

This article was downloaded by:
On: 28 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHÈSE ET ESSAIS DE DÉDOUBLEMENT ENZYMATIQUE DE 2-SILAPROPAN-1,3-DIOLS

Abdel HAFID Djerourou^a; Luis Blanco^b

^a Institut de Chimie, Université de Annaba, Annaba, Algérie ^b Laboratoire des Carbocycles, Orsay Cedex, France

To cite this Article Djerourou, Abdel HAFID and Blanco, Luis(1999) 'SYNTHÈSE ET ESSAIS DE DÉDOUBLEMENT ENZYMATIQUE DE 2-SILAPROPAN-1,3-DIOLS', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 149: 1, 107 — 136

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509908037027

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509908037027>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHÈSE ET ESSAIS DE DÉDOUBLEMENT ENZYMATIQUE DE 2-SILAPROPAN-1,3-DIOLS

ABDEL HAFID DJEROUROU^{a*} and LUIS BLANCO^b

^a*Institut de Chimie, Université de Annaba, B.P.: 12, Annaba, 23000, Algérie*[#] and
^b*Laboratoire des Carbocycles, UA 478 du CNRS, Batiment 420, 91405, Orsay
Cedex, France*

(Received 12 January, 1999)

Divers silapropan-diols prochiraux ont été synthétisés avec de bons rendements. Des essais de dédoublement enzymatiques ont été tentés avec diverses lipases et estérases sur ces produits. La variation de certains paramètres en transestérification, notamment la température nous a permis d'atteindre des excès énantiomériques assez appréciables ($\approx 75\%$).

Various prochiral silapropan-diols were synthesised with good yields. Several enzymatic-catalysed hydrolyses or transesterification have been attempted on this products; when we change the parameters: as the temperature in transesterification reaction, the enantimeric excess will enrich substantially (75%).

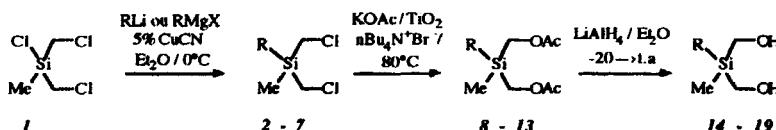
Keywords: Chiral silicon; lipases; transesterification

Dans une précédente publication^[1] nous avons rapporté la synthèse énantiométrique de composés présentant un atome de silicium chiral^[2]. Dans ce présent article une mise au point complète des travaux qui ont conduit à cette nouvelle approche, sont exposés plus en détails.

L'accès aux silapropanes diols et silapropanes diesters a été réalisé selon une séquence déjà décrite. En 1948^[3], a été rapportée la synthèse du 1,3-diacétoxy-2,2-diméthyl-2-silapropane. Bien que le rendement de cette séquence soit acceptable, nous avons pu améliorer les rendements à chaque étape de manière notable à la lumière de récents travaux. L'utilisation du réactif de Grignard en présence de cyanure cuivreux^[4] lors de son l'addition sur le dichlorosilane fait passer le rendements de 40 à 90% environ. D'habitude l'addition des organolithiens sur les chlorosilanes sont

* Correspondence Author.

préférés aux organomagnésiens bien qu'ils soient d'un accès plus difficile car ils donnent des rendements appréciables^[5]. Ainsi les réactions du dichlorosilane **1**, pendant douze heures dans l'éther à 0°C en présence de cyanure cuivreux avec les réactifs de Grignard, préparé à partir des bromures d'éthyle, n-propyle, n-octyle, benzyle et phényle, conduisent généralement aux bis(chlorométhyl)méthylsilanes **2 – 6** avec de bons rendements. Dans le cas du composé **7** présentant le groupe 1-naphtyl, les rendements de la synthèse du réactif de Grignard à partir du 1-bromonaphthalène et de sa condensation avec le chlorosilane **1** ont été médiocres. Par contre, en utilisant l'organolithien obtenu par action du 1-chloronaphthalène sur le lithium métal dans l'éther, on a pu isoler le bis(chlorométhyl)silane **7** avec un rendement satisfaisant.



Les bis(chlorométhyl)silanes **2 – 7**, traités à 80°C pendant quatre heures dans des conditions de transfert de phase sans solvant par de l'acétate de potassium en présence d'oxyde de titane et de bromure de tétrabutylammonium^[6], ont donné les 2-alkyl- et 2-aryl-1,3-diacétoxy-2-silapropanes **8 – 13**. On notera que de nombreuses études sur la préparation d'un ester, à partir d'un halogénure d'alkyle, ont été rapportées par la littérature^[7]. La réduction de ces diesters, à -20°C par une solution d'hydrure de lithium et d'aluminium dans l'éther, a conduit, après retour à température ambiante, hydrolyse par du sulfate de sodium humide et lavage à l'éther du mélange du sulfate de sodium et des sels d'aluminium, aux 2-alkyl- et 2-aryl-2-méthyl-2-silapropane-1,3-diols **14 – 19**, après quelques heures de réaction.

Dans le tableau I, sont rassemblés les rendements des produits issus des trois étapes de cette séquence. Ils ont été calculés après purification des produits par chromatographie sur gel de silice.

TABLEAU I Rendements des synthèses des bis(acétoxyméthyl) méthylsilanes **8 – 13** et bis(hydroxyméthyl) méthylsilanes **14 – 19**

<i>R</i>	<i>R(Me)Si(CH₂Cl)₂</i>	<i>R(Me)Si(CH₂COMe)₂</i>	<i>R(Me)Si(CH₂OH)₂</i>		
	N°	N°	Rdt (%)*	N°	Rdt (%)**
Ethyl	2	8	87	14	88
Propyl	3	9	86	15	90
Octyl	4	10	84	16	92
Benzyl	5	11	88	17	88
Phényl	6	12	86	18	88
Naphtyl	7	13	84	19	90

*Rendements calculés sur deux étapes par rapport au bis(chlorométhyl)chlorométhylsilane **II**.

** Rendements calculés à partir du diester correspondant.

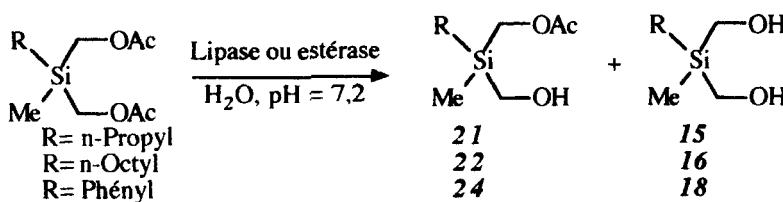
Il est à noter que les rendements en diols isolés sont nettement inférieurs à ceux indiqués dans le tableau quand on emploie le mélange brut résultant de l'addition d'éther au LiAlH₄ habituellement utilisé (~ 95% de pureté) à la place d'une solution de LiAlH₄ dans l'éther obtenue après décantation des impuretés insolubles. Quand on utilise une solution de LiAlH₄ contenant des impuretés insolubles, les rendements sont compris entre 60 et 70%, même après extraction en continu du solide résultant de l'addition du sulfate légèrement humide au mélange réactionnel ou après traitement de celui-ci avec de l'éthanol-amine pour obtenir une meilleure extraction^[8].

Les rendements globaux de cette transformation en trois étapes du dichlorosilane **I** en diols **14 – 19** sont satisfaisants, ils sont situés entre 56 et 65%.

HYDROLYSE ENZYMATIQUE DES 1,3-DIACÉTOXY-2-SILAPROPANES

L'hydrolyse des 2-propyl-, 2-octyl- et 2-phényl bis(acétoxyméthyl)silane **9, 10 et 12** a été effectuée en présence d'hydrolase en maintenant le pH à 7,2 par addition de soude 2N à l'aide d'un pH-stat. Les lipases du pancréas

de porc (LPP), de *Candida Rugosa* (LCR), de *Pseudomonas cépacia* (LP) et *Chromobacterium viscosum* (LCV) et les poudres acétoniques de foie de cheval (EFC) et de foie de porc (EFP) ont été testées. Après la consommation d'un équivalent de soude, le mélange réactionnel a été extrait plusieurs fois avec de l'éther et les produits de la réaction ont été isolés par chromatographie sur gel de silice. Généralement, on a observé la présence, à côté du diester de départ, du diol et du monoester correspondants.



Dans le tableau II sont rassemblés les résultats des essais effectués sur divers bis(acétoxyéthyl)silanes par diverses lipases et estérases.

Dans le cas du phénylsilane **12**, avec LPP, LP et LCV, la consommation était quasiment nulle après 2 heures de réaction et ces essais n'ont pas été poursuivis. Par contre, en présence de la lipase de *Candida Rugosa* (essai 1) ou d'estérase de foie de cheval (EFC) (essai 10) ou du foie de porc (EFP) (essai 12), les réactions ont conduit lentement dans le premier cas (20 heures) et rapidement avec les estérases (1 heure) à des proportions importantes de diol **18** résultant de l'hydrolyse de deux fonctions esters et le monester **24** s'est avéré être racémique.

Avec le 2-octylsilane **10**, les résultats sont un peu différents en particulier au niveau de l'énantiosélectivité. L'hydrolyse de l'octylsilane **10** n'est possible comme précédemment qu'en présence de LCR ou d'estérases et les temps de réactions sont comparables avec ceux observés avec le phénylsilane **12**. Les réactions avec LCR (essai 2) ou EFP (essai 13) ne sont pas énantiométriques alors qu'on a obtenu le monoester **22** avec un excès énantiomérique de 23% en présence d'estérase de foie de cheval (EFC). (essai 11). L'hydrolyse du propylsilane, en présence de LCR, conduit au monoester **21** racémique. (essai 3) Ces mauvais résultats nous ont conduits à abandonner les réactions d'hydrolyse.

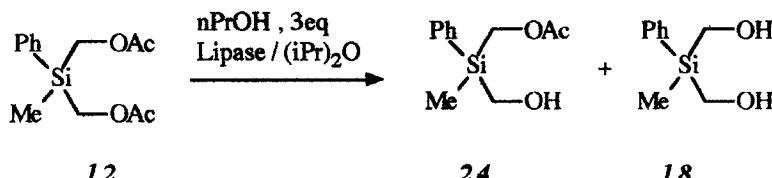
TABLEAU II Hydrolyse des 1,3-diacétoxy-2-silapropanc disubstitués 9, 10 et 12 et présence de lipases ou d'estérases

Essai	Diacétate	Enzyme	Temps de react. (h)	Diester restant (%)	Diol (%)	Monoester	
						Rdt* (%)	ee† (%)**
1	12	LCR	20	16	18	31	24
2	10	//	20	24	16	28	42
3	9	//	20	10	15	22	54
4	12	LPP	02	~100	18	~00	~00
5	10	//	02	~100	16	~00	~00
6	12	LP	02	~100	18	~00	~00
7	10	//	02	~100	16	~00	~00
8	12	LCV	02	~100	18	~00	~00
9	10	//	02	~100	16	~00	~00
10	12	EFC	01	20	18	23	24
11	10	//	01	22	16	35	22
12	12	EFP	01	15	18	40	24
13	10	//	01	10	16	22	54

*Les rendements ont été calculés après purification des produits par chromatographie sur gel de silice. †Les excès énantiomériques des monoesters 24, 22 et 21 ont été mesurés par RMN ¹H en présence de Eu(hfc)₃.

