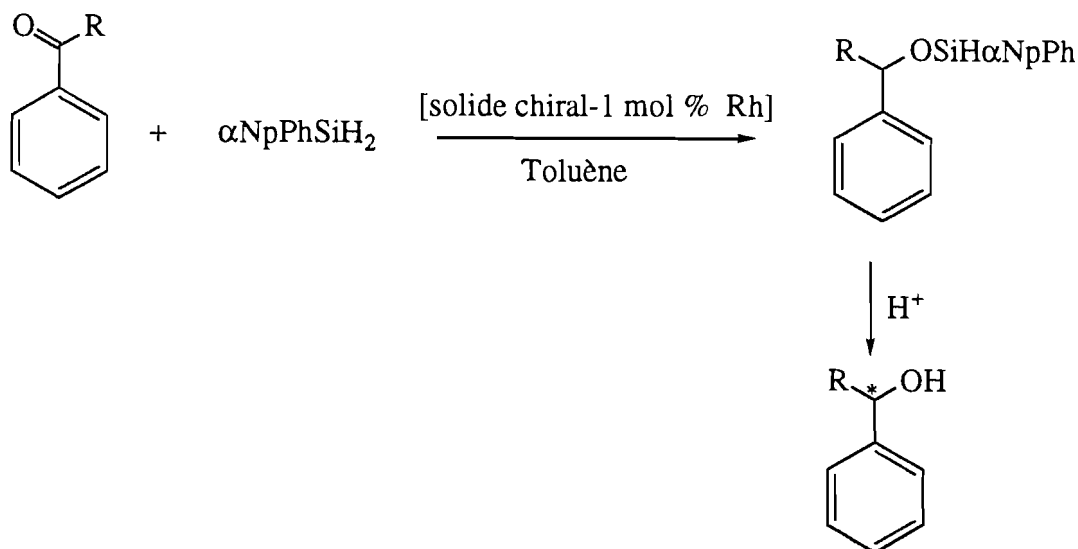


Schéma 1 : Cycle catalytique de l'hydrosilylation

La réduction asymétrique des cétones a été effectuée en solvant toluène sec en présence de l' α -naphtylphénylsilane et du matériau catalytique **26j** (équation 9). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 8.



Equation 9 : Réaction d'hydrosilylation énantiosélective de cétones prochirales

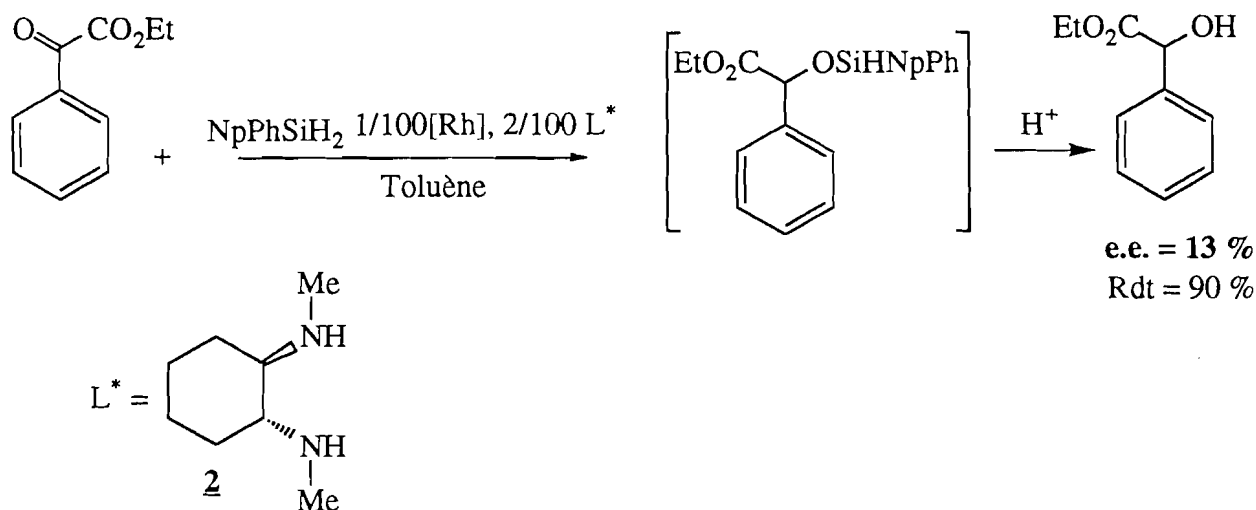
R	Catalyseur	Rendement en alcool (%)	e.e. (%)
CH ₃	26j	56	0
CO ₂ Et	26j	86	0

Tableau 8 : Résultats de l'hydrosilylation des cétones prochirales

La réduction du 1-phényl-éthanone en présence du catalyseur **26j** a permis d'obtenir le 1-phényl-éthanone isolé avec un rendement de 56 %. Toutefois la formation secondaire du 1-phényl-éthanone a également été observé avec un rendement de 44 %. Tandis que la réduction du benzoylformate d'éthyle a conduit à un alcool isolé avec un rendement de 86 %. Dans les deux cas les excès énantiomériques sont nuls (e.e. = 0). Ce résultat peut s'expliquer, d'une part, par une faible interaction du ligand diamine chiral vis-à-vis du métal et d'autre part, par la probable complexation du Rh par des ligands non chiraux et non optiquement actifs, du fait de la présence du métal de manière quantitative dans le solide. Cette non complexation du métal est probablement dûe à l'effet stérique. Ainsi la présence des groupements encombrants sur l'atome d'azote défavoriseraient les interactions métal-ligand. Pour rendre compte de ce résultat, nous avons voulu savoir si une amine secondaire utilisée en catalyse homogène pouvait induire une sélectivité.

I-6 Essai de réduction énantiosélective de cétones prochirales en catalyse homogène : réaction d'hydrosilylation

Les amines tertiaires utilisées comme ligand chiral n'ont pas formé de complexes avec les métaux correspondants, ce qui a conduit, lors des réductions énantiosélectives en catalyse hétérogène, à des sélectivités nulles. Cependant, nous avons voulu savoir si l'utilisation d'un auxiliaire chiral **2**, dans lequel l'amine est secondaire, pouvait induire une sélectivité dans la réaction d'hydrosilylation énantiosélective du benzoylformate d'éthyle (équation 10).



Equation 10 : Hydrosilylation énantiosélective du benzoylformate d'éthyle

La formation du complexe se fait *in situ* à partir de **2** et du complexe de Rh dans le toluène sec. Ce complexe est mis en réaction avec le benzoylformate d'éthyle et le α -phénylnaphtylsilane pour conduire à l'alcool correspondant avec un rendement isolé de 90 % et un excès énantiomérique de 13 %.

Cette sélectivité observée, même faible, démontre la présence de l'auxiliaire chiral **2** dans la sphère de coordination du métal, ce qui n'est pas le cas des amines tertiaires. Au vu de ce résultat la préparation d'une amine secondaire silylée peut être un outil intéressant pour résoudre le problème de la non complexation des métaux et d'induire une sélectivité dans ces réactions.

I-7 Préparation de nanoparticules métalliques sur support hybrides

La réduction du complexe métallique a été effectuée par l'action du triéthylsilane sur les matériaux hybrides contenant les métaux correspondants (équations 11 et 12) [10, 11]. Au cours de la réduction, les solides changent de coloration. Le solide contenant le sel de Ni passe du vert au gris foncé et celui contenant le sel de Pd passe de l'orange au gris foncé. Ces différents matériaux obtenus après filtration, lavage et séchage sous vide à 60 °C, ont été

27k₁ : gel hybride contenant le sel de Pd
sous sa forme réduite

27l₁ : gel hybride contenant le sel de Ni
sous sa forme réduite



Figure 5 : Microphotographies (MET : diffraction électronique) des gels hybrides contenant les particules métalliques de Pd (27k₁) et de Ni (27l₁)

27k₁ : gel hybride contenant le sel de Pd
sous sa forme réduite

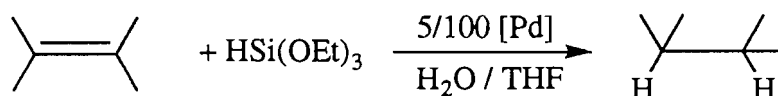
27l₁ : gel hybride contenant le sel de Ni
sous sa forme réduite



Figure 6 : Microphotographies (MET) des gels hybrides contenant les particules métalliques de Pd (27k₁) et de Ni (27l₁)

I-7-1 Essai de réaction catalytique : réaction d'hydrogénation

Pour réaliser l'hydrogénation catalytique des dérivés oléfiniques, nous avons utilisé une méthode d'hydrogénation décrite par Tour et col [11]. Elle consiste à faire réagir un dérivé oléfinique à température ambiante avec du triéthoxysilane et 5 mol% de sel de palladium, dans un mélange eau/THF afin d'obtenir le produit hydrogéné correspondant (équation 13).



Equation 13 : Réaction d'hydrogénation catalysée d'un dérivé oléfinique

Il nous a semblé intéressant d'utiliser les matériaux hybrides contenant le Pd comme matériaux catalytiques dans la réaction d'hydrogénation et de voir si la présence de molécules chirales dans ces solides pouvaient induire une sélectivité.

La réduction asymétrique des dérivés oléfiniques en alcane correspondant a été réalisé *via* la réaction d'hydrogénation catalysée par le Pd contenu dans le solide (**26h** et **27k**) chiral en présence du triéthoxysilane et de mélange eau/THF, les résultats sont présentés dans le tableau 9.

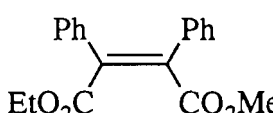
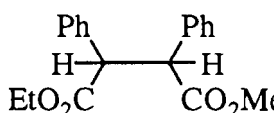
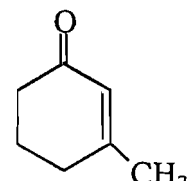
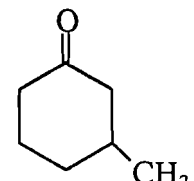
Substrat	Produit	Gel (cat.)	Rendement (%)	e.e. (%)
		26h	88	0
		27k	80	0
		26h	75	0
		27k	66	0

Tableau 9 : Résultats de l'hydrogénation des composés oléfiniques

La réduction des dérivés oléfiniques, en présence du catalyseur **26h** a permis d'obtenir des alcanes avec des rendements allant de 75 à 88 % alors qu'en présence du catalyseur **27k** les

rendements vont de 66 à 80 %. Dans les deux cas, on a observé une sélectivité nulle ($e.e = 0$). Cette sélectivité nulle peut s'expliquer par la faible interaction entre les ligands diamminés et le métal, il n'y a pas eu d'influence du ligand chiral. Il est à noter qu'au cours de la réaction, un noircissement du mélange réactionnel a été constaté traduisant une réduction du palladium bivalent en palladium zérovalent. Ce dernier réduit plus rapidement la double liaison mais sans sélectivité. Au vu de ce résultat nous pouvons dire que ces solides possèdent néanmoins des sites catalytiques accessibles.

CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre la préparation de gels hybrides dans lesquels le motif organique est lié de manière covalente au réseau.

D'autre part les matériaux contenant le métal ont été préparés et nous avons montré que le métal n'est pas complexé par les ligands diamminés. Toutefois la réduction du sel métallique a conduit à des particules nanométriques (5- 20 nm).

Nous avons utilisé les matériaux contenant le métal non réduit dans diverses réactions de réduction : hydrogénation, hydrosilylation. Nous avons observé dans les deux cas une sélectivité nulle due à la faible interaction entre le métal et le ligand. De ce fait, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir une sélectivité (e.e. = 13 %) en utilisant comme auxiliaire chiral une amine moins encombrée. Au vu de ce résultat nous avons envisagé de préparer des précurseurs organométalliques dans lesquels l'amine est moins encombrée, ceci faisant l'objet du chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Corriu R.J.P., Moreau J. J.E, Thépot P., Wong Chi Man M.; Chem. Mater.; 1992, **4**, 1217.
- [2] Schubert U., Amberg S.S., Breitscheidel B.; Chem. Mater.; 1989, **1**, 576.
- [3] Schubert U., Boris B., Jan Z.; Chem. Mater.; 1991, **3**, 559.
- [4] Schubert U., Egger C., Rose K.; J. Mol. Catal.; 1989, **55**, 330.
- [5] Tohji K., Udagawa Y., Tanabe S., Ueno A.; J. Am. Chem. Soc.; 1984, **106**, 612.
- [6] Ueno A., Suzuki H., Kotera Y.; J. Chem. Soc.; Faraday Trans 1; 1983, **79**, 127.
- [7] Ojima I., Kogure T., Kumagai M.; J. Org Chem.; 1977, **42**, 1671.
- [8] Corriu R.J.P., Moreau J. J. E; J. Chem. Soc.; 1973, 38.
- [9] Solodar J., CHEMTECH; 1975, 421.
- [10] Tour J. M., Cooper J. P., Pandalvar S. L.; J. Org. Chem.; 1990, **55**, 3452.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'azote et à l'aide d'une rampe à vide. Les réactions ont été réalisées en tube de schlenk, ballon tricol ou en tube scellé. Les réactifs courants utilisés sont commerciaux (ABCR, Aldrich, Fluka, Acros, Lancaster et Prolabo). Les points de fusion ont été mesurés sur appareil Electrothermal (Labover). Les points de fusion et d'ébullition sont non corrigés.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur spectromètre Perkin-Elmer series 1000 FT IR; les spectres RMN ^1H et ^{13}C sur Bruker AC-200; les spectres RMN ^{29}Si en liquide sur Bruker AC-250. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (SiMe_4) pour la RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si avec comme solvant le CDCl_3 .

Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil JEOL JBS-DX 300. Les surfaces spécifiques sont déterminées par adsorption-désorption d'azote selon la méthode de calcul B.E.T. Les mesures sont réalisées sur appareil micromeritics Gemini 2375.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service central de microanalyse du CNRS de Lyon-Vernaison ou de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

Les analyses des échantillons par fluorescence X ont été réalisées grâce à un microscope électronique à balayage (MEB) de marque CAMBRIDGE instruments-Stéréoscan- 360 équipé d'une sonde EDS-Link AN 10000.

Les analyses en microscopie électronique par transmission (MET) ainsi que les diffractions électroniques ont été effectuées sur un microscope JEOL 200 CX équipé d'un filament émetteur en tungstène.

Un appareil Cary 1E a été utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption électronique dans le visible des complexes en solution. En solide un appareil Perkin-Elmer Lamda 14 équipé d'une sphère intégrante a été utilisé. Le sulfate de barium a été utilisé comme référence.

Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés sur un polarimètre Perkin-Elmer 241.

Préparation des précurseurs mono-silylé 26 et bis-silylé 27

1- Synthèse du précurseur mono-silylé 26

Dans un tube en verre sont introduits 98 mmoles (14 g) de 2, 98 mmoles (23,7 g) de (3-chloropropyl)triéthoxysilane et 98 mmoles (9,9 g) de triéthylamine anhydre. Le tube est ensuite scellé sous vide et placé à l'étuve à 110 °C dans une protection en fer. Après 18 heures de réaction, le tube scellé est sorti de l'étuve. Après être revenu à température ambiante, le tube est ouvert. Le résidu obtenu est alors placé dans un bicol de 100 mL, lavé par du pentane sec, puis filtré. Après avoir évaporé le solvant, le liquide obtenu (jaune et visqueux) est distillé sous pression réduite et le produit (26) (20,3 g) est obtenu avec un rendement de 60 %.

$E_{b_{0,009}} = 120 \text{ °C}$

$[\alpha]_D^{20} = -44,3$ (c 4,7, THF)

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 0,50 ($\text{CH}_2\text{-Si}$, 2H, t); 1,10 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$, 9H, t); 1,00-1,20 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$, 2H, m); 1,40-1,70 ($(\text{CH}_2)_4\text{-CH-N}$, 8H, m); 2,00 ($\text{CH}_3\text{-NH}$, 3H, s); 1,91-2,11 (CH-NH , 1H, m); 2,31 ($\text{CH}_3\text{-N-CH}_2$, 3H, s); 2,25-2,40 (CH-N-CH_2 , 1H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 7,7 ($\text{CH}_2\text{-Si}$, t); 18,2 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$, q); 21,7 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$, t); 21,8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-NH}$, t); 24,6 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-N}$, t); 25,6 ($\text{CH}_2\text{-CH-NH}$, t); 31,4 ($\text{CH}_2\text{-CH-N}$, t); 34,0 ($\text{CH}_3\text{-NH}$, q); 36,4 ($\text{CH}_3\text{-N}$, q); 56,2 (N-CH_2 , t); 58,2 (CH_2O , t); 60,3 (CH-NH , d); 67 (CH-N , d).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) δ (ppm) : -44,5.

Analyses élémentaires ($\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$)

théoriques : C 58,90 ; H 11,05 ; N 8,08

expérimentales : C 57,90 ; H 10,96 ; N 8,35

2- Synthèse du précurseur bis-silylé 27

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 50 mmoles (7,2 g) de 2
- 150 mmoles (37 g) de (3-chloropropyl)triéthoxysilane
- 150 mmoles (21 mL) de triéthylamine anhydre

Température de la réaction 140 °C

Rdt = 67 % soit une masse de 18,4 g

$E_{b_{0,009}} = 150 \text{ °C}$

$[\alpha]_D^{20} = -2,8$ (c 5, THF)

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 0,60 ($\text{CH}_2\text{-Si}$, 4H, t); 1,20 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$, 18H, t); 1,00-1,21 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$, 4H, m); 1,50-1,70 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-N}$, 8H, m); 2,20 ($\text{CH}_3\text{-NH}$, 6H, s); 2,40-2,60 (CH-N , 2H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 8,3 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si}$, t); 18,6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{O}$, q); 21,9 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$, t); 26,3 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{ CH-NH}$, t); 36,8 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-N}$, q); 58,1 ($\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si,t}$); 58,6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$, t); 63,6 ($\underline{\text{C}}\text{H-N-}$, d).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) δ (ppm) : -44,3.

Analyses élémentaires ($\text{C}_{26}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_2$)

théoriques : C 56,68 ; H 10,61 ; N 5,08

expérimentales : C 56,97 ; H 11,02 ; N 6,22

Hydrolyse-polycondensation du précurseur 27

1- Gel hybride 0,3 M 27a

Dans un tube de schlenk sont solubilisés 1,8 mmoles (1 g) du précurseur 27 dans 6 mL de THF anhydre. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante. Ensuite, 5,4 mmoles (97,2 μL) d'eau distillé et 0,1% (1,8 μL) molaire de NH_4F (1 M) sont additionnés. Un gel transparent se forme après 3 jours. Le gel subit ensuite un vieillissement d'une semaine, au cours duquel est observé le phénomène de synérèse. Le gel est alors broyé, la poudre obtenue est lavée à l'éther, filtrée et séchée sous vide à 60 °C pour conduire à une poudre blanche (0,3 g) correspondant au xérogel 27a.

IRTF (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$) : $\nu_{\text{Si-O}}$ = 1089; $\nu_{\text{C-H}}$ = 2768, 2878, 2941; $\nu_{\text{Si-OH}}$ = 3427

RMN CP-MAS ^{13}C (δ ppm) : 8 ($\text{CH}_2\text{-Si}$); 18 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$); 20-30 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH-N}$, $\text{Si-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 36-42 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-N}$); 58 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$), 55-68 ($\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$, $\underline{\text{C}}\text{H-N}$).

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -50 à -75 ($\text{T}^2 < \text{T}^3$)

Analyses élémentaires

théoriques : C 51,20 ; H 8,59 ; N 8,52 ; Si 17,09 soit $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2$

expérimentales : C 49,15; H 8,41 ; N 8,01. Si 17,41 soit $\text{C}_{13,2}\text{H}_{26,96}\text{N}_{1,86}\text{O}_{3,43}\text{Si}_2$

Surface spécifique (B.E.T) = 0,8 m^2/g

2- Gel hybride 1M 27b

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 4 mmoles (2,2 g) du précurseur 27
- 12 mmoles d'eau distillé
- 4 mL de THF anhydre
- 0,1% molaire (4 μL) NH_4F (1 M)

Le temps de gélification est de 1 jour

Obtention d'une poudre blanche (1 g)

IRTF (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1129$; $\nu_{\text{C-H}} = 2789, 2863, 2944$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3424$.

RMN CP-MAS ^{13}C (δ ppm) : 8 ($\text{CH}_2\text{-Si}$); 18 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 20-30 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-N}$, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$); 36-42 ($\text{CH}_3\text{-N}$); 58 (CH_2O), 55-68 (N-CH_2 , CH-N).

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -54 (T^2); -66 (T^3).

Surface spécifique (B.E.T) = 0,8 m^2/g

Co-hydrolyse-polycondensation du précurseur 27 et du tétraéthoxysilane

1- Cogel hybride (1:5) 27c

A 9,1 mmoles (5 g) du précurseur 27 sont additionnés 45,5 mmoles (9,4 g) de tétraéthoxysilane dans 64 mL de EtOH sec. Le mélange est alors placé sous agitation magnétique à température ambiante. Ensuite, 118,3 mmoles (2,1 mL) de H_2O et 0,1% molaire (64 μL) de NH_4F (1 M) sont additionnés. Un gel opaque se forme après 5 heures. Le cogel ainsi formé subit ensuite un vieillissement d'une semaine, au cours duquel est observé le phénomène de synérèse. Il est alors broyé, la poudre blanche obtenue est lavée à l'éther, filtrée et séchée sous vide pendant 24 heures à 60 °C pour conduire à une poudre blanche (6 g) correspondant au xérogel 27c.

IRTF (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1089$; $\nu_{\text{C-H}} = 2811, 2878, 2952$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3328$

RMN CP-MAS ^{13}C (δ ppm) : 8 ($\text{CH}_2\text{-Si}$); 18 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 20-30 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-N}$, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$); 36-42 ($\text{CH}_3\text{-N}$); 58 (CH_2O), 55-68 (N-CH_2 , CH-N).

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -65 (T^3); -100 (Q^3); -108 (Q^4)

Analyses élémentaires

théoriques : C 26,73 ; H 4,48 ; N 4,45 ; Si 31,25 soit $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{Si}_7$

expérimentales : C 26,94; H 4,52 ; N 4,49. Si 31,5 soit $\text{C}_{13,99}\text{H}_{27,98}\text{N}_2\text{O}_{12,7}\text{Si}_7$

Surface spécifique (B.E.T) = 526 m^2/g

2- Cogel hybride (1:5) 27d

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 9,1 mmoles (5 g) du précurseur 27
- 45,5 mmoles (9,4 g) de tétraéthoxysilane
- 64 mL de THF anhydre
- 118,3 mmoles (2,1 mL) de H_2O
- 0,1% molaire (64 μL) de NH_4F 1 M

Le temps de gélification est de 8 h

Obtention d'une poudre blanche (5,5 g)

IRTF (KBr, ν cm^{-1}) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1089$; $\nu_{\text{C-H}} = 2811, 2878, 2952$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3328$

RMN CP-MAS ^{13}C (δ ppm) : 8 ($\text{CH}_2\text{-Si}$); 18 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 20-30 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-N}$, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$); 36-42 ($\text{CH}_3\text{-N}$); 58 (CH_2O), 55-68 (N-CH_2 , CH-N).

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -65 (T^3); -100 (Q^3); -108 (Q^4)

Analyses élémentaires

théoriques : C 26,73 ; H 4,48 ; N 4,45 ; Si 31,25 soit $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{Si}_7$

expérimentales : C 29,41; H 4,73 ; N 4,33 ; Si 32,10 soit $\text{C}_{14,99}\text{H}_{28,74}\text{N}_{1,90}\text{Si}_7$

Surface spécifique (B.E.T) = $310 \text{ m}^2/\text{g}$

3- Cogel hybride (1:10) 27e

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel 27c. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 3,6 mmoles (2 g) du précurseur 27
- 36 mmoles (7,5 g) de tétraéthoxysilane
- 43 mL de EtOH anhydre
- 82,8 mmoles (1,5 mL) de H_2O
- 0,1% molaire (43 μL) de NH_4F (1 M)

Le temps de gélification est de 2 h

Obtention d'une poudre blanche (4,8 g)

IRTF (KBr, ν cm^{-1}) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1142$; $\nu_{\text{C-H}} = 2775, 2866, 2923$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3413$

RMN CP-MAS ^{13}C (δ ppm) : 8 ($\text{CH}_2\text{-Si}$); 18 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 20-30 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-N}$, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$); 36-42 ($\text{CH}_3\text{-N}$); 58 (CH_2O), 55-68 (N-CH_2 , CH-N).

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -65 (T^3); -100 (Q^3); -108 (Q^4)

Analyses élémentaires

théoriques : C 18,09; H 3,03 ; N 3,03 ; Si 36,26 soit $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{23}\text{Si}_{12}$

expérimentales : C 18; H 3,99 ; N 3,03. Si 33,25 soit $\text{C}_{15,19}\text{H}_{40,12}\text{N}_2\text{Si}_{12}$

Surface spécifique (B.E.T) = $218 \text{ m}^2/\text{g}$

Co-hydrolyse-polycondensation du précurseur 26 et du tétraéthoxysilane

1- Cogel hybride (1:5) 26f

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel 27c. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 6,3 mmoles (2,2 g) de précurseur **26**
- 31,5 mmoles (6,6 g) de tétraéthoxysilane
- 38 mL de EtOH sec
- 72,45 mmoles (1,3 mL) de H₂O
- 0,1% molaire (38 µL) de NH₄F (1 M)

Le temps de gélification est de 6 mn

Obtention d'une poudre blanche (3 g)

IRTF (KBr, ν cm⁻¹) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1096$; $\nu_{\text{C-H}} = 2800, 2876, 2946$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3465$

RMN CP-MAS ¹³C (δ ppm) : 8 (CH₂-Si); 18 (CH₃-CH₂); 20-30 (CH₂-CH₂-CH-N, Si-CH₂-CH₂); 36-42 (CH₃-N); 58 (CH₂O), 55-68 (N-CH₂, CH-N).

