



HAL
open science

Complexes de baryum et autres métaux divalents du bloc principal pour la catalyse homogène de couplages déshydrogénants

Clément Bellini

► **To cite this version:**

Clément Bellini. Complexes de baryum et autres métaux divalents du bloc principal pour la catalyse homogène de couplages déshydrogénants. Matériaux. Université de Rennes, 2016. Français. NNT : 2016REN1S057 . tel-01439835

HAL Id: tel-01439835

<https://theses.hal.science/tel-01439835>

Submitted on 18 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Chimie

Ecole doctorale SDLM Rennes

Clément Bellini

Préparée à l'unité de recherche UMR 6226 CNRS
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Complexes de
baryum et autres
métaux divalents du
bloc principal pour la
catalyse de
couplages
déshydrogénants**

**Thèse soutenue à Rennes
le 23 Septembre 2016**

devant le jury composé de :

Vincent GANDON

Professeur, Université Paris-Sud 11 / *rapporteur*

Samuel DAGORNE

Directeur de recherche CNRS, Université de
Strasbourg / *rapporteur*

Sven TOBISCH

Researcher, University of St Andrews / *examineur*

Jean-Claude GUILLEMIN

Directeur de recherche CNRS, ENSCR /
examineur

Jean-François CARPENTIER

Professeur, Université Rennes 1 / *directeur de
thèse*

Yann SARAZIN

Chargé de recherche CNRS, Université Rennes 1 /
directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse a été financée par le ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et réalisée au sein de l'Equipe Organometallics : Materials & Catalysis (UMR 6226 du CNRS) de l'Université de Rennes 1, sous la direction de Jean-François Carpentier, Professeur à l'Université de Rennes 1, et de Yann Sarazin, chargé de recherche à l'Université de Rennes 1.

Je tiens à remercier en premier lieu mes encadrants de thèse, Jean-François et Yann, pour m'avoir donné la possibilité de rejoindre ce groupe. Je vous remercie de m'avoir transmis votre goût pour la recherche fondamentale, vos connaissances dans de nombreux domaines de la chimie et votre rigueur dans le travail. Je vous suis également reconnaissant pour la confiance et la liberté que vous m'avez accordées durant ces trois années de collaboration.

Je remercie d'autre part les Pr. Anca et Cristian Silvestru pour m'avoir accueilli chaleureusement dans leur groupe durant plus de deux mois à l'Université Babeş-Bolyai (Cluj-Napoca, Roumanie). Je remercie particulièrement le Dr. Alexandra Pop pour toute l'aide et l'amitié qu'elle m'a apporté durant ses séjours à Rennes et mon séjour à Cluj-Napoca. Merci également à Razvan, Ana, Roxana, Raluca, Cristina, Atena, Ahmad et Eleonora pour m'avoir permis de passer un séjour des plus agréables en Roumanie.

Je suis profondément reconnaissant au Pr. Vincent Gandon et au Dr. Samuel Dagorne, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie de même les Dr. Sven Tobisch et Jean-Claude Guillemin d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse en la qualité d'examineurs.

J'aimerais tout particulièrement remercier le Dr. Sven Tobisch (*University of St. Andrews*, Royaume-Uni) qui a effectué tous les calculs DFT présentés dans ce manuscrit. Cette aide précieuse menée au travers d'une collaboration entre nos deux équipes m'a permis de comprendre avec un œil nouveau les mécanismes opératoires impliqués dans ce travail de recherche et de m'ouvrir à d'autres thématiques.

Les résultats obtenus durant cette thèse n'auraient été rien sans l'aide de Clément Orione (CRMPO) pour l'analyse RMN, de Muriel Escadeillas (CRMPO) et Stephen Boyer (*London Metropolitan University*, Royaume-Uni) pour l'analyse élémentaire, de Philippe Jehan et Fabian Lambert (CRMPO) pour l'analyse par spectrométrie de masse. Je remercie également Thierry Roisnel et Vincent Dorcet du service de radiocristallographie de l'Université de Rennes 1.

J'ai eu la chance de rencontrer de nombreux stagiaires, thésards, post-docs ou étudiants de passage au sein de notre laboratoire durant ces trois années. J'aimerais commencer par remercier Sorin Rosca pour m'avoir transmis toutes ses connaissances avec patience et pédagogie sur un sujet aussi compliqué que la chimie organométallique des alcalino-terreux. Merci également aux anciens : Nicolas, Cédric, Gabriel, Lingfang, Abdou et Gilles pour m'avoir guidé et intégré durant mes débuts au sein de notre équipe. Vous m'avez tous été d'une aide précieuse. Merci à mes collègues et amis Élise, Ghislaine, Xiaolu, Fabien, Éva, Lucas, Nuria, Mickaël, Harmen, Lars, Romain, Cyril, et à ceux que j'ai oubliés, pour m'avoir cotoyé durant un, deux ou même trois ans pour certains. Merci pour votre bonne humeur au travail, votre aide et tous les bons moments que l'on a pu passer ensemble. J'aimerais apporter un remerciement tout particulier à Élise sans qui ces trois années de thèse auraient paru bien plus longues.

Je voudrai remercier de la même manière les membres du « labo d'à côté » : Julien, Lucie, Stéphane, Gilles, Muriel, Carlos et Claus pour toutes les discussions intéressantes partagées durant les pauses déjeuner et nos sorties du jeudi soir. Merci à mes amis des étages supérieurs, Victoria, Hervé et Anabella, pour tous les bons moments passés ensemble.

Merci à mes amis pour tous les souvenirs, indispensables, créés en dehors du laboratoire et pour leur soutien.

J'ai une pensée particulière à tous les membres de ma famille, notamment à mes parents, pour avoir partagé avec moi ces moments difficiles dans le contexte particulier de mon début de thèse. Merci également à la famille de Mathilde pour m'avoir supporté et soutenu durant ces trois années de thèse.

Enfin, je voudrais finir en remerciant mon soutien le plus important pour ce projet de recherche, Mathilde. Merci de m'avoir encouragé à me lancer dans cette aventure, d'avoir supporté mes humeurs, mes inquiétudes, mes joies, mes déprimés, mes bons et mauvais résultats.

Table des matières

Liste des abréviations.....	7
-----------------------------	---

1 Chapitre 1 : Etude bibliographique..... 11

1.1 Introduction générale.....	11
1.2 Synthèse des complexes organométalliques de métaux alcalino-terreux	12
1.2.1 <i>Propriétés des métaux alcalino-terreux lourds (Ca, Sr, Ba)</i>	<i>12</i>
1.2.2 <i>Chimie organométallique des complexes de métaux alcalino-terreux</i>	<i>13</i>
1.3 Complexes organométalliques d'alcalino-terreux en catalyse homogène.....	14
1.3.1 <i>Application en catalyse de polymérisation</i>	<i>14</i>
1.3.2 <i>Utilisation des alcalino-terreux en catalyse d'hydroélémentation.....</i>	<i>16</i>
1.4 Développements et applications des réactions de couplages déshydrogénants	19
1.4.1 <i>Présentation des différents couplages déshydrogénants</i>	<i>19</i>
1.4.2 <i>Le cas spécial du couplage déshydrogénant N-H/H-Si</i>	<i>26</i>
1.5 Extension à la chimie organométallique des métaux du groupe 12 et 14.....	34
1.6 Résumé et présentation des travaux de thèse	36
1.7 Références	37

2 Chapitre 2 : Couplages déshydrogénants catalysés par des complexes organométalliques d'alcalino-terreux 45

2.1 Introduction	45
2.2 Optimisation du système catalytique pour les couplages N-H/H-Si.....	46
2.2.1 <i>Synthèse et structure des précatalyseurs</i>	<i>46</i>
2.2.2 <i>Étude de l'influence de la nature du précatalyseur sur l'activité catalytique.....</i>	<i>48</i>
2.3 Réactivité et sélectivité sur une large gamme de réactifs	51
2.3.1 <i>Réactivité des monoamines primaires et secondaires</i>	<i>51</i>
2.3.2 <i>Réactivité avec des diamines primaires et secondaires.....</i>	<i>53</i>
2.3.3 <i>Réactivité des mono(hydrosilane)s.....</i>	<i>55</i>
2.3.4 <i>Réactivité des di(hydrosilane)s.....</i>	<i>56</i>
2.3.5 <i>Champ d'application de la réaction : conclusions partielles.....</i>	<i>57</i>
2.4 Etude cinétique du couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec le triphénylsilane	58
2.4.1 <i>Détermination de la loi de vitesse de la réaction</i>	<i>58</i>
2.4.2 <i>Détermination des paramètres d'activation et interprétation</i>	<i>61</i>
2.4.3 <i>Détermination de l'effet isotopique cinétique.....</i>	<i>63</i>
2.4.4 <i>Étude des effets électroniques - équation de Hammett.....</i>	<i>65</i>
2.4.5 <i>Étude cinétique : conclusions partielles.....</i>	<i>67</i>
2.5 Étude mécanistique combinant théorie et expérience.....	67
2.5.1 <i>Synthèse de complexes modèles.....</i>	<i>67</i>
2.5.2 <i>Étude du mécanisme réactionnel par calcul DFT.....</i>	<i>71</i>
2.5.3 <i>Etude mécanistique : conclusions partielles.....</i>	<i>76</i>
2.6 Extension à l'étude des couplages déshydrogénants P-H/H-Si	76
2.6.1 <i>Résultats préliminaires lors du couplage déshydrogénant de la diphénylphosphine avec des hydrosilanes</i>	<i>76</i>
2.6.2 <i>Synthèse de complexes organométalliques de type « Ae-P ».....</i>	<i>78</i>

2.7	Résumés et perspectives.....	80
2.8	Partie expérimentale	82
2.9	Références	90

3 Chapitre 3 : Formation d'oligosilazanes par couplages déshydrogénants multi-étapes..... 95

3.1	Introduction	95
3.2	Formation d'oligosilazanes originaux	96
3.2.1	<i>Etude préliminaire : synthèse et analyse de cyclosilazanes</i>	96
3.2.2	<i>Synthèse d'oligocarbosilazanes linéaires via un procédé multi-étapes séquentiel</i>	99
3.2.3	<i>Contrôle de la structure des oligosilazanes linéaires.....</i>	103
3.2.4	<i>Formation d'oligosilazanes linéaires : conclusions partielles.....</i>	106
3.3	Cyclisation intramoléculaire de disilazanes linéaires	106
3.3.1	<i>Cyclisation intramoléculaire – une limitation dans la croissance de chaîne.....</i>	106
3.3.2	<i>Cinétique de la réaction de cyclisation vers la formation de S-42.....</i>	110
3.3.3	<i>Effets des substituants de la chaîne oligomérique sur la réaction de cyclisation</i>	114
3.3.4	<i>Cyclisation intramoléculaire : conclusions partielles.....</i>	116
3.4	Calculs DFT sur la cyclisation intramoléculaire	117
3.4.1	<i>Etapes préliminaires de la cyclisation intramoléculaire.....</i>	117
3.4.2	<i>Cycle catalytique de la cyclisation intramoléculaire</i>	118
3.4.3	<i>Calculs DFT : conclusions partielles</i>	120
3.5	Conclusions et perspectives	120
3.6	Partie expérimentale	122
3.7	Références	130

4 Chapitre 4 : Synthèse de polycarbosilazanes par couplage déshydrogénant N–H/H–Si catalysé au baryum 135

4.1	Introduction	135
4.2	Etude des comonomères diamines et dihydrosilanes	137
4.2.1	<i>Réactivité des α,ω-di(hydrosilane)s en présence de α,ω-diamines.....</i>	137
4.2.2	<i>Réactivité du diphénylsilane en présence de α,ω-diamines</i>	139
4.2.3	<i>Etude préliminaire sur la nature des comonomères : conclusions partielles.....</i>	144
4.3	Polycarbosilazanes formés par déshydropolymérisation du diphénylsilane avec la p-xylylènediamine	144
4.3.1	<i>Analyse spectroscopique des polycarbosilazanes cycliques.....</i>	145
4.3.2	<i>Spectrométrie de masse des polycarbosilazanes cycliques</i>	148
4.3.3	<i>Masse molaire déterminée par analyse spectroscopique RMN ^1H DOSY.....</i>	149
4.3.4	<i>Polycarbosilazanes cycliques : conclusions partielles.....</i>	151
4.4	Formation de polycarbosilazanes linéaires	152
4.4.1	<i>Théorie de Carothers et premiers résultats en déshydropolymérisation.....</i>	152
4.4.2	<i>Analyse des polycarbosilazanes linéaires avec excès de p-xylylènediamine.....</i>	154
4.4.3	<i>Analyse des polycarbosilazanes linéaires avec excès de diphénylsilane.....</i>	157
4.4.4	<i>Formation de polycarbosilazanes linéaires : conclusions partielles</i>	162
4.5	Conclusions et perspectives	163
4.6	Partie expérimentale	164
4.7	Références	169

5 Chapitre 5 : Synthèse organométallique de complexes de métaux divalents des groupes 2, 12 et 14 173

5.1	Introduction	173
5.2	Complexes de métaux alcalino-terreux larges	174
5.2.1	<i>Les hydrures d'alcalino-terreux lourds dans la bibliographie.....</i>	<i>174</i>
5.2.2	<i>Synthèse du protio-ligand phosphoniminoaniline {L_{NP}}H.....</i>	<i>175</i>
5.2.3	<i>Synthèse de complexes hétéroleptiques d'alcalino-terreux.....</i>	<i>176</i>
5.2.4	<i>Formation d'hydrures d'alcalino-terreux – une réaction challenge.....</i>	<i>179</i>
5.2.5	<i>Synthèse de complexes du groupe 2 : conclusions partielles</i>	<i>181</i>
5.3	Extension à la formation de complexes organométalliques de Pb(II)	181
5.3.1	<i>Développement de la chimie organométallique du plomb(II)</i>	<i>181</i>
5.3.2	<i>Synthèse et analyse de complexes alcoolates de plomb(II)</i>	<i>183</i>
5.3.3	<i>Synthèse et analyse de complexes halogénures de plomb(II).....</i>	<i>186</i>
5.3.4	<i>Synthèse et analyse de complexes alkyles de plomb(II).....</i>	<i>187</i>
5.3.5	<i>Synthèse de complexes de plomb(II) : conclusions partielles.....</i>	<i>189</i>
5.4	Complexes organométalliques des métaux du groupe 12.....	190
5.4.1	<i>De la nature singulière des ligands organochalcogénures</i>	<i>190</i>
5.4.2	<i>Complexes d'halogénures de zinc</i>	<i>192</i>
5.4.3	<i>Complexes de mercure.....</i>	<i>193</i>
5.5	Conclusions et perspectives	196
5.6	Partie expérimentale	198
5.7	Références	204

6 Conclusion générale et perspectives 209

7	Annexes.....	215
7.1	Annexe A : Spectres RMN ¹H	215
7.2	Annexe B : Spectres RMN ¹H DOSY et détermination Mn,DOSY	217
7.3	Annexe C : Etude cinétique cyclisation S-42	222
7.4	Annexe D : Structures à l'état solide	224

Liste des abréviations

Dmpe	1,2-bis(diméthylphosphino)éthane)
Dippe	1,2-bis(diisopropylphosphino)éthane)
Dipp	2,6-diisopropylphényle
Mes	2,4,6-triméthylphényle
Ac	Acétate
AL	Acide de Lewis
Adam	Adamenthyle
Ae	Alcalino-Terreux
ASAP	<i>Atmospheric Solids Analysis Probe</i>
Benzène-<i>d</i>₆	Benzène deutéré
Bn	Benzyle
Bu	Butyle
COSY	Spectroscopie par corrélation (<i>CORrelation SpectroscopY</i>)
pKa	Constante d'acidité
Conv.	Conversion
CDC	Couplage Déshydrogénant Croisé
Cy	Cyclohexyle
COD	Cyclooctadiène
COE	Cyclooctène
Cp	Cyclopentadiène
MALDI	Désorption-Ionisation Laser Assisté par Matrice (<i>Matrix-Assited Laser Desorption/Ionisation</i>)
Db	Dibenzylidèneacétone
BDI	β-Dicétiminate
DOSY	Spectroscopie par ordre de diffusion (<i>Diffusion Order SpectroscopY</i>)
DMSO	Diméthylsulfoxyde
KIE	Effet isotopique cinétique
Equiv	Equivalent
Et	Ethyle
FTIR	Infrarouge par transformée de Fourier
GPC	Chromatographie exclusion stérique (<i>Gel Permeation Chromatography</i>)
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation spectroscopy</i>
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation spectroscopy</i>
INEPT	<i>Intensive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer</i>
<i>i</i>Pr	Isopropyle
LLA	L-Lactide
M_w	Masse molaire moyenne en masse (<i>weight average molecular mass</i>)
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_{n,DOSY}	Masse molaire moyenne en nombre mesurée par DOSY
M_{n,RMN}	Masse molaire moyenne en nombre mesurée par RMN
M_{n,théo}	Masse molaire moyenne en nombre théorique
MTs	Métallothionéines
Me	Méthyle
Nu	Nucléophile

Cp*	Pentaméthylcyclopentadiène
Ph	Phényle
PCSz	Polycarbosilazane
PLLA	Poly-L-Lactide
PMMA	Polyméthylmétacrylate
ROP	Polymérisation par ouverture de cycle
PSz	Polysilazane
Précat.	Précatalyseur
ATR	Réflectance Total Atténuée
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
T^{re}	Température
TA	Température ambiante
RE	Terre-Rare
<i>t</i>Bu	<i>Tert</i> -butyle
THF	Tétrahydrofurane
THF-<i>d</i>₈	Tétrahydrofurane deutéré
TMSS	Tétrakis(triméthylsilyl)silane
Toluène-<i>d</i>₈	Toluène deutéré
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>Density Functional Theory</i>)
DCTB	Trans-2-[3-(4- <i>tert</i> -butylphényl)-2-méthyl-2-propényldiène]malonitrile
TOF	<i>Turn Over Frequency</i>
TON	<i>Turn Over Number</i>
UK	United-Kingdom

Chapitre 1

Étude bibliographique

1 Etude bibliographique

1.1 Introduction générale

Depuis une centaine d'années, la catalyse par les complexes organométalliques de métaux de transition jouit d'un succès considérable.^[1,2] Elle est aujourd'hui présente dans près de 75% des procédés industriels en chimie de synthèse. Cela participe grandement à la réduction des coûts de production, améliore l'impact environnemental des synthèses mises en jeu et permet l'accès à de grands intermédiaires comme de nouvelles molécules à haute valeur ajoutée. Cependant, nombre de métaux de transition sont peu abondants dans la croûte terrestre, ce qui rend leur prix très élevé. Il est donc nécessaire de rechercher de nouveaux catalyseurs à la fois efficaces et construits autour de métaux meilleur marché, et préférentiellement non-toxiques pour l'environnement.

Le développement de catalyseurs organométalliques à base d'alcalino-terreux peut répondre à une partie de ces problématiques. Bien que le radium soit radioactif et que le béryllium soit excessivement toxique sous forme de sels solubles, la plupart des sels de ces métaux (Mg, Ca, Sr et Ba) sont disponibles à bas coût, facilement disponibles (le calcium étant le 5^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre) et complètement biocompatibles dans le cas du magnésium et du calcium. Cela leur accorde un avantage par rapport aux métaux de référence en catalyse, tels que le rhodium ou le palladium, qui restent excessivement onéreux.

Toutefois, la chimie organométallique des métaux du groupe 2 a longtemps été dominée par les seuls travaux de Grignard.^[3,4] De fait – alors même que le calcium a été isolé dès 1808 par Sir Humphry Davy –^[5] le début du XX^e siècle n'a vu le développement que des complexes dits « organomagnésiens » par Grignard (prix Nobel de chimie en 1912). Au contraire, la chimie des métaux alcalino-terreux plus lourds (Ca, Sr, Ba) a été peu explorée, et souvent sans succès pour plusieurs raisons. Notamment, la liaison excessivement basique Ca–C est apparue comme instable à l'air, à l'humidité ainsi qu'à la chaleur. Depuis, l'oxophilie, l'électrophilie, la polarisabilité de ces métaux, couplées à une faible électronégativité, ont permis d'expliquer leur haute réactivité (**Figure 1.1**).

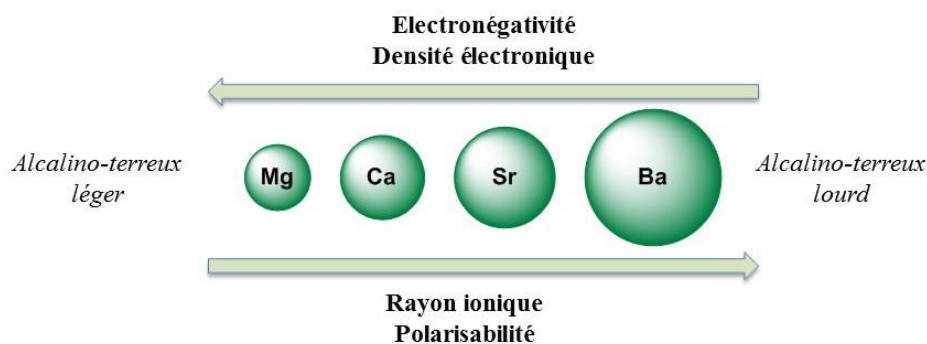


Figure 1-1 Différence de propriétés physiques entre les principaux métaux alcalino-terreux

Dans le cas des alcalino-terreux dit « lourds », i.e. présentant de hauts rayons ioniques effectifs ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,00 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,18 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,35 \text{ \AA}$ pour un nombre de coordination de 6)^[6], la liaison Ae–C n'est pas covalente mais essentiellement ionique. En 1956, la synthèse du complexe CaCp_2 a été décrite par Ziegler *et al.*^[7] Pourtant, les exemples de telles structures d'alcalino-terreux lourds demeurent extrêmement rares jusqu'à la fin du XXe siècle et les travaux de Hanusa.^[8] Durant tout ce temps, les complexes organométalliques d'alcalino-terreux sont restés dans l'ombre des complexes de Grignard. La « Belle au Bois Dormant » (selon l'expression d'une revue de Harder),^[9] ne se réveille réellement qu'à partir des années 2000 sous l'effet du développement préalable de la chimie organométallique des lanthanides divalents,^[10,11] qui présentent des propriétés très similaires aux alcalino-terreux lourds ($r_{\text{Yb}^{2+}} = 1,02 \text{ \AA}$, $r_{\text{Eu}^{2+}} = 1,17 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sm}^{2+}} = 1,22 \text{ \AA}$).^[6] Les stratégies mises au point pour stabiliser les rayons ioniques larges ainsi que le haut nombre de coordination des lanthanides (II) ont ainsi pu inspirer la chimie organométallique des alcalino-terreux.^[12-15]

Pour ces raisons, l'étude des complexes organométalliques d'alcalino-terreux larges ainsi que leur application en catalyse homogène ont connu un accroissement très significatif ces deux dernières décennies.^[9,16] Ils ont été largement utilisés en catalyse de polymérisation d'esters cycliques et, dans une moindre mesure, d'oléfines telles que le styrène, ou bien encore pour la catalyse d'hydroélémentation de fonctions insaturées. Dans la majorité des cas, leurs performances catalytiques placent ces catalyseurs parmi les plus actifs connus à ce jour.

1.2 Synthèse des complexes organométalliques de métaux alcalino-terreux

1.2.1 Propriétés des métaux alcalino-terreux lourds (Ca, Sr, Ba)

Les métaux alcalino-terreux sont souvent présentés comme extrêmement sensibles à l'air et à l'humidité, principalement en raison de leurs fortes oxophilie et électrophilie, ainsi que de leur faible électronégativité. Qui plus est, leur grand rayon ionique augmente significativement leurs besoins respectifs pour satisfaire leur sphère de coordination. Pour ces raisons, et du fait que la liaison Mg–C est beaucoup plus covalente que la liaison Ae–C formée avec les alcalino-terreux plus lourds, le développement de la chimie organométallique des métaux alcalino-terreux s'est longtemps limitée au magnésium, notamment aux complexes de Grignard.^[4]

Toutefois, il existe également des facteurs pouvant stabiliser ces liaisons ioniques Ae–E (E = N, C, O etc.). En effet, dans le cas où E est un azote substitué en position β par un dérivé silylé du type $\text{N}-(\text{SiR}_3)_2$, il y a délocalisation des électrons π de l'orbitale p de l'azote vers l'orbitale d vide du silicium (Schéma 1.1).^[17]

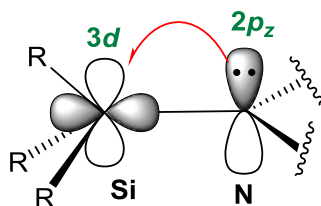


Schéma 1-1 Effet de résonance du ligand $\{\text{N}(\text{SiR}_3)_2\}^-$ dans les complexes d'Alcalino-terreux.^[17]

La liaison ionique Ae–N est stabilisée par effet de résonance. Le même constat peut être fait lorsque E = O, S ou P. De plus, lorsque E est un atome de carbone, il est connu que les carbanions peuvent être stabilisés par délocalisation de la charge négative grâce à un système π -conjugué (effet mésomère) et par effet d'hybridation.

Au-delà de ces limitations dans la chimie de coordination des alcalino-terreux, le caractère ionique des liaisons Ae–E (E = N, O, C) tend à conduire à la redistribution des ligands dans les complexes hétéroleptiques [$\{L_1\}Ae\{L_2\}$] pour former les complexes homoleptiques [$\{L_1\}Ae\{L_1\}$] et [$\{L_2\}Ae\{L_2\}$] correspondants (**Schéma 1.2**). Cet équilibre, appelé équilibre de Schlenk a été décrit dans la chimie des organomagnésiens,^[18–21] et a longtemps été un réel obstacle au développement de la chimie des alcalino-terreux larges.



Schéma 1-2 - Equilibre de Schlenk

1.2.2 Chimie organométallique des complexes de métaux alcalino-terreux

Pour pallier les problèmes évoqués précédemment, de nombreuses stratégies ont été mises en œuvre (**Figure 1.2**). L'utilisation de ligands auxiliaires encombrés permet par exemple de stabiliser cinétiquement les complexes hétéroleptiques par effet stérique. Les structures de type β -dicétimate (BDI = $\{N(2,6-iPr_2C_6H_3)C(Me)\}_2CH$),^[22–26] β -dicétiminophosphonate,^[27] acétylacétonate,^[28] iminoanilidure (L_N)^[24,29] ou encore bis-imidoacénaphène^[30,31] en sont de parfaites illustrations. L'encombrement stérique apporté par ces ligands permet également d'éviter la formation de polymères organométalliques ou agrégats polymétalliques, les complexes étant le plus souvent isolés sous la forme de monomères ou de dimères. En outre, cette méthode permet de stabiliser les liaisons Ae–E (E = N, C, P, O) normalement instables. Mieux encore, le groupe d'Harder est parvenu à stabiliser un premier hydrure de calcium [$\{BDI\}CaH$]₂.^[32] Toutefois, aucun exemple n'a été rapporté à ce jour concernant des complexes d'hydrures de strontium ou de baryum. Dans la plupart des cas, la partie nucléophile dite « réactive » du complexe est un groupement encombré de type $\{N(SiMe_3)_2\}^-$, $\{N(SiMe_2H)_2\}^-$ ou $\{CH(SiMe_3)_2\}^-$, présentant l'avantage d'améliorer la solubilité du complexe et d'être aisément remplacé par protonolyse lors de réactions catalytiques.

Par ailleurs, l'utilisation d'interactions électroniques peut être un bon complément aux ligands auxiliaires encombrés. Ces interactions se forment généralement entre un métal électrophile et un atome électro-donneur.^[13] Ainsi, les groupes de Cui,^[33] Roesky,^[18] Mazzeo^[34] et Okuda^[35] ont développé des ligands multidentates présentant de nombreux hétéroatomes électro-donneurs (N, O ou même P). Les ligands de nature aminoéther-phénolate ou alcoolate, possédant un bras étheré (**Figure 1.2**), sont également connus pour stabiliser des complexes d'alcalino-terreux par chélation des atomes d'oxygènes sur le centre métallique.^[29,36,37]

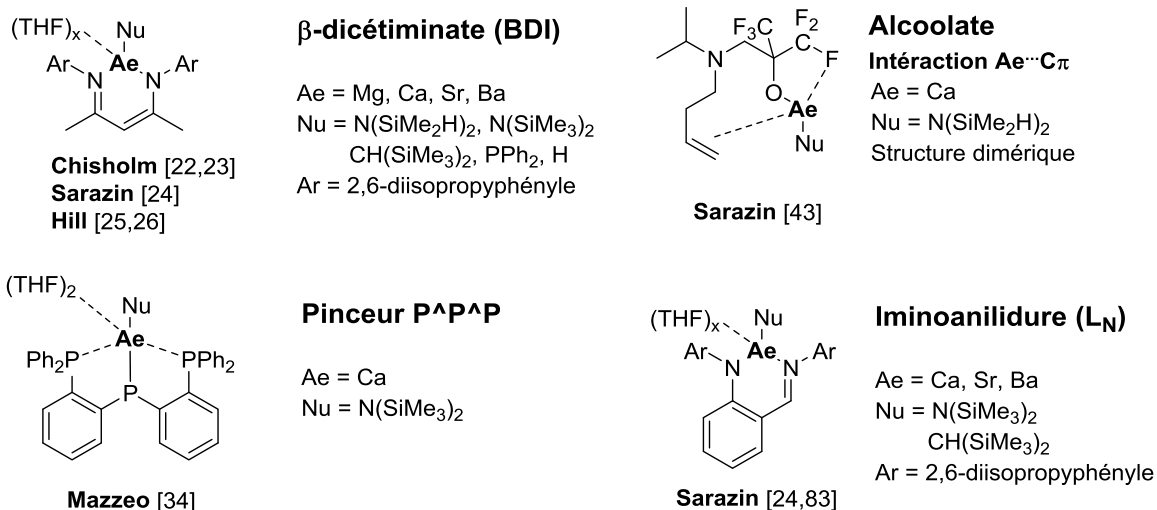


Figure 1-2 - Exemple de stabilisations de complexes organométalliques d'alcalino-terreux

Par ailleurs, de nombreuses interactions intramoléculaires secondaires sont très efficaces dans la stabilisation de complexes hétéroleptiques de ces métaux. L'utilisation du ligand [N(SiMe₂H)₂]⁻ permet par exemple la formation d'interaction(s) agostique(s) β -Si-H...Ae.^[29,36,38] Bien que ces interactions restent faibles en énergie (1-10 kcal.mol⁻¹ d'après une étude DFT), elles sont significatives au vu du caractère faiblement covalent et polaire des liaisons mises en jeu avec le centre métallique. D'autres stabilisations par interaction électronique secondaire sont connues, telles que les stabilisations Ae←F-C^[39-41] ou Ae...C π (**Figure 1.2**). Pour ces dernières, il est intéressant de noter la formation d'interactions Ae-oléfine,^[42,43] Ae-allyl,^[44] ou encore Ae-aryle^[45-47] malgré l'absence de rétro-donation $d-\pi^*$ dans les complexes des métaux alcalino-terreux, puisqu'ils sont caractérisés par une configuration électronique externe de type d^0 .

Ces complexes moléculaires récemment décrits ont été utilisés en tant que catalyseurs moléculaires, en particulier dans des réactions de polymérisation ou d'hydroélémentation. L'étude de l'utilisation des complexes organométalliques d'alcalino-terreux en catalyse homogène est détaillée dans les paragraphes suivants.

1.3 Complexes organométalliques d'alcalino-terreux en catalyse homogène

1.3.1 Application en catalyse de polymérisation

Dans le domaine de la polymérisation, de nombreux efforts ont été effectués ces dernières années concernant le développement de polyesters biodégradables capables de remplacer les matières plastiques issues de la pétrochimie. Par exemple, le polylactide est actuellement produit industriellement (150 kilotonnes/an par NatureWorks) par polymérisation par ouverture de cycle (*ROP*) du lactide, un monomère dérivé de la biomasse.^[48] Des résultats encourageants concernant la formation de ce polymère par le biais de catalyseurs organométalliques des ions des métaux oxophiles (Zn²⁺, RE³⁺...) ont été obtenus.^[49-54] L'utilisation de métaux non toxiques est notamment un paramètre important en vue d'une

application à grande échelle. Les métaux alcalino-terreux apparaissent, dans ce contexte, comme une alternative de choix pour la synthèse du polylactide et la ROP en générale.^[22,23,34–36,40,49,50,55–61] La polymérisation par ouverture de cycle des esters cycliques peut être envisagée de deux façons : la polymérisation vivante ou immortelle (**Schéma 1.3**).

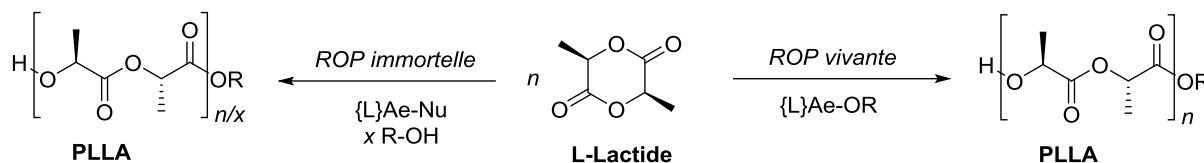


Schéma 1-3 - ROP du L-Lactide catalysée par des complexes d'alcalino-terreux

Dans le premier cas, le catalyseur joue le rôle d'initiateur de la réaction. Il y a alors formation d'une seule chaîne polymérique par atome métallique. L'addition d'un excès d'alcool par rapport au complexe métallique permet de synthétiser le polylactide par le biais d'une polymérisation dite « immortelle », selon l'expression d'Inoue.^[62,63] Désormais le nombre de chaînes polymériques en croissance devient supérieur à la quantité de catalyseur dans le milieu réactionnel. Cette méthode permet un meilleur contrôle de la croissance de chaîne par la quantité d'agent de transfert introduit initialement. Pour ces multiples raisons, la recherche s'est plutôt concentrée sur la ROP immortelle ; plusieurs exemples de catalyseurs sont donnés en **Figure 1.3**.

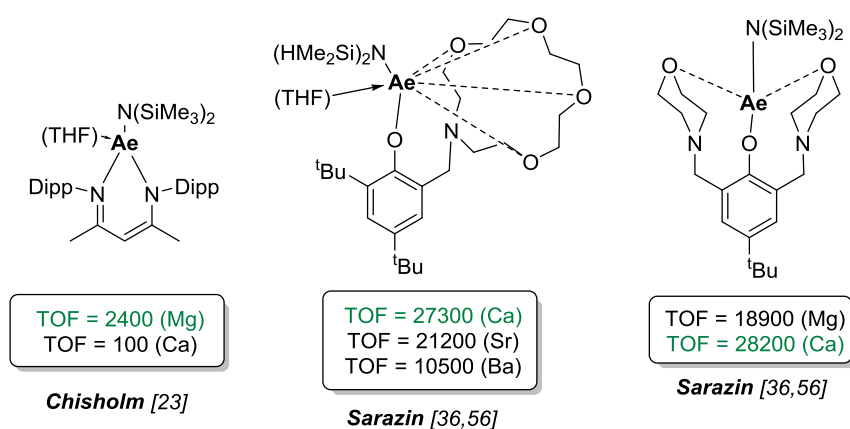


Figure 1-3 – Pré-catalyseurs Ae pour la ROP immortelle du L-Lactide (TOFs donnés en $\text{mol}_{\text{LLA}} \cdot \text{mol}_{\text{Ae}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

Ce procédé peut être étendu à d'autres monomères cycliques tels que l' ϵ -caprolactone,^[34,64,65] le carbonate de triméthylène^[57] ou la β -butyrolactone.^[66] En outre, les complexes organométalliques d'alcalino-terreux sont également catalytiquement actifs dans d'autres procédés de polymérisation, notamment pour la polymérisation d'oléfinés activés telles que le styrène et le 1,4-butadiène.^[44,46,67–69]

1.3.2 Utilisation des alcalino-terreux en catalyse d'hydroélémentation

Les réactions d'hydroélémentation sont des procédés de synthèse de liaisons C–E, où E est un hétéroatome de type N, P, B ou Si (**Schéma 1.4**). Compte tenu de la parfaite économie atomique obtenue, la catalyse autour de ces réactions d'hydroélémentation a récemment attiré une forte attention.^[70–72] De nombreuses alternatives aux catalyseurs à base de métaux de transition de droite ont été développées pour des réactions d'hydroamination,^[73–75] d'hydrophosphination,^[76–78] ou encore d'hydrosilylation^[79,80] d'oléfines.

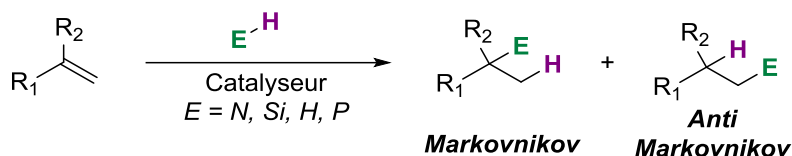


Schéma 1-4 – Chimiosélectivité lors des réactions d'hydroélémentation intermoléculaires d'oléfines

Les catalyseurs à base de métaux alcalino-terreux se sont avérés être, dans ce contexte, d'excellents catalyseurs pour ces réactions d'hydroélémentation d'oléfines. A l'instar des lanthanides, ils permettent dans le cas des réactions intermoléculaires de former sélectivement le produit dit « anti-Markovnikov » (**Schéma 1.4**) et d'être souvent plus efficaces que les catalyseurs de métaux de transition traditionnels, notamment dans le cas des réactions d'hydrophosphination.

1.3.2.1 Hydroamination d'oléfines intra- et intermoléculaire

Dans le cas de l'hydroamination intermoléculaire, si l'activité des catalyseurs à base d'alcalino-terreux reste assez faible, elle n'en demeure pas moins parmi les plus élevées à ce jour.^[24,81–83] Les performances catalytiques sont généralement dépendantes de la taille du métal selon l'observation empirique : Mg << Ca < Sr < Ba. Le complexe hétéroleptique [$\{\text{L}_N\}\text{Ba}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\} \cdot (\text{THF})_2$] (où L_N est le ligand iminoanilidure présenté dans la Figure 1-2) est le catalyseur le plus actif pour l'hydroamination du styrène par la pyrrolidine (TOF = 800 mol_{Substrat}.mol_{Ba}⁻¹.h⁻¹) (**Schéma 1.5**).^[83]

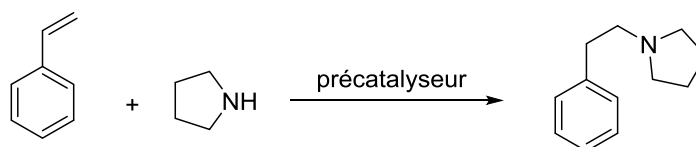


Schéma 1-5 – Hydroamination du styrène par la pyrrolidine catalysée par les complexes d'alcalino-terreux

Le second type d'hydroamination catalysée par des complexes d'alcalino-terreux concerne les réactions de cyclisation intramoléculaire d'aminoalcènes. Désormais, les activités catalytiques sont bien meilleures, en partie du fait que cette réaction est plus entropiquement favorable et ne met en jeu qu'un seul substrat au lieu de deux. Pour cette raison, on connaît à ce jour un plus grand nombre de catalyseurs à base d'alcalino-terreux pour la cyclohydroamination d'aminoalcènes (**Figure 1.4**).^[25,29–31,81,83–91]

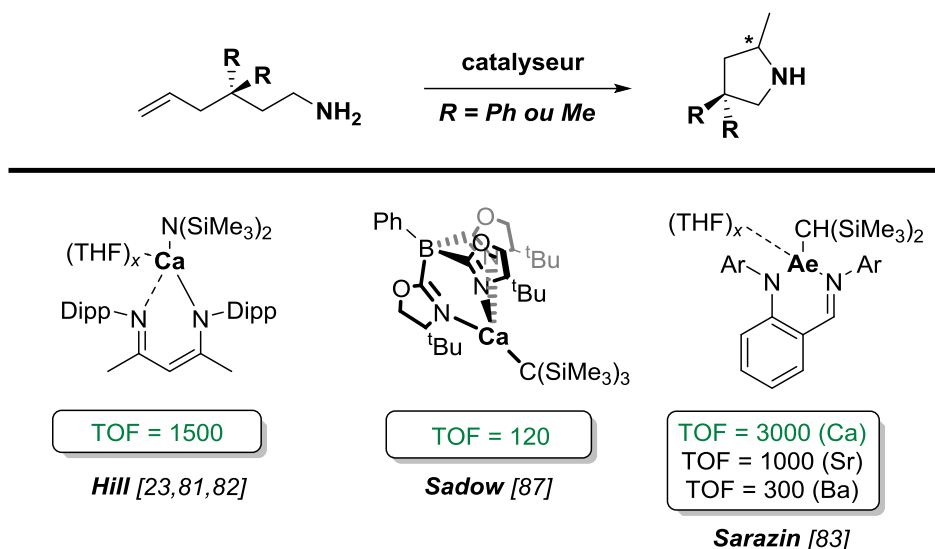


Figure 1-4 - Précatalyseurs d'alcalino-terreux pour la cyclohydroamination (TOFs en $\text{mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Ac}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

Au vu de ces nombreuses études, la cyclisation semble suivre les règles de fermeture de cycle de Baldwin avec la formation sélective du cycle à 5 ou 6 centres selon la nature du substrat.^[92] De plus, l'activité catalytique est dépendante de la structure de l'aminoalcène, du fait de l'effet Thorpe-Ingold.^[93] Enfin, et contrairement à l'hydroamination intermoléculaire, l'activité catalytique est inversement proportionnelle à la taille du métal, suivant l'observation : $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$.^[83]

1.3.2.2 Hydrophosphination, hydrosilylation et hydrogénation d'oléfines

Du fait de la capacité des phosphines à être d'excellents ligands, et donc de mauvais substrats, la catalyse d'hydrophosphination d'oléfine apparaît communément comme assez difficile avec les métaux de transition usuels, tels le rhodium, le palladium ou l'iridium.^[94-96] Les complexes de métaux alcalino-terreux apparaissent depuis ces dernières années comme des catalyseurs efficaces de réaction d'hydrophosphination (**Figure 1.5**).^[26,33,37,83]

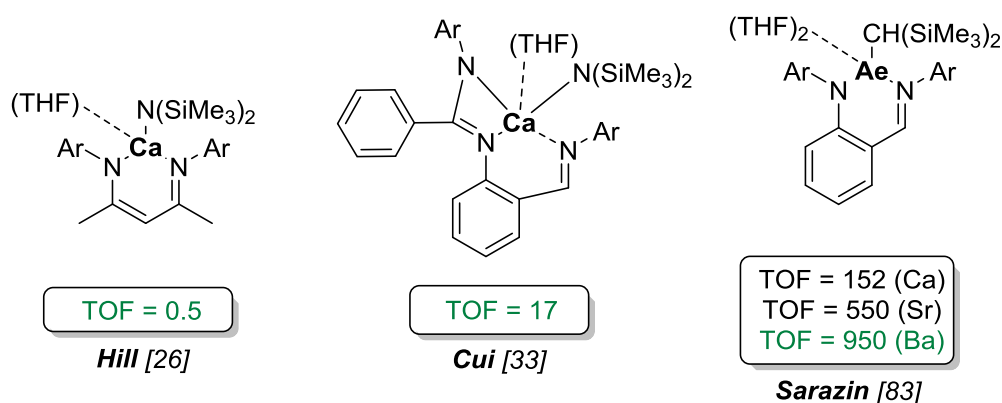


Figure 1-5 - Précatalyseurs d'Ac pour l'hydrophosphination du styrène (TOFs en $\text{mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Ac}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

Une fois encore, les réactions intermoléculaires sont régiosélectives vers la formation du produit anti-Markovnikov. En utilisant les complexes hétérooptiques $[\{L_N\}Ae\{CH(SiMe_3)_2\} \cdot (THF)_x]$, notre groupe a montré que l'activité catalytique croît avec la taille du métal ($Ae = Ca$, $TOF = 152 \text{ mol}_{\text{Substrat.}} \cdot \text{mol}_{Ae}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; $Ae = Ba$, $TOF = 950 \text{ mol}_{\text{Substrat.}} \cdot \text{mol}_{Ae}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).^[24]

L'hydrosilylation et l'hydrogénation d'oléfines sont également de bons exemples d'hydrofonctionalisation de liaison C=C catalysée par des complexes de métaux alcalino-terreux.^[32,97-100] Contrairement aux résultats précédents, la réaction d'hydrosilylation n'est pas régiosélective. Pour expliquer ce phénomène, Harder a proposé l'existence de deux mécanismes compétitifs issus de deux espèces catalytiquement actives distinctes. Un complexe hydrure de type « $\{L\}Ae-H$ » est capable de former sélectivement le produit Markovnikov tandis que le complexe de type silylure « $\{L\}Ae-Si$ » forme le second isomère de façon sélective.

1.3.2.3 Hydroélémentations d'autres types de fonctions insaturées

De nombreuses extensions aux réactions d'hydroélémentation d'oléfine ont été développées ces dernières années en utilisant de nouvelles fonctions insaturées, notamment pour les réactions d'hydroboration (**Schéma 1.6**). Dans ce domaine, Hill *et al.* ont utilisé le complexe hétérooptique $[\{BDI\}Mg^nBu]$ comme précatalyseur pour des réactions d'hydroboration de cétones,^[101] d'aldéhydes,^[101] de pyridines,^[102,103] d'imines,^[104] de nitriles,^[105] de carbodiimides^[106] ou encore d'isonitriles.^[107]

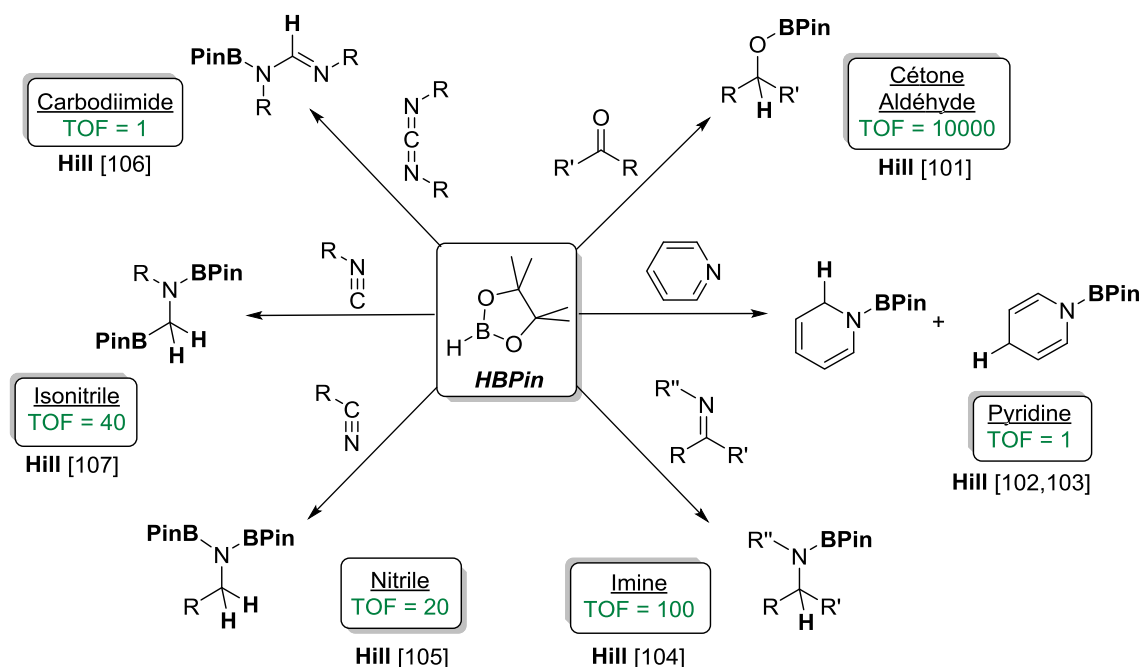


Schéma 1-6 - Hydroboration d'insaturations par catalyse d'Ae (Mg, Ca). (TOFs en $\text{mol}_{\text{Substrat.}} \cdot \text{mol}_{Ae}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

A l'instar de l'hydroboration de carbodiimide, l'hydrophosphination,^[108] l'hydroamination^[109] et l'hydroacétylénisation^[110,110] de ce substrat ont aussi été étudiées par le groupe de Hill en utilisant les précatalyseurs $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Les performances varient dans tous les cas avec la taille du métal et ses propriétés électroniques.