TRANSESTÉRIFICATION DU 1,3-DIACÉTOXY-2-MÉTHYL-2-PHÉNYL-2-SILAPROPANE

Le 1,3-diacétoxy-2-méthyl-2-phényl-2-silapropane **12** a été traité par du propanol (3 équivalents) dans le diisopropyléther à 40°C, en présence de diverses lipases : celle du pancreas de porc (LPP), de *Candida Rugosa* (LCR), de *Chromobacterium viscosum* (LCV) et celle de *Mucor miehei* déposée sur une résine anionique (lipozyme). Après des temps variables, l'enzyme a été séparée par filtration du milieu réactionnel, après évaporation des solvants l'examen par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire a permis de déterminer les proportions de produits. Mis à part les essais où on n'a pas observé d'évolution du composé de départ, on a constaté la formation du monoester **24** et du siladiol **18**.



L'examen de ces mélanges bruts, par RMN du proton ^1H en présence d' $\text{Eu}(\text{hfc})_3$, a permis de déterminer l'excès énantiomérique du monoester.

Les résultats de ces transestérifications avec divers lipases sont rassemblés dans le tableau III.

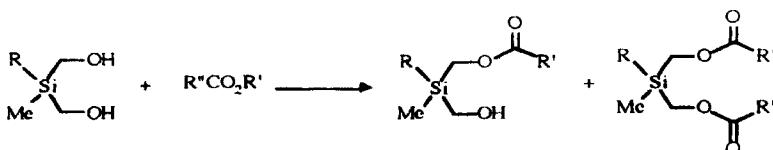
TABLEAU III Transestérification du diacétoxysilapropanc 12 avec le propane-1-ol catalysée par des lipases à 40°C

<i>Essai</i>	<i>Lipase</i>	<i>Temps (h)</i>	<i>Diester 12 (%)</i>	<i>Diol 18 (%)</i>	<i>Monoester 24 (%)</i>	<i>ee (%)</i>
1	LCR	400	61	9	30	00
2	LCV	30		Pas de reaction		
3	LPP	48		Pas de réaction		
4	Lipozyme	400	14	43	43	00

Avec LCV et LPP, nous n'avons pas observé d'évolution du diester **12** après respectivement 1,5 et 2 jours. Après environ 17 jours, avec LCR ou le lyposyme, on a isolé des mélanges contenant le monoester attendu racémique avec un rendement moyen.

TRANSESTÉRIFICATION AVEC LES 2-ALKYL(OU ARYL)-2-MÉTHYL-2-SILAPROPANE-1,3-DIOLS

Les transestérifications d'esters (agent acylant) par les 2-silapropane-1,3-diols **14 – 19** (agent nucléophile) ont été effectuées dans un solvant organique à une température fixée en présence de diverses lipases. Les réactions, qui ont généralement conduit à la formation d'un monoester et d'un diester, ont été suivies par chromatographic en phase gazeuse et arrêtées quand le diol de départ avait presque disparu. Après séparation de l'enzyme par filtration, les quantités de diol n'ayant pas réagi et de diester ont été déterminées par chromatographie en phase vapeur sur une colonne capillaire. Après évaporation du solvant, on a isolé par chromatographie sur gel de silice le monoester et le diester. Les proportions données par chromatographie en phase vapeur sur une colonne capillaire, par RMN et ceux calculées après isolement des produits par chromatographie sur gel de silice, sont très voisins ou identiques. D'autre part on a essayé de faire varier indépendamment divers paramètres tels que la *nature de l'enzyme*, la *température*, la *nature de l'agent acylant* (R' et R''), le *solvant*, la *teneur en eau*^[9] et la *structure du siladiol* (R) du milieu réactionnel en vue d'améliorer l'excès énantiomérique et le rendement en monoesters. La plupart des essais d'optimisation ont été réalisés sur l'octyl- et le phénylsilane **16** ($R = n\text{-Octyle}$) et **18** ($R = \text{Phényle}$).



Le solvant

S'il était commode d'effectuer les réactions de transestérification des alcanoates de méthyle dans l'ester lui-même, il est apparu nécessaire d'utiliser un solvant lors des réactions avec l'O-isobutyrylacétoxime **26**.

Les divers essais effectués font apparaître la nécessité de travailler dans des solvants étherés (THF, Disopropyléther) car ils donnent les meilleurs rendements^[10]. Alors qu'il n'y a pratiquement aucune réaction avec des solvants comme l'hexane ou l'heptane probablement à cause de la faible solubilité du diol dans ces solvants.

L'enzyme

Une série de lipases ont été testées (LPP, LP, LCR, LCV) à température ambiante sur le diol **18** en présence de l'acétate de méthyle. Bien que les temps de réaction soient assez différents: de quatre (04) à vingt-huit (28) jours (en particulier avec LCV), les proportions de diol **18**, de monoester **24** et de diester **12** sont très voisines quelle que soit la lipase utilisée; on a isolé environ 4,5 à 5 fois plus de monoester **24** que de diester **12**. En présence de LPP, la réaction n'est pas énantiométriée et les excès énantiomériques avec les trois autres lipases (LP, LCR, LCV) sont respectivement de l'ordre de 13, 14, et 16%.

Par RMN ¹H en présence de Eu(hfc)₃, il apparaît que LP et LCR conduisent principalement au même énantiomère alors que LCV fournit l'énantiomère de configuration inverse. Quelques essais de transestérification ont été effectués en présence de l'estérase de foie de cheval (EFC) ou de celle de foie de porc (EFP), mais les réactions sont très lentes et se sont avérées peu reproductibles.

Nous avons par la suite tenté d'améliorer principalement l'énantiosélectivité des réactions avec LCV et LCR en faisant varier d'autres paramètres comme la température, la nature de l'ester, et la structure du siladiol.

La température

La température est un paramètre important dans nos réactions. Quand la réaction de transestérification de l'O-isobutyryl-acétoxime^[11], en présence de lipase de *Chromobacterium viscosum*, est effectuée à 4°C au lieu de 40°^[12] l'excès énantiomérique du monoester **29** est multiplié par 1,5 alors que le temps de réaction est multiplié par plus de 25.

Dans la transestérification de l'isobutyrate de méthyle avec le siladiol **16**, en présence de lipase de *Candida rugosa*, l'excès énantiomérique du monoester **29** est augmenté de 50% quand on abaisse la température à -20°C ^[13] pour des taux de conversion du diol identiques. On notera que parallèlement à cette augmentation de l'énantiosélectivité, il y a accroissement de la proportion monoester / diester (4,5 à 20° et 7 à -20°C).

L'étude sur la transesterification de l'isobutyrate de méthyle par le siladiol **16** en présence de la Lipase de *Candida Rugosa* (*LCR*) montre que l'avancement de la réaction n'agit pas sur l'excès énantiomérique. celui-ci reste voisin de 50% après 2 ou 15 heures de réaction^[14].

L'ester

Divers alcanoates de méthyle (RCO_2CH_3 , *R* = *Méthyl*, *n-Propyl*, *Isopropyl*, *n-Hexyl*, *n-Nonyl*), ont été testés. Il apparaît clairement que l'excès énantiomérique du monoester silylé est fonction de l'ester de méthyle utilisé. Ainsi à température ambiante, le passage de l'acétate de méthyle au butyrate de méthyle permet de multiplier par 1,5 l'excès énantiomérique. En présence d'un ester ramifié tel que l'isobutyrate de méthyle, l'excès énantiomérique est double de celui obtenu avec l'ester linéaire isomère. Cette influence de la longueur de la chaîne du groupement carbonyle de l'ester sur l'excès énantiomérique se retrouve également à -20°C (Tableau IV).

Il apparaît clairement que l'excès énantiomérique du monoester silylé est fonction de l'ester de méthyle utilisé. Ainsi à température ambiante, le passage de l'acétate de méthyle au butyrate de méthyle permet de multiplier par 1,5 l'excès énantiomérique (comparer les essais 1 et 2). En présence d'un ester ramifié tel que l'isobutyrate de méthyle, l'excès énantiomérique est double de celui obtenu avec l'ester linéaire isomère (comparer les essais 2 et 3).

Cette influence de la longueur de la chaîne du groupement carbonyle de l'ester sur l'excès énantiomérique se retrouve également à -20°C .

Comme nous l'avons signalé précédemment la transestérification de l'acétate de méthyle avec le siladiol **18** en présence de la lipase de *Chromobacterium Viscosum* est très lente (~ 28 jours pour une conversion de 65%) ce qui nous a conduit à étudier la transestérification de l'O-isobutyryl-acétoxime **26**. Il a en effet été rapporté que les esters d'oximes sont des esters activés permettant d'augmenter la vitesse relative des réactions sans altérer l'éenantiosélectivité^[11].

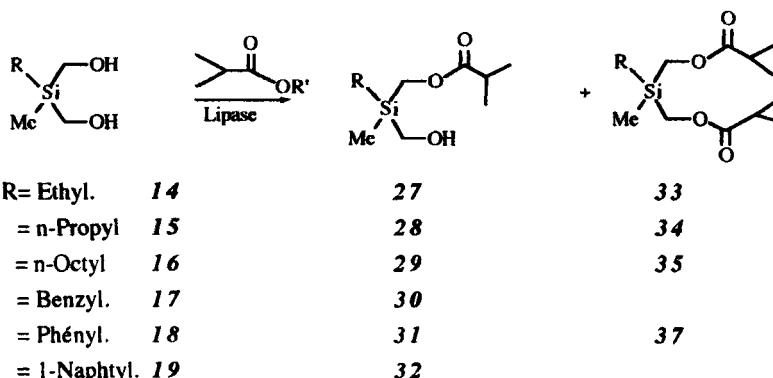
TABLEAU IV Transestérification de divers alcanoates de méthyle (RCO_2Mc) avec l'octyl- et le phénylsiladiol **16** et **18** en présence de lipase de *Candida Rugosa* (LCR)

<i>Essai</i>	<i>Diol</i>	<i>R'</i>	<i>T</i> (°C.)	<i>Temps de réaction (h)</i>	<i>Diol inchangé (%)</i>	<i>Diester Rdf(%)</i>	<i>Monoester</i>	
							<i>Rdf(%)</i>	<i>ee(%)</i>
1	18	Méthyl	20	96	18	10	62	16
2	"	n-Propyl	"	75	15	17	63	24
3	"	Isopropyl	"	60	22	13	57	48
4	"	Méthyl	-20	200	8	15	75	35
5	"	n-Propyl	"	150	14	13	70	40
6	"	Isopropyl	"	120	10	4	80	70
7	"	n-Hexyl	"	80	~0	15	83	53
8	"	n-Nonyl	"	100	26	4	67	30
9	46	n-Propyl	"	120	8	12	80	45
10	"	Isopropyl	"	150	30	2	63	75

Structure du siladiol

La recherche d'une amélioration des résultats lors de la transestérification d'esters avec l'octyl et le phénylsiladiol **16** et **18**, en présence d'hydrolases nous a conduit à faire varier indépendamment divers paramètres. Cependant, la détermination des conditions optimales pour chaque composé exigerait la mise en place de plans d'expériences, ce qui n'était pas le but de notre travail.