RMN CP-MAS ²⁹Si (δ ppm) : -65 (T³); -101 (Q³); -108 (Q⁴)

Analyses élémentaires

théoriques :	C 24,66; H 4,32 ; N 5,22. Si 31,45	Soit C ₁₁ H ₂₃ N ₂ O _{11,5} Si ₆
expérimentales :	C 28,03 ; H 5,06 ; N 5,03 ; Si 30,25	Soit C ₁₃ H _{27,96} N _{1,99} O _{11,02} Si ₆

Surface spécifique (B.E.T) = 200 m²/g

2- Cogel hybride (1:5) 26g

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **27c**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 6,3 mmoles (2,2g) de précurseur **26**
- 31,5 mmoles (6,6g) de tétraéthoxysilane
- 72,45 mmoles (1,3 mL) de H₂O
- 0,1% molaire (38 µL) de NH₄F (1 M)
- 38 mL de THF sec

Le temps de gélification est de 28 mn

Obtention d'une poudre blanche (2,5 g)

IRTF (KBr, ν cm⁻¹) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1096$; $\nu_{\text{C-H}} = 2800, 2876, 2946$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3465$

RMN CP-MAS ¹³C (δ ppm) : 8-15 (CH₂-Si); 18 (CH₃-CH₂); 20-30 (CH₂-CH₂-CH-N, Si-CH₂-CH₂); 36-42 (CH₃-N); 58 (CH₂O), 55-68 (N-CH₂, CH-N).

RMN CP-MAS ²⁹Si (δ ppm) : -65 (T³); -101 (Q³); -108 (Q⁴)

Analyses élémentaires

théoriques :	C 24,66; H 4,32 ; N 5,22. Si 31,45	Soit C ₁₁ H ₂₃ N ₂ O _{11,5} Si ₆
expérimentales :	C 30,31; H 5,44 ; N 4,86. Si 31,5	Soit C _{13,49} H _{28,87} N _{1,85} Si ₆

Surface spécifique (B.E.T) = 116 m²/g

Préparation de matériaux hybrides contenant des espèces métalliques

1- Préparation des gels hybrides contenant les sels métalliques

1-a- Préparation du gel hybride 26h

Dans un tube de schlenk contenant 17,4 mL d'éthanol sec, sont solubilisés, 2,9 mmoles (1 g) de **26**, 0,96 mmole (0,2 g) de Pd(OAc)₂ et 14,5 mmoles (3 g) de tétraéthoxysilane. Ensuite, 33,25 mmoles (600 µL) de H₂O et 0,1% molaire (17,4 µL) de NH₄F (1 M) sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 20 minutes. Un gel transparent de couleur orange se forme après 10 mn, il subit ensuite un vieillissement d'une semaine, au cours duquel est observé le phénomène de synérèse. Le gel est alors broyé, la poudre obtenue est lavée à l'éther puis filtrée et séchée sous vide à température ambiante pendant 24 heures, pour conduire à une poudre orange (1,7 g) correspondant au xérogel **26h**.

RMN ²⁹Si (CDCl₃) δ (ppm) : -66 (T³); -103 (Q³); -110 (Q⁴)

Analyses élémentaires

théoriques : C 24,26 ; H 4,12 ; N 4,58 ; Si 27,59 ; Pd 5,8 soit C₃₇H₇₂N₆O_{36,5}Si₁₈Pd

expérimentales C 24,83; H 5,04; N 4,06; Si 24,10; Pd 3,17 soit

C_{43,36}H_{104,89}N_{6,08}O_{50,88}Si₁₈Pd_{0,63}

MEB (méthode par fluorescence X)

Atome %

Si 95,1

Pd 4,9

Surface spécifique (B.E.T) = 200 m²/g

1-b- Préparation du gel hybride 26i

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **26h**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 5,8 mmoles (2 g) de **26**
- 1,93 mmole (0,34 g) de Ni(OAc)₂
- 29 mmoles (6 g) de tétraéthoxysilane
- 66,7 mmoles (1,2 mL) de H₂O
- 35 mL de EtOH anhydre
- 0,1% molaire (35 mL) de NH₄F (1 M)

Temps de gélification de 1h36

Obtention d'une poudre verte (3,5 g)

Analyses élémentaires

théoriques : C 24,91 ; H 4,23 ; N 4,71 ; Si 28,33 ; Ni 3,28 Soit $C_{37}H_{72}N_6O_{36,5}Si_{18}Ni$
 expérimentales C 27,77; H 5,63; N 4,59; Si 24,86; Ni 1,76 soit $C_{47}H_{113,59}N_6O_{50,88}Si_{18}Ni_{0,61}$
 MEB (méthode par fluorescence X)

Atome %

Si 95,7

Ni 4,3

Surface spécifique (B.E.T) = 210 m²/g

1-e- Préparation du gel hybride 26j

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel 26h. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 1,1 mmoles (0,4 g) de 26
- 0,55 mmole (0,28 g) de (RhcodCl)₂
- 5,5 mmoles (1,2 g) de tétraéthoxysilane
- 12,65 mmoles (300 µL) de H₂O
- 6,6 mL de EtOH anhydre
- 0,1% molaire (6,6 µL) de NH₄F (1 M)

Le temps de gélification est de 1h30

Obtention d'une poudre orange (1 g)

IRTF (KBr, ν cm⁻¹) : $\nu_{Si-O} = 1070$; $\nu_{C-H} = 2937, 2870$; $\nu_{Si-OH} = 3394$

RMN CP-MAS ²⁹Si (d ppm) : -66 (T³); -103 (Q³); -110 (Q⁴)

MEB (méthode par fluorescence X)

Atome %

Si 83,03

Rh 8,87

Surface spécifique (B.E.T) = 250 m²/g

1-d- Préparation du gel hybride 27k

Dans un tube de schlenk contenant 3,6 mL d'éthanol sec, sont solubilisés, 3,6 mmoles (2 g) de 27 et 1,2 mmoles (0,27 g) de Pd(OAc)₂. Ensuite, 10,8 mmoles (200 µL) de H₂O et 0,1% molaire (3,6 µL) de NH₄F (1 M) sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 20 minutes. Un gel transparent de couleur orange se forme après un temps de gélification de 28 mn, il subit ensuite un vieillissement d'une semaine, au cours duquel est observé le phénomène de synérèse. Le gel est alors broyé, la poudre obtenue est lavée à l'éther puis filtrée et séchée sous vide à température ambiante pendant 24 heures, pour conduire à une poudre orange (1,4 g) correspondant au xérogel 27k.

IRTF (KBr, ν cm⁻¹) : $\nu_{Si-O} = 1090$; $\nu_{C-H} = 2876, 2942$; $\nu_{Si-OH} = 3427$

RMN CP-MAS ^{13}C (δ ppm) : 8-15 ($\text{CH}_2\text{-Si}$); 18 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 20-30 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-N}$, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$); 36-42 ($\text{CH}_3\text{-N}$); 58 (CH_2O), 55-68 (N-CH_2 , CH-N).

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -53 (T^2); -66 (T^3)

Analyses élémentaires

théoriques : C 45,67 ; H 7,5 ; N 6,95 ; Si 13,90 ; Pd 8,8 soit $\text{C}_{46}\text{H}_{90}\text{N}_6\text{O}_{13}\text{Si}_6\text{Pd}$

expérimentales C 43,33; H 8,04; N 6,01; Si 13,87; Pd 6,29 soit $\text{C}_{43,52}\text{H}_{92,93}\text{N}_{5,21}\text{O}_{17,61}\text{Si}_6\text{Pd}_{0,77}$

MEB (méthode par fluorescence X)

Atome %

Si 85,71

Pd 14,29

Surface spécifique (B.E.T) = 2,7 m^2/g

1-e- Préparation du gel hybride 27l

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel 27k. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 3,6 mmoles (2 g) de 27
- 1,2 mmoles (0,2 g) de $\text{Ni}(\text{OAc})_2$
- 3,6 mL de EtOH anhydre
- 10,8 mmoles (200 μL) de H_2O
- 0,1% molaire (3,6 μL) de NH_4F (1 M)

Le temps de gélification est de 1 jour

Obtention d'une poudre verte (0,6 g)

IRTF (KBr, ν cm^{-1}) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1072$; $\nu_{\text{C-H}} = 2800, 2876, 2942$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3271$

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -66 (T^3)

Analyses élémentaires

théoriques : C 47,54 ; H 7,81 ; N 7,23 ; Si 14,47 ; Ni 5,05 soit $\text{C}_{46}\text{H}_{90}\text{N}_6\text{O}_{13}\text{Si}_6\text{Ni}$

expérimentales C 43,78; H 8,70; N 6,76; Si 14,37; Ni 3,99 soit $\text{C}_{42,74}\text{H}_{100,5}\text{N}_{5,68}\text{O}_{17,61}\text{Si}_6\text{Ni}_{0,8}$

MEB (méthode par fluorescence X)

Atome %

Si 86,99

Pd 13,01

Surface spécifique (B.E.T) = 2,8 m^2/g

2- Préparation des gels hybrides contenant les particules métalliques

2-a- Gel hybride contenant le palladium réduit 26h₁

Dans un schlenk muni d'un réfrigérant, sont introduits 1 g de **26h** (0,54 méq Pd/g de gel), 10 mL de THF anhydre et 10 mL d'éthanol sec. A cette suspension sont additionnés 1,62 mmoles (0,3 mL) de triéthylsilane. Le mélange réactionnel est porté à reflux jusqu'à changement de coloration (24 heures). Après filtration, lavage à l'éther et broyage, la poudre de couleur gris foncé (0,6 g) est séchée sous vide pendant 24 heures à 60 °C.

2-b- Gel hybride contenant le nickel réduit 26i₁

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **26h**₁. Les quantités de réactifs utilisées sont ::

- 1 g de **26i** (0,56 méq de Ni/g de gel)
- 1,68 mmoles (0,3 mL) de triéthylsilane
- 10 mL de THF anhydre
- 10 mL de EtOH anhydre

Obtention d'une poudre gris foncé (0,7 g)

2-c- Gel hybride contenant le palladium réduit 27k₁

Dans un schlenk muni d'un réfrigérant, sont introduits 1 g de **27k** (0,82 méq Pd/g de gel), 10 mL de THF anhydre et 10 mL d'éthanol sec. A cette suspension sont additionnés 2,48 mmoles (0,4 mL) de triéthylsilane. Le mélange réactionnel est porté à reflux jusqu'à changement de coloration (24 heures). Après filtration, lavage à l'éther et broyage, la poudre de couleur gris foncé (0,6 g) est séchée sous vide pendant 24 heures à 60 °C.

2-d- Gel hybride contenant le nickel réduit 27l₁

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **27k**₁. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 1g de **27l** (0,86 méq de Ni/g de gel)
- 2,58 mmoles (0,4 mL) de triéthylsilane
- 10 mL de THF anhydre
- 10 mL de EtOH anhydre

Obtention d'une poudre gris foncé (0,7 g)

Application à la catalyse hétérogène : Réaction d'hydrosilylation énantiosélective

1- Réduction du 1-phényl-éthanone par le matériau catalytique 26j

Dans un tricol de 25 mL, sont introduits 0,113 mmole (88,6 mg) de **26j** (1,27 méq Rh/g de gel) et 10 mL de toluène sec. A cette suspension sont additionés 11,25 mmoles (1,35 g) du 1-phényl-éthanone dilué dans 5 mL de toluène anhydre et 11,25 mmoles (2,6 g) de α -naphtylphénylsilane également dilué dans 5 mL de toluène anhydre. L'avancement de la réaction est contrôlé par chromatographie sur couche mince (éluant : Hexane 9 / Toluène 1). Quand tout le silane a disparu, le mélange réactionnel est hydrolysé en milieu acide (HCl 10 %). La phase organique est extraite à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Après élimination du solvant, le résidu est purifié sur colonne de chromatographie de gel de silice, éluant : Hexane 9 / Toluène 1. L'alcool obtenu est isolé avec un rendement de 56 %.

$[\alpha]_D^{20} = 0$ (c 4, EtOH)

2- Réduction de l'éthylbenzoylformate par le matériau catalytique 26j

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 0,1125 mmol (88,6 mg) de **26j** (1,27 méq Rh/g de gel)
- 16,8 mmoles (3 g) d'éthylbenzoylformate
- 16,8 mmoles (2,6 g) de α -naphtylphénylsilane
- 20 mL de toluène anhydre

Rdt = 86 %

$[\alpha]_D^{20} = 0$ (c 4, CH₂Cl₂)

Les caractéristiques physiques : RMN ¹H sont identiques à celles décrites précédemment.

Catalyse en phase homogène : réduction de l'éthylbenzoylformate

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **26j**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 0,17 mmole (24,2 mg) de **2**
- 0,08 mmole (41,5 mg) de (RhcodCl)₂
- 16,8 mmoles (3 g) d'éthylbenzoylformate
- 16,8 mmoles (3,9 g) de α -naphtylphénylsilane

- 20 mL de toluène anhydre

Rdt = 90 %

$[\alpha]_D^{20} = -15,90$ (c 0,44; CH₂Cl₂)

e.e. = 13 %

Les caractéristiques physiques : RMN ¹H sont identiques à celles décrites précédemment.

Essais de réaction d'hydrogénation énantiosélective en catalyse hétérogène

1- Réduction du 2,3-diphényl-acrylique acide méthyl ester par les solides hybrides contenant le métal de Palladium 26h et 27k

1-a- A partir du matériau catalytique 27k

Dans un bicol muni d'une vessie, sont introduits 0,084 mmole (98 mg) de **27k** (0,82 méq Pd / g); 8,4 mmoles (2 g) du dérivé acrylique et un mélange Eau /THF dans les proportions (5 : 1). A cette suspension sont additionnés 21 mmoles (4 g) de triéthoxysilane, puis le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 5 heures. Après filtration, le filtrat est séché sur sulfate de magnésium anhydre, puis par filtration et évaporation du solvant, le liquide marron foncé est distillé pour donner un liquide incolore : le 2,3-diphényl-propionique acide méthyl ester avec un rendement de 80 %.

Eb₁₈ = 130 °C

$[\alpha]_D^{20} = 0$ (c 0,2, THF)

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 3,45 (C₆H₅-CH₂, 2H, dd); 3,56 (CH₃O, 3H, s); 3,90 (C₆H₅-CH, H, dd); 7,15-7,37 (C₆H₅, 10H, m).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 39,9 (C₆H₅-CH₂, t); 52,0 (C₆H₅-CH, d); 53,0 (CH₃O, q); 126,5; 127,5; 128,1; 128,5; 128,8; 129,0 (C_{Aryl}-H, d); 128,9; 139,2 (C_{aryl}, s); 150,1 (CO, s).

1-b- A partir du matériau catalytique 26h

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 0,084 mmole (0,15 g) de **26h** (0,54 méq Pd/g)

- 8,4 mmoles (2 g) du dérivé acrylique

- 21 mmoles (4 g) de triéthoxysilane

Rdt = 88 %

Eb₂₀ = 130 °C

$[\alpha]_D^{20} = 0$ (c 0,4, THF)

Les caractéristiques physiques : RMN ^1H sont identiques à celles décrites précédemment.

2- Réduction du 3-méthyl-cyclohex-2-enone par les solides hybrides contenant le métal de Palladium 26h et 27k

2-a- A partir du matériau catalytique 27k

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 0,027 mmole (0,29 g) de **27s** (0,82 méq Pd/g)
- 2,7 mmoles (3 g) de 3-méthyl-cyclohex-2-enone
- 6,75 mmoles (11 g) de triéthoxysilane

Rdt = 66 %

$E_{b18} = 80\text{ }^\circ\text{C}$

$[\alpha]_D^{20} = 0$ (c 0,5 ; THF)

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm : 0,95 ($\text{CH}_3\text{-CH}$, 3H, d); 1,17,129 ($\text{CH}_2\text{-CH}$, 2H); 1,76-2,34 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$, $\text{CH-CH}_2\text{-CO}$, 7H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) 19,9 ($\text{CH}_3\text{-CH}$, q); 24,6 ($\text{CH}_2\text{-CH}$, t) 32,6 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$, t) 33,2 ($\text{CH-CH}_2\text{-CO}$, d); 40,5; 49,5 ($2\text{CH}_2\text{-CO}$, t).

2-b- A partir du matériau catalytique 26h

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **27k**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 0,027 mmole (0,53 g) de **26h** (0,54 méq Pd/g)
- 2,7 mmoles (3 g) de 3-méthyl-cyclohex-2-enone
- 6,75 mmoles (11 g) de triéthoxysilane

Rdt = 75 %

$E_{b18} = 80\text{ }^\circ\text{C}$

$[\alpha]_D^{20} = 0$ (c 0,4 ; THF)

Les caractéristiques physiques : RMN ^1H sont identiques à celles décrites précédemment.

CHAPITRE III

**Gels hybrides obtenus à partir de dérivés silylés de la
(1R,2R)-(-)-trans-1,2-cyclohexanediamine monoalkylé :
application à la réduction énantiosélective**

INTRODUCTION

L'hydrolyse-polycondensation de diamines δ -siliciés 26 et de 27 a conduit aux gels hybrides sans coupure de la liaison Si-C. Ces mêmes précurseurs par contre ne forment pas de complexe amine-métal avec les métaux Ni, Pd, Rh. L'hydrolyse des mélanges, conduit cependant à des matériaux hybrides dans lesquels le métal est incorporé. Mais l'utilisation de tels matériaux en catalyse hétérogène, dans les réactions de réduction énantiosélective n'a pas permis d'obtenir de sélectivité.

Nous avons envisagé de préparer des précurseurs diaminés silylés dans lesquels l'amine est secondaire. Ces derniers pourraient conduire à des complexes plus stables. La préparation des précurseurs a été effectuée à partir de la diamine optiquement pure (obtenue par la méthode de dédoublement élaborée par Jacobsen [2] cf chapitre I) et du (3-chloropropyl)triéthoxysilane (figure 1).

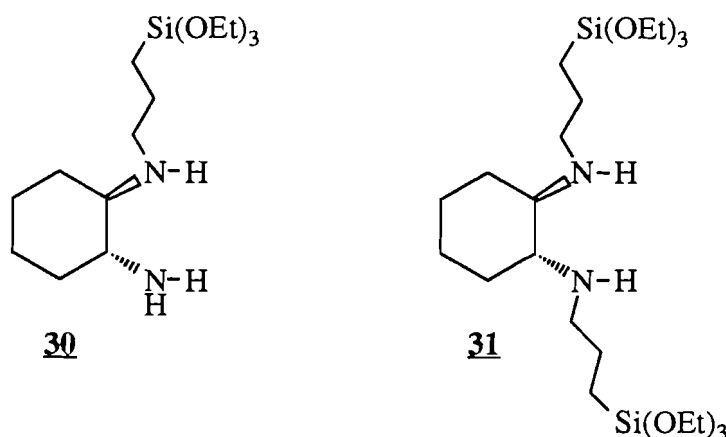


Figure 1 : précurseurs mono-silylé 30 et bis-silylé 31

Nous décrivons ici, la préparation et la caractérisation des matériaux hybrides par hydrolyse-polycondensation sol-gel des précurseurs silylés 30 et 31.

Nous examinerons la complexation des métaux (Ni, Pd, Rh) par les ligands diaminés silylés 30 et 31 suivie de la préparation des matériaux hybrides résultant de l'hydrolyse-polycondensation des complexes.

Enfin, ces matériaux seront évalués en tant que matériaux catalytiques dans les réactions énantiosélectives par transfert d'hydrogène de cétones prochirales.

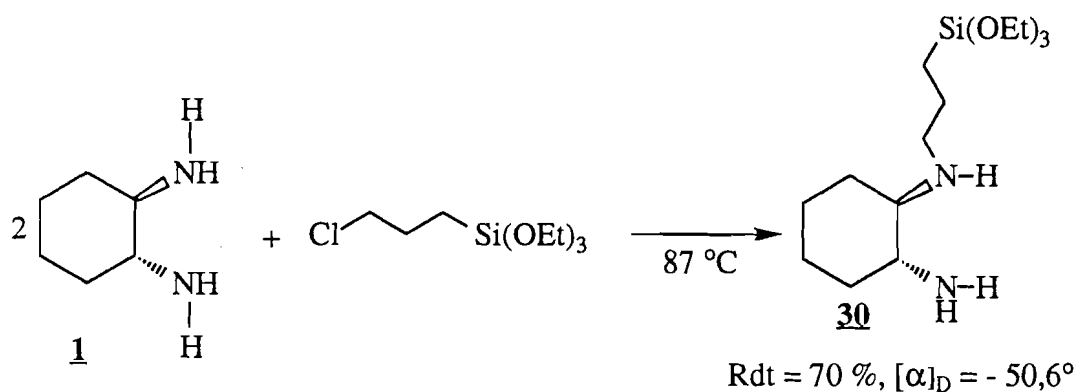
I- PREPARATION ET CARACTERISATION DES GELS ET COGELS HYBRIDES

I-1 Synthèse des précurseurs organométalliques

La synthèse des précurseurs mono-silylé et bis-silylé a été effectuée à partir du (3-chloropropyl)triéthoxysilane et de la diamine primaire trans optiquement pure dédoublée par la méthode Jacobsen (cf chapitre I [2]).

I-1-1 Préparation du précurseur 30

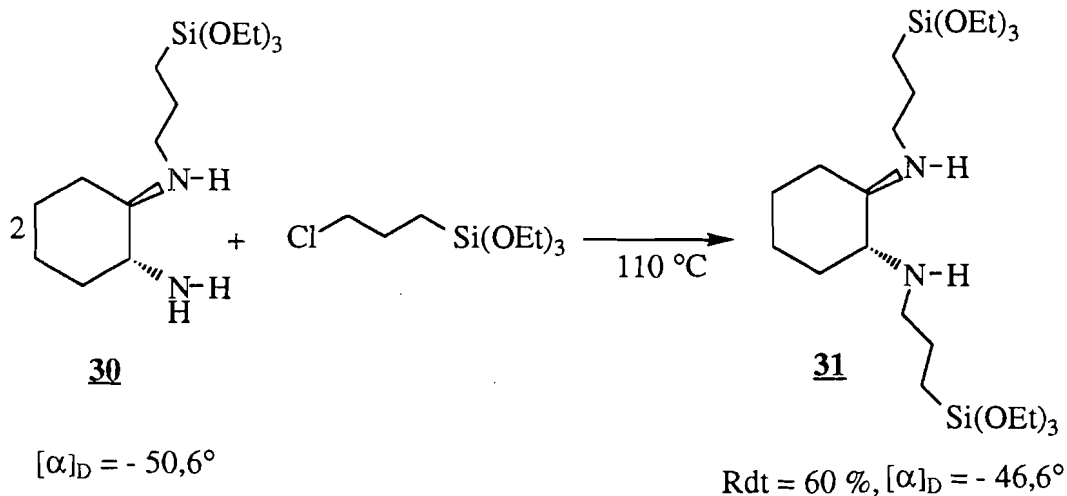
La condensation directe de 2 équivalents de diamine 1 et de 1 équivalent de (3-chloropropyl)triéthoxysilane est effectuée en tube scellé à 87 °C et conduit au précurseur mono-silylé 30 isolé avec un rendement de 70 % (équation 1). L'excès de diamine sert à piéger l'HCl libéré lors de la réaction de condensation. L'amine libre est ensuite facilement récupérée par traitement basique et recyclée.



Equation 1 : Synthèse du précurseur mono-silylé, 30

I-1-2 Préparation du précurseur 31

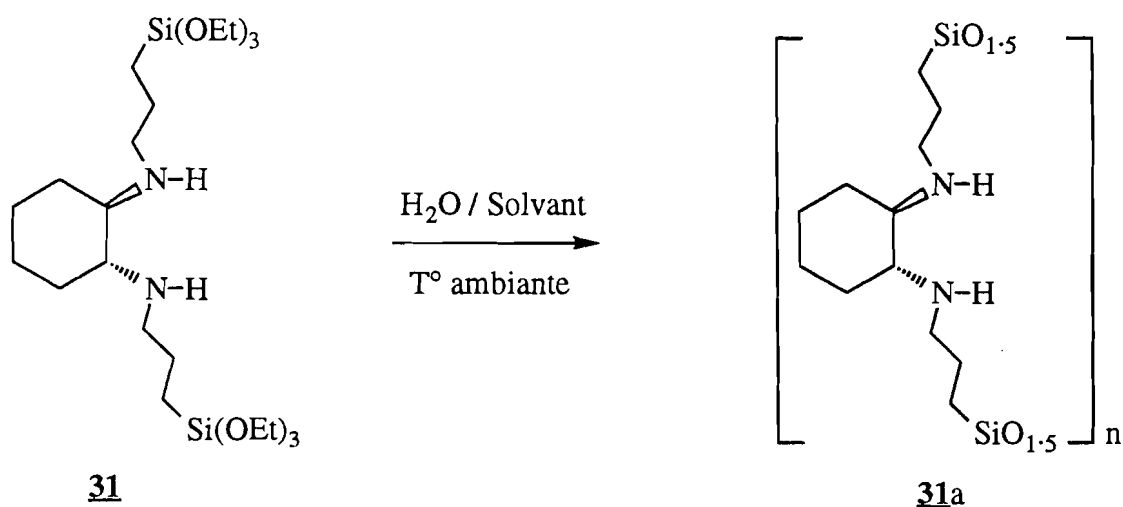
Le dérivé bis-silylé est obtenu d'une manière analogue, à partir du dérivé monosubstitué 30. La condensation directe de ce dernier avec le (3-chloropropyl)triéthoxysilane à 110 °C, a permis d'isoler le précurseur bis-silylé 31 avec un rendement de 60 % (équation 2).



