

Constantes de vitesse

Table 1 – Constantes de vitesse pour la première étape du cycle catalytique lors de la réduction par SiH_4 .

	H_2CO	MeHCO ax	MeHCO eq	Me_2CO	$(\text{R}) \text{PhMeCO}$	$(\text{S}) \text{PhMeCO}$
BiEt-H	$1,36.10^5$	$7,42.10^1$	$1,08.10^2$	$3,67.10^{-2}$	$4,49.10^{-2}$	$3,05.10^{-2}$
BiEt-Me	$6,81.10^6$	$1,55.10^3$	$1,31.10^3$	1,64	4,36	$4,39.10^{-1}$
BiEt-Ph	$3,44.10^7$	$9,75.10^3$	$9,92.10^3$	2,11	$2,02.10^{-1}$	$3,83.10^{-1}$
BiPh-H	$5,60.10^5$	$7,89.10^2$	$2,42.10^2$	$2,83.10^{-1}$	$1,49.10^{-1}$	$1,76.10^{-1}$
BiPh-Me	$1,02.10^7$	$4,27.10^3$	$1,11.10^3$	1,09	$3,35.10^{-1}$	1,17
BiPh-Ph	$6,50.10^8$	$1,48.10^5$	$8,90.10^4$	$2,70.10^1$	$4,17.10^{-1}$	2,11

Table 2 – Constantes de vitesse pour la seconde étape du cycle catalytique lors de la réduction par SiH_4 .

	H_2CO	MeHCO	Me_2CO	$(\text{R}) \text{PhMeCO}$	$(\text{S}) \text{PhMeCO}$
BiEt-H	$2,00.10^{10}$	$3,85.10^6$	$3,48.10^8$	$6,89.10^6$	$6,34.10^6$
BiEt-Me	$9,58.10^8$	$1,69.10^8$	$2,78.10^5$	$4,31.10^4$	$5,60.10^5$
BiEt-Ph	$1,84.10^7$	$7,05.10^6$	$6,36.10^5$	$2,52.10^1$	3,56
BiPh-H	$1,43.10^{10}$	$1,13.10^9$	$2,64.10^9$	$7,80.10^6$	$2,93.10^6$
BiPh-Me	$1,37.10^8$	$5,08.10^7$	$2,81.10^5$	$3,43.10^5$	$1,71.10^6$
BiPh-Ph	$1,00.10^7$	$8,26.10^5$	$2,21.10^5$	6,11	$1,41.10^4$

Table 3 – Constantes de vitesse pour la première étape du cycle catalytique lors de la réduction par SiH_4 et en présence d'un PH_3 supplémentaire.

	H_2CO	MeHCO ax	MeHCO eq	Me_2CO	(R) PhMeCO	(S) PhMeCO
BiEt-H	$1,86.10^6$	$1,11.10^3$	$7,89.10^2$	2,14	$4,50.10^{-3}$	$2,08.10^{-1}$
BiEt-Me	-	-	-	-	$1,16.10^1$	3,06
BiEt-Ph	-	-	-	-	$3,19.10^1$	$1,02.10^2$
BiPh-H	-	-	-	-	$1,05.10^{-2}$	$7,14.10^{-3}$
BiPh-Me	-	-	-	-	1,11	$4,55.10^1$
BiPh-Ph	-	-	-	-	5,52	$6,38.10^1$

Table 4 – Constantes de vitesse pour la seconde étape du cycle catalytique lors de la réduction par SiH_4 et en présence d'un PH_3 supplémentaire.

	H_2CO	MeHCO	Me_2CO	(R) PhMeCO	(S) PhMeCO
BiEt-H	$1,51.10^{11}$	$9,10.10^{10}$	$1,88.10^9$	$1,26.10^8$	$3,27.10^7$
BiEt-Me	-	-	-	$3,43.10^5$	$1,77.10^8$
BiEt-Ph	-	-	-	$4,47.10^1$	$6,27.10^1$
BiPh-H	-	-	-	$4,53.10^4$	$7,52.10^4$
BiPh-Me	-	-	-	$1,75.10^5$	$1,08.10^4$
BiPh-Ph	-	-	-	$5,05.10^3$	$1,55.10^3$

Table 5 – Constantes de vitesse pour la seconde étape du cycle catalytique lors de la réduction par HSiMe_3 et HSi(OMe)_3 .

HSiMe_3	H_2CO	Me_2CO	HSi(OMe)_3	H_2CO	Me_2CO
BiEt-H	$1,16.10^{-13}$	$1,21.10^{-15}$	BiEt-H	$1,91.10^{12}$	$2,26.10^{12}$
BiEt-Me	$4,97.10^{-14}$	$1,44.10^{-15}$	BiEt-Me	$8,19.10^{11}$	$7,26.10^9$
BiEt-Ph	$5,47.10^{-18}$	$1,68.10^{-18}$	BiEt-Ph	$1,88.10^9$	$1,33.10^6$