

Loïc CORNELISSEN ⁽¹⁾, Sébastien VERCRUYSE ⁽¹⁾,
Olivier RIANT ^{(1)*}

⁽¹⁾ Université Catholique de Louvain (UCL)

*Institute of Condensed Matter and Nanosciences :
MOlécules, Solids and reactiviTy (IMCN/MOST), Bâtiment Lavoisier,
Place Louis Pasteur 1, bte L4.01.02, 1348 Louvain-la-Neuve.

Tel: ++ 32 10 47 27 40, Fax: ++ 32 10 47 41 68,
olivier.riant@uclouvain.be

Formation et réactivité de composés vinylicuivreux

Abstract

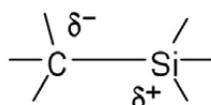
Organosilanes chemistry has been studied for many years and has been proven useful in many different fields. Soft reaction conditions, particularly important in total synthesis, dragged many researchers in the field of silylated organic compounds. Hereby is described a novel vinylsilane transformation using copper (I) salts. The transmetalation from vinylsilane to vinylcopper (I) has been studied with allylic bromides, leading to the synthesis of 1,4-dienes.

Keywords

Vinylsilanes, copper, homogeneous catalysis.

1. Introduction

Depuis le début des années 70, l'intérêt porté à la synthèse et à la réactivité des composés organosilylés n'a cessé de croître. Les travaux préliminaires réalisés par Fleming, Kumada et Sakurai [1], [2] ont très vite été poursuivis par de nombreux groupes de recherche, mettant en évidence un important potentiel, confirmé par la suite par de nombreuses applications synthétiques.



Le faible caractère nucléophile des organosilanes, dû à la faible polarisation de la liaison carbone-silicium, s'est très vite révélé avantageux, permettant une large tolérance vis-à-vis de nombreux groupes fonctionnels. En outre, le boom récent de la

« chimie verte » n'a fait qu'accroître l'intérêt porté au silicium, ce dernier étant très peu toxique [3] et un des constituants majeurs de notre croûte terrestre.

Les vinylsilanes sont des intermédiaires clés en synthèse organique. En règle générale, ils réagissent avec des électrophiles afin de mener à une substitution (Figure 1), avec un site d'attaque déterminé par la position du groupement silylé. En effet, la capture de l'électrophile par le vinylsilane entraîne la formation d'un carbocation, stabilisé par hyperconjugaison avec la liaison σ C-Si. L'élimination du groupement silylé entraînera la formation de l'oléfine substituée.

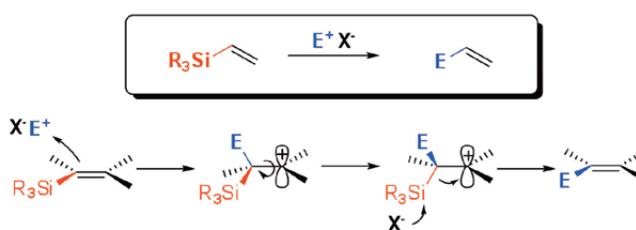


Figure 1 : Substitution électrophile d'un vinylsilane.

Le développement récent de nombreuses méthodes d'hydrosilylations d'alcynes permet un accès relativement aisé à de nombreux isomères de vinylsilanes, et ce avec d'excellentes sélectivités [4], [5]. Leur fonctionnalisation reste cependant difficile dû à leur faible caractère nucléophile. L'objectif général sera donc d'y associer la chimie du cuivre afin de les rendre plus réactifs, et donc de développer une méthodologie de synthèse d'oléfines innovante (Figure 2).

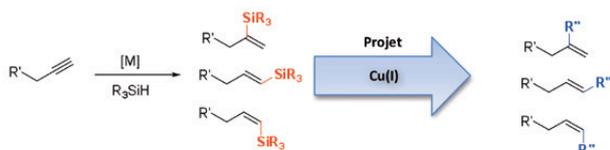


Figure 2 : Valorisation des vinylsilanes par la chimie du cuivre (I).