Equation 2 : Synthèse du précurseur bis-silylé, **31**

I-2 Hydrolyse-polycondensation de **31**

Nous avons préparé un gel hybride par hydrolyse-polycondensation du précurseur **31**. La gélification est effectuée en solvant éthanol à température ambiante (équation 3). Le gel est formé rapidement même en l'absence de catalyseur tel que NH₄F. La condensation rapide observée est due à l'effet probable des groupes aminés, ces derniers pourraient conduire à une réaction d'activation nucléophile [1, 2] intramoléculaire sur le silicium lors de l'hydrolyse-polycondensation. Le gel est ensuite abandonné pendant une semaine au cours de laquelle est observé le phénomène de synérèse. La poudre blanche obtenue après lavage, filtration, broyage et séchage à 60 °C pendant 24 heures est caractérisée par analyse élémentaire.



Equation 3 : Préparation de gel hybride, **31a**

La valeur du rapport N/Si de 0,99 calculé d'après les analyses élémentaires (cf partie expérimentale) est identique à celle du rapport attendu pour un gel hybride totalement réticulé de formule brute : $C_{12}H_{24}N_2O_3Si_2$. Ceci démontre la présence du motif organique de manière quantitative au sein du réseau.

Ce solide a également été caractérisé en IRTF, RMN ^{29}Si et ^{13}C . Nous présentons les analyses IRTF, RMN ^{13}C et ^{29}Si de ce solide (figure 2).

Les bandes $\nu_{O-H} = 3414\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C-H} = 2943, 2871\text{ cm}^{-1}$ observées en IRTF indiquent la présence des groupements éthoxyles ainsi que du motif organique. En RMN ^{13}C les signaux observés à 8,1 ppm, dans les domaines de 20 à 40 ppm et de 50 à 65 ppm, sont caractéristiques du motif organique. La présence du signal à 8,1 ppm correspondant à un carbone lié à un atome de silicium indique que la liaison Si-C est préservée. La présence de cette dernière est confirmée en RMN ^{29}Si par l'existence de signaux résonant dans le domaine de -50 à -75 ppm correspondant aux sous-structures T^2 minoritaire : $C-Si(OSi)_2OR$ ou $R = H, Et$ et T^3 majoritaire : $C-Si(OSi)_3$. De ce fait nous pouvons affirmer que le motif organique est bien lié au réseau.

Nous avons examiné les caractéristiques physiques du xérogel **31a** (tableau 1). Ce matériau hybride présente une surface spécifique BET faible de 20 m^2/g .

Gel hybride	Concentration en précurseur (mol.l ⁻¹)	Solvant	Temps de gélification (mn)	Surface spécifique (m ² /g)
31a	1	EtOH	10	20

Tableau 1 : Temps de gélification et surface spécifique du gel hybride **31a**

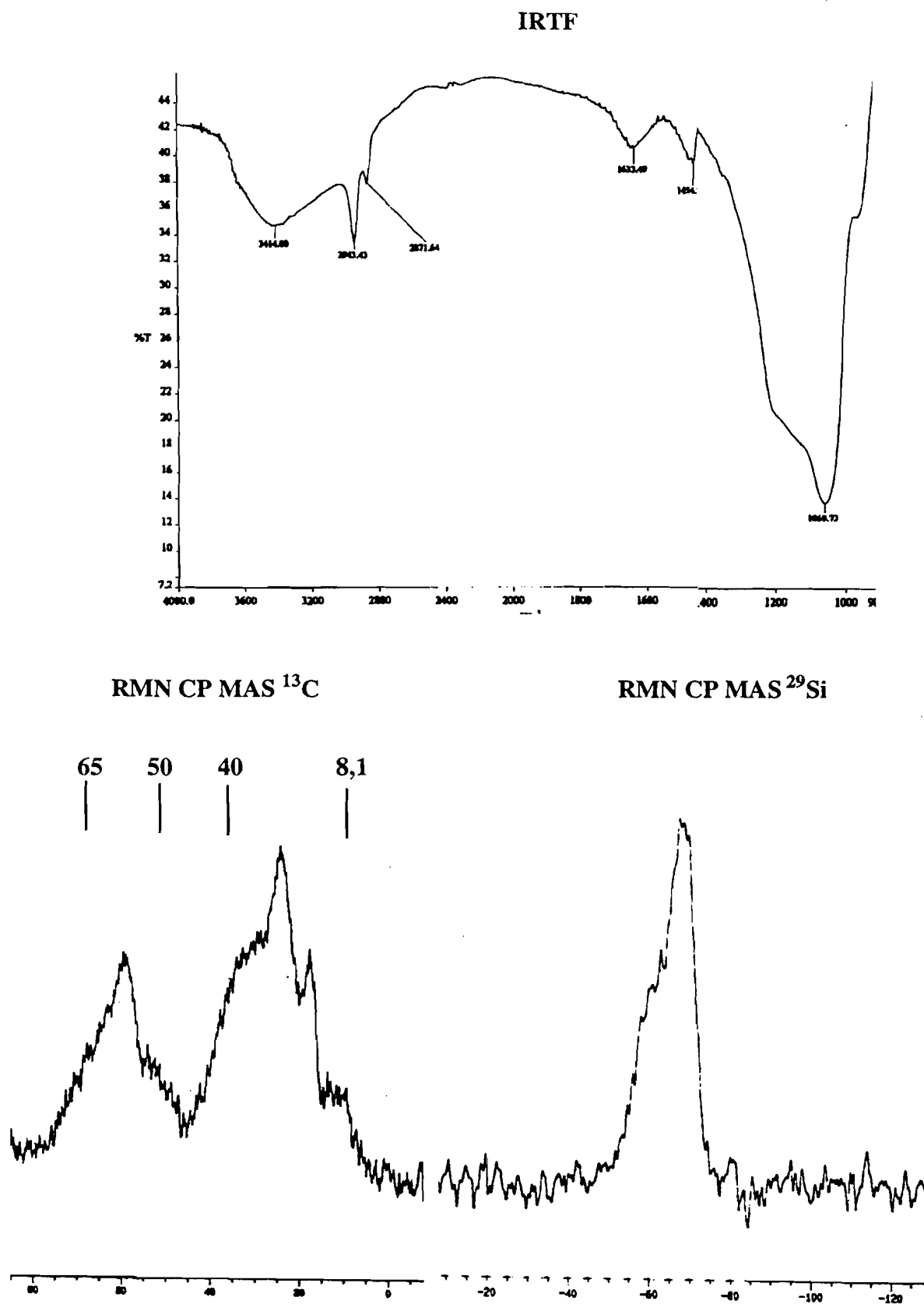
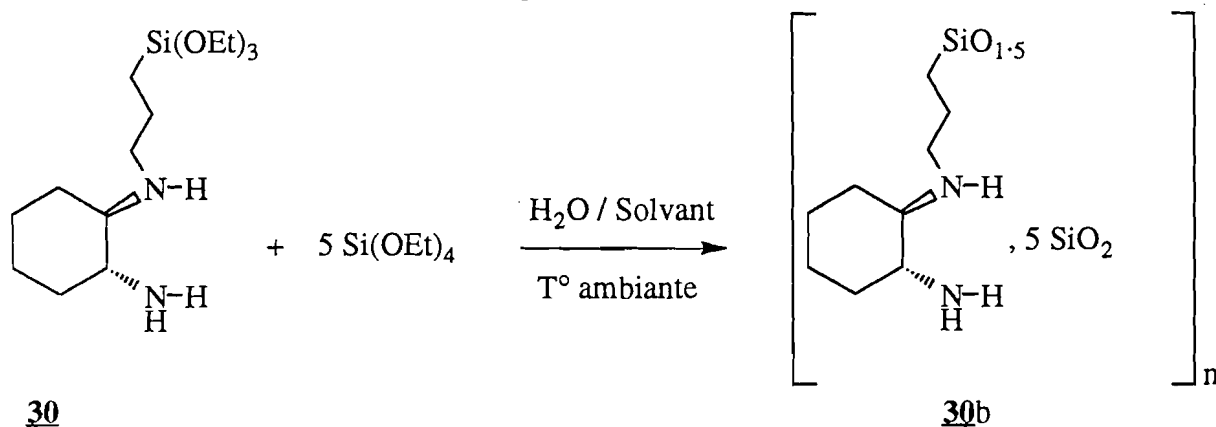


Figure 2 : Spectres IRTF, RMN CP MAS ^{13}C et ^{29}Si du solide 31a

I-3 Co-hydrolyse-condensation de **30** et de $\text{Si}(\text{OEt})_4$

La préparation de cogels hybrides a été effectuée par hydrolyse-polycondensation sol-gel de mélange du précurseur organométallique **30** avec du tétraéthoxysilane. La cogélification est effectuée en présence d'éthanol. La formation du gel est également rapide (équation 4). Comme précédemment, les gels sont abandonnés pendant une semaine puis broyés et séchés.



Equation 4 : Préparation de cogel hybride, **30b**

La poudre obtenue a été étudiée en analyse élémentaire. Cette dernière indique un rapport N/Si de 0,30 (cf partie expérimentale). Cette valeur est proche de celle du rapport N/Si égal à 0,33 calculé pour un cogel hybride de formule brute : $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_{11,5}\text{Si}_6$. Ceci indique la présence de manière quantitative du motif organique au sein du réseau. Ce solide a également été caractérisé en IRTF, RMN ^{13}C et ^{29}Si (figure 3). Les bandes $\nu_{\text{O-H}} = 3409 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-H}} = 2942, 2866 \text{ cm}^{-1}$ observées en IRTF montrent la présence des groupements hydroxyles, éthoxyle résiduels et du motif organique.

Les signaux observés en RMN ^{13}C à 8 ppm, dans les domaines de 20 à 40 ppm et de 50 à 65 ppm sont caractéristiques du motif organique. Cette présence du motif organique, sans coupure de la liaison Si-C, est confirmée par le signal à 8 ppm correspondant à un carbone lié à un atome de silicium.

Trois signaux sont observés en RMN ^{29}Si à -65 ppm, -102 et à -110 ppm correspondant aux sous-structures T^3 : $\text{C-Si}(\text{OSi})_3$, Q^3 : $\text{ROSi}(\text{OSi})_3$ où $\text{R} = \text{H}, \text{Et}$ et Q^4 : SiO_4 . La présence du motif T^3 : C-SiOSi_3 montre que le motif organique reste bien lié au réseau.

Nous avons également étudié les caractéristiques physiques du cogel **30b** (tableau 2), celles-ci indiquent une grande surface de $280 \text{ m}^2/\text{g}$.

Gel hybride	Nbre de moles de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (x)	Solvant	Temps de gélification (mn)	Surface spécifique (m^2/g)
30b	5	EtOH	20	280

Tableau 2 : Temps de gelification et surface spécifique du cogel hybride **30**

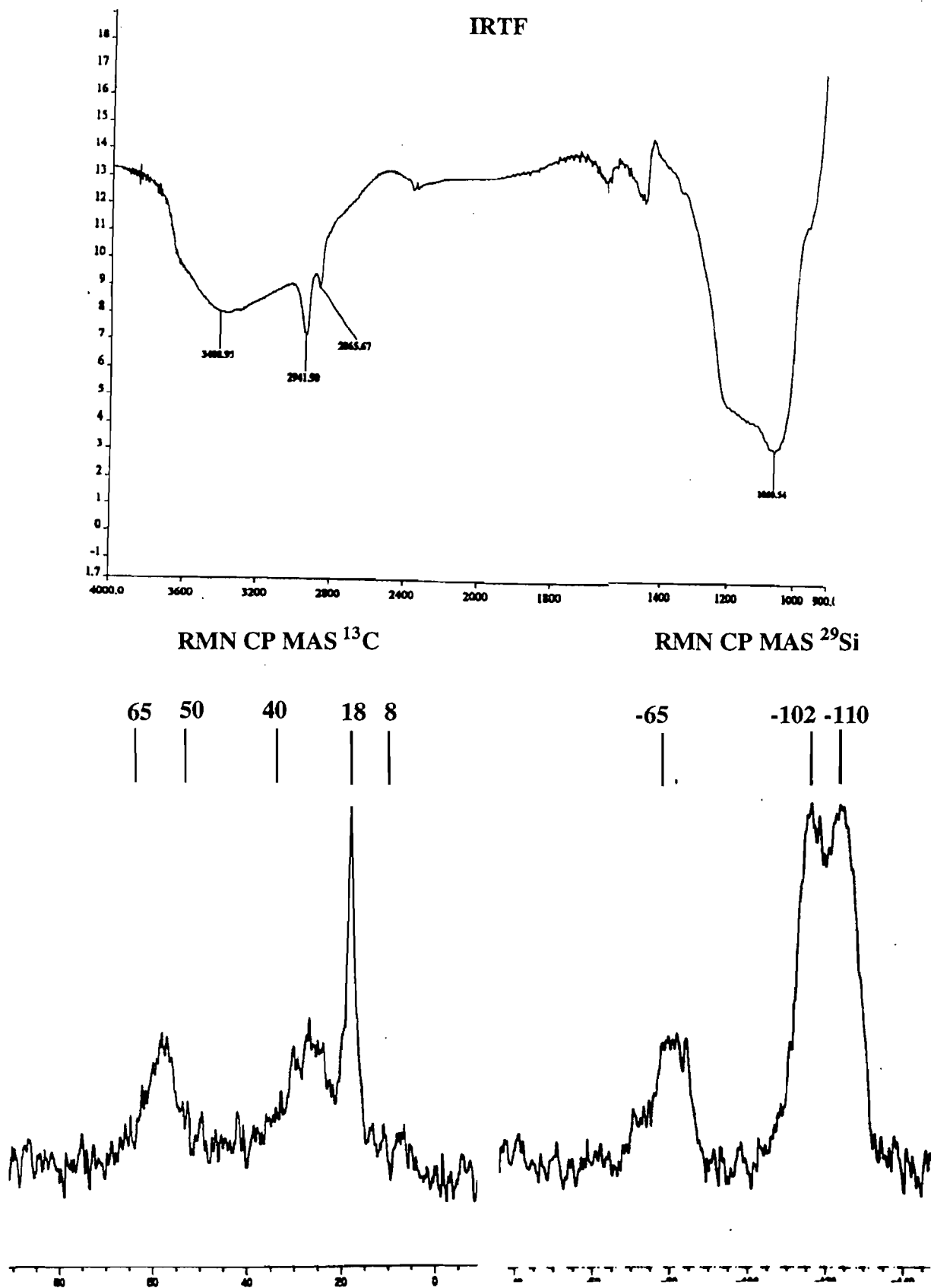
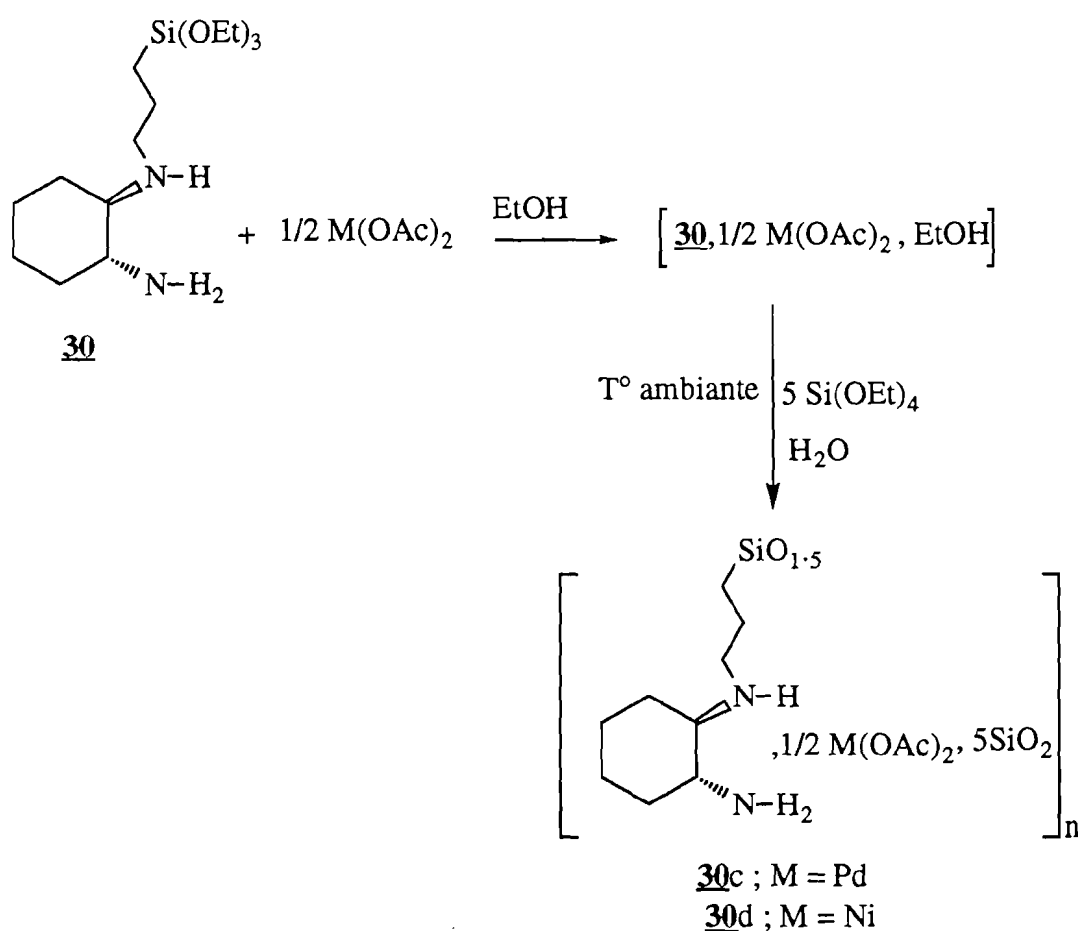


Figure 3 : Spectres IRTF, RMN CP ¹³C et ²⁹Si du solide 30b

I-4 Préparation des matériaux hybrides contenant des espèces métalliques

I-4-1 Préparation des matériaux contenant les complexes métalliques de Ni et de Pd

La préparation des cogels hybrides contenant le complexe métallique a été effectuée par hydrolyse-polycondensation sol-gel de mélange du complexe formé à partir du ligand **30** et du sel métallique avec du tétraéthoxysilane (équation 5).



Equation 5 : Préparation de cogels hybrides contenant le métal **30c** et **30d**

La formation de ces gels est moins rapide que celle des gels précédents sans métal. La coordination du métal sur le doublet de l'azote est probablement responsable de ce phénomène. La catalyse de la condensation par l'activation nucléophile au silicium devient plus difficile. Les gels ainsi formés sont traités de la même manière que les gels en l'absence de métal. Les solides obtenus ont été analysés par spectrométrie RMN. Les caractéristiques RMN ^{13}C et ^{29}Si

présentent des caractéristiques de même types que les gels hybrides obtenus en l'absence de métal.

Afin de savoir si le métal a été totalement incorporé ou non, nous avons calculé le rapport métal/Si d'après les analyses élémentaires (tableau 3). Nous avons observé que la valeur du rapport métal/Si est proche voire identique à celle du rapport attendu. Ceci indique la présence du métal de manière quantitative dans le solide.

	Pd/Si	Ni/Si
Valeur attendue	0,083	0,083
valeur expérimentale	0,083	0,077

Tableau 3 : Analyses élémentaires des solides **30c** et **30d**

Nous avons également étudié les caractéristiques physiques des cogels **30c** et **30d** (tableau 3), celles-ci indiquent une surface voisine de 150 m²/g (tableau 4)

Gel hybride	Métal	Temps de gel (mn)	Surface spécifique (m ² /g)
30c	Pd	480	145
30d	Ni	33	150

Tableau 4 : Temps de gelification et surface spécifique des solides **30c** et **30d**

1-4-2 Caractérisation en UV-visible des gels

Nous avons essayé de caractériser la nature du complexe de Pd ou de Ni formé avec le ligand diaminé. Nous avons effectué les mesures d'absorption en UV-visible :

- du sel métallique Pd(OAc)₂ et Ni(OAc)₂ en solution dans l'éthanol sec,
- du sel métallique Pd(OAc)₂ et Ni(OAc)₂ en présence du ligand mono-silylé **30**,
- du solide résultant de l'hydrolyse-polycondensation de **30** avec le sel métallique correspondant. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.

Echantillon	λ max (nm)	couleur
Pd(OAc) ₂ /EtOH	399, 675, 740	Orange
30 +Pd(OAc) ₂ /EtOH	295	Jaune
30c	295	Jaune pâle
Ni(OAc) ₂ /EtOH	395, 671	Vert
30 +Ni(OAc) ₂ /EtOH	363, 577	Bleue
30d	362, 576	Bleue

Tableau 5 : Les maxima d'absorption en UV-visible en solution des complexes et des solides résultants : **30c** et **30d**

Nous avons constaté dans tous les cas que les maxima d'absorption observés en solution du sel métallique sans le ligand diamine sont différents de ceux observés en solution en présence du ligand diamine et également de ceux observés dans le solide. Les maxima d'absorption observés en solution en présence du ligand diamine et dans les solides sont identiques (tableau 5). Le complexe diamine-métal formé en solution avant hydrolyse, ne semble pas être modifié lors de la formation du solide. La stabilité plus grande du complexe avec le ligand amine secondaire conduit à un solide dans lequel le métal reste coordonné au ligand azoté.

Nous présentons à titre d'exemple les spectres d'absorption en UV-visible du sel de nickel en solution dans l'éthanol, du sel métallique en présence du précurseur **30** et du solide résultant de l'hydrolyse-polycondensation du mélange composé du précurseur **30** du sel métallique et de 5 moles de tétraéthoxysilane (figure 4).

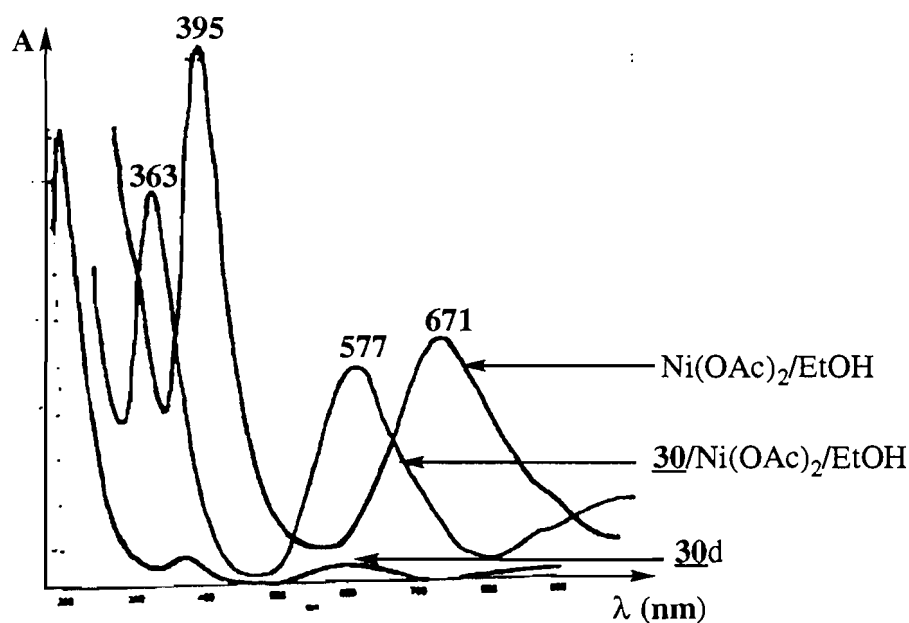
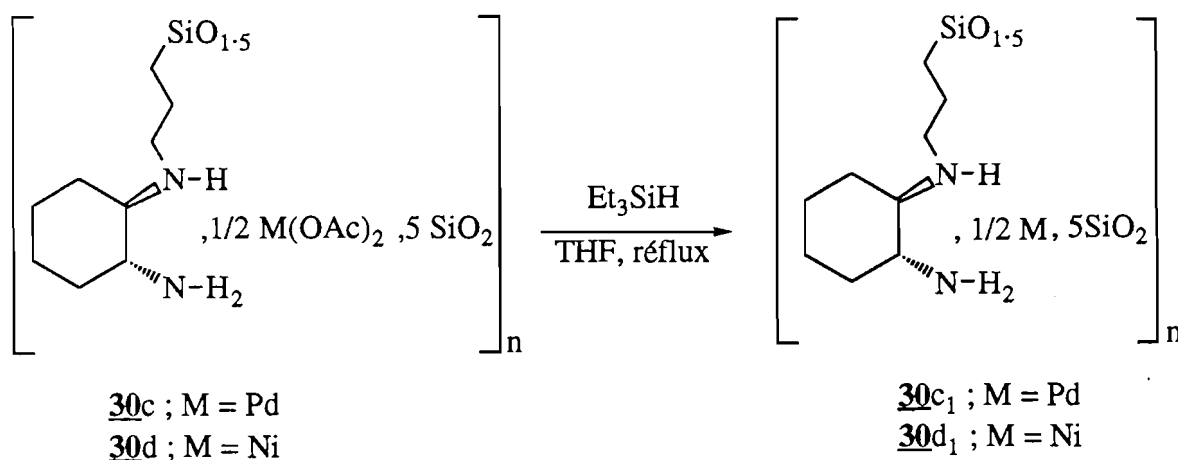


Figure 4 : Spectres UV-visible de $\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$, $\underline{30}/\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$ et du gel hybride $\underline{30d}$

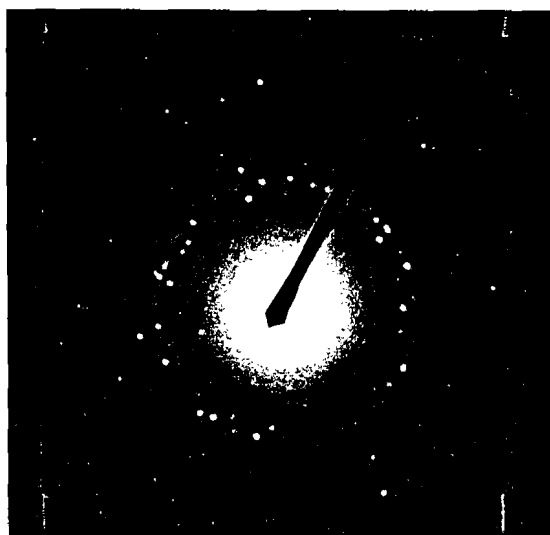
1-4-3 Formation de particules métalliques dans les solides hybrides

Nous avons ensuite examiné la formation de particules métalliques. Comme décrit dans le chapitre précédent, nous avons effectué la réduction des complexes métalliques contenus dans le solide par l'action du triéthylsilane (équation 6). Le solide en suspension dans le THF au reflux prend une couleur gris foncé. Les matériaux résultants après filtration et séchage sous vide à 60 °C ont été analysés en microscopie électronique en transmission. Nous présentons les images (figure 5) et la diffraction électronique (figure 6) de ces matériaux.