Afin d'examiner les possibilités de synthèse de composés optiquement actifs présentant un atome de silicium chiral par réaction enzymatique, on a traité l'éthyl-, le propyl-, le benzyl- et le 1-naphtyl siladiol **14**, **15**, **17** et **19** d'une part avec l'isobutyrate de méthyle en présence de lipase de *Candida Rugosa* à -20°C (l'ester servant de solvant) et d'autre part avec l'O-isobutyrylacétoxime **26** dans le diisopropyléther en présence de lipase de *Chromobacterium viscosum* à 40°C, ces conditions ayant donné des résultats satisfaisants avec les siladiols **16** et **18**.



Les meilleurs résultats concernant l'ensemble des siladiols **14** – **19** ont été rassemblés dans le tableau IV. On notera que les diesters issus des réactions avec le benzyl- et le naphtyl siladiol **17** et **19** ont été détectés par chromatographie en phase vapeur mais qu'ils n'ont pas été isolés.

TABLEAU V Transestérification avec les siladiols R(Me)Si(CH₂OH)₂ en présence de lipase

Essai	R	n°	Enzyme	Condition	Réaction		Produits		
					Temps (h)	Diol (%)	Diester Rdt (%)	Monooester Rdt (%)	ee (%)
1	Ethyl 14	LCR	A	120	10	01	75	58	[+0,3]
2	// 14	LCV	B	60	13	35	51	55	[-0,3]
3	Propyl 15	LCR	A	120	09	14	75	70	[+0,1]
4	// 15	LCV	B	65	05	37	54	40	
5	Octyl 16	LCR	A	150	30	02	63	75	[+1,1]
6	// 16	LCV	B'	150	03	25	70	76	[-1,1]
7	Benzyl 17	LCR	A	120	14	12	65	00	
8	// 17	LCV	B	60	07	30	55	02	
9	Phényl 18	LCR	A	120	10	04	80	70	[+4,8]
10	// 18	LCV	B	48	35	09	50	70	[+4,8]
11	// 18	LP	A'	350	16	11	70	64	[-4,4]
12	Naphthyl 19	LCR	A	180	13	12	75	37	[+4,0]
13	// 19	LCV	B	90	21	05	58	06	

Conditions A: Isobutyrate de méthyle dans l'ester lui-même à -20°C

A': Isobutyrate de méthyle dans l'ester lui-même à 20°C

B: O-isobutyrylacétoxime dans le diisopropyléther à 40°C

B': O-isobutyrylacétoxime dans le THF à 4°C

Dans tous les cas, la transestérification enzymatique a permis de préparer les monoesters avec des rendement satisfaisants (54 à 84%). Les composés **14**, **15**, **16** et **18** présentant sur l'atome de silicium, en plus du groupe méthyle, une chaîne alkyle ou un groupe phényle, ont conduit à des monoesters optiquement actifs avec des excès énantiomériques compris entre 40 et 56%. Quelque soit l'enzyme utilisée le monoester **30** présentant un groupe benzyle a été obtenu racémique et seule la lipase de *Candida Rugosa* a permis de le préparer le naphtylsilane **32** avec un excès énantiomérique significatif (37%).

L'examen des spectres de RMN ^1H des monoesters **27 – 32** en présence du complexe chiral Eu(hfc)₃ a permis de mesurer les excès énantiomériques et a montré dans le cas des composés **27 - 32** que la lipase de *Candida Rugosa* et celle de *Chromobacterium viscosum* conduisaient principalement à des énantiomères de configuration inverse. Dans le cas du phénylsilaester **31** l'isomère majoritaire est identique dans les réactions avec LCV et la lipase de *Pseudomonas cepacia* (LP).

Tous les résultats de ces travaux sont résumés dans le tableau V.

Les signes des α_D des silaesters confirment que les réactions de transestérification mettent en jeu principalement l'hydroxyle "pro R" ou "pro S" des siladiols selon l'enzyme utilisée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériaux

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 682, avec des cellules en chlorure de sodium à épaisseur fixe pour les solutions et des fenêtres en chlorure de sodium pour les produits liquides en film.

Les spectres de masse ont été enregistrés avec un spectromètre couplé à un appareil de chromatographie en phase gazeuse équipé d'une colonne capillaire (CPSIL 5; 25 m) de type G/C MS R10–10. On a utilisé l'ionisation par impact électronique (70 eV), ou l'ionisation chimique (NH_3).

Les spectres R.M.N. ^1H et du ^{13}C ont été enregistrés avec des spectromètres Brucker AC200 (200 MHz), Brucker AC250 (250; 62,5) MHz et Brucker AM250 (250; 62,5) MHz. Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en ppm par rapport au tétraméthylsilane et le pic résiduel du solvant est utilisé comme référence interne. Les analyses élémentaires ont été réalisées au laboratoire de micro-analyses (I.C.S.N) de Gif-sur-Yvette.

Les réactions d'hydrolyse enzymatique ont été menées à l'aide d'un pH-stat constitué d'un Multi-Dosimat E415 Metrohm Herisan, couplé à un PH-mètre E512 Metrohm Herisan.

Solvants et réactifs

La diisopropylamine, la N-méthyl morpholine, la triéthylamine sont purifiées par distillation sur l'hydrure de calcium (CaH_2) sous gaz inert. L'éther éthylique est distillé sur hydrure de lithium et d'aluminium et stocké sur tamis 4Å. Le tétrahydrofurane est distillé sur le radical anion de la benzophénone. L'hexane et le pentane sont distillés sur P_2O_5 . Le n-butyllithium (nBuLi) en solution dans l'hexane est commercial (Aldrich) et il a été dosé avant usage. Les préparations enzymatiques ont été utilisées sans aucune modification préalable

Liste et provenance des enzymes

Lipase pancréatique de foie de porc: Sigma (L3126); Lipase de *Candida Rugosa*: Sigma (L1754); Lipase de *Pseudomonas cepacia*: Amano (Lipase P); Lipase de *Chromobacterium viscosum*: Toyo Jozo, Ltd.; Lipase de *Mucor michei*: Novo (Lipozyme); Poudre acétonique de foie de porc: Sigma; Poudre acétonique de foie de cheval: Sigma.

PRÉPARATION DES BIS(CHLOROMÉTHYL)MÉTHYLSILANES

Mode opératoire type

Dans un ballon tricol de 100 ml, équipé d'une agitation magnétique, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre basse température, d'un bouchon à jupe rabattable et maintenu sous légère pression d'argon, on introduit 30 ml d'éther et 1,63 ml (10 mmoles) ($d = 1,08$) de bis(chlorométhyl)chlorométhylsilane 3. Le ballon est refroidi à - 10°C à l'aide d'un bain sel-glace et 11,1 ml d'une solution: 0,9M d'organomagnésien (10 mmoles) dans l'éther, dans laquelle sont dissous 25 mg de CuCN (0,5 mmole), sont ajoutés, goutte à goutte, en 15 minutes. Après 30 minutes d'agitation, on laisse revenir à température ambiante et 12 heures après, on filtre le

mélange réactionnel et le filtrat est jeté dans un erlen contenant de l'eau saturée de carbonate de sodium et de glace. Après décantation, la phase aqueuse est extraite plusieurs fois (3×25 ml) avec de l'éther. Les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau, séchées sur sulfate de sodium et le produit brut obtenu après évaporation du solvant sous pression réduite est purifié par chromatographic sur une colonne de gel de silice (éluant: pentane/éther = 99/1). On a ainsi préparé.

Bis(chlorométhyl)éthyl méthylsilane 2

Liquide incolore. **I.R.** (film) (cm^{-1}): 2960 (F); 2940 (f); 2880 (m); 1460 (f); 1400 (m); **1250** (F, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1180 (f); 1100 (ff); 1010 (m); 960 (f); 820 (FF); **810** (FF, $\nu_{\text{Si-C}}$); 790 (F); 720 (f); 620 (m). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (200 MHz) δ (ppm): 2,94 (s, **4H**); 1,03 (t, $J = 7,9$ Hz, **3H**); 0,79 (q, $J = 7,9$ Hz, **2H**); 0,22 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (200 MHz) δ (ppm): -7,88 (Si- $\underline{\text{CH}_3}$); 2,92 (Si- $\underline{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$); 6,82 (Si- $\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$); 26,93 (Si- $\underline{\text{CH}_2-\text{Cl}}$). **Masse:** M = **174, 172, 170**; m/e (int. rel.): M^+ absent; 157 (0,12, M^+-15); 155 (0,17, M^+-15); 123 (39); 121 (90); 113 (19); 99 (13); 95 (21); 93 (65); 81 (24,00); **79** (100); 65 (28); 63 (25); 43 (14). Analyse élémentaire: Calculée en % = C, 35,09; H, 7,07. Trouvée en % = C, 34,33; H, 6,92.

Bis(chlorométhyl)méthylpropylsilane 3

Liquide incolore. **I.R.** (film) (cm^{-1}): 2960 (FF); 2920 (F); 2880 (m); 1460 (f); 1400 (m); 1380 (f); **1250** (F, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1200 (f); 1170 (f); 1100 (f); 1060 (m); 1000 (f); 890 (f); **810** (FF, $\nu_{\text{Si-C}}$); 790 (F); 770 (m); 730 (f); 700 (f); 620 (f). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 2,87-2,98 (système AB, $J = 14,3$ Hz, **4H**); 1,44 (tq, $J = 8,2$ et 6,9 Hz, **2H**); 1,02 (t, $J = 6,9$ Hz, **3H**); 0,80 (t, $J = 8,2$ Hz, **2H**); 0,26 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -7,37 (Si- $\underline{\text{CH}_3}$); 13,53 (Si- $\underline{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3}$); 16,83 (Si- $\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$); 18,06 (Si- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$); 27,31 (Si- $\underline{\text{CH}_2-\text{Cl}}$). **Masse:** M = **188, 186, 184**; m/e (int. rel.): M^+ absent; 143 (2,20, M^+-43); 141 (3,16, M^+-43); 135 (25, M^+-49); 113 (12); 96 (11); 95 (34); **93** (100); 81 (27); 79 (73); 67 (10); 66 (14); 65 (20); 63 (20); 43 (14). Analyse élémentaire: Calculée en % = C, 38,92; H, 7,92. Trouvée en % = C, 38,53; H, 7,52.