Dans un premier temps, la formation de l'organo-cuivreux sera étudiée, en utilisant comme témoin un électrophile efficace couramment utilisé dans la littérature. Le but sera donc de décrire une méthode simple et efficace de formation de l'espèce vinylcuivre(I) (Figure 3).

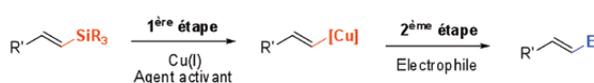


Figure 3 : Développement d'une méthodologie en deux étapes. Premièrement la formation de l'espèce active, et secondement sa réactivité.

Par la suite, un autre système réactionnel sera envisagé. Un α -vinylsilane sera choisi en tant que pré-curseur de vinylcuivre (I), afin de décrire une nouvelle méthode de synthèse d'alcène 1,1'-disubstitué.

2. Résultats et discussion

Formation du vinylcuivre (I)

La littérature a montré que les bromures d'allyle sont des réactifs de choix pour fonctionnaliser des vinylcuivreux, avec des rendements de l'ordre de 80 à 90% [6]. Il est dès lors raisonnable de penser que cet électrophile sera une sonde efficace pour étudier la formation de notre vinylcuivre. L'objectif de cette optimisation sera donc d'atteindre des rendements globaux semblables à ceux décrits dans la littérature, signe que notre transmétallation est efficace et complète (Figure 4).

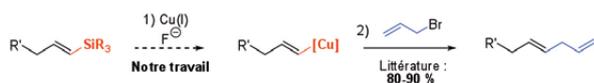


Figure 4 : Utilisation de bromure d'allyle en tant que sonde pour optimiser l'étape de transmétallation.

Afin d'étudier cette transmétallation, la synthèse d'un modèle a été nécessaire. Notre choix s'est porté sur un vinyltrialcoxysilane, facilement activable au moyen d'ions fluorures.

L'alcyne de départ (1) est obtenu à partir de 4-Pentyn-1-ol protégé par un groupement benzoyle dans des conditions standard, avec des rendements quantitatifs (Figure 5).

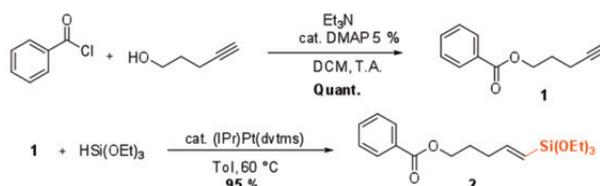
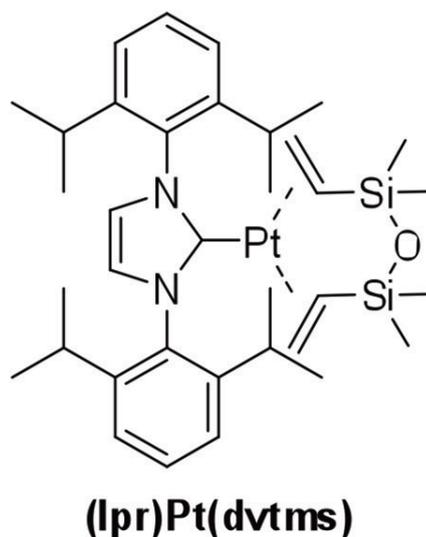


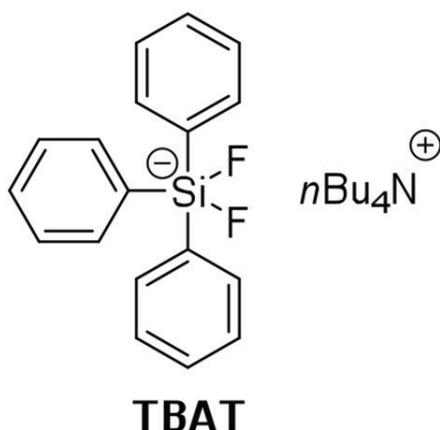
Figure 5 : Synthèse du vinylsilane (2).

Cette protection est nécessaire afin d'éviter toute trace de protons trop acides en solution, qui pourraient neutraliser nos intermédiaires cuivreux. Une hydrosilylation de l'alcyne (1) au moyen de triéthoxysilane et du catalyseur (Ipr)Pt(dvtms), développé dans l'équipe du professeur Markó [7], nous donne accès au β -(E)-vinyltriéthoxysilane (2) avec un excellent rendement de 95%.