Equation 6 : Préparation de cogels hybrides contenant le complexe réduit

30c₁ : gel hybride contenant le sel de Pd
sous sa forme réduite



30d₁ : gel hybride contenant le sel de Ni
sous sa forme réduite

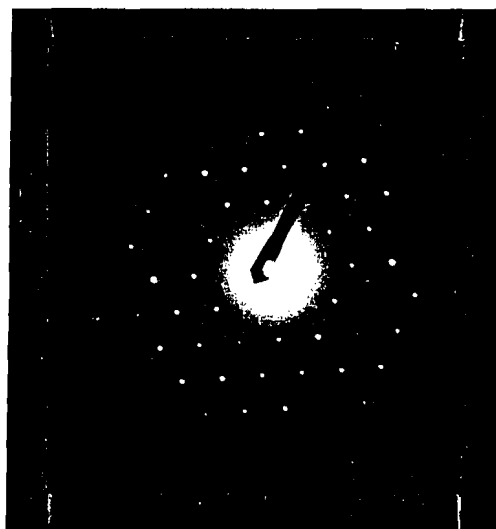


Figure 5 : Microphotographies (MET : diffraction électronique) des gels hybrides contenant les particules métalliques de Pd (30c₁) et de Ni (30d₁)

30c₁ : gel hybride contenant le sel de Pd
sous sa forme réduite



30d₁ : gel hybride contenant le sel de Ni
sous sa forme réduite

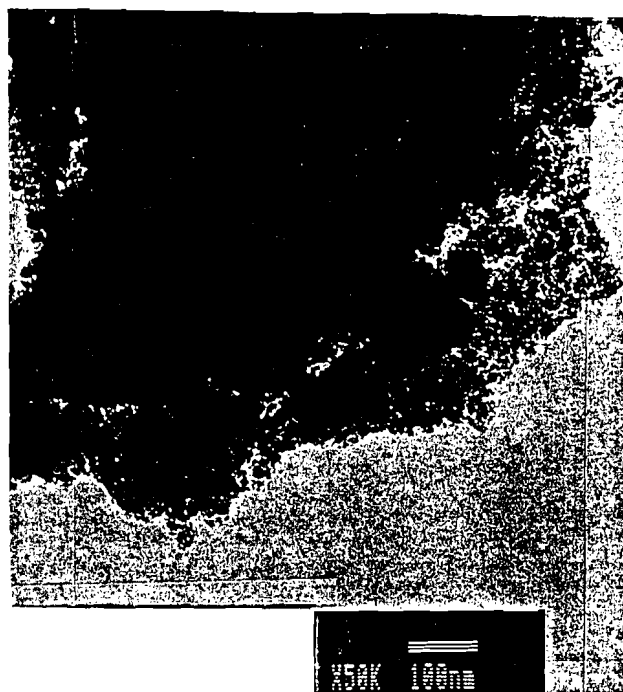
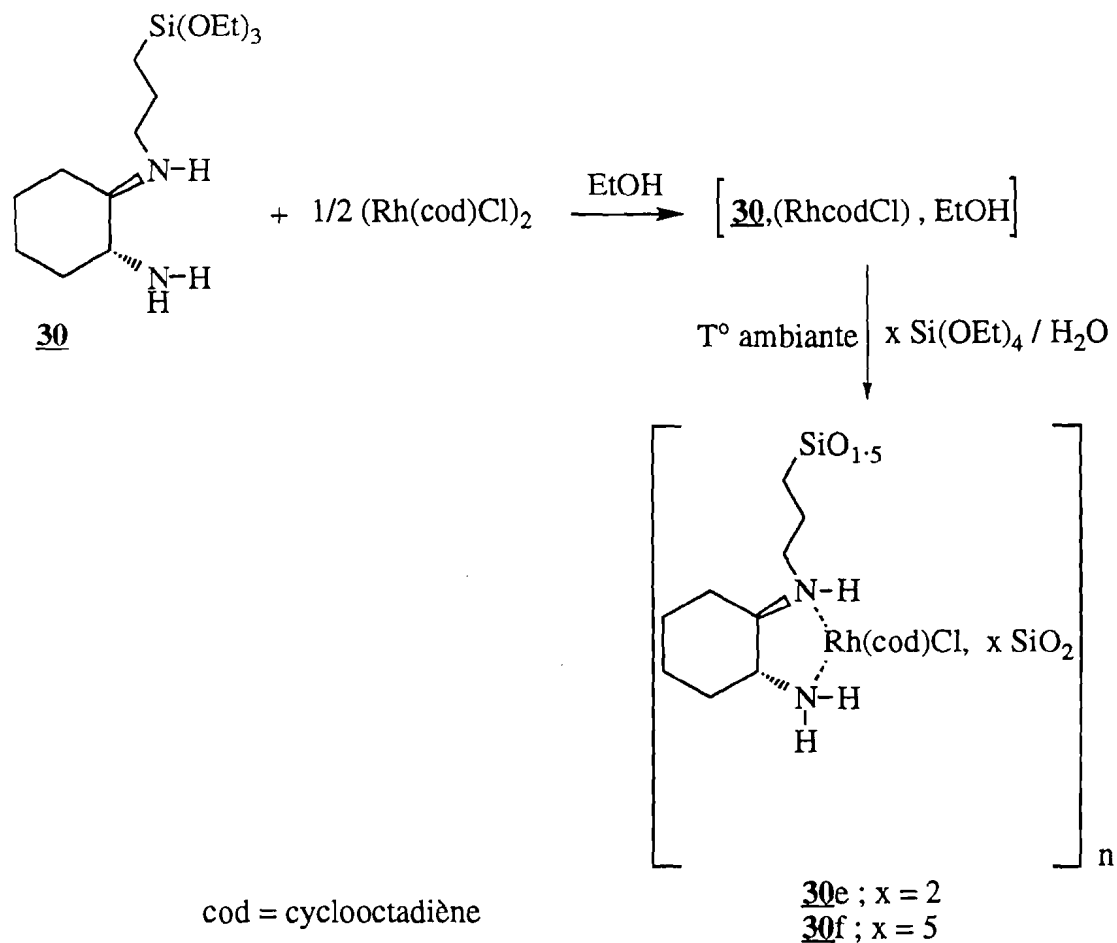


Figure 6 : Microphotographies (MET) des gels hybrides contenant les particules métalliques de Pd (30c₁) et de Ni (30d₁)



Equation 7 : Préparation de matériaux contenant le rhodium **30e** et **30f**

La formation des gels est rapide : 10 à 20 mn, les solides obtenus sont ensuite abandonnés dans une enceinte fermée pendant une semaine. Ensuite, après filtration, lavage, broyage et séchage sous vide pendant 24 heures, les poudres de couleur jaune obtenues ont été examinées en analyse élémentaire et en microscopie électronique à balayage (tableau 6). Les valeurs des rapports Rh/Si et Cl/Si dans tous les cas sont identiques à celles attendues. La présence du Rh et du Cl de manière quantitative dans les solides est ainsi démontrée.

Gel	30e		30f		30f	
	MEB		AE		MEB	
Méthode d'analyse	Rh/Si	Cl/Si	Rh/Si	Cl/Si	Rh/Si	Cl/Si
Valeur attendue	0,33	0,33	0,16	0,16	0,16	0,16
Valeur expérimentale	0,33	0,33	0,16	0,13	0,16	0,16

Tableau 6 : Analyses élémentaires et MEB des solides **30e** et **30f**

Les solides ont également été analysés en RMN ^{13}C , RMN ^{29}Si . Ces solides présentent des caractéristiques communes, à titre d'exemple nous présentons les analyses en RMN ^{13}C , RMN ^{29}Si (figure 7), d'un des matériaux décrit : **30f**. La présence du motif organique dans le solide, sans coupure de la liaison Si-C, précédemment observée en RMN ^{13}C et en RMN ^{29}Si dans le cas des gels hybrides en l'absence de métal, a également été constatée dans le cas des gels contenant le métal de Rh. Par ailleurs, nous avons également observé en RMN ^{13}C un signal dans les domaines de 70-90 ppm correspondant aux carbones vinyliques ($\text{C}=\text{H}$) du cyclooctadiène lié au métal. Ceci indique que le cyclooctadiène reste dans la sphère de coordination du métal.

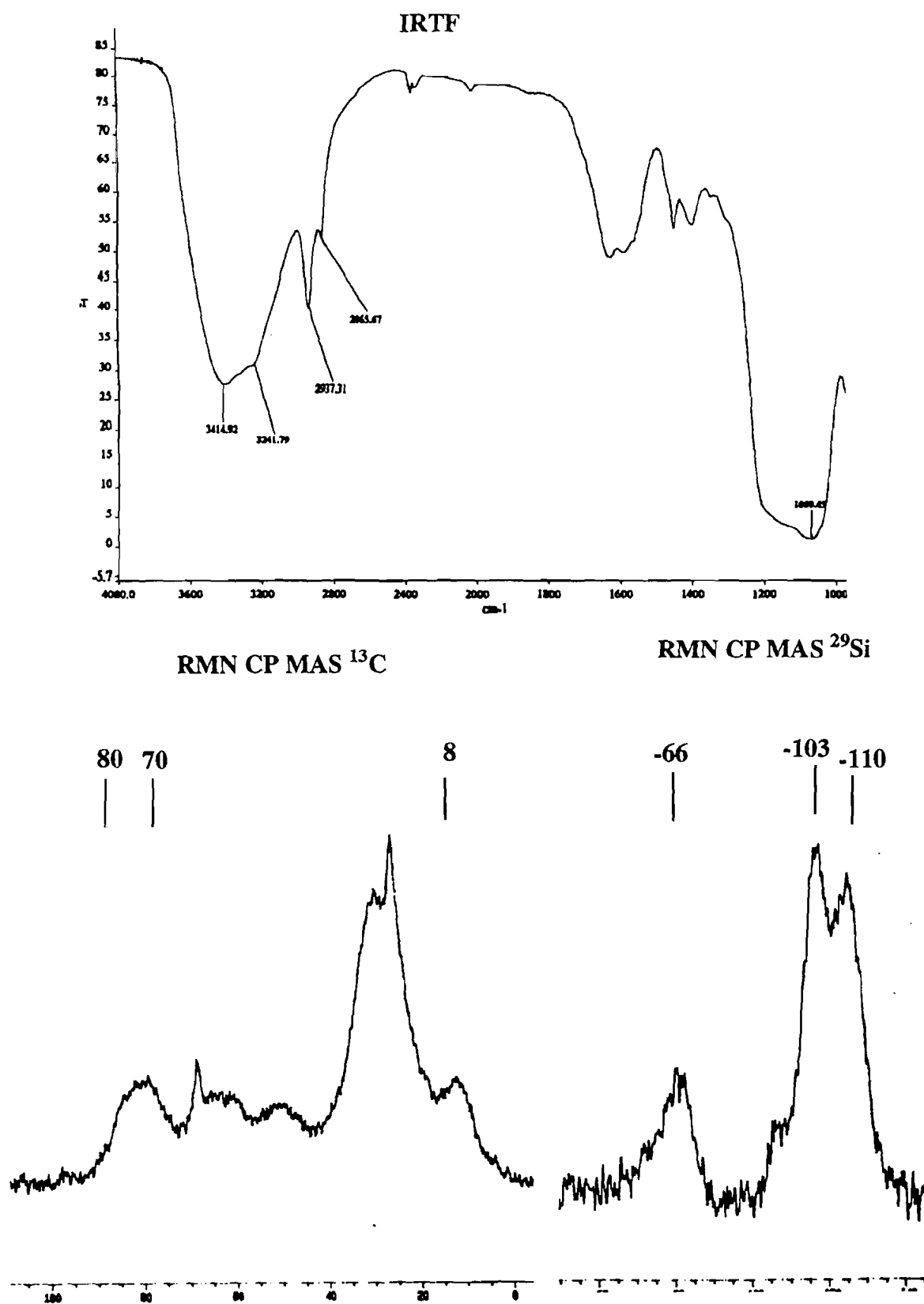


Figure 7 : Spectres RMN CP MAS ^{13}C et ^{29}Si du solide 30f

La formation du complexe Rh-diamine en solution et au sein du gel solide peut-être mise en évidence à partir du spectre d'absorption UV-visible. A cet effet, nous avons effectué les mesures en UV-visible

- du complexe métallique $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ en solution dans l'éthanol,
- du complexe métallique $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ en présence du ligand diamine **30**,
- des solides résultant de l'hydrolyse-polycondensation des ligands diaminés silylés et du complexe $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.

Les maxima d'absorption en UV-visible des différentes mesures sont rassemblés dans le tableau 7.

Echantillon	λ max (nm)
$[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{EtOH}$	350 (solution)
30 / $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{EtOH}$	383 (solution)
30e , 30f	383 (solide)

Tableau 7 : Les maxima d'absorption observés en UV-visible

Nous avons observé une bande de maximum d'absorption à 350 nm dans le cas du dimère Rh en solution dans l'éthanol. Cette bande disparaît lorsque le complexe de Rh $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ est mis en présence du ligand diamine **30** et il y a apparition d'une autre bande à 383 nm. Cette dernière a également été observée dans les différents solides. Au vu de ce résultat, il apparaît qu'il y a eu complexation du métal par le ligand diamine **30**. Ce complexe formé en solution n'est pas modifié dans le solide après hydrolyse et polycondensation, indiquant ainsi la stabilité du complexe.

Nous présentons à titre d'exemple les spectres d'absorption en UV-visible du dimère Rh en solution dans l'éthanol, du précurseur **30** en présence du Rh et du solide (**30f**) résultant de l'hydrolyse-polycondensation de ce mélange en présence de 5 moles de tétraéthoxysilane (figure 8).

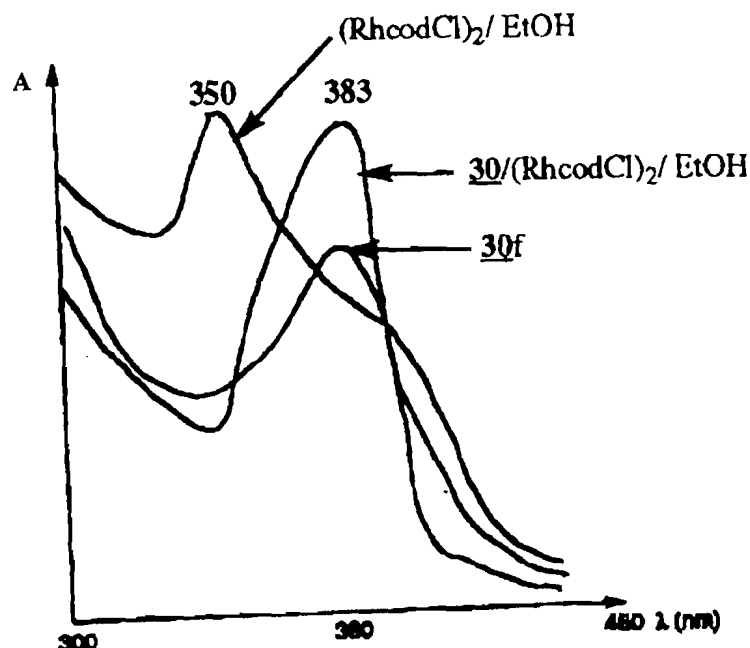


Figure 8 : Spectre UV-visible $(\text{RhcodCl})_2/\text{EtOH}$, $\underline{30}/(\text{RhcodCl})_2/\text{EtOH}$ et du gel hybride $\underline{30f}$

Nous avons également étudié les caractéristiques physiques de ces cogels. Alors qu'une faible surface spécifique ($3 \text{ m}^2/\text{g}$) est observée pour $\underline{30e}$ préparé avec un support 1/2 : ligand/ $\text{Si}(\text{OEt})_4$, une augmentation ($224 \text{ m}^2/\text{g}$) est observée pour le gel $\underline{30f}$ préparé avec un rapport 1/5. Le solide préparé avec 5 moles de tétraéthoxysilane ($\underline{30f}$) présente des propriétés physiques proche d'une silice obtenue dans des conditions analogues (tableau 8).

Cogel hybride	Nbre de moles $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (x)	Temps de gélification (mn)	Surface spécifique (m^2/g)
$\underline{30e}$	2	20	3
$\underline{30f}$	5	10	224

Tableau 8 : Temps de gelification et surface spécifique des cogels $\underline{30e}$ et $\underline{30f}$

1-5-2 Greffage du précurseur mono-silylé $\underline{30}$ sur une silice commerciale et complexation du Rh

Nous avons envisagé de préparer une silice greffée contenant le ligand $\underline{30}$ dans le but de comparer ce matériau et son activité catalytique aux gels hybrides $\underline{30e}$ et $\underline{30f}$.

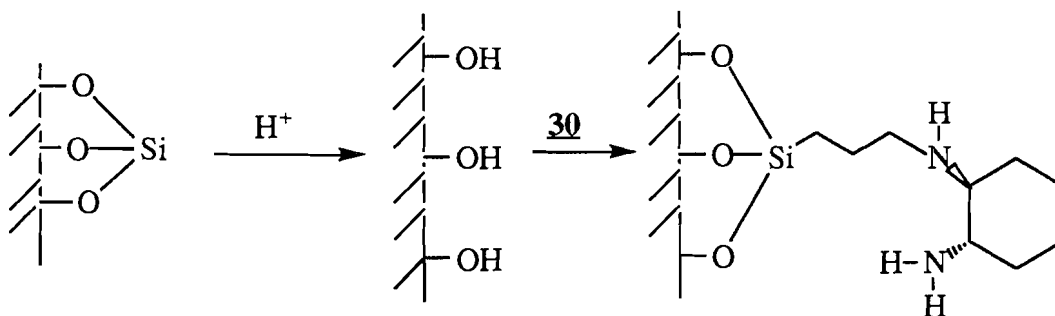
La préparation du matériau est effectuée en deux étapes :

- la première étape consiste au greffage du précurseur diaminé silylé sur la silice commerciale activée [4],
- la deuxième étape est la complexation du métal par le ligand diaminé silylé **30** supporté.

*1-5-2-1 Greffage du précurseur mono-silylé **30***

Ce greffage s'est effectué en se basant sur les méthodes déjà décrites dans la littérature [5, 6] (équation 8).

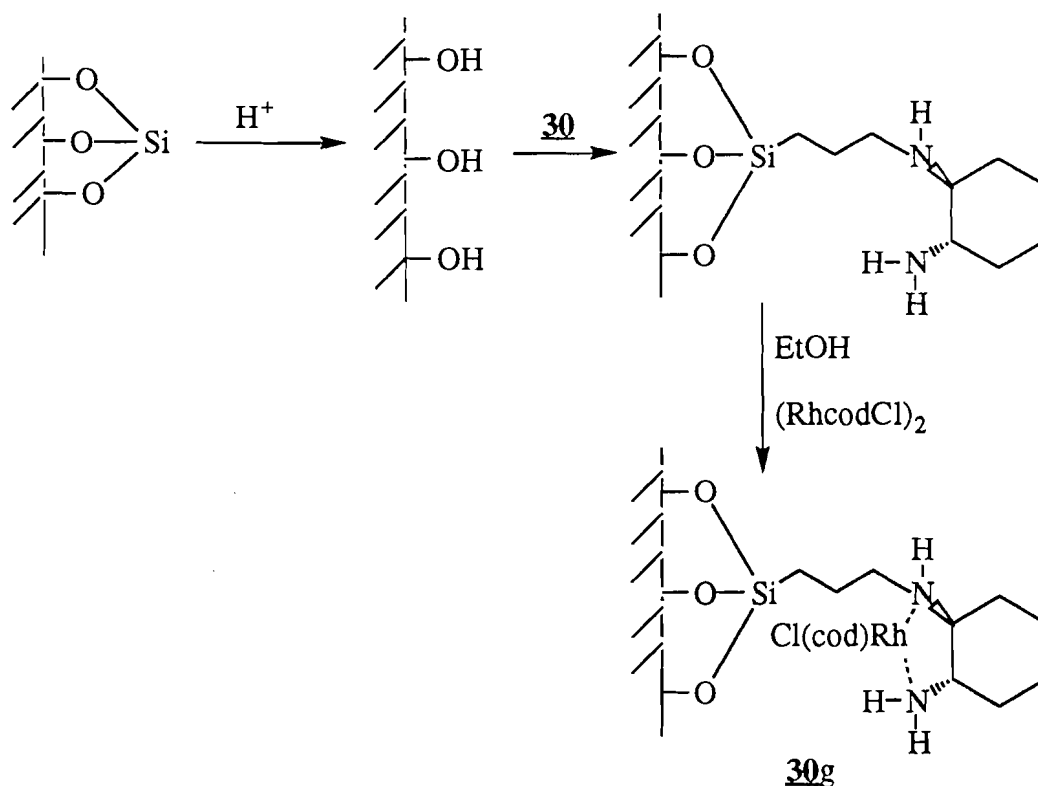
Nous avons obtenu après réaction, un taux de greffage de 0,66 méq de NH / g. Ce dernier est faible par rapport à ceux obtenus avec les gels hybrides **30e** et **30f**. En effet, dans le cas du gel hybride **30e** le taux de greffage est de 1,3 méq de NH / g et de 1,1 méq de NH / g dans le cas du gel **30f**. Au vu de ce résultat, il apparaît que le taux de greffage des gels hybrides est deux fois plus important que celui du matériau greffé. Ceci s'explique par le fait que le précurseur organométallique **30** contient une liaison Si-C non hydrolysable. En effet, cette dernière assure une parfaite dispersion des entités organiques au sein de la matrice inorganique [7, 8]. Cependant, le matériaux supporté obtenu en mélangeant la molécule organique avec un réseau minéral ne garantit pas une parfaite homogénéité du composant organique au sein de la matrice de silice.



Equation 8 : Réaction de greffage du précurseur **30** sur une silice commerciale

*1-5-2-2 Complexation du Rh par le ligand diamine silylé supporté et obtention du matériau **30 g***

Le ligand supporté est mis en réaction avec le dimère Rh en présence d'éthanol sec. Après les traitements (filtration, lavage et séchage sous vide pendant 24 heures), un solide de couleur jaune est obtenu (équation 9) et analysé en microscopie électronique à balayage (méthode de fluorescence X).