Bis(chlorométhyl)méthyloctylsilane 4

Liquide incolore. **I.R.** (film) (cm^{-1}): 2960 (FF); 2940 (FF); 2880 (F); 1460 (m); 1400 (F); **1250** (FF, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1100 (F); 1010 (m); 960 (f); 820 (FF); **810**

(FF, $\nu_{\text{Si-C}}$); 790 (F); 720 (F); 620 (m). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (200 MHz) δ (ppm): 3,01 – 2,82 (système AB, $J = 17,4$ Hz, **4H**); 1,48–1,12 (m, **12H**); 0,89 (t_e , $J = 6,4$ Hz, **3H**); 0,79 (t_e , $J = 7,4$ Hz, **2H**); 0,23 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -7,41 (Si- CH_3); 10,97; 14,10; 22,66; 23,19; 27,28 (Si- $\text{CH}_2\text{-Cl}$); 29,15; 29,69; 31,88; 33,64. **Masse**: M = **258**, **256**, **254**; m/e (int. rel.): M^+ absent; 207 (0,99, M^+-49); 206 (0,49, M^+-49); 205 (2,14, M^+-49); 95 (35); **93**(100); 179 (15); 71 (20); 65 (19); 57 (27); 55 (10); 43 (39).

Benzylbis(chlorométhyl)méthylsilane 5

Liquide incolore. **I.R.** (film) (cm^{-1}): 3040 (f); 2920 (f); 1470 (f); 1430 (m); **1250** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1120 (m); 820 (F); **790** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 700 (F). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 7,65–7,10 (m, **5H**); 3,24 –2,94(système AB, $J = 15,3$ Hz, **4H**); 2,30 (s, **2H**); 0,46 (s, **3H**). **Masse**: M = **236**, **234**, **232**; m/e (int. rel.): M^+ absent; 185 (3, M^+-49); 183 (11 M^+-49); 92 (31); **91**(100); 65 (26).

Bis(chlorométhyl)méthylphénylesilane 6

Liquide incolore. **I.R.** (film) (cm^{-1}): 3040 (f); 2960 (ff); 2920 (f); 1470 (f); 1430 (m); **1250** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1170 (f); 1120 (m); 820 (F); **810** (F, $\nu_{\text{Si-C}}$); 790 (f); 730 (m); 700 (F). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 7,67–7,55 (m, **2H**); 7,53–7,45 (m, **3H**); 3,24 –3,08(système AB, $J = 13,8$ Hz, **4H**); 0,54 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -7,34 (Si- CH_3); 27,05 (Si- $\text{CH}_2\text{-Cl}$); 128,18; 130,48; 132,19; 134,18. **Masse**: M = **222**, **220**, **218**; m/e (int. rel.): 220 (2,19, M^+); 218 (1,46, M^+); 171 (28); 170 (10); 169 (66, M^+-49); 143 (10); 141 (29); 133 (19); **91** (100); 65 (26,); 63 (24). Analyse élémentaire: Calculée en %: C,49,32; H,5,52. Trouvée en %: C,49,40; H,5,54.

Bis(chlorométhyl)méthyl(1-naphtyl)silane 7

Liquide jaune verdâtre. Produit synthétisé avec le même mode opératoire que celui employé pour préparer les bis(chlorométhyl)silanes **2** – **6** mais en utilisant le 1-lithionaphtalène obtenu par action du 1-chloronaphtalène sur le lithium dans l'éther. La réaction du 1-lithionaphtalène avec le trichlorosilane **1** s'effectue sans CuCN. **I.R.** (film) (cm^{-1}): 3060 (F); 2960 (FF); 2920 (FF); 1590 (F); 1560 (F); 1510 (M); 1380 (m); **1260** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1200 (F); 1180 (F); 1130 (ff); 1080 (F); 1030 (ff); 970 (m); 820 (ff); **790** (FF,

$\nu_{\text{Si}-\text{C}}$; 720 (f); 660 (m). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 8,36–8,26 (m, 1H); 8,04–7,74 (m, 3H); 7,68–7,35 (m, 3H); 2,95 (s, 4H); 0,39 (s, 3H). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -4,51 (Si- CH_3); 27,46 (Si- $\text{CH}_2\text{-Cl}$); 124,29; 125,60; 126,04; 126,80; 126,94; 127,06; 128,11; 129,41; 130,68; 134,45. **Masse**: M = 272, 270, 268; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 255 (1,47, M⁺- CH_3); 254 (2,47, M⁺-15); 253 (15,19, M⁺- CH_3); 249 (40); 209 (11); 197 (34); 195 (100); 194 (11); 193 (81); 183 (13); 179 (47); 171 (12); 159 (37); 157 (50); 115 (18); 113 (20); 93 (19).

PRÉPARATION DES 1,3-DIACÉTOXY-2-MÉTHYL-2-SILAPROPANES

Mode opératoire type

Dans un ballon de 50 ml, équipé d'une agitation magnétique, sont mélangés le bis-(chlorométhyl)méthylsilane (8,2 mmoles), 1,77 g (18,11 mmoles) d'acétate de potassium finement pulvérisé, 260 mg (3,3 mmoles) de TiO_2 et 53 mg (0,16 mmole) de bromure tetrabutylammonium (TBAB). Le ballon, fermé à l'aide d'un bouchon à jupe rabattable, est placé dans un bain de silicone à 80°C pendant 4 heures. Après refroidissement, on ajoute 1 à 2 g de silice et 10 ml d'éther. Le mélange est agité pendant 15 minutes puis, filtré sur cérite. La partie insoluble est lavée plusieurs fois avec de l'éther. Après évaporation du solvant et chromatographic du résidu sur une colonne de gel de silice (éluant: pentane/éther = 95/5), on isole le diacétoxysilapropane. On a ainsi préparé:

1,3-Diacétoxy-2-éthyl-2-méthyl-2-silapropane 8

Produit synthétisé à partir du bis(chlorométhyl)éthylméthylsilane 2.: **I.R.** (film) (cm^{-1}): 2960 (f); 2920 (f); 2880 (ff); 1740 (FF, $\nu_{\text{C=O}}$); 1430 (f); 1370 (F); 1260 (FF, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1030 (m); 960 (ff); 810 (m, $\nu_{\text{Si-C}}$). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 3,84 (s, 4H); 2,01 (s, 6H); 0,96 (t, J = 7,5 Hz, 2H); 0,66 (q, J = 7,5 Hz, 3H); 0,08 (s, 3H). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -8,26 (Si- CH_3); 2,98 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 6,72 (- $\text{C}_2\text{-CH}_3$); 20,55 ($\text{CH}_3\text{C=O}$); 54,16 (Si- $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$); 171,25 (C=O). **Masse**: M=218; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 203 (4,24, M⁺-15); 189 (24); 146 (11); 145 (88); 119 (12); 103 (14); 77 (37); 75 (100); 63 (15); 61 (87); 43 (33).

2-Méthyl-1,3-diacétoxy-2-propyl-2-silapropane 9

Produit synthétisé à partir du bis(chlorométhyl)méthylpropylsilane **3**: **I.R.** (film) (cm^{-1}): 2960 (m); 2920 (m); 2880 (f); **1740** (FF, $\nu_{\text{C=O}}$); 1420 (f); 1370 (F); 1330 (ff); 1290 (F); **1250** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1220 (F); 1070 (f); 1030 (m); 1000 (ff); 880 (ff); **810** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (200 MHz) δ (ppm): 3,87 (s, **4H**); 2,06 (s, **6H**); 1,40 (tq, $J = 8,2$ et $6,9$ Hz) (m, **2H**); 0,98 (t, $J = 6,9$ Hz, **3H**); 0,69 (t, $J = 8,2$ Hz, **2H**); 0,12 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -7,65 (Si-CH₃); 13,69 (Si-CH₂-CH₂-CH₃); 15,28 (Si-CH₂-CH₂-CH₃); 16,80 (Si-CH₂-CH₂-CH₃); 18,07 (O=C-CH₃); 54,51 (Si-CH₂-O); 171,68 (C=O). **Masse**: M = **232**; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 217 (2,57, M⁺-15); 189 (22,73, M⁺-43); **159** (100, M⁺-73); 77 (28,34); 74 (12,30); 61 (61, 76); 45 (10,96); 43 (57,86).

1,3-Diacétoxy-2-méthyl-2-octyl-2-silapropane 10

Produit synthétisé à partir du bis(chlorométhyl)méthyloctylsilane **4**: **I.R.** (film) (cm^{-1}): 2960 (F); 2920 (FF); 2860 (F); **1750** (FF, $\nu_{\text{C=O}}$); 1450 (f); 1420 (f); 1370 (m); 1290 (F); **1240** (FF, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1080 (f); 1030 (m); 880 (f); **810** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 720 (ff); 600 (ff). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (200 MHz) δ (ppm): 3,88 (s, **4H**); 2,6 (s, **6H**); 1,44–1,16 (m, **12H**); 0,89 (t_e , $J = 6,5$ Hz, **3H**); 0,69 ($t_e = 7,6$ Hz, **2H**); 0,14 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -7,71 (Si-CH₃); 11,10; 14,03; 20,63 (O=C-CH₃); 22,59; 23,19; 29,13; 29,65; 31,87; 33,64; 54,47 (Si-CH₂-O); 171,85 (C=O). **Masse**: M = **302**; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 287 (5,28, M⁺-15); 229 (55); 189 (75); 119 (16); 117 (78); 103 (12); 77 (36); 76 (10); 75 (100); 74 (21); 61 (34); 59 (11); 45 (13); 43 (53).

2-Benzyl-1,3-Diacétoxy-2-méthyl-2-silapropane 11

Produit synthétisé à partir du benzyl bis(chlorométhyl)méthylsilane **5**: **I.R.** (film) (cm^{-1}): 3030 (m); 3020 (F); 2920 (F); 2840 (m); **1740** (F, $\nu_{\text{C=O}}$); 1600 (F); 1500 (FF); 1450 (FF); **1250** (F, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1200 (f); 1160 (m); 1030 (m); **810** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); **740** (F); 690 (FF). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 7,39–6,98 (m, **5H**); 3,84 (s, **4H**); 2,28 (s, **2H**); 2,02 (s, **6H**); 0,12 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -7,97 (Si-CH₃); 20,37(-O=C-CH₃); 20,84; 53,63 (Si-CH₂-O); 124,45; 127,84; 128,34; 137,51; 174,27 (C=O). **Masse**: M = **280**; m/e (int. rel.): 207 (25, M⁺-73); 190 (15); **189** (100, M⁺-91); 165 (11); 147 (23); 119 (20); 91 (11); 77 (72); 74 (21); 63 (19); 61 (17); 45 (15); 43 (81).

1,3-Diacétoxy-2-méthyl-2-phényl-2-silapropane 12

Produit synthétisé à partir du bis(chlorométhyl)méthylphénylesilane **6**. **I.R.** (film) (cm^{-1}): 3080 (ff); 3030 (ff); 2960 (ff); 2920 (ff); **1740** (FF, $\nu_{\text{C=O}}$); 1430 (m); 1370 (F); 1290 (FF); **1240** (FF, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1120 (m); 1030 (m); 820 (m); **800** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 730 (m); 700 (m); 600 (m). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 7,62–7,56 (m, **2H**); 7,52–7,37 (m, **3H**); 4,09 (s, **4H**); 2,03 (s, **6H**); 0,43 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): –7,45 (Si- CH_3); 20,55 (–O=C- CH_3); 54,30 (Si- $\text{CH}_2\text{-O}$); 127,99; 130,01; 134,00; 171,89 (C=O). **Masse**: M = **266**; m/e (int. rel.): M^+ absent; 251 (4,15, M^+ -15); 193 (36,77, M^+ -73); 133 (15,08); 123 (22,31); 105 (17,23); 91 (35,54); 77 (10,31); 45 (22,15); 43(100). **Analyse élémentaire**: Calculée en %: C, 58,62; H, 6,81. Trouvée en %: C, 58,84; H, 6,81.