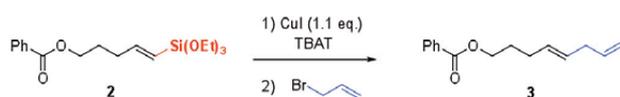


(Ipr)Pt(dvtms)

Des premiers tests ont été réalisés, en utilisant de l'iodure de cuivre et du TBAT (Tetrabutylammonium difluorotriphenylsilicate) comme source anhydre de fluorure.



La réaction se fait en deux temps, avec une transmétalement (durée : 15 min), suivie d'une allylation. On effectue la réaction à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ et dans l'acétonitrile, ces conditions stabilisant fortement les intermédiaires cuivreux, retardant leur décomposition (Figure 6).



Entrée	TBAT	Solvant	Temp.	Durée ^a	Rendement ^b (%)
1	/	MeCN	$-15\text{ }^{\circ}\text{C}$	15 min puis 16 h /	
2 ^c	1.2 eq.	MeCN	$-15\text{ }^{\circ}\text{C}$	15 min puis 16 h /	
3	1.2 eq.	MeCN	$-15\text{ }^{\circ}\text{C}$	15 min puis 16 h	60%
4	2.4 eq.	MeCN	$-15\text{ }^{\circ}\text{C}$	15 min puis 16 h	81%

^a Réaction pendant 16 h à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. ^b Rendement RMN. ^c Pas de source de cuivre ajoutée.

Figure 6 : Optimisation du couplage avec du bromure d'allyle.

Des blancs, en l'absence de fluorures ou de cuivre (I) sont tout d'abord effectués (entrées 1 et 2 respectivement), montrant l'importance de ceux-ci dans la réaction globale. Un premier rendement de 60 % est obtenu lors de la mise en présence de tous les réactifs. Finalement, en augmentant la quantité de TBAT (entrée 4), le produit de couplage (3) est obtenu avec un très bon rendement de 81 %. Cette méthode est donc efficace et pratique pour la génération d'espèces vinylcuivre(I).

Un des problèmes majeurs de cette méthode étant la décomposition de l'intermédiaire cuivreux, la capture directe de l'espèce réactive dès formation a été envisagée. Pour cela, l'ajout du bromure d'allyle est effectué avant même l'ajout de TBAT, et donc avant toute transmétalement (Figure 7). Ceci nous permet d'une part d'augmenter significativement le rendement, allant maintenant jusque 87 %, et d'autre part de travailler à température ambiante, rendant le procédé beaucoup plus aisé.

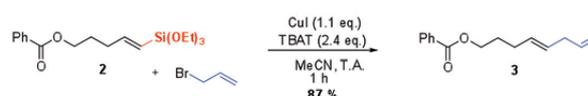


Figure 7 : Synthèse du produit de couplage (3) à température ambiante.

Toujours dans les mêmes conditions, il nous a été possible de réaliser la réaction d'allylation de manière catalytique, que ce soit avec du CuI ou du CuCN, avec des rendements de 86 % et 78 % respectivement (Figure 8).

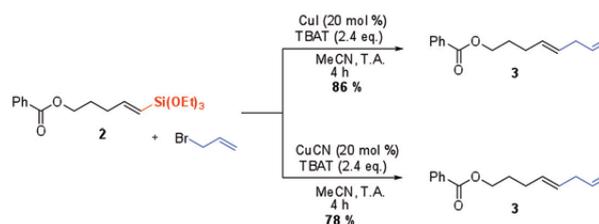


Figure 8 : Synthèse du produit de couplage (4) de manière catalytique en utilisant du CuI ou du CuCN comme catalyseur.

Trois différentes méthodes de formation de vinylcuivre(I), à savoir l'accumulation de l'intermédiaire cuivreux à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, ainsi que la capture immédiate de l'intermédiaire réactionnel de manière soit stœchiométrique, soit catalytique ont donc été développées. Ceci nous offre ainsi un panel de réactions particulièrement intéressant pour fonctionnaliser les vinylsilanes.