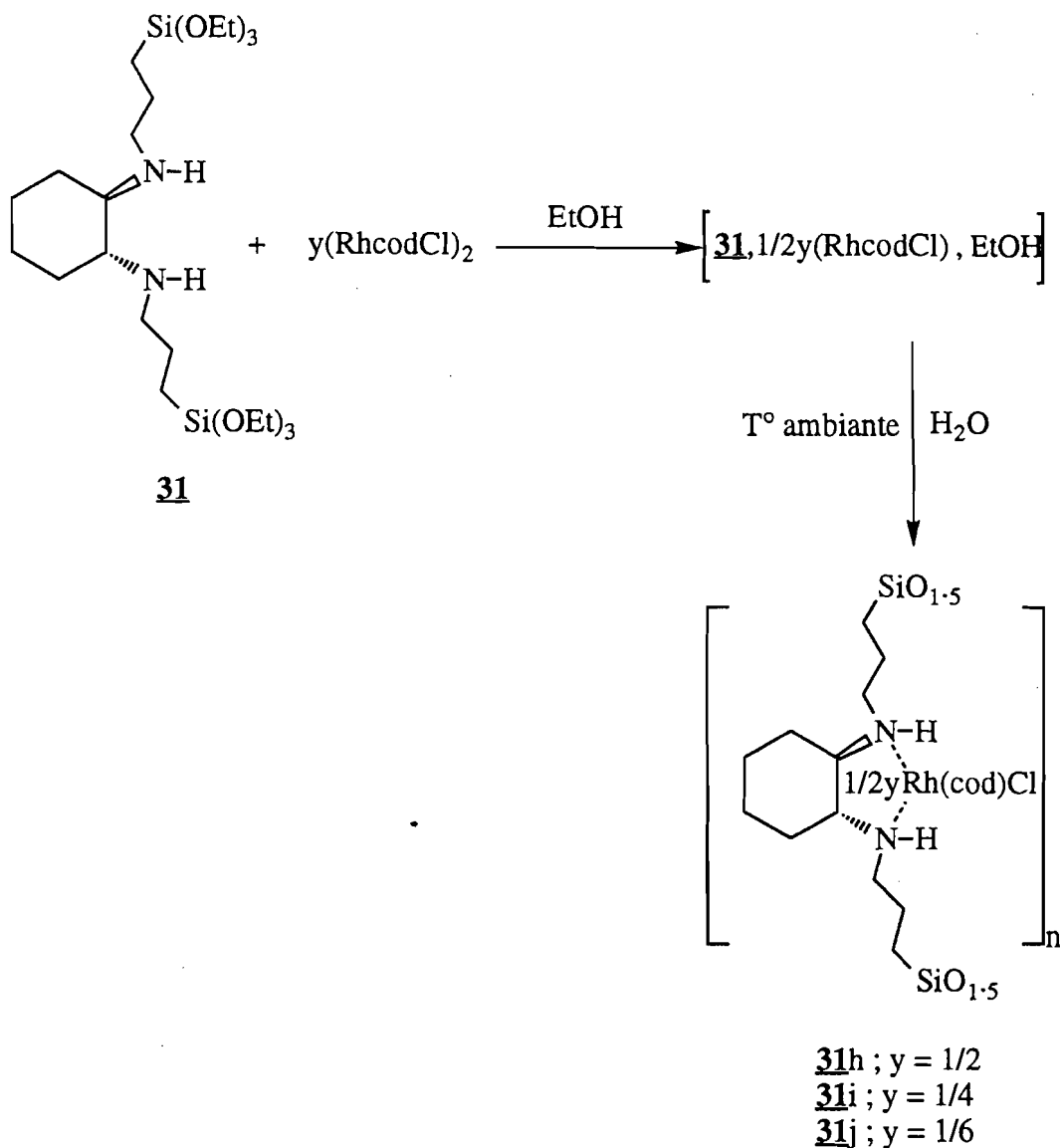
Equation 9 : Complexation du métal par le ligand diamine supporté

Les rapports Rh/Si et Cl/Si sont tous les deux égaux à 0,09. Ces valeurs sont identiques à celles des rapports attendus (0,09) pour un taux de greffage de 0,66 méq de NH / g. Le complexe de Rh est donc formé quantitativement par réaction avec le ligand greffé.

1-5-3 Hydrolyse-polycondensation de 31

1-5-3-1 Variation de la quantité de Rh

La préparation des gels est réalisée par hydrolyse-polycondensation du précurseur bis-silylé **31** en présence de y mole équivalent du dichlorure de bis(1,5-Cyclooctadiène)dirhodium(I) (équation 10). Nous avons tout d'abord formé un complexe de Rh avec le ligand diamine en solution dans l'éthanol en ajoutant à une mole de diamine des quantités de $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ de 1/2, 1/4 et 1/6 mole. La solution obtenue est ensuite hydrolysée pour former des gels.



Equation 10 : Préparation de gel hybride contenant le complexe de rhodium **31h**, **31i** et **31j**

Les poudres obtenues après traitements (filtration, lavage, broyage et séchage sous vide pendant 24 heures) ont été analysées en analyse élémentaire et en microscopie électronique à balayage (tableau 31, 32, 33). Nous avons observé quelles que soient les méthodes d'analyses (analyse élémentaire et MEB) que les valeurs des rapports Rh/Si et Cl/Si sont identiques aux valeurs attendues. Le complexe de Rh semble donc être incorporé quantitativement dans le solide (tableau 9).

Gel	31h		31h		31i		31j	
Méthode d'analyse	AE		MEB		MEB		MEB	
	Rh/Si	Cl/Si	Rh/Si	Cl/Si	Rh/Si	Cl/Si	Rh/Si	Cl/Si
Valeur attendue	0,5	0,5	0,5	0,5	0,25	0,25	0,17	0,17
Valeur expérimentale	0,49	0,5	0,49	0,48	0,25	0,25	0,16	0,16

Tableau 9 : Analyses élémentaires et MEB du solide **31h**, et MEB des solides **31i** et **31j**

Les solides sont également analysés en spectrométrie RMN. Les caractéristiques RMN ^{13}C et ^{29}Si sont semblables à celles des gels hybrides obtenus en l'absence de métal. Nous notons cependant en RMN ^{13}C la présence du signal dans les domaines de 70-90 ppm correspondant aux carbones vinyliques ($\text{C}=\text{H}$) du cyclooctadiène lié au métal indiquant que le cyclooctadiène est présent dans la sphère de coordination du métal.

Comme précédemment, nous avons effectué les mesures en UV-visible en solution et dans le solide. Nous avons observé en solution quelque soit la quantité de Rh utilisée une bande à 383 nm, cette dernière a également été observée en UV-visible des solides. Au vu de ce résultat, il semble que la stoechiométrie du complexe formé soit de type 1:1 Rh/diamine. Le complexe formé en solution est stable après hydrolyse-polycondensation.

Nous avons également étudié les caractéristiques physiques de ces gels **31h**, **31i** et **31j** (tableau 10). Celles-ci indiquent que les gels sont de porosité faible et ont des surfaces spécifiques faibles.

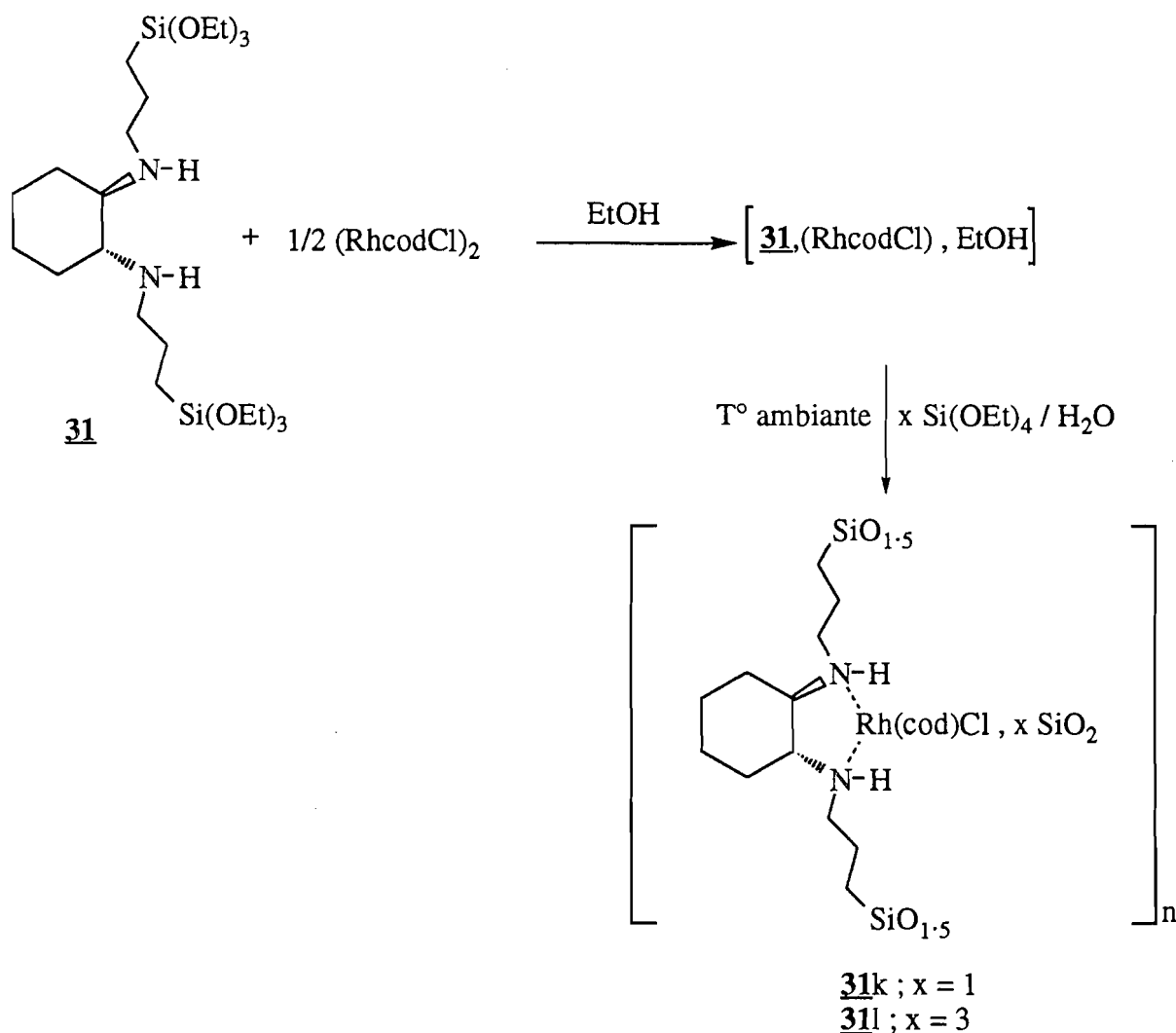
Gel hybride	Nbre de moles de $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (y)	[précurseur] (solvant EtOH) (mol.l^{-1})	Temps de gélification (mn)	Surface spécifique (m^2/g)
31h	1	1	58	5
31i	2	1	30	6
31j	3	1	15	10

Tableau 10 : Temps de gelification et surface spécifique des gels **31h**, **31i** et **31j**

1-5-3-2 Variation de la quantité de $\text{Si}(\text{OEt})_4$

La préparation de cogels hybrides contenant le complexe de Rh a été effectuée par hydrolyse-polycondensation sol-gel du mélange obtenu par dilution croissante du complexe formé à partir du **31** et du dichlorure de bis(1,5-Cyclooctadiène)dirhodium(I) avec du tétraéthoxysilane (équation 11). Comme précédemment, nous formons tout d'abord le

complexe en solution puis, l'hydrolyse est conduite en ajoutant x mole de tétraéthoxysilane et la quantité requise d'eau. Les gels obtenus subissent les mêmes traitements (broyage, lavage, filtration et séchage) que les gels précédemment décrits.



Equation 11 : Préparation de matériaux contenant le complexe de rhodium **31k** et **31l**

Les solides ainsi obtenus ont été analysés en microscopie électronique à balayage et l'incorporation quantitative du rhodium et du chlore a été observée (tableau 11).

Gel	31k		31l	
	AE		MEB	
Méthode d'analyse	Rh/Si	Cl/Si	Rh/Si	Cl/Si
Valeur attendue	0,33	0,33	0,2	0,2
valeur expérimentale	0,33	0,33	0,19	0,19

Tableau 11 : Analyses en microscopie électronique à balayage (méthode de fluorescence x) des solides **31k** et **31l**

Les solides sont également caractérisés en spectrométrie RMN. Les spectres en RMN ^{13}C et ^{29}Si présentent des caractéristiques communes à celles des gels hybrides contenant le complexe de rhodium précédemment décrit.

Nous avons également observé en UV-visible des solides, une bande de maximum d'absorption à 383 nm dans tous les cas. Cette valeur est identique à celle observée en solution en présence du précurseur **31**, montrant ainsi la formation du complexe et sa stabilité.

Les cogels **31k** et **31l** ont des surfaces spécifiques faibles (tableau 12).

Gel hybride	Nbre de moles de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (x)	Temps de gélification (mn)	Surface spécifique (m^2/g)
31k	1	150	3
31l	3	20	11

Tableau 12 : Temps de gelification et surface spécifique des gels **31k** et **31l**

I-6 Application à la catalyse hétérogène : réduction par transfert d'hydrure de cétones prochirales

Afin d'évaluer l'intérêt des gels hybrides préparés contenant des complexes chiraux du rhodium, nous avons envisagé d'étudier leur utilisation comme catalyseur notamment dans les réactions de réduction asymétrique. Les complexes rhodium-diamine sont des catalyseurs de la réaction de réduction des dérivés carbonylés par transfert d'hydrure [9, 10].

Le mécanisme de cette réaction de réduction a été décrit à partir d'espèces dans lesquelles le Rh est complexé par deux ligands diamine [11, 12] (schéma 1).

Il consiste en la déprotonation du complexe (**32**) par la potasse pour conduire au complexe 2-propyloxy (**33**) qui, par β -H élimination, aboutit au complexe hydruro-métal (**34**) avec élimination d'acétone. Ce complexe hydruro-métal (**34**) constitue l'intermédiaire clé du cycle catalytique. L'association de l'acétophénone par sa face ré conduit au complexe (**35**) qui, par insertion, conduit au complexe (S)-alcoxy (**36**). L'excès d'isopropanol déplace alors le (S)-1-phényléthanol en libérant le complexe 2-propyloxy (**33**).

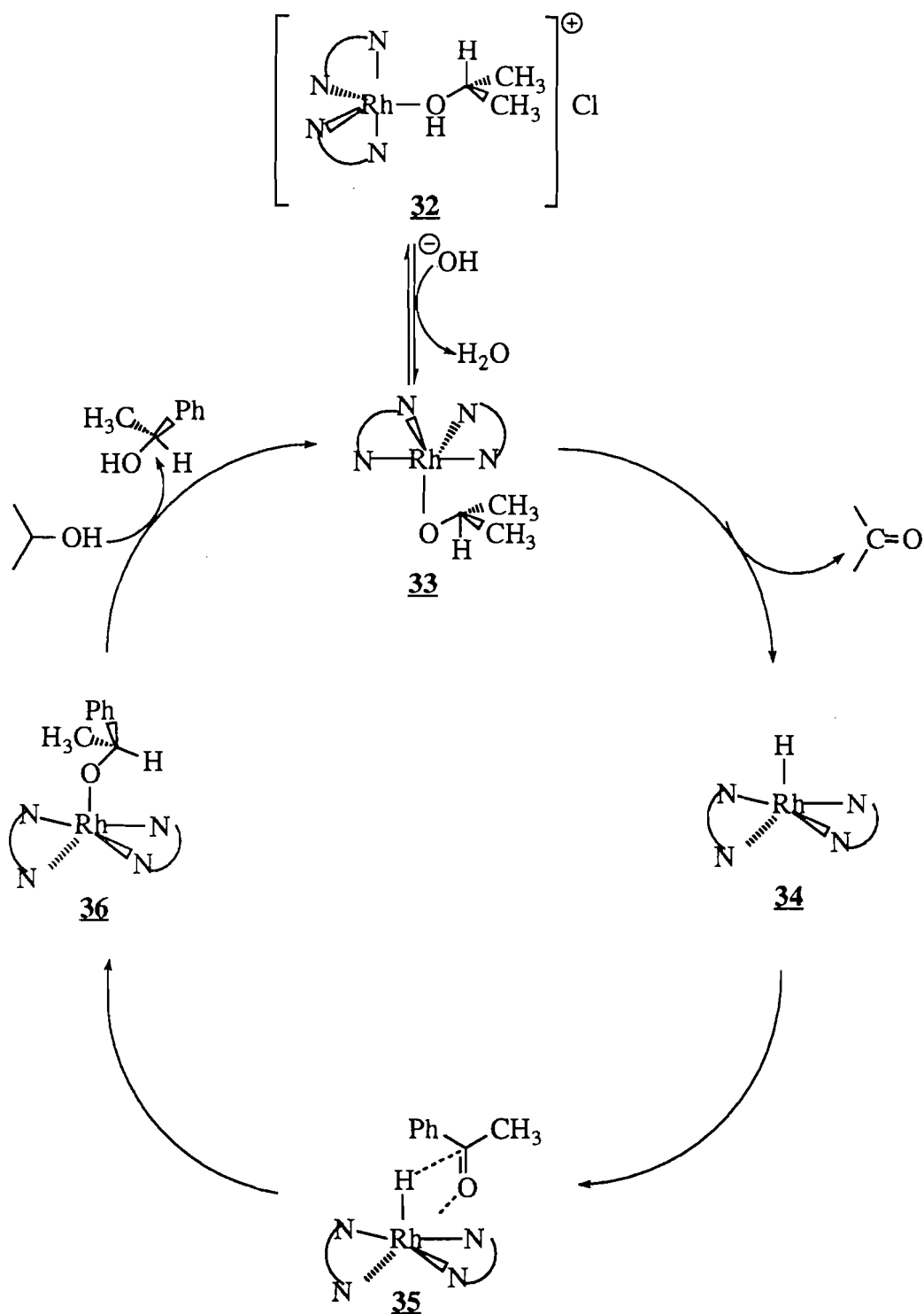
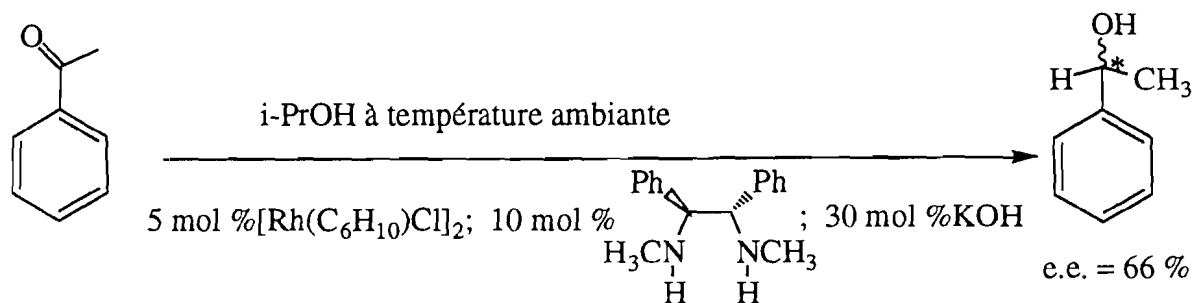


Schéma 1 : Cycle catalytique proposé par Gladiali et coll.

Des résultats récents semblent cependant indiquer qu'un seul ligand diamine est impliqué [13]. Lemaire et coll. ont montré qu'un complexe diamine de stoechiométrie 1 : 1 utilisé en catalyse homogène dans la réaction de réduction du 1-phényl-éthanone a conduit à des sélectivités intéressantes (équation 12).



Equation 12 : Réduction asymétrique du 1-phényl-éthanone en utilisant une diamine chirale

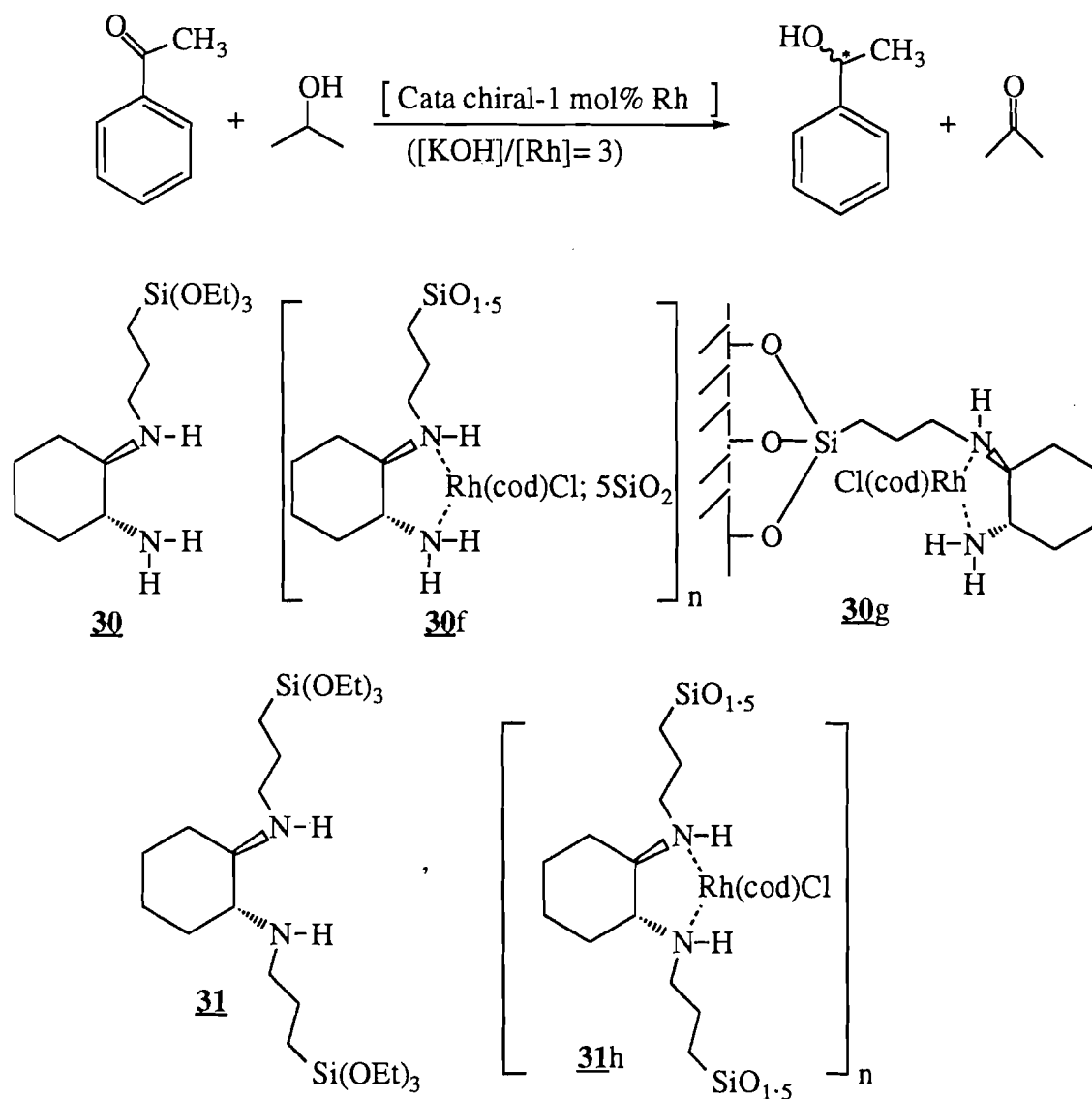
De ce fait nous avons voulu voir si nos matériaux nouvellement synthétisés, utilisés en tant que catalyseur, pourraient conduire à des sélectivités intéressantes lors de la réaction de réduction de cétones prochirales. Ainsi nous examinerons :

- l'influence de la nature du catalyseur,
- l'influence du facteur de dilution ,
- l'influence de la nature du substrat .

1-6-1 Nature du catalyseur

Nous avons évalué les complexes diamines-Rh dans la réaction de transfert d'hydrogène sur le 1-phényl-éthanone, en utilisant les ligands chiraux **30** et **31**. Nous avons comparé la réaction en phase homogène : catalyse en solution par un complexe Rh-ligand diamine et en phase hétérogène : catalyse par des gels hybrides préparés précédemment. En outre nous avons comparé ces résultats à l'utilisation d'une silice greffée classique (équation 13).

La réduction du 1-phényl-éthanone s'est effectuée en présence d'une quantité de complexe contenant 1 mole % de Rh, de la potasse ([KOH]/[Rh] = 3) et de l'isopropanol. Les conditions opératoires sont les mêmes quelque soit le type de catalyse. L'activité optique des alcools obtenus, a été mesurée par polarimétrie et par HPLC sur colonne chirale. Dans tous les cas les valeurs des excès énantiomériques sont similaires, nous présentons celles issues de l'analyse en HPLC sur colonne chirale (tableau 13).



Equation 13 : Réduction asymétrique du 1-phényl-éthanone en catalyse en phase homogène et en phase hétérogène

Le complexe formé à partir du ligand **30** et du dimère Rh utilisé en catalyse en phase homogène a conduit à un excès énantiomérique de 14 % (entrée 1 tableau 13), tandis que le matériau hybride **30f** issu de ce complexe utilisé en catalyse en phase hétérogène a conduit à un excès énantiomérique de 25 % (entrée 2 tableau 13). Un gain de sélectivité est observé, lorsqu'on passe de la catalyse en phase homogène à celle en phase hétérogène. Toutefois, il est à noter que les temps de réaction sont les mêmes et les taux de conversion sont assez proches. Au vu de ce résultat, il apparaît que le support solide semble influencer la sélectivité.

Par ailleurs, les excès énantiomériques observés dans le cas du cogel hybride **30f** et de la silice greffée **30g** sont voisins, 22 % (entrée 3 tableau 13) pour le **30g** et 25 % (entrée 2 tableau 13) pour le **30f**. Les différences observées se situent au niveau du temps de réaction et

du taux de conversion. Dans le cas du matériau **30f** le taux de conversion est de 80 % (entrée 2 tableau 13) au bout de 5 jours tandis que dans le cas du complexe supporté **30f** le taux de conversion est de 10 % au bout de 2 semaines (entrée 3 tableau 13).

Dans le cas du complexe formé à partir du ligand **31** et du dimère Rh, utilisé en catalyse homogène l'excès énantiomérique est de 26 % (entrée 4 tableau 13), tandis que le gel hybride **31h** issu de ce complexe, utilisé en catalyse en phase hétérogène a conduit à un excès énantiomérique de 58 % (entrée 5 tableau 13). Nous observons également un gain de sélectivité en passant de la catalyse homogène à la catalyse hétérogène.