1,3-Diacétoxy-2-méthyl-2-(1-naphtyl)-2-silapropane 13

Produit synthétisé à partir du bis(chlorométhyl)méthyl-(1-naphtyl)silane **7**. **I.R.** (film) (cm^{-1}): 3060 (m); 2960 (m); 2880 (f); **1740** (FF, $\nu_{\text{C=O}}$); 1590 (f); 1510 (m); 1420 (F); 1370 (FF); 1290 (FF); **1240** (FF, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1140 (m); 1030 (F); 980 (m); 870 (m); 830 (F); **800** (FF, $\nu_{\text{Si-C}}$); 780 (FF); 730 (f). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 8,04–7,86 (m, **3H**); 7,76–7,69 (m, **1H**); 7,51–7,46 (m, **3H**); 4,33–4,21 (système AB, J = 14,2 Hz, **4H**); 2,04 (s, **6H**); 0,63 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): –5,94 (Si- CH_3); 20,53 (O=C- CH_3); 54,81 (Si- $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$); 124,99; 125,61; 126,16; 127,52; 129,06; 130,87; 133,18; 134,37; 136,72; 171,43 (C=O). **Masse**: M = **316**; m/e (int. rel.): M^+ absent; 301 (1,04, M^+ -15); 244 (15); 243 (69, M^+ -73); 189 (11); 185 (10); 184 (21); 183 (100); 181 (12); 141 (11); 77 (10).

PRÉPARATION DES 2-SILAPROPAN-1,3 DIOLS

Dans un ballon tricol de 100 ml, équipé d'une agitation magnétique, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre basse température, d'un bouchon à jupe rabattable et maintenu sous légère pression d'argon, on introduit 40 ml d'éther. Le ballon est refroidi à l'aide d'un bain carboglace-acétone à –20°C et 11 ml d'une solution 0,92 M de LiAlH₄ dans l'éther (10 mmoles) sont ajoutés à l'aide d'une seringue. Après 10 minutes d'agitation, on ajoute, goutte à goutte, en 10 minutes à l'aide de l'ampoule à brome une

solution de 1,3-diacétoxysilapropane (3 mmoles) dans 10 ml d'éther. Après 30 minutes d'agitation, on enlève le bain de carboglace-acétone et on laisse la solution revenir à température ambiante puis, 2 heures après, on introduit très lentement, quelques grammes (2 à 3 g) de Na₂SO₄ imbibé d'eau pour éliminer l'excès de LiAlH₄ restant. Après 30 minutes d'agitation, 10 ml d'eau sont ajoutés très lentement au mélange réactionnel et 10 minutes après on filtre sur cérite. Après décantation, la phase aqueuse est extraite par de l'éther (3 × 10 ml) et la partie insoluble sur le fritté est lavée abondamment avec de l'éther. Les phases organiques réunies sont séchées sur sulfate de sodium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Une flash chromatographie du résidu sur une colonne de gel de silice (éluant: éther) permet d'isoler le 2-silapropane-1,3-diol. On a ainsi préparé:

2-Ethyl-2-méthyl-2-silapropane-1,3-diol 14

Produit synthétisé à partir du 1,3-diacétoxy-2-éthyl-2-méthyl-2-silapropane **8**. **I.R.** (film) (cm^{-1}): **3360** (FF, ν_{OH}); 2960 (F); 2880 (F); 1410 (f); **1250** (f, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1000 (m); 960 (ff); **810** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$). **R.M.N.**: ¹**H** (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 3,63–3,46 (système AB, $J = 14,1$ Hz, **4H**); 3,26–3,37 (m, **2H**, OH); 0,97 (t, $J = 7,7$ Hz, **3H**); 0,61 (q, $J = 7,7$ Hz, **2H**); 0,06 (s, **3H**). ¹³**C** (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -8,67 (Si-CH₃); 2,53 (Si-**CH₂-CH₃**); 6,97 (Si-CH₂-**CH₃**); 53,78 (Si-**CH₂-OH**). **Masse**: M = **134**; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 119 (0,65, M⁺-15); 103 (65,32); 77 (33,06); **75** (100); 63 (19,03); 59 (10,65); 58 (23,87); 47 (36,29); 45 (23,39).

2-Méthyl-2-propyl-2-silapropane-1,3-diol 15

Produit synthétisé à partir du 1,3-diacétoxy-2-méthyl-2-propyl-2-silapropane **9**. **I.R.** (film) (cm^{-1}): **3320** (FF, ν_{OH}); 2960 (FF); 2880 (FF); 1710 (ff); 1670 (ff); 1470 (m); 1410 (m); 1380 (m); 1340 (f); **1260** (F, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1200 (f); 1070 (F); 1000 (FF); 900 (ff); 830 (FF); **790** (FF, $\nu_{\text{Si-C}}$). **R.M.N.**: ¹**H** (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 3,61–3,44 (système AB, $J = 14,1$ Hz, **4H**); 3,27 (s_e, **2H**, OH); 1,37 (tq, $J = 8,2$ et 7,4 Hz, **2H**); 0,93 (t, $J = 7,4$ Hz, **3H**); 0,62 (t, $J = 8,2$ Hz, **2H**); 0,03 (s, **3H**). ¹³**C** (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -8,81 (Si-CH₃); 13,33 (Si-**CH₂-CH₂-CH₃**); 16,98 (Si-CH₂-**CH₂-CH₃**); 18,09 (Si-CH₂-CH₂-**CH₃**); 54,20 (Si-**CH₂-OH**). **Masse**: M = **149**; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 133 (0,48, M⁺-15); 117 (23,81, M⁺-31); 77 (28,73); **75** (100); 63 (13,65); 61 (87,30); 59 (12,70); 58 (11,75); 47 (22,06); 45 (16,98).

2-Méthyl-2-octyl-2-silapropane-1,3-diol 16

Produit synthétisé à partir du 1,3-diacétoxy-2-méthyl-2-octyl-2-silapropane **10**. **I.R.** (film)(cm⁻¹): **3340** (FF, ν_{O-H}); 2960 (m); 2920 (F); 2860 (F); 1460 (f); 1410 (ff); 1380 (ff); **1250** (f, ν_{Si-C}); 1170 (ff); 1100 (ff); 1000 (m); **810** (m, ν_{Si-C}); 710 (ff). **R.M.N.**: ¹**H** (CDCl₃) (250 MHz) δ (ppm): 3,68–3,54 (système AB, J = 14Hz, **4H**; 2,80 (m, **2H**, OH); 1,44–1,17 (m, **12H**); 0,87 (t_c, J = 6,5 Hz, **3H**); 0,69–0,57 (m, **2H**); 0,08 (s, **3H**). ¹³**C** (CDCl₃) (62,9 MHz) δ (ppm): -8,1 (Si-CH₃); 10,8 (Si-CH₂-CH₂); 14,0 (Si-(CH₂)₇-CH₃); 22,6; 23,4; 29,2; 31,8; 33,5; 54,4 (SiCH₂-OH). **Masse**: M = **218**; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 203 (0,41, M⁺⁻¹⁵); 187(13); 77 (18); 76 (44); **75** (100); 62 (19); 61 (30). Analyse élémentaire: Calculée en % = C,60,50; H,12,01. Trouvée en % = C,59,80; H,11,83

2-Benzyl-2-méthyl-2silapropane-1,3-diol 17

Produit synthétisé à partir du 1,3-diacétoxy-2-benzyl-2-méthyl-2-silapropane **11**. **I.R.** (film) (cm⁻¹): **3440** (FF, ν_{O-H}); 3040 (f); 2880 (F); 1600 (F); 1490 (FF); 1450 (F); **1250** (F, ν_{Si-C}); 1200 (F); 1160 (F); 1060 (m); 1010 (F); 1000 (F); 910 (f); 820 (m); **800** (m, ν_{Si-C}); 780 (m); 750 (m); 690 (m). **R.M.N.**: ¹**H** (CDCl₃) (250 MHz) δ (ppm): 7,30–7,20 (m, **2H**); 7,15–7,05 (m, **3H**); 3,70–3,56 (système AB, J = 14 Hz, **4H**); 2,3 (s, **2H**); 1,80–1,70 (m, **2H**, OH); 0,05 (s, **3H**). ¹³**C** (CDCl₃) (50 MHz) δ (ppm): -8,27 (Si-CH₃); 20,71 (Si-CH₂); 54,63 (Si-CH₂-OH); 124,47; 128,05; 128,49; 138,75. **Masse**: M = **196**; m/e (int. rel.): 196 (2,53, M⁺); 165 (18,35) 148 (11); 146 (11); 145 (35); 137 (20); 133 (10); 106 (12); 105 (98); 104 (17); **91** (100); 90 (25); 74 (12); 65 (18); 63 (20); 61 (42); 60 (11); 45 (65); 43 (24); 39 (12).

2-Méthyl-2-phényl-2-silapropane-1,3-diol 18

Produit synthétisé à partir du 1,3-diacétoxy-2-méthyl-2-phényl-2-silapropane **12**. **I.R.** (film) (cm⁻¹): **3350** (FF, ν_{OH}); 3070 (f); 3040 (f); 2960 (f); 2820 (F); 2880 (m); 1590 (ff); 1490 (ff); 1470 (F); **1250** (m, ν_{Si-C}); 1110 (F); 1000 (F); **810** (FF, ν_{Si-C}); 780 (F); 730 (F); 700 (F). **R.M.N.**: ¹**H** (CDCl₃) (250 MHz) δ (ppm): 7,68–7,57 (m, **2H**); 7,47–7,34 (m, **3H**); 3,93–3,75 (système AB, J = 14Hz; **4H**); 2,50 (s_c, **2H**, OH); 0,43 (s, **3H**). ¹³**C** (CDCl₃) (62,9 MHz) δ (ppm): -7,8 (Si-CH₃); 54,6 (CH₂OH); 128,1; 129,9; 134,2. **Masse**: M = **182**; m/e (int. rel.); M⁺ absent; 167 (2,20, M⁺⁻¹⁵); 151 (54, M⁺⁻³¹); 133 (22); 123 (48,03); 119 (11); 105 (24); **91**

(100); 77 (18); 74 (29); 65 (13); 53 (12); 45 (29). Analyse élémentaire: Calculée en % = C, 59,32; H, 7,75. Trouvée en % = C, 59,02; H, 7,74.