Application aux α -vinylsilanes

L'accès aux α -vinylsilanes a été particulièrement facilité par le développement récent de catalyseurs à base de ruthénium. La fonctionnalisation de ces silanes reste cependant problématique à cause de leur faible caractère nucléophile et de leur encombrement stérique relativement important [8]. Il est donc intéressant d'en étudier la réactivité en termes

de formation de vinylcuivre (I) afin de proposer une nouvelle méthode de couplage.

La synthèse de l' α -vinylsilane (**4**) a été réalisée par hydrosilylation de l'alcyne terminal (**1**) au moyen d'un sel de ruthénium cationique et de triéthoxysilane, avec un rendement quantitatif et un mélange d'isomères α : β de 3 pour 1 (Figure 9). Le mélange d'isomères a ensuite été ajouté au bromure d'allyle, selon les conditions optimales décrites plus haut, pour former le produit de couplage (**5**) avec un excellent rendement de 93%, tout en gardant le rapport isomérique de 3 pour 1. On observe donc une rétention complète de la régiochimie de la double liaison, signe qu'aucune isomérisation du vinylcuivre n'a lieu durant la réaction, malgré l'encombrement important de l' α -vinylcuivre par rapport au β -vinylcuivre.

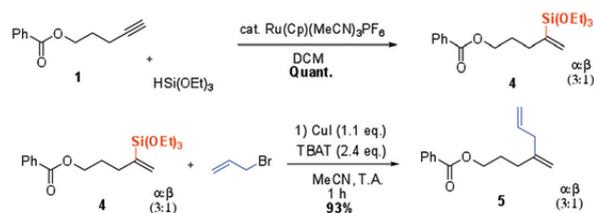


Figure 9 : Synthèse et allylation de l' α -vinylsilane (5).

3. Conclusion

Tout au long de ce travail, la formation et la réactivité des composés vinylcuivreux ont été étudiées. Dans un premier temps, l'utilisation de bromure d'allyle en tant que sonde nous a permis de proposer trois nouvelles méthodes de génération de vinylcuivre (I). Une accumulation en solution, à -15 °C, ainsi que deux captures immédiates à température ambiante, de manière stoechiométrique ou catalytique sont donc envisageables pour former ce genre d'intermédiaires organocuivreux.

Par la suite, un autre système réactionnel a été envisagé. Un α -vinylsilane a été choisi en tant que précurseur de vinylcuivre (I) et s'est montré efficace. L'ensemble de ces systèmes nous permet donc de proposer de nouvelles méthodes de synthèse de diènes 1,4- à partir de vinylsilanes.

A l'avenir, l'application de ces systèmes à d'autres électrophiles nous permettra de proposer des méthodologies de fonctionnalisation de vinylsilanes versatiles, permettant la synthèse de nombreuses oléfines polysubstituées.

Références

- [1] Aye, Y., Curtis-Long, M., *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 5402.
- [2] Fleming, I., Barbero, A., Walter, D., *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2063; b) Fleming, I., Dunoguès, J., Smithers, R., *Org. React.*, **1989**, *37*, 57; c) Oshima, K., Pomet, J., in *Science of Synthesis*, Ed. I. Fleming, Thieme, Stuttgart, **2002**, vol. 4, 713.
- [3] Sugie, A., et al., *Chem. Commun.*, **2008**, 3882.
- [4] Trost, B., Ball, Z., *Synthesis*, **2005**, *6*, 853.
- [5] Lim, D., Anderson, E., *Synthesis*, **2012**, *44*, 983.
- [6] Taylor, R., Normant, J. F., *Organocopper reagents*. Oxford University Press, **1994**, 237.
- [7] a) Dierick, S., Markó, I. E., *Personal communication*; b) Berthon-Gelloz, G., Schumers, J.-M., De Bo, G., Markó, I. E., *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 4190; c) De Bo, G., Berthon-Gelloz, G., Tinant, B., Markó, I. E., *Organometallics*, **2006**, *25*, 1881.
- [8] Ball, Z., Trost, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17644.