Entrée	Catalyseur	Aspect	Temps de réaction (jours)	Taux de conversion (%)	e.e (%)	Configurat.
1	30 / Rh	Homogène	5	95	14	S
2	30f	Hétérogène	5	80	25	S
3	30g	Hétérogène	14	10	22	S
4	31 / Rh	Homogène	5	95	26	S
5	31h	Hétérogène	5	75	58	S

Tableau 13 : Résultats de la réduction par transfert d'hydrure du 1-phényl-éthanone par divers catalyseurs

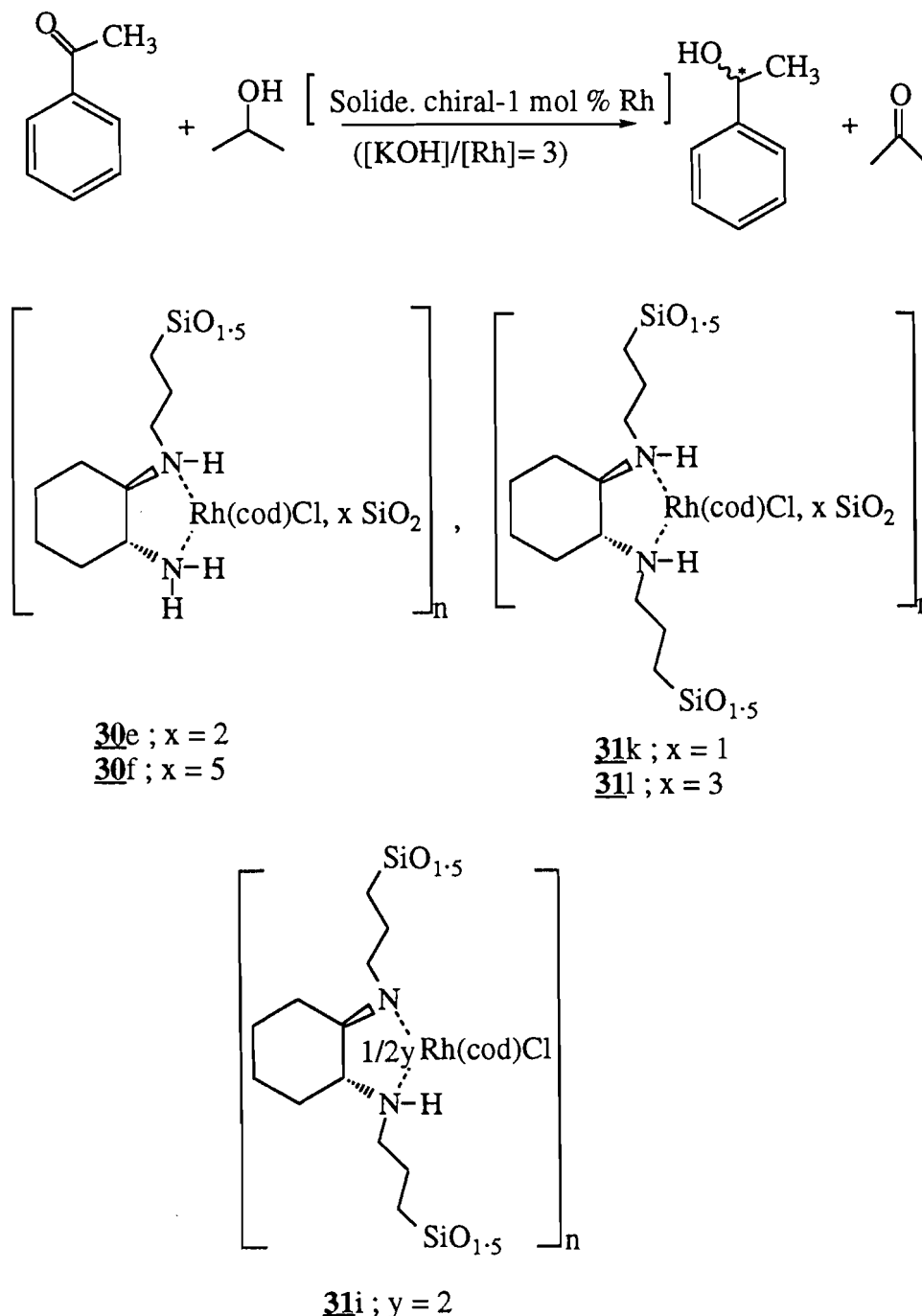
Au vu de ce résultat, nous pouvons affirmer que nos gels hybrides ont contribué à l'augmentation de la sélectivité et sont plus efficaces que les complexes utilisés en catalyse homogène et présentent une réactivité élevée vis-à-vis de la silice greffée.

Ce gain de sélectivité observé en catalyse en phase hétérogène s'explique par la structure chirale et tridimensionnelle du réseau solide. Ce dernier, d'une part confère une rigidité au système catalytique et d'autre part impose des contraintes stériques au catalyseur ce qui favoriserait plus l'approche par une face du 1-phényl-éthanone par rapport à une autre. De ce fait, nous avons voulu voir si la dilution du complexe dans le réseau solide entraînerait à une augmentation de la sélectivité.

1-6-2 Influence du facteur de dilution (x) sur la sélectivité

Nous avons utilisé d'une part les cogels préparés par cogélification du complexe formé à partir du ligand diamine bis-silylé **31** et du dichlorure de bis(1,5-cyclooctadiène)dirhodium(I) en présence de tétraéthoxysilane et d'autre part les cogels préparés à partir du ligand diamine mono-silylé **30** et du dichlorure de bis(1,5-cyclooctadiène)dirhodium(I) en présence de

tétraéthoxysilane. Ceci afin d'évaluer les différents systèmes catalytiques dans la réduction par transfert d'hydrure du 1-phényl-éthanone (équation 14). Par ailleurs, nous avons également réduit le 1-phényl-éthanone en utilisant un système catalytique dans lequel la stoechiométrie diamine-Rh est 2:1 (**31i**). Comme précédemment les excès énantiomériques des différents alcools ont été mesurés par la polarimétrie et l'HPLC sur colonne chirale. Les valeurs étant similaires nous présentons celles effectuées en analyse HPLC sur colonne chirale. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 14.



Equation 14 : Réduction asymétrique du 1-phényl-éthanone en catalyse hétérogène

Nous avons observé dans les deux cas des excès énantiomériques voisins, pour le cogel **30f** l'e.e est de 25 % (entrée 2 tableau 14) et pour le cogel **30e**, l'e.e est de 22 % (entrée 1 tableau 14). Par contre le taux de conversion augmente, il est de 70 % pour le cogel **30e** au bout d'une semaine et de 80 % pour le cogel **30f** au bout de 5 jours. Dans le cas des matériaux préparés à partir du précurseur mono-silylé **30**, la dilution n'a pas d'influence sur la sélectivité.

Par contre, nous avons observé que le taux de conversion diminue avec l'augmentation du facteur de dilution (x). Il est de 60% dans le cas du gel hybride **31k** (entrée 4 tableau 14) et de 20 % dans le cas du gel **31l** (entrée 5 tableau 14). Par contre les excès énantiomériques sont voisins : 10 % pour **31k** et 15 % pour **31l**. En comparaison avec le gel hybride préparé uniquement à partir du précurseur bis-silylé **31** et du dimère de Rh, nous observons une perte de la sélectivité. Il est à noter que dans le cas du gel hybride **31h** nous avons observé dans les mêmes conditions un excès énantiomérique de 58 %. Dans ce cas la dilution a un effet inverse par rapport à ce que l'on attendait, c'est-à-dire une augmentation de la sélectivité.

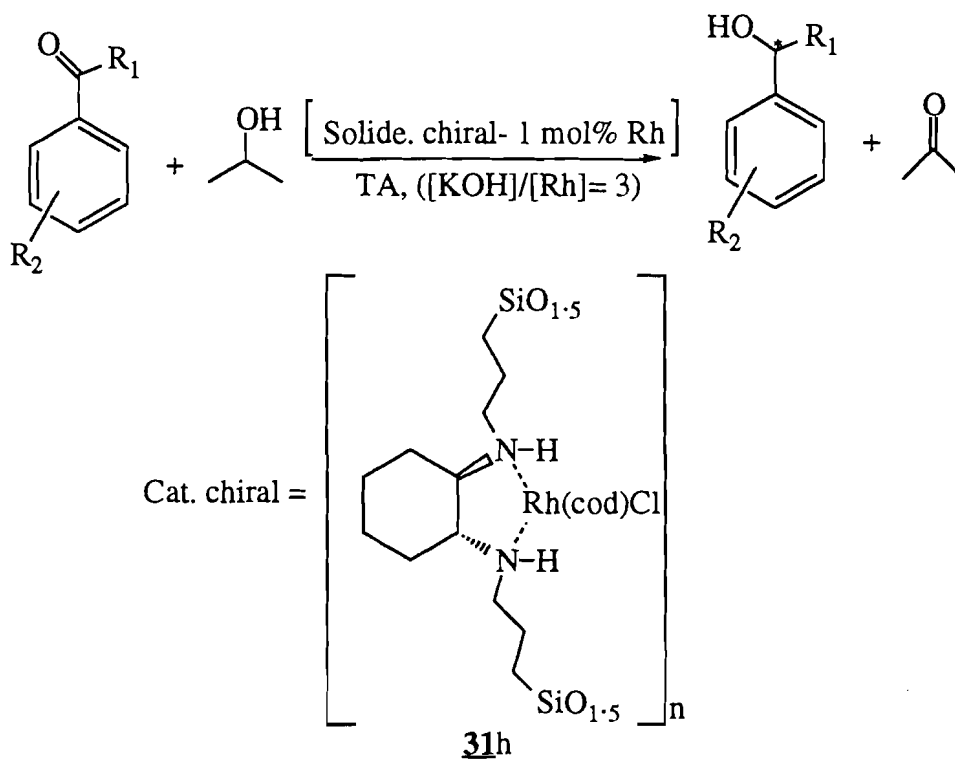
Dans le cas de **31i** préparé à partir de 1/4 mole de Rh avec le précurseur bis-silylé **31**, l'e.e. est de 54 % (entrée 3 tableau 14), alors que l'e.e. de l'alcool obtenu dans les mêmes conditions dans le cas du gel hybride **31h** est de 58 %. Les excès énantiomériques étant voisins, la stoechiométrie n'a pas d'influence sur la sélectivité. Par contre le temps de réaction est différent, il est de 5 jours (taux de conversion 75 %) dans le cas du gel hybride préparé sans apport de tétraéthoxysilane **31h** et de 8 jours avec un taux de conversion de 60 % dans le cas du solide (**31i**). Ceci s'explique par le fait que le métal Rh est dilué dans le réseau solide qui devient de plus en plus encombrant.

Au vu des résultats, dans le cas des gels obtenus à partir du précurseur **30** et du dimère Rh dans 2 moles de tétraéthoxysilane (**30e**), il apparaît que la dilution n'a pas d'influence sur la sélectivité. Par contre dans le cas des gels hybrides préparés à partir du précurseurs **31** et du dimère Rh dans 1 et 3 moles de tétraéthoxysilane (**31k** et **31l**) il y a diminution de la sélectivité. Cette dernière conforte la stéréosélectivité du système catalytique **31h** vis-à-vis des systèmes catalytiques dilués dans la silice. Le gel hybride préparé à partir du précurseur **31** avec le dimère Rh semble être un bon matériau catalytique pour ce type de réduction. A cet effet, il nous est apparu intéressant de le tester vis-à-vis d'autres substrats que le 1-phényl-éthanone.

Entrée	Catalyseur	Températ. (°C)	Temps de réaction (jours)	Taux de conversion (%)	e.e. (%)	Configurat.
1	30e	20	7	70	22	S
2	30f	"	5	80	25	S
3	31i	"	8	60	54	S
4	31k	"	7	60	10	S
5	31l	"	8	20	15	S

Tableau 14 : Résultats de la réduction par transfert d'hydrure du 1-phényl-éthanone par divers catalyseurs

I-6-3 Nature du substrat



Equation 15 : Réduction asymétrique de divers substrats en catalyse hétérogène

Différents substrats ont été utilisés afin d'évaluer notre système catalytique **31h** (gel hybride dans lequel le Rh est complexé par le précurseur diaminé bis-silylé **31**) (équation 15). Comme précédemment, les excès énantiomériques des différents alcools ont été mesurés par la polarimétrie, l'HPLC sur colonne chirale et la RMN ^{31}P (cf annexe 1) [14, 15]. Les valeurs étant similaires nous présentons celles effectuées en analyse HPLC sur colonne chirale. A titre d'exemple, nous présentons quelques exemples de tracés HPLC (figure 9).

Entrée	R ₁	R ₂	Cata	Temps de réaction (jours)	Taux de convers. (%)	e.e. (%)	Config.
1	C ₈ H ₁₅	H	31h	7	80	40	S
2*	C(CH ₃) ₃	H	"	2	100	63	R
3	CH ₃	o-Me	"	7	41	78	S
4	CH ₃	o-OMe	"	7	30	80	S
5	CH ₃	m-OMe	"	7	72	22	S
6	CH ₃	p-OMe	"	7	34	39	S
7	CH ₃	1'Np	"	7	28	87	S
8	CH ₃	2'Np	"	7	30	98	S

Tableau 15 : Résultats de la réduction par transfert d'hydrure de divers cétones prochirales par le gel hybride **31h**.

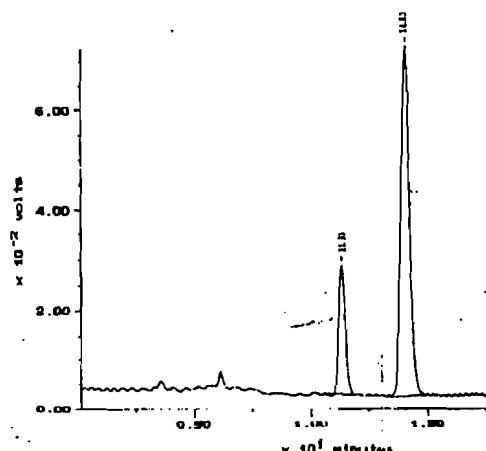
L'utilisation de substrats encombrants (cas du 1-phényl-nonan-1-one) entraîne une chute du temps de réaction et de l'excès énantiomérique, ceci comparé au 1-phényl-éthanone (e.e. = 58 % et le temps de réaction est de 5 jours). En effet, l'excès énantiomérique de l'alcool obtenu est de 40 % (entrée 1 tableau 15) et le temps de réaction de 7 jours.

Les excès énantiomériques les plus élevés sont ceux observés avec le 1-o-tolyl-éthanone (entrée 3 tableau 15), le 1-(2-méthoxy-phényl)-éthanone (entrée 4 tableau 15), le 1-naphthalen-1-yl-éthanone (entrée 7 tableau 15) et le 1-naphthalen-2-yl-éthanone (entrée 8 tableau 15). Par contre leurs taux de conversion sont faibles (28 à 41 %) et des temps de réaction élevés (une semaine). Cette sélectivité et le temps de réaction élevé s'explique par le fait que la réaction est régie par des facteurs stériques qui sont d'une part les contraintes stériques imposées par le réseau solide au système catalytique et d'autre part l'encombrement stérique situé sur les noyaux aromatiques, ce qui rendrait les systèmes catalytiques difficilement accessibles mais favoriserait plus l'approche par une face du substrat par rapport à une autre.

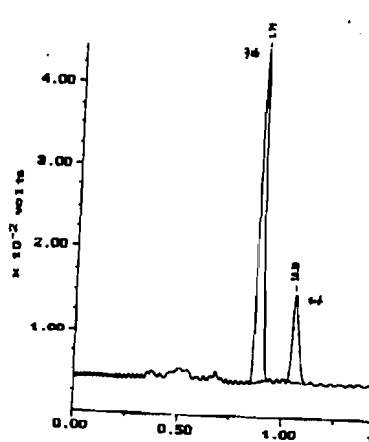
Ceci est également valable pour le substrat 2,2-diméthyl-1-phényl-propan-1-one (entrée 2 tableau 15). Dans ce cas nous avons décidé de chauffer le milieu réactionnel à 60°C parce que la réduction était très lente. L'alcool est obtenu quantitativement (100 % de conversion) au bout de 2 jours avec un excès énantiomérique de 60 %. Il est probable que l'augmentation de la température contribue à la diminution de l'excès énantiomérique.

Nota : 2* (la température de la réaction est de 60 °C)

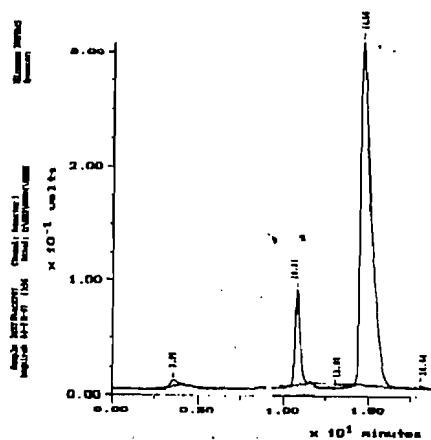
1-phényl-éthanol
ee = 58 %



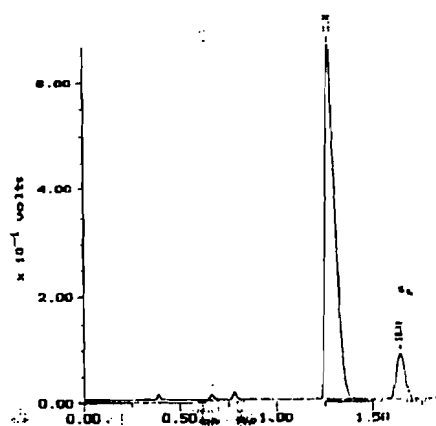
2,2-diméthyl-1-phényl-propanol
ee = 60 %



1-o-tolyl-éthanol
ee = 78 %



1-(2-méthoxy-phényl)-éthanol
ee = 80 %



1-naphthalen-2-yl-éthanol
ee = 98 %

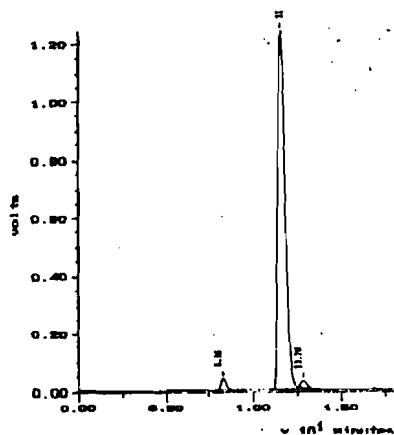


Figure 9 : Tracés HPLC du 1-phényl-éthanol, 2,2-diméthyl-1-phényl-propanol, 1-o-tolyl-éthanol, 1-(2-méthoxy-phényl)-éthanol et du 1-naphthalen-2-yl-éthanol

CONCLUSION

L'hydrolyse-polycondensation sol-gel des précurseurs **30** et **31** a conduit à des gels hybrides dans lesquels le motif organique est bien lié au réseau.

Nous avons montré que ces précurseurs forment des complexes avec les métaux tels que le nickel, le palladium et le rhodium. La stabilité de ces complexes dans le solide a également été démontrée.

Nous avons également montré que la réduction des complexes de Pd et de Ni a conduit à des particules métalliques ayant de faibles diamètres. Les gels hybrides contenant le complexe de Rh ont été utilisés comme matériau catalytique dans les réactions de réduction par transfert d'hydrure de dérivés carbonyles.

Dans un premier temps, nous avons comparé nos gels hybrides nouvellement préparés avec leur complexe correspondant utilisé en catalyse homogène. Il est apparu que nos matériaux sont plus sélectifs que les complexes utilisés en catalyse homogène. Par exemple le complexe formé à partir du ligand diamine bis-silylé **31** et du dimère Rh utilisé en catalyse homogène dans la réaction de réduction de l'acétophénone a conduit à une sélectivité de 26 % alors que le gel hybride issu de l'hydrolyse de ce mélange a conduit à une sélectivité de 58 %.

Dans un deuxième temps, nous avons montré que nos gels hybrides notamment le gel hybride **30f**, comparé à la silice greffée dans la réaction de réduction, présentent des sélectivités proches (25 % pour le gel **30f** et 22 % pour la silice greffée), par contre l'activité catalytique est différente (5 jours avec un taux de conversion de 80 % dans le cas du gel **30f** alors qu'il est de 14 jours avec un taux de conversion de 10 % dans le cas de la silice greffée).

Dans un troisième temps, nous avons également montré que la dilution dans la silice n'influence pas la sélectivité du moins dans le cas du précurseur mono-silylé par contre dans le cas des gels préparés à partir du précurseur bis-silylé, nous avons assisté à une diminution de la sélectivité. Cependant, le gel hybride **31h** préparé sans apport de tétraéthoxysilane a montré une meilleure sélectivité vis-à-vis des autres matériaux.

Dans un quatrième temps, nous avons montré que l'utilisation de ce gel **31h** en présence de substrat encombré a conduit à des sélectivités élevées allant de 78 à 98 %. Ce matériau s'avère être un catalyseur sélectif et efficace et il pourrait être envisagé de l'évaluer dans d'autres réductions énantiosélectives.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Corriu R. J. P., Guerin C., Moreau J.J. E. ; Top. Curr. Chem.; 1984, **15**, 43.
- [2] Corriu R. J. P., Leclercq D., Vioux. A., Pauthe M., Phalippou J.; Ultrastructure Processing of Advanced Materials, Mackenzie J. D., Ulrich Eds. D. R., Wiley : New-York, 1988, 113
- [3] Breitscheidel B., Jan Z., Schubert U.; Chem. Mater.; 1991, **3**, 559.
- [4] Walter A., Hastings C. R.; J. Chromatog.; 1969, **42**, 319.
- [5] Carpino L. A., Knapczyk J., Mansour E. M. E.; J. Org. Chem.; 1983, **48**, 666.
- [6] Soai K., Watanabe M., Yamamoto A.; J. Org. Chem.; 1990, **55**, 4832.
- [7] Laine R. M., Blum Y., Hamlin R. D., Chow A.; Ultrstructure Processing of Advanced Ceramics, Mc Kenzie D. J., Ed Wiley-interscience New-york; 1988, 761.
- [8] White D. A., Oleff S. M., Boyer R. D., Budringer P. A., Fox J. R.; Adv. Ceram. Mater.; 1987, **2**, 45.
- [9] Gamez P., Dunjic B., Fache F., Lemaire M.; J. Chem.Soc., Chem. Commun.; 1994, 1417
- [10] Gamez P., Dunjic B., Pinel C., Lemaire M.; Tetrahedron Lett. 1995, **36**, 8779.
- [11] Gladiali S., Pinna L., Delogu G., De Martin S., Zassinovich G., Mestroni G.; Tetrahedron : Asymmetry; 1990, **1**, 635.
- [12] Zassinovich G. , Mestroni G., Gladiali S.; Chem. Rev.; 1992, **92**, 1051.
- [13] Gamez P., Fache F., Lemaire M.; Tetrahedron Lett. 1993, **34**, 6897.
- [14] Fernga B. L., Smaardijk A, Winberg H.; J. Am. Chem. Soc.; 1985, **107**, 4798.
- [15] Vigneron J. P., Dhaenens M., Horeau A.; Tetrahedron; 1973, **29**, 1055.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'azote et à l'aide d'une rampe à vide. Les réactions ont été réalisées en tube de schlenk, ballon tricol ou en tube scellé. Les réactifs courants utilisés sont commerciaux (ABCR, Aldrich, Fluka, Acros, Lancaster et Prolabo). Les points de fusion ont été mesurés sur appareil Electrothermal (Labover). Les points de fusion et d'ébullition sont non corrigés.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur spectromètre Perkin-Elmer series 1000 FT IR; les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P sur Bruker AC-200; les spectres RMN ^{29}Si en liquide sur Bruker AC-250. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (SiMe_4) pour la RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si ; et par rapport à l'acide phosphorique (85 %) pour la RMN ^{31}P avec comme solvant le CDCl_3 .

Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil JEOL JBS-DX 300. Les surfaces spécifiques sont déterminées par adsorption-désorption d'azote selon la méthode de calcul B.E.T. Les mesures sont réalisées sur appareil micromeritics Gemini 2375.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service central de microanalyse du CNRS de Lyon-Vernaison ou de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

Les analyses des échantillons par fluorescence X ont été réalisées grâce à un microscope électronique à balayage (MEB) de marque CAMBRIDGE instruments-Stéréoscan- 360 équipé d'une sonde EDS-Link AN 10000.

Les analyses en microscopie électronique par transmission (MET) ainsi que les diffractions électroniques ont été effectuées sur un microscope JEOL 200 CX équipé d'un filament émetteur en tungstène.

Un appareil Cary 1E a été utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption électronique dans le visible des complexes en solution. En solide un appareil Perkin-Elmer Lambda 14 équipé d'une sphère intégrante a été utilisé. Le sulfate de barium a été utilisé comme référence.

Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés sur un polarimètre Perkin-Elmer 241. Les études HPLC ont été réalisées à l'aide d'un appareil Waters équipé de 2 pompes modèle 510 et d'une colonne Daicel chiracel OD. La détection U.V. (détecteur modèle 484) est effectuée à 254 nm, la température de la colonne est de 30°C et le débit est de 1 ml / mn.

Le gel de silice 60 Lichroprep RP-2 (Merck) a été obtenu à partir du catalogue Merck. Sa surface spécifique est de 500 m²/g.

Préparation du (R,R)-trans-1,2-cyclohexanediamine

1- Dedoublement du mélange cis /trans (cf partie expérimentale chapitre I)

2- Libération de la diamine optiquement active 2

Dans un ballon de 250 mL contenant 100 mL de toluène anhydre sont introduits 56,8 mmoles (15 g) de sel mono tartrate solubilisés dans une solution aqueuse de soude (20 %). Le mélange est porté au reflux pendant 8h. Après extraction au moyen d'un extracteur liquide/liquide, les phases organiques recueillies sont séchées sur sulfate de Mg anhydre, filtrées et concentrées. L'huile visqueuse jaune obtenue est cristallisée dans de l'hexane sec. Les cristaux blancs (5,8g) sont obtenus avec un rendement de 90 %.

$[\alpha]_D^{20} = -36,7$ (c 0,4 ; H₂O); e.e. = 100 %

Préparation des précurseurs organométalliques

1) Synthèse du précurseur mono-silylé 30

Dans un tube en verre, sont introduits 92 mmoles (10,5 g) de la diamine **1** et 46 mmoles (11 g) de (3-chloropropyl)triéthoxysilane. Le tube est ensuite scellé sous vide et placé à l'étuve à 87 °C dans une protection en fer. Après 18 heures de réaction, le tube scellé est sorti de l'étuve. Après être revenu à température ambiante, le tube est ouvert, le résidu obtenu est alors placé dans un bicol de 100 mL, lavé par du pentane anhydre puis filtré. Après avoir évaporé le solvant, le liquide obtenu (jaune et visqueux) est distillé et le produit **30** (10,2 g) est obtenu avec un rendement de 70 %.

$E_{b,0,02} = 105$ °C ; liquide incolore

$[\alpha]_D^{20} = -50,6$ (c 1,4; THF)

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 0,57-0,66 (CH₂-Si, 2H, m); 1,2 (CH₃-CH₂O, 9H, t); 1,3-2 (N-CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, CH₂-CH₂-Si, 10H, m); 2,1-2,5 (CH-NH₂, N-CH₂, 3H, m); 2,6-2,7 (CH-N-CH₂, 1H, m)

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 8 (CH₂-Si, t); 18,2 (CH₃-CH₂, q); 23,8 (CH₂-CH₂-Si, t); 25,3 (N-CH-CH₂-CH₂, t); 31,5 (NH₂-CH-CH₂, t); 36,1 (NH-CH-CH₂, t); 50 (CH-N-CH₂, t); 55 (NH₂-CH, d); 58 (CH₂-O, t); 63,9 (NH-CH, d)

RMN ²⁹Si (CDCl₃) δ (ppm) : -44,8.

FAB (+) (NBA) : 319 [M + H]⁺.

Analyses élémentaires (C₁₅H₃₄N₂O₃Si)

théoriques : C 56,56 ; H 10,76 ; N 8,79

expérimentales : C 55,98 ; H 10,68 ; N 8,56.

2) Synthèse du précurseur bis-silylé **31**

Dans un tube de verre sont introduits 9,4 mmoles (3 g) du précurseur **30** et 4,7 mmoles (1,13 g) de (3-chloropropyl)triéthoxysilane. Le tube est ensuite scellé sous vide et placé à l'étuve à 110 °C dans une protection en fer. Après 18 heures de réaction, le tube scellé est sorti de l'étuve. Après être revenu à température ambiante, le tube est ouvert, le résidu obtenu est alors placé dans un bicol de 100 mL, lavé par du pentane anhydre puis filtré. Après avoir évaporé le solvant, le liquide obtenu (jaune et visqueux) est distillé et le produit **31** (1,45 g) est obtenu avec un rendement de 60 %.

$[\alpha]_D^{20} = -46,6$ (c 1,2; THF)

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 0,6-0,7 ($\text{CH}_2\text{-Si}$, 4H, m); 1,2 (6 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$, 18H, t); 1,4-1,7 (N- $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$, 12H, m); 2-2,07 ($\text{CH}_2\text{-N}$, 4H, m); 2,56 (CH-NH , 2H, m)

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 7,8 ($\text{-CH}_2\text{-Si}$, t); 18 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$, q); 23,5 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$, t); 24,9 (N- $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, t); 58 ($\text{CH}_2\text{-O}$, t); 61,3 (NH- CH , d)

RMN ^{29}Si (CDCl_3) δ (ppm) : -44,9.

FAB (+) (NBA) : 523 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Analyses élémentaires ($\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_2$)

théoriques : C 55,14 ; H 10,41 ; N 5,35

expérimentales : C 54,56 ; H 10,30 ; N 5,30.

Préparation du gel et cogel hybride

1- Gel hybride 31a

Dans un tube de schlenk sont solubilisés 1,2 mmoles (0,64 g) du précurseur **31** dans 1,2 mL d'éthanol anhydre. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante. Ensuite, 3,66 mmoles (660 μL) de H_2O sont additionnés. Un gel transparent se forme après 10 mn. Le solide subit ensuite un vieillissement d'une semaine, au cours duquel est observé le phénomène de synérèse. Le gel est broyé, la poudre obtenue est lavée à l'éther, filtrée et séchée sous vide à 60 °C, pour conduire à une poudre blanche (0,2 g) correspondant au xérogel **31a**.

IRTF (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1061$; $\nu_{\text{C-H}} = 2871, 2943$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3414$

RMN CP-MAS ^{13}C (δ ppm) : 8,1 ($\text{CH}_2\text{-Si}$); 17,2 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$); 20-40 ($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHN}$, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 58 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 50-68 (CH-N)

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -50 à -75 (T^2 , T^3)

Analyses élémentaires :

théoriques : C 47,96 ; H 8,05 ; N 9,32 ; Si 18,69 Soit $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2$

expérimentales : C 48,54 ; H 8,34 ; N 9,04. Si 18,30 Soit $\text{C}_{12,4}\text{H}_{25,4}\text{N}_{1,98}\text{O}_{3,03}\text{Si}_2$

Surface spécifique : B.E.T. = 20 m^2/g

2- *Cogel hybride 30b*

Dans un tube de schlenk sont solubilisés 2,8 mmoles (0,9 g) du précurseur **30** et 14 mmoles (2,9 g) de tétraéthoxysilane dans 17 mL de EtOH anhydre. Le mélange est placé sous agitation magnétique à température ambiante. Ensuite, sont additionnés 32,2 mmoles (600 μ L) de H₂O. Un cogel opaque formé après 20 mn et subit ensuite un vieillissement d'une semaine au cours duquel est observé le phénomène de synérèse. Le cogel est alors broyé, la poudre blanche obtenue est lavée à l'éther, filtrée et séchée sous vide pendant 24h à 60 °C pour conduire à une poudre blanche (1,5 g) correspondant au xérogel **30b**.

IRTF (KBr, ν cm⁻¹) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1061$; $\nu_{\text{C-H}} = 2865, 2941$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3409$

RMN CP-MAS ¹³C (δ ppm) : 8 (CH₂-Si); 18 (CH₃-CH₂O); 20-40 (CH₂-CH₂-CHN, Si-CH₂-CH₂); 50-68 (CH₂-O, N-CH₂-, CH-N)

RMN CP-MAS ²⁹Si (δ ppm) : -68 (T³); -102 (Q³); -109 (Q⁴)

Analyses élémentaires

théoriques : C 21,30 ; H 3,77 ; N 5,52 ; Si 33,15 Soit C₉H₁₉N₂O_{11,5}Si₆

expérimentales : C 23,77; H 4,90 ; N 4,51. Si 29,5 Soit C_{11,3}H_{27,77}N_{1,85}O_{13,32}Si₆

Surface spécifique : B.E.T. = 280 m²/g

Préparation des gels hybrides contenant les complexes métalliques

1- *Cogel hybride (1/5) contenant le complexe de palladium : 30c*

Dans un tube de schlenk contenant 18,6 mL d'éthanol sec, sont solubilisés 3,1 mmoles (1 g) de **30**, 1,55 mmole (0,35 g) de Pd(OAc)₂ et 15,5 mmoles (3,3 g) de tétraéthoxysilane. Ensuite, 33,65 mmoles (700 μ L) de H₂O sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 20 minutes. Un gel transparent de couleur jaune pâle se forme après 1 jour, il subit ensuite un vieillissement d'une semaine, au cours duquel est observé le phénomène de synérèse. Le gel est alors broyé, la poudre obtenue est lavée à l'éther puis filtrée et séchée sous vide à température ambiante pendant 24 heures, pour conduire à une poudre de couleur jaune pâle (1,8 g) correspondant au xérogel **30c**

IRTF (KBr, ν cm⁻¹) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1072$; $\nu_{\text{C-H}} = 2872, 2943$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3457$

RMN CP-MAS ¹³C (δ ppm) : 8,1 (CH₂-Si); 18 (CH₃-CH₂O); 20-40 (CH₂-CH₂-CHN, Si-CH₂-CH₂); 50-68 (CH₂O, N-CH₂-, CH-N)

RMN CP-MAS ²⁹Si (δ ppm) : -68 (T³); -101 (Q³); -110 (Q⁴)

Analyses élémentaires

théoriques : C 21,30 ; H 3,57 ; N 4,51 ; Si 27,17; Pd 8,58 Soit C₂₂H₄₄N₄O₂₇Si₁₂Pd

expérimentales C 21,38; H 5,19; N 3,55; Si 20,95; Pd 6,9 Soit C_{28,63}H_{82,82}N_{4,07}O_{42,3}Si₁₂Pd_{1,03}

Surface spécifique : B.E.T. = 145 m²/g

2- Cogel hybride (1/5) contenant le complexe de Ni 30d

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **30c**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 3,1 mmoles (1 g) de **30**
- 1,55 mmole (0,35 g) de Ni(OAc)₂
- 15,5 mmoles (3,3 g) de tétraéthoxysilane
- 35,65 mmoles (700 µL) de H₂O
- 18,6 mL de EtOH

Les temps de gélification sont de 38 minutes

Obtention d'une poudre bleue (1,5 g)

IRTF (KBr, ν cm⁻¹) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1065$; $\nu_{\text{C-H}} = 2866, 2943; 2973$ $\nu_{\text{Si-OH}} = 3457$

RMN CP-MAS ²⁹Si (δ ppm) : -68 (T³); -104 (Q³); -110 (Q⁴)

Analyses élémentaires

théoriques : C 22,16 ; H 3,3,72 ; N 4,69 ; Si 28,26; Ni 4,92 Soit C₂₂H₄₄N₄O₂₇Si₁₂Ni

expérimentales : C 23,95; H 4,87; N 4,46;. Si 24,80; Ni 3,95 Soit C₂₇H_{65,72}N_{4,37}O_{32,3}Si₁₂Ni_{0,92}

Préparation de gels hybrides contenant les particules métalliques

1- Gel hybride contenant le palladium réduit 30c₁

Dans un schlenk muni d'un réfrigérant, sont introduits 1 g de **30c** (0,8 méq de Pd / g de solide), 5 mL de THF sec et 5 mL de EtOH sec. A cette suspension sont introduits 2,4 mmoles (0,3 g) de triéthylsilane. Après filtration, lavage et broyage, la poudre de couleur gris foncé (0,6 g) est séchée sous vide pendant 24h à 60 °C.

2- Gel hybride contenant le nickel réduit : 30d₁

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **30c₁**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 0,84 méq de Ni / g de solide **30d** (1 g)
- 2,52 mmoles (0,3 g) de triéthylsilane
- 5 mL de THF
- 5 mL de EtOH

Obtention d'un solide gris foncé (0,48 g)

Obtention d'un solide de couleur jaune (1,1 g)

IRTF (KBr, ν cm^{-1}) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1096$; $\nu_{\text{C-H}} = 2865, 2943$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3463$

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -66 (T^3); -103 (Q^3); -111 (Q^4)

MEB (méthode par fluorescence X)

	Atome %
Si	83,7
Rh	8,7
Cl	7,6

Préparation des gels hybrides et cogels contenant le complexe de rhodium

1- Préparation du gel hybride 31h

Dans un tube de schlenk sont solubilisée 0,82 mmole (0,43 g) du précurseur **31**, 0,41 mmole (0,2 g) de dichlorure de bis[(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] dans 0,8 mL de EtOH anhydre. Le mélange est agité à température ambiante pendant 20 mn. Ensuite sont additionnés 2,46 mmoles (50 μL) de H_2O . Un gel transparent de couleur jaune se forme après 1h, puis il subit un vieillissement d'une semaine au cours duquel est observé le phénomène de synérèse. Le gel est broyé, la poudre obtenue est lavée au THF à l'aide d'un soxhlet pendant 20h. Après filtration, le solide est séché sous vide pendant 24 h à température ambiante pour conduire à une poudre jaune (0,5 g) correspondant au xérogel **31h**

IRTF (KBr, ν cm^{-1}) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1126$; $\nu_{\text{C-H}} = 2860, 2931$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3409$

RMN CP-MAS ^{13}C (δ ppm) : 8,1 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si}$); 17,2 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{O}$); 20-40 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CHN}$, Si- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$, $\text{CH}_2\text{-CH}=\underline{\text{C}}\text{H-}$); 50-68 ($\text{CH}_2\text{-O}$, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$, $\underline{\text{C}}\text{H-N}$); 70-90 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H-}$)

RMN CP-MAS ^{29}Si (δ ppm) : -50 à -75 (T^2 , T^3)

Analyses élémentaires

théoriques C 49,92; H 6,63 ; N 5,12 ; Si 10,28 ; Cl 8,77; Rh 18,8 Soit $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_4\text{Rh}_2\text{Cl}_2$
 expérimentales C41,19; H 6,89; N 4,4,47; Si 9,75; Cl 6,66; Rh 16,05

soit $\text{C}_{42,98}\text{H}_{85,67}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_4\text{Rh}_2\text{Cl}_2$

MEB (méthode par fluorescence X)

	Atome %
Si	50,9
Rh	24,7
Cl	24,4

Surface spécifique : B.E.T = 5 m^2/g

2- Préparation du gel hybride 31i

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **31h**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 1,14 mmole (0,6 g) de **31**
- 0,285 mmole (0,1 g) de dichlorure de bis[(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)]
- 3,42 mmoles (62 μ L) de H₂O
- 1,14 mL de EtOH

Obtention d'une poudre jaune (0,63 g)

IRTF (KBr, ν cm⁻¹) : $\nu_{\text{Si-O}}$ = 1126; $\nu_{\text{C-H}}$ = 2854, 2933; $\nu_{\text{Si-OH}}$ = 3362

RMN CP-MAS ¹³C (δ ppm) : 8,1 (CH₂-Si); 17,2 (CH₃-CH₂O); 20-40 (CH₂-CH₂-CHN, Si-CH₂-CH₂, CH₂-CH=CH-); 50-68 (CH₂-O, N-CH₂-, CH-N); 70-90 (CH=CH-)

RMN CP-MAS ²⁹Si (δ ppm) : -50 à -75 (T², T³)

MEB (méthode par fluorescence X)

Atome %

Si 66,8

Rh 16,8

Cl 16,4

Surface spécifique : B.E.T = 6 m²/g

3- Préparation du gel hybride 31j

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **31h**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 0,65 mmole (0,34 g) de **31**
- 0,11 mmole (53,4 mg) de dichlorure de bis[(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)]
- 1,95 mmoles (35 mL) de H₂O
- 0,7 mL de EtOH

Obtention d'une poudre jaune (0,15 g)

MEB (méthode par fluorescence X)

Atome %

Si 75,2

Rh 12,4

Cl 12,4

Surface spécifique : B.E.T = 10 m²/g.

4- Préparation du cogel hybride 31k

Dans un tube de schlenk sont solubilisés 0,95 mmole (0,5 g) du précurseur **31**, 0,475 mmole (0,23 g) de dichlorure de bis[(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] dans 3 mL de EtOH anhydre. Le mélange est agité à température ambiante pendant 20 mn. Ensuite sont additionnés 0,95 mmoles (0,2 g) de tétraéthoxysilane et 4,75 mmoles (86 μ L) de H₂O. Un gel transparent de couleur jaune se forme après 150 mn, ensuite il subit un vieillissement d'une semaine. Le cogel est broyé, la poudre obtenue est lavée au THF anhydre à l'aide d'un soxhlet pendant 20h. Après filtration, le solide est séché sous vide pendant 24 h à température ambiante pour conduire à une poudre jaune (0,47 g) correspondant au xérogel **31k**.

IRTF (KBr, ν cm⁻¹) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1075$; $\nu_{\text{C-H}} = 2866, 2925$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3403$

RMN CP-MAS ¹³C (δ ppm) : 8,1 (CH₂-Si); 18 (CH₃-CH₂O); 20-40 (-CH₂-CH₂-CHN, Si-CH₂-CH₂, CH₂-CH=CH-); 50-68 (CH₂-O, N-CH₂-, CH-N); 70-90 (-CH=CH-)

RMN CP-MAS ²⁹Si (δ ppm) : -65 (T³); -102 (Q³); -109 (Q⁴)

MEB (méthode par fluorescence X)

Atome %

Si 59,6

Rh 20,5

Cl 19,8

Surface spécifique : B.E.T = 3 m²/g

5- Préparation du cogel hybride 31l

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **31k**. Les quantités de réactifs utilisées sont

- 0,70 mmole (0,37 g) de **31**

- 0,35 mmole (0,173 g) de dichlorure de bis[(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)]

- 2,1 mmoles (0,4 g) de tétraéthoxysilane

- 6,3 mmoles (100 μ L) de H₂O

- 3,5 mL de EtOH

Les temps de gélification sont de 20 mn

Obtention d'une poudre jaune (0,34 g)

IRTF (KBr, ν cm⁻¹) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1079$; $\nu_{\text{C-H}} = 2866, 2936$; $\nu_{\text{Si-OH}} = 3405$

RMN CP-MAS ²⁹Si (δ ppm) : -66 (T³); -100 (Q³); -109 (Q⁴)

MEB (méthode par fluorescence X)

Atome %

Si 75,0

Rh 14,6

Cl 14,4

Surface spécifique : B.E.T = 11 m²/g

Application à la catalyse hétérogène : réaction de transfert d'hydure

1- Nature du catalyseur

1-a- Catalyseur : **30** / (RhcodCl)₂ : réduction de 1-phényl-éthanone

Dans un bicol de 50 mL contenant 20 mL d'isopropanol, sont introduits 11,25.10⁻² mmole (36,8 mg) du ligand mono-silylé **30**, 56,15.10⁻³ mmole (27,7 mg) de bis[(1,5-cyclooctadiène)rhodium (I)] et 0,17 mmole (10 mg) de KOH. Le mélange est agité pendant une demi-heure sous atmosphère d'azote. Puis sont additionnés 11,25 mmole (1,35 g) de 1-phényl-éthanone. L'avancement de la réaction est suivie par RMN ¹H. Après 5 jours de réaction, le taux de conversion est de 95%. Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (toluène-acétone, 90 : 10). Le produit 1-phényl-éthanol a été isolé avec un rendement de 88%.

$[\alpha]_D^{20} = -5,8$ (c 0,9 EtOH)

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 3 : 97) :

Tr (R) = 10,86; surface relative : 43%

Tr (S) = 13,91; surface relative : 57%.

e.e. = 14%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 1,48 (CH₃-CH, 3 H, d); 2,27-2,34 (OH, 1 H, s); 4,87 (C₆H₅-CH-O, 1 H, q); 7,23-7,36 (C₆H₅, 5 H, m).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 25,2 (CH₃, q); 70,3 (CH, d); 125,4;127,4;128,4 (C_{Aryl}-H, d); 148 (C_{Aryl}, s).

1-b- Catalyseur : **31** / (RhcodCl)₂, réduction de 1-phényl-éthanone

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment. Les quantités de réactifs utilisées sont:

- 0,1125 mmoles du composé **31** (60 mg)
- 0,05625 mmoles de Rh (27,7 mg)
- 0,17 mmoles de KOH (10 mg)
- 11,25 mmoles de 1-phényl-éthanone (1,35 g)

Après 5 jours de réaction, le taux de conversion est de 95 %. Le produit 1-phényl-éthanol a été isolé avec un rendement de 80 %.

$[\alpha]_D^{20} = -10,5$ (c 1,1 EtOH).

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 3 : 97) :

Tr (R) = 10,93; surface relative : 37,4 %.

Tr (S) = 13,91; surface relative : 62,6 %.

e.e. = 25 %.

1-c- Matériau catalytique : gel hybride 31h

Dans un bicol de 50 mL contenant 20 mL d'isopropanol, sont introduits 8,3 mmol% (53,4 mg) de solide **31h** contenant 1,64 méq de Rh/g de solide et 0,25 mmol (14 mg) de KOH. Le mélange est agité pendant une demi-heure sous atmosphère d'azote. Puis sont additionnés 8,3 mmol (1 g) de 1-phényl-éthanone. L'avancement de la réaction est suivie par RMN ¹H. Après 5 jours de réaction, le taux de conversion est de 75%. Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (toluène-acétone, 90 : 10). L'alcool (1-phényl-éthanol) a été isolé avec un rendement de 60%.

$[\alpha]_D^{20} = -24,3$ (c 0,84, EtOH).

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 3 : 97) :

Tr (R) = 11,33; surface relative : 21%.

Tr (S) = 14,03; surface relative : 79%.

e.e. = 58%.

L'e.e. déterminé par RMN ³¹P est de 57%.

1-d- Matériau catalytique : cögel hybride 30f

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **31h**. Les quantités de réactifs utilisées sont:

- 31,7 mmol% de Rh (0,2 g de solide contenant **30f** 1,4 méq de Rh/g de solide

- 0,95 mmol de KOH (53,3 mg)

- 31,7 mmol de 1-phényl-éthanone (3,8 g)

- isopropanol (20 mL)

Après 5 jours de réaction, le taux de conversion est de 80 %.

$[\alpha]_D^{20} = -10,87$ (c 1,18, EtOH).

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 3 : 97) :

Tr (R) = 11,15; surface relative : 38 %.

Tr (S) = 14,04; surface relative : 63 %.

e.e. = 25%.

L'e.e. déterminé par RMN ³¹P est de 27 %.

1-e- Silice greffée : 30g; réduction du 1-phényl-éthanone

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **31h**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 11,25 mmoles % de Rh (0,11 mg de solide contenant 0,102 méq Rh/g de solide)
- 0,34 mmole (19 mg) de KOH
- 11,25 mmoles (1,35 g) du 1-phényl-éthanone
- 20 ml d'isopropanol

Après 14 jours, le taux de conversion est de 10 %.

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 10 : 90) :

Tr (R) = 6,07 ; surface relative : 39,1.

Tr (S) = 6,78; surface relative : 60,9 %.

e.e. = 22%.

2- Influence de la dilution

2-a- Matériau catalytique : cogel hybride : 30e : réduction de 1-phényl-éthanone

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **31h**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 11,25 mmoles % de Rh (42,6 mg de solide **30e** contenant 2,62 méq Rh/g de solide)
- 0,34 mmole (19 mg) de KOH
- 11,25 mmoles (1,35 g) de 1-phényl-éthanone
- 20 ml d'isopropanol

Après 14 jours, le taux de conversion est de 70 %. Le produit 1-phényl-éthanol a été isolé avec un rendement de 65%.

$[\alpha]_D^{20} = -9,14$ (c 1,24, EtOH).

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 10 : 90) :

Tr (R) = 6,84 ; surface relative : 38,8 %.

Tr (S) = 7,7; surface relative : 61,2 %.

e.e. = 22 %.

2-b- Matériau catalytique : gel hybride 31i : réduction de 1-phényl-éthanone

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel 31h. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 11,25 mmoles % de Rh (42 mg de solide 31i contenant 2,65 méq Rh/g de solide)
- 0,34 mmole (19 mg) de KOH
- 11,25 mmoles (1,35 g) de 1-phényl-éthanone
- 20 ml d'isopropanol

Après 8 jours, le taux de conversion est de 60 %. Le produit 1-phényl-éthanol a été isolé avec un rendement de 54 %.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -22 \text{ (c } 1,129 \text{ , EtOH)}$$

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 3 : 97) :

Tr (R) = 11,99; surface relative : 23,2 %.

Tr (S) = 14,68; surface relative : 76,8 %.

e.e. = 54 %.

2-c- Matériau catalytique : gel hybride : 31k : réduction de 1-phényl-éthanone

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel 31h. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 11,25 mmoles % de Rh (55 mg de solide 31k contenant 2,02 méq Rh/g de solide)
- 0,34 mmole (19 mg) de KOH
- 11,25 mmoles (1,35 g) de - 20 ml d'isopropanol

Après 5 jours, le taux de conversion est de 60 %. Le produit 1-phényl-éthanol a été isolé avec un rendement de 53 %.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -4,08 \text{ (c } 1,50 \text{ , EtOH)}$$

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 3 : 97) :

Tr (R) = 13,68 ; surface relative : 45 %

Tr (S) = 16,32; surface relative : 55%.

e.e. = 10 %.

2-d- Matériau catalytique : gel hybride : 31l : réduction de 1-phényl-éthanone

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel 31h. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 11,25 mmoles % de Rh (55 mg de solide 31l contenant 2,02 méq Rh/g de solide)
- 0,34 mmole (19 mg) de KOH
- 11,25 mmoles (1,35 g) de 1-phényl-éthanone

- 20 ml d'isopropanol

Après 8 jours, le taux de conversion est de 20 %. Le produit 1-phényl-éthanol a été isolé avec un rendement de 17 %.

$[\alpha]_D^{20} = -6,09$ (c 1,06, EtOH).

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 3 : 97) :

Tr (R) = 10,70 ; surface relative : 42,5 %.

Tr (S) = 13,68; surface relative : 57,5%.

e.e. = 15 %.

3- Nature du substrat

3-a- 1-phényl-nonan-1-one

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **31h**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 11,25 mmoles % de Rh (68mg de solide **31h** contenant 1,64 méq Rh/g de solide)

- 0,34 mmole (19 mg) de KOH

- 11,26 mmoles (2,45 g) de 1-phényl-nonan-1-one

- 20 ml d'isopropanol

Après 7 jours le taux de conversion est de 80 %. Le produit 1-phényl-nonan-1-ol a été isolé avec un rendement de 75 %.