2-Méthyl-2-(1-naphtyl)-2-silapropane-1,3-diol 19

Produit synthétisé à partir du 1,3-diacétoxy-2-méthyl-2-(1-naphtyl)-2-silapropane **13**. I.R. (film) (cm^{-1}): **3360** (FF, $\nu_{\text{O}-\text{H}}$); 3030 (m); 2980 (f); 2890 (m); 1590 (FF); 1510 (m); 1430 (m); 1390 (m); 1320 (f); **1250** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1220 (f,); 1150 (m); 1100 (ff); 1020 (m); 1000 (F); 980 (F); 830 (F); **800** (FF, $\nu_{\text{Si-C}}$); 780 (FF); 730 (f); 660 (ff). R.M.N.: ^1H (CDCl_3) (200 MHz) δ (ppm): 8,11–8,04 (m, **1H**); 7,95–7,82 (m, **2H**); 7,78–7,71 (m, **1H**); 7,57–7,39 (m, **3H**); 4,11–3,81 (système AB, $J = 14,2$ Hz, **4H**); 3,24–3,11 (s_e , **2H**, OH); 0,54 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (50,3 MHz) δ (ppm): –6,02 (Si- CH_3); 54,7 (Si- CH_2 -OH); 125,09; 125,54; 126,10; 127,69; 129,07; 132,17; 132,95; 134,38. Masse: M = **232**; m/e (int. rel.): 232 (4,79, M^+); 201 (14, M^+-31); 185 (13); 184 (37); **183**(100); 181 (10); 141 (13).

Hydrolyse des 2-méthyl-2-propyl-, 2-méthyl-2-octyl- et 2-méthyl-2-phényl-1,3-diacétoxy-2-silapropanes 9, 10 et 12 en présence de lipase ou d'estérase

Méthode générale

Dans un erlen meyer de 15 ml contenant un petit barreau d'agitation, sont placés 150 mg de diacétate **9**, **10** ou **12**, dans le cas des estérases, on ajoute 10 ml d'eau et 300 mg de poudre acétonique de foie de porc ou de foie de cheval. Dans le cas des lipases, on ajoute 10 ml d'une solution obtenue par addition de 300 mg de lipase brute dans 11 ml d'eau, addition de soude pour amener le pH à 7,2 et centrifugation pour séparer les impuretés insolubles. Après avoir introduit l'électrode du pH-mètre dans ce mélange, le pH est automatiquement maintenu à 7,2 par addition de soude 2M (pH-stat). Lorsque la quantité de soude consommée est égale à celle calculée pour l'hydrolyse d'une fonction ester, on extrait le mélange réactionnel plusieurs fois à l'éther (5 à 7 fois). Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite à l'aide d'un rotavapor et les produits de la réaction sont séparés par chromatographie sur une colonne de gel de silice (éluant: pentane/éther = 90/10).

Transestérification des 2-silapropane-1,3-diols catalysées par les lipases

Méthode générale

Dans un pilulier en verre, muni d'un bouchon, on place 50 mg de silapropane-1,3-diol, 150 mg de lipase brute et soit 1,5 ml d'alcanoate de méthyle, soit un mélange de 15 ml de THF sec commercial (ou de diisopropyléther anhydre) et 2 équivalents de O-isobutyryl acétoxime **26** (ou de 2-phénylpropionate de méthyle), (ce mode opératoire est valable aussi pour la transestérification du siladiacétate en présence de trois équivalents de 1-Propanol). Le mélange est maintenu à la température désirée soit en plaçant le pilulier dans un bain de sable à 40°C, soit en le laissant à température ambiante environ 20°C, soit en le mettant dans un congélateur dont la température a été préalablement réglée à 0°C, à -10°C ou à -20°C. L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur plaque de gel de silice. Celle-ci est arrêtée, si possible, lorsqu'il y a disparition presque complète du diol. Le mélange réactionnel est filtré sur célite et après avoir lavé la célite et l'enzyme avec de l'éther, le solvant est évaporé sous pression réduite à l'aide d'un rotavapor. Les produits de la réaction sont séparés par chromatographie sur une colonne de gel de silice (éluant: pentane/éther = 90/10).

3-Acétoxy-2-propyl-2-méthyl-2-silapropan-1-ol 21

I.R. (film) (cm^{-1}): 3440 (F, ν_{OH}); 2960 (F); 2920 (m); 2880 (m); **1740** (FF, $\nu_{\text{C=O}}$); 1420 (f); 1370 (F); 1290 (F); **1240** (F, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1070 (f); 1030 (f); 1000 (m); 840 (F); **800** (f, $\nu_{\text{Si-C}}$). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 3,95 (s, **2H**); 3,49 (s, **2H**); 2,03 (s, **3H**); 1,57 (s_e, **1H**, OH); 1,42 (tq, J = 8,1 et 7,0 Hz, **2H**); 0,99 (t, J = 7,0 Hz, **3H**); 0,69 (t, J = 8, 1Hz, **2H**); 0,11 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (50,3 MHz) δ (ppm): -8,09 (Si- CH_3); 13,41 (Si- CH_2); 16,93 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 18,15 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 20,77 (-O=C- CH_3); 52,92 (Si- $\text{CH}_2\text{-OH}$); 52,59 (Si- $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$); 171,21 (C=O). **Masse**: M = **190**; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 175 (2,19, M⁺-15); 159 (42, M⁺-31); 147 (14, M⁺-43); 117 (14, M⁺-73); 77 (39); 75 (93); 74 (13); 63 (19); **61** (100); 47 (18,); 45 (30); 43 (57).

3-Acétoxy-2-méthyl-2-octyl-2-silapropan-1-ol 22

I.R. (film) (cm^{-1}): **3450** (FF, $\nu_{\text{O-H}}$); **1740** (F, $\nu_{\text{C=O}}$); 1460 (m); 1370 (m); 1290 (m); **1250** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1220 (m); 1040 (m); **800** (F, $\nu_{\text{Si-C}}$). **R.M.N.**:

¹H (CDCl₃) (250 MHz) δ (ppm): 3,94 (s, **2H**); 2,97 (s, **2H**); 2,08 (s, **3H**); 1,76–1,63 (m, **1H**, OH); 1,46–1,14 (m, **12H**); 1,88 (t_e, J = 6,6 Hz, **3H**); 0,67 (t_e, J = 7,6 Hz, **2H**); 0,09 (s, **3H**). **¹³C** (CDCl₃) (62,9 MHz) δ (ppm): -8,01 (Si-CH₃); 10,84 (Si-CH₂-CH₂); 14,08 (Si-(CH₂)₇-CH₃); 20,77 (-C(O)-CH₃); 22,64; 23,35; 29,19; 29,67; 31,87; 33,48; 52,95 (Si-CH₂-O); 55,61 (Si-CH₂-C=O-); 171,19 (**C=O**). **Masse:** M = **260**; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 245 (0,61, M⁺-15); 229 (33 M⁺-31); 117 (41); 77 (31); **75** (100); 74 (15); 63 (12); 61 (27).

3-Acétoxy-2-méthyl-2-phényl-2-silapropen-1-ol 24

I.R. (film) (cm⁻¹): **3440** (F, v_{OH}); 3080 (ff); 2960 (ff); 2920 (ff); 1740 (F, v_{C=O}); 1430 (m); 1370 (m); 1290 (m); **1240** (F, v_{Si-C}); 1110 (m); 1020 (m); 1000 (f); 820 (m); **800** (m, v_{Si-C}); 780 (f); 730 (f); 700 (m). **R.M.N.**: **¹H** (CDCl₃) (250 MHz) δ (ppm): 7,63–7,54 (s, **2H**); 7,48–7,37 (m, **3H**); 4,23–4,08 (système AB, J = 14,6 Hz, **2H**); 3,63–3,78 (système AB, J = 14,6 Hz, **2H**); 2,08 (s, **3H**); 0,44 (s, **3H**). **¹³C** (CDCl₃) (50 MHz) δ (ppm): -7,80 (Si-CH₃); 20,77 (O=C-CH₃); 52,91 (Si-CH₂-OH); 55,3 (Si-CH₂-O-C=O); 128,14; 130,05; 133,24; 134,24; 172,155 (**C=O**). **Masse:** M = **224**; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 209 (2,89, M⁺-15); 194 (18); **193** (100, M⁺-31); 152 (10); 151 (48, M⁺-73); 133 (22); 123 (33); 105 (16); 91 (59); 79 (13); 78 (13); 77 (23); **65** (16); 45 (21); 43 (31).

Préparation de O-isobutyrylacétoxime 26

Dans un ballon tricol de 100 ml muni d'une agitation magnétique, de deux ampoules à brome et maintenu sous légère pression d'argon, on place 1,46 g (20 mmoles) d'oxime, 244 mg (2 mmoles: 0,1 éq.) de diméthylaminopyridine (DMAP) et 50 ml de CH₂Cl₂, et on ajoute simultanément, goutte à goutte, à une vitesse telle que la température ne dépasse jamais 5°C, d'une part, une solution de 2,12 g (20 mmoles) de chlorure d'acide isobutyrique dans 10 ml de CH₂Cl₂ et, d'autre part, une solution de 1,47 ml de triéthylamine (20 mmoles) dans 10 ml de CH₂Cl₂. Après 15 minutes d'agitation à 5°C, on laisse revenir à température ambiante et 30 minutes après on ajoute au mélange réactionnel 5 ml d'eau saturée de NaHCO₃. Après décantation, la phase aqueuse est extraite plusieurs fois avec de l'éther. Les phases organiques réunies sont lavées plusieurs fois avec de l'eau, séchées sur sulfate de sodium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Après purification par flash chromatographie sur

une colonne de gel de silice et distillation, on obtient 2,3 g d'*O*-isobutyrylacétoxime **26**.

O-isobutyrylacétoxime 26

I.R. (film) (cm^{-1}): 2990 (F); 2980 (m); 2880 (f); **1760** (FF, $\nu_{\text{C=O}}$); 1650 (m); 1470 (m); 1370 (m); 1270 (m); 1130 (F); 1110 (F); 1060 (m); 890 (m); 850 (f); 800 (f). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (200 MHz) δ (ppm): 2,64 (hp, $J = 7,0$ Hz, **1H**); 2,04 (s, **3H**); 2,01 (s, **3H**); 1,22 (d, $J = 7,0$ Hz, **6H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): 16,15; 18,35; 21,27; 32,36; 163,29; 173,42. **Masse**: M = **143**; m/e (int. rel.): 143 (0,34, M^+); 73 (16); 71 (74); **43** (100); 42 (26); 41 (14).

2-Ethyl-3-isobutyryloxy-2-méthyl-2-silapropan-1-ol 27

I.R. (film) (cm^{-1}): **3440** (FF, ν_{OH}); 2960 (F); 2910 (f); 2880 (ff); **1730** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1490 (ff); 1420 (f); 1390 (ff); **1260** (F, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1190 (f); 1150 (m); 1070 (F); 1010 (F); 860 (m); **800** (F, $\nu_{\text{Si-C}}$); 660 (f). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 3,94 (s, **2H**); 3,46 (s, **2H**); (2,71–2,48 (hp, $J = 7,0$ Hz, **1H**); 1,82–1,58 (m, **1H**, OH); 1,19 (d, $J = 7,0$ Hz, **6H**); 1,02 (t, $J = 7,8$ Hz, **3H**); 0,66 (q, $J = 7,8$ Hz, **2H**); 0,03 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (50 MHz) δ (ppm): -8,57 (Si- CH_3); 2,75 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 6,98 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 19,12 (- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 34,10 (- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 52,64 (Si- $\text{CH}_2\text{-OH}$); 55,17 (Si- $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$); 177,71 (C=O). **Masse**: M = **204**; m/e (int. rel.): M^+ absent; 189 (3,19, M^+-15); 175 (24, M^+-29); 174 (43); **173** (100); 103 (14); 77 (22); 76 (24); 75 (57); 72 (13); 71 (20); 63 (15); 61 (85); 59 (13); 58 (10); 45 (20); 44 (14); 43 (73); 41 (14).

3-Isobutyryloxy-2-propyl-2-méthyl-2-silapropan-1-ol 28

I. R. (film) (cm^{-1}): **3450** (F, ν_{OH}); 2960 (FF); 2920 (F); 2880 (F); **1730** (FF, $\nu_{\text{C=O}}$); 1470 (m); 1380 (f); **1250** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1180 (m); 1150 (F); 1100 (F); 990 (m); 800 (m, $\nu_{\text{Si-C}}$). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 3,98 (s, **2H**); 3,44 (s, **2H**); 2,61 (hp, $J = 7,0$ Hz, **1H**); 1,38 (tq, $J = 8,1$ et 7,4 Hz, **2H**); 1,25–1,20 (m, **1H**, OH); 1,18 (d, $J = 7,0$ Hz, **6H**); 0,99 (t, $J = 7,4$ Hz, **3H**); 0,67 (t, $J = 8,1$ Hz, **2H**); 0,10 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -8,04 (Si- CH_3); 13,46 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 16,96 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 18,17 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 19,12 (- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 34,09 (- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 54,99 (Si- $\text{CH}_2\text{-OH}$); 55,45 (Si- $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$); 177,85 (C=O). **Masse**: M = **218**; m/e (int. rel.): 203 (1,92, M^+-15); 187 (57,69),

175 (13); 77 (30); 75 (98); 74 (11); 63 (14); **61** (100); 45 (13); 43 (46); 41 (10).

3-Isobutyryloxy-2-méthyl-2-octyl-2-silapentan-1-ol 29

I.R. (film) (cm^{-1}): **3450** (F, $\nu_{\text{O}-\text{H}}$); **1730** (FF, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$); 1470 (F); 1410 (ff); 1380 (m); 1350 (m); **1250** (F, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1190 (F); 1150 (FF); 1070 (m); **810** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 820 (FF). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 3,93 (s, **2H**); 3,52–3,38 (système AB, $J = 14,5$ Hz, **2H**); 2,58 (hp $J = 6,9$ Hz, **1H**); 1,41–1,21 (m, **13H**) dont (**1H**, OH); 1,17 (d, $J = 6,9$ Hz, **6H**); 0,89 (t_e , $J = 6,6$ Hz, **3H**); 0,65 (t_e , $J = 7,5$ Hz, **2H**); 0,09 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -8,1 (Si- CH_3); 10,9 (Si- CH_2-CH_2); 14,1 (Si-(CH_2)- CH_3); 19,1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 22,6; 23,4; 29,2; 31,9; 33,5; 34,1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 52,9 (CH_2-OH); 55,4 ($\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$); 178,2 ($\text{C}=\text{O}$). **Masse**: M = **288**; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 273 (1,90, M⁺-15); 258 (16); 257 (75); 175 (51); 145 (68); 131 (10,00); 77 (20); 75 (89); 71 (18); 61 (50); 59 (14); **43** (100).

2-Benzyl-3-isobutyryloxy-2-méthyl-2-silapropan-1 ol 30

I.R. (film) (cm^{-1}): **3440** (F, $\nu_{\text{O}-\text{H}}$); 2980 (f); **1740** (F, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$); 1600 (f); 1500 (F); 1390 (f); **1250** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1200 (m); 1150 (F); 1000 (f); 810 (F, $\nu_{\text{Si-C}}$); 700 (F). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 7,30–7,04 (m, **5H**); 3,95 (s, **2H**); 3,43 (s, **2H**); 2,58 (hp, $J = 7,0$ Hz, **1H**); 2,26 (s, **2H**); 1,65 (t_e , **1H**, OH); 1,16 (d, $J = 7,0$ Hz, **6H**); 0,05 (s, **3H**). **Masse**: M = **266**; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 246 (8,46, M⁺-18); 245 (64); 235 (23, M⁺-31); 147 (21); 77 (21); 71 (30); **43** (100).

3-Isobutyryloxy-2-méthyl-2-(1-naphthyl)-2-silapropan-1 ol 32

I.R. (film) (cm^{-1}): **3440** (F, $\nu_{\text{O}-\text{H}}$); 2960 (F); 2860 (m); **1730** (F, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$); 1590 (ff); 1510 (m); 1470 (m); 1380 (f); **1250** (f, $\nu_{\text{Si-C}}$); 1180 (f); 1150 (m); 1080 (f); 1020 (ff); 980 (f); 830 (f); **790** (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 770 (m). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 8,11–8,04 (m, **1H**); 7,95–7,82 (m, **2H**); 7,78–7,71 (m, **1H**); 7,57–7,39 (m, **3H**); 4,43–4,21 (système AB, $J = 14,3$ Hz, **2H**); 4,01–3,74 (système AB, $J = 14,5$ Hz, **2H**); 2,54 (sp, $J = 7,0$ Hz, **1H**); 1,62–1,49 (t_e , **1H**, OH); 1,11 (d, $J = 6,6$ Hz, **3H**); 1,06 (d, $J = 6,3$ Hz, **3H**); 0,57 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): -6,27 (Si- CH_3); 18,83 (Si- $\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$); 33,87 (Si- $\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$); 53,38 (Si- CH_2-OH); 55,64 (Si- $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$); 125,03; 125,53; 126,11; 127,55;

129,02; 130,60; 131,69; 133,17; 134,44; 136,82; 178,13 ($\text{C}=\text{O}$). **Masse:** M = **302**; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 287 (2,14, M⁺-15); 185 (12); 184 (27); **183** (100); 155 (10); 71 (42).

3-Isobutyryloxy-2-méthyl-2-silapropan-1-ol 31

I.R. (film) (cm^{-1}): 3450 (F, $\nu_{\text{O}-\text{H}}$); 3030 (ff); 3020 (ff); 2980 (F); 2910 (f); 2880 (ff); **1750** (FF, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$); 1470 (f); 1430 (m); 1380 (f); **1250** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 1180 (m); 1160 (F); 1115 (F); 1070 (ff); 1000 (f); 820 (F); **800** (F, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 780 (m); 730 (m); 700 (m). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 7,67–7,52 (m, **2H**); 7,50–7,33 (m, **3H**); 4,26–4,08 (système AB, J = 14,3 Hz, **2H**); 3,76–3,62 (système AB, J = 14,3 Hz, **2H**); 2,56 (m, **1H**); 2,03 (t_e , **1H**, OH); 1,14 (d, J = 6,9 Hz, **3H**); 1,13 (t_e , J = 7,1 Hz, **3H**); 0,40 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -7,7 (Si- CH_3); 19,0 (- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 34,0 (- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 52,9 ($\text{CH}_2\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{O}$); 55,2 (CH_2OH); 128,1; 130,0; 134,2; 178,2 ($\text{C}=\text{O}$). ^{29}Si (CDCl_3) (49,69 MHz) δ (ppm): -8,85. **Masse:** M = **252**. Ionisation chimique; m/e (int. rel.): 270 (15,31, M⁺+18); 253 (13,44, M⁺+1); 221 (25,31); 176 (13,75); **175** (100). Analyse élémentaire: Calculée en %: C, 61,87; H, 7,99. Trouvée en %: C, 60,87; H, 8,24.

1,3-Diisobutyryloxy-2-méthyl-2-octyl-2-silapropane 35

I.R. (film) (cm^{-1}): 2960 (F); 2920 (FF); 2880 (F); 2860 (F); **1730** (FF, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$); 1470 (F); 1410 (ff); 1360 (m); 1350 (m); 1280 (m); **1250** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 1180 (F); 1150 (FF); 1100 (ff); 1090 (ff); 1070 (m); 900 (ff); 860 (f); **810** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 750 (f). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (200 MHz) δ (ppm): 3,87 (s, **4H**); 2,57 (hp, J = 7,0 Hz, **2H**); 1,44–1,11 (m, dont à 1,18, d, J = 7,0 Hz, **24H**); 0,89 (t_e , J = 6,5 Hz, **3H**); 0,68 (t_e , J = 7,6 Hz, **2H**); 0,13 (s, **3H**). **Masse:** M = **358**; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 343 (5, M⁺-15); 258 (20); **257** (100, M⁺-101); 246 (12); 245 (73); 145 (38); 77 (14); 75 (41); 71 (13); 61 (20); 43 (86); 41 (16).

1,3-Diisobutyryloxy-2-méthyl-2-phényl-2-silapropane 37

I.R. (film) (cm^{-1}): 2980 (F); 2920 (F); **1730** (FF, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$); 1470 (m); 1430 (m); 1380 (m); 1350 (f); **1260** (f, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 1180 (m); 1150 (F); 1120 (m); 1070 (f); 870 (ff); **810** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 730 (ff); 700 (f). **R.M.N.**: ^1H (CDCl_3) (200 MHz) δ (ppm): 7,59–7,52 (m, **2H**); 7,42–7,33 (m, **3H**); 4,09 (s, **4H**); 2,56 (hp, J = 7,1 Hz, **2H**); 1,14 (d, J = 7,1 Hz, **6H**); 1,13 (d, J = 7,1 Hz

6H; 0,45 (s, **3H**). **Masse:** M = 322. Ionisation chimique; m/e (int. rel.): 340 (20,87, M⁺+18 (NH₄⁺)); 246 (17,36); **245** (100); 221 (46,09).

3-Butanoyloxy-2-méthyl-2-phényl-2-silapropane-1-ol 39

I.R. (film) (cm⁻¹): **3450** (F, ν_{OH}); 3040 (ff); 3020 (ff); 2960 (m); 2880 (f); 1730 (F, ν_{C=O}); 1430 (m); 1370 (f); 1315 (f); **1260** (f, ν_{Si-C}); 1180 (m); 1115 (m); 1000 (f); **810** (m, ν_{Si-C}); 730 (m); 700 (m). **R.M.N.**: ¹**H** (CDCl₃) (250 MHz) δ (ppm): 7,66–7,53 (m, **2H**); 7,53–7,36 (m, **3H**); 4,24–4,08 (système AB, J = 14,6 Hz, **2H**); 3,68 (t, J = 4,8 Hz, **2H**); 2,30 (t, J = 7,4 Hz, **2H**); 1,64 (hp, J = 7,4 Hz, **2H**); 1,54 (s_e, **1H**, OH); 0,94 (t, J = 7,4 Hz, **3H**); 0,42 (s, **3H**). ¹³**C** (CDCl₃) (62,9 MHz) δ (ppm): -7,75 (Si-CH₃); 13,66 (O=C-CH₂-CH₂-CH₃); 18,53 (O=C-CH₂-CH₂-CH₃); 36,10 (O=C-CH₂-CH₂-CH₃); 52,28 (Si-CH₂-O); 55,16 (Si-CH₂-O-C=O); 128,13; 130,03; 133,29; 134,17; 174,78 (C=O). **Masse:** M = 252; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 223 (7,61, M⁺-29); 228 (18); **221** (100); 175 (12); 152 (13); 151 (78); 133 (27); 123 (32); 91 (31,52); 71 (142); 45 (16); 43 (43); 41 (11).

3-Heptanoyloxy-2-méthyl-2-phényl-2-silapropan-1-ol 40

I.R. (film) (cm⁻¹): **3440** (F, ν_{OH}); 3070 (f); 3050 (f); 2960 (FF); 2940 (FF); 2860 (F); **1750** (FF, ν_{C=O}); 1590 (ff); 1430 (F); 1380 (m); **1240** (m, ν_{Si-C}); 1170 (F); 1120 (F); 1110 (m); 880 (F); **800** (f, ν_{Si-C}). **R.M.N.**: ¹**H** (CDCl₃) (250 MHz) δ (ppm): 7,63–7,54 (m, **2H**); 7,46–7,34 (m, **3H**); 4,21–4,08 (système AB, J = 14,6 Hz, **2H**); 3,77–3,63 (système AB, J = 14,6, **2H**); 2,31 (t, J = 7,5 Hz, **2H**); 1,77–1,52 (m, **2H**); 1,42–1,19 (m, **7H**) dont (**1H**, OH), 0,88 (t_e, J = 6,5 Hz, **3H**); 0,42 (s, **3H**). ¹³**C** (CDCl₃) (62,9 MHz) δ (ppm): -7,74 (Si-CH₃); 13,99; 22,43; 25,02; 28,79; 31,39; 34,21; 52,93 (Si-CH₂-OH); 55,16 (Si-CH₂-O-C=O); 128,11; 130,01; 133,0; 134,17; 174,96 (C=O). **Masse:** M = 294; m/e (int. rel.): 279 (3,15, M⁺-15); 265 (11); 264 (46); **263** (100, M⁺-31); 151 (54); 133 (14); 123 (22); 105 (12); 91 (24); 43 (35).

3-Décanoxy-2-méthyl-2-phényl-2-sialpropan-1-ol 41

I.R. (film) (cm⁻¹): **3440** (F, ν_{OH}); 3070 (f); 3050 (ff); 2960 (F); 2930 (FF); 2860 (F); **1740** (FF, ν_{C=O}); 1590 (ff); 1470 (m); 1430 (F); 1380 (m); 1255 (F, ν_{Si-C}); 1140 (F); 1130 (F); 1000 (m); 830 (m, ν_{Si-C}); 730 (m); 700 (m). **R.M.N.**: ¹**H** (CDCl₃) (250 MHz) δ (ppm): 7,62–7,53 (m, **2H**); 7,45–7,34

(m, **3H**); 4,21–4,08 (système AB, J = 14,5 Hz, **2H**); 3,77–3,62 (système AB, J = 14,5 Hz, **2H**); 2,31 (t, J = 7,5 Hz, **2H**); 1,90–1,70 (m, **1H**, OH); 1,68–1,51 (m, **2H**); 1,39–1,13 (m, **12H**), 0,89 (t_e, J = 6,6 Hz, **3H**); 0,41 (s, **3H**). ¹³C (CDCl₃) (62,9 MHz) δ (ppm): -7,78 (Si-CH₃); 14,06; 25,02; 29,08; 29,20; 29,35; 31,80; 34,19; 52,80 (Si-CH₂-OH); 55,09 (Si-CH₂-O-C=O); 128,04; 129,94; 133,26; 134,12; 174,94 (**C=O**). Masse: M = **336**; m/e (int. rel.): M⁺ absent: 321 (2,5, M⁺⁻¹⁵); 306 (31); **305** (100, M⁺⁻³¹); 151 (23); 123 (10); 91 (19); 43 (15); 41 (12).

3-Butyryloxy-2-méthyl-2-octyl-2-silapropane-1-ol 42

I.R. (film) (cm⁻¹): **3420** (F, ν_{O-H}); 2960 (FF); 2920 (FF); 2860 (FF); **1730** (FF, ν_{C=O}); 1460 (m); 1420 (m); 1380 (m); 1370 (m); 1310 (m); 1290 (m); **1250** (F, ν_{Si-C}); 1160 (F); 1090 (m); 1030 (ff); 1000 (m); 900 (ff); **810** (F, ν_{Si-C}); 730 (f). R.M.N.: ¹H (CDCl₃) (250 MHz) δ (ppm): 3,93 (s, **2H**); 3,46 (s, **2H**); 2,31 (t, J = 7,6 Hz, **2H**); 2,00–1,76 (m, **1H**, OH); 1,66 (hp, J = 7,5 Hz, **2H**); 1,44–1,13 (m, **12H**); 1,01–0,79 (m, **6H**) dont à 0,96 (t, J = 7,4 Hz, **3H**) et à 0,86 (t_e, J = 6,7 Hz, **3H**); 0,66 (t_e, J = 7,5 Hz, **2H**); 0,08 (s, **3H**). ¹³C (CDCl₃) (62,9 MHz) δ (ppm): -8,05 (Si-CH₃); 10,89; 13,69; 14,08; 18,59; 22,64; 23,37; 29,16; 31,88; 33,50; 36,16; 52,96 (Si-CH₂-OH); 55,35 (Si-(CH₂)-C=O); 174,78 (**C=O**). Masse: M = **288**; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 259 (1,74, M⁺⁻²⁹); 257 (32,17, M⁺⁻³¹); 175 (27,39, M⁺⁻¹¹³); 145 (35,22); 77 (28,70); 75 (100); 74 (14,35); 59 (10,87); 43 (41,74).

2-(Phénylpropionyloxy)-2-méthyl-2-siladécan-1-ol 43

I.R. (film) (cm⁻¹): **3440** (m, ν_{O-H}); 2960 (m); 2920 (F); 2880 (m); **1730** (F, ν_{C=O}); 1600 (ff); 1490 (ff); 1450 (f); 1370 (ff); 1330 (ff); **1250** (f, ν_{Si-C}); 1200 (f); 1160 (m); 1070 (f); 1000 (f); **810** (m, ν_{Si-C}); 690 (m). R.M.N.: ¹H (CDCl₃) (200 MHz) δ (ppm): 7,42–7,18 (m, **5H**); 4,00 (d, J = 13,6 Hz) et 3,85 (d, J = 13,6 Hz) (Système AB du majoritaire ~ **1,6 H**); 3,97 (d, J = 13,6 Hz) et 3,81 (d, J = 13,6 Hz) (Système AB du minoritaire ~ **0,4 H**); 3,75 (q, J = 7,0 Hz, **1H**); 3,30 (s_e, 2H); 1,51 (d, J = 7,3 Hz, **3H**); 1,38–1,09 (m, **12H**); 1,39 (t_e, J = 12,0 Hz, **3H**); 0,39–0,61 (m, **2H**); -0,02 (s, **2,37 H**); -0,05 (s, **0,63 H**). Masse: M = **350**; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 321 (12, M⁺⁻¹⁹); 320 (35); **319** (100, M⁺⁻³¹); 238 (15); 237 (44); 208 (15); 207 (56); 106 (35); 105 (97); 104 (18); 103 (18); 99 (12); 78 (15); 77 (32); 76 (26); 75 (88); 61 (35); 59 (12); 45 (12); 43 (15); 41 (12).

References

- [1] A. Djerourou et L. Blanco, *Tétrahédron Lett.*, **32**, 6325 (1991).
- [2] A. Djerourou ,N. Aouf et L. Blanco, *Phosph., Sulf., and Silicon*, **88**, 207, (1994). A.Djerourou et L. Blanco, *J. Org.Met. Chem.*, **485**, 63, (1995).
- [3] J.L. Speier et B.F. Daubert, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1400 (1948).
- [4] P.J. Lennon, D.P. Marck et Q.E. Thompson, *Organometallics*, **8**, 1121 (1989).
- [5] H. Gilman et R.N. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1676 (1946). A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R.P.J. Corriu et C. Reye, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 473 (1986).
- [6] J. Barry, G. Bram, G. Decodts, A. Loupy, P. Pigeon et J. Sansoulet, *Tetrahedron* **39**, 2673 (1983).
- [7] a) J. Muller, F. Schmork. A. Klöpsch et K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, **108**, 664 (1975). b) A. Klöpsch et K. Dehnicke, *ibid*, **108**, 420 (1975). A. Mc Killip et M.E. Ford, *Tetrahedron*, **30**, 2467 (1974). J.E. Shaw et D.C. Kunerth, *J. Org. Chem.*, **39**, 1968 (1974). R. Tacke, H. Lange et A. Bentlage, *Chem. Ber.*, **115**, 3673 (1982).
- [8] J. Powell, N. James et S.J. Smith, *Synthesis*, 338 (1986). C.G. Rabiller, K. Königsberger, K. Faber et H. Griengl, *Tetrahedron Letter*, **46**, 4240, (1990).
- [9] M. Goldberg, D. Thomas et M.-D. Legov, *Eur J. Biochim.*, **190**, 603 (1990).
- [10] Y.F. Wang, J.L. Lalonde, M. Monnogian, D.E. Bergbreiter et C.H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7200 (1988). K.R. Natagaran, *J. Chem. Educ.*, **68**, 13 (1991) et références citées. P.A. Fitzpatrick et A.M. Klibanov, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3166 (1991). A. Zaks et A.M. Klibanov, *J. Biol. Chem.*, **263**, 8017 (1988). H. Kitaguchi, I. Itoh et M. Ono, *Chem. Lett.*, 1203 (1990). B. H. J. Bielski et S. Fried, *Biochim. Biophys. Acta*, **89**, 14, (1964).
- [11] A. Ghogare et G.S. Kumar, *J Chem Soc Chem. Commun.*, 1533 (1989).
- [12] LCV fonctionne jusqu'à 40°C sans être altérée.
- [13] Nous avons pas pu continuer à abaisser la température en dessous de -20°C pour des raisons d'ordre matériels.
- [14] Pour confirmer que le taux de conversion du siladiol n'agit pas sur l'excès énantiomérique du monoester lors de la transestérification catalysée par la lipase de *Candida cylindracea*, on a d'une part effectué la transesterification en présence de LCC de l'isobutyrate de méthyle avec du 1-isobutyryloxy-2-méthyl-2-phényl-2-silapropane-3-ol **31** optiquement actif (ee = 70%) (le monoester **31** avait été préparé par transestérification catalysée par LCC de l'isobutyrate de méthyle avec le phénylsiladiol **18**), on a isolé le monoester n'ayant pas réagi (~ 40%) avec le même excès énantiomérique de 70%. D'autre part, on a effectué l'hydrolyse à pH 7,2 du 1,3-bis(isobutyryloxy)-2-méthyl-2-phényl-2-silapropane **37** en présence de lipase de *Candida cylindracea*. Le monoester **31** isolé après addition de 0,5 équivalent de soude, était racémique. L'ensemble de ces résultats suggère que seule la transformation du siladiol en monoester en présence de LCC est énantiosélective. Il n'y aurait aucun dédoublement des monoesters lors de la seconde étape de transesterification qui conduit au diester.