Dans le cas de l'hydroacétylénisation de carbodiimide, le produit formé (**Schéma 1.7**) peut à nouveau être impliqué dans une série de réactions catalytiques d'hydroamination inter- et intramoléculaire.^[111,112] Cette méthode permet de former, avec une économie atomique de 100%, des structures hétérocycliques par l'intermédiaire des précatalyseurs homoleptiques $\text{Ae}[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{Ae} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), eux-mêmes facilement accessibles.

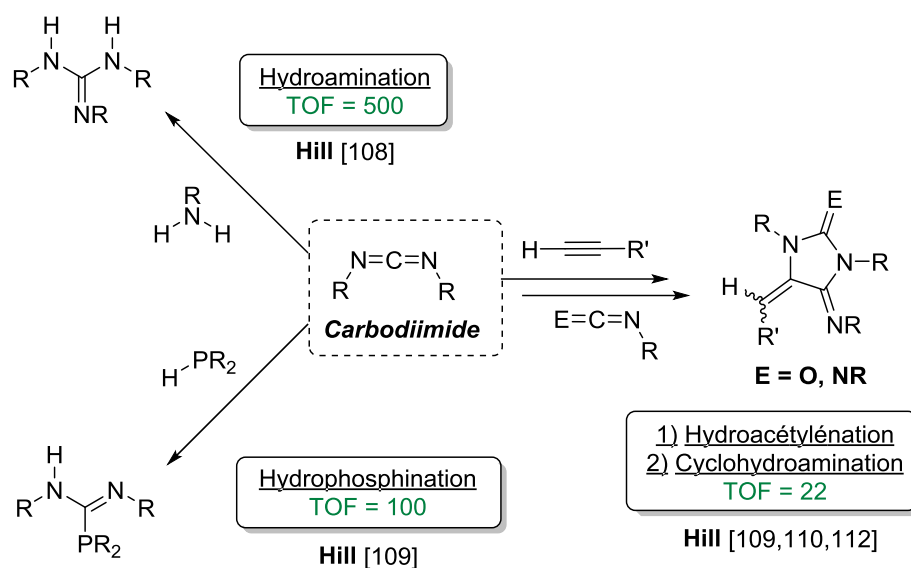


Schéma 1-7 - Hétérofonctionnalisation de carbodiimide par catalyse d'Ae (TOFs en $\text{mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Ae}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

1.4 Développements et applications des réactions de couplages déshydrogénants

Les réactions de catalyse homogène impliquant des complexes de métaux alcalino-terreux ont été étendues dernièrement aux réactions de couplage déshydrogénant. En effet, de nombreux exemples de formation de liaison $\text{E}-\text{E}'$ (où E est un élément du groupe principal électronégatif et E' un élément du groupe principal électropositif) catalysée par des métaux du groupe 2 ont été décrits. Les paragraphes suivants en présentent le principe, l'intérêt et les applications.

1.4.1 Présentation des différents couplages déshydrogénants

Traditionnellement, la formation de liaisons $\text{E}-\text{E}'$ entre des éléments du groupe principal (soit électronégatif comme N, O ou P, soit électropositif comme B ou Si) implique des conditions de réaction contraignantes. Ainsi, les fonction « Si-N » ou « Si-O » sont formées à partir de R_3SiCl , produisant parallèlement une quantité stœchiométrique de HCl, nécessitant des traitements et des réacteurs

spécifiques.^[113,114] Ces réactions peuvent également avoir lieu par condensation à température très élevée, le SiH₄ se décomposant en polysilane à plus de 400 °C.^[115] Depuis les années 80, les couplages déshydrogénants sont reconnus comme une méthode plus performante pour la formation de ces liaisons (**Schéma 1.8**).^[116-120]

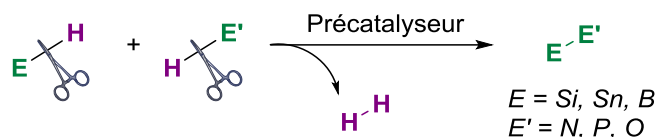


Schéma 1-8 - Principe des réactions de couplage déshydrogénant

Les réactifs de type E-H (amine, hydrosilane, alcool ou encore phosphine) sont des précurseurs assez répandus, disponibles commercialement ou faciles à synthétiser. De plus, au vu des faibles enthalpies de dissociation de la liaison E-H,^[118,121,122] ces composés sont assez réactifs et peuvent ainsi être activés par un centre métallique. A partir de ces données thermodynamiques, ces couplages apparaissent exothermiques au vu des valeurs des enthalpies de réaction (**Tableau 1.1**).

Tableau 1-1 – Estimation de l'enthalpie réaction du couplage déshydrogénant EH/HE' (donnée en kJ.mol⁻¹)^a

-71 (B-B)	-95 (Sn-Sn)	-127 (Si-Si)	-146 (Ge-Ge)
-160 (P-Si)	-171 (Si-N)	-220 (Sn-O)	-208 (B-N)
-279 (P-P)	-306 (Sn-S)	-424 (Ge-O)	-460 (Si-O)

a : Enthalpie de réaction calculée à partir de $\Delta_R H^\circ = D^\circ_{298(E-H)} + D^\circ_{298(E'-H)} - D^\circ_{298(E-E')} - D^\circ_{298(H-H)}$. Les enthalpies de liaison sont compilées à partir de données de la bibliographie.^[118,121,122]

D'autre part, H₂ étant le seul sous-produit de la réaction, l'économie atomique de la réaction est proche de 100%. La réaction est alors qualifiée de « propre », d'autant plus que le gaz produit peut être recyclé comme source d'énergie ultérieure.^[123,124] Pour toutes ces raisons, la catalyse de couplage déshydrogénant a connu un intérêt croissant ces dernières décennies. Parmi ces études, on peut distinguer deux types de couplages déshydrogénants : l'homocouplage (formation de liaison E-E) et l'hétérocouplage (formation de liaison E-E'). Une brève revue de leurs différentes études est donnée dans les paragraphes suivants. Un intérêt particulier sera porté aux couplages de type N-H/H-Si.

1.4.1.1 Les homocouplages déshydrogénants (B-B, Si-Si, Ge-Ge, Sn-Sn, P-P)

Le premier exemple rapporté concernant la catalyse d'un homocouplage déshydrogénant remonte aux travaux de Sneddon *et al.* en 1984.^[125] Ils décrivent la formation de liaison B-B entre deux clusters de borane, par l'intermédiaire de PtBr₂ (**Schéma 1.9**).^[125,126]

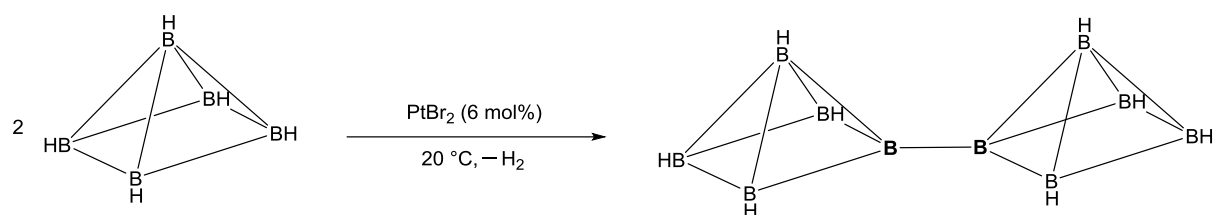


Schéma 1-9 - Premier exemple de couplage déshydrogénant catalysé par des métaux de transition

A la suite de cette découverte, de nombreuses applications ont été développées autour de la synthèse de polymères inorganiques de type $[E-E]_n$ ($E = Si, Ge, Sn$) par polymérisation déshydrogénante, aussi appelée déshydropolymérisation (**Schéma 1.10**). Du fait d'une transition électronique $\sigma-\sigma^*$ forte, ces polymères ont des propriétés optoélectronique et semi-conducteur très recherchées.^[127,128] Dans ce domaine, Harrod *et al.* ont apporté une large contribution en étudiant la formation de polysilanes et polygermanes par l'intermédiaire du précatalyseur $[Cp_2TiMe_2]$ ($Cp =$ cyclopentadiényle).^[116,129-131] Dans le cas du polygermane, du fait d'une liaison $Ge-H$ plus réactive que la liaison $Si-H$, la structure linéaire $[PhGeH]_n$ est capable de se réticuler par couplage déshydrogénant intermoléculaire pour former un gel tridimensionnel non caractérisable. A ce jour, seuls les complexes $[Ru(PMe_3)_4(GeMe_3)_2]$ et $[Cp_2ZrCl_2]$ ont été capables de polymériser des hydrogermanes de façon contrôlée avec des rendements élevés.^[132,133] Par ailleurs, des métallocènes du groupe 4 $[Cp_2MCl_2]$ ont été utilisés dans la synthèse de polystannanes linéaires ou cycliques.^[134-136]

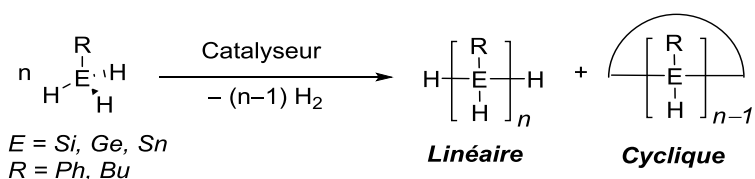


Schéma 1-10 - Polymérisation par homocouplage déshydrogénant

De la même manière, des systèmes à base de métallocènes de type $[CpCp^*MClH]$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) et $[Cp_2MCl_2]/nBuLi$ ($M = Ti, Zr, Hf$) ont été développés par les groupes de Tilley^[137] et Corey^[138] pour la déshydropolymérisation du phénylsilane. La croissance de chaîne du polysilane est alors assurée par un mécanisme impliquant deux étapes de métathèse de liaison σ *via* des états de transition à 4 centres. Par ailleurs, ces métallocènes du groupe 4 ont été utilisés dans la synthèse de polystannane linéaire ou cyclique.^[134-136] Dans ces conditions, un intermédiaire $[CpCp^*Hf(SnH(Mes)_2)Cl]$ a été isolé et caractérisé par Tilley *et al.* lors du couplage simple de Mes_2SnH_2 .^[139] Toutefois, les auteurs proposent dans ce cas un nouveau mécanisme impliquant l'élimination de Mes_2Sn à partir de cet intermédiaire pour expliquer la formation de $Mes_2Sn(H)Sn(H)Mes_2$ (**Schéma 1.11**).

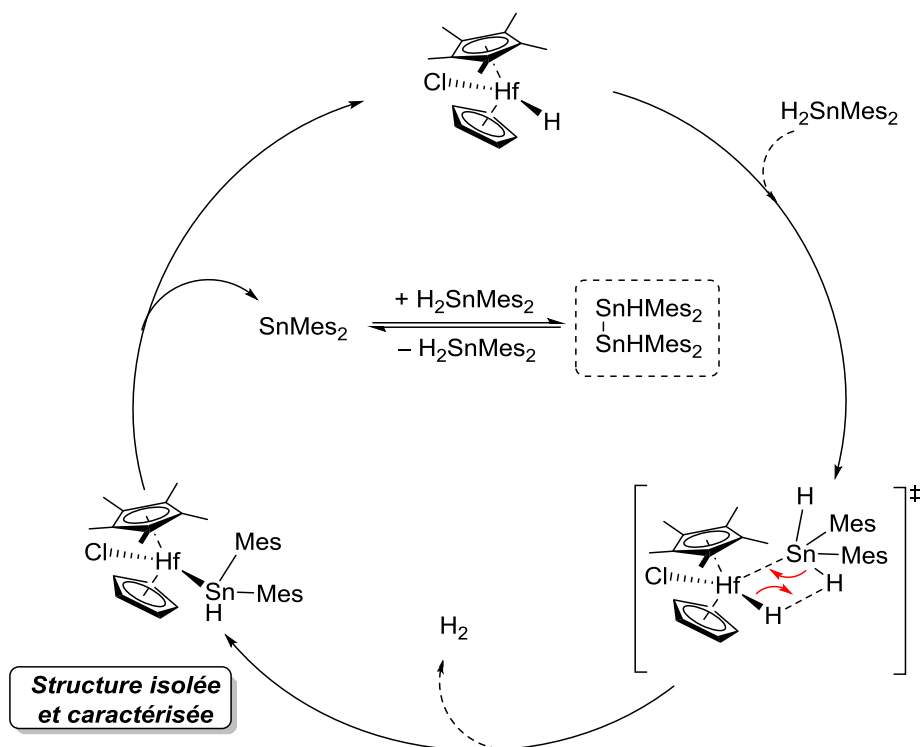


Schéma 1-11 – Mécanisme du couplage déshydrogénant Sn–H catalysé par des métallocènes du groupe 4. ^[139]

A ce jour, de nombreux catalyseurs ont été développés pour la formation de polysilanes. Parallèlement aux travaux décrits précédemment sur les métaux du groupe 4, d'autres métallocènes ont été développés.^[140,141] Plusieurs complexes de métaux de transition se sont aussi montrés particulièrement actifs, comme $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}]$,^[142] $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$,^[143,144] $[\text{Rh}(\text{dippe})\text{H}]_2$ (dippe = 1,2-bis(diisopropylphosphino)éthane)^[145] ou encore $[\text{Ir}(\text{Me})_2\text{Cp}^*(\text{PPh}_3)]$.^[146] Plus récemment, des précatalyseurs à base de nickel, tels que $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ ou $[(\text{dmpe})_2\text{Ni}]$ (dmpe = 1,2-bis(diméthylphosphino)éthane), ont également montré de bonnes activités catalytiques.^[147,148]

La formation de liaison P–P par homocouplage déshydrogénant a également été explorée. Dans les années 90, Stephan *et al.* ont utilisé le complexe de zirconium anionique $[\text{Cp}^*_2\text{ZrH}_3]^-$ pour catalyser le couplage entre phosphines primaires,^[149–151] et décrivent ainsi la formation de macrocycles par le biais de cette réaction. Brookhart aussi a été en mesure d'activer des phosphines secondaires par l'intermédiaire du catalyseur $[\text{Cp}^*\text{Rh}\{\text{CH}_2=\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$.^[152] Toutefois, les conditions de réaction restent assez contraignantes (plus de 140 °C) et le H_2 produit est capable de dégrader partiellement la structure catalytique par hydrogénation de l'oléfine. Le complexe $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ a été rapporté comme étant un excellent catalyseur pour le couplage déshydrogénant de phosphite ($\text{PR}_2(\text{O})\text{H}$) en présence de base (triéthylamine ou tétraéthyléthylènediamine).^[153] De même, Wright *et al.* ont démontré que $[\text{Cp}^*_2\text{Sn}]$ est catalytiquement actif dans le couplage déshydrogénant de phosphines primaires, telles que la *tert*- ou la cyclohexylphosphine.^[154] Il aura fallu attendre ce dernier exemple en 2010 pour voir apparaître le premier cas de couplage déshydrogénant catalysé par un métal du groupe principal.

1.4.1.2 Les hétérocouplages déshydrogénants (Si–O, Si–P, Si–S, B–N)

Il existe de nombreuses combinaisons possibles pour la formation de liaisons E–E', où E et E' sont des éléments différents du groupe principal. Cependant, seuls les exemples les plus communs – disposant de nombreuses applications – seront décrits dans le paragraphe suivant, notamment la formation de liaisons Si–O et B–N.

Les propriétés de la liaison Si–O ont longtemps motivé son étude en chimie des matériaux. En effet, les polysiloxanes (polymères dits « *silicones* ») sont connus pour leurs propriétés plastiques et élastiques.^[155] La formation de ces polymères par polycondensation a largement été explorée depuis plusieurs décennies (Schéma 1.12).^[156–159] Le catalyseur de Wilkinson [(PPh₃)₃RhCl], connu pour son affinité envers les hydrosilanes, a montré de bonnes activités catalytiques dans ce domaine.^[157] De la même façon, ce catalyseur est également capable de former des liaisons Si–S par couplage déshydrogénant.

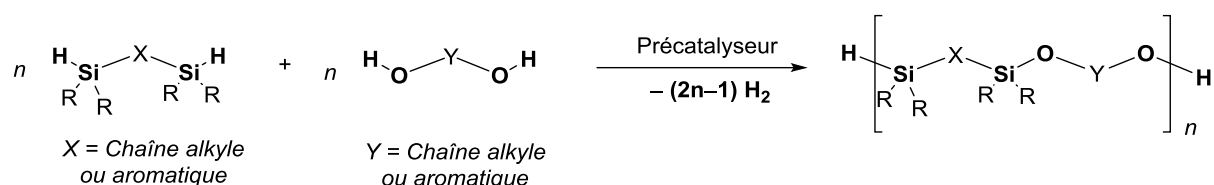


Schéma 1-12 - Synthèse de polysiloxane par polycondensation *via* couplage déshydrogénant

A l'échelle moléculaire, le catalyseur de Wilkinson est aussi efficace pour la création de liaisons Si–OR dans les alcoxysilanes.^[160–163] La liaison Si–O étant fragile en milieu acide, ces fonctions sont connues pour être d'excellents agents protecteurs d'alcools (Schéma 1.13). Cependant, tous ces catalyseurs sont dépendants du substrat. En effet, du fait de la production de H₂ durant la réaction et de l'aptitude de ce complexe à également promouvoir les réactions d'hydrogénation, la présence d'une fonction insaturée est incompatible avec une sélectivité totale pour le produit issu du simple couplage déshydrogénant.

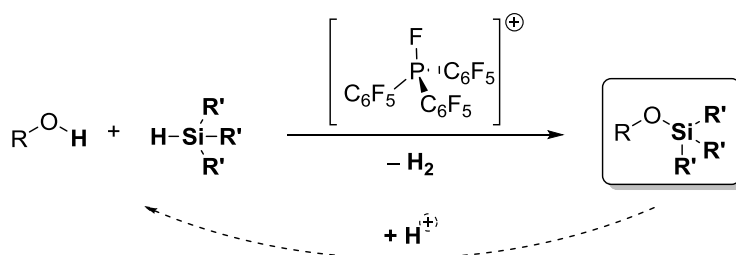


Schéma 1-13 - Protection d'un alcool par couplage déshydrogénant

Afin de remédier à ce problème, de nouveaux catalyseurs non actifs en hydrogénation ont vu le jour. Par exemple, l'utilisation d'acides de Lewis forts, comme le borane B(C₆F₅)₃,^[164] ou sa version activée par un phosphonium [(C₆F₅)₃PF]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻,^[165] sont de bonnes alternatives aux catalyseurs traditionnels à base de métaux de droite. De la même manière que pour l'hydrosilylation de carbonyle,

ces acides de Lewis sont capables de rendre l'atome de Si nettement plus électropositif (δ^+) en diminuant la densité électronique de la liaison Si-H.^[161] Ainsi, après l'attaque nucléophile de l'alcool sur le Si activé, il y a formation de $[\text{R}(\text{H})\text{OSiR}'_3]^+$ et $[\text{H-AL}]^-$ (AL = Acide de Lewis). Ces intermédiaires réagissent ensuite, en libérant H_2 , pour former les produits de réaction correspondant.

En plus des fonctions thiol et alcool, les hydrosilanes peuvent être utilisés pour effectuer des couplages déshydrogénants avec des phosphines. Cependant, à ce jour, seul les précatalyseurs $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ (Harrod *et al.*) et $[\{\text{N}_3\text{N}\}\text{Zr}\{\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}]$ (Waterman *et al.*; $\{\text{N}_3\text{N}\} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_3^{3-}$) ont été en mesure de catalyser un tel couplage de façon efficace pour générer des phosphinosilanes de type $\text{R}_3\text{Si-PR}'_2$.^[166,167] Au regard du peu d'exemples de couplage déshydrogénant P-H/H-Si, le développement de nouveaux catalyseurs dans ce domaine reste donc un enjeu majeur. Ceci est d'autant plus vrai que les silylphosphines sont uniquement accessibles par des synthèses multi-étapes.^[168]

Dans d'autres cas, la production de H_2 durant le couplage déshydrogénant peut être recherchée. Celui-ci peut être utilisé comme source d'énergie ou comme réactif dans des catalyses ultérieures.^[123,124] Ainsi, les composés amine-boranes de type $\text{R}_2\text{NH}\cdot\text{BHR}'_2$ sont connus pour être des matériaux de stockage d'hydrogène.^[169] La réaction de couplage déshydrogénant de ces composés est faiblement exothermique ($\Delta G_{298} = -5,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), et favorisée par l'enthalpie et l'entropie de la réaction.^[118] Pour cette raison, à température élevée ($> 100 \text{ }^\circ\text{C}$), ces composés réagissent sur eux-mêmes pour former des aminoboranes cycliques de type $(\text{R}_2\text{N-BR}'_2)_x$ ($x = 2$ ou 3).^[170,171] De plus, ils présentent une densité de H_2 plus élevée que pour l'hydrogène liquide (146 g contre 70 g de H_2/L à 20 K).^[172] Cependant, les premiers exemples d'une telle catalyse déshydrogénante par des métaux de transition ne sont apparus qu'à partir des années 2000. Manners *et al.* ont utilisé le complexe $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})_2]$ (cod = cyclooctadiène) pour le couplage déshydrogénant de $\text{R}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$ à température ambiante.^[173,174] D'autres exemples utilisant des catalyseurs à base de titane,^[175] d'iridium^[176], d'aluminium^[177,178] ou encore d'étain^[179] ont été utilisés ultérieurement. L'exploitation du H_2 ainsi produit a été testée par Manners (**Schéma 1.14**).^[180] En ajoutant du cyclohexène dans le milieu réactionnel, le catalyseur de Rh est capable de convertir totalement en 24 h à 25 $^\circ\text{C}$ les réactifs par réactions consécutives de couplage déshydrogénant et d'hydrogénation d'oléfine.

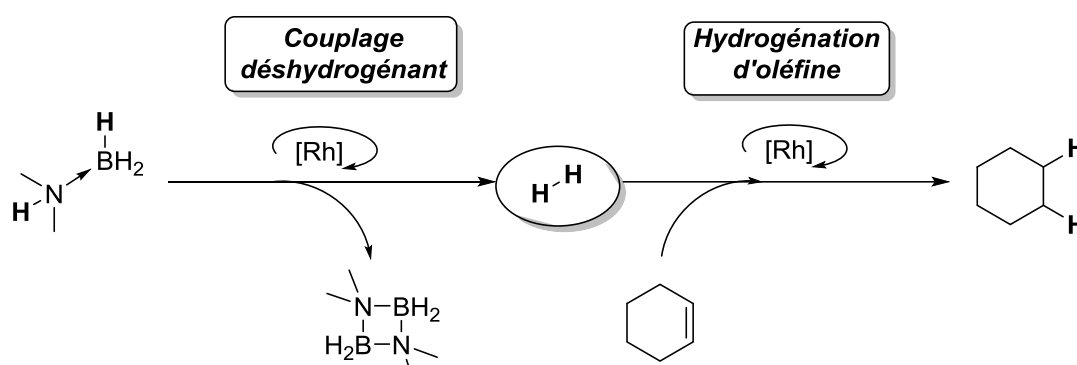


Schéma 1-14 - Valorisation du H_2 produit lors de la réaction de couplage déshydrogénant

Dans ce contexte, les précatalyseurs à base de métaux alcalino-terreux se sont depuis 2008 révélés être particulièrement efficaces. Hill *et al.* ont ainsi démontré que le complexe $\text{Mg}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ est capable d'effectuer le couplage déshydrogénant du $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ de façon catalytique ($\text{TOF} = 20 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Mg}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).^[181] Dans ce cas, le mécanisme proposé passe par une étape d'élimination $\beta\text{-H}$ pour former l'intermédiaire $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ et l'hydrure de magnésium correspondant (**Schéma 1.15**). $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ est ensuite converti en $(\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2)_2$ par une nouvelle étape d'insertion/élimination $\beta\text{-H}$. Ce mécanisme a été vérifié par de nombreuses études cinétiques effectuées à partir de précatalyseurs homoleptiques et hétéroleptiques comme $\{\text{BDI}\}\text{Mg}\{\text{N}(\text{H})\text{DippBH}_3\}$ ou $\{\text{BDI}\}\text{Ca}\{\text{NMe}_2\text{BH}_3\} \cdot (\text{THF})$.^[182,183] Du fait de ce procédé singulier, la réactivité varie selon l'électropositivité du centre métallique. En effet, plus le métal sera électropositif, plus l'interaction $\text{Ae} \cdots \text{H}$ sera forte et plus l'élimination $\beta\text{-H}$ se fera facilement.^[184] L'activité catalytique varie alors selon l'observation empirique : $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$, de façon inversement proportionnelle à l'acidité de Lewis. C'est pourquoi, en utilisant les précatalyseurs $\text{Ae}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{Ae} = \text{Sr}, \text{Ba}$), seule la formation d'un complexe de type aminoborane ($\text{Ae}-\text{NR}_2\text{BH}_3$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}$) est observée à l'échelle stœchiométrique, sans trace du produit issu de l'élimination $\beta\text{-H}$.^[183]

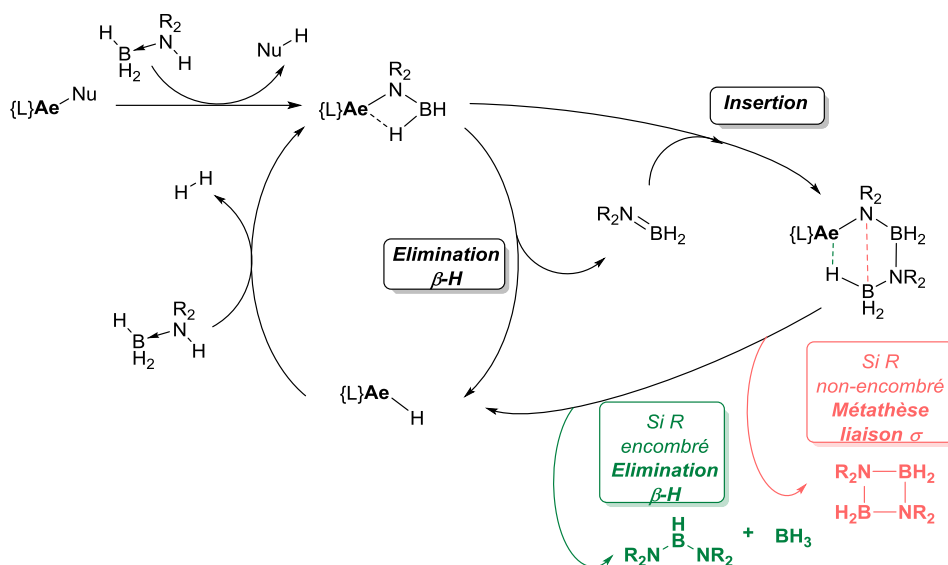


Schéma 1-15 - Mécanisme pour le couplage déshydrogénant d'aminoborane catalysé par les alcalino-terreux.^[184]

Harder *et al.* ont montré qu'avec des complexes de magnésium, l'utilisation de substituants plus encombrés, comme $\text{DippNH}_2 \cdot \text{BH}_3$ ($\text{Dipp} = 2,6\text{-diisopropylphényle}$), favorise cette élimination $\beta\text{-H}$.^[185,186] Toutefois, $(\text{DippNH})_2\text{BH}$ correspond désormais au produit formé majoritairement avec formation concomitante de BH_3 et d'hydrure de magnésium lors d'une nouvelle étape d'élimination. Hill *et al.* ont aussi démontré que l'addition d'une amine secondaire $\text{R}'_2\text{NH}$ durant la réaction favorise ce chemin réactionnel pour former le produit dissymétrique $(\text{R}_2\text{N})(\text{R}'_2\text{N})\text{BH}$.^[187]

1.4.2 Le cas spécial du couplage déshydrogénant N–H/H–Si

La liaison Si–N est formée classiquement par aminolyse de chlorosilane ou métallation (Li, Na ou K) de l'amine.^[113,188] Cependant ces réactions sont sources de sels inorganiques (LiCl, NaCl ou KCl) ou de HCl en quantité stœchiométrique. Ces sous-produits sont une limite à ces voies de synthèse, non seulement en raison d'une mauvaise économie atomique mais également de contraintes sur les procédés qui en découlent. C'est pourquoi, le couplage déshydrogénant entre une amine et un hydrosilane apparaît comme une excellente alternative. Du fait du grand nombre d'applications de la fonction silazane (**Figure 1.6**), un nombre croissant d'études sont rapportées concernant la catalyse de telle réaction.

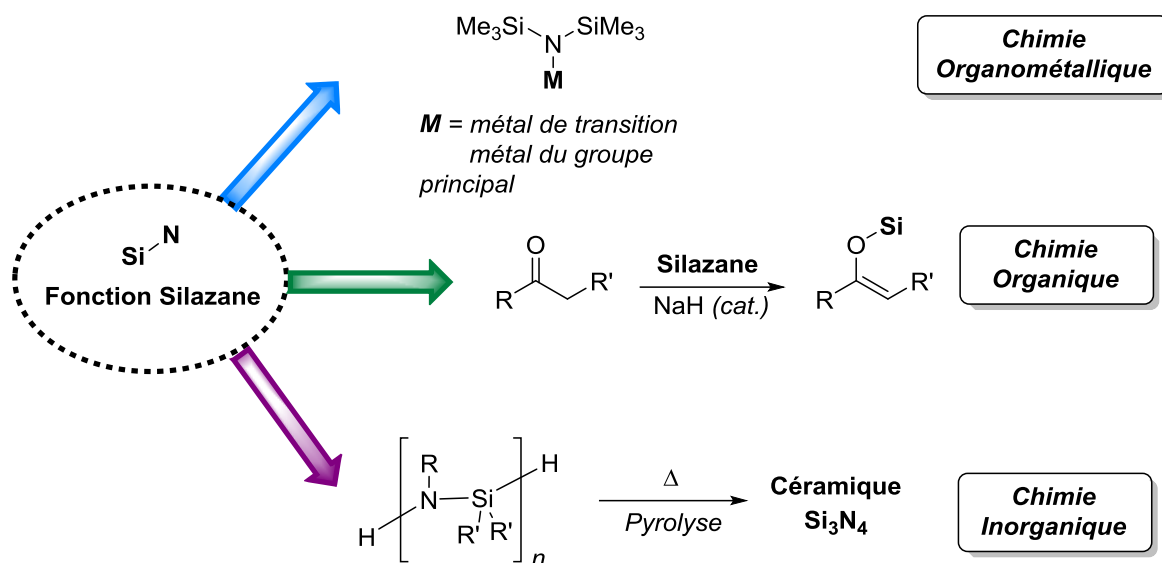


Figure 1-6 - Applications de la fonction silazane (Si–N) en chimie organique, organométallique et inorganique

1.4.2.1 Intérêt de la fonction silazane – un large champ d'applications

Les fonctions silazanes Si–N ont des propriétés très différentes de leurs homologues carbonées, les amines (C–N). Ce phénomène a souvent été attribué à la délocalisation des électrons π du doublet non-liant de l'azote dans les orbitales d vides du silicium.^[113] De fait, une énergie de résonance (E_R) de la liaison Si–N a pu être estimée à 9 kcal.mol⁻¹ (**Schéma 1.16**).^[189] Ceci explique notamment la faible basicité de Lewis des silazanes (du type $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$) par rapport aux amines classiques.

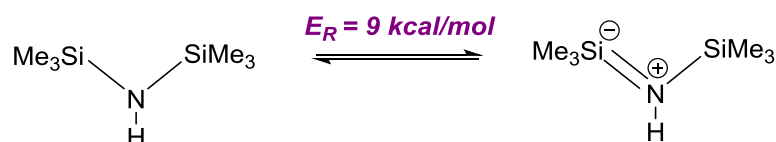


Schéma 1-16 - Effet de résonance de la liaison Si–N au sein de l'hexaméthylidisilazane

Les silazanes sont largement utilisés en chimie organométallique.^[190] En effet, compte tenu de l'effet de résonance décrit précédemment, les amidures métalliques de type $\text{M}-\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ sont des groupements très utiles. Dans ce cas, la liaison M–N reste assez faible. Ces structures silazanes

apparaissent donc comme un parfait compromis pour former des précatalyseurs à la fois robustes (stabilisation stérique) et catalytiquement actifs (haute réactivité). L'absence d'atome d'hydrogène en position β du métal permet quant à lui d'éviter une dégradation du complexe par élimination β -H.

Dans un autre registre, les silazanes possèdent un certain intérêt en chimie organique. A l'instar des composés de type Si-OR, ces silazanes peuvent servir d'agents protecteurs d'amines. La liaison Si-N est facilement rompue en milieu basique. Hartwig *et al.* ont d'ailleurs illustré ce processus par la fonctionnalisation d'indoles.^[191] Dans ce cas, l'amine est convertie en silazane lors d'une première étape de couplage déshydrogénant. Une seconde étape de fonctionnalisation du cycle aromatique, suivie par la déprotection de l'amine en milieu basique (NaOAc), permet d'obtenir de façon sélective le produit désiré. Oestreich,^[192] Paradies^[193] et Tsuchimoto^[194] ont également été capables de protéger des structures indoles, pyroles ou anilines par couplage déshydrogénant.

Les silazanes sont également connus pour être des agents silylants. Tanabe *et al.* ont ainsi démontré qu'ils sont efficaces dans des réactions de silylations d'alcool par l'intermédiaire de fluorure de tétrabutylammonium utilisé en quantité catalytique.^[195] La réaction est efficace et régiosélective dans le cas de di- ou triols, par contrôle de la nature du silazane utilisé. Une extension de cette étude a été apportée concernant l'hydrosilylation de fonctions cétone ou aldéhyde (**Figure 1.6**).^[196] Une fois encore, un catalyseur est nécessaire à la réaction (NaH dans ce cas).

Dans le domaine des polymères, les polysilazanes (PSz) sont connus pour être des précurseurs de céramiques de type Si₃N₄ (**Figure 1.6**).^[197,198] Ces céramiques connaissent un grand intérêt du fait de leur excellente résistance à la corrosion, d'une stabilité thermique élevée (> 1000 °C) et d'une longévité sur le long terme. Ces matériaux peuvent également trouver une application en catalyse par incorporation d'un métal sur le polysilazane [Si-N]_n. A partir de ce procédé, Kempe *et al.* ont mis au point des catalyseurs hétérogènes de type M@SiCN (M = Cu, Ir) efficaces et recyclables dans des réactions d'oxydation de cycloalcane.^[199-201] Ces résultats sont d'autant plus intéressants que les activités catalytiques sont supérieures à celles obtenues à partir de catalyseurs supportés sur alumine (Al₂O₃) ou sur graphène. Par ailleurs, il a été démontré que la structure de ces céramiques est dépendante de la nature des polymères^[202,203] et de la nature du polysilazane initial. Ainsi, Kempe *et al.* ont montré que l'incorporation de polyéthylène sur un polysilazane commercial permet d'obtenir des structures de céramiques en nanotubes après pyrolyse.^[204]

Les polycarbosilazanes (PCSz) de structure [Si-C-N]_n apportent un plus grand nombre de fonctionnalisation que les simples polysilazanes [Si-N]_n. L'étude de ces polycarbosilazanes est d'autant plus intéressante qu'il n'en existe que peu d'exemples.^[205-207] Généralement, la synthèse de polysilazanes et polycarbosilazanes s'effectue à partir de la réaction d'aminolyse de chlorosilanes. Ils peuvent également être formés par polymérisation par ouverture de cycle [RN-SiR'₂]_n grâce à l'action d'agents hautement réactifs, comme le RLi (R = Me, Bn).^[208-210] Toutefois, ces monomères sont difficiles d'accès et leur ouverture est extrêmement dépendante de leurs structures. A ce jour, seuls les cyclodisilazanes de type [MeN-SiR₂]₂ ont pu être convertis en polysilazane par ce procédé. Les cyclosilazanes de plus grande taille (à 6 centres par exemple) permettent de former uniquement des oligomères de basse masse. Pour toutes ces raisons, il y a donc un intérêt croissant à développer de nouvelles voies de synthèse, notamment via des méthodes par couplage déshydrogénant.

1.4.2.2 Le couplage déshydrogénant N–H/H–Si dans la bibliographie

Afin d'obtenir un système catalytique performant, de nombreux complexes à base de métaux de transition ont été développés (**Figure 1.7**). Dès les années 60, des catalyseurs hétérogènes à base de palladium supporté sur alumine (Al_2O_3) ont été les premiers catalyseurs proposés pour le couplage déshydrogénant d'hydrosilanes R_3SiH et de la pyrrolidine.^[211] L'extension à d'autres métaux de transition, comme le platine, le nickel ou le ruthénium s'est avérée infructueuse. Beaucoup plus récemment, Garcia *et al.* ont mis au point un système catalytique hétérogène à base de palladium, nettement plus actif ($\text{TOF} = 666 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ contre $3 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).^[212] qui a permis d'obtenir d'excellentes conversions et sélectivités à partir d'amines aromatiques ou aliphatiques.

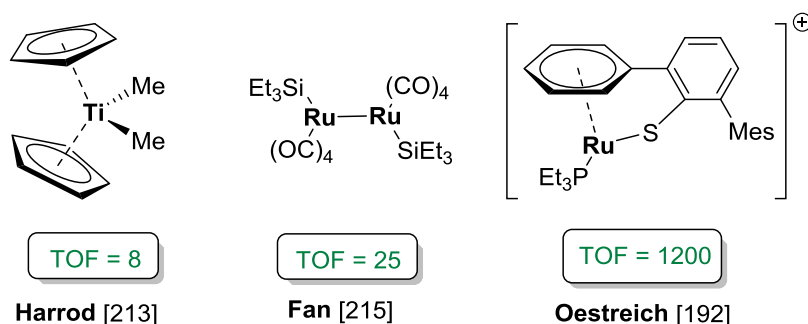


Figure 1-7 – Exemples de pré-catalyseurs de métaux de transition pour le couplage déshydrogénant N–H/H–Si (TOFs en $\text{mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ très fortement dépendant des substrats utilisés)

De même que pour la création de liaisons C–P, le catalyseur d'Harrod $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ s'est montré une nouvelle fois actif en catalyse de couplage déshydrogénant Si–H/H–N.^[213] Ce complexe de titane est capable de catalyser la réaction entre le méthyldiphénylsilane et l'ammoniaque pour former les di- et trisilazanes correspondants.

Le complexe inorganique de cuivre(I) CuCl a montré une activité catalytique convenable pour ce métal ($\text{TOF} = 1,6 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Cu}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).^[214] Oestreich *et al.* ont également mis au point un complexe cationique de Ru (**Figure 1.7**) présentant à ce jour l'activité catalytique la plus élevée pour des complexes de métaux de transition.^[192] De fait, la réaction entre le diphénylsilane et différentes amines aromatiques, telle que l'aniline, est catalysée en 5 min à température ambiante par ce complexe ($\text{TOF} = 1200 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

Tous ces catalyseurs à base de métaux de transition semblent réagir par activation de la liaison Si–H *via* le centre métallique. Par exemple, Fan *et al.* ont mis en évidence la formation concomitante d'un complexe de type Ru-SiEt_3 et d'un cluster d'hydrure de ruthénium $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}$ par analyse FTIR.^[215] L'intermédiaire $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{SiEt}_3)_2]$ a d'ailleurs pu être isolé. Les auteurs ont ainsi prouvé que celui-ci pouvait ensuite subir l'addition nucléophile de l'amine pour former le silazane final. Cependant, les mécanismes s'avèrent très complexes. Il n'existe pas d'étude à ce jour apportant des réponses précises sur la nature de ces mécanismes.

Toujours dans le but de réduire l'impact économique et environnemental des métaux de transition, de nouvelles méthodologies utilisant des catalyseurs sans métaux ont récemment vu le jour. Ainsi, les groupes de Paradies^[193] et Stephan^[165] ont utilisé des acides de Lewis, tels que $B(C_6F_5)_3$ ou $[(C_6F_5)_3PF]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$, comme catalyseur de couplage déshydrogénant N–H/H–Si (**Schéma 1.17**). Bien que des activités catalytiques convenables aient été obtenues avec ces catalyseurs (TOF jusqu'à $100 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), les hydrosilanes encombrés (iPr_3SiH par exemple) ne donnent quasiment aucune réactivité. De même, les amines plus encombrées sont nettement plus difficiles à activer par l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$.

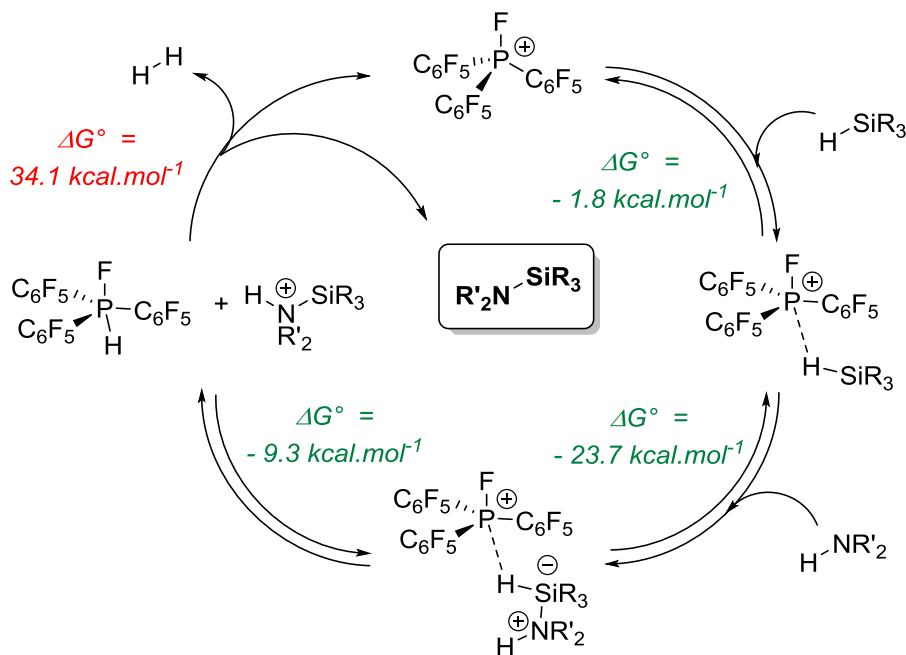


Schéma 1-17 - Mécanisme du couplage déshydrogénant N-H/H-Si catalysé par $[(C_6F_5)_3PF]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$.^[165]

Le mécanisme du couplage déshydrogénant catalysé par les acides de Lewis $B(C_6F_5)_3$ ou $[(C_6F_5)_3PF]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ a été étudié par calcul DFT (**Schéma 1.17**).^[165] La réaction semble passer par un intermédiaire réactionnel présentant un silicium pentavalent, formé par attaque nucléophile de l'amine sur l'hydrosilane activé par l'acide de Lewis. Cet intermédiaire est directement redistribué en $[NR'_2(H)SiR_3]^+$ et l'hydruure de phosphore(V) correspondant. Le couplage déshydrogénant entre ces deux espèces est la seule étape endergonique ($\Delta G^\circ = 34.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour des ΔG° négatives lors des autres étapes). La libération de H_2 agit alors comme force motrice de la réaction. Ces observations apportent ainsi une explication à la forte dépendance de ces catalyseurs aux encombrements stériques des substrats utilisés, l'intermédiaire possédant un silicium pentavalent sensible à la présence de substituants encombrants. Des catalyseurs performants à base de divers métaux oxophiles ont été récemment développés. Une revue détaillée est donnée en **Figure 1.8**.

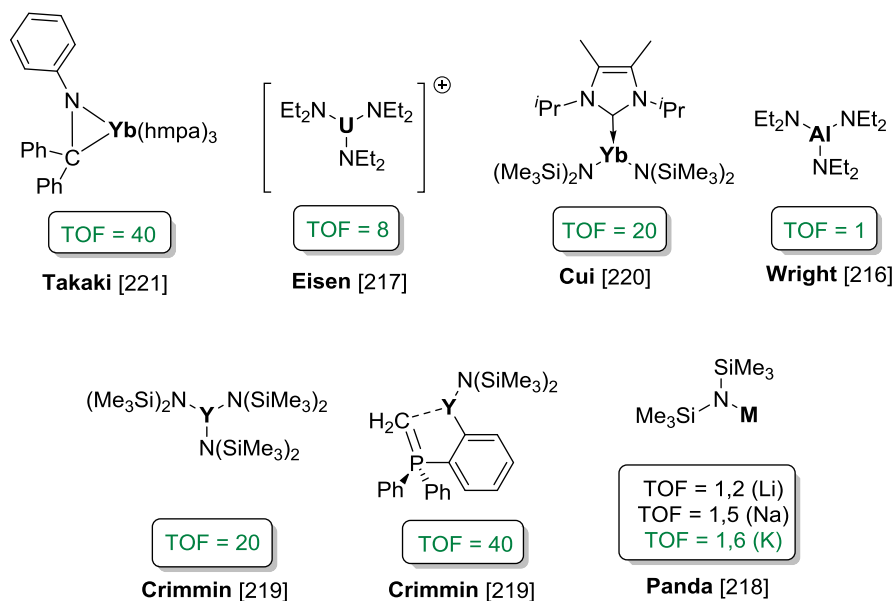


Figure 1-8 – Exemples de complexes des métaux oxophiles pour le couplage déshydrogénant N–H/H–Si (TOFs en mol_{Substrat}.mol_{Cat}⁻¹.h⁻¹ très fortement dépendant des substrats utilisés)

Par exemple, le complexe $[\text{Al}(\text{NEt}_2)_3]$ permet de convertir le triphénylsilane en silazane correspondant, à partir d'amines primaires telles que la benzylamine, l'isopropylamine ou encore la *tert*-butylamine.^[216] La réactivité varie selon : $\text{BnNH}_2 > i\text{PrNH}_2 > t\text{BuNH}_2$. De même, le complexe cationique $[\text{U}(\text{NEt}_3)_3]^+ \cdot [\text{BPh}_4]^-$ catalyse le couplage déshydrogénant de différents hydrosilanes.^[217] Il a été montré que l'activité catalytique de $[\text{U}(\text{NEt}_3)_3]^+ \cdot [\text{BPh}_4]^-$ est dépendante, une nouvelle fois, de la nature des substrats : plus l'hydrosilane possède de substituants, moins celui-ci est réactif ($\text{RSiH}_3 > \text{R}_2\text{SiH}_2 > \text{R}_3\text{SiH}$). Le même constat a été obtenu par Panda *et al.*, en utilisant de simple amidures de métaux alcalins $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)^[218] En effet, le phényl- et le diphenylsilane sont couplés à température ambiante, tandis que le triphénylsilane nécessite une température de réaction plus élevée ($> 60^\circ\text{C}$).

En prolongeant l'étude des métaux oxophiles pour ce type de couplage, on retrouve quelques exemples de catalyseurs à base de lanthanides.^[219–221] Des complexes homoleptiques et hétéroleptiques de Y(III) et Yb(II) ont notamment affiché de très bons résultats. Dans le cas des complexes à l'yttrium, la nature des amines semble être un paramètre important.^[219] Seul le catalyseur hétéroleptique de Crimmin *et al.* est capable d'activer les amines encombrées R_2NH ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Cy}$) grâce à un effet coopératif du ligand auxiliaire (**Schéma 1.18**). Ce ligand favorise cinétiquement la formation de l'espèce active $[\text{Y}(\text{NR}_2)_3]$ ($\Delta G^\ddagger = 12,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans le cas du complexe hétéroleptique contre $22,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le complexe homoleptique).

Au vu du développement récent de précatalyseurs à base de métaux oxophiles pour le couplage déshydrogénant N–H/H–Si, il existe donc un intérêt à développer de nouveaux catalyseurs à base d'alcalino-terreux. Quelques exemples ont déjà été décrits, une revue détaillée est donnée dans le paragraphe suivant.