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 3 : 97) :

Tr (R) = 8,33; surface relative : 30 %.

Tr (S) = 10,03; surface relative : 70 %.

e.e. = 40 %.

L'ee déterminé par RMN ^{31}P est de 40 %.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 0,96 ($\text{CH}_3\text{-CH}$, 3 H, t); 1,25-1,42 (CH_2 , 12H, m); 1,79-1,84(CH_2 -, 2H, m); 2,50-2,67(O-H, 1H, m); 4,62 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-O}$, 1 H, t); 7,33-7,38 (C_6H_5 , 5 H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 14,2 (CH_3 , q); 22,8; 25,9; 29,4; 29,6; 29,7; 31,9; 39,2 (CH_2 -, d); 75 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-O}$, d); 126;127,4;128,4 ($\text{C}_{\text{Aryl-H}}$, d); 145,1 (C_{Ary} , s).

3-b- 2,2-diméthyl-1-phényl-propan-1-one

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **31h**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 11,25 mmoles % de Rh (68mg de solide **31h** contenant 1,64 méq Rh/g de solide)

- 0,34 mmole (19 mg) de KOH

- 11,25 mmoles (1,82 g) de 2,2-diméthyl-1-phényl-propan-1-one

- 20 ml d'isopropanol

Après 2 jours et à une température de 60 °C, le taux de conversion est de 100 %. Le produit 2,2-diméthyl-1-phényl-propan-1-ol a été isolé avec un rendement de 95 %.

$[\alpha]_D^{20} = -14,5$ (c 1,8, Benzène)

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 3 : 97) :

Tr (R) = 8,76; surface relative : 80%.

Tr (S) = 10,53; surface relative : 20%.

e.e. = 60%.

L'ee déterminé par RMN ^{31}P est de 60%.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 0,94 ($\text{CH}_3\text{-CH}$, 9 H, s); 2,08 (O-H, 1H, s); 4,38 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-O}$, 1 H, s); 7,31 (C_6H_5 , 5 H, s).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 25,9 (CH_3 , q); 35,6 (C-,s); 82,4 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH-O}$, d); 127,3; 127,4; 127,5; 127,6, ($\text{C}_{\text{Aryl-H}}$, d); 142,3 (C_{Aryl} , s).

3-c- 1-o-tolyl-éthanone

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **31h**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

11,25 mmoles % de Rh (68mg de solide **31h** contenant 1,64 méq Rh/g de solide)

0,34 mmole (19 mg) de KOH

11,25 mmoles (1,5 g) de 1-o-tolyl-éthanone

20 ml d'isopropanol

Après 7 jours, le taux de conversion est de 41 %. Le produit 1-o-tolyl-éthanol a été isolé avec un rendement de 25 %.

$[\alpha]_D^{20} = -51,8$ (c 1,07, EtOH)

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 3 : 97) :

Tr (R) = 8,76; surface relative : 11 %

Tr (S) = 10,53; surface relative : 89 %.

e.e. = 78 %.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,47 ($\text{CH}_3\text{-CH}$, 3 H, d); 2,35 (o- CH_3 , 3H, s); 5,14 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-O}$, 1 H, s); 7,12-7,28 (C_6H_5 , 3 H, s); 7,52 (C_6H_5 , 1 H, d)

3-d- 1-(2-méthoxy-phényl)-éthanone

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **31h**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 11,25 mmoles % de Rh (68mg de solide **31h** contenant 1,64 méq Rh/g de solide)

- 0,34 mmole (19 mg) de KOH

- 11,25 mmoles (1,7 g) de 1-(2-méthoxy-phényl)-éthanone

- 20 ml d'isopropanol

Après 7 jours, le taux de conversion est de 30 %. Le produit 1-(2-méthoxy-phényl)-éthanol a été isolé avec un rendement de 20 %.

$[\alpha]_D^{20} = -50,6$ (c 0,87, Toluène).

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 3 : 97) :

Tr (R) = 8,76; surface relative : 10 %

Tr (S) = 10,53; surface relative : 90 %.

e.e. = 80 %.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,5 ($\text{CH}_3\text{-CH}$, 3 H, d); 2,7-2,78 (O-H, 1H, m); 3,85(o- CH_3O , 3H,s); 5,11 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-O}$, 1 H, q); 6,82-7,00 (C_6H_5 , 3 H, s); 7,20-7,38 (C_6H_5 , 2 H, m)

3-e- 1-(3-méthoxy-phényl)-éthanone

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment. Les quantités de réactifs utilisées sont:

- 11,25 mmoles % de Rh (68mg de solide **31y**₁ contenant 1,64 méq Rh/g de solide)

- 0,34 mmole (19 mg) de KOH

- 11,25 mmoles (1,7 g) de 1-(3-méthoxy-phényl)-éthanone

- 20 ml d'isopropanol

Après 7 jours, le taux de conversion est de 72 %. Le produit 1-(3-méthoxy-phényl)-éthanol a été isolé avec un rendement de 66 %.

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 3 : 97) :

Tr (R) = 18,76; surface relative : 39 %

Tr (S) = 23,94; surface relative : 61 %.

e.e. = 22 %.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 1,48 ($\text{CH}_3\text{-CH}$, 3 H, s); 2,00-2,05 (O-H, 1H,m); 3,81 (o- CH_3 , 3H, s); 4,87 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-O}$, 1 H, q); 6,78-6,83 (C_6H_5 , 1 H, m); 6,92-6,95 (C_6H_5 , 2 H, m); 7,25 (C_6H_5 , 1 H, t)

3-f- 1-(4-méthoxy-phényl)-éthanone

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **31h**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 11,25 mmoles % de Rh (68mg **31h** de solide contenant 1,64 méq Rh/g de solide)

- 0,34 mmole (19 mg) de KOH

- 11,25 mmoles (1,7 g) de 1-(4-méthoxy-phényl)-éthanone

- 20 ml d'isopropanol

Après 7 jours, le taux de conversion est de 34 %. Le produit 1-(4-méthoxy-phényl)-éthanol a été isolé avec un rendement de 25 %.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -20,69 \text{ (c } 1,07 \text{ , CHCl}_3\text{)}$$

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 10 : 90) :

Tr (R) = 8,09; surface relative : 30,4 %

Tr (S) = 8,6; surface relative : 69,6 %.

e.e. = 39 %.

RMN ^1H (CDCl₃) δ (ppm) : 1,48 (CH₃-CH, 3 H, s); 1,79-1,83 (O-H, 1H,m); 3,78 (p-CH₃O, 3H, s); 4,83 (C₆H₅-CH-O, 1 H, q); 7,1 (C₆H₅, 4 H, dd)

3-g- 1-naphtahalen-1-yl-éthanone

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **31h**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 11,25 mmoles % de Rh (68mg de solide **31h** contenant 1,64 méq Rh/g de solide)
- 0,34 mmole (19 mg) de KOH
- 11,25 mmoles (1,9 g) de 1-Naphthalen-1-yl-éthanone
- 20 ml d'isopropanol

Après 7 jours, le taux de conversion est de 28 %. Le produit 1-Naphthalen-1-yl-éthanol a été isolé avec un rendement de 20 %.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -58,77 \text{ (c } 1,32 \text{ , MeOH)}$$

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 10 : 90) :

Tr (R) = 10,94; surface relative : 6,5 %.

Tr (S) = 11,42; surface relative : 93,5 %.

e.e. = 87 %.

L'ee déterminé par RMN ^{31}P est de 83 %.

3-h- 1-naphtahalen-2-yl-éthanone

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le gel **31h**. Les quantités de réactifs utilisées sont :

- 11,25 mmoles % de Rh (68mg de solide **31h** contenant 1,64 méq Rh/g de solide)
- 0,34 mmole (19 mg) de KOH
- 11,25 mmoles (1,9 g) de 1-Naphthalen-2-yl-éthanone
- 20 ml d'isopropanol

Après 7 jours, le taux de conversion est de 30 %. Le produit 1-Naphthalen-2-yl-éthanol a été isolé avec un rendement de 22 %.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -36,2 \text{ (c } 1,41 \text{ , MeOH)}$$

HPLC (colonne chirale 30 °C; 1 mL/min; éluant : isopropanol-hexane, 10 : 90) :

Tr (R) = 10,94; surface relative : 1 %.

Tr (S) = 11,42; surface relative : 99 %.

e.e. = 98 %.

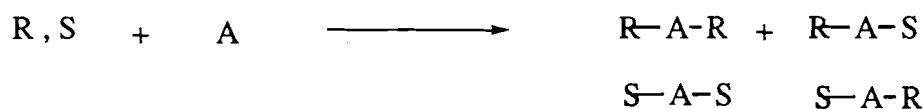
L'e.e. déterminé par RMN ^{31}P est de 97,5 %.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 136 ($\text{CH}_3\text{-CH}$, 3 H, s); 1,95-1,97 (O-H, 1H,m); 5,08-5,10 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-O}$, 1 H, q); 7,46-7,49 (C_6H_5 , 3 H, m); 7,53-7,86 (C_6H_5 , 4 H, m).

ANNEXE

Détermination de la pureté énantiomérique des alcools par la méthode de la RMN ^{31}P

Cette méthode s'est basée sur celle élaborée par Horeau et coll. ([15] cf chapitre III). Elle consiste à obtenir un mélange de diastéréoisomère thréo et méso à partir d'un mélange d'un énantiomère (R,S) avec un auxiliaire achiral (équation 1).



A = Auxiliaire achiral

Equation 1

De cette expérience, il découle une formule algébrique qui permet de calculer la pureté énantiomérique :

$$\rho = \text{e.e.} = \left(\frac{(Q/Q') - 1}{(Q/Q') + 1} \right)^{1/2} \times 100$$

Q : correspond à la surface thréo
Q' : correspond à la surface méso

A titre d'exemple la figure 1 présente les différents cas possibles de séparation de deux énantiomères pouvant être observés à la RMN ^1H .

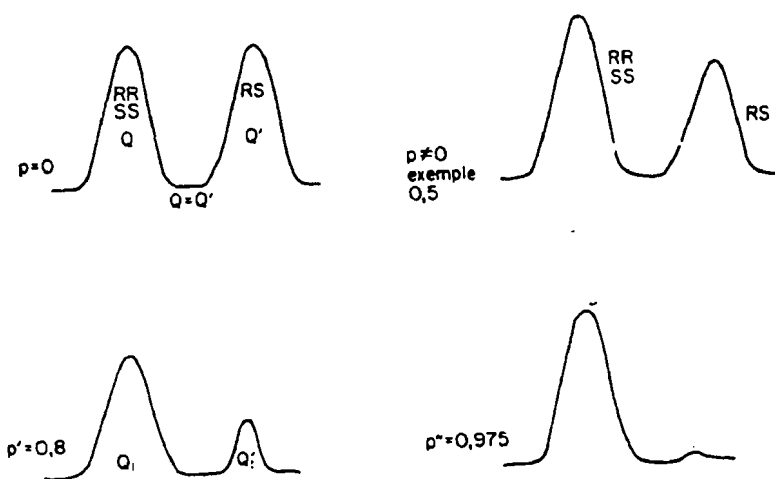
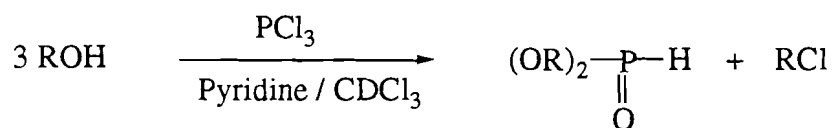


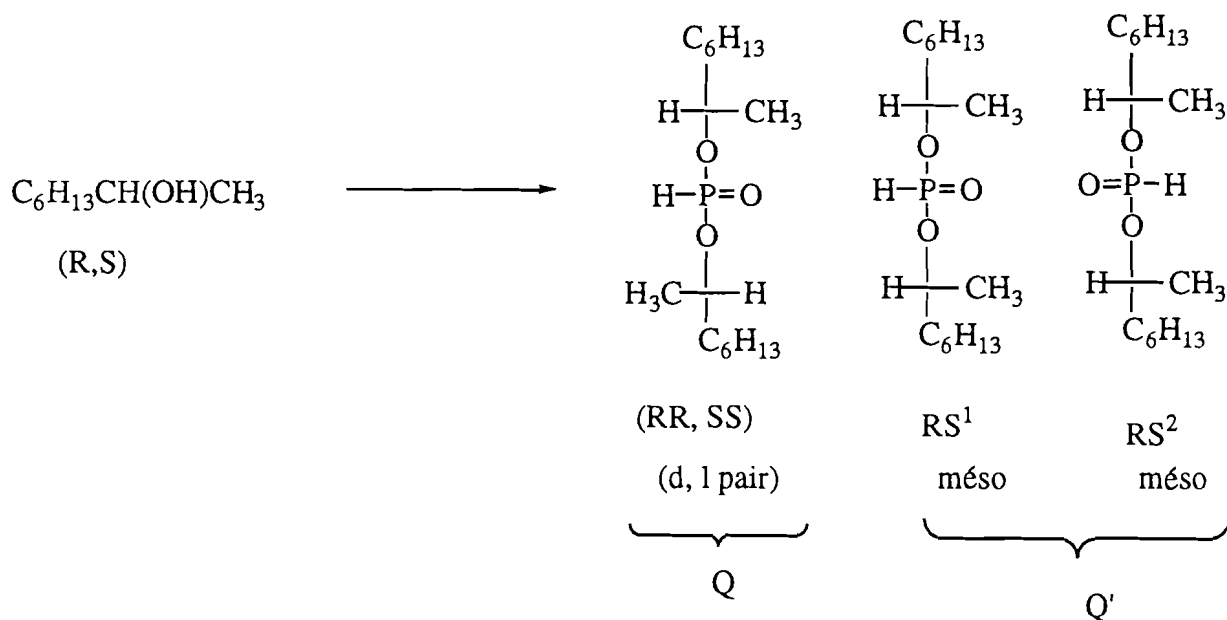
Figure 1

Cette méthode a été utilisée pour calculer les excès énantiomériques des alcools. Dans ce cas-ci, l'auxiliaire achiral est le trichlorophosphine. Ce dernier est mis en présence de trois équivalents d'alcool dont on calculera l'excès énantiomérique ainsi que trois équivalents de pyridine (équation 1).



Equation 1

Nous présentons un exemple où R est égal à $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (équation 2)



Equation 2

A titre d'exemple nous présentons trois résultats obtenus en RMN ^{31}P , du 1-phényl-éthanol (ee = 57 %), du 2,2-diméthyl-1-phényl-propan-1-ol (e.e. = 60 %) et 1-naphthalen-2-yl-éthanol (e.e. = 97,5 %) figure 2.

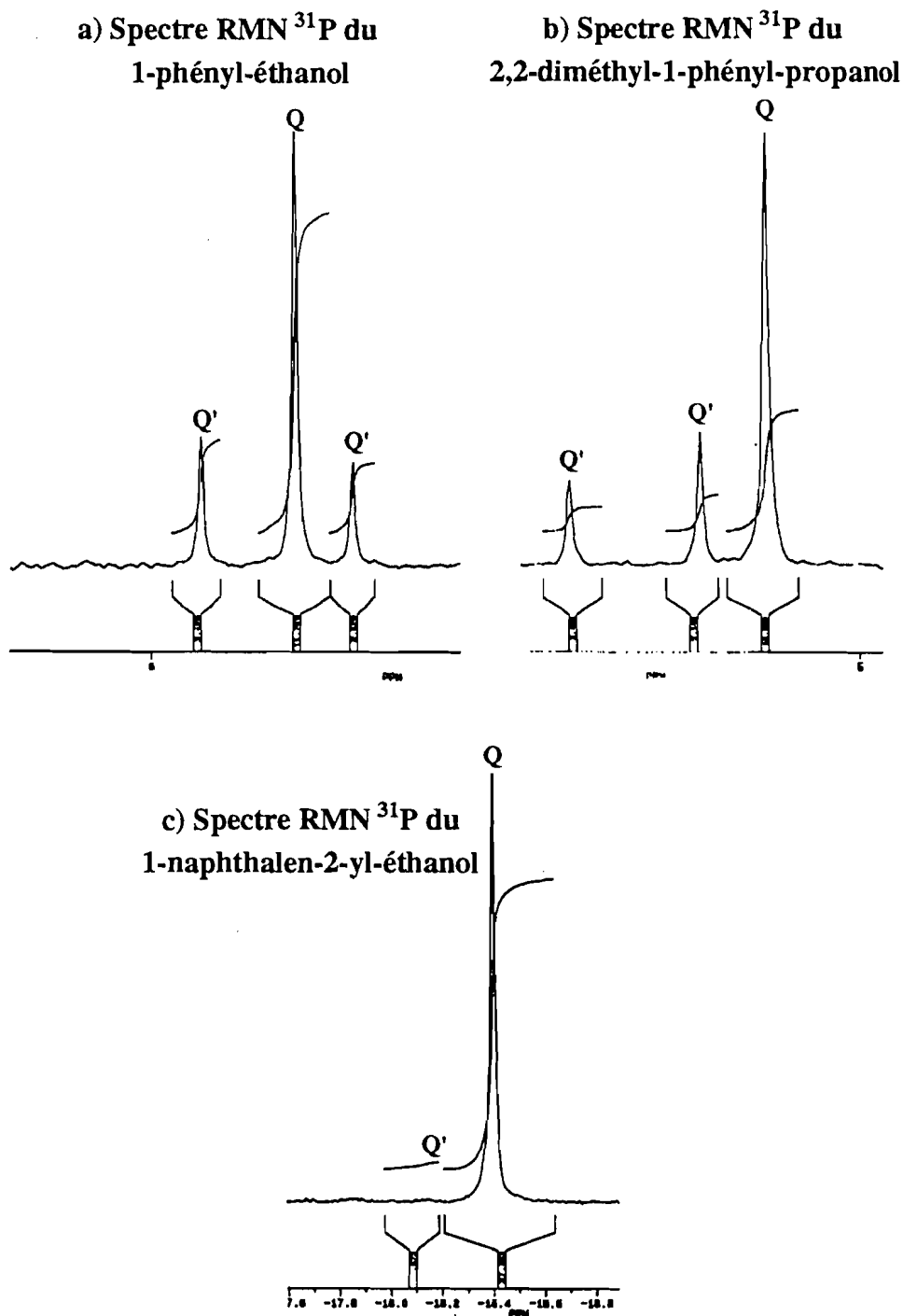


Figure 2 : Spectres RMN ^{31}P du 1-phényl-éthanol ,
du 2,2-diméthyl-1-phényl-propan-1-ol et du 1-naphthalen-2-yl-éthanol

Nous présentons un exemple de calcul de l'excès énantiomérique par la méthode de la RMN ^{31}P de l'alcool 2,2-diméthyl-1-phényl-propan-1-ol (e.e. = 60 %).

$$\begin{aligned}
 Q &= 18,22 \\
 Q' &= 3,42 + 5,14 \\
 Q' &= 8,56
 \end{aligned}
 \quad ; \quad
 \rho = \text{e.e.} = \left(\frac{(Q/Q') - 1}{(Q/Q') + 1} \right)^{1/2} \times 100$$

$$\text{e.e.} = (1,12 / 3,12)^{1/2} \times 100 = 60 \%$$

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail nous avons préparé des matériaux hybrides chiraux à base de silice par hydrolyse-polycondensation sol-gel des précurseurs organométalliques chiraux.

Nous nous sommes intéressés à la complexation des métaux par les ligands diamines silylés et à la formation des gels hybrides contenant des complexes diamine-métal par hydrolyse-polycondensation.

Nous avons enfin illustré l'intérêt de ces nouveaux matériaux en catalyse hétérogène dans les réactions de réduction énantiosélectives.

Dans le premier chapitre nous avons présenté la préparation des précurseurs organométalliques chiraux dans lesquels l'atome d'azote est en β du silicium ainsi que celle des gels correspondant à l'hydrolyse du précurseur bis-silylé. La caractérisation des solides en RMN ^{29}Si , ^{13}C et en analyse élémentaire ont indiqué la fragilité de la liaison Si-C lors de l'hydrolyse, engendrant majoritairement la formation de la silice. Nous avons montré qu'il était possible d'exploiter cette coupure de la liaison Si-C dans deux cas. D'une part, nous avons préparé de la silice contenant le sel métallique par un essai de complexation de la diamine en présence des sels métalliques ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et $\text{Ni}(\text{OAc})_2$), suivie de l'hydrolyse-polycondensation de ce mélange. La réduction de ces solides a conduit aux matériaux purement inorganiques dans lesquels sont dispersées les particules métalliques. D'autre part, nous avons proposé une nouvelle méthode sélective de préparation d'amines N-monométhylées par hydrolyse des précurseurs monosilylés correspondants.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté des précurseurs organométalliques d'amine tertiaire chiraux dans lesquels l'atome d'azote est en δ du silicium. L'hydrolyse-polycondensation sol-gel de ces précurseurs a conduit aux gels hybrides chiraux dans lesquels la liaison Si-C est préservée.

L'hydrolyse des précurseurs en présence de sels métalliques a conduit aux gels hybrides contenant les métaux. La réduction de ces derniers a conduit à des nanoparticules dispersées dans le réseau hybride. Les gels hybrides contenant les sels de palladium et de rhodium n'ont pas permis les réactions sélectives d'hydrogénation d'oléfines et d'hydrosilylation de cétones prochirales. La complexation faible du métal par les ligands diamine tertiaires est probablement responsable de ces résultats.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté la préparation des précurseurs chiraux mono-silylés et bis-silylés à liaison N-H dans lesquels l'amine silylée est secondaire et contenant le motif organique la trans-1,2-cyclohexanediamine. L'hydrolyse-polycondensation sol-gel de ces précurseurs a conduit aux gels hybrides contenant le motif organique lié de manière covalente au réseau minéral. La complexation des métaux tels que le nickel, le palladium et le rhodium par les ligands diamines, suivie de l'hydrolyse et polycondensation ont conduit aux gels hybrides chiraux contenant les complexes correspondants. Ces derniers ont été

caractérisés en UV-visible du solide. Dans ce cas, la réduction a conduit à des particules métalliques nanométriques de diamètre allant de 1 à 4 nm.

Les gels hybrides chiraux contenant les complexes de Rh ont été évalués dans les réactions de réduction par transfert d'hydrure de cétones prochirales.

Dans un premier temps, nous avons montré que les complexes préparés à partir des précurseurs mono-silylé et bis-silylé en présence du dimère rhodium utilisé en catalyse homogène sont moins sélectifs que leurs gels hybrides correspondants utilisés en catalyse hétérogène. De plus, le matériau catalytique préparé à partir du précurseur chiral mono-silylé avec le dimère rhodium a montré une activité catalytique bien meilleure par rapport à celle de la silice greffée, par contre leurs sélectivités sont proches.

Dans un deuxième temps, nous avons également montré que les cogels hybrides préparés à partir du précurseur bis-silylé en présence de tétraéthoxysilane sont moins sélectifs que leur homologue préparé sans apport de tétraéthoxysilane.

Dans un troisième temps, nous avons montré l'efficacité du gel hybride préparé à partir du précurseur bis-silylé comme matériau catalytique dans la réduction de substrats encombrés. Les excès énantiomériques des alcools obtenus vont de 40 à 98 %.

Il ressort de cette étude que le gel hybride contenant le complexe de rhodium préparé à partir du précurseur chiral bis-silylé est un matériaux catalytique intéressant, il est différent des matériaux catalytiques classiques obtenus par greffage des complexes métalliques sur la surface de la silice. A cet effet, il pourrait être envisageable de l'évaluer dans d'autres réactions asymétriques

THESE DE DOCTORAT NOUVEAU REGIME

TITRE DE LA THESE :

Gels hybrides chiraux à base de silice. Application à la catalyse énantiosélective.

ANNEE : 1998

AUTEUR : Augustin ADIMA

LIEU :

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier. Laboratoire de Chimie Organométallique. 8, rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5 (FRANCE).

RESUME :

The sol-gel hydrolysis polycondensation of aminomethylsilane precursors, containing N,N'-dimethyl-1,2-cyclohexanediamine moieties, leads to the cleavage of the Si-C bond leaving silica and methylamines behind. This approach has however been explored to prepare highly dispersed metallic particles in silica matrices, on the other hand, to prepare selectively monomethylated amines.

New hybrid gels with preserved Si-C bonds, have been obtained from the hydrolysis-condensation of organometallic precursors bearing the nitrogen in γ -position to silicon. The incorporation of metallic complexes in these hybrid gels has been studied as well as the reduction of these complexes to give metallic nanoparticles in the hybrid gel.

Finally, hydrolysis polycondensation of organometallic precursors containing trans-1,2-cyclohexanediamine moiety with a NH group γ to silicon leads to solid materials which have been characterised by solid FT-IR, ^{13}C and ^{29}Si NMR. It allows the formation of stable metallic complexes in the solid gels. The properties of these materials containing palladium, nickel and rhodium have been explored in two diversions : firstly, the preparation of composites containing metallic (Pd and Ni) nanoparticles by reduction of the corresponding palladium and nickel complexes present in the hybrid gels ; secondly, the use of the rhodium complex present in the chiral hybrid gels for the asymmetric reduction of prochiral ketones.

MOTS-CLES :

Procédé Sol-Gel, Gels hybrides chiraux, Énantiosélectivité, Chiralité, Nanoparticules, Cyclohexanediamine, Catalyse hétérogène, Complexation.