



RÉSUMÉ :

Le succès d'un catalyseur asymétrique n'est possible que si son ligand chiral est judicieusement conçu. La combinaison d'un carbène *N*-hétérocyclique avec un cycle oxazoline s'avère particulièrement prometteuse. Une nouvelle famille de sels d'imidazolium, où ces deux hétérocycles sont liés par un pont (diméthyl)méthylène a été générée. Les précurseurs imidazoliums sont obtenus par réaction d'un dérivé bromé avec un imidazole portant un cycle oxazoline. Sept différents précurseurs de carbènes ont pu être générés (rendements compris entre 60 et 90%), et les carbènes libres 1-(1-méthyl-1-((4*S*)-*iso*-propyl- et *tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)éthyl)-3-(di(α -naphtyl)méthyl) imidazole-2-ylidène ont pu être isolés.

La réaction d'un sel d'imidazolium avec le catalyseur de Karstedt en présence de KO^tBu génère un complexe monodentate de platine(0), qui peut être oxydé par CsBr₃ pour former un complexe bidentate de platine(II). Les complexes neutres de rhodium(I) sont quant à eux obtenus par déprotonation du sel d'imidazolium puis réaction avec [Rh(nbd)Cl]₂, et peuvent être convertis en leurs analogues cationiques par abstraction de bromure. La présence de groupements méthyles sur le pont (diméthyl)méthylène apporte une plus grande stabilité au complexe par rapport à l'air et renforce le pouvoir chélatant du ligand. De plus, pour la famille de ligands précédemment développée au sein du groupe où les deux hétérocycles sont directement liés, les limites de sa capacité à chélater un centre métallique ont été illustrées par la synthèse des complexes de cuivre(I), qui cristallisent sous la forme de dimère et d'oligomère de coordination.

Les analogues cationiques des complexes de rhodium ont été testés comme catalyseurs de la réaction d'hydrosilylation asymétrique des cétones. Les observations expérimentales ne pouvant pas être expliquées par le mécanisme communément accepté pour cette catalyse, une étude théorique fut menée par le biais de calculs DFT. Trois voies mécanistiques ont pu être établies : elles diffèrent par le mode d'insertion de la cétone, soit dans la liaison Rh-Si (mécanisme d'Ojima), soit dans la liaison Si-H (mécanisme de Chan) ou *via* la formation d'un intermédiaire silylène (nouveau mécanisme proposé). Ce dernier est énergétiquement favorisé par rapport aux mécanismes postulés jusqu'à maintenant (55 kJ.mol⁻¹ pour le mécanisme d'Ojima, 120 kJ.mol⁻¹ pour le mécanisme de Chan). De plus, n'étant accessible que lorsqu'un dihydrosilane est utilisé, ce nouveau mécanisme rend compte de l'accélération de la vitesse de réaction lorsqu'un silane secondaire est utilisé à la place d'un silane tertiaire. Enfin, seul ce mécanisme offre une interprétation possible de l'effet isotopique cinétique inverse observé.