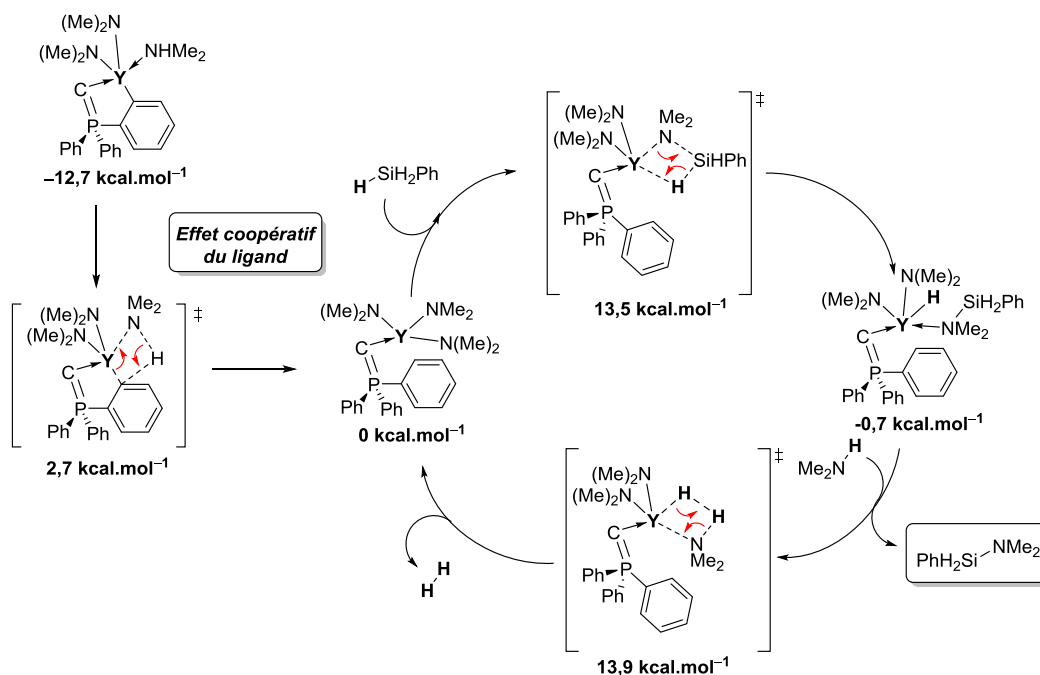


Schéma 1-18 – Effet coopératif du ligand auxiliaire lors du couplage déshydrogénéant du phénylsilane avec la diméthylamine catalysé par le précatalyseur de Crimmin *et al.*^[219] La formation de la forme active du catalyseur par aminolyse est omise pour plus de clarté. Les énergies électroniques ΔG^\ddagger associées sont données.

1.4.2.3 Le couplage déshydrogénéant N–H/H–Si catalysé par les métaux alcalino-terreux

Harder *et al.* ont présenté un complexe azamétallacyclopropane de calcium (**Figure 1.9**) qui permet d'effectuer le couplage déshydrogénéant entre des amines secondaires et le triphénylsilane à 20 °C avec une activité catalytique légèrement supérieure à celle de son homologue à l'ytterbium(II) (TOF = 66 mol_{Substrat}.mol_{Ca}⁻¹.h⁻¹ pour Ca contre 40 mol_{Substrat}.mol_{Yb}⁻¹.h⁻¹ pour Yb(II)).^[222]

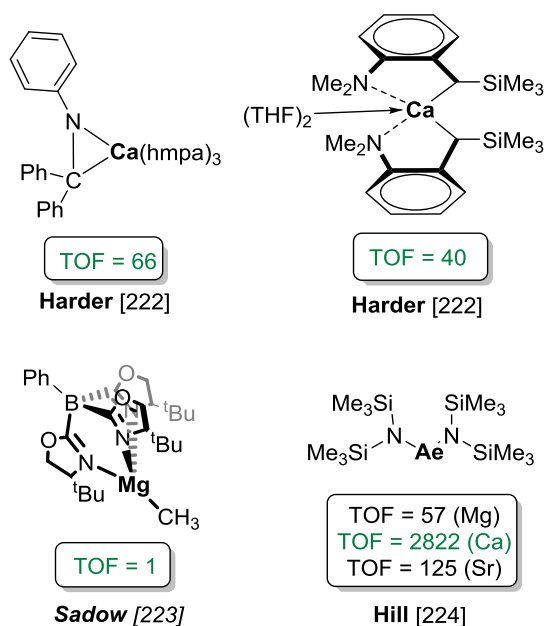


Figure 1-9 Exemples de précatalyseurs à base de métaux alcalino-terreux pour le couplage déshydrogénéant N–H/H–Si (TOFs en mol_{Substrat}.mol_{Cat}⁻¹.h⁻¹ très fortement dépendant des substrats utilisés)

Sadow *et al.* ont utilisé le précatalyseur $\text{To}^{\text{M}}\text{MgMe}$ (**Figure 1.9**) dans le couplage déshydrogénant d'hydrosilane avec des amines secondaires, l'hydrazine (N_2H_4) ou encore l'ammoniaque.^[223] Bien que les activités catalytiques restent faibles avec ce précatalyseur ($\text{TOF} < 1 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Mg}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), les chimiosélectivités obtenues sont très élevées. En effet, seule la réaction de couplage déshydrogénant entre un hydrosilane présentant une liaison $\text{C}=\text{C}$ et l'ammoniaque se produit après 5 h, aucune trace des produits issus de l'hydroamination ou de l'hydrosilylation n'étant observée.

La loi de vitesse $v = k \cdot [\text{Mg}]^1 \cdot [\text{amine}]^0 \cdot [\text{silane}]^1$ a été obtenue par Sadow. Les paramètres d'activation correspondants ($\Delta S^\ddagger = -46.5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\Delta H^\ddagger = 5.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) laissent présumer que la réaction passe par un état de transition très ordonné (**Schéma 1.19**). C'est pourquoi Sadow a proposé un mécanisme où l'hydrosilane réalise en premier lieu une attaque nucléophile sur l'amidure métallique afin de former un intermédiaire silylé pentavalent. Il se produit ensuite une migration de l'hydrure depuis l'atome de silicium vers le centre métallique. Une dernière étape d'aminolyse permet de reformer l'amidure de magnésium tout en dégageant du H_2 . Cette proposition a été appuyée par l'étude de l'influence électronique des substituants portés par le silicium. Les hydrosilanes (*para*-X- C_6H_5)(Ph)SiH₂), où X est un substituant électroattracteur, améliorent nettement la réactivité du couplage déshydrogénant, du fait de la stabilisation de l'intermédiaire silylé pentavalent chargé négativement. Puisqu'un effet isotopique nul pour la liaison Si-H est observé ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,0$), l'étape cinétiquement semble correspondre à l'attaque nucléophile de l'amidure sur le silane.

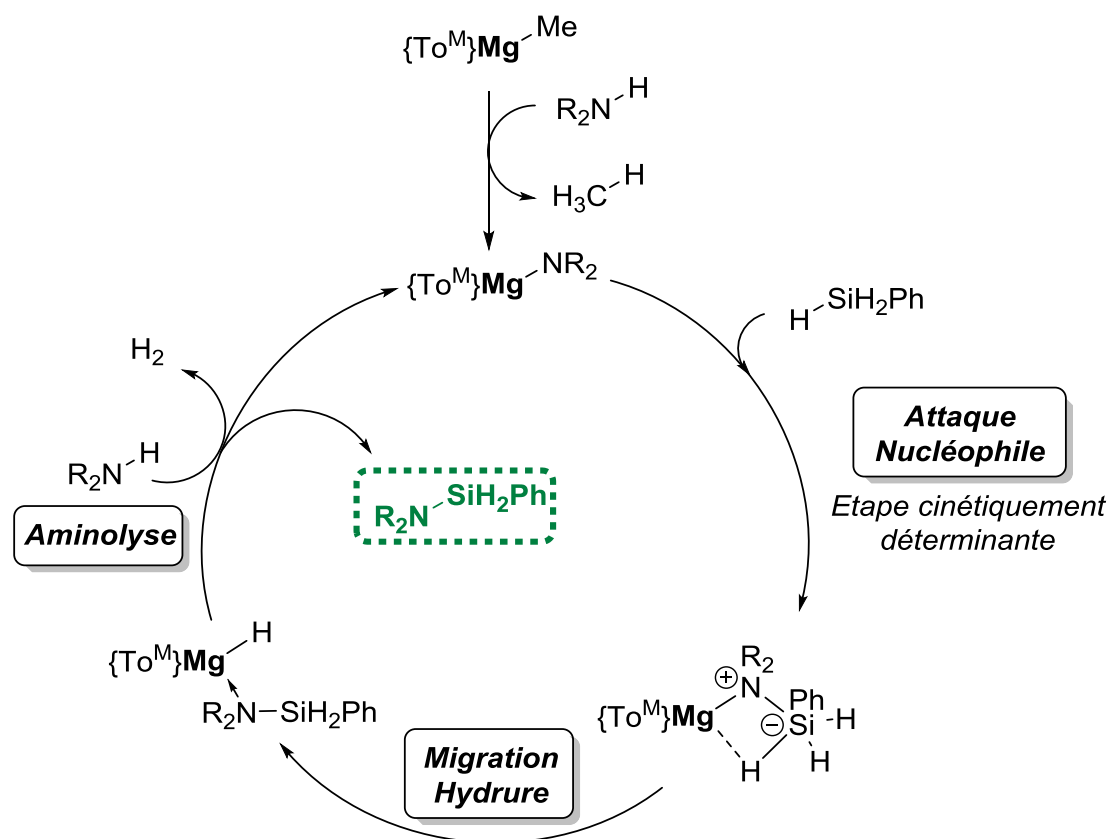


Schéma 1-19 - Mécanisme de couplage déshydrogénant N-H/H-Si catalysé par $\text{To}^{\text{M}}\text{MgMe}$.^[223]

Plus récemment, Hill *et al.* ont utilisé des complexes homoleptiques $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) pour le couplage déshydrogénant d'un grand nombre d'hydrosilanes et d'amines.^[224] Au travers de ces exemples, il ressort que le complexe de calcium est bien plus actif que l'amidure de magnésium et strontium correspondant. $\text{Ca}[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ était d'ailleurs le précatalyseur le plus performant connu à ce jour, avec un TOF de $2822 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Ca}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour la réaction de couplage entre la diéthylamine et le diphenylsilane à température ambiante. Le nombre de substituants sur l'atome de silicium semble de nouveau avoir un impact majeur sur l'activité catalytique, puisque la réactivité diminue avec l'encombrement stérique selon $\text{RSiH}_3 > \text{R}_2\text{SiH}_2 > \text{R}_3\text{SiH}$. L'étude cinétique du couplage entre la diéthylamine et le diphenylsilane a permis à Hill *et al.* de suggérer un mécanisme par insertion σ , similaire à celui de Crimmin, pour les complexes $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}$) (**Schéma 1.20**).^[224]

En effet, la loi de vitesse obtenue pour ces deux métaux est de la forme : $v = k \cdot [\text{catalyseur}]^1 \cdot [\text{amine}]^1 \cdot [\text{silane}]^0$. De plus, un temps d'induction est observé en début de réaction, laissant supposer la formation de l'espèce active de type $M\text{-NR}_2$ *via* aminolyse. Toutefois, l'étape cinétiquement déterminante correspondrait dans ce cas à la protonolyse de l'amine par l'hydruide de magnésium ou de calcium formé *in-situ*.

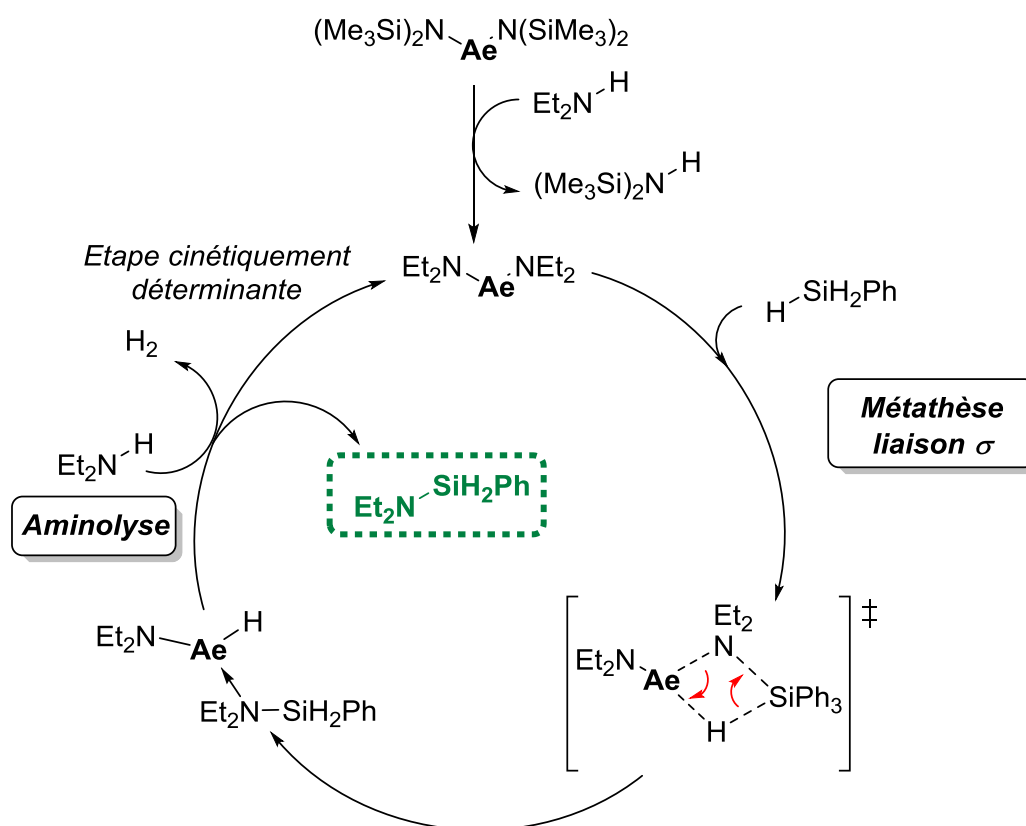


Schéma 1-20 - Mécanisme de couplage déshydrogénant N-H/H-Si catalysé par $\text{Ae}[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{Ae} = \text{Mg}, \text{Ca}$) *via* insertion σ .^[224]

Il est par ailleurs surprenant de noter une réactivité fortement différente dans le cas de $\text{Sr}[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (TOF = $125 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Sr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ contre $2822 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Ca}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour Ca). Cette différence est mise en lumière par la loi de vitesse obtenue pour le précatalyseur Sr, qui est totalement

différente de celle pour le calcium et le magnésium : $v = k \cdot [\text{Sr}]^2 \cdot [\text{amine}]^1 \cdot [\text{silane}]^1$. L'ordre partiel en catalyseur a conduit les auteurs à suggérer que le précatalyseur présente une structure dimérique en solution. Malheureusement, les paramètres d'activation présentant les mêmes ordres de grandeur que les complexes d'amidures de Mg et Ca, ils n'ont pas pu donner plus de données probantes pour expliquer le comportement de ce catalyseur.

1.5 Extension à la chimie organométallique des métaux du groupe 12 et 14

Les métaux du bloc principal présentent aujourd'hui un fort attrait du fait de leur grande abondance naturelle et du faible nombre d'études sur leur chimie organométallique. Ainsi, les complexes de Pb(II) sont majoritairement de nature inorganique.^[225,226] Il reste donc beaucoup à faire pour comprendre la chimie organométallique autour de ces métaux divalents. D'autre part, bien que le plomb reste un métal toxique, il présente notamment de nombreuses applications en catalyse.^[50,52] Il est par ailleurs possible de s'affranchir partiellement de cette limitation liée à la toxicité dans le cas où la quantité de précatalyseur introduit est inférieure à la limite de toxicité du métal. Des précatalyseurs $\{\text{LO}\}\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**Schéma 1.21**) ont par exemple été développés pour l'étude de la ROP immortelle du L-Lactide.^[52] Dans ce cas, de très hautes activités sont obtenues ($\text{TOF} = 18400 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Pb}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) plaçant ces précatalyseurs parmi les plus actifs. De plus, d'autres métaux du groupe 14 ont été utilisés dans cette étude, afin de prouver que l'activité catalytique varie selon l'observation : $\text{Ge} \ll \text{Sn} \ll \text{Pb}$.

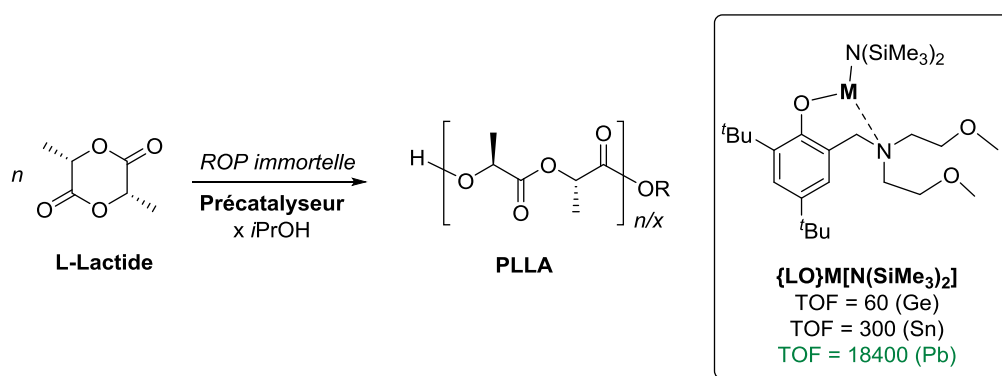


Schéma 1-21 – ROP du L-Lactide catalysé par les métaux divalents du groupe 14.^[52]

Récemment, différentes études ont été menées sur la synthèse de complexes de type « $\{\text{BDI}\}\text{PbX}$ » où X peut être un halogène un amidure ou encore un alkyle (**Figure 1.10**).^[226,228–230,227] A partir des ligands utilisés durant l'étude des travaux de thèse, la synthèse de structures de type alkoxyde, halogénure, amidure et alkyle a été menée. L'analyse par diffraction des rayons X couplée à la spectroscopie RMN ^{207}Pb est par ailleurs très appréciable dans ce contexte pour comprendre la chimie de coordination associée. En effet, Fulton *et al.* ont démontré qu'une variation du déplacement chimique en RMN ^{207}Pb était observé lorsque la géométrie du complexe organométallique changeait (**Figure 1.10**).

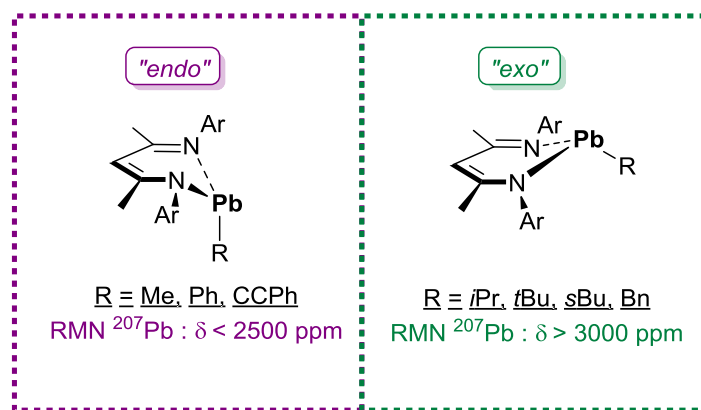


Figure 1-10 – Chimie de coordination autour du Pb(II). Intérêt analyse XRD/RMN ^{207}Pb .^[227]

Une dernière partie de mes travaux de thèse a été effectuée en collaboration avec l'équipe du Pr. Silvestru au sein de leur laboratoire de recherche, à l'université de Babeş-Bolyai (Cluj-Napoca, Roumanie). Leur équipe développe depuis plusieurs années une chimie organométallique basée sur des ligands contenant deux types d'atomes donneurs : un donneur « mou » (S, Se, Te) et un donneur « dur » (N et/ou O). Ces structures représentent un enjeu important, en raison des nombreuses possibilités de coordination offertes (**Figure 1.11**).^[231]

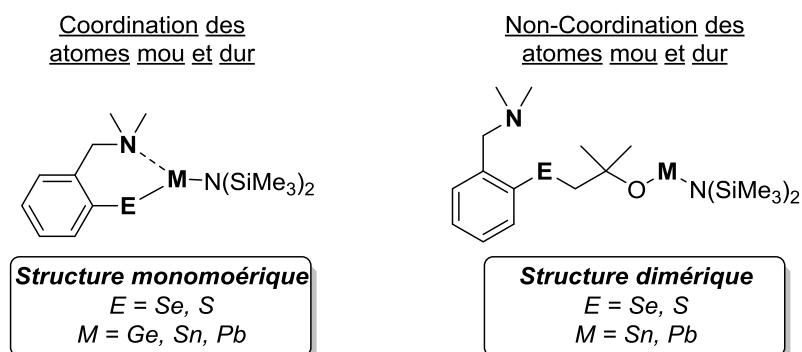


Figure 1-11 – Coordination particulière des ligands développés au sein de l'équipe du Pr. Silvestru.^[232]

De telles structures peuvent ainsi offrir de nombreuses applications, notamment dans le domaine de la catalyse ou de la chimie des matériaux.^[233,234] Dans ce contexte, le développement de complexes organométalliques de métaux du groupe 12 (Zn, Cd, Hg) a été mené durant cette collaboration. L'ambition était d'acquies des connaissances avec cette combinaison de ligands et métaux, pour étendre ensuite l'utilisation de ces ligands originaux à la synthèse organométallique de complexes des métaux du groupe 2. Toutes ces thématiques de synthèse organométallique autour des métaux divalents du bloc *p* (Pb, Zn, Cd, Hg) sont développées dans le chapitre 5.

1.6 Résumé et présentation des travaux de thèse

Depuis le début des années 2000, les complexes organométalliques d'alcalino-terreux larges (Ca, Sr, Ba) ont donc démontré d'excellentes propriétés catalytiques, et ce au travers d'un large panel d'applications en catalyse homogène.^[9,15,16] Cependant, leur comportement exact durant les réactions catalytiques est encore souvent méconnu. A ce jour, il n'existe qu'un nombre restreint d'études cinétiques, mécanistiques ou théoriques décrivant en détails les mécanismes de réaction de ces précatalyseurs. Pour ces raisons, et malgré un nombre croissant d'études à ce sujet, la chimie organométallique des alcalino-terreux, et notamment en ce qui concerne les applications en catalyse homogène, demeure à un stade très précoce. Elle est de fait aujourd'hui encore un enjeu majeur en catalyse. Actuellement, la recherche dans ce domaine s'oriente vers deux axes majeurs : le développement de ligands et méthodologies capables de conduire à la stabilisation de nouvelles structures organométalliques toujours plus innovantes, et l'extension de leur application catalytique à de nouvelles réactions originales. Dans ce cadre, quelques exemples d'études de couplages déshydrogénants permettant la synthèse de liaison E-E' (E et E' étant des éléments du groupe principal) à haute valeur ajoutée ont émergé ces dernières années.

Une grande partie des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrit largement dans ce mouvement. Ils présentent le développement de précatalyseurs à base d'alcalino-terreux efficaces pour des réactions de couplage déshydrogénant. Nous avons mené une étude systématique afin de déterminer le système catalytique le plus performant en couplage moléculaire simple d'amines et d'hydrosilanes, et d'établir les mécanismes afférents (**Chapitre 2**). Dans un second temps, les réactivités originales lors de la formation de liaison Si-N et de nouveaux procédés de synthèse d'oligocarbosilazanes ont été explorés (**Chapitre 3**). De même, la mise au point d'un procédé de synthèse de polycarbosilazanes a été approfondie (**Chapitre 4**).

Dans la plupart des exemples de catalyse homogène par les métaux du groupe 2, des hydrures d'alcalino-terreux se révèlent être des intermédiaires réactionnels durant le cycle catalytique. Toutefois, les exemples de telles structures restent rares et limités au magnésium et au calcium. En parallèle de l'étude catalytique des couplages déshydrogénant N-H/H-Si, un effort particulier a donc été mené sur la synthèse de nouvelles structures organométalliques à base d'alcalino-terreux et des métaux du bloc *p* (Pb, Zn, Cd, Hg) et sera développé dans le **Chapitre 5**.

1.7 Références

- [1] B. Cornils, W. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2000**.
- [2] B. Cornils, W. A. Herrmann, C. Wong, H. Zanthoff, *Catalysis from A to Z*, **2007**.
- [3] V. Grignard, *Ann. Chim.* **1901**, *24*, 433.
- [4] D. Seyferth, *Organometallics* **2009**, *28*, 1598–1605.
- [5] H. Davy, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1808**, *98*, 1.
- [6] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [7] K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, K. Hafner, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 434–443.
- [8] S. C. Sockwell, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3393–3399.
- [9] S. Harder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3852–3876.
- [10] F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851–1896.
- [11] S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953–1976.
- [12] J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2761–2774.
- [13] W. D. Buchanan, D. G. Allis, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4449–4465.
- [14] A. Torvisco, A. Y. O'Brien, K. Ruhlandt-Senge, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1268–1292.
- [15] S. Harder, *Alkaline-Earth Metal Compounds*, Springer: Berlin, **2013**.
- [16] M. S. Hill, D. J. Liptrot, C. Weetman, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 972–988.
- [17] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, Sixth Edition, **1998**.
- [18] A. Tuulmet, M. Mikk, D. Panov, *Main Gr. Met. Chem.* **1997**, *20*, 1–6.
- [19] B. R. Benn, A. Ruffhiska, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 861–881.
- [20] M. D. Greenhalgh, A. Kolodziej, F. Sinclair, S. P. Thomas, *Organometallics* **2014**, *33*, 5811–5819.
- [21] G. Parris, E. C. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1206–1213.
- [22] M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Chem. Commun.* **2003**, 384, 48–49.
- [23] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6717–6725.
- [24] B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4943–4946.
- [25] A. G. Avent, M. R. Crimmin, S. Hill, P. B. Hitchcock, *Dalt. Trans.* **2005**, 278–284.
- [26] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. A. Procopiu, *Organometallics* **2007**, *26*, 2953–2956.
- [27] M. Kuzdrowska, L. Annunziata, S. Marks, M. Schmid, C. G. Jaffredo, P. W. Roesky, S. M. Guillaume, L. Maron, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9352–9360.
- [28] M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, A. N. Kneifel, Y. Sörtl, P. Mayer, H. Nöth, Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3432–3439.
- [29] B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2784–2802.
- [30] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2011**, *30*, 1291–1294.
- [31] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2014**, *33*, 206–216.
- [32] J. Spielmann, F. Buch, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9434–9438.
- [33] H. Hu, C. Cui, *Organometallics* **2012**, *31*, 1208–1211.
- [34] M. Lamberti, A. Botta, M. Mazzeo, *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28*, 140–145.
- [35] J.-C. Buffet, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7748–7754.
- [36] Y. Sarazin, D. Rosca, V. Poirier, T. Roisnel, A. Silvestru, L. Maron, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2010**, *29*, 6569–6577.
- [37] S. C. Rosca, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Organometallics* **2014**, *33*, 5630–5642.
- [38] B. Liu, T. Roisnel, J. P. Guégan, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6289–6301.
- [39] H. Plenio, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3363–3384.
- [40] Y. Sarazin, B. Liu, T. Roisnel, L. Maron, J.-F. Carpentier, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9069–9087.
- [41] S. C. Rosca, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Organometallics* **2014**, *33*, 5630–5642.
- [42] H. Schumann, S. Schutte, H. J. Kroth, D. Lentz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6208–6211.
- [43] C. Dinoi, E. Caytan, M. Etienne, S. Rosca, C. Dinoi, E. Caytan, V. Dorcet, M. Etienne, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6505–6509.
- [44] P. Jochmann, T. S. Dols, T. P. Spaniol, L. Perrin, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5715–5719.
- [45] G. Mosges, F. Hampel, P. R. Schleyer, *Organometallics* **1992**, *11*, 1769–1770.
- [46] A. Weeber, S. Harder, H. H. Brintzinger, K. Knoll, *Organometallics* **2000**, *19*, 1325–1332.
- [47] C. Loh, S. Seupel, A. Koch, H. Goerls, S. Kriek, M. Westerhausen, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 14440–14449.
- [48] C. K. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1573–1580.
- [49] C. Wheaton, P. G. Hayes, B. J. Ireland, *Dalton Trans.* **2009**, 9226, 4832–4846.

- [50] V. Poirier, T. Roisnel, S. Sinbandhit, M. Bochmann, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2998–3013.
- [51] L. Wang, C. E. Kefalidis, S. Sinbandhit, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, L. Maron, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13463–13478.
- [52] L. Wang, S.-C. Roşca, V. Poirier, S. Sinbandhit, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 4268–4286.
- [53] L. Wang, V. Poirier, F. Ghiotto, M. Bochmann, R. D. Cannon, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2574–2584.
- [54] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229–3238.
- [55] M. H. Chisholm, *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362*, 4284–4290.
- [56] V. Poirier, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Dalt. Trans.* **2009**, 9820–9827.
- [57] B. Liu, T. Roisnel, L. Maron, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3986–3994.
- [58] J. P. Davin, J.-C. Buffet, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12612–12618.
- [59] Y. Chen, H. Song, C. Cui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8958–8961.
- [60] T.-L. Huang, C.-T. Chen, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9255–9262.
- [61] S. M. Ho, C. S. Hsiao, A. Datta, C. H. Hung, L. C. Chang, T. Y. Lee, J. H. Huang, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8004–8011.
- [62] S. Asano, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1148–1149.
- [63] S. Inoue, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2861–2871.
- [64] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3863–3868.
- [65] Z. Zhong, M. J. K. Ankoné, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Polym. Bull.* **2001**, *46*, 51–57.
- [66] C. Guillaume, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, *Polymer (Guildf)*. **2009**, *50*, 5909–5917.
- [67] S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4261–4264.
- [68] S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, *20*, 1044–1046.
- [69] D. F. J. Piesik, K. Häbe, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5652–5661.
- [70] S. M. Coman, V. I. Parvulescu, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 1327–1355.
- [71] B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2374–2390.
- [72] G. A. Molander, J. A. C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161–2185.
- [73] M. Gagne, T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108–4109.
- [74] T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675–704.
- [75] T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795–3892.
- [76] A. M. Kawaoka, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6311–6324.
- [77] I. V. Basalov, V. Dorcet, G. K. Fukin, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, A. A. Trifonov, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6033–6036.
- [78] I. V. Basalov, S. C. Rosca, D. M. Lyubov, A. N. Selikhov, G. K. Fukin, Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, A. A. Trifonov, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1654–1661.
- [79] M. Rubin, T. Schwier, V. Gevorgyan, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1936–1940.
- [80] V. Leich, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2016**, DOI : 10.1021/acs.organomet.6b00160.
- [81] M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9670–9685.
- [82] C. Brinkmann, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. A. Procopiu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2193–2207.
- [83] B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13445–13462.
- [84] N. Romero, S. C. Roşca, Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, L. Vendier, S. Mallet-Ladeira, C. Dinoi, M. Etienne, *Chem. Eur. J.* **2014**, *21*, 4115–4125.
- [85] J. Jenter, K. Ralf, P. W. Roesky, *Organometallics* **2011**, *30*, 1404–1413.
- [86] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, G. Kociok-Köhn, P. A. Procopiu, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7366–7376.
- [87] S. R. Neal, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 228–234.
- [88] S. Datta, P. W. Roesky, S. Blechern, *Organometallics* **2007**, *26*, 4392–4394.
- [89] S. Datta, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 1207–1213.
- [90] X. Zhang, T. J. Emge, K. C. Hultsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 394–398.
- [91] A. Mukherjee, S. Nembenna, T. K. Sen, S. P. Sarish, P. K. Ghorai, H. Ott, D. Stalke, S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3968–3972.
- [92] J. E. Baldwin, R. C. Thomas, L. I. Kruse, L. Silberman, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3846–3852.
- [93] M. E. Jung, G. Piizzi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1735–1766.
- [94] I. Kovacic, D. K. Wicht, N. S. Grewal, D. S. Glueck, C. D. Incarvito, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, *19*, 950–953.
- [95] A. D. Sadow, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17012–17024.

- [96] L. Rosenberg, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2845–2855.
- [97] P. Jochmann, J. P. Davin, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4452–4455.
- [98] V. Leich, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4794–4797.
- [99] F. Buch, J. Brettar, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2741–2745.
- [100] V. Leich, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2311–2314.
- [101] M. Arrowsmith, T. J. Hadlington, M. Hill, G. Kociok-Köhn, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4567–4569.
- [102] M. Arrowsmith, M. S. Hill, T. Hadlington, G. Kociok-Köhn, C. Weetman, *Organometallics* **2011**, *30*, 5556–5559.
- [103] C. Weetman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Polyhedron* **2016**, *103*, 115–120.
- [104] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2776–2783.
- [105] C. Weetman, M. D. Anker, M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. Liptrot, M. F. Mahon, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 628–641.
- [106] C. Weetman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, DOI : 10.1002/chem.201600681.
- [107] M. S. Hill, C. Weetman, M. F. Mahon, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14477–14480.
- [108] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. A. Procopiu, *Organometallics* **2008**, *27*, 497–499.
- [109] J. R. Lachs, A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, G. Kociok-Köhn, M. S. Hill, M. F. Mahon, P. A. Procopiu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4173–4179.
- [110] M. Arrowsmith, M. R. Crimmin, M. S. Hill, S. L. Lomas, M. S. Heng, P. B. Hitchcock, G. Kociok-Köhn, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 14249–14256.
- [111] M. Arrowsmith, W. M. S. Shepherd, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12676–12679.
- [112] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 10548–10557.
- [113] R. Fessenden, J. S. Fessenden, *Chem. Rev.* **1960**, 361–388.
- [114] D. Seyferth, G. H. Wiseman, C. Prud'homme, *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *66*, C–13–C–14.
- [115] T. R. Hogness, T. L. Wilson, W. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 108–112.
- [116] J. Harrod, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *207*, 493–531.
- [117] R. Waterman, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5629–5641.
- [118] R. L. Melen, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 775–788.
- [119] E. M. Leitao, T. Jurca, I. Manners, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 817–829.
- [120] F. Gauvin, H. E. E. Woo, J. F. Harrod, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 363–405.
- [121] B. D. Darwent, *Nat. Stand. Ref. Data. Ser.* **1970**, *31*, 1–58.
- [122] Y. R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2007**.
- [123] T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8634–8648.
- [124] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293.
- [125] E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7793–7800.
- [126] E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7446–7450.
- [127] R. West, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 327–346.
- [128] R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359–1410.
- [129] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 3–5.
- [130] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *2*, 4059–4066.
- [131] C. Aitken, J. F. Harrod, A. Malek, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 285–291.
- [132] J. A. Reichl, C. M. Popoff, L. A. Gallagher, E. E. Remsen, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9430–9431.
- [133] N. Choi, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 81–84.
- [134] T. Imori, V. Lu, H. Cai, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9931–9940.
- [135] V. Lu, T. D. Tilley, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5763–5764.
- [136] J. R. Babcock, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *7863*, 12481–12482.
- [137] T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22–29.
- [138] J. Y. Corey, X. H. Zhu, T. C. Bedard, L. D. Lange, *Organometallics* **1991**, *10*, 924–930.
- [139] N. R. Neale, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3802–3803.
- [140] C. Aitken, J. P. Barry, F. Gauvin, J. F. Harrod, A. Malek, D. Rousseau, *Organometallics* **1989**, *8*, 1732–1736.
- [141] L. S. Chang, J. Y. Corey, *Organometallics* **1989**, *8*, 1885–1893.
- [142] M. Itazaki, K. Ueda, H. Nakazawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3313–3316.
- [143] L. Rosenberg, C. W. Davis, J. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5120–5121.
- [144] L. Rosenberg, D. N. Kobus, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 107–112.
- [145] M. D. Fryzuk, L. Rosenberg, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, *10*, 2537–2539.
- [146] P. Diversi, F. Marchetti, V. Ermini, S. Matteoni, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *594*, 154–160.
- [147] E. E. Smith, G. Du, P. E. Fanwick, M. M. Abu-Omar, *Organometallics* **2010**, *29*, 6527–6533.

- [148] M. Tanabe, A. Takahashi, T. Fukuta, K. Osakada, *Organometallics* **2013**, *32*, 1037–1043.
- [149] M. C. Fermin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12645–12646.
- [150] N. Etkin, M. C. Fermin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2954–2955.
- [151] A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *113*, 1865–1867.
- [152] V. P. W. Böhm, M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4694–4696.
- [153] Y. Zhou, S. Yin, Y. Gao, Y. Zhao, M. Goto, L. B. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6852–6855.
- [154] V. Naseri, R. J. Less, R. E. Mulvey, M. McPartlin, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5000–5002.
- [155] J. E. Mark, H. R. Allock, R. West, *Inorganic Polymers*, Oxford Univ. Press, **2005**.
- [156] I. Ojima, S. I. Inaba, T. Kogure, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, 7–8.
- [157] Y. Li, Y. Kawakami, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6871–6873.
- [158] R. Zhang, J. E. Mark, A. R. Pinhas, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3508–3510.
- [159] T. E. Ready, B. P. S. Chauhan, P. Boudjouk, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 654–657.
- [160] J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4887–4892.
- [161] D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098.
- [162] X. L. Luo, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2527–2535.
- [163] B. T. Gregg, A. R. Cutler, *Organometallics* **1994**, *13*, 1039–1043.
- [164] J. Cella, S. Rubinsztajn, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6965–6971.
- [165] M. Pérez, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2014**, *111*, 10917–10921.
- [166] R. Shu, L. Hao, J. F. Harrod, H. G. Woo, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12988–12989.
- [167] A. J. Roering, S. N. MacMillan, J. M. Tanski, R. Waterman, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6855–6857.
- [168] G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341–3401.
- [169] A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, C. M. Wang, X. S. Li, J. C. Linehan, R. S. Smith, B. D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3578–3582.
- [170] A. B. Burg, C. L. Randolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *596*, 3451–3455.
- [171] G. E. Ryschkewitsch, J. W. Wiggins, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 314–317.
- [172] T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118.
- [173] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, *11*, 962–963.
- [174] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424–9434.
- [175] T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9582–9583.
- [176] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048–12049.
- [177] H. J. Cowley, M. S. Holt, R. L. Melen, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2682–2684.
- [178] M. M. Hansmann, R. L. Melen, D. S. Wright, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1554–1559.
- [179] K. A. Erickson, D. S. Wright, R. Waterman, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 541–545.
- [180] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2698–2699.
- [181] D. J. Liptrot, M. S. Hill, M. F. Mahon, D. J. MacDougall, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8508–8515.
- [182] P. Bellham, M. S. Hill, D. J. Liptrot, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9060–9062.
- [183] M. S. Hill, M. Hodgson, D. J. Liptrot, M. F. Mahon, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7783–7790.
- [184] H. Wadeh, U. Kohl, M. Bittner, H. Koppel, *Organometallics* **2005**, *24*, 2097–2105.
- [185] J. Spielmann, M. Bolte, S. Harder, *Chem. Commun.* **2009**, 6934–6936.
- [186] J. Spielmann, S. Harder, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5064–5065.
- [187] P. Bellham, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. Liptrot, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1960–1962.
- [188] E. G. Rochow, *Inorg. Chem.* **1964**, *4*, 1450–1455.
- [189] B. S. Sujishi, S. Witz, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4631–4636.
- [190] M. Lappert, A. Protchenko, P. Power, A. Seeber, *Metal Amide Chemistry*, Wiley, Chichester, **2008**.
- [191] D. W. Robbins, T. A. Boebel, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4068–4069.
- [192] C. D. F. Königs, M. F. Müller, N. Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1506–1508.
- [193] L. Greb, S. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2318–2320.
- [194] T. Tsuchimoto, Y. Iketani, M. Sekine, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9500–9504.
- [195] Y. Tanabe, M. Murakami, K. Kitaichi, Y. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8409–8412.
- [196] Y. Tanabe, T. Misaki, M. Kurihara, A. Iida, Y. Nishii, *Chem. Commun.* **2002**, 1628–1629.
- [197] M. Birot, J.-P. Pilot, J. Dunoguès, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1443–1477.
- [198] E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2000**, *26*, 97–199.
- [199] G. Glatz, T. Schmalz, T. Kraus, F. Haarmann, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4231–4238.
- [200] M. Zaheer, T. Schmalz, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5102–5116.

- [201] D. Forberg, J. Obenauf, M. Friedrich, S.-M. Hühne, W. Mader, G. Motz, R. Kempe, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 4188–4192.
- [202] N. R. Dando, A. J. Perrotta, C. Strohmman, R. M. Stewart, D. Seyferth, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1624–1630.
- [203] Y. D. Blum, K. B. Schwartz, R. M. Laine, *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 1707–1718.
- [204] S. K. T. Pillai, W. P. Kretschmer, C. Denner, G. Motz, M. Hund, A. Fery, M. Trebbin, S. Förster, R. Kempe, *Small* **2013**, *9*, 984–989.
- [205] F. Feng, Y. H. Mariam, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4729–4732.
- [206] K. Feng, P. Abrahams, Y. H. Mariam, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, *7*, 253–267.
- [207] D. Su, Y. Li, F. Hou, X. Yan, *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97*, 1311–1316.
- [208] D. Seyferth, J. M. Schwark, R. M. Stewart, *Organometallics* **1989**, *8*, 1980–1986.
- [209] M. Bouquey, C. Brochon, S. Bruzaud, M. Schappacher, A. Soum, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 21–27.
- [210] M. Bouquey, A. Soum, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1232–1238.
- [211] L. Sommer, J. Citron, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2470–2472.
- [212] J. F. Blandez, I. Esteve-Adell, M. Alvaro, H. García, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2167–2173.
- [213] H. Q. Liu, J. F. Harrod, *Organometallics* **1992**, *11*, 822–827.
- [214] H. Q. Liu, J. F. Harrod, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 107–110.
- [215] C. K. Toh, H. T. Poh, C. S. Lim, W. Y. Fan, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 9–13.
- [216] L. K. Allen, R. García-Rodríguez, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12112–12118.
- [217] J. X. Wang, A. K. Dash, J.-C. Berthet, M. Ephritikhine, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *610*, 49–57.
- [218] S. Anga, Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, T. K. Panda, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1373–1378.
- [219] A. E. Nako, W. Chen, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Organometallics* **2015**, *34*, 4369–4375.
- [220] W. Xie, H. Hu, C. Cui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11141–11144.
- [221] K. Takaki, T. Kamata, Y. Miura, T. Shishido, K. Takehira, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3891–3895.
- [222] F. Buch, S. Harder, *Organometallics* **2007**, *26*, 5132–5135.
- [223] J. F. Dunne, S. R. Neal, J. Engelkemier, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16782–16785.
- [224] M. S. Hill, D. J. Liptrot, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, T. P. Robinson, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4212–4222.
- [225] M. Kaupp, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1061–1073.
- [226] M. Chen, J. R. Fulton, P. B. Hitchcock, N. C. Johnstone, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *Dalton Trans.* **2007**, 2770–2778.
- [227] M. J. Taylor, E. J. Coakley, M. P. Coles, H. Cox, J. R. Fulton, *Organometallics* **2015**, *34*, 2515–2521.
- [228] E. C. Y. Tam, N. C. Johnstone, L. Ferro, P. B. Hitchcock, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8971–8976.
- [229] A. Jana, S. Pillai Sarish, R. W. Herbert, C. Schulzke, A. D??ring, M. John, *Organometallics* **2009**, *28*, 2563–2567.
- [230] L. A.-M. Harris, E. C. Y. Tam, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13803–13814.
- [231] A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4357–4416.
- [232] A. Pop, L. Wang, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, A. Silvestru, Y. Sarazin, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 16459–16474.
- [233] P. D. Antunez, J. J. Buckley, R. L. Brutchey, *Nanoscale* **2011**, *3*, 2399–411.
- [234] G. Henkel, B. Krebs, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 801–824.

Chapitre 2

Couplages déshydrogénants catalysés par des complexes organométalliques d'alcalino- terreux

2 Couplages déshydrogénants catalysés par des complexes organométalliques d'alcalino-terreux

2.1 Introduction

Ainsi que nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, les couplages déshydrogénants sont des réactions très attrayantes du fait des nombreuses applications des composés contenant des liaisons E–E', où E et E' sont des éléments du groupe principal. Une première partie de ces travaux de thèse est consacrée à l'étude de la formation de liaison Si–N *via* la catalyse à l'aide des métaux du groupe 2. Les silazanes sont valorisables en tant que ligands en chimie de coordination,^[1] agents silylants^[2,3] ou encore agents protecteurs d'amines, d'indoles ou d'anilines en synthèse organique.^[4–7]

Ces réactions catalytiques sont d'autant plus intéressantes que les voies classiques de formation de la liaison Si–N sont sources de nombreux problèmes (**Schéma 2.1**).^[8,9] L'aminolyse de chlorosilane est le procédé le plus connu pour la synthèse de silazanes. Cependant cette réaction produit une quantité stœchiométrique de HCl, nocif pour l'environnement et nécessitant des traitements et des réacteurs spécifiques. La métallation de l'amine par des hydrures alcalins peut être une alternative pour s'affranchir de ces contraintes. Mais la formation de sels inorganiques (MH) comme sous-produits, ainsi que la forte sensibilité des réactifs alcalins, limitent fortement ce procédé.

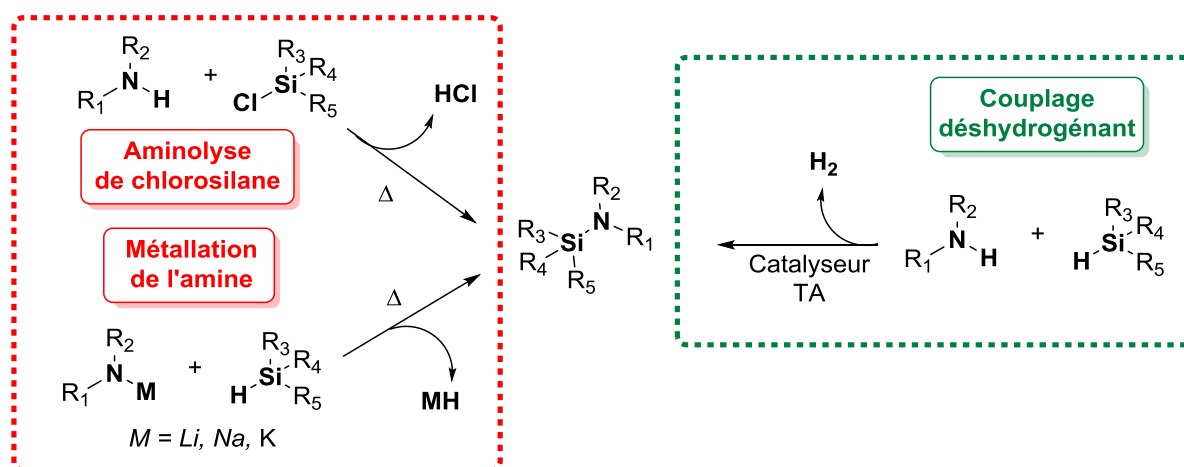


Schéma 2-1 – Intérêt de la réaction de couplage déshydrogénant N–H/H–Si pour la formation de silazane.

Dans ce contexte, des catalyseurs à base de métaux de transition traditionnels,^[4–6,10–16] comme $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$,^[16] ou de métaux de la gauche du tableau périodique,^[17–24] comme les précatalyseurs à base de Y(III) et Yb(II) de Crimmin et Takaki,^[18,19] sont apparus ces dernières décennies. Ils présentent des activités catalytiques correctes (TOF jusqu'à $1200 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour le précatalyseur cationique de ruthénium d'Oestreich^[6] $[\text{Ru}(\text{PEt}_3)\text{S}\{2,6\text{-Mes-C}_6\text{H}_3\}]^+[\text{B}(3,5\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3)]^-$). Plus récemment, des précatalyseurs à base d'alcalino-terreux ont aussi été développés.^[20,25,26] Ces premières études utilisant les métaux du groupe 2 ont montré des résultats très intéressants en termes d'activité catalytique (TOF jusqu'à $2822 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$) et de chimiosélectivité.

Au moment où ces travaux de thèse ont été initiés, il n'existait aucun exemple de précatalyseur à base de baryum capable d'effectuer le couplage déshydrogénant N–H/H–Si. Seul notre groupe a donc dernièrement mis en lumière une réactivité des complexes de baryum pour ce type de couplage. Nous avons auparavant observé la dégradation de précatalyseurs phénolate de calcium de type $\{\text{LO}\}\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ ($\{\text{LO}\}^-$ = ligand de type aminoéther-phénolate) lors de réactions de cyclohydroamination d'aminoalcènes.^[27] Un couplage déshydrogénant a lieu alors entre le substrat (N–H) et l'entité Si–H contenue dans le ligand tétraméthylidisilazane, formant une espèce catalytiquement inactive. En utilisant une fonction éther au lieu de la liaison C=C, la structure d'un composé modèle a même pu être isolée et caractérisée par analyse RMN et diffraction des rayons X (**Schéma 2.2**).

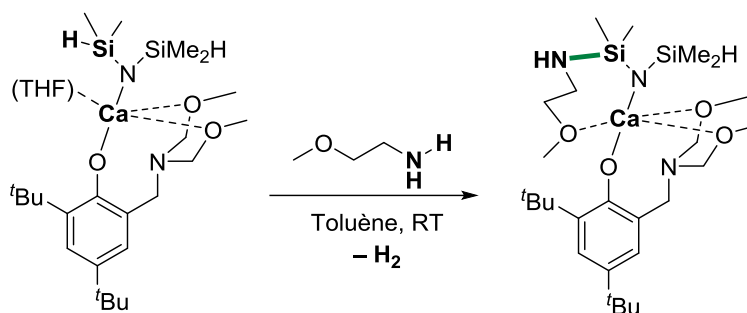


Schéma 2-2 – Mise en évidence du couplage déshydrogénant entre le co-ligand $\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}$ et une amine primaire.^[27] La nouvelle liaison Si–N est représentée en vert.

Les paragraphes suivants décrivent ainsi le développement de nouveaux systèmes catalytiques efficaces en couplage déshydrogénant N–H/H–Si à base de métaux alcalino-terreux larges (Ca, Sr, Ba). Nous avons pu établir le mécanisme de cette réaction grâce à une étude détaillée de sa cinétique, couplée à des calculs théoriques. Enfin, une extension au couplage déshydrogénant P–H/H–Si sera également présentée.

2.2 Optimisation du système catalytique pour les couplages N–H/H–Si

2.2.1 Synthèse et structure des précatalyseurs

Une large gamme de précatalyseurs alcalino-terreux homoleptiques (**1-4**, **Figure 2.1**) et hétéroleptiques (**5-7**, **Figure 2.1**) a été préparée afin de déterminer le système catalytique le plus performant pour le couplage déshydrogénant N–H/H–Si. Le choix du protio-ligand bidenté auxiliaire $\{\text{L}_N\}\text{H}^*$ ($\text{L}_N = \text{ArN}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{H})=\text{NAr}$, $\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) a été motivé par l'activité catalytique très élevée des complexes organométalliques **5** et **7** correspondants en catalyse d'hydroamination et d'hydrophosphination intermoléculaires d'oléfinés activées.^[28,29]

* $\{\text{L}_N\}\text{H}$ a été synthétisé par le groupe de Piers et préparé selon cette procédure. Voir P. G. Hayes, G. C. Welch, D. D. H. Emslie, C. L. Noack, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics*, **2003**, 22, 1577-1579.

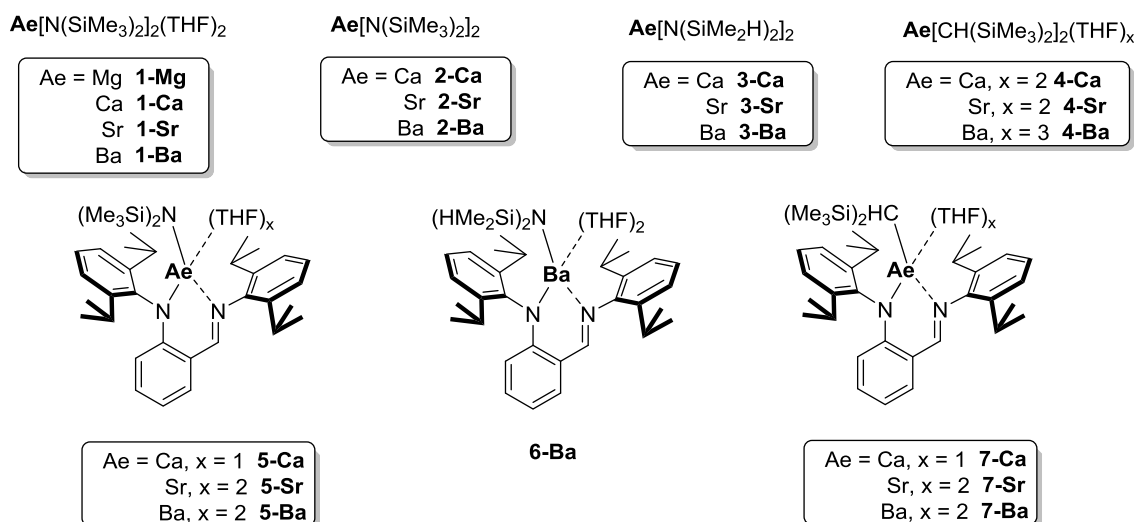


Figure 2-1 - Précatalyseurs d'alcalino-terreux utilisés pour le couplage N–H/H–Si

Les complexes homoleptiques amidures (**1-3**)^[29–33] et alkyle (**4**)^[34] ont été préparés par métathèse de sel entre AeI_2 (Ae = Mg, Ca, Sr, Ba) et $\text{K}[\text{E}(\text{SiMe}_2\text{R})_2]$ (E = N, CH ; R = CH₃, H) dans le THF ou Et₂O. Du fait de la différence de pK_a entre $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (25,8)^[35] et $\text{HN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ (22,8),^[36] les complexes **3** peuvent également être obtenus plus proprement par réaction de transamination entre **2** et le tétraméthylidisilazane. Les complexes hétéroleptiques **5-7** ont eux été obtenus par un protocole dit « one-pot » décrit antérieurement.^[29] Toutefois, le complexe $\{\text{L}_\text{N}\}\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]\cdot(\text{THF})_2$ (**6-Ba**) a été synthétisé au cours de ces travaux pour la première fois (**Schéma 2.3**). La réaction entre BaI_2 , $\{\text{L}_\text{N}\}\text{H}$ et $\text{KN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ permet d'obtenir **6-Ba** sous la forme d'une poudre orange (56% de rendement).

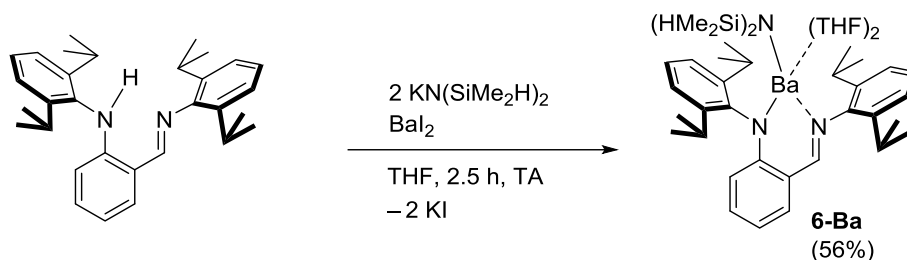


Schéma 2-3 - Synthèse de $\{\text{L}_\text{N}\}\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]\cdot(\text{THF})_2$ (**6-Ba**)

La présence de $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2^-$ dans la structure **6-Ba** permet d'apporter une plus grande stabilité au complexe, en comparaison du composé **7**. Il a été démontré dans de nombreuses études précédentes qu'une interaction $\text{Ae}\cdots\text{H}-\text{Si}$ β -agostique s'établit pour stabiliser le centre métallique ; elle peut être détectée par analyse spectroscopique. En effet, en RMN ce contact agostique abaisse la constante de couplage $^1J_{\text{H}-\text{Si}}$ en dessous de 160 Hz, et en spectroscopie FTIR déplace la fréquence de résonance de la liaison Si–H de 2122 cm⁻¹ pour $\text{HN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ à des valeurs souvent en dessous de 2000 cm⁻¹.^[37–42] Dans notre cas, on observe $^1J_{\text{H}-\text{Si}} = 160$ Hz et $\nu_{\text{Si}-\text{H}} = 2004$ cm⁻¹, suggérant ainsi une interaction $\text{Ae}\cdots\text{H}-\text{Si}$ β -agostique relativement faible. Cette interaction agostique a été mise en évidence dans la structure à l'état solide du complexe (**Figure 2.2**).

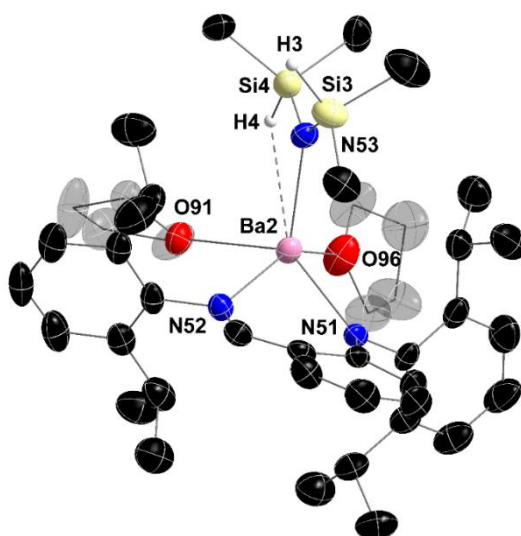


Figure 2-2 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de **6-Ba**. Seule une des deux molécules indépendantes, mais géométriquement équivalentes, trouvées dans l'unité asymétrique est décrite. Les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone sont omis et les atomes de carbone des molécules de THF coordonnées sont grisés pour plus de clarté. Longueurs de liaisons [Å] et angles [°] sélectionnés : Ba2–N53 = 2.601(4), Ba2–N51 = 2.676(4), Ba2–N52 = 2.764(4), Ba2–O96 = 2.774(3), Ba2–O91 = 2.811(3); Si4–N53–Ba2 = 105.31(19), Si3–N53–Ba2 = 129.7(2).

Une différence importante entre les angles Ba2–N53–Si3 (129,7(2) °) et Ba2–N53–Si4 (105,31(19) °) est observée. En plus de ce dernier angle plus aigu, Ba2, N53, Si4 et H4 sont quasiment coplanaires. La liaison Si4–H4 pointe vers le métal. Ce constat est accentué par le fait que la distance Ba2–Si4 (3,451(2) Å) est beaucoup plus courte que la distance Ba2–Si5 (3,898(2) Å). Ces observations structurales confirment donc bien la présence d'une interaction Ba2⋯H4–Si4 stabilisant le complexe **6-Ba** à l'état solide.^[27,29,41,43,44]

2.2.2 Étude de l'influence de la nature du précatalyseur sur l'activité catalytique

Les complexes **1-7** ont été testés en tant que précatalyseurs au travers de deux réactions de couplage déshydrogénant modèles : entre le triphénylsilane et la pyrrolidine (formation de (CH₂)₄NSiPh₃ (**S-1**)), ou avec la *tert*-butylamine (formation de *t*BuN(H)SiPh₃ (**S-2**)) (**Schéma 2.4**). Ces deux substrats ont notamment été choisis afin d'obtenir la meilleure discrimination possible entre les précatalyseurs grâce à des réactivités différentes. Les résultats de cette étude préliminaire sont résumés dans le **tableau 2.1**.

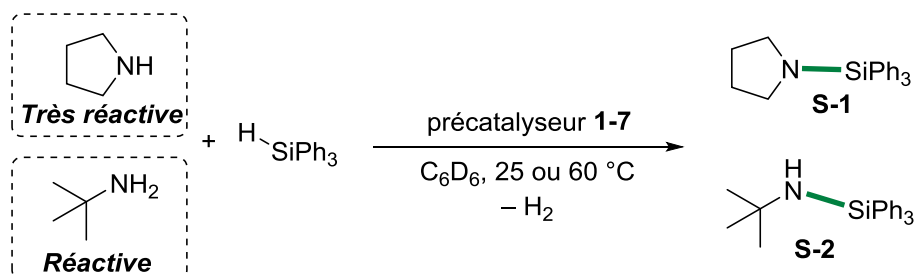



Schéma 2-4 – Réactions modèles pour l'étude initiale du couplage déshydrogénant N–H/H–Si. La nouvelle liaison Si–N est représentée en vert.

Tableau 2-1 – Influence de la nature du centre métallique pour le couplage déshydrogénant N–H/H–Si^[a]

Entrée	R ₁ R ₂ N–H	Précat.	N/Si/Ae	T ^{re} [°C]	Durée [min]	Conv. [%] ^[b]	TOF [h ⁻¹] ^[c]
1		1-Mg	400:400:1	25	15×60	2	< 1
2		1-Ca	20:20:1	25	2×60	29	3
3		1-Ca	400:400:1	25	15×60	72	19
4		1-Sr	400:400:1	25	15×60	99	26
5		1-Ba	20:20:1	25	2×60	91	9
6		1-Ba	400:400:1	25	15	99	1584
7		1-Ba	400:400:1	25	5	53	2544
8		2-Ba	20:20:1	60	2×60	87	9
9		3-Ba	20:20:1	60	2×60	3	< 1
10		4-Ca	20:20:1	25	2×60	74	7
11		4-Ba	400:400:1	25	15	99	1584
12		4-Ba	400:400:1	25	5	75	3600
13		5-Ca	400:400:1	25	15×60	42	11
14		5-Sr	400:400:1	25	15×60	74	20
15		5-Ba	400:400:1	25	15×60	99	26
16		5-Ba	400:400:1	25	15	32	512
17		6-Ba	20:20:1	25	2×60	11	< 1
18		7-Ba	400:400:1	25	15	63	1008
19	<i>t</i> Bu–NH ₂	1-Ba	20:20:1	60	2×60	50	5
20		4-Ca	20:20:1	60	2×60	9	1
21		4-Sr	20:20:1	60	2×60	82	8
22		4-Ba	20:20:1	60	2×60	95	10
23		6-Ba	20:20:1	60	2×60	18	2
24		7-Ca	20:20:1	60	2×60	5	< 1
25		7-Sr	20:20:1	60	2×60	25	3
26		7-Ba	20:20:1	60	2×60	50	5

[a] Réactions dans le C₆D₆ (0,5 mL), avec [Ba]₀ = 10,0 mM et [amine]₀ = [HSiPh₃]₀ = 0,2 M pour [Ba]₀/[amine]₀/[HSiPh₃]₀ = 20:20:1 et [amine]₀ = [HSiPh₃]₀ = 4,0 M pour [Ba]₀/[amine]₀/[HSiPh₃]₀ = 400:400:1; les temps de réaction ne sont pas optimisés. Dans le cas de *t*BuNH₂ (entrée 19-26), la formation de *t*BuN(SiPh₃)₂ n'est jamais détectée. [b] Conversion de l'amine de départ, déterminée par RMN ¹H. [c] Le TOF est déterminé à conversion maximale.

La nature du centre métallique s'est d'abord révélée importante par rapport à l'activité du précatalyseur. Cette activité varie en fonction de la taille et de la densité électronique du métal selon l'observation expérimentale: $Mg \ll Ca < Sr < Ba$. Celle-ci a été vérifiée pour les complexes **1**, **4**, **5** et **7**. Les complexes amidures d'alcalino-terreux **1** et **5** ont pu être discriminés en utilisant une faible quantité de précatalyseur (0,25 mol-%) lors du couplage déshydrogénant du triphénylsilane avec la très réactive pyrrolidine (**Tableau 2.1**, entrées 1, 3, 4 et 6 ; entrées 13, 14 et 15). Toutefois, les complexes alkyles **4** et **7** étant trop réactifs dans ce cas, la comparaison s'est faite en utilisant la *tert*-butylamine, moins réactive, à plus haute température (**Tableau 2.1**, entrées 20, 21 et 22 ; entrées 24, 25 et 26).

Les complexes alkyles ont montré des performances plus élevées que leurs homologues amidures (**Tableau 2.1**, entrées 2 et 10 ; entrées 7 et 12 ; entrées 16 et 18 ; entrées 19 et 22). Ce résultat s'explique facilement par la différence de basicité entre $\{N(SiMe_3)_2\}^-$ ($pK_A = 25,8$) et $\{CH(SiMe_3)_2\}^-$ ($pK_A \sim 40$). L'aminolyse s'effectue beaucoup plus facilement avec l'alkyle, favorisant la formation des espèces catalytiquement actives ; celle-ci est quantitative et irréversible dans le cas des précurseurs alkyles alors qu'elle n'est que partielle et réversible dans le cas des précurseurs amidures (cf. 2.5.1). Peut-être plus surprenant, les complexes homoleptiques permettent d'obtenir de meilleures activités catalytiques que les complexes hétéroleptiques correspondants (**Tableau 2.1**, entrées 6 et 16 ; entrées 11 et 18 ; entrées 19 et 23 ; entrées 22 et 26). Ce résultat contraste avec les observations tirées de précédentes études par exemple en hétérofonctionalisation intermoléculaire d'alcènes, montrant des activités catalytiques nettement plus élevées pour les précatalyseurs hétéroleptiques du type **5** et **7**.^[29]

La présence de molécules de THF coordonnées sur le centre métallique ne semble pas impacter la réactivité de ces précatalyseurs (**Tableau 2.1**, entrées 5 et 8). Les complexes amidures **1-Ba** et **2-Ba** présentent exactement la même activité catalytique ($TOF = 9 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Ba}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ dans les deux cas). Par contre, le fait d'utiliser $\{N(SiMe_2H)_2\}^-$ comme base pour les complexes **3-Ba** et **6-Ba** fait chuter cette activité catalytique (**Tableau 2.1**, entrées 9 et 17). Ce constat avait déjà été effectué lors d'études antérieures concernant la cyclohydroamination intramoléculaire catalysée par $\{LO\}Ca[N(SiMe_2H)_2](THF)$.^[27] En plus de la plus haute stabilité de **3-Ba** et **6-Ba**, le couplage déshydrogénant entre l'amine (NR_2) et $\{N(SiMe_2H)\}$ évoqué précédemment est suspecté de parasiter la réaction catalytique en créant des espèces catalytiquement inactives de type « $Ae-N[SiMe_2(NR_2)]_2$ ».

Il résulte de toutes ces données que **4-Ba** est le précatalyseur le plus actif avec un TOF de $3600 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Ba}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la formation de **S-1** (**Tableau 2.1**, entrée 12). Ce résultat constitue la plus haute activité catalytique reportée à ce jour pour un couplage déshydrogénant N-H/H-Si.

Étant donné les très hautes activités catalytiques obtenues avec le baryum, notre choix s'est porté sur les précatalyseurs à base de ce métal pour conduire les études ultérieures. Ce choix a également été motivé par l'absence d'exemple de précatalyseur à base de baryum pour les réactions de couplage déshydrogénant N-H/H-Si. A partir de toutes ces données, les complexes **1-Ba** et **4-Ba** apparaissent comme les précatalyseurs de choix pour l'étude plus approfondie des couplages déshydrogénants N-H/H-Si. Par ailleurs, ces composés homoleptiques sont plus faciles d'accès et présentent des activités catalytiques nettement supérieures aux complexes hétéroleptiques **5-Ba** et **7-Ba** correspondants. Bien que **1-Ba** soit un peu moins performant que **4-Ba**, il a néanmoins été utilisé dans la suite de ces travaux du fait de sa meilleure stabilité dans le temps durant son stockage en boîte à gants. Il est aussi plus facile à synthétiser que **4-Ba**.

2.3 Réactivité et sélectivité sur une large gamme de réactifs

En utilisant les précatalyseurs $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (**1-Ba**) et $\text{Ba}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_3$ (**4-Ba**), différentes amines et hydrosilanes ont été testés afin de déterminer le domaine d'application de la réaction. L'efficacité et la chimiosélectivité des précatalyseurs ont également été examinées à travers ces réactions. Le précatalyseur **1-Ba** a été utilisé dans le but d'obtenir des chimiosélectivités intéressantes dans des conditions de réaction plus douces, alors que **4-Ba**, plus actif, a permis d'obtenir des silazanes à partir d'amines peu réactives.

Tous les silazanes présentés ci-dessous ont été isolés sous forme d'un solide blanc après un lavage au pentane. Tous les nouveaux silazanes parmi les produits **S-1** à **S-32** ont été caractérisés par RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, ainsi que par spectrométrie de masse (cf. partie expérimentale).

2.3.1 Réactivité des monoamines primaires et secondaires

Différentes amines ont été testées en couplage déshydrogénant d'un hydrosilane de référence (H_2SiPh_2 ou HSiPh_3). En premier lieu, des monoamines primaires ou secondaires ($\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}$) ont été utilisées (**Schéma 2.5**).

Il est rapidement apparu que la benzylamine était un substrat aussi réactif que la pyrrolidine. En effet, BnNH_2 est totalement consommée en présence de triphénylsilane en seulement 2 h à température ambiante avec seulement 0,25 mol-% de **1-Ba**. Cependant, en utilisant 2 équivalents de triphénylsilane, seul le produit *N*-monocouplé BnNHSiPh_3 (**S-3**) est obtenu avec un chimiosélectivité de 100%. Le même constat a été fait en utilisant 5 mol-% de **4-Ba**. De même, le produit *N*-di-couplé $t\text{BuNHSiPh}_3$ n'a jamais été observé en utilisant $t\text{BuNH}_2$ comme amine de départ avec notre précatalyseur le plus réactif **4-Ba**. Cette chimiosélectivité vis-à-vis des amines primaires en présence de triphénylsilane peut être attribuée à la délocalisation des électrons π du doublet non-liant de l'azote dans les orbitales *d* vides du silicium (effet de résonance de la fonction silazane) au stade du produit *N*-monocouplé. On peut en effet supposer que la formation d'un intermédiaire réactionnel présentant un silicium pentavalent (voir mécanisme en 0) est défavorisée par ce phénomène. Un effet de gêne stérique s'ajoutant à l'effet d'hyperrésonance, aucun exemple de produit *N*-dicouplé avec le triphénylsilane n'a été rapporté à ce jour. Ce constat est par ailleurs vérifié par l'absence de réaction lors de la tentative de couplage entre le triphénylsilane et l'hexaméthylsilazane. Dans les mêmes conditions de réaction que le couplage déshydrogénant avec la benzylamine ou la *tert*-butylamine (5 mol-% de **1-Ba**, 60 °C, 2 h), la formation du produit $(\text{CH}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_3$ (**S-5**) n'a jamais été observée.

Les amines plus encombrées réagissent plus difficilement avec le triphénylsilane. La *tert*-butylamine avait déjà montré une réactivité assez faible en présence de cet hydrosilane. Cependant il a été montré dernièrement par Sadow *et al.* qu'elle réagit nettement mieux en présence d'hydrosilane moins encombré (H_2SiPh_2 et H_3SiPh).^[24] Lorsque des amines primaires encore plus encombrées sont utilisées, comme la tritylamine ou la 2-adamantylamine (AdamNH_2), même avec le très réactif **4-Ba**, aucune formation des silazanes $\text{Ph}_3\text{CNHSiPh}_3$ (**S-6**) et AdamNHSiPh_3 (**S-8**) correspondants n'a été observée par RMN ^1H .

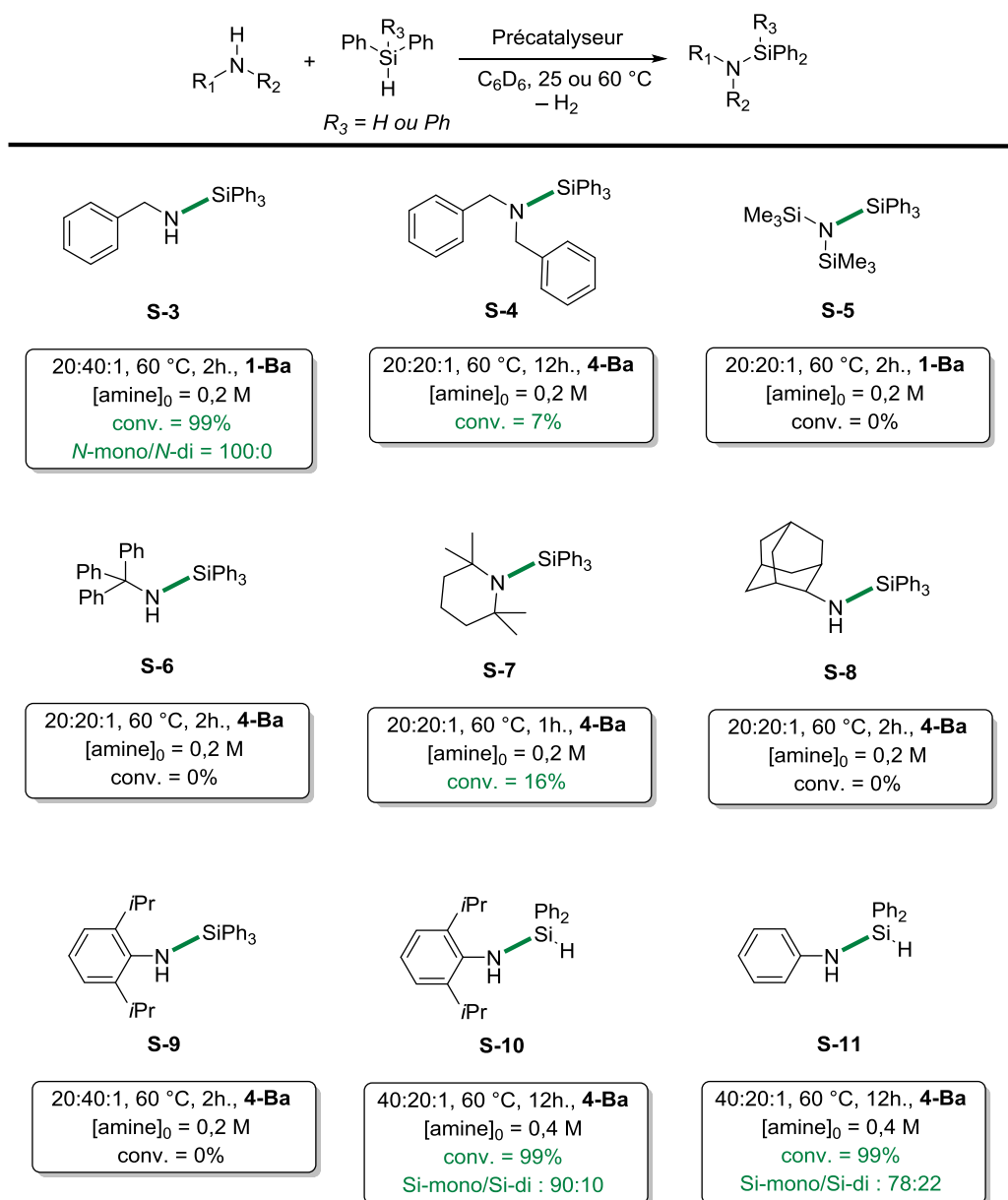


Schéma 2-5 - Couplage déshydrogénant de monoamines avec le diphenyl- ou triphenylsilane. Réactions dans le C₆D₆ (0,5 mL) avec les précatalyseurs **1-Ba** ou **4-Ba**. Pour tous les produits de **S-3** à **S-11**, le ratio [amine]₀/[silane]₀/[precat.]₀, la température de réaction, la conversion du triphenylsilane et la chimiosélectivité entre les silazane mono- et dicouplés sont indiqués. La nouvelle liaison Si-N est représentée en vert.

De même, seul le précatalyseur **4-Ba** permet d'observer le couplage déshydrogénant de la dibenzylamine et de la tétraméthylpipéridine (2,6-{C(CH₃)₂}(CH₂)₃NH) avec le triphenylsilane, n'offrant néanmoins que des conversions du triphenylsilane très faibles après 12 h de réaction (7% pour Bn₂NSiPh₃ (**S-4**) et 16 % pour 2,6-{C(CH₃)₂}(CH₂)₃NSiPh₃ (**S-7**)). Au vu des mécanismes impliqués (cf. 2.5.2), seule une différence d'encombrement stérique permet d'expliquer une telle différence entre Bn₂NH et BnNH₂.

Une réactivité moins élevée est observée avec des amines aromatiques. La faible nucléophilie de ces substrats par rapport aux amines aliphatiques est mise en avant pour expliquer ce phénomène. Il est toutefois notable que les amines aromatiques (l'aniline et la 2,6-diisopropylaniline (DippNH₂)) ne réagissent pas avec le triphenylsilane (aucune trace de DippNHSiPh₃ (**S-9**)) n'est observée en RMN ¹H

en présence de **4-Ba** à 60 °C) mais réagissent néanmoins avec le diphenylsilane ; en effet, DippNHSiPh₂H (**S-10**) et PhNHSiPh₂H (**S-11**) ont été isolés majoritairement après 12 h de réaction à 60 °C. Ces réactions sont catalysées par **1-Ba** et **4-Ba** ; en revanche, seul le complexe alkyle permet de catalyser le couplage de l'aniline avec le diphenylsilane à température ambiante.

Des hydrosilanes plus réactifs, *ie* moins encombrés, tels que Ph₂SiPh₂ ou PhSiH₃ réagissent donc avec ces amines peu nucléophiles. Toutefois, en augmentant la quantité d'aniline dans le milieu réactionnel, le silazane *Si*-dicouplé ne se forme qu'en faible proportion. La nouvelle liaison formée N–SiPh₂H au sein de **S-11** présente un encombrement stérique nettement plus important que pour H₂SiPh₂, ce qui abaisse sans doute fortement sa réactivité.

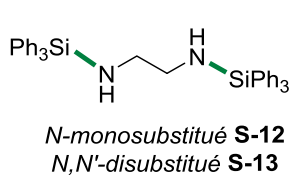
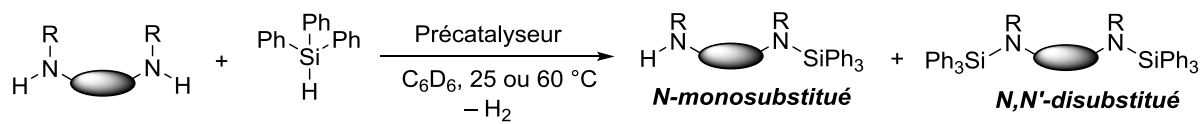
2.3.2 Réactivité avec des diamines primaires et secondaires

Des diamines ont été utilisées afin d'obtenir des structures plus originales (**Schéma 2.6**). Dans tous les cas, en fonction de la quantité d'hydrosilane introduit initialement, une haute chimiosélectivité est atteinte pour le produit *N*-monocouplé ou *N,N'*-dicouplé. En effet, les silazanes Ph₃SiNH(CH₂)₂NH₂ (**S-12**), Ph₃SiNCH₃(CH₂)₂N(CH₃)H (**S-14**) et Ph₃SiNBn(CH₂)₂NBnH (**S-16**) ont été isolés sélectivement avec un rendement de l'ordre de 100% à partir d'un seul équivalent de triphénylsilane en utilisant le précatalyseur **1-Ba**. Cette chimiosélectivité nous permet donc de synthétiser des silazanes avec un contrôle parfait de leur structure. De même, en utilisant 2 équivalents du triphénylsilane, les composés Ph₃SiNH(CH₂)₂NHSiPh₃ (**S-13**), SiPh₃NCH₃(CH₂)₂NCH₃SiPh₃ (**S-15**) et Ph₃SiNBn(CH₂)₂NBnSiPh₃ (**S-17**) ont été isolés sélectivement en présence des précatalyseurs **1-Ba** ou **4-Ba**. La sélectivité vis-à-vis de tous ces composés a été établie par analyse RMN (¹H, ¹³C {¹H} et ²⁹Si {¹H}) et spectrométrie de masse.

Dans le but de vérifier l'impact du solvant sur la réactivité du précatalyseur, la chimiosélectivité de la *N,N'*-diméthyléthylènediamine en présence de 2 équivalents triphénylsilane a été testée avec différents solvants de polarité variable. Ainsi cette réaction de couplage déshydrogénant a été effectuée dans le C₆D₆, le C₆D₅Cl et le mélange C₆D₆/1,2-C₆H₄F₂ avec 5 mol-% de **1-Ba** et donne respectivement 43, 45 et 40% de conversion en **S-15**. Ce résultat indique que la polarité du solvant n'a pas d'influence sur l'activité catalytique, bien que des espèces polarisées soient très vraisemblablement mises en jeu durant le mécanisme opérationnel (voir section 2.5).

La faible réactivité des silazanes –NHSiR₃ a de nouveau été observée. En effet, les produits SiPh₃NH(CH₂)₂NHSiPh₃ (**S-13**) et SiPh₃NHCH₂(C₂H₄)CH₂NHSiPh₃ (**S-18**) sont obtenus majoritairement, même avec 4 équivalents de triphénylsilane. Les produits tri- et tétracouplés ne sont jamais formés dans ces conditions, même en utilisant le précatalyseur **4-Ba**. La sélectivité très particulière des amines primaires en présence de triphénylsilane est ainsi corroborée par ce résultat.

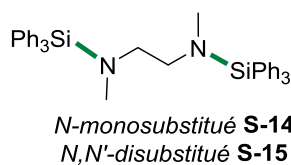
L'influence de l'encombrement stérique de l'amine semble également se confirmer. La 1,2-éthylènediamine et la *p*-xylylènediamine permettent d'obtenir des conversions complètes en **S-13** et **S-18** dans des conditions douces (utilisation de **1-Ba** à température ambiante) alors que leurs homologues diméthylés ou dibenzylés nécessitent des conditions de réaction bien plus contraignantes. Le silazane **S-17** n'est effectivement formé sélectivement qu'après 15 h de réaction. De plus, le précatalyseur **1-Ba** ne permet pas une conversion complète de HNBN(CH₂)₂BNH en **S-16** après 15 h de réaction à température ambiante, alors qu'il catalyse la formation de **S-12** de façon 100% chimiosélective en seulement 2 h.



20:20:1, 25 °C, 2 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,2 M
conv. = 99%
mono/di/tri/tet = 100:0:0:0

20:40:1, 25 °C, 2 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,2 M
conv. = 99%
mono/di/tri/tet = 26:74:0:0

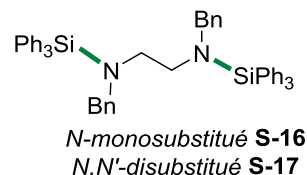
20:80:1, 25 °C, 2 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,2 M
conv. = 99%
mono/di/tri/tet = 7:93:0:0



20:20:1, 25 °C, 6 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,2 M
conv. = 99%
mono/di = 96:4

20:40:1, 60 °C, 6 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,2 M
conv. = 98%
mono/di = 35:65

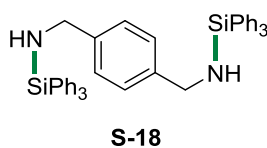
20:40:1, 60 °C, 6 h, **4-Ba**
[amine]₀ = 0,2 M
conv. = 99%
mono/di = 3:97



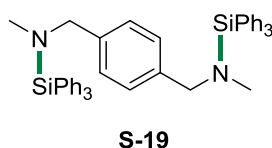
20:20:1, 25 °C, 15 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,2 M
conv. = 81%
mono/di = 83:17

20:40:1, 60 °C, 15 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,2 M
conv. = 99%
mono/di = 4:96

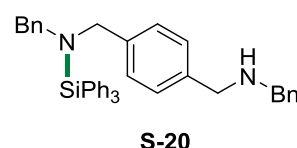
100:200:1, 25 °C, 15 h, **4-Ba**
[amine]₀ = 1,0 M
conv. = 99%
mono/di = 5:95



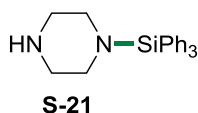
20:40:1, 25 °C, 2 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,2 M
conv. = 99%
mono/di/tri/tet = 0:100:0:0



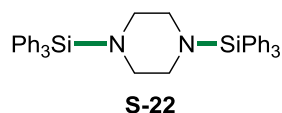
20:40:1, 25 °C, 2 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,2 M
conv. = 99%
mono/di = 0:100



20:40:1, 60 °C, 2 h, **4-Ba**
[amine]₀ = 0,2 M
conv. = 16%
mono/di = 100:0



20:20:1, 25 °C, 2 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,2 M
conv. = 99%
mono/di = 91:9



200:400:1, 25 °C, 2 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,2 M
conv. = 99%
mono/di = 0:100

Schéma 2-6 Couplage déshydrogénant de diamines avec le triphénylsilane. Réactions dans le C₆D₆ (0,5 mL) avec les précatalyseurs **1-Ba** ou **4-Ba**. Pour tous les produits **S-12-S-22**, le ratio [amine]₀/[silane]₀/[precat.]₀, la température de réaction, la conversion du triphénylsilane et la chimiosélectivité entre les silazane mono- et dicouplés sont indiqués. Les nouvelles liaisons Si-N sont représentées en vert.

Cette différence de réactivité a été mise en évidence en utilisant $\text{BnNHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NHBn}$ comme substrat. A l'instar du couplage déshydrogénant avec Bn_2NH , seulement 16% de $\text{SiPh}_3\text{N}(\text{Bn})\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}_2\text{N}(\text{Bn})\text{H}$ (**S-20**) est observée en RMN ^1H après 2 h de réaction en présence de 5 mol-% de **4-Ba** à 60 °C. Les diamines de la même famille moins encombrées permettent de former les produits *N,N'*-dicouplés **S-18** et **S-19** sélectivement en seulement 2 h à température ambiante en présence du précatalyseur moins actif **1-Ba**. Il apparaît donc évident que l'utilisation d'une amine peu encombrée est nécessaire afin d'obtenir une bonne efficacité dans ce type de couplage.

2.3.3 Réactivité des mono(hydrosilane)s

De la même manière qu'avec les amines, différents mono(hydrosilane)s ont été testés dans le couplage déshydrogénant avec la pyrrolidine afin de mieux comprendre l'influence de l'encombrement stérique et électronique autour de l'atome de silicium (**Schéma 2.7**).

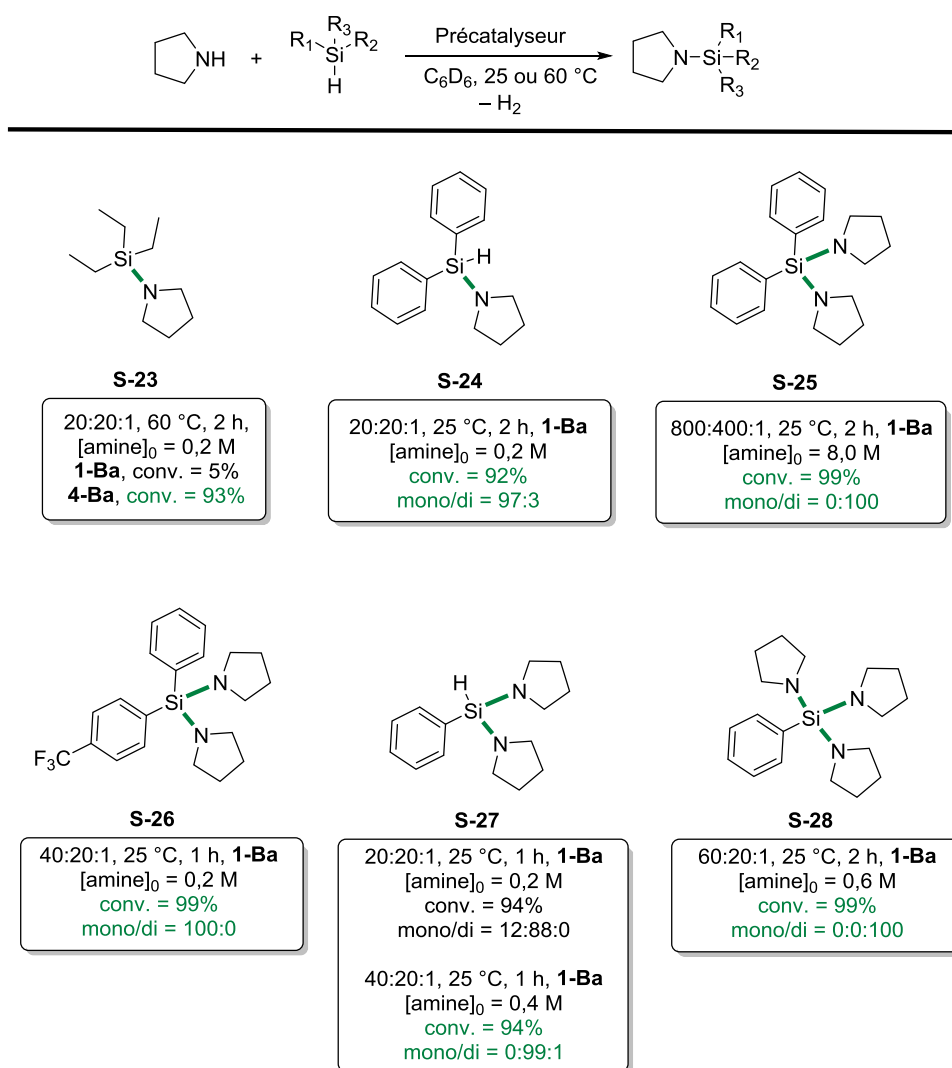


Schéma 2-7 - Couplage déshydrogénant de mono(hydrosilane)s avec la pyrrolidine. Réactions dans le C_6D_6 (0,5 mL) avec les précatalyseurs **1-Ba** ou **4-Ba**. Pour tous les produits **S-23-S-28**, le ratio $[\text{amine}]_0/[\text{silane}]_0/[\text{precat.}]_0$, la température de réaction, la conversion de la pyrrolidine et la chimiosélectivité entre les silazane mono- et dicouplés sont indiqués. Les nouvelles liaisons Si-N sont représentées en vert.

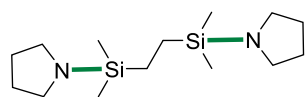
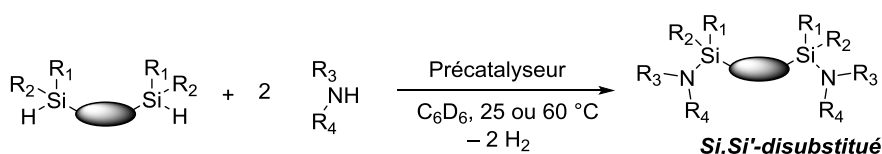
Notamment, la réactivité du mono- et du diphenylsilane a été évaluée. Avec le précatalyseur **1-Ba**, une très haute activité catalytique a été observée. La formation de $\text{Ph}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{CH}_2)_4\}_2$ (**S-25**) est effectuée avec un TON de 800, valeur inégalée à ce jour. Étant donné que la chimiosélectivité pour les produits mono-, di- ou tricouplés est également excellente à partir de **1-Ba**, le précatalyseur plus actif **4-Ba** n'a pas été testé dans ces réactions de couplage. Il est d'autant plus notable que cette chimiosélectivité peut être ajustée par la quantité de pyrrolidine introduite initialement. En effet, $\text{Ph}_2\text{SiHN}(\text{CH}_2)_4$ (**S-24**), **S-25**, $\text{PhSiH}\{\text{N}(\text{CH}_2)_4\}_2$ (**S-27**) et $\text{PhSi}\{\text{N}(\text{CH}_2)_4\}_3$ (**S-28**) sont isolés sélectivement dans les conditions réactionnelles évoquées précédemment. Seul le produit Si-monocouplé $\text{PhSiH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4$ n'a pu être obtenu sélectivement du fait de la très haute réactivité du phénylsilane. Une grande quantité du produit dicouplé **S-27** est observée en RMN ^1H après seulement 1 h de réaction entre le phénylsilane et 1 équivalent de pyrrolidine en présence de **1-Ba**. Il y a donc une très grande différence de réactivité entre ces hydrosilanes. Le phénylsilane semble donc l'hydrosilane le plus réactif.

D'autre part, les hydrosilanes aliphatiques sont moins réactifs que leurs homologues aromatiques. Il faut ainsi utiliser 5 mol-% de **4-Ba** à 60 °C pour obtenir la conversion du triéthylsilane en $\text{Et}_3\text{SiN}(\text{CH}_2)_4$ (**S-24**). De plus, **1-Ba** ne permet pas d'obtenir une conversion convenable (< 5%) après un temps de réaction identique. Ce résultat contraste avec les conversions obtenues à partir de son homologue aromatique, le triphénylsilane (cf. 2.2.2).

La nature du groupement porté par l'atome de silicium semble donc avoir un impact sur la performance du précatalyseur. Pour vérifier cette hypothèse, un hydrosilane (*p*- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$)(C_6H_5) SiH_2 possédant un substituant électroattracteur a été utilisé comme substrat de couplage déshydrogénant avec la pyrrolidine. Une conversion complète en **S-26** à température ambiante a été déterminée par RMN ^1H et ^{19}F en seulement 1 h. L'ajout de ce substituant électroattracteur permet donc d'augmenter la cinétique de la réaction (conversion complète en 1 h au lieu de 2 h avec H_2SiPh_2). L'influence de la nature électronique des substituants portés par les groupements autour du silicium sera étudiée par suivi cinétique (voir section 2.4).

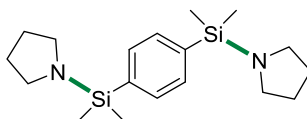
2.3.4 Réactivité des di(hydrosilane)s

Toujours dans le but d'obtenir des silazanes originaux, des di(hydrosilane)s ont été utilisés comme substrats (**Schéma 2.8**). La nature des substituants portés par l'atome de silicium a de nouveau un impact significatif sur la réactivité de l'hydrosilane. En effet, la chimiosélectivité est assez médiocre lorsque les di(hydrosilane)s substitués par des groupements aliphatiques sont utilisés avec le précatalyseur **1-Ba**. Les silazanes $(\text{CH}_2)_4\text{NSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{SiN}(\text{CH}_2)_4$ (**S-29**) et $(\text{CH}_2)_4\text{NSi}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)_2\text{SiN}(\text{CH}_2)_4$ (**S-30**) ont été isolés sélectivement uniquement en présence de **4-Ba**, au contraire des silazanes $(\text{CH}_2)_4\text{NSi}(\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{Ph})_2\text{SiN}(\text{CH}_2)_4$ (**S-31**) et $\text{BnHNSi}(\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{Ph})_2\text{SiNHBn}$ (**S-32**) formés assez facilement à partir du précatalyseur **1-Ba** à température ambiante en seulement 2 h. Nous pouvons donc en déduire que la réactivité de l'hydrosilane dépend du nombre de groupements aromatiques portés par l'atome de silicium, et décroît selon l'observation empirique : $\text{H-SiPh}_3 > \text{H-SiPh}_2\text{R} > \text{H-SiPhR}_2 > \text{H-SiR}_3$ (où R est un groupement aliphatique).

**S-29**

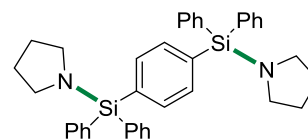
20:20:1, 60 °C, 15 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,2 M
conv. = 80%
mono/di = 49:51

40:20:1, 60 °C, 2 h, **4-Ba**
[amine]₀ = 0,4 M
conv. = 99%
mono/di = 10:90

**S-30**

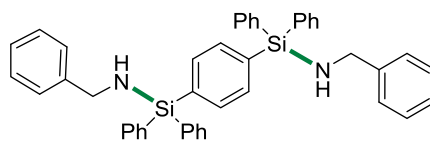
40:20:1, 25 °C, 2 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,4 M
conv. = 99%
mono/di = 31:69

40:20:1, 25 °C, 2 h, **4-Ba**
[amine]₀ = 0,4 M
conv. = 99%
mono/di = 0:100

**S-31**

40:20:1, 25 °C, 2 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,4 M
conv. = 90%
mono/di = 10:90

40:20:1, 25 °C, 2 h, **4-Ba**
[amine]₀ = 0,4 M
conv. = 99%
mono/di = 6:94

**S-32**

40:20:1, 25 °C, 2 h, **1-Ba**
[amine]₀ = 0,4 M
conv. = 99%
mono/di = 0:100

Schéma 2-8 - Couplage déshydrogénant de di(hydrosilane)s avec la pyrrolidine. Réactions dans le C₆D₆ (0,5 mL). Pour tous les produits (**S-29-S-32**), le ratio [amine]₀/[silane]₀/[precat.]₀, la température de réaction, la conversion de la pyrrolidine et la chimiosélectivité entre les silazane mono- et dicouplés sont indiqués. Les nouvelles liaisons Si–N sont représentées en vert.

2.3.5 Champ d'application de la réaction : conclusions partielles

L'étude de tous ces exemples de réactions de couplage déshydrogénant nous permet de tirer des premières conclusions sur le comportement de notre système catalytique. Il apparaît d'abord que les précatalyseurs Ba[N(SiMe₃)₂]₂•(THF)₂ (**1-Ba**) et Ba[CH(SiMe₃)₂]₂•(THF)₂ (**4-Ba**) demeurent très actifs. Une haute chimiosélectivité est observée lorsque des diamines ou des di(hydrosilane)s sont les substrats utilisés. De plus, les amines primaires permettent d'obtenir sélectivement le produit *N*-monocouplé en présence de triphénylsilane. Enfin, l'environnement électronique du silane semble impacter significativement le comportement du précatalyseur. Ce point sera notamment discuté dans la section suivante concernant les études mécanistiques du couplage N–H/H–Si catalysé par les complexes alcalino-terreux.

2.4 Étude cinétique du couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec le triphénylsilane

Les précatalyseurs **1-Ba** et **4-Ba** étant trop actifs pour ce type d'analyse, l'analyse cinétique du couplage déshydrogénant du triphénylsilane avec la pyrrolidine a été effectuée à l'aide du précatalyseur hétéroleptique **5-Ba** (Schéma 2.9). La cinétique de la réaction a été suivie par RMN ^1H . La conversion a été mesurée à intervalles réguliers (toutes les 2 min) en comparant les intensités relatives des résonances de la pyrrolidine et du produit **S-1**.

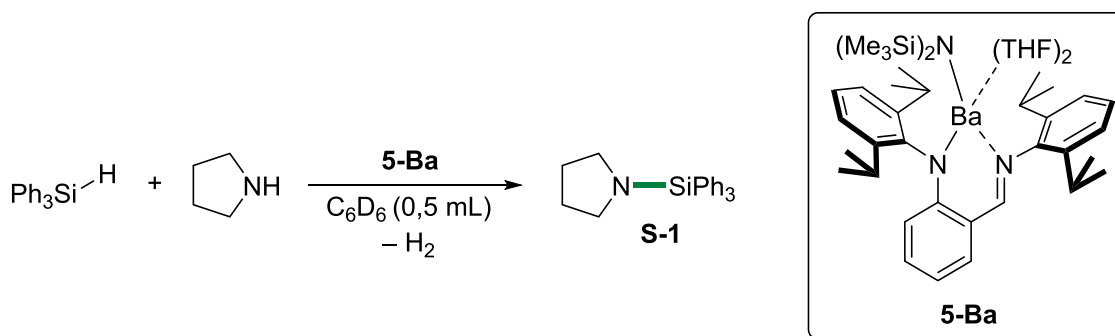


Schéma 2-9 – Réaction modèle catalysée par **5-Ba** pour l'étude cinétique de la réaction de couplage déshydrogénant N–H/H–Si

2.4.1 Détermination de la loi de vitesse de la réaction

La loi de vitesse de la réaction peut être définie par l'équation:

$$v = -d[\text{HSiPh}_3]_t / dt = -d[\text{pyrrolidine}]_t / dt = k \cdot [\mathbf{5-Ba}]^a \cdot [\text{pyrrolidine}]^b \cdot [\text{HSiPh}_3]^c,$$

avec a ordre partiel en précatalyseur ; b ordre partiel en amine ; c ordre partiel en silane

Dans un premier temps, la réaction a été effectuée à 25 °C dans C_6D_6 (0,5 mL) en utilisant un excès de triphénylsilane ($[\text{Ph}_3\text{SiH}]_0 = 11,5 \times [\text{pyrrolidine}]_0$). On peut alors considérer que $[\text{HSiPh}_3]_t \approx [\text{HSiPh}_3]_0$. En traçant la variation de la concentration en pyrrolidine en fonction du temps, une droite est alors obtenue (**Figure 2.3**). On peut en déduire un ordre partiel de zéro en concentration en pyrrolidine ($b = 0$).

Un scénario différent est observé dans le cas où un excès de pyrrolidine est utilisé ($[\text{pyrrolidine}]_0 = 50 \times [\text{Ph}_3\text{SiH}]_0$). Désormais $[\text{pyrrolidine}] \approx [\text{pyrrolidine}]_0$. La concentration en triphénylsilane ne varie pas linéairement en fonction du temps. La cinétique de la réaction est donc dépendante de $[\text{Ph}_3\text{SiH}]$. En traçant $\ln([\text{Ph}_3\text{SiH}]_0 / [\text{Ph}_3\text{SiH}]_t)$ en fonction du temps, une droite de coefficient directeur $k_{obs} = k \cdot [\mathbf{5-Ba}]^a$ (**Figure 2.4**) est obtenue, validant de ce fait l'ordre partiel premier en concentration en triphénylsilane.

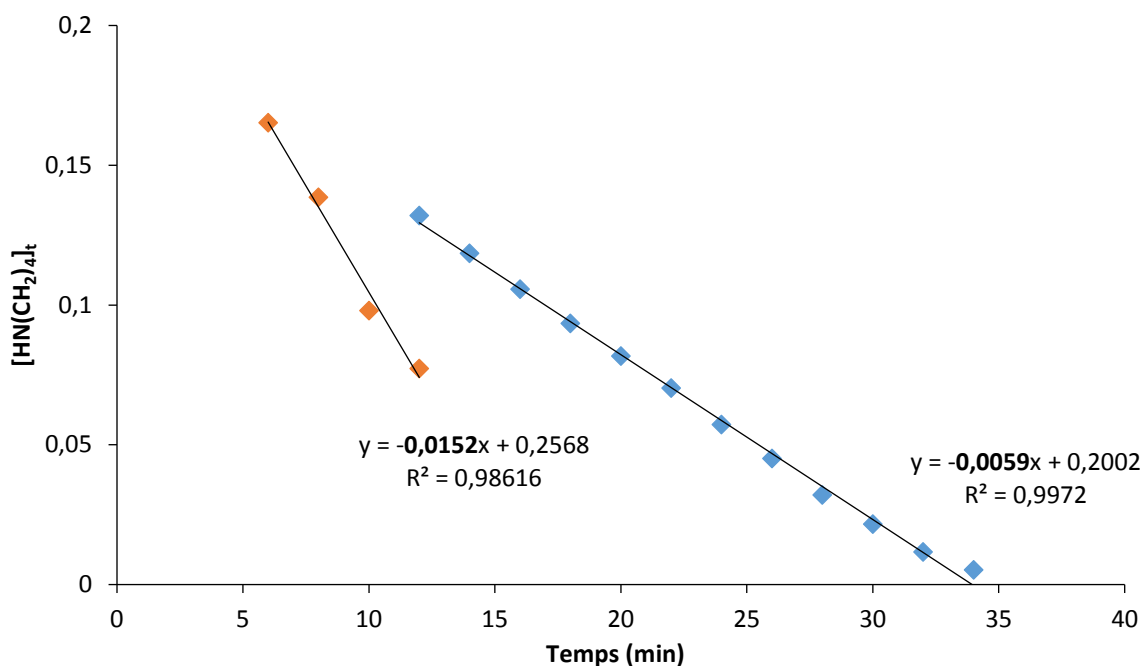


Figure 2-3 – Tracé de $[\text{HN}(\text{CH}_2)_4]_t = k_{\text{obs}}t$ en fonction du temps pour le couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec le triphénylsilane catalysé par **5-Ba**. Conditions : $\text{HN}(\text{CH}_2)_4$ (8,0 μL ; 0,1 mmol), Ph_3SiH (300 mg ; 1,15 mmol), $[\mathbf{5-Ba}]_0 = 0,0179 \text{ mol.L}^{-1}$ (♦ ; $k_{\text{obs}} = 2,53 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) ou $0,0097 \text{ mol.L}^{-1}$ (◆ ; $k_{\text{obs}} = 9,83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6 (0,5 mL).

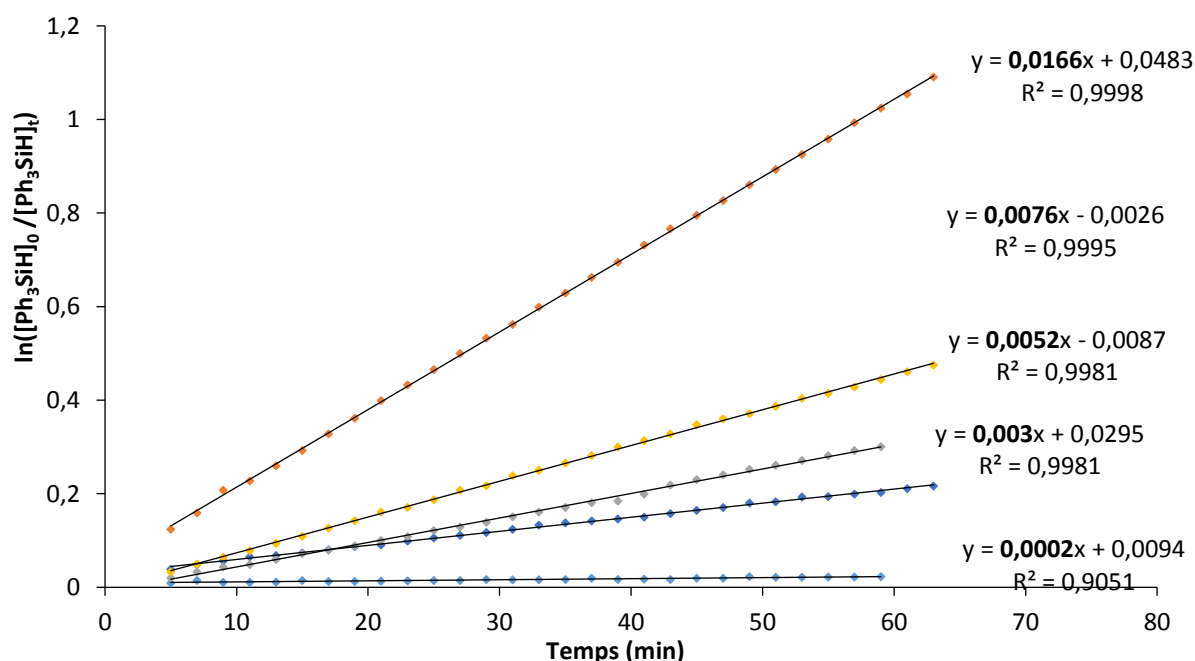


Figure 2-4 Tracé de $\ln([\text{Ph}_3\text{SiH}]_0/[\text{Ph}_3\text{SiH}]_t) = k_{\text{obs}}t$ en fonction du temps pour le couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec le triphénylsilane catalysé par **5-Ba**. Conditions : $\text{HN}(\text{CH}_2)_4$ (160 μL ; 2,0 mmol), Ph_3SiH (10 mg ; 0,04 mmol), $[\mathbf{5-Ba}]_0 = 0,0600 \text{ mol.L}^{-1}$ (♦ ; $k_{\text{obs}} = 2,77 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), $0,0300 \text{ mol.L}^{-1}$ (◆ ; $k_{\text{obs}} = 1,27 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), $0,0260 \text{ mol.L}^{-1}$ (◆ ; $k_{\text{obs}} = 8,67 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), $0,0110 \text{ mol.L}^{-1}$ (◆ ; $k_{\text{obs}} = 4,67 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) ou $0,0040 \text{ mol.L}^{-1}$ (◆ ; $k_{\text{obs}} = 3,33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6 (0,5 mL).

Le tracé des valeurs de k_{obs} , obtenues dans une large gamme de concentrations en **5-Ba** (**Figure 2.4**) en fonction de $[5-Ba]$, donne une droite (**Figure 2.5**). Il apparaît alors un ordre partiel premier en concentration en précatalyseur ($a = 1$). La pente de la droite permet d'obtenir la valeur de la constante de vitesse : $k = 4,801(13) \times 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Le fait que cette droite ne passe pas par l'origine traduit également une désactivation partielle du précatalyseur lors (ou plus certainement en préalable) de la catalyse de couplage déshydrogénant.

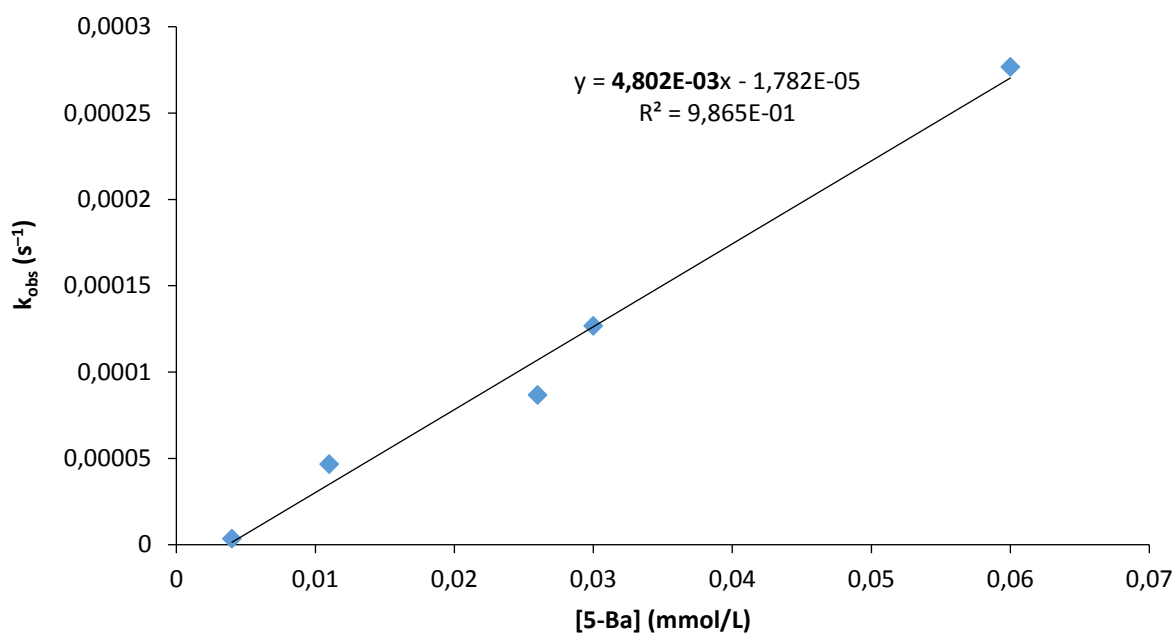


Figure 2-5 - Tracé de $k_{obs} = k[5-Ba]$ en fonction de $[5-Ba]$ pour le couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec le triphénylsilane catalysé par **5-Ba**. Conditions : $\text{HN}(\text{CH}_2)_4$ (160 μL ; 2,0 mmol), Ph_3SiH (10 mg ; 0,04 mmol), $[5-Ba]_0 = 0,0600 \text{ mol.L}^{-1}$, 0,0300 mol.L^{-1} , 0,0260 mol.L^{-1} , 0,0110 mol.L^{-1} ou 0,0040 mol.L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6 (0,5 mL).

Récemment, une nouvelle méthode empirique a été élaborée afin d'affiner l'étude sur l'ordre partiel en concentration en précatalyseur.^[45] L'utilisation d'une échelle de temps normalisée, $t.[5-Ba]^a$, permet de s'affranchir de la mesure des différents k_{obs} . A partir de différentes valeurs de $[5-Ba]$, a correspond à la valeur permettant de superposer toutes les courbes de $[\text{HSiPh}_3]$ en fonction de $t.[5-Ba]^a$ (**Figure 2.6**). Dans notre cas, seules les plus hautes valeurs de $[5-Ba]$ ont été utilisées étant donné la trop forte incertitude sur les plus faibles conversions obtenues avec une faible concentration en précatalyseur. La meilleure superposition est obtenue dans le cas où $a = 1,1$. L'ordre partiel premier en concentration en catalyseur est ainsi confirmé de façon simple et efficace par cette méthode.

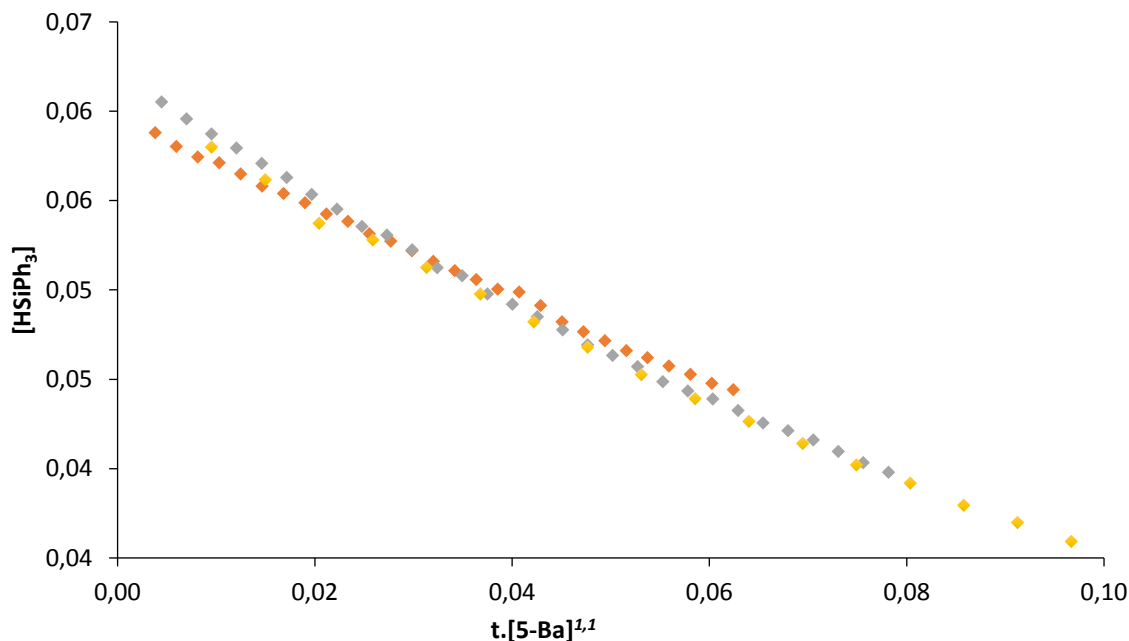


Figure 2-6 - Tracé de $[\text{HSiPh}_3]$ en fonction de $t.[\mathbf{5-Ba}]^{1,1}$ pour le couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec le triphénylsilane catalysé par **5-Ba**. Conditions : $\text{HN}(\text{CH}_2)_4$ (160 μL ; 2,0 mmol), Ph_3SiH (10 mg ; 0,04 mmol), $[\mathbf{5-Ba}]_0 = 0,0600 \text{ mol.L}^{-1}$ (◆), $0,0300 \text{ mol.L}^{-1}$ (◆), $0,0260 \text{ mol.L}^{-1}$ (◆), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6 (0,5 mL).

Au final, la loi cinétique du second ordre pour cette réaction de couplage déshydrogénant entre la pyrrolidine et le triphénylsilane catalysée par **5-Ba** est définie par :

$$v = k.[\mathbf{5-Ba}]^1.[\text{pyrrolidine}]^0.[\text{HSiPh}_3]^1,$$

$$\text{avec } k = 4,801(13) \times 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

Une loi cinétique identique a été reportée par Sadow *et al.* pour le couplage déshydrogénant N-H/H-Si catalysé par le complexe $\{\text{To}^{\text{M}}\}\text{MgMe}$.^[46] Cependant, notre mécanisme opérationnel semble différent de celui obtenu par le groupe de Hill.^[26] En effet, lorsque $\text{Ae}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{Ae} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) est utilisé comme pré-catalyseur, la loi de vitesse correspond à $v = k.[\text{precat.}]^1.[\text{amine}]^1.[\text{silane}]^0$ dans le cas du magnésium et du calcium et $v = k.[\text{precat.}]^2.[\text{amine}]^1.[\text{silane}]^1$ dans le cas du strontium. Ceci conduit à penser que le mécanisme se rapproche probablement plus de celui de Sadow (voir chapitre 1).

2.4.2 Détermination des paramètres d'activation et interprétation

Afin de déterminer les paramètres d'activation de la réaction, la cinétique du couplage déshydrogénant entre la pyrrolidine et le triphénylsilane a été suivie à différentes températures (20-45 $^\circ\text{C}$). Grâce aux équations d'Arrhénius et d'Eyring, l'énergie d'activation (E_A) de la réaction, ainsi que l'enthalpie (ΔH^\ddagger) et l'entropie (ΔS^\ddagger) d'activation peuvent être calculées.

$$\ln(k) = -(E_A/R). (1/T) + \ln(A) \quad (\text{équation d'Arrhénius})$$

$$\ln(k/T) = -(\Delta H^\ddagger /R). (1/T) + \Delta S^\ddagger + (k_b/h) \quad (\text{équation d'Eyring})$$

L'énergie d'activation $E_A = 16,17(2,3)$ kcal.mol⁻¹ a été déterminée à partir du graphique d'Arrhenius (**Figure 2.7**). De même, les valeurs $\Delta H^\ddagger = 15,6(23)$ kcal.mol⁻¹ et $\Delta S^\ddagger = -13,3(7,5)$ cal.mol⁻¹.K⁻¹ ont été calculées à partir du graphique d'Eyring (**Figure 2.8**) ; ces dernières nous permettent de remonter à $\Delta G_{298K}^\ddagger = 19,6(1)$ kcal.mol⁻¹. Cette valeur relativement faible traduit bien la haute activité catalytique observée avec **5-Ba** (TOF = 512 mol_{Substrat}.mol_{Ba}⁻¹.h⁻¹) pour le couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec le triphénylsilane.

Une valeur fortement négative de ΔS^\ddagger est observée, indiquant un mécanisme associatif. Il est notable que la valeur absolue de ΔS^\ddagger est néanmoins plus faible en comparaison des valeurs obtenues pour les catalyseurs de Sadow ($\Delta S^\ddagger = -46,5(6)$ cal.mol⁻¹.K⁻¹) et Hill ($\Delta S^\ddagger = -29,8(6)$ cal.mol⁻¹.K⁻¹ pour Mg ; $-46,8(1)$ cal.mol⁻¹.K⁻¹ pour Ca ; $-41,2(1)$ cal.mol⁻¹.K⁻¹ pour Sr).^[26,46] Ce résultat reflète probablement un état de transition moins contraint dans le cas de notre catalyseur au baryum, peut-être du fait du très large rayon ionique du baryum ($r_{Ba^{2+}} = 1,38$ Å). Il est toutefois important de nuancer ces comparaisons étant donné que les substrats utilisés ne sont pas les mêmes. Hill et Sadow ont effectué leur étude cinétique en utilisant le couplage déshydrogénant du diphénylsilane, un substrat plus réactif que Ph₃SiH utilisé ici, avec la diéthylamine dans le cas de Hill et avec la *tert*-butylamine dans le cas de Sadow.

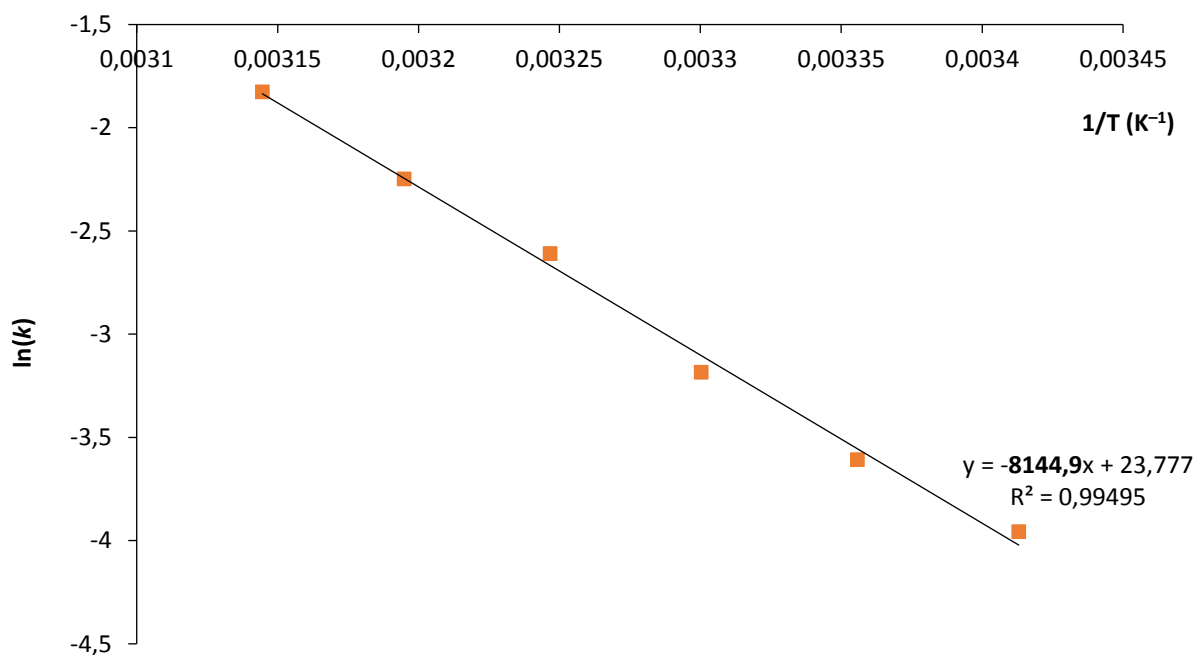


Figure 2-7 – Graphique d'Arrhenius pour le couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec le triphénylsilane catalysé par **5-Ba** ; k est déterminé à partir du graphique de $\ln([\text{Ph}_3\text{SiH}]_0/[\text{Ph}_3\text{SiH}]_t) = k_{obs}t$ avec $k_{obs} = k[\mathbf{5-Ba}]$. Conditions : HN(CH₂)₄ (8 μ L ; 0,10 mmol), Ph₃SiH (26 mg ; 0,10 mmol), **5-Ba** (3,0 mg, 0,0034 mmol), T = 20-40 °C, C₆D₆ (0,5 mL).

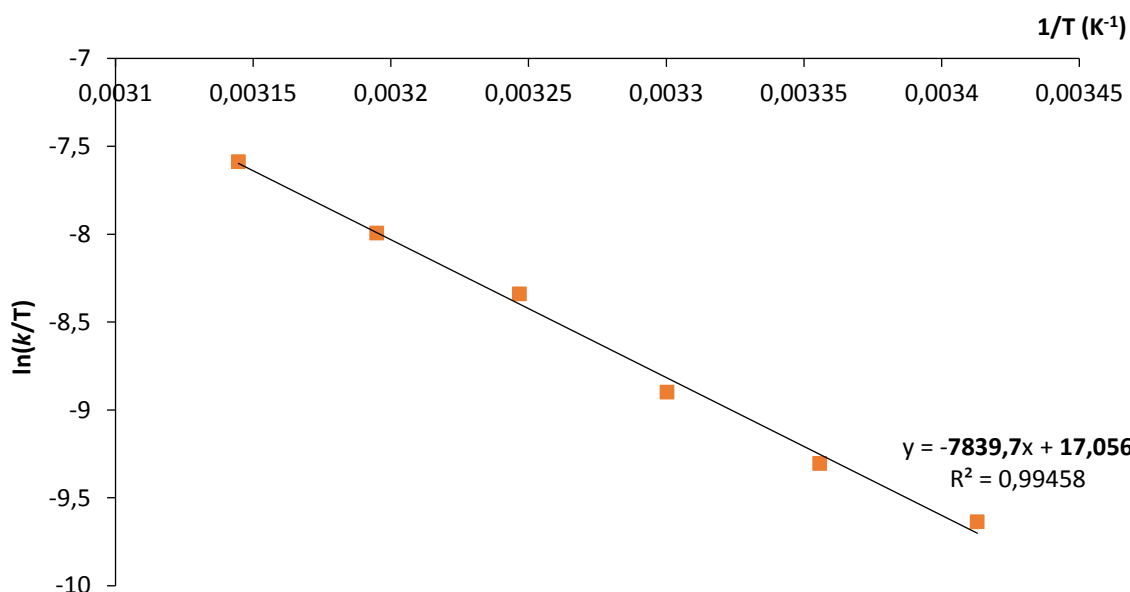


Figure 2-8 Graphique d'Eyring pour le couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec le triphénylsilane catalysé par **5-Ba** ; k est déterminé à partir du graphique de $\ln([\text{Ph}_3\text{SiH}]_0/[\text{Ph}_3\text{SiH}]_t) = k_{\text{obs}}t$ avec $k_{\text{obs}} = k[\mathbf{5-Ba}]$. Conditions : $\text{HN}(\text{CH}_2)_4$ (8 μL ; 0,10 mmol), Ph_3SiH (26 mg ; 0,10 mmol), **5-Ba** (3,0 mg, 0,0034 mmol), $T = 20\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6 (0,5 mL).

2.4.3 Détermination de l'effet isotopique cinétique

Dans le but de déterminer l'influence de la rupture E–H (E = N, Si) dans le mécanisme catalytique, une étude de l'effet isotopique de cette liaison sur la cinétique a été effectuée. Les synthèses de $(\text{CH}_2)_4\text{ND}^{[47]}$ et $\text{Ph}_3\text{SiD}^{[48]}$ à partir de protocoles déjà décrits dans la bibliographie ont d'abord été effectuées (**Schéma 2.10**).

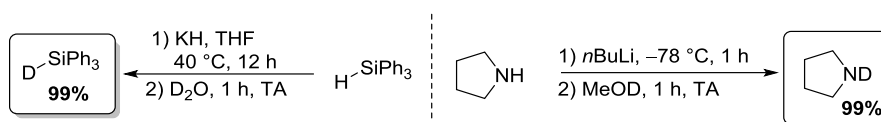


Schéma 2-10 – Synthèse des substrats deutérés pour l'étude de l'effet cinétique isotopique de la réaction de couplage déshydrogénant N–H/H–Si

Les cinétiques des couplages déshydrogénants de Ph_3SiD avec la pyrrolidine ainsi que de celui entre $(\text{CH}_2)_4\text{ND}$ et le triphénylsilane ont été mesurées dans les mêmes conditions que décrites plus haut pour la réaction entre les produits hydrogénés. L'effet cinétique isotopique (KIE_{E-X}) a alors été calculé grâce au rapport des constantes de vitesse entre le couplage utilisant le produit hydrogéné (k_{E-H}) et celui utilisant le produit deutéré (k_{E-D}). On obtient alors à partir des données des **Figure 2.9** et **Figure 2.10**:

$$KIE_{\text{Si-X}} = k_{\text{Si-H}} / k_{\text{Si-D}} = 4,7(1)$$

$$KIE_{\text{N-X}} = k_{\text{N-H}} / k_{\text{N-D}} = 1,0(1)$$

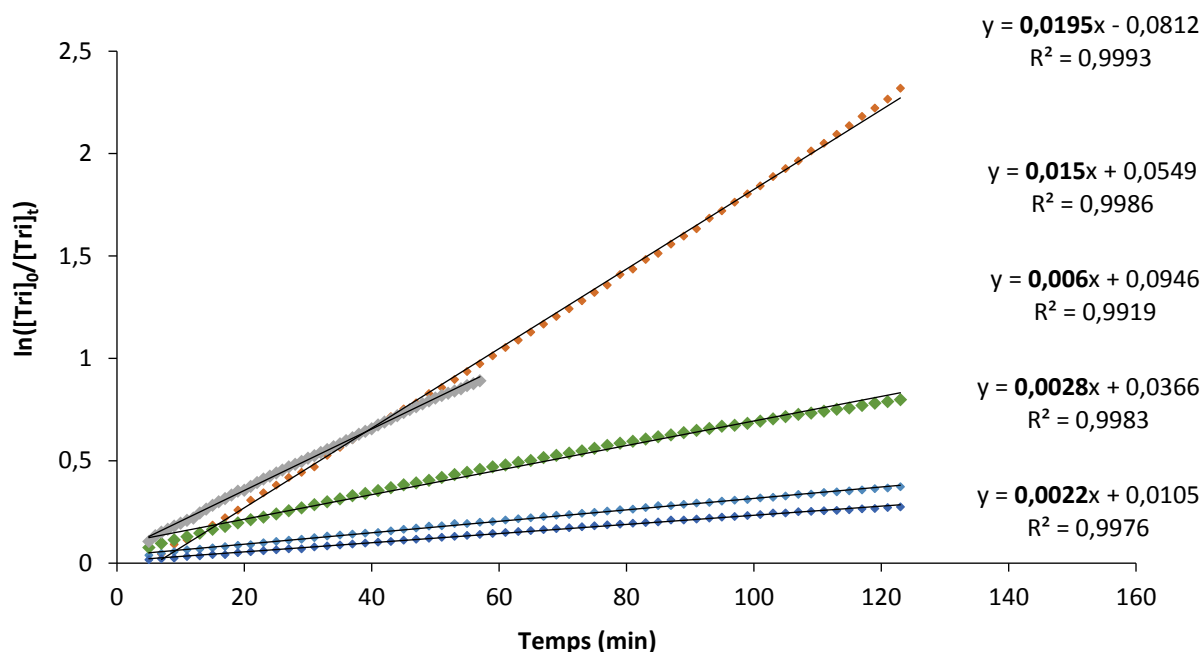


Figure 2-9 Tracé de $\ln([Ph_3SiX]_0/[Ph_3SiX]_t)$ en fonction du temps pour le couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec le Ph_3SiX (X = H ou D) catalysé par **5-Ba**. Conditions : $HN(CH_2)_4$ (12 μL ; 0,15 mmol), Ph_3SiH ou Ph_3SiD (39 mg ; 0,15 mmol), **5-Ba** (4,4 mg ; 5,0 μmol), $T = 25^\circ C$, C_6D_6 (0,5 mL). Ph_3SiH : (♦) $k_{obs} = 3,25 \times 10^{-4} s^{-1}$ et (◆) $k_{obs} = 2,50 \times 10^{-4} s^{-1}$; Ph_3SiD : (◇) $k_{obs} = 1,00 \times 10^{-4} s^{-1}$ (◆) $k_{obs} = 4,67 \times 10^{-5} s^{-1}$ et (◆) $k_{obs} = 3,67 \times 10^{-5} s^{-1}$.

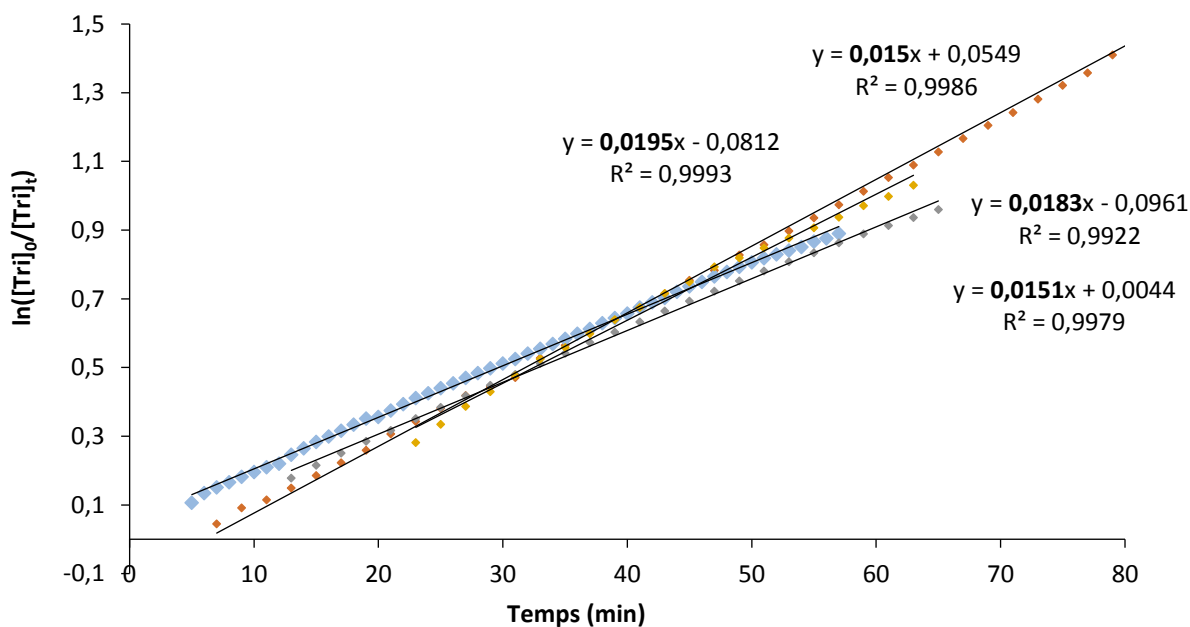


Figure 2-10 Tracé de $\ln([Ph_3SiH]_0/[Ph_3SiH]_t) = k_{obs} t$ en fonction du temps pour le couplage déshydrogénant du triphénylsilane avec $(CH_2)_4ND$ (X = H ou D) catalysé par **5-Ba**. Conditions : $(CH_2)_4ND$ ou $(CH_2)_4NH$ (12 μL ; 0,15 mmol), Ph_3SiH (39 mg ; 0,15 mmol), **5-Ba** (4,4 mg ; 5,0 μmol), $T = 25^\circ C$, C_6D_6 (0,5 mL). $(CH_2)_4NH$: (♦) $k_{obs} = 3,25 \times 10^{-4} s^{-1}$ et (◆) $k_{obs} = 2,50 \times 10^{-4} s^{-1}$; $(CH_2)_4ND$: (◆) $k_{obs} = 3,05 \times 10^{-4} s^{-1}$ (◆) $k_{obs} = 2,52 \times 10^{-5} s^{-1}$.

Il en ressort que l'effet cinétique isotopique (KIE) mesuré est très fort pour l'hydrosilane et nul pour l'amine. Afin de vérifier que KIE_{Si-X} reste en accord avec la théorie,^[49] la valeur maximale de cet effet isotopique a été déterminée d'après les équations suivantes :

$$k_{Si-H} / k_{Si-D} = \exp(-\lambda),$$

$$\lambda = (h \cdot c \cdot \nu_{Si-H}) / (2 \cdot k_b \cdot T) \times \{1 - (\mu_{Si-H} / \mu_{Si-D})^{1/2}\}$$

Ainsi, en mesurant par spectroscopie FTIR $\nu_{Si-H} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ à 17,5 °C, on trouve une valeur maximale de KIE_{Si-X} de 4,61. Notre valeur expérimentale est donc très comparable à la valeur maximale indiquée par la théorie. On peut alors en déduire que la rupture de la liaison Si-H joue un rôle considérable sur le mécanisme opératoire. D'un autre côté, la rupture de la liaison N-H n'a aucune influence. Ces résultats sont, sans surprise, en parfaite adéquation avec la loi de vitesse expérimentale déterminée plus haut.

Ce résultat contraste avec les valeurs obtenues par Sadow, qui a trouvé un $KIE_{Si-X} = 1,0$ (aucune valeur fournie concernant l'amine). Cette valeur a permis à Sadow de conclure que la rupture de liaison Si-H n'avait pas d'influence sur la cinétique de la réaction de couplage déshydrogénant. Dans notre cas, le contraire se produit et nous pouvons donc dire que l'étape cinétiquement déterminante implique la rupture de cette liaison.

2.4.4 Étude des effets électroniques - équation de Hammett

Dans le but de mieux comprendre les effets électroniques des substituants portés par les groupements fonctionnels de l'hydrosilane, une étude par la méthodologie d'Hammett a été effectuée.^[50,51] Cette méthode est purement empirique ; néanmoins, elle reste très utile pour mesurer l'impact électronique de substituants sur la cinétique de la réaction grâce à l'équation :

$$\ln(k_X/k_H) = \sigma(X) \cdot \rho \quad (\text{équation de Hammett})$$

où $\sigma(X)$ est la constante électronique du substituant X, établie empiriquement par ionisation de dérivé de l'acide benzoïque en solution.^[51]

Cette méthode, connue depuis un peu moins d'un siècle, reste encore largement utilisée dans de nombreuses études mécanistiques.^[52-55] Au travers des exemples anciens et nouveaux, le paramètre ρ se révèle important pour comprendre la nature du mécanisme. En effet, si $\rho > 0$, il est communément admis que le mécanisme réactionnel implique un état de transition développant une charge négative. Le contraire est proposé si $\rho < 0$.

Pour ces raisons, la catalyse du couplage déshydrogénant entre la pyrrolidine et $\text{Ph}_2(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)\text{SiH}$ (X = OMe, Me, H, F, CF_3) a été étudiée (**Schéma 2.11**). Ce choix a été motivé par le fait que l'hydrosilane a un fort impact sur la réactivité du catalyseur.

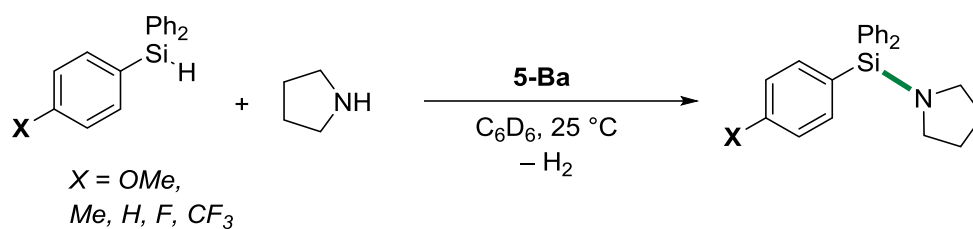


Schéma 2-11 – Couplage déshydrogénant modèle pour l’analyse de Hammett.

Les constantes de vitesse ont été déterminées pour chaque hydrosilane utilisé à partir de la méthode décrite dans le paragraphe 2.4.1 (**Tableau 2.2**). Une droite est alors obtenue en traçant $\ln(k_X/k_H)$ en fonction de $\sigma_p(X)$ (**Figure 2.11**).

Dans notre cas, la vitesse de réaction augmente en présence de substituants d’autant plus électroattracteurs et diminue en présence de substituants d’autant plus électrodonneurs, selon l’ordre : $\text{OMe} < \text{Me} < \text{H} < \text{F} < \text{CF}_3$. La droite obtenue présente une pente positive $\rho = 2,0(2)$, ce qui indique clairement que le mécanisme présente un intermédiaire réactionnel développant une charge négative,^[50,56] qui serait ainsi stabilisée par les groupements électroattracteurs (F et CF_3). Ce constat peut être par exemple attribué à l’intermédiaire présentant un silicium pentavalent proposé par Sadow (cf. Chapitre 1 et 2.5.2). Un mécanisme impliquant une étape de métathèse de liaison σ est également envisageable.

Tableau 2-2 – Détermination des constantes de vitesses du couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec $\text{Ph}_2(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)\text{SiH}$ catalysé par **5-Ba**.^a

X = OMe		X = Me		X = H		X = F		X = CF ₃	
[5-Ba] (M)	<i>k_{obs}</i> (10 ⁻⁵ s ⁻¹)	[5-Ba] (M)	<i>k_{obs}</i> (10 ⁻⁵ s ⁻¹)	[5-Ba] (M)	<i>k_{obs}</i> (10 ⁻⁵ s ⁻¹)	[5-Ba] (M)	<i>k_{obs}</i> (10 ⁻⁵ s ⁻¹)	[5-Ba] (M)	<i>k_{obs}</i> (10 ⁻⁵ s ⁻¹)
0,011	2,667	0,010	0,333	0,004	0,333	0,005	2,000	0,005	3,833
0,017	5,167	0,017	3,667	0,011	4,667	0,019	9,000	0,010	11,33
0,028	6,667	0,024	4,833	0,026	8,667	0,027	13,83	0,017	27,50
0,039	9,833	0,031	7,333	0,030	12,67	0,032	16,33	0,029	39,17
0,050	1,116	0,042	14,00	0,060	27,67	0,039	18,67	0,050	64,17
<i>k_{OMe}</i> = 2,140 × 10 ⁻³ L.mol ⁻¹ .s ⁻¹		<i>k_{Me}</i> = 4,048 × 10 ⁻³ L.mol ⁻¹ .s ⁻¹		<i>k_H</i> = 4,802 × 10 ⁻³ L.mol ⁻¹ .s ⁻¹		<i>k_F</i> = 5,053 × 10 ⁻³ L.mol ⁻¹ .s ⁻¹		<i>k_{CF3}</i> = 13,193 × 10 ⁻³ L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	

[a] Conditions : $\text{HN}(\text{CH}_2)_4$ (3,0 mol.L⁻¹), $\text{Ph}_2(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)\text{SiH}$ (0,04 mol.L⁻¹), T = 25 °C, C₆D₆.

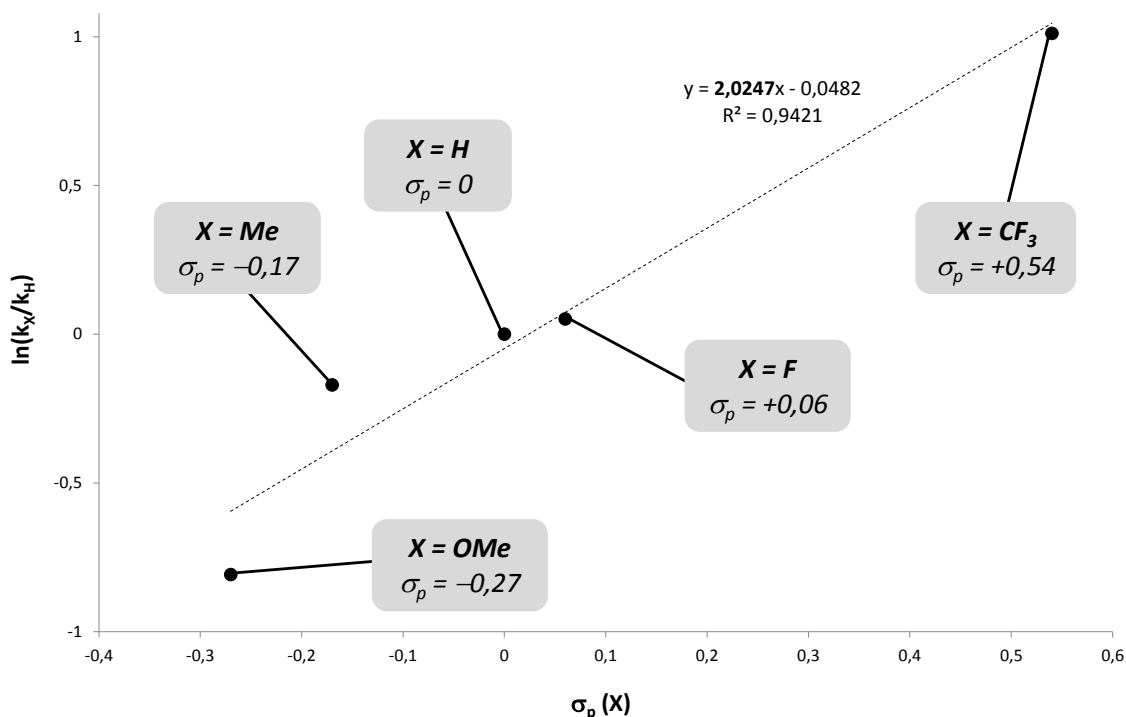


Figure 2-11 – Tracé de Hammett $\ln(k_X/k_H) = \sigma_p(X)\rho$ montrant l'accélération de la cinétique de la réaction par l'ajout d'un groupement électroattracteur sur l'arylsilane lors du couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec $\text{Ph}_2(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)\text{SiH}$ catalysé par **5-Ba**.

2.4.5 Étude cinétique : conclusions partielles

Cette étude cinétique a permis de dégager de nombreuses hypothèses. D'abord, la formation préliminaire d'une espèce active de type amidure « Ae-NR₂ » lors d'un équilibre pré-catalytique est probable d'après la loi de vitesse de la réaction, étant donné que la variation de la concentration en pyrrolidine n'a pas d'impact sur la cinétique de la réaction. Les paramètres d'activation semblent également indiquer un mécanisme associatif (ΔS^\ddagger négatif) ainsi qu'une différence de comportement avec le métal de Ba en comparaison des résultats obtenus par Hill et Sadow.^[26,46] D'autre part, l'étude de Hammett permet de proposer un intermédiaire réactionnel possédant une charge négative. La rupture de la liaison Si-H a également été identifiée comme faisant partie de l'étape cinétiquement déterminante grâce à l'effet cinétique isotopique. Une étude théorique de la réaction par calculs DFT a permis de vérifier ces différentes propositions.

2.5 Étude mécanistique combinant théorie et expérience

2.5.1 Synthèse de complexes modèles

La synthèse de composés modèles pouvant éventuellement intervenir dans le cycle catalytique a été effectuée. Les complexes homoleptiques $\text{Ae}\{\text{SiPh}_3\}_2(\text{THF})_3$ (Ae = Sr, **8-Sr** ; Ae = Ba, **8-Ba**) ont été obtenus par métathèse de sel entre AeI_2 et 2 équivalents de KSiPh_3 (**Schéma 2.12**), selon la procédure évoquée par Okuda *et al.* pour la synthèse de $\text{Ca}\{\text{SiPh}_3\}_2(\text{THF})_3$.^[57] Les rendements obtenus (86% pour **8-Sr** et 32% pour **8-Ba**) n'ont pas été optimisés dans notre cas.

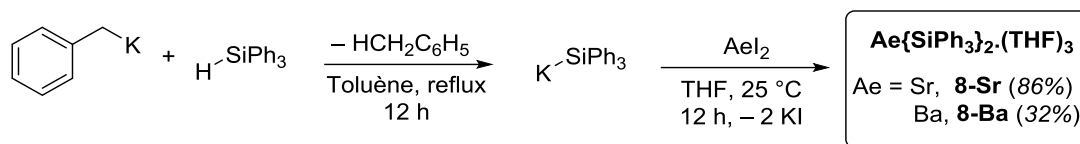


Schéma 2-12 – Synthèse par métathèse de sel des complexes **8-Sr** et **8-Ba**.

Il est tout de même important de noter que malgré de nombreuses tentatives, les complexes ont toujours été isolés en présence d'impuretés identifiables ($\text{PhCH}_2\text{-CH}_2\text{Ph}$ formé lors de la synthèse de KSiPh_3 notamment) en RMN ^1H (Annexe A). Le même constat est fait en analyse RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Malgré de nombreux efforts, aucune structure à l'état solide de **8-Sr** ou **8-Ba** n'a pu être déterminée.

En outre, des écarts importants ont été mesurés entre théorie et expérience par analyse élémentaire de **8-Sr** et **8-Ba**. La très mauvaise solubilité de ces complexes et la présence d'impuretés, ainsi que les conditions drastiques utilisées lors de la synthèse de KSiPh_3 peuvent expliquer ce problème. En effet, ces impuretés ont toujours précipité avec les complexes **8-Sr** et **8-Ba** désirés. Toutefois, une résonance unique en RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ a été mesurée pour chacun des complexes ($\delta_{29\text{Si}} = -12,14$ ppm pour **8-Sr** et $-12,11$ ppm pour **8-Ba**), indiquant ainsi que ces impuretés ne possèdent pas de silicium.

Dans le cas des amidures (complexes de type Ae-NR_2), la réaction dans le C_6D_6 en tube RMN de **1-Ba** et **4-Ba** avec 3 équivalents de pyrrolidine donne respectivement les complexes $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot \{\text{HN}(\text{CH}_2)_4\}_2$ et $\text{Ba}[\text{N}(\text{CH}_2)_4]_2 \cdot \{\text{HN}(\text{CH}_2)_4\}_2$ (Schéma 2.13), uniquement caractérisés par RMN ^1H (Annexe A). Ce résultat démontre parfaitement la différence de réactivité entre **1-Ba** et **4-Ba**. L'étape préliminaire d'aminolyse du complexe alkyle est quantitative alors que l'équilibre est très défavorable avec le précurseur amidure et la réaction conduit à la formation $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot \{\text{HN}(\text{CH}_2)_4\}_2$. Le précatalyseur **4-Ba** permet ainsi d'avoir un plus grand nombre d'espèces catalytiquement actives dans le milieu réactionnel.

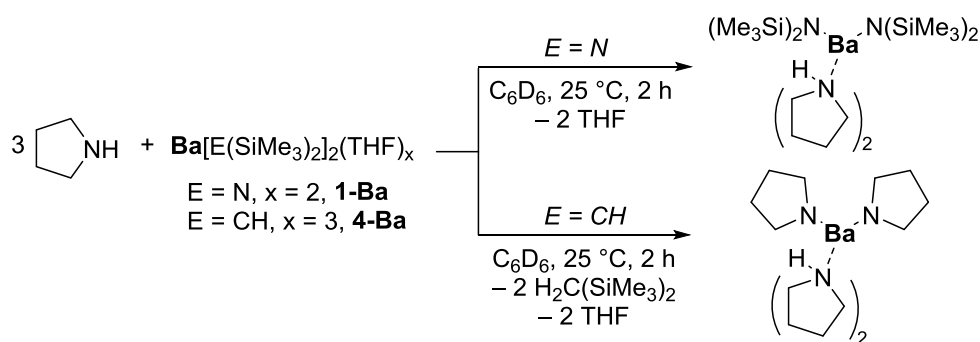
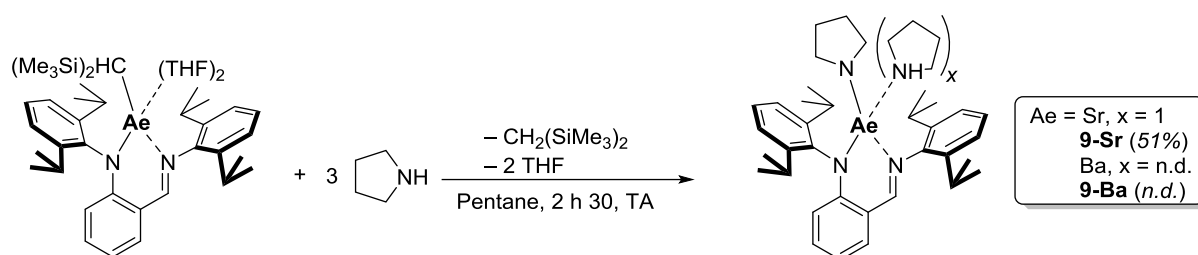


Schéma 2-13 – Réactivité de la pyrrolidine avec les précatalyseurs **1-Ba** et **4-Ba**

Les complexes « homoleptiques » pyrrolidure de baryum étant trop sensibles pour être isolés, notre choix s'est porté sur des structures hétéroleptiques $\{\text{L}_N\}\text{Ae}\{\text{N}(\text{CH}_2)_4\} \cdot \{\text{HN}(\text{CH}_2)_4\}_x$ ($\text{Ae} = \text{Sr}$, $x = 1$, **9-Sr** ; $\text{Ae} = \text{Ba}$, x non déterminé, **9-Ba**). Ces complexes ont été obtenus par aminolyse des composés **7-Sr** et **7-Ba** et 3 équivalents de pyrrolidine (Schéma 2.14).

Schéma 2-14 - Synthèse par aminolyse des complexes **9-Sr** et **9-Ba**.

Le complexe **9-Sr** a été caractérisé par RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et 2D. Dans ce cas, les deux types de signaux de la pyrrolidine coordonnée sur le métal et de celle liée directement au Sr sont superposés à 2,50 et 1,27 ppm (**Figure 2.12**). Les analyses élémentaires effectuées sur ce complexe n'ont pas donné les valeurs attendues. Un doute persiste donc sur l'identité exacte de ce composé, d'autant plus qu'aucune structure à l'état solide n'a pu être établie par analyse de diffraction des rayons X.

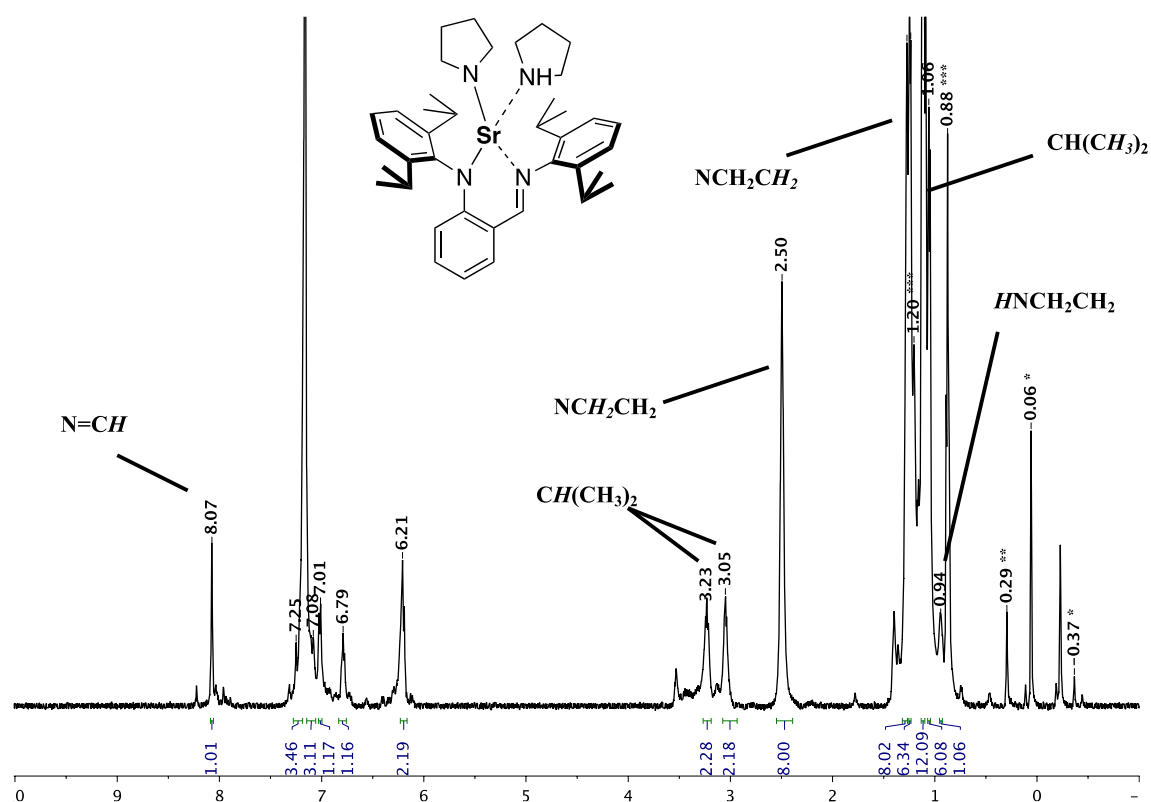


Figure 2-12 – RMN ^1H (benzène- d_6 , 400 MHz, 298 K) de **9-Sr**. * : $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2$ résiduel. ** : graisse de silicone résiduelle.

Dans le cas de **9-Ba**, les signaux correspondant aux atomes d'hydrogène portés par les molécules de pyrrolidine coordonnées sur le métal s'avèrent être mal définis. Les intégrations des signaux des protons NCH_2CH_2 et NCH_2CH_2 ne nous ont pas permis de conclure quant à la composition exacte du complexe (**Figure 2.13**). Cependant, il est notable que les résonances pour la pyrrolidine coordonnée sur le centre métallique et le pyrrolidures sont désormais distinctes sur la RMN ^1H . Ce

constat est corroboré en RMN COSY ^1H - ^1H puisque deux corrélations différentes sont observées. De même que pour **9-Sr**, la structure à l'état solide n'a pu être établie et l'analyse élémentaire ne nous a pas permis de déterminer la nature exacte de ce complexe de Ba.

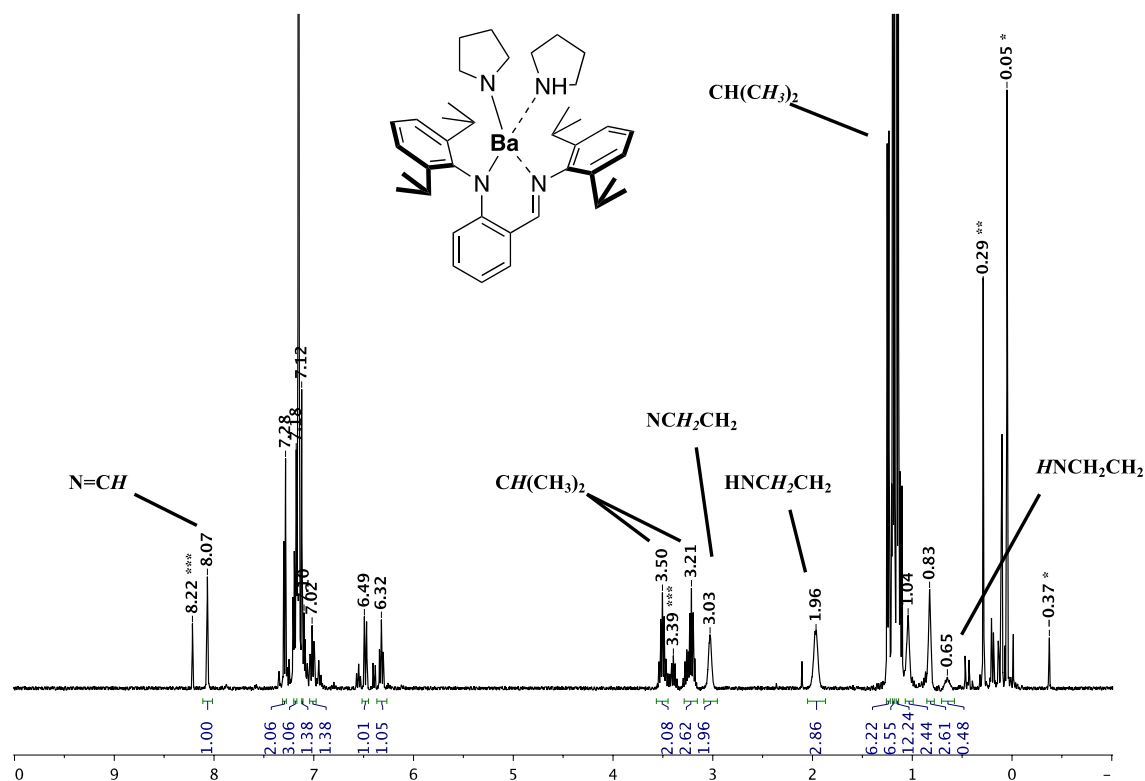


Figure 2-13—RMN ^1H (benzène- d_6 , 400 MHz, 298 K) de **9-Ba**. * : $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2$ résiduel. ** : graisse de silicone résiduelle. *** : $\{\text{L}_\text{N}\}\text{H}$ formé par hydrolyse.

Ces complexes ont ensuite été testés en catalyse de couplage déshydrogénant entre la pyrrolidine et le triphénylsilane. La famille de complexes silylés **8** est complètement inactive (**Tableau 2.3**, entrées 3 et 4). On peut donc en déduire que l'activation du précatalyseur en espèce de type « Ae-Si » ne correspond pas à l'étape préliminaire de la catalyse et qu'une espèce de ce type n'intervient pas et ne permet pas non plus d'entrer dans le cycle catalytique.

Ce résultat est néanmoins à pondérer par le fait que les impuretés présentes dans les précatalyseurs **8-Sr** et **8-Ba** pourraient peut-être parasiter la catalyse du couplage déshydrogénant. Au contraire, la famille de complexes pyrrolidures **9** montre des activités catalytiques tout-à-fait similaires à celles obtenues précédemment avec les précurseurs **5-Ba** et **7-Ba** (**Tableau 2.3**, entrées 1, 2, 5 et 6). Les composés alcalino-terreux-pyrrolidure, tels que $\{\text{L}_\text{N}\}\text{Ae}\{\text{N}(\text{CH}_2)_4\} \cdot \{\text{HN}(\text{CH}_2)_4\}_x$ utilisé ici, correspondent donc probablement aux espèces catalytiquement actives dans le cycle catalytique.

Tableau 2-3 - Couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec le triphénylsilane catalysé par les complexes **8** et **9**, conduisant à la formation de $\text{Ph}_3\text{SiN}(\text{CH}_2)_4$ (**S-1**).^[a]

Entrée	Précat.	N/Si/Ae	T ^{re} [°C]	durée [min]	Conv. [%] ^[b]	TOF [h ⁻¹] ^[c]
1	5-Ba	20:20:1	25	2×60	90	9
2	7-Ba	20:20:1	25	2×60	99	10
3	8-Sr	20:20:1	25	2×60	0	0
4	8-Ba	20:20:1	25	2×60	0	0
5	9-Sr	20:20:1	25	2×60	92	9
6	9-Ba	20:20:1	25	2×60	99	10

[a] Réactions dans le C_6D_6 (0,5 mL), avec $[\text{Ba}]_0 = 10,0$ mM et $[\text{amine}]_0 = [\text{HSiPh}_3]_0 = 0,2$ M ; les temps de réaction ne sont pas optimisés. [b] Conversion de l'amine de départ, déterminée par RMN ^1H . [c] Le TOF est déterminé à conversion maximale et est donc une valeur *a minima*.

2.5.2 Etude du mécanisme réactionnel par calcul DFT

Dans le but d'affiner notre compréhension sur le comportement de nos précatalyseurs durant les réactions de couplage déshydrogénant N–H/H–Si catalysés par **5-Ae**, une étude DFT a été réalisée en collaboration avec le Dr. S. Tobisch (*University of St. Andrews*, Royaume-Uni) qui a effectué l'intégralité des calculs. En premier lieu, tous les mécanismes impliquant la formation de **8-Ba** ou **9-Ba** ont été évalués. La comparaison des énergies mises en jeu pour chaque métal a ensuite été menée.

2.5.2.1 Mécanisme potentiel impliquant « Ba–Si » comme espèce catalytiquement active

La formation de l'espèce catalytique de type « Ba–Si » **9-Ba(Si)** dans le milieu réactionnel ne semble pas pouvoir se faire par protonolyse entre HSiPh_3 et **5-Ba**. La formation du complexe « Ba–Si » par silanolyse du pyrrolidure de baryum **9-Ba** a alors été examinée (**Schéma 2.15**). Cette réaction peut s'effectuer par métathèse de liaison σ avec une barrière énergétique de $21,3$ kcal.mol⁻¹.

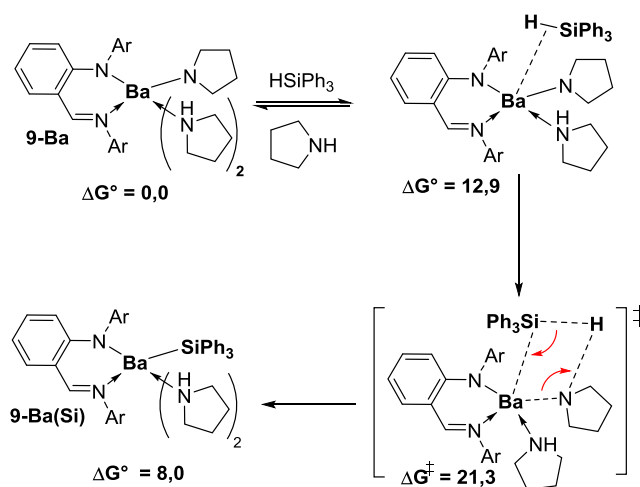


Schéma 2-15 - Formation de **9-Ba(Si)** à partir de **9-Ba**. Les énergies sont données en kcal.mol⁻¹.

A partir de **9-Ba(Si)**, la formation du silazane final peut ensuite a priori s'opérer par métathèse de liaison σ . Le groupement SiPh_3 réagirait alors au sein du complexe organométallique avec une des deux molécules de pyrrolidine coordonnées sur le métal pour former un état de transition à 4 centres (**Schéma 2.16**). Cependant, l'état de transition correspondant a été déterminé comme étant très élevé en énergie ($\Delta G^\ddagger = 64,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Ce niveau d'énergie rend cette voie mécanistique cinétiquement impossible. Ce constat a déjà été effectué avec des complexes de terres rares,^[58,59] l'activation de la liaison Si-H étant difficile par ces métaux. A la suite de cette étape, un intermédiaire d'hydrure de baryum **11-Ba** serait formé. Celui-ci pourrait ensuite réagir avec une molécule de triphénylsilane pour régénérer l'espèce catalytiquement active **9-Ba(Si)** par protonolyse, formant ainsi du H_2 . Mais globalement, ce scénario mécanistique apparaît impossible.

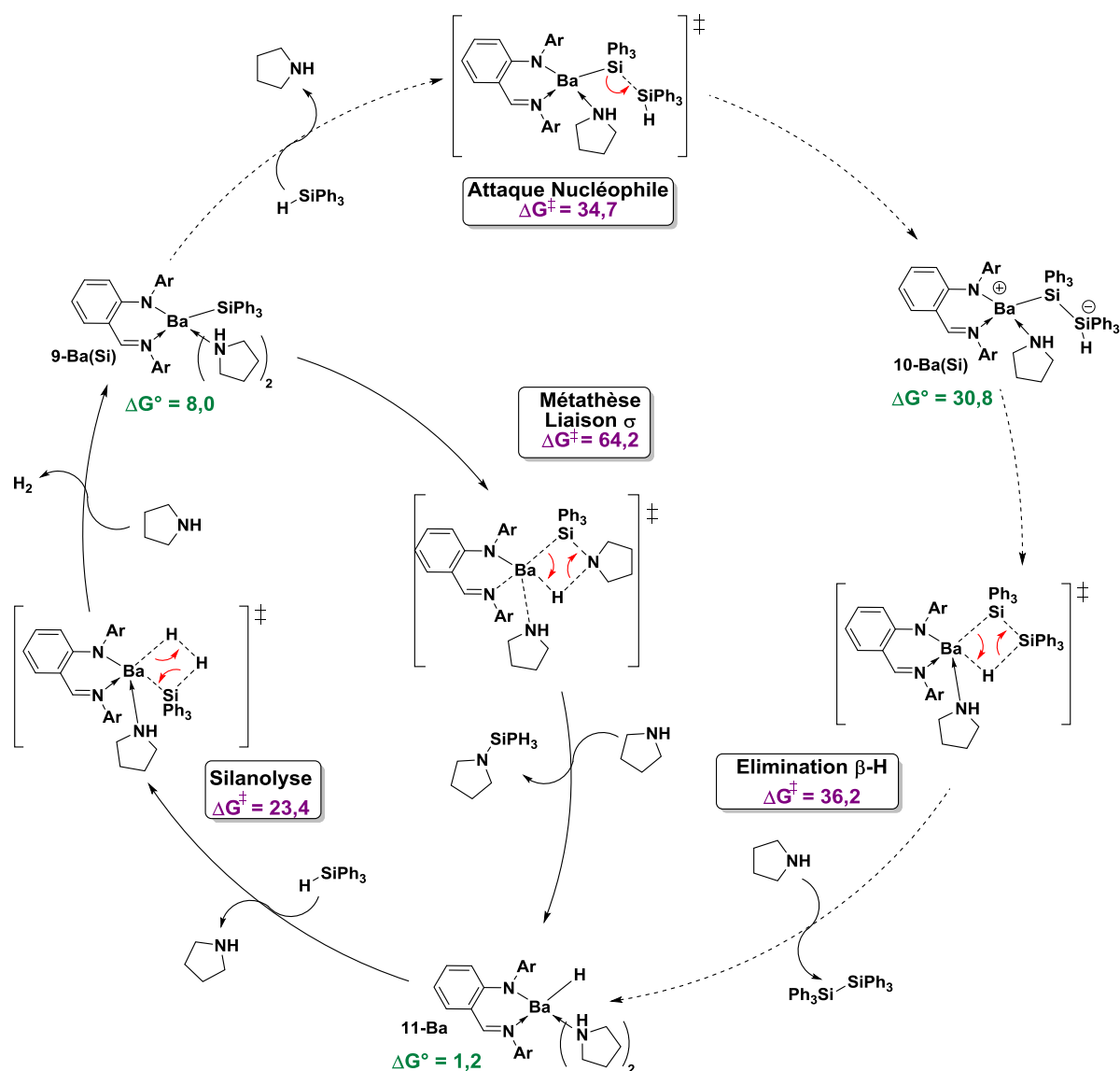


Schéma 2-16 – Formation du silazane à partir de **9-Ba(Si)** comme espèce catalytiquement active par métathèse de liaison σ . Un mécanisme compétitif pour l'homocouplage déshydrogénant du triphénylsilane est présenté. Les énergies sont données en kcal.mol^{-1} par rapport à **9-Ba** ($\Delta G^\circ = 0,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Un autre mécanisme impliquant l'homocouplage du triphénylsilane s'est avéré être cinétiquement plus favorable (**Schéma 2.16**). En effet, les deux étapes d'attaque nucléophile du triphénylsilane et de migration d'hydrure vers le centre métallique présentent des barrières d'activation calculées bien plus faibles ($\Delta G^\ddagger = 34,7$ et $36,2$ kcal.mol⁻¹ respectivement). Cependant, ces deux étapes aboutissent sur la formation du produit Ph₃SiSiPh₃, qui n'a jamais été observé en RMN ¹H lors des réactions catalytiques de couplage déshydrogénant. Pour toutes ces raisons, les calculs autour de l'espèce catalytique **9-Ba(Si)** n'ont pas permis de dégager une voie mécanistique cinétiquement viable. Cette donnée confirme les résultats catalytiques expérimentaux obtenus à partir de **8-Sr** et **8-Ba**.

2.5.2.2 Mécanisme impliquant « Ba-N » comme espèce catalytiquement active

La formation du complexe pyrrolidure de baryum a déjà été étudiée par S. Tobisch dans une étude antérieure sur la cyclohydroamination catalysée par **5-Ba**.^[60] A partir des nombreuses données évoquées, il est apparu que la formation de **9-Ba** à partir de **5-Ba** est simple et cinétiquement facile ($\Delta G^\ddagger = 12,9$ kcal.mol⁻¹). La réaction se fait par aminolyse (**Schéma 2.17**), ce qui est conforme au protocole expérimental que nous proposons dans le paragraphe 2.5.1.

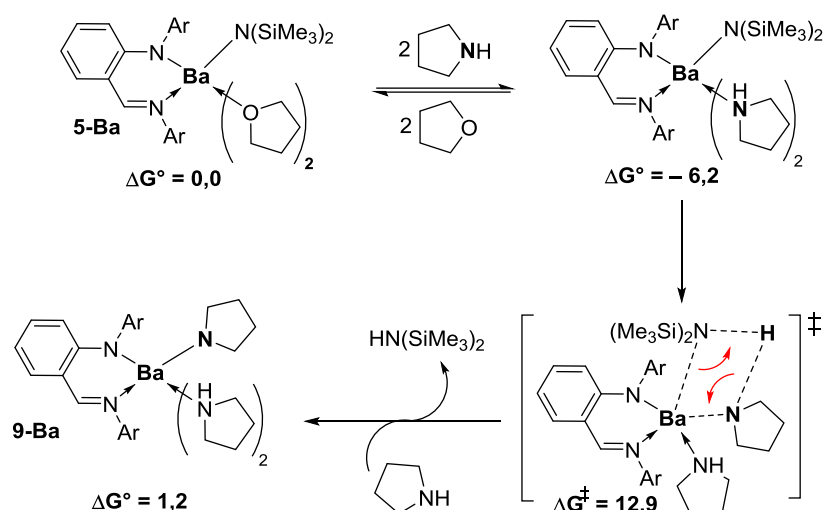


Schéma 2-17 - Formation de **9-Ba** à partir de **5-Ba**. Les énergies sont données en kcal.mol⁻¹.^[60]

Différentes voies mécanistiques ont ainsi été explorées à partir de ce pyrrolidure de baryum. A l'instar du mécanisme évoqué avec **9-Ba(Si)**, la métathèse de liaison σ a été envisagée. Toutefois, l'état de transition à 4 centres formé à partir de la réaction entre **9-Ba** et une molécule de triphénylsilane n'a jamais pu être déterminé par calcul. Cette absence de structure souligne le fait que cette voie réactionnelle est certainement très demandeuse en énergie, ce qui rend ce procédé catalytique cinétiquement improbable. La formation du silazane ne peut donc être effectuée par métathèse de liaisons σ .

Le mécanisme opérationnel en 3 étapes proposé en **Schéma 2.18** semble alors la voie préférentielle pour la formation du silazane à partir de **9-Ba**. L'espèce **9-Ba** effectue d'abord une attaque nucléophile sur le triphénylsilane pour former un intermédiaire réactionnel silylé pentavalent **10-Ba** ($\Delta G^\ddagger = 17,4$ kcal.mol⁻¹). La formation de cet intermédiaire silicate est en accord avec l'étude cinétique de Hammett détaillée précédemment. En effet, le silicate dans **10-Ba** présente une charge négative qui peut être stabilisée par les substituants électroattracteurs (F et CF₃) portés par l'aryle du triphénylsilane.

L'intermédiaire réactionnel **10-Ba** peut ensuite effectuer un réarrangement intramoléculaire *via* un état de transition à 4 centres pour former un hydrure de baryum **11-Ba** avec génération concomitante du silazane **S-1**. Cette étape de transfert d'hydrogène correspond à l'étape cinétiquement déterminante. La barrière cinétique ($\Delta G^\ddagger = 19,0$ kcal.mol⁻¹) proposée par ces calculs DFT est très proche de celle déterminée par l'étude cinétique ($\Delta G^\ddagger = 19,6(1)$ kcal.mol⁻¹).

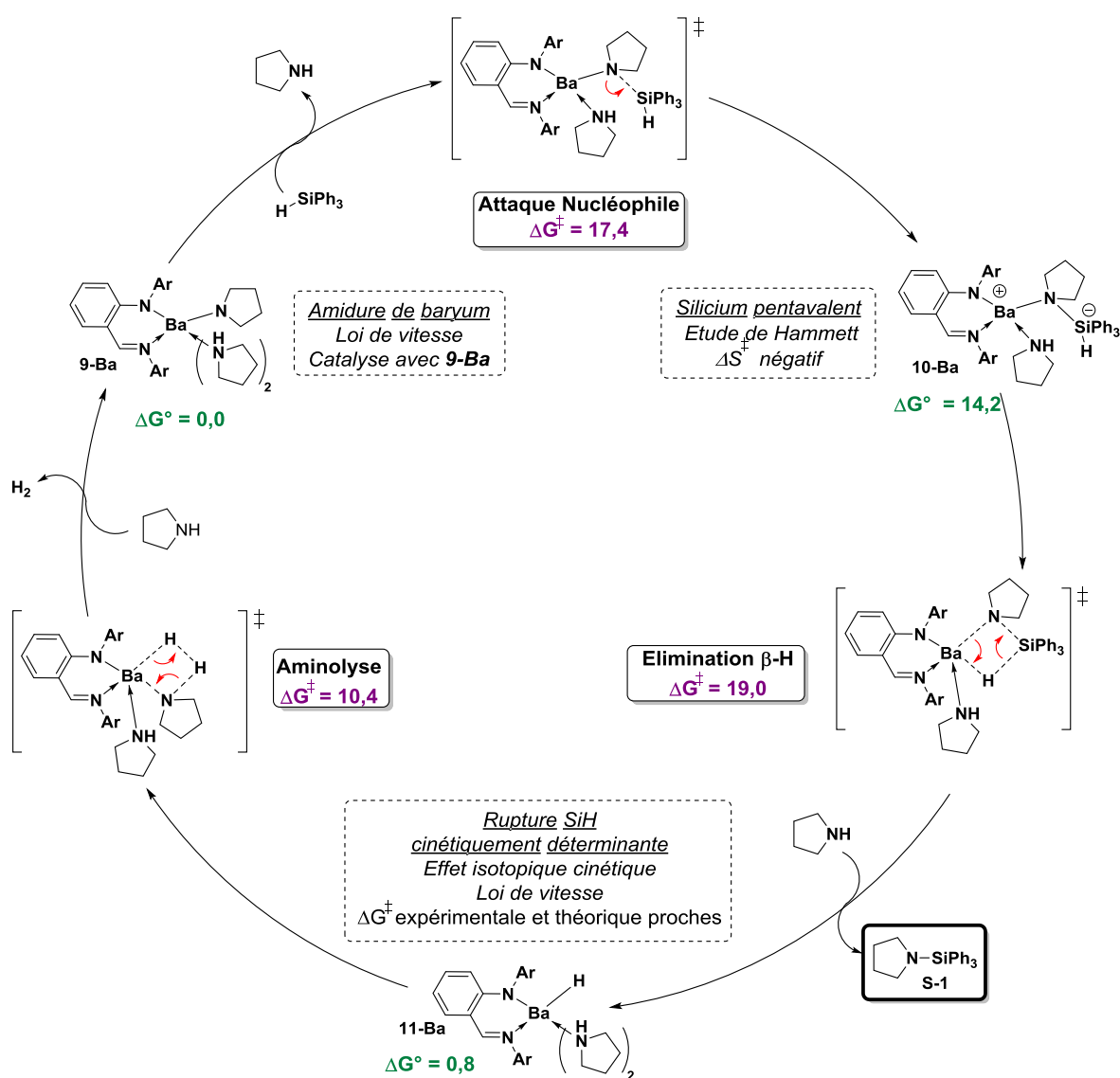


Schéma 2-18 – Mécanisme proposé pour le couplage déshydrogénant d'amines avec des hydrosilanes catalysé par **5-Ba**. Les énergies sont données en kcal.mol⁻¹ par rapport à **9-Ba** ($\Delta G^\circ = 0,0$ kcal.mol⁻¹). La formation de **9-Ba** par aminolyse préliminaire de **5-Ba** en présence de pyrrolidine est omise pour plus de clarté. Les similitudes expérimentale/théorie sont encadrées.

Enfin, **11-Ba** réagit par aminolyse d'une molécule de pyrrolidine pour relarguer le dihydrogène, régénérant ainsi l'espèce catalytiquement active **9-Ba** ($\Delta G^\ddagger = 10,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cette étape est très rapide au vu de la faible barrière énergétique. De plus, il est notable que la formation de **9-Ba** à partir de **11-Ba** est, cinétiquement et thermodynamiquement, nettement favorisée par rapport à la formation de **9-Ba(Si)** ($\Delta G^\ddagger = 10,4$ et $23,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ respectivement).

Pour toutes ces raisons, le mécanisme par étapes impliquant un silicate proposé dans le schéma 2.18 constitue le mécanisme opérationnel le plus plausible, étant donné que les données tant expérimentales que théoriques convergent vers ces conclusions.

2.5.2.3 Comparaison des précatalyseurs $\{L_N\}Ae[N(SiMe_3)_2](THF)_2$ ($Ae = Ca, Sr, Ba$)

Les mêmes calculs que ceux du mécanisme évoqué dans le schéma 2.18 ont été effectués à partir de **9-Sr** et **9-Ca**. Il apparaît alors que l'observation expérimentale montrant une différence de réactivité selon $Ca < Sr < Ba$ est vérifiée par la théorie (Schéma 2.19). On observe effectivement pour chaque étape des barrières d'activations plus faibles lorsque l'on augmente la taille du métal. Les complexes de métaux alcalino-terreux plus légers présentent un centre métallique moins accessible, ce qui augmente leur énergie d'activation. Un écart d'énergie important est observé lors de l'étape d'attaque nucléophile ($\Delta G^\ddagger = 20,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour Ca contre $17,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour Ba).

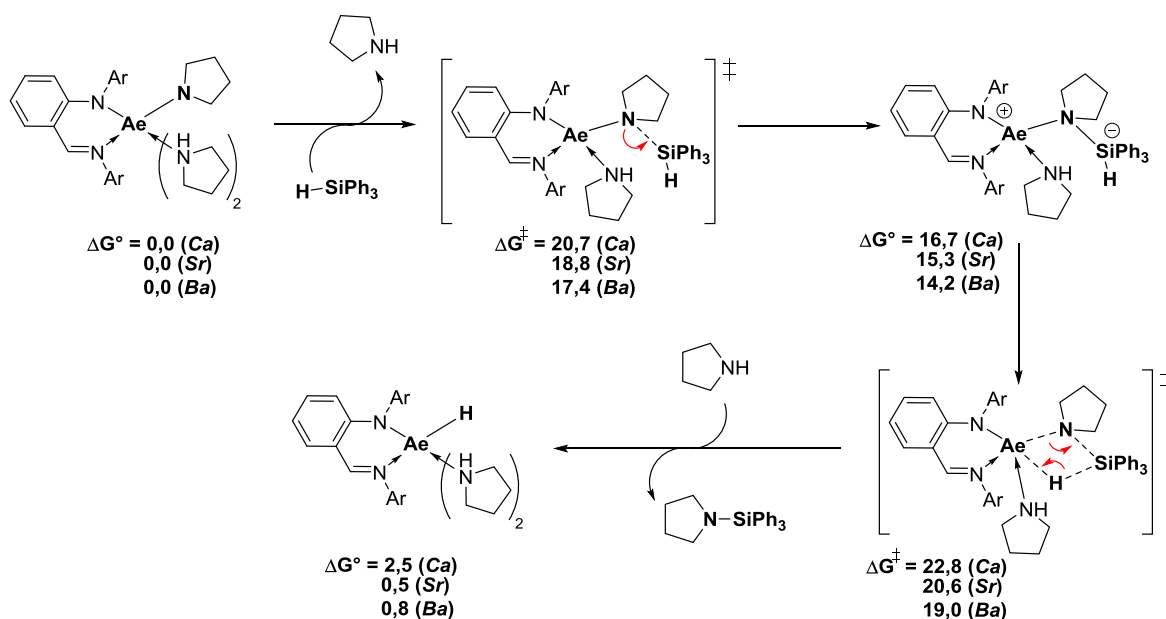


Schéma 2-19 – Comparaison des barrières d'activation des différentes étapes du mécanisme selon la nature des métaux Ca, Sr et Ba. Les énergies sont données en kcal.mol^{-1} .

La migration de l'hydrure de l'intermédiaire silylé pentavalent vers le centre métallique, correspondant à la deuxième étape du mécanisme, s'avère être dans tous les cas l'étape cinétiquement déterminante. L'hypothèse émise à partir de l'étude cinétique de l'effet isotopique de la liaison Si-H est renforcée par ces données théoriques. Cette étape est cinétiquement et thermodynamiquement favorisée selon $Ca < Sr < Ba$. Deux facteurs contribuent aux plus hautes énergies pour les alcalino-terreux plus légers, une plus forte liaison Ae-pyrrolidure combinée à un centre métallique moins accessible.

2.5.3 Etude mécanistique : conclusions partielles

Au bilan, toutes ces données tendent donc à confirmer les conclusions tirées de notre étude cinétique. Un mécanisme par étapes est envisagé pour le couplage déshydrogénant N–H/H–Si. L'étape cinétiquement déterminante correspond effectivement à la rupture de la liaison Si–H lors de la migration de l'hydrure. La valeur calculée de la barrière énergétique de cette étape est très proche de celle déterminée expérimentalement à partir de l'équation d'Eyring ($\Delta G^\ddagger = 19,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $19,6(1) \text{ kcal.mol}^{-1}$ respectivement). Enfin, l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la nature du centre métallique est également corroborée par ces calculs DFT : plus la taille du métal augmente et plus la barrière cinétique est abaissée ($\Delta G^\ddagger = 22,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour Ca, $20,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour Sr et $19,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour Ba).

2.6 Extension à l'étude des couplages déshydrogénants P–H/H–Si

Au vu des résultats très encourageants obtenus en catalyse de couplage déshydrogénant N–H/H–Si, une extension au couplage P–H/H–Si a été envisagée. La recherche d'un système catalytique performant pour ces réactions ainsi que les limitations observées sont développées dans les paragraphes suivants.

2.6.1 Résultats préliminaires lors du couplage déshydrogénant de la diphenylphosphine avec des hydrosilanes

La diphenylphosphine a été choisie comme substrat modèle de couplages déshydrogénants P–H/H–Si car elle se montre traditionnellement assez réactive lors de réactions d'hydrophosphination d'oléfines.^[28] De plus, les études de Harrod et Waterman ont montré que les phosphines aromatiques (Ph_2PH ou PhPH_2) étaient plus réactives que leurs homologues aliphatiques (Cy_2PH ou CyPH_2) dans ces couplages déshydrogénants.^[61,62] Le couplage de la diphenylphosphine avec différents hydrosilanes a donc été testé en présence de différents précatalyseurs (**Schéma 2.20**).

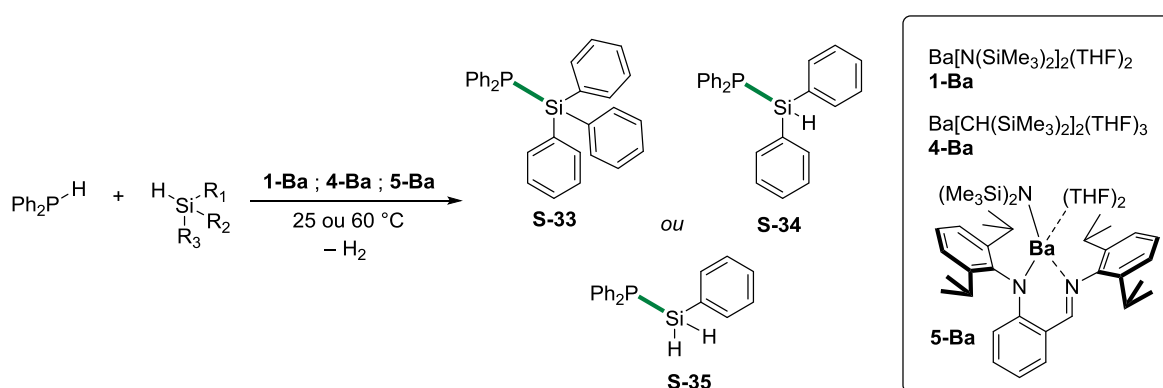


Schéma 2-20 - Réactions modèles pour l'étude initiale du couplage déshydrogénant P–H/H–Si. La nouvelle liaison Si–P est représentée en vert.

Dès les premiers essais, de nombreuses limitations à cette catalyse sont apparues (**Tableau 2.4**). Ainsi, un précipité se forme en solution dès l'ajout de Ph₂PH sur les précatalyseurs **1-Ba**, **4-Ba** et **5-Ba**. Ce phénomène est observé en utilisant chacun des précatalyseurs homoleptiques et hétéroleptiques testés, même en milieu dilué.

Tableau 2-4 – Essais de couplage déshydrogénant P–H/H–Si par les précatalyseurs d'alcalino-terreux ^[a]

Entrée	Silane	Précat.	P/Si/Ae	Solvant	T ^{re} [°C]	t [h]	Conv. [%] ^[b]	TOF [h ⁻¹] ^[c]
1	Ph ₃ Si–H	1-Ba	20:20:1	C ₆ D ₆	60	12	0	0
2		1-Ba	20:20:1	C ₆ D ₅ Cl	60	12	0	0
3		5-Ba	20:20:1	C ₆ D ₆	60	12	0	0
4	Ph ₂ HSi–H	1-Ba	20:20:1	C ₆ D ₆	60	12	0	0
5		4-Ba	20:20:1	C ₆ D ₆	60	12	2	< 0,1
6		1-Ba	20:20:1	-	60	12	7	0,1
7		4-Ba	20:20:1	-	25	12	6	0,1
8		4-Ba	20:20:1	-	60	2	8	0,8
9		4-Ba	20:20:1	-	60	12	9	0,1
10		5-Ba	20:20:1	-	60	12	5	< 0,1
11	PhH ₂ Si–H	1-Ba	20:20:1	-	60	12	18	0,3
12		4-Ba	20:20:1	-	60	12	19	0,3

[a] Réactions dans le C₆D₆ (0,5 mL), ou C₆D₅Cl (0,5 mL) ou sans solvant. Conditions : precat. (0,005 mmol), HPPH₂ (0,1 mmol), HSiR₁R₂R₃ (0,1 mmol); les temps de réaction ne sont pas optimisés. [b] Conversion de l'amine de départ, déterminée par RMN ¹H et ³¹P. Dans le cas de H₂SiPh₂ et H₃SiPh (entrée 4-12), la formation de produits di- ou tricouplés n'est jamais détectée. [c] Le TOF est déterminé à conversion maximale.

Le précipité est supposé être dû à la formation d'une espèce de type phosphure « Ae–P » insoluble dans le benzène ou le chlorobenzène, même à haute température (cf. 2.6.2). Pour ces raisons, les réactions catalytiques ont aussi été testées sans solvant, sauf dans le cas du triphénylsilane étant donné qu'il est sous forme solide à température ambiante (**Tableau 2.4**, entrées 1 et 3).

La catalyse du couplage du di- et monophénylsilane avec la diphenylphosphine a également été évaluée afin d'obtenir de meilleures activités catalytiques. Les précatalyseurs homoleptiques se sont avérés être une nouvelle fois inactifs en solution (**Tableau 2.4**, entrées 4 et 5). Toutefois, un couplage a été observé lorsque la réaction est effectuée sans solvant. Un dégagement gazeux se manifeste durant les 15 premières minutes de la réaction. A l'issue de cette période, un précipité orange se forme graduellement et le dégagement gazeux s'interrompt. Les conditions de réaction (durée et température) ainsi que la nature du précatalyseur ne semblent donc avoir aucun impact sur la conversion finale. Des formations d'environ 10% de Ph₂SiH(PPh₂) (**S-34**) et 20% de PhSiH₂(PPh₂) (**S-35**) ont été observées

dans tous les cas par RMN ^1H et ^{31}P en fin de réaction (**Tableau 2.4**, entrées 4-12). Il est tout de même intéressant de noter que le phénylsilane est à nouveau plus réactif que le diphénylsilane.

Afin d'obtenir un système catalytique potentiellement plus performant et de mieux comprendre les limitations mises en jeu, la synthèse des structures organométalliques de type « Ae-P » a été effectuée et est détaillée dans le paragraphe suivant.

2.6.2 Synthèse de complexes organométalliques de type « Ae-P »

La réaction de protonolyse de **1-Ba** avec 2 équivalents de Ph_2PH dans le pentane donne un précipité jaune, supposé être $\text{Ba}\{\text{PPh}_2\}_2(\text{THF})_4$ (**12-Ba**) (**Schéma 2.21**). Les signaux en RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P correspondent aux valeurs rapportées par Hill *et al.* dans une étude antérieure.^[63] Ce complexe s'est avéré être soluble uniquement dans le THF- d_8 .

De la même manière, le complexe **5-Ba** réagit par protonolyse avec 1 équivalent de Ph_2PH pour former un complexe hétéroleptique $\{\text{L}_\text{N}\}\text{Ba}\{\text{PPh}_2\}(\text{THF})_2$ (**13-Ba**) isolé par le même procédé pour la première fois (**Schéma 2.21**). Ce complexe n'a été à nouveau soluble que dans le THF- d_8 . A l'instar de l'observation rapportée par Hill à propos du complexe $\{\text{BDI}\}\text{Ca}\{\text{PPh}_2\}(\text{THF})$,^[64] **13-Ba** semble instable en solution, se réarrangeant facilement en **12-Ba** et $\{\text{L}_\text{N}\}_2\text{Ba}(\text{THF})_2$ par équilibre de Schlenk. Ce constat a été établi par analyse RMN ^{31}P .

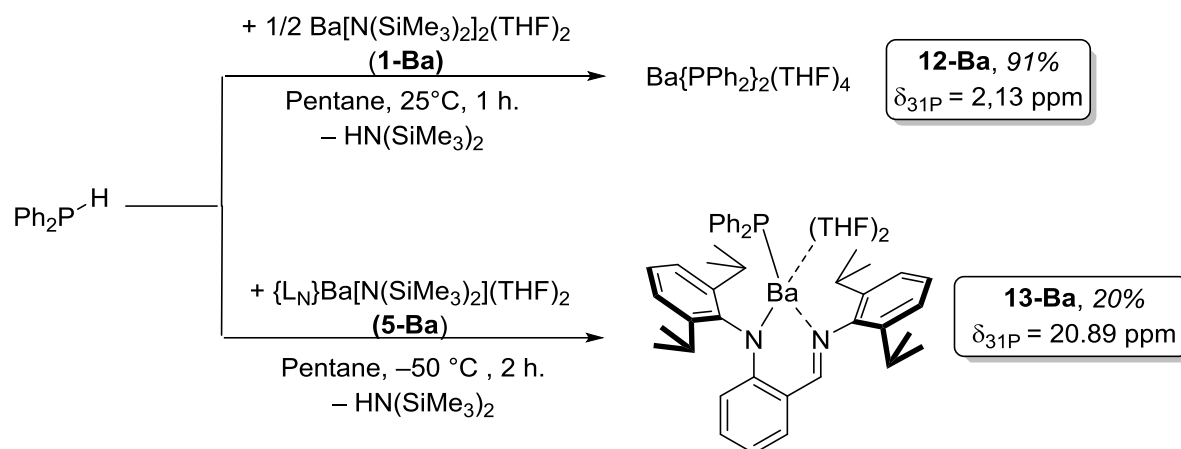


Schéma 2-21 – Synthèse de **12-Ba** et **13-Ba** par protonolyse de **1-Ba** et **5-Ba** avec la diphénylphosphine

Ces deux complexes ont ensuite été testés en catalyse de couplage déshydrogénant du diphénylsilane avec la diphénylphosphine (**Tableau 2.5**). Le précatalyseur **12-Ba** montre une activité catalytique plus intéressante que **13-Ba**. Afin d'en améliorer la solubilité, un excès de phosphine a été utilisé (5 équivalents) permettant ainsi de doubler la conversion du diphénylsilane après 12 h de réaction à 60 °C (26% contre 14% avec 1 équivalent de HPPh_2). Dans ce cas, aucun précipité n'est formé et le dégagement gazeux est observé durant plus de 30 min. Le complexe **13-Ba** présente cependant une activité catalytique trop faible pour être intéressant pour des applications synthétiques (**Tableau 2.5**, entrées 6 et 7). Ces deux catalyseurs étant solubles dans le THF- d_8 , un essai catalytique a été effectué dans ce solvant, sans succès (**Tableau 2.5**, entrées 1 et 5).

Tableau 2-5 – Couplage déshydrogénant P–H/H–Si catalysé par **12-Ba** et **13-Ba** ^[a]

Entrée	Silane	Précat.	P/Si/Ae	Solvant	T ^{re} [°C]	T [h]	Conv. [%] ^[b]	TOF [h ⁻¹] ^[c]
1	Ph ₂ HSi– ^H	12-Ba	20:20:1	THF- <i>d</i> ₈	60	2	2	< 0,1
2		12-Ba	20:20:1	-	60	12	14	0,2
3 ^[d]		12-Ba	100:20:1	-	60	12	26	0,4
4 ^[d]		12-Ba	100:20:1	-	60	2	99	10
5		13-Ba	20:20:1	THF- <i>d</i> ₈	60	2	3	< 0,1
6		13-Ba	20:20:1	-	60	12	8	0,1
7		13-Ba	100:20:1	-	60	12	6	0,1

[a] Réactions sans solvant. Conditions : precat. (0,005 mmol), HPPH₂ (0,1 mmol ou 0,5 mmol), HSiRR'R'' (0,1 mmol); les temps de réaction ne sont pas optimisés. [b] Conversion du silane de départ, déterminée par RMN ¹H et ³¹P. La formation du produit dicouplé Ph₂Si(PPh₂)₂ n'est jamais détectée. [c] Le TOF est déterminé à conversion maximale. [d] Entrée 3 : résultat reproduit 3 fois ; entrée 4 : le résultat n'a jamais pu être reproduit.

Il convient néanmoins de nuancer fortement ces résultats en raison d'un manque de reproductibilité évident, notamment entre les différents lots de diphénylphosphine utilisés. Des variations importantes en termes de conversion du phénylsilane et de sélectivité pour le produit *Si*-mono- ou dicouplé ont été ainsi observées. Une conversion complète du diphénylsilane a pu être obtenue à 25 °C en seulement 2 h de réaction avec 5 mol-% de **12-Ba**, en utilisant un lot de diphénylphosphine particulier (**Tableau 2.5**, entrée 4) (**Figure 2.14**).

De plus, dans ce cas, une quantité non négligeable de Ph₂Si(PPh₂)₂ (**S-36**) est observée en RMN ¹H et ³¹P. Malgré de nombreuses tentatives de purification des substrats et précatalyseurs utilisés, cet excellent résultat n'a toutefois jamais pu être reproduit. Tous les résultats donnés dans les **tableaux 2.4** et **2.5** ont été obtenus et reproduits à la suite de ces purifications. Les produits **S-34** et **S-36** n'ont ainsi jamais été isolés. Jusqu'à ce jour, aucune explication convaincante n'a pu être établie pour expliquer ce tel écart de reproductibilité dans les couplages déshydrogénants P–H/H–Si catalysé par **12-Ba**.

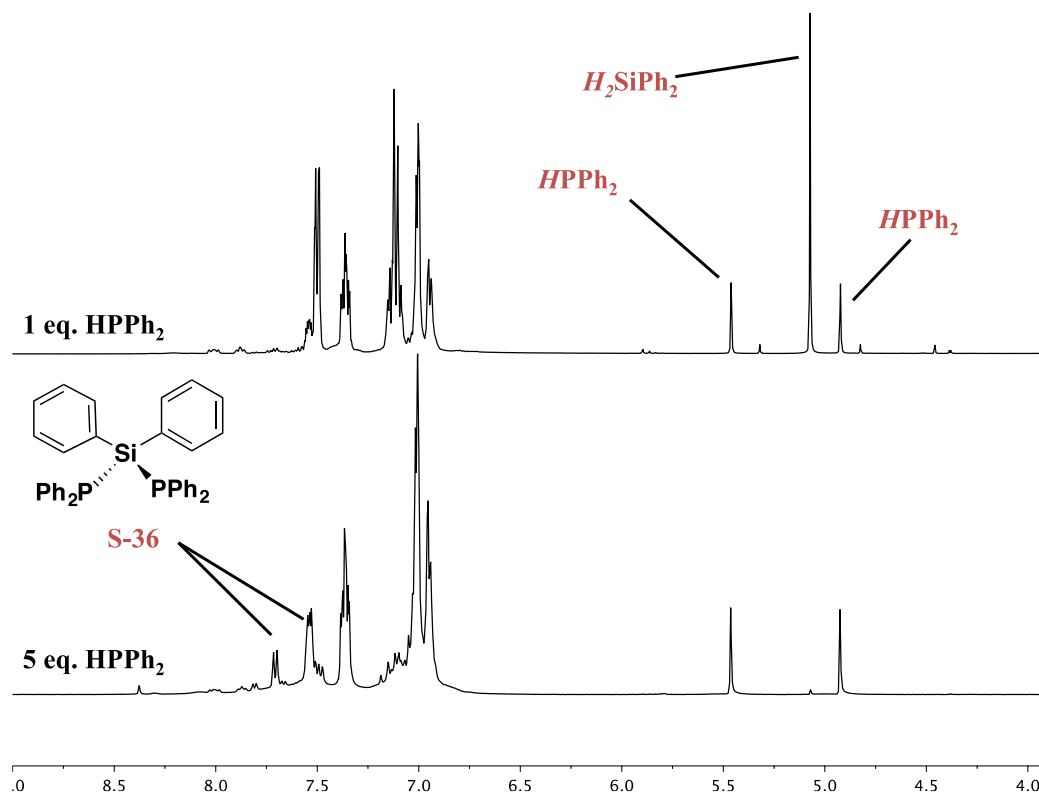


Figure 2-14 RMN ^1H (benzène- d_6 , 400 MHz, 298 K) après 2 h du milieu réactionnel du couplage déshydrogénant du diphénylsilane avec la diphenylphosphine catalysé **12-Ba**. Essai catalytique non-reproductible à ce jour (conversion de 99% de H_2SiPh_2 déterminée à partir de cette RMN) Réactions sans solvant. Conditions : **12-Ba** (3,0 mg, 0,005 mmol), HPPh_2 (0,1 mmol ou 0,5 mmol), H_2SiPh_2 (18 μL , 0,1 mmol).

2.7 Résumés et perspectives

Ce chapitre présente les études réalisées en catalyse de couplages déshydrogénants N–H/H–Si et P–H/H–Si avec des complexes de métaux du groupe 2. Dans un premier temps, il a été montré que les complexes d'alcalino-terreux utilisés sont d'excellents précatalyseurs en termes d'activité et de chimiosélectivité pour la production d'une large série de silazanes (> 30 exemples). L'activité catalytique est dépendante de la nature du métal selon : $\text{Mg} \ll \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$. Ainsi, le complexe $\text{Ba}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_3$ (**4-Ba**) correspond au précatalyseur le plus actif à ce jour pour le couplage déshydrogénant N–H/H–Si ($\text{TOF} = 3600 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Ba}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ et $\text{TON} = 396$).

Une étude mécanistique à partir du couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec le triphénylsilane catalysé par $\{\text{L}_N\}\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_2$ (**5-Ba**) a permis de définir précisément la nature du mécanisme catalytique mis en jeu. Les constats ont été confirmés théoriquement au travers de calculs DFT. Dans cette catalyse, un complexe pyrrolidure est formé préalablement. La liaison Si–N est ensuite formée par attaque nucléophile générant un silicate pentavalent suivie de migration de l'hydruire depuis ce silicate vers le centre métallique. Cette dernière étape correspond d'ailleurs à l'étape cinétiquement déterminante.

Cette étude a ainsi permis de développer un système catalytique pour la réaction de couplage déshydrogénant N–H/H–Si très intéressant en comparaison des systèmes à base de métaux du groupe 2 existants.^[25,26] Nos précatalyseurs sont en effet plus facilement accessibles que le précatalyseur $\{\text{To}^{\text{M}}\}\text{MgMe}$ de Sadow, étant donné que l'utilisation de ligand auxiliaire n'est pas nécessaire dans notre cas. De plus, les activités catalytiques obtenues à partir des précatalyseurs de baryum sont nettement plus élevées que celle reportées par Sadow et Hill avec des complexes de Mg et Ca. Nous avons également pour la première fois utilisé des diamines et des di(hydrosilane)s afin de synthétiser des silazanes innovants. Toutefois, il faut nuancer cet enthousiasme par le coût et la sensibilité des catalyseurs et substrats utilisés. Les précatalyseurs **1-Ba** et **4-Ba** présentent un coût de production sans doute plus élevé que les précatalyseurs de Hill et Sadow. Tous les hydrosilanes et amines doivent en outre être séchés sur CaH_2 et distillés avant d'être utilisés en catalyse.

La très haute chimiosélectivité observée dans le cas d'amines primaires, de diamines ou de dihydrosilanes nous a permis d'envisager la synthèse de nouvelles structures silazanes originales, via des réactions cascades pour la formation d'oligosilazanes $[\text{N}(\text{R})\text{--Si}(\text{R}')(\text{R}'')]_n$ cycliques ou linéaires. Ces concepts sont largement détaillés dans le chapitre suivant.

2.8 Partie expérimentale

General considerations

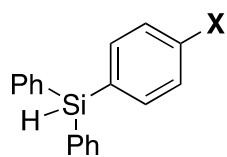
All manipulations were performed under inert atmosphere using standard Schlenk techniques or in a Jacomex glove-box ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 5$ ppm) for catalyst loading. NMR spectra were recorded on Bruker AC-400 and AM-500 spectrometers. All chemical shifts were determined using residual signals of the deuterated solvents and were calibrated *vs.* $SiMe_4$. Assignment of the signals was carried out using 1D (1H , $^{13}C\{^1H\}$) and 2D (COSY, HMBC, HMQC) NMR experiments. Coupling constants are given in Hertz. CaI_2 , SrI_2 , BaI_2 (anhydrous beads, 99.995%) were purchased from Aldrich and used as received. $HN(SiMe_3)_2$ (Acros) and $HN(SiMe_2H)_2$ (Acros) was dried over activated 3 Å molecular sieves and distilled under reduced pressure prior to use. All catalytic substrates were purchased from Aldrich, Acros or ABCR. All were either vacuum-distilled over CaH_2 and then degassed by freeze-pump-thaw methods or recrystallized in toluene at -26 °C. THF was distilled under argon from Na/benzophenone prior to use. Other solvents (pentane, toluene, dichloromethane, Et_2O) were collected from MBraun SPS-800 purification alumina columns. Deuterated solvents (Eurisotop, Saclay, France) were stored in sealed ampoules over 3 Å molecular sieves and degassed by several freeze-thaw cycles. $Ae[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot (THF)_2$,^[30–32] $Ae[N(SiMe_3)_2]_2$,^[31] $Ae[N(SiMe_2H)_2]_2$,^[27,33] $Ae(CH_2SiMe_3)_2 \cdot (THF)_3$,^[34] $Ba\{PPh_2\} \cdot (THF)_4$,^[63] $\{L_N\}Ae\{N(SiMe_3)_2\} \cdot (THF)_x$,^[29] $\{L_N\}Ae\{CH(SiMe_3)_2\} \cdot (THF)_x$ ($Ae = Ca, Sr, Ba$)^[29] and $KCH(SiMe_3)_2$ ^[65] were prepared following literature procedures.

NMR spectra were recorded on Bruker AM-400 and AM-500 spectrometers. All chemical shifts were determined using residual signals of the deuterated solvents and were calibrated *vs.* $SiMe_4$ and are given in ppm. Assignment of the signals was carried out using 1D (1H , $^{13}C\{^1H\}$) and 2D (COSY, HMBC, HMQC) NMR experiments.

HR-MS data were recorded on a Bruker MicrOTOF-Q II mass spectrometer with an APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) source in positive mode and direct introduction (ASAP – Atmospheric Solids Analysis Probe) at 370 °C.

Combustion analyses on **8-Sr** ($C_{48}H_{54}O_3Si_2Sr$, 822.75 $g \cdot mol^{-1}$), **8-Ba** ($C_{48}H_{54}O_3Si_2Ba$, 872.45 $g \cdot mol^{-1}$), **6-Ba** ($C_{43}H_{69}N_3O_2Si_2Ba$, 853.54 $g \cdot mol^{-1}$) and **9-Sr** ($C_{39}H_{56}N_4Sr$, 668.53 $g \cdot mol^{-1}$) were performed by Stephen Boyer on a Carlo-Erba analyser at the London Metropolitan University. Despite repeated (>4) attempts on different batches of each of these compounds (indicated as 95-100% pure by NMR spectroscopy, and by XRD analysis for **6-Ba**), we were unable to obtain satisfactory and reproducible elemental analyses for these compounds. This can certainly be attributed to the extreme air- and moisture-sensitivity of the complexes, and likely also to the presence of substantial amounts of silicon in the samples leading to the formation of non-pyrolisable silicon carbides.

Miscellaneous compound synthesis

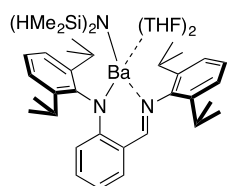


Procedure for the syntheses of *p*-X-C₆H₄-SiHPh₂ hydrosilanes (X = OMe, Me, F, CF₃). Magnesium (422 mg, 17.6 mmol) was placed in a 100 mL Schlenk flask, dissolved in THF (10 mL) and activated with a crystal of iodine. *para*-X-C₆H₄Br (16.0 mmol) was solubilized in THF (50 mL) and then added dropwise to the flask.

After 30 min of reflux, the reaction was cooled to room temperature and cannula transferred to a suspension of LiCl (672 mg, 16.0 mmol) in THF (10 mL). The mixture was cooled to -20 °C and H₂SiPh₂ (3.3 mL, 17.6 mmol) was added dropwise with a syringe. The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred overnight. The reaction was quenched by addition of an aqueous solution of NH₄Cl (20 mL). After biphasic extraction, the aqueous phase was washed with diethyl ether (3×20 mL). The organic layers were collected, dried over MgSO₄ and then the solvent was removed under reduced pressure. Distillation under dynamic vacuum afforded a colorless oil. The desired silanes were purified by flash chromatography (pentane/EtOAc 9:1) over silica gel. *p*-OMe-C₆H₄-SiPh₂H (2.8 g, 68%), *p*-Me-C₆H₄-SiPh₂H (2.9 g, 66%), *p*-F-C₆H₄-SiPh₂H (2.7 g, 60%) and *p*-CF₃-C₆H₄-SiPh₂H (4.4 g, 83%) were isolated as colorless oils after evaporation of the solvent. The ¹H NMR data for these compounds matched those reported in the literature.^[66]

KSPh₃. Triphenylsilane (2.0 g, 7.7 mmol) was dissolved in toluene (50 mL). Benzylpotassium (1.0 g, 7.7 mmol) was then added to the solution *via* bent finger. After 12 h of reflux, the dark red solution was cooled to room temperature, filtered and the solvent was pumped off under vacuum. KSiPh₃ was obtained as a grey powder (1.5 g, 72%) after washing with pentane (3×20 mL). The ¹H NMR data for these compounds matched those reported in the literature.^[48]

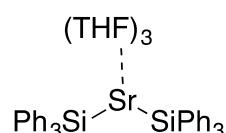
Complex synthesis



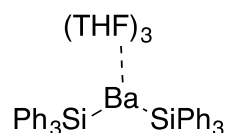
{L_N}Ba[N(SiMe₂H)₂](THF)₂ (6-Ba). Anhydrous BaI₂ beads (446 mg, 1.14 mmol) was suspended in THF (10 mL) and activated at 60 °C for 60 min. KN(SiMe₂H)₂ (373 mg, 2.18 mmol) and {L_N}H (480 mg, 1.09 mmol) were dissolved in THF (10 mL) and the solution was added dropwise *via* cannula to the solution of BaI₂ at room temperature. The reaction mixture was stirred for 2.5 h and a white precipitate gradually appeared. The precipitate was removed by filtration and the solvent was pumped off under vacuum. Complex **6-Ba** was extracted with pentane (3×5 mL) and isolated as orange crystals (521 mg, 56%) by crystallization at -27 °C. Crystals suitable for X-ray diffraction studies were selected from this batch.

¹H NMR (benzene-*d*₆, 500.1 MHz, 298 K): δ 8.04 (s, 1H, CH=N), 7.28 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, arom-*H*), 7.19 (m, 1H, arom-*H*), 7.12 (m, 3H, arom-*H*), 7.00 (m, 1H, arom-*H*), 6.92 (td, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, arom-*H*), 6.28 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, arom-*H*), 6.22 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 1H, arom-*H*), 4.71 (br, ¹J_{Hsi} = 160 Hz, 2H, Si(CH₃)₂H), 3.36 (m, 10H, OCH₂CH₂ (8H) + CH(CH₃)₂ (2H)), 3.18 (q, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.31 (m, 20H, OCH₂CH₂ (8H) + CH(CH₃)₂ (12H)), 1.23 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.24 (br, 12H, Si(CH₃)₂H) ppm. ¹³C {¹H} NMR (benzene-*d*₆, 125.8 MHz, 298 K): δ 169.2 (CH=N), 158.0 (N=CH-*i*-C₆H₄), 149.5 (ArN-

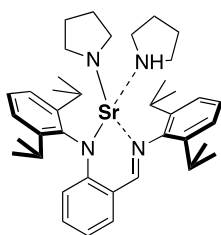
i-C₆H₃), 146.6 (CH=N-*i*-C₆H₃), 144.6 (N-*i*-C₆H₄), 140.8 (ArN-*o*-C₆H₃), 139.6 (N=CH-*o*-C₆H₄), 133.7 (N-*o*-C₆H₄), 125.7 (CH=N-*o*-C₆H₃), 125.3 (ArN-*m*-C₆H₃), 124.8 (CH=N-*m*-C₆H₃), 124.7 (N=CH-*m*-C₆H₄), 118.6 (CH=N-*i*-C₆H₃), 118.4 (ArN-*p*-C₆H₃), 110.5 (N=CH-*p*-C₆H₄), 68.9 (OCH₂CH₂), 29.2 (CH(CH₃)₂), 28.5 (CH(CH₃)₂), 26.4 (CH(CH₃)₂), 26.2 (CH(CH₃)₂), 25.7 (OCH₂CH₂), 25.4 (CH(CH₃)₂), 23.8 (CH(CH₃)₂), 5.1 (Si(CH₃)₂H) ppm. FTIR (Nujol in KBr plates): ν = 2964 (s), 2887 (s), 2004 (s), 1984 (sh), 1601 (sh), 1579 (m), 1380 (s), 1377 (s), 1359 (w), 1338 (s), 1234 (s), 1151 (s), 1097 (s), 1037 (w), 1004 (m), 947 (s), 916 (s), 887 (w), 827 (m) cm⁻¹.



{SiPh₃}Sr(THF)₂ (8-Sr). SrI₂ (300 mg, 0.8 mmol) was suspended in THF (10 mL) and stirred at 60 °C until dissolution was ensured (*ca.* 60 min). KSiPh₃ (500 mg, 1.6 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and added dropwise *via* cannula to the solution of SrI₂ at room temperature. The reaction mixture was stirred for 2.5 h and a white precipitate gradually appeared. The precipitate was removed by filtration and the solvent was pumped off under vacuum. Complex **8-Sr** was obtained as a yellow powder (230 mg, 32%) after washing with pentane (3×5 mL). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 500.1 MHz, 298 K): δ 7.76 (m, 12H, *o*-C₆H₅), 7.47 (m, 12H, *m*-C₆H₅), 7.12 (m, 6H, *p*-C₆H₅), 3.24 (m, 12H, OCH₂CH₂), 1.24 (m, 12H, OCH₂CH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 125.8 MHz, 298 K): δ 136.9 (*o*-C₆H₅), 136.4 (*m*-C₆H₅), 129.9 (*p*-C₆H₅), 68.4 (OCH₂CH₂), 25.6 (OCH₂CH₂) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ -12.14 ppm.

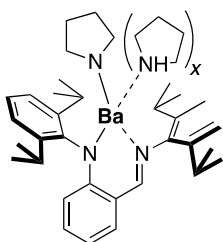


{SiPh₃}Ba(THF)₂ (8-Ba). BaI₂ (328 mg, 0.8 mmol) was suspended in THF (10 mL) and stirred at 60 °C until dissolution was ensured (*ca.* 60 min). KSiPh₃ (500 mg, 1.6 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and added dropwise *via* cannula to the solution of BaI₂ at room temperature. The reaction mixture was stirred for 2.5 h and a white precipitate gradually appeared. The precipitate was eliminated by filtration and the solvent was removed under vacuum. Complex **8-Ba** was obtained as an orange powder (600 mg, 86%) after washing with pentane (3×5 mL). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 500.1 MHz, 298 K): δ 7.68 (m, 12H, *o*-C₆H₅), 7.46 (m, 12H, *m*-C₆H₅), 6.96 (m, 6H, *p*-C₆H₅), 3.54 (m, 12H, OCH₂CH₂), 1.40 (m, 12H, OCH₂CH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 125.8 MHz, 298 K): δ 136.63 (*o*-C₆H₅), 130.4 (*m*-C₆H₅), 125.9 (*p*-C₆H₅), 68.3 (OCH₂CH₂), 25.7 (OCH₂CH₂) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ -12.11 ppm.

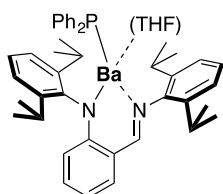


{L_N}Sr[N(CH₂)₄](HN(CH₂)₄)₂ (9-Sr). {L_N}Sr{CH(SiMe₃)₂}₂•(THF)₂ (250 mg, 0.29 mmol) was dissolved in pentane (10 mL). Pyrrolidine (69 μ L, 0.86 mmol) was diluted in pentane (5 mL) and the solution was added dropwise *via* cannula to the solution. The reaction mixture was stirred for 2.5 h at room temperature. At the end of the reaction the solution was stored at -27 °C and **9-Sr** was isolated as an orange solid upon precipitation from solution (102 mg, 51%). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 500.1 MHz, 298 K): δ 8.07 (s, 1H, CH=N), 7.25 (m, 3H, arom-*H*), 7.08 (m, 3H, arom-*H*), 7.01 (m, 1H, arom-*H*), 6.79 (td, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁴J_{HH} = 3.4 Hz, 1H, arom-*H*), 6.21 (m, 2H, arom-*H*), 3.23 (br, 2H, CH(CH₃)₂), 3.05 (br, 2H, CH(CH₃)₂), 2.49 (br, 8H, HNCH₂CH₂ (4H) + SrN CH₂CH₂ (4H)), 1.27 (br, 8H, HNCH₂CH₂

(4H) + SrN CH₂CH₂ (4H)), 1.23 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.11 (m, 12H, CH(CH₃)₂), 1.06 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.94 (br, 1H, HN(CH₂)₄). ¹³C {¹H} NMR (benzene-*d*₆, 125.8 MHz, 298 K): δ 172.58 (CH=N), 160.0 (N=CH-*i*-C₆H₄), 149.7 (ArN-*i*-C₆H₃), 143.8 (CH=N-*i*-C₆H₃), 140.7 (ArN-*o*-C₆H₃), 139.5 (CH=N-*o*-C₆H₃), 133.5 (N-*i*-C₆H₄), 126.4 (CH=N-*o*-C₆H₃), 124.7 (N=CH-*m*-C₆H₄), 124.4 (N=CH-*p*-C₆H₄), 119.6 (ArN-*p*-C₆H₃), 116.4 (N-*o*-C₆H₄), 111.7 (CH=N-*p*-C₆H₃), 49.2 (BaNCH₂CH₂), 34.5 (HNCH₂CH₂), 29.3 (BaNCH₂CH₂), 28.7 (CH(CH₃)₂), 26.5 (CH(CH₃)₂), 25.7 (HNCH₂CH₂), 24.6 (CH(CH₃)₂), 23.8 (CH(CH₃)₂), 22.0 (CH(CH₃)₂), 22.7 (CH(CH₃)₂).



{L_N}Ba[N(CH₂)₄](HN(CH₂)₄)_x (9-Ba). {L_N}Ba{CH(SiMe₃)₂}₂•(THF)₂ (160 mg, 0.18 mmol) was dissolved in pentane (10 mL). Pyrrolidine (83 μL, 0.86 mmol) was diluted in pentane (5 mL) and the solution was added dropwise *via* cannula to the solution. The reaction mixture was stirred for 2.5 h at room temperature. At the end of the reaction the solution was stored at -27 °C and **9-Ba** was isolated as an orange solid upon precipitation from solution (125 mg). However we could not clearly assess the exact formulation of **9-Ba**: the ¹H NMR spectrum of the obtained complex suggested the presence of one to two molecules of pyrrolidine, and we were not able to remove the doubt on its actual composition. Elemental analyses were not informative, and we failed in our attempts to obtain X-ray quality crystals.



{L_N}Ba{PPh₂}(THF) (10-Ba). {L_N}Ba[N(SiMe₃)₂](THF)₂ (250 mg, 0.28 mmol) was dissolved in pentane (10 mL). Diphenylphosphine (36 μL, 0.24 mmol) was diluted in pentane (5 mL) and the solution was added dropwise *via* cannula to the solution at -50 °C. The reaction mixture was stirred for 2.5 h at the same temperature. An orange precipitate gradually appeared. Complex **10-Ba** was isolated as an orange solid upon filtration from solution (50 mg, 20%). ¹H NMR (THF-*d*₈, 500.1 MHz, 298 K): δ 7.98 (s, 1H, CH=N), 7.35 (m, 4H, *o*-PC₆H₅), 7.22 (m, 4H, arom-*H*), 7.13 (m, 1H, arom-*H*), 7.06 (m, 3H, arom-*H*), 6.82 (m, 4H, *m*-PC₆H₅), 6.57 (m, 2H, *p*-PC₆H₅), 6.05 (m, 1H, arom-*H*), 5.87 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz 1H, *m*-PC₆H₅), 3.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.20 (br, 4H, CH(CH₃)₂), 1.77 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.29 (br, 6H, CH(CH₃)₂), 1.22 (br, 6H, CH(CH₃)₂), 1.16 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.03 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂) ppm. ¹³C {¹H} NMR (benzene-*d*₆, 125.8 MHz, 298 K): δ 170.5 (CH=N), 158.6 (N=CH-*i*-C₆H₄), 152.3 (BaP-*i*-C₆H₅), 148.4 (ArN-*i*-C₆H₃), 146.3 (CH=N-*i*-C₆H₃), 145.8 (N-*i*-C₆H₄), 141.0 (BaP-*o*-C₆H₅), 139.8 (ArN-*o*-C₆H₃), 139.6 (N=CH-*o*-C₆H₄), 135.6 (N-*o*-C₆H₄), 128.3 (CH=N-*o*-C₆H₃), 127.9 (BaP-*m*-C₆H₅), 125.3 (ArN-*m*-C₆H₃), 124.6 (CH=N-*m*-C₆H₃), 123.7 (N=CH-*m*-C₆H₄), 122.3 (BaP-*p*-C₆H₅), 118.6 (CH=N-*p*-C₆H₃), 112.3 (ArN-*p*-C₆H₃), 111.5 (N=CH-*p*-C₆H₄), 65.8 (OCH₂CH₂), 31.3 (CH(CH₃)₂), 28.5 (CH(CH₃)₂), 26.4 (CH(CH₃)₂), 26.0 (CH(CH₃)₂), 25.8 (OCH₂CH₂), 24.6 (CH(CH₃)₂), 23.8 (CH(CH₃)₂). ³¹P NMR (THF-*d*₈, 162.0 MHz, 298 K): δ -20.89 ppm. Anal. Calcd. for C₄₇H₅₇BaN₂OP (834.29 g·mol⁻¹): C 67.66, H 6.89, N 3.36. Found C 66.68, H 7.04, N 3.53.

Catalysed cross dehydrocoupling reactions

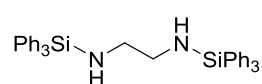
Typical procedure for catalysed cross-dehydrocoupling reactions between amine and silane. Catalysed cross-dehydrocoupling (CDC) reactions were carried out using the following standard protocol: In the glove-box, the precatalyst chosen from the families of compounds **1–9** (0.005 mmol, 1 equiv) was loaded into an NMR tube. The NMR tube was stored in an appropriate Schlenk tube, and it was removed from the glove-box. The subsequent manipulations were performed using standard Schlenk techniques. The amine ($n \times 0.005$ mmol, n equiv) and silane ($n \times 0.005$ mmol, n equiv) were added to the NMR tube. The NMR tube was sealed and shaken vigorously, then put into an oil bath at the desired temperature (298 or 333 K). After the required time period, the reaction was quenched as “wet” C_6D_6 was added to the mixture at room temperature. Substrate conversion was determined from the 1H NMR spectrum of the reaction mixture, comparing integrations characteristic of the substrates and products.

Procedure for kinetic measurements. The typical following protocol was used for catalysed CDC reactions monitored by 1H NMR spectroscopy: In a glove-box, pre-catalyst **5-Ba** and $HSiPh_3$ were loaded into an NMR tube. Using Schlenk techniques on a vacuum manifold, pyrrolidine and C_6D_6 (0.5 mL) were then added into the NMR tube. The tube was sealed, vigorously shaken, and inserted into the probe of a Bruker AM 500 NMR spectrometer preheated at the required temperature. The reaction kinetics were monitored starting from this point using the *multi_zgvd* command of the TopSpin package (D1 = 0.2s; DS = 0; NS = 8 or more). Conversion was determined on the basis of amine consumption over the course of three or more half-lives, by comparing the relative intensities of resonances characteristic of the substrates and products.

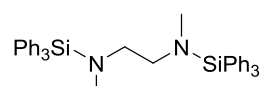
Characterization of new silazanes

The data for $Ph_3Si(N(CH_2)_4)$ (**S-1**, CAS n° 1619228-87-3), $Ph_3Si(N(H)tBu)$ (**S-2**, CAS n° 149326-89-6), $Ph_3Si(NHBn)$ (**S-3**, CAS n° 119645-10-2), $(2,6-iPr_2-C_6H_3-NH)SiHPh_2$ (**S-10**, CAS n° 14148589-89-4), $Ph_2SiH(NHPh)$ (**S-11**, CAS n° 142350-71-8), $Et_3Si(N(CH_2)_4)$ (**S-23**, CAS n° 18132-67-7), $Ph_3Si(N[(CH_2)_2]_2N)SiPh_3$ (**S-22**, CAS n° 18845-64-2), $Ph_2Si(N(CH_2)_4)H$ (**S-24**, CAS n° 49771-31-5), $Ph_2Si(N(CH_2)_4)_2$ (**S-25**, CAS n° 64191-89-5), $PhSiH(N(CH_2)_4)_2$ (**S-27**, CAS n° 1619228-86-2), $PhSi(N(CH_2)_4)_3$ (**S-28**, CAS n° 64191-89-5) et $1,4-(Me_2SiN(CH_2)_4)_2-C_6H_4$ (**S-30**, CAS n° 152724-42-0) are already described in the literature.

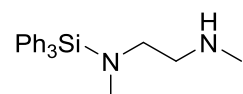
$Ph_3Si-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ **H(SiPh₃)NC₂H₄NH₂ (S-12)**. The general procedure was followed using $H_2NC_2H_4NH_2$ (6.7 μ L, 0.10 mmol), $HSiPh_3$ (26 mg, 0.10 mmol) et **1-Ba** (3.0 mg, 5.0 μ mol) at 25 °C to give **S-12**. 1H NMR (benzene- d_6 , 400.1 MHz, 298 K): δ 7.70 (m, 6H, *o*-SiC₆H₅), 7.21 (m, 9H, *m*- et *p*-SiC₆H₅), 2.69 (m, 2H, SiNCH₂CH₂NH₂), 2.35 (t, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, 2H, SiNCH₂CH₂NH₂), 1.34 (m, 1H, SiNH), 0.92 (br, 2H, NH₂) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (benzene- d_6 , 125.8 MHz, 298 K): δ 136.5 (*i*-SiC₆H₅), 136.0 (*o*-SiC₆H₅), 129.8 (*p*-SiC₆H₅), 128.2 (*m*-SiC₆H₅), 45.9 (SiNCH₂CH₂NH₂), 45.7 (SiNCH₂CH₂NH₂) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (benzene- d_6 , 79.5 MHz, 298 K): δ -15.96 ppm. Mass spectrometry : $[M+H]^+$, m/z theoretical 319.1630, found 319.1621 (1 ppm).



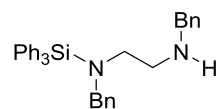
H(SiPh₃)NC₂H₄N(SiPh₃)H (S-13). The general procedure was followed using H₂NC₂H₄NH₂ (6.7 μ L, 0.10 mmol), HSiPh₃ (52 mg, 0.40 mmol) et **1-Ba** (3.4 mg, 5.0 μ mol) at 25 °C to give **S-13**. ¹H NMR (chloroform-*d*₁, 400.1 MHz, 298 K): δ 7.53 (m, 12H, *o*-SiC₆H₅), 7.32 (m, 12H, *o*-SiC₆H₅), 7.26 (m, 6H, *p*-SiC₆H₅), 2.93 (m, 4H, NCH₂), 1.43 (m, 2H, NH) ppm. ¹³C {¹H} NMR (chloroform-*d*₁, 125.8 MHz, 298 K): δ 135.6 (*i*-SiC₆H₅), 129.6 (*o*-SiC₆H₅), 124.5 (*m*-SiC₆H₅), 127.9 (*p*-SiC₆H₅), 46.1 (NCH₂) ppm. ²⁹Si {¹H} NMR (chloroform-*d*₁, 79.5 MHz, 298 K): δ -14.26 ppm. Mass spectrometry: [M+H]⁺, *m/z* theoretical 577.2495, found 577.2487 (1 ppm).



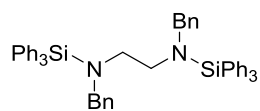
(CH₃)(SiPh₃)NC₂H₄N(SiPh₃)(CH₃) (S-14). The general procedure was followed using CH₃NHC₂H₄NHCH₃ (10.7 μ L, 0.10 mmol), HSiPh₃ (52 mg, 0.20 mmol) et **4-Ba** (3.4 mg, 5.0 μ mol) at 60 °C to give **S-14**. ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ 7.70 (m, 12H, *o*-SiC₆H₅), 7.19 (m, 18H, *m*- et *p*-SiC₆H₅), 3.10 (s, 4H, NCH₂), 2.41 (s, 6H, NCH₃) ppm. ¹³C {¹H} NMR (benzene-*d*₆, 125.8 MHz, 298 K): δ 133.3 (*i*-SiC₆H₅), 132.5 (*o*-SiC₆H₅), 130.7 (*p*-SiC₆H₅), 129.6 (*m*-SiC₆H₅), 55.3 (NCH₂), 37.5 (NCH₃) ppm. ²⁹Si {¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): - δ 11.94 ppm. Mass spectrometry: M⁺, *m/z* theoretical 604.2730, found 604.2709 (1 ppm).



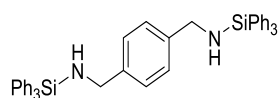
(CH₃)(SiPh₃)NC₂H₄N(CH₃)H (S-15). The general procedure was followed using CH₃NHC₂H₄NHCH₃ (10.7 μ L, 0.1 mmol), HSiPh₃ (26 mg, 0.2 mmol) et **1-Ba** (3.0 mg, 5.0 μ mol) at 25 °C to give **S-15**. ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ 7.77 (s, 6H, *o*-SiC₆H₅), 7.22 (m, 9H, *m*- et *p*-SiC₆H₅), 3.02 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, SiNCH₂CH₂NH), 2.65 (s, 3H, CH₃N(SiPh₃)), 2.58 (m, 2H, CH₂CH₂NH), 2.15 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 3H, HNCH₃), 0.40 (m, 1H, NH) ppm. ¹³C {¹H} NMR (benzene-*d*₆, 125.8 MHz, 298 K): δ 133.5 (*i*-SiC₆H₅), 133.1 (*o*-SiC₆H₅), 131.4 (*p*-SiC₆H₅), 129.9 (*m*-SiC₆H₅), 55.1 (SiNCH₂CH₂NH), 52.2 (SiNCH₂CH₂NH), 37.3 (CH₃N(SiPh₃)), 36.9 (CH₃NH) ppm. Mass spectrometry: M⁺, *m/z* theoretical 346.1865, found 346.1889 (1 ppm).



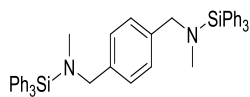
Bn(SiPh₃)NC₂H₄NHBn (S-16). The general procedure was followed using BnHNC₂H₄NHBn (23.5 μ L, 0.10 mmol), HSiPh₃ (26 mg, 0.10 mmol) et **1-Ba** (3.0 mg, 5.0 μ mol) at 25 °C to give **S-16**. ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ 7.85 (m, 6H, *o*-SiC₆H₅), δ 7.28 (m, 4H, *o*-C₆H₅CH₂), 7.24 (m, 9H, *m*- et *p*-SiC₆H₅), 7.11 (m, 6H, *m*- et *p*-C₆H₅CH₂), 4.28 (s, 2H, C₆H₅CH₂NSi), 3.39 (br, 2H, C₆H₅CH₂NH), 3.15 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, HNCH₂CH₂NSi), 2.59 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, HNCH₂CH₂NSi), 0.63 (br, 1H, NH) ppm. ¹³C {¹H} NMR (benzene-*d*₆, 125.8 MHz, 298 K): δ 138.7 (*i*-SiC₆H₅), 136.5 (*i*-C₆H₅CH₂), 132.8 (*o*-SiC₆H₅), 131.4 (*p*-SiC₆H₅), 129.5 (*m*-SiC₆H₅), 128.7 (*m*-C₆H₅CH₂), 128.5 (*p*-C₆H₅CH₂), 127.7 (*o*-C₆H₅CH₂), 56.2 (C₆H₅CH₂NSi), 53.5 (C₆H₅CH₂NH), 51.3 (HNCH₂CH₂NSi), 48.6 (HNCH₂CH₂NSi) ppm. ²⁹Si {¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): - δ 11.76 ppm. Mass spectrometry: [M+H]⁺, *m/z* theoretical 499.2626, found 499.3412 (1 ppm).



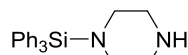
Bn(SiPh₃)NC₂H₄N(SiPh₃)Bn (S-17). The general procedure was followed using BnHNC₂H₄NHBn (23.5 μ L, 0.1 mmol), HSiPh₃ (52 mg, 0.2 mmol) et **4-Ba** (3.4 mg, 5.0 μ mol) at 25 °C to give **S-17**. ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ 7.81 (m, 4H, *o*-C₆H₅CH₂), δ 7.62 (m, 12H, *o*-C₆H₅CH₂), 7.28 (m, 6H, *m*- et *o*-C₆H₅CH₂), 7.15 (m, 18H, *m*- et *p*-SiC₆H₅), 3.91 (s, 4H, C₆H₅CH₂), 2.97 (s, 4H, NC₂H₄N) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 125.8 MHz, 298 K): δ 136.7 (*i*-SiC₆H₅), 136.2 (*i*-C₆H₅CH₂), 133.8 (*o*-SiC₆H₅), 130.1 (*p*-SiC₆H₅), 129.9 (*m*-SiC₆H₅), 128.4 (*m*-C₆H₅CH₂), 128.2 (*p*-C₆H₅CH₂), 127.0 (*o*-C₆H₅CH₂), 54.1 (C₆H₅CH₂), 48.8 (NC₂H₄N) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ -13.51 ppm. Mass spectrometry: M⁺, *m/z* theoretical 756.3356, found 756.3479 (1 ppm).



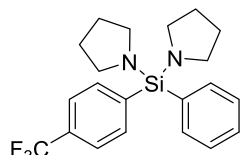
1,4-(H(SiPh₃)NCH₂)₂-C₆H₄ (S-18). The general procedure was followed using 1,4-(H₂NCH₂)₂-C₆H₄ (13.6 mg, 0.10 mmol), HSiPh₃ (52 mg, 0.20 mmol) et **1-Ba** (3.0 mg, 5.0 μ mol) at 25 °C to give **S-18**. ¹H NMR (chloroform-*d*₁, 400.1 MHz, 298 K): δ 7.72 (m, 12H, *o*-SiC₆H₅), 7.21 (m, 18H, *m*- et *p*-SiC₆H₅), 7.15 (s, 4H, NC₆H₄N), 4.03 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 4H, NCH₂), 1.31 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, NH) ppm. ¹³C{¹H} NMR (chloroform-*d*₁, 125.8 MHz, 298 K): δ 142.2 (*i*-C₆H₄CH₂), 136.2 (*i*-SiC₆H₅), 136.1 (*o*-SiC₆H₅), 129.9 (*p*-SiC₆H₅), 128.6 (*m*-SiC₆H₅), 127.4 (*o*-C₆H₄CH₂), 46.8 (C₆H₄CH₂) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (chloroform-*d*₁, 79.5 MHz, 298 K): δ -15.69 ppm. Mass spectrometry: [M+H]⁺, *m/z* theoretical 653.2808, found 653.2800 (0 ppm).



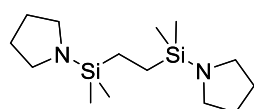
1,4-(H(SiPh₃)NCH₂)₂-C₆H₄ (S-19). The general procedure was followed using 1,4-(CH₃HNCH₂)₂-C₆H₄ (16.4 mg, 0.10 mmol), HSiPh₃ (52 mg, 0.20 mmol) et **4-Ba** (3.0 mg, 5.0 μ mol) at 25 °C to give **S-19**. ¹H NMR (chloroform-*d*₁, 400.1 MHz, 298 K): δ 7.65 (m, 12H, *o*-SiC₆H₅), 7.40 (m, 18H, *m*- et *p*-SiC₆H₅), 7.17 (s, 4H, NC₆H₄N), 4.04 (s, 4H, CH₂N), 2.57 (s, 6H, NCH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (chloroform-*d*₁, 125.8 MHz, 298 K): δ 141.2 (*i*-C₆H₄CH₂), 135.7 (*i*-SiC₆H₅), 133.0 (*o*-SiC₆H₅), 129.2 (*p*-SiC₆H₅), 128.2 (*m*-SiC₆H₅), 127.8 (*m*-C₆H₄CH₂), 52.3 (C₆H₄CH₂), 35.8 (NCH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (chloroform-*d*₁, 79.5 MHz, 298 K): δ -10.97 ppm. Mass spectrometry: [M+H]⁺, *m/z* theoretical 681.3108, found 681.2812 (0 ppm).



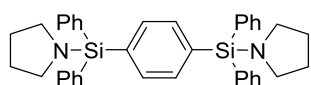
Ph₃SiN[(CH₂)₂]₂NH (S-21). The general procedure was followed using HN[(CH₂)₂]₂NH (8.6 mg, 0.10 mmol), HSiPh₃ (52 mg, 0.10 mmol) et **4-Ba** (3.0 mg, 5.0 μ mol) at 25 °C to give **S-21**. ¹H NMR (chloroform-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ 7.63 (m, 6H, *o*-SiC₆H₅), 7.40 (m, 9H, *m*- et *p*-SiC₆H₅), 3.03 (br, 4H, SiNCH₂CH₂NH), 2.78 (br, 4H, SiNCH₂CH₂NH), 1.79 (br, 1H, NH) ppm. ¹³C{¹H} NMR (chloroform-*d*₁, 125.8 MHz, 298 K): δ 134.3 (*i*-SiC₆H₅), 133.7 (*o*-SiC₆H₅), 130.1 (*p*-SiC₆H₅), 129.4 (*m*-SiC₆H₅), 57.4 (SiNCH₂CH₂NH), 48.3 (SiNCH₂CH₂NH) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (chloroform-*d*₁, 79.5 MHz, 298 K): δ -13.81 ppm. Mass spectrometry: [M+H]⁺, *m/z* theoretical 345.1804, found 345.2754 (1 ppm).



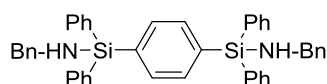
(*p*-CF₃-C₆H₄)SiPh[N(CH₂)₄]₂ (S-26). The general procedure was followed using HN(CH₂)₄ (16 μL, 0.2 mmol), (*p*-CF₃-C₆H₄)SiPhH₂ (20 μL, 0.1 mmol) and **4-Ba** (3.4 mg, 5.0 μmol) at 25 °C to give **S-26**. ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ 7.60 (m, 4H, *o*-SiC₆H₅), 7.47 (m, 2H, *m*-SiC₆H₅), 7.27 (m, 3H, *m*-SiC₆H₄ (2H) + *p*-SiC₆H₅ (1H)), 3.02 (m, 8H, NCH₂CH₂), 1.58 (m, 8H, NCH₂CH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): δ 145.2 (*i*-SiC₆H₅), 142.6 (*i*-SiC₆H₄), 133.4 (*o*-SiC₆H₅), 133.1 (*o*-SiC₆H₄), 130.7 (*p*-SiC₆H₅), 128.5 (*p*-SiC₆H₄), 128.1 (*m*-SiC₆H₅), 125.4 (*m*-SiC₆H₄), 121.2 (CF₃), 51.7 (NCH₂CH₂), 32.8 (NCH₂CH₂) ppm. ¹⁹F{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 376.47 MHz, 298 K): δ -62.51 ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ -25.71 ppm. Mass spectrometry: [M+H]⁺, *m/z* theoretical 391.1804, found 391.2315 (1 ppm).



1,2-(Me₂SiN(CH₂)₄)₂C₂H₄ (S-29). The general procedure was followed using HN(CH₂)₄ (16 μL, 0.2 mmol), 1,2-(SiMe₂H)(CH₂)₂ (20 μL, 0.1 mmol) et **4-Ba** (3.4 mg, 5.0 μmol) at 60 °C to give **S-29**. ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ 2.95 (m, 8H, NCH₂CH₂), 1.59 (m, 8H, NCH₂CH₂), 0.65 (s, 4H, SiCH₂), 0.17 (s, 12H, SiCH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): δ 47.5 (NCH₂CH₂), 25.8 (NCH₂CH₂), 16.5 (NSiCH₂), 0.4 (SiCH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): -17.20 ppm. Mass spectrometry: M⁺, *m/z* theoretical 284.2104, found 284.2112 (1 ppm).



1,4-(Ph₂SiN(CH₂)₄)₂-C₆H₄ (S-31). The general procedure was followed using HN(CH₂)₄ (16 μL, 0.20 mmol), 1,4-(SiPh₂H)₂-C₆H₄ (44 mg, 0.10 mmol) et **4-Ba** (3.4 mg, 5.0 μmol) at 25 °C to give **S-31**. ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ 7.79 (s, 4H, SiC₆H₄Si), 7.74 (m, 8H, *o*-SiC₆H₅), 7.22 (m, 12H, *m*- et *p*-Si(C₆H₅)₂), 3.11 (m, 8H, NCH₂CH₂), 1.56 (m, 8H, NCH₂CH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 125.8 MHz, 298 K): δ 136.3 (*i*-SiC₆H₄Si), 135.9 (*i*-SiC₆H₅), 133.7 (*o*-SiC₆H₅), 133.5 (*o*-SiC₆H₄Si), 130.1 (*p*-SiC₆H₅), 128.5 (*m*-SiC₆H₅), 48.7 (NCH₂CH₂), 27.3 (NCH₂CH₂) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ -18.09 ppm. Mass spectrometry: [M+H]⁺, *m/z* theoretical 581.2808, found 581.2802 (0 ppm).



1,4-(Ph₂SiNBn)₂-C₆H₄ (S-32). The general procedure was followed using BnNH₂ (22 μL, 0.20 mmol), 1,4-(SiPh₂H)₂-C₆H₄ (44 mg, 0.10 mmol) et **4-Ba** (3.4 mg, 5.0 μmol) at 25 °C to give **S-32**. ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ 7.76 (m, 12H, SiC₆H₄Si (4H) + *o*-SiC₆H₅ (8H)), 7.22 (m, 18H, *o*- et *m*-C₆H₅CH₂ (6H) + *m*- et *p*-SiC₆H₅ (12H)), 7.08 (m, 2H, *p*-C₆H₅CH₂), 4.04 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 4H, C₆H₅CH₂), 1.35 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H, C₆H₅CH₂NH) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 125.8 MHz, 298 K): δ 143.8 (*i*-C₆H₅CH₂), 137.76 (*i*-SiC₆H₄Si), 136.1 (*i*-SiC₆H₅), 135.9 (*o*-SiC₆H₅), 135.4 (*o*-SiC₆H₄Si), 130.0 (*p*-SiC₆H₅), 128.6 (*m*-SiC₆H₅), 127.4 (*m*-C₆H₅CH₂), 126.8 (*o*- et *p*-C₆H₅CH₂), 47.0 (C₆H₅CH₂) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ -16.10 ppm. Mass spectrometry: [M+H]⁺, *m/z* theoretical 653.2808, found 653.2798 (1 ppm).

2.9 Références

- [1] M. Lappert, A. Protchenko, P. Power, A. Seeber, *Metal Amide Chemistry*, Wiley, Chichester, **2008**.
- [2] Y. Tanabe, M. Murakami, K. Kitaichi, Y. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8409–8412.
- [3] Y. Tanabe, T. Misaki, M. Kurihara, A. Iida, Y. Nishii, *Chem. Commun.* **2002**, 1628–1629.
- [4] D. W. Robbins, T. A. Boebel, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4068–4069.
- [5] S. Itagaki, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2014**, *48*, 9269–9271.
- [6] C. D. F. Königs, M. F. Müller, N. Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1506–1508.
- [7] L. Greb, S. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2318–2320.
- [8] R. Fessenden, J. S. Fessenden, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 361–388.
- [9] D. Seyferth, G. Wiseman, *Communications Am. Ceram. Soc.* **1984**, *67*, 132–133.
- [10] L. Sommer, J. Citron, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2470–2472.
- [11] J. F. Blandez, I. Esteve-Adell, M. Alvaro, H. García, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2167–2173.
- [12] C. Biran, Y. D. Blum, R. Glaser, D. S. Tse, K. A. Youngdahl, R. M. Laine, *J. Mol. Catal.* **1988**, *48*, 183–197.
- [13] C. K. Toh, H. T. Poh, C. S. Lim, W. Y. Fan, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 9–13.
- [14] W. D. Wang, R. Eisenberg, *Organometallics* **1991**, *10*, 2222–2227.
- [15] E. Matarasso-tchiroukhine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *2*, 681–682.
- [16] H. Q. Liu, J. F. Harrod, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 107–110.
- [17] L. K. Allen, R. García-Rodríguez, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12112–12118.
- [18] A. E. Nako, W. Chen, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Organometallics* **2015**, *34*, 4369–4375.
- [19] K. Takaki, T. Kamata, Y. Miura, T. Shishido, K. Takehira, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3891–3895.
- [20] F. Buch, S. Harder, *Organometallics* **2007**, *26*, 5132–5135.
- [21] W. Xie, H. Hu, C. Cui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11141–11144.
- [22] J. X. Wang, A. K. Dash, J.-C. Berthet, M. Ephritikhine, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *610*, 49–57.
- [23] T. Tsuchimoto, Y. Iketani, M. Sekine, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9500–9504.
- [24] A. Pindwal, A. Ellern, A. D. Sadow, *Organometallics* **2016**, acs.organomet.6b00138.
- [25] S. R. Neal, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 228–234.
- [26] M. S. Hill, D. J. Liptrot, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, T. P. Robinson, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4212–4222.
- [27] B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2784–2802.
- [28] B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4943–4946.
- [29] B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13445–13462.
- [30] J. M. Boncella, C. J. Coston, J. K. Cammack, *Polyhedron* **1991**, *10*, 769–770.
- [31] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96–101.
- [32] Y. Sarazin, R. H. Howard, D. L. Hughes, S. M. Humphrey, M. Bochmann, *Dalt. Trans.* **2006**, 340–350.
- [33] N. Romero, S. C. Roşca, Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, L. Vendier, S. Mallet-Ladeira, C. Dinoi, M. Etienne, *Chem. Eur. J.* **2014**, *21*, 4115–4125.
- [34] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11292–11295.
- [35] R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3232–3234.
- [36] J. Eppinger, M. Spiegler, W. Hieringer, W. A. Herrmann, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3080–3096.
- [37] J. Eppinger, E. Herdtweck, R. Anwander, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1195–1201.
- [38] I. Nagl, W. Scherer, M. Tafipolsky, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1405–1407.
- [39] H. F. Yuen, T. J. Marks, *Organometallics* **2008**, *27*, 2708–2710.
- [40] K. Yan, B. M. Upton, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15110–15111.
- [41] Y. Sarazin, D. Rosca, V. Poirier, T. Roisnel, A. Silvestru, L. Maron, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2010**, *29*, 6569–6577.
- [42] B. Liu, T. Roisnel, J. P. Guégan, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6289–6301.
- [43] O. Michel, K. W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4964–4967.

- [44] O. Michel, K. W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer, R. Anwänder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *444*, 44–47.
- [45] J. Burés, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2028–2031.
- [46] J. F. Dunne, S. R. Neal, J. Engelkemier, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16782–16785.
- [47] J. D. Soper, E. Saganic, D. Weinberg, D. A. Hrovat, J. B. Benedict, W. Kaminsky, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5804–5815.
- [48] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 168–169.
- [49] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 7th Ed., Oxford University Press, Chichester, **2002**.
- [50] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96–103.
- [51] C. Hansch, a Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [52] P. Fristrup, M. Kreis, A. Palmelund, P. O. Norrby, R. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5206–5215.
- [53] I. S. Makarov, P. Fristrup, R. Madsen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15683–15692.
- [54] C. Engelin, T. Jensen, S. Rodriguez-Rodriguez, P. Fristrup, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 294–302.
- [55] P. A. A. Ignacio-de Leon, C. A. Contreras, N. E. Thornburg, A. B. Thompson, J. M. Notestein, *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *511*, 78–86.
- [56] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, TBD, Sausalito, CA, **n.d.**
- [57] V. Leich, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2311–2314.
- [58] L. Perrin, O. Eisenstein, L. Maron, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 549.
- [59] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, T. D. Tilley, *Organometallics* **2009**, *28*, 3767–3775.
- [60] S. Tobisch, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8988–9001.
- [61] R. Shu, L. Hao, J. F. Harrod, H. G. Woo, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12988–12989.
- [62] A. J. Roering, S. N. MacMillan, J. M. Tanski, R. Waterman, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6855–6857.
- [63] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. A. Procopiou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10410–10415.
- [64] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. A. Procopiou, *Organometallics* **2007**, *26*, 2953–2956.
- [65] R. Sime, R. C. H. Sime, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, *18*, 724–726.
- [66] Y. Yamanoi, T. Taira, J. I. Sato, I. Nakamura, H. Nishihara, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4543–4546.

Chapitre 3

**Formation d'oligosilazanes
par couplages
déshydrogénants multi-étapes**

3 Formation d'oligosilazanes par couplages déshydrogénants multi-étapes

3.1 Introduction

Le couplage déshydrogénant N–H/H–Si catalysé par les complexes organométalliques d'alcalino-terreux **1-9** a montré des résultats encourageants pour la production propre et chimiosélective de mono- ou disilazanes (Chapitre 2). Ces silazanes présentent de nombreuses applications potentielles, notamment en chimie des matériaux. La recherche de nouvelles voies de synthèse d'oligo- et de polysilazanes possédant un squelette $-\text{[N-Si]}_n-$ est ainsi un enjeu important dans ce domaine.

Classiquement, les polysilazanes sont produits par polycondensation *via* des réactions d'aminolyse ou d'ammonolyse.^[1-10] Une méthode alternative par couplage déshydrogénant de diamines et de disilanes catalysé par une variété de complexes de métaux de transition de la droite de la classification périodique^[11-16] permet d'obtenir des structures variées. Tous ces procédés seront détaillés dans le chapitre 4. Une autre méthode est la polymérisation par ouverture de cyclosilazanes selon la procédure décrite par Seyferth-Wiseman (**Schéma 3.1**).^[5,13,17-22]

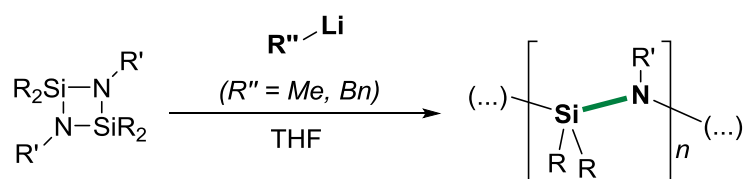


Schéma 3-1 Principe de la ROP anionique de cyclosilazanes par la méthode de Seyferth-Wiseman.^[5,13,17-22]

Cette polymérisation peut s'effectuer *via* différents procédés : un procédé cationique,^[17,18] initié par $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ par exemple, ou un procédé anionique,^[20,21,23] initié par Na/Naphtalène , MeLi ou BnLi . Dans les deux cas, des polymères de haute masse sont obtenus à partir de cyclodisilazanes de type $[\text{-N(Me)Si(R)(R')}]_2$ pour $\text{R} = \text{CH}_3$ et $\text{R}' = \text{CH}_3$ ou $\text{CH}=\text{CH}_2$. Lorsque les substituants portés par l'azote sont plus gros qu'un méthyle, seuls des oligomères de basse masse ($M_n < 2000 \text{ g.mol}^{-1}$) sont formés. De même, les cycles à 6 ou 8 chaînons permettent uniquement la formation d'oligomères. Cette méthode laisse donc un contrôle limité sur la formation de polysilazanes. Par ailleurs, la synthèse des cyclosilazanes – substrats de départ dans la méthode Seyferth-Wiseman – est contraignante. Elle nécessite un grand nombre d'étapes et forme de nombreux sous-produits indésirables (**Schéma 3.2**).^[3,19,23,24] Les cyclodisilazanes ne sont formés qu'en contrôlant précisément les conditions de réaction comme la durée ou la température.^[19,23] La formation d'oligosilazanes linéaires, se réarrangeant en cycles à 6 ou 8 chaînons, a effectivement été observée par Soum *et al.* lorsque l'intermédiaire $\text{RN(Li)SiR}_2\text{N(Li)R'}$ est chauffé à reflux dans le *n*-hexane.^[19] Pour toutes ces raisons, la recherche de nouvelles voies de synthèse propres et avec une haute économie atomique constitue un axe de recherche important.

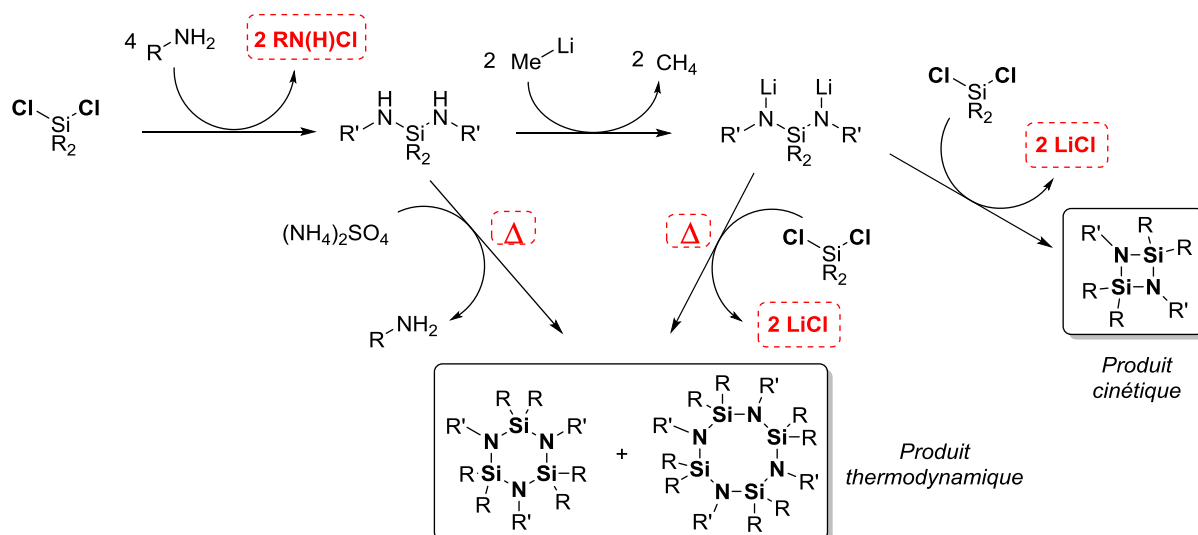


Schéma 3-2 – Voies de synthèses de cyclosilazanes à 4, 6 ou 8 centres.^[23]

Dans notre cas, le couplage déshydrogénant entre le triphénylsilane et des amines primaires RNH_2 a permis d'obtenir des chimiosélectivités proches de 100% pour les produits N -monocouplés $\text{Ph}_3\text{Si-NH-R}$. Ce résultat présente un intérêt particulier, étant donné que la nouvelle fonction silazane formée peut potentiellement réagir à nouveau avec des hydrosilanes plus réactifs. Des structures originales, comme des cyclosilazanes asymétriques ou non, peuvent ainsi être formées par le biais de cette réaction catalysée. La synthèse multi-étapes d'oligosilazanes ou de polysilazanes linéaires peut également être développée par le biais de la chimiosélectivité particulière des amines primaires en fonction de l'hydrosilane utilisé. Toutes ces applications de la catalyse de couplage déshydrogénant N-H/H-Si sont exposées dans le présent chapitre.

3.2 Formation d'oligosilazanes originaux

3.2.1 Etude préliminaire : synthèse et analyse de cyclosilazanes

Les amines primaires ont montré jusqu'ici une chimiosélectivité proche de 100% pour le produit N -monocouplé lors du couplage déshydrogénant avec le triphénylsilane catalysé par le précurseur $\text{Ba}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_3$ (**4-Ba**). Cette observation est due à la faible nucléophilie de l'atome d'azote dans la fonction silazane $-\text{SiNH}$ formée, qui ne réagit plus avec HSiPh_3 dans ces conditions.

Lors de la réaction stœchiométrique entre la benzylamine et le diphenylsilane, un mélange du produit Si -dicouplé $\text{BnNHSiPh}_2\text{NHBn}$ (**S-37**) et du cyclodisilazane $[-\text{BnNHSiPh}_2-]_2$ (**S-38**) a été obtenu (Schéma 3.3). Un silazane N -dicouplé a donc été produit à partir d'une amine primaire pour la première fois dans cette étude. En effectuant la même réaction avec 2 équiv de benzylamine, le silazane **S-37** a été formé cette fois-ci avec une chimiosélectivité proche de 100%. Ce solide a pu de nouveau être engagé dans un couplage déshydrogénant avec 1 équiv de diphenylsilane pour former le cyclodisilazane **S-38** de façon sélective.

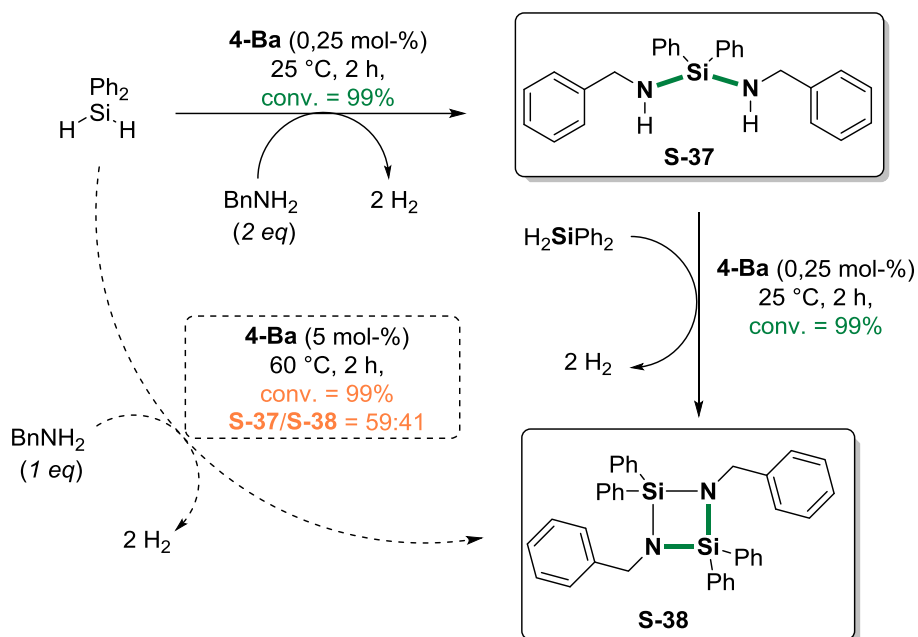


Schéma 3-3 Couplage déshydrogénéant de la benzylamine avec le diphenylsilane. Réactions dans le benzène avec le pré-catalyseur **4-Ba**. Les nouvelles liaisons Si–N sont représentées en vert.

Les 2 produits ont été isolés après évaporation du solvant de réaction et lavage au pentane du solide blanc résiduel. Ce résultat est d'autant plus intéressant que ce cyclodisilazane **S-38** a pu être synthétisé dans le même tube de Schlenk par réactivation du catalyseur après 2 h de réaction. La synthèse par couplage déshydrogénéant d'une telle structure cyclique reste à ce jour assez rare.

La structure de **S-38** a été établie par analyse RMN (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$) et spectrométrie de masse. En RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, un signal unique à $\delta_{29\text{Si}} = -11,50$ ppm a été obtenu. Le cyclodisilazane **S-38** a été également isolé sous forme de monocristaux par recristallisation à partir d'une solution dans le pentane. Ce composé a montré une très bonne stabilité après plusieurs mois à température ambiante. L'analyse élémentaire de **S-38** a confirmé ce constat. La structure à l'état solide obtenue à partir de la diffraction des rayons X a confirmé la nature cyclique du silazane (**Figure 3.1**).

Le centre plan Si_2N_2 de la structure impose de fortes contraintes géométriques au cyclodisilazane. Les angles C14–N13–Si1 et C14–N13–Si1(#1) (respectivement $129,00(10)^\circ$ et $129,33(10)^\circ$) sont assez obtus, contrairement à l'angle Si1–N13–Si1(#1) ($92,79(6)^\circ$). Ceci indique que la géométrie autour de N13 n'est pas plane mais pyramidale. De même, la géométrie autour de Si1 paraît distordue, comme l'indique l'angle N13–Si1–N13(#1) très étroit ($87,21(6)^\circ$).

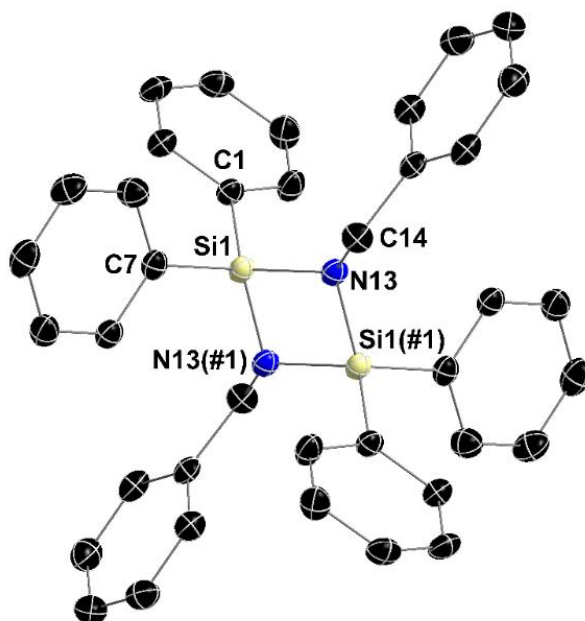


Figure 3-1 Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de $[-\text{BnNHSiPh}_2]_2$ (**S-38**). Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnées : Si1–N13 = 1.7326(13), Si1–N13(#1) = 1.7402(13), Si1–C1 = 1.8660(15), Si1–C7 = 1.8672(15), N13–C14 = 1.4576(19); N13–Si1–N13(#1) = 87.21(6), N13–Si1–C1 = 111.29(7), N13(#1)–Si1–C1 = 116.61(6), N13–Si1–C7 = 116.92(7), N13(#1)–Si1–C7 = 112.77(6), C1–Si1–C7 = 110.50(7), C14–N13–Si1 = 129.00(10), C14–N13–Si1(#1) = 129.33(10), Si1–N13–Si1(#1) = 92.79(6).

D'autres structures cycliques ont été obtenues durant ces travaux de thèse. Ainsi, le couplage déshydrogénant de $\text{BnHN}(\text{CH}_2)_2\text{NHBn}$ avec le diphenylsilane a formé quantitativement le cyclocarbodisilazane à 5 chaînons $c\text{-}[\text{Ph}_2\text{SiN}(\text{Bn})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Bn})]$ (**S-39**) correspondant (**Schéma 3.4**). La structure a été validée par analyses RMN et spectrométrie de masse. Un signal unique à $\delta_{29\text{Si}} = -39,12$ ppm a notamment été mesuré en RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$. A noter que la cyclisation a également été observée en milieu concentré ($[\text{Substrat}] = 2,0$ M), indiquant que sa formation n'est pas induite par un défaut de réactivité bimoléculaire.

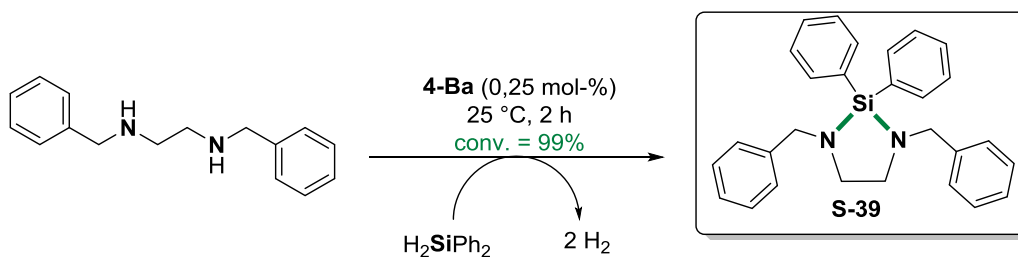


Schéma 3-4 - Couplage déshydrogénant de $\text{BnNH}(\text{CH}_2)_2\text{NHBn}$ (**S-39**) avec le diphenylsilane. Réaction dans le benzène avec le pré-catalyseur **4-Ba**. Les nouvelles liaisons Si–N sont représentées en vert.

3.2.2 Synthèse d'oligosilazanes linéaires *via* un procédé multi-étapes séquentiel

Nous avons montré que le diphenylsilane est capable de réagir avec des amines peu nucléophiles comme les anilines (Chapitre 2) ou les silazanes de type $-\text{SiNH}$, contrairement à HSiPh_3 . Cette réactivité a été exploitée dans le couplage déshydrogénant avec BnNHSiPh_3 (**S-3**) (Schéma 3.5).

Le silazane **S-3** a pu ainsi être engagé dans un nouveau couplage déshydrogénant avec le diphenylsilane à 25 °C pour former le silazane dissymétrique *N*-dicouplé $\text{Ph}_3\text{SiN}(\text{Bn})\text{SiHPh}_2$ (**S-41**) de façon quantitative et chimiosélective. Le choix de l'hydrosilane est très important étant donné que la même réaction de couplage déshydrogénant avec le triphénylsilane n'a donné que 22% du produit *N*-dicouplé $\text{Ph}_3\text{SiN}(\text{Bn})\text{SiPh}_3$ (**S-40**) après 12 h de réaction à 60 °C.

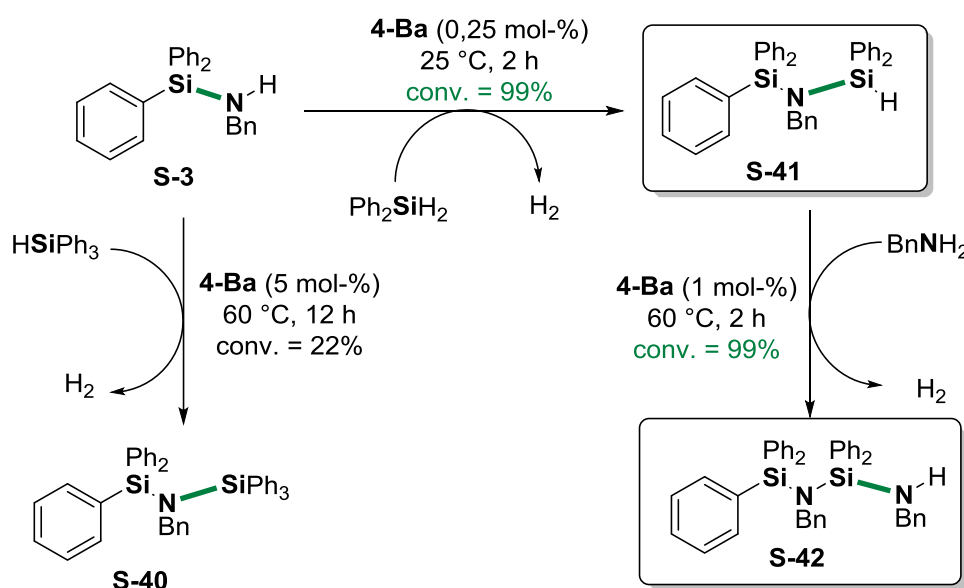


Schéma 3-5 – Procédé CDC séquentiel pour la synthèse d'un oligosilazane linéaire par couplages déshydrogénants. Réaction dans le benzène avec le précatalyseur **4-Ba**. Les nouvelles liaisons Si–N sont représentées en vert.

Après avoir isolé le silazane **S-41**, celui-ci a pu être de nouveau employé en couplage avec la réactive benzylamine pour former quantitativement $\text{Ph}_3\text{SiN}(\text{Bn})\text{SiPh}_2\text{NHBn}$ (**S-42**). Une température de réaction de 60 °C a toutefois été nécessaire pour obtenir une conversion complète de **S-41** en **S-42**. Compte tenu du fait que H_2 est l'unique sous-produit de ces réactions, la synthèse d'oligosilazanes par ce procédé séquentiel est extrêmement avantageuse en termes d'efficacité atomique et de chimiosélectivité. La structure de **S-42** présente une nouvelle fonction Si–N–H qui peut potentiellement être engagée dans un couplage déshydrogénant avec le diphenylsilane afin de faire croître la chaîne oligomérique. Cependant des limitations à cette croissance de chaîne sont apparues à ce stade et seront détaillées dans la section 3.3.

Les silazanes **S-3**, **S-41** et **S-42** ont tous été isolés après lavage au pentane sous la forme d'un solide blanc, stable à l'air à température ambiante. La formulation de chaque silazane a été déterminée par analyse RMN (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$) et spectrométrie de masse. Les valeurs du déplacement chimique obtenues par spectrométrie RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ sont caractéristiques des fonctions silazanes

(Figure 3.2). Le silazane **S-3** présente un signal unique à $\delta_{29\text{Si}} = -16,10$ ppm alors que deux résonances distinctes sont détectées sur le spectre RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ à $\delta_{29\text{Si}} = -9,87$ et $-13,18$ ppm pour **S-41** et $\delta_{29\text{Si}} = -11,19$ et $-15,97$ ppm pour **S-42**. La chimiosélectivité pour chacune des trois étapes a été facilement attestée par l'analyse des bruts réactionnels.

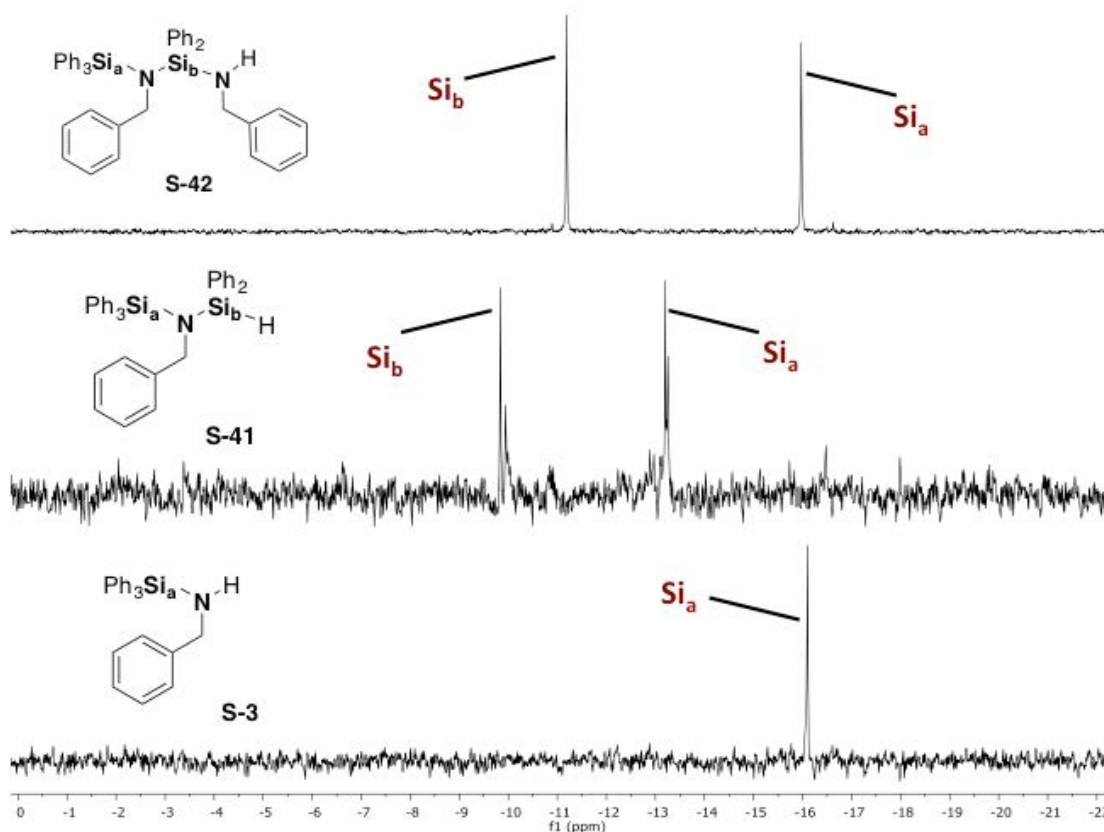


Figure 3-2 – RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (benzène- d_6 , 79,5 MHz, 298 K) des silazanes **S-3**, **S-41** et **S-42** isolés.

Les structures à l'état solide de **S-3**, **S-41** et **S-42** ont été obtenues par diffraction de rayons X (Figure 3.3, Figure 3.4 et Figure 3.5). Les monocristaux ont été formés en quelques heures dans la solution issue du lavage du silazane au pentane. Dans la structure de **S-3** (Figure 3.3), on peut voir que la géométrie autour de l'atome de silicium Si1 forme un tétraèdre presque parfait. En effet, les angles X-Si1-X' présentent tous des valeurs proches de 109° . La géométrie autour de l'azote s'approche d'une géométrie trigonale plan ($\Sigma(\text{X-N21-X'}) = 356,3^\circ$). Cette observation reflète le phénomène de délocalisation des électrons entre les orbitales $2p_z$ de N21 et les orbitales d vides de Si1 évoqué précédemment.

Avec un atome de silicium additionnel, l'azote N13 du disilazane dissymétrique **S-41** (Figure 3.4) présente désormais une géométrie parfaitement trigonale plan ($\Sigma(\text{X-N13-X'}) = 359,9^\circ$). Les siliciums Si1 et Si2 ont tous deux une géométrie tétraédrique faiblement déformée. Par ailleurs, le groupement phényle additionnel porté par Si2 n'a aucune incidence sur la distance avec N13 (Si1-N13 = $1,7395(13)$ Å et Si2-N13 = $1,7449(13)$ Å).

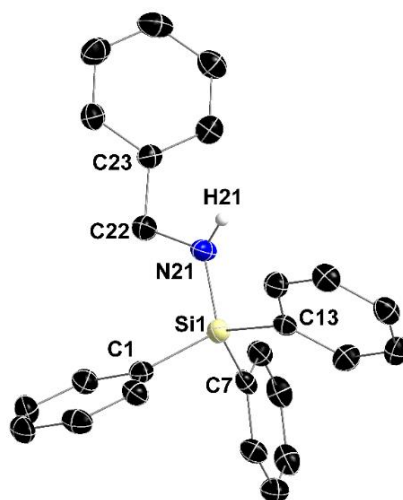


Figure 3-3 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de **S-3**. Les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbones sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnées : Si1–N21 = 1.710(2), Si1–C7 = 1.862(3), Si1–C13 = 1.867(3), Si1–C1 = 1.874(3), N21–C22 = 1.445(3), N21–H21 = 0.82(3); N21–Si1–C7 = 110.34(14), N21–Si1–C13 = 105.23(11), C7–Si1–C13 = 111.89(13), N21–Si1–C1 = 111.68(14), C7–Si1–C1 = 107.31(11), C13–Si1–C1 = 110.46(13), C22–N21–Si1 = 124.93(18) C22–N21–H21 = 112.4(19), Si1 –N21–H21 = 119.0(19).

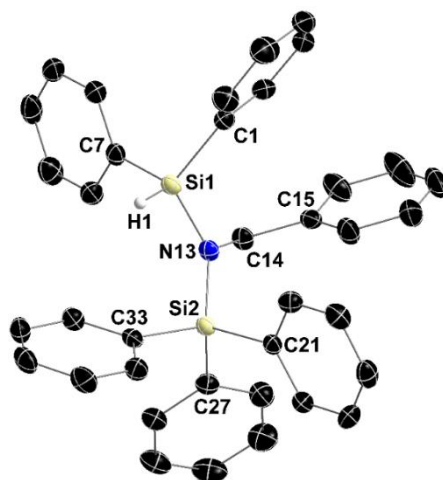


Figure 3-4 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de **S-41**. Les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbones sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnées : Si1–N13 = 1.7396(13), Si1–C1 = 1.8718(16), Si1–C7 = 1.8794(16), Si1–H1 = 1.40(2), Si2–N13 = 1.7449(13), Si2–C27 = 1.8800(16), Si2–C33 = 1.8811(15), Si2–C21 = 1.8812(15), N13–C14 = 1.4921(19); N13–Si1–C1 = 114.79(7), N13–Si1–C7 = 108.72(7), C1–Si1–C7 = 108.19(7), N13–Si1–H1 = 107.3(9), C1–Si1–H1 = 105.9(9), C7–Si1–H1 = 112.0(9), N13–Si2–C27 = 109.57(7), N13–Si2–C33 = 111.22(6), C27–Si2–C33 = 109.34(7), N13–Si2–C21 = 113.19(6), C27–Si2–C21 = 107.89(7), C33–Si2–C21 = 105.48(7), C14–N13–Si1 = 113.64(10), C14–N13–Si2 = 119.65(10), Si1–N13–Si2 = 126.57(7).

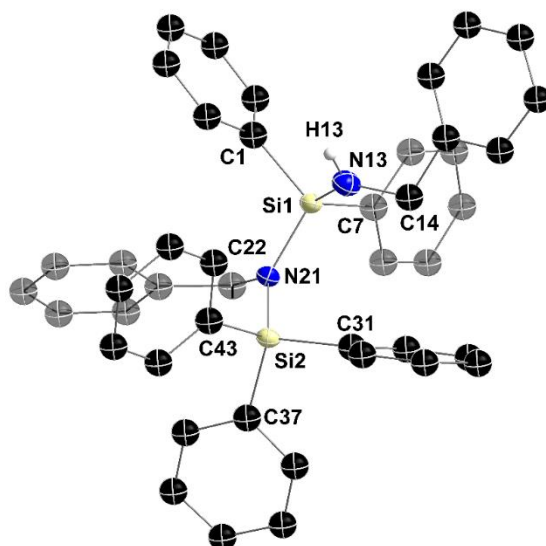


Figure 3-5 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de **S-42**. Les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbones sont omis, et les groupements Ph et Bn orientés vers l'arrière sont grisés pour plus de clarté. Longueurs de liaisons [Å] et angles [°] sélectionnées : Si1–N13 = 1.7102(19), Si1–N21 = 1.7395(16), Si1–C7 = 1.876(2), Si1–C1 = 1.879(2), Si2–N21 = 1.7421(16), Si2–C31 = 1.882(2), Si2–C43 = 1.8838(19), Si2–C37 = 1.8886(19), N13–C14 = 1.436(3), N13–H13 = 0.89(3), N21–C22 = 1.489(2); N13–Si1–N21 = 114.23(9), N13–Si1–C7 = 110.16(9), N21–Si1–C7 = 108.86(8), N13–Si1–C1 = 105.19(9), N21–Si1–C1 = 109.53(8), C7–Si1–C1 = 108.70(9), N21–Si2–C31 = 109.63(8), N21–Si2–C43 = 111.54(8), C31–Si2–C43 = 108.89(9), N21–Si2–C37 = 109.87(8), C31–Si2–C37 = 107.00(8), C43–Si2–C37 = 109.79(9), C14–N13–Si1 = 131.81(17), C14–N13–H13 = 103.8(19), Si1–N13–H13 = 123.4(19), C22–N21–Si1 = 110.51(11), C22–N21–Si2 = 119.48(12), Si1–N21–Si2 = 129.77(9).

Il est intéressant de noter que les propriétés structurales de **S-3** et **S-41** se combinent parfaitement dans la structure de **S-42** (**Figure 3.5**). Ainsi, les atomes d'azote N13 et N21 sont dans une géométrie trigonale plan ($\Sigma(X-N13-X') = 359,0^\circ$ et ($\Sigma(X-N21-X') = 359,8^\circ$) alors que les atomes de silicium Si1 et Si2 forment des tétraèdres légèrement déformés. Les trois longueurs de liaison Si–N dans **S-42** sont par ailleurs très similaires (Si1–N13 = 1.7102(19), Si1–N21 = 1.7395(16) et Si2–N21 = 1.7421(16) Å).

En définitive, le développement de ce procédé séquentiel a permis la formation de silazanes tel que le disilazane[†] **S-42** ($M = 652,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Toutes les analyses ont démontré la chimiosélectivité lors de chaque couplage déshydrogénant. Un contrôle optimal de la structure finale a donc été obtenu en fonction des substrats mis en jeu à chaque étape de cette synthèse multi-étapes. En faisant varier la nature de l'hydrosilane et de l'amine primaire, différents oligosilazanes linéaires peuvent être synthétisés. Ces résultats sont détaillés dans le paragraphe suivant.

[†] **S-42** est appelé « disilazane » car il se présente sous la forme d'un dimère ($\text{Ph}[\text{Ph}_2\text{SiNBn}]_2\text{H}$).

3.2.3 Contrôle de la structure des oligosilazanes linéaires

Nous avons précédemment évoqué le fait que la structure des polysilazanes influence fortement le rendement et la nature des céramiques Si_3N_4 obtenues après pyrolyse.^[25] Par conséquent, en contrôlant la formation des précurseurs polymériques tant dans leur composition que dans leur microstructure, il est également possible de contrôler la nature de ces céramiques. La composition des disilazanes formés à l'issue de ce procédé séquentiel peut être ainsi ajustée en fonction des substrats utilisés (**Figure 3.6**).

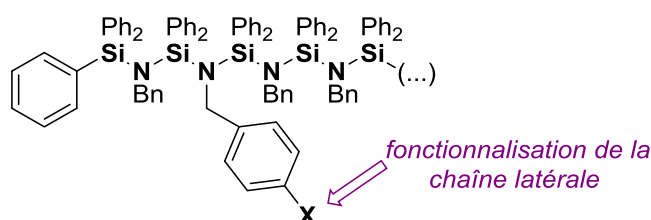


Figure 3-6 - Application à la synthèse de potentiels oligosilazanes linéaires par un procédé séquentiel.

La modification de l'hydrosilane a d'abord été étudiée. En utilisant des triphénylsilanes substitués en *para* de l'aryle comme substrat de départ, les nouvelles structures (*p*- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) $\text{Ph}_2\text{SiN}(\text{Bn})\text{SiPh}_2\text{NHBn}$ (**S-47**) et (*p*- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) $\text{Ph}_2\text{SiN}(\text{Bn})\text{SiPh}_2\text{NHBn}$ (**S-48**) ont été synthétisées (**Schéma 3.6**). Les effets électroniques sur les groupements aryles de l'hydrosilane observés dans le chapitre 2 ont été confirmés grâce à ce procédé.

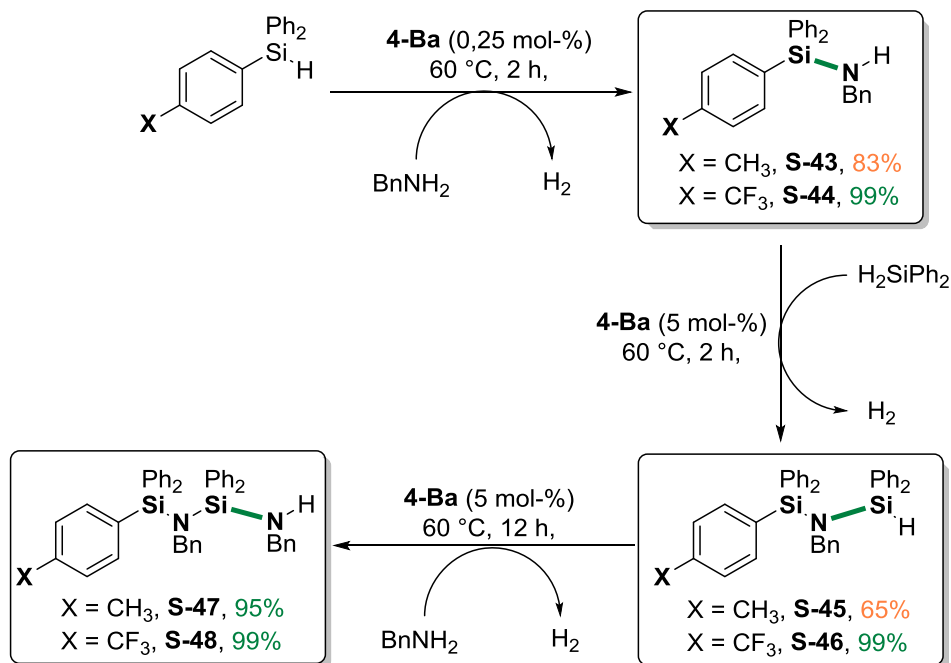


Schéma 3-6 Procédé CDC séquentiel pour la synthèse des oligosilazanes linéaires **S-47** et **S-48** par couplages déshydrogénants. Réactions dans le benzène avec le précatalyseur **4-Ba**. Les nouvelles liaisons Si–N sont représentées en vert.

Le substituant électroattracteur CF_3 ($\sigma_p = -0,17$)^[26] a permis d'obtenir des conversions quantitatives, contrairement au substituant électrodonneur CH_3 ($\sigma_p = 0,54$)^[26]. Les silazanes (*p*- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) Ph_2SiNHBn (**S-43**) et (*p*- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) $\text{Ph}_2\text{SiN(Bn)SiHPh}_2$ (**S-45**) n'ont effectivement pas été isolés dans des rendements optimaux (respectivement 83% et 65%). Le disilazane (*p*- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) $\text{Ph}_2\text{SiN(Bn)Ph}_2\text{SiNHBn}$ (**S-47**) a par ailleurs été formé quasi quantitativement étant donné que le groupement $-\text{Me}$ n'a plus d'effet sur l'hydrosilane $-\text{NPh}_2\text{SiH}$.

Tous ces composés ont été facilement obtenus sous la forme de solides blancs après lavage au pentane. Lorsque la conversion n'était pas complète, les silazanes **S-43** et **S-45** ont été isolés par précipitations successives du mélange réactionnel dans le pentane. Il est important de noter que les liaisons Si-N étant sensibles à l'hydrolyse en solution, les techniques de purification usuelles sont à proscrire dans ce cas.

Dans le but d'obtenir d'autres structures originales, les groupements aryles portés par l'hydrosilane de départ ont été remplacés par des méthyles. D'après les résultats obtenus lors de l'étude du couplage déshydrogénant N-H/H-Si (chapitre 2), les hydrosilanes aliphatiques sont peu réactifs dans ce type de catalyse. Afin de s'affranchir de cette contrainte, la synthèse de $\text{CH}_3\text{SiN(Bn)}$ (**S-49**) a été effectuée par réaction d'aminolyse entre la benzylamine et le chlorotriméthylsilane (voir partie expérimentale). La suite du procédé pour former sélectivement les silazanes $\text{CH}_3\text{SiN(Bn)Si(Ph}_2$ (**S-50**) et $\text{CH}_3\text{SiN(Bn)SiPh}_2\text{NHBn}$ (**S-51**) correspond à la méthode décrite précédemment (**Schéma 3.7**). L'effet inductif donneur du groupement $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ a permis d'expliquer le rendement non-optimal (80 %) observé lors de la formation du disilazane **S-51**.

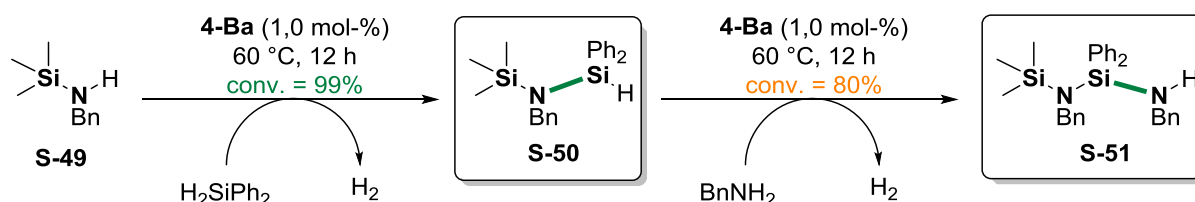


Schéma 3-7 - Procédé CDC séquentiel pour la synthèse de l'oligosilazane linéaire **S-51** par couplages déshydrogénants. Réactions dans le benzène avec le précatalyseur **4-Ba**. Les nouvelles liaisons Si-N sont représentées en vert.

Les groupements méthyles portés par le silicium terminal n'ont eu que peu d'influence sur la réactivité des substrats. La pureté des silazanes **S-50** et **S-51** a été vérifiée par les techniques d'analyse usuelles. Ces deux silazanes ont été isolés sous la forme d'huiles. Ceci est attribué à la présence des groupements aliphatiques sur le silane terminal. La purification en a été faite par distillation sous vide, et non plus par précipitation. Il s'agit de l'unique cas où un tel aspect des disilazanes a été observé.

Différentes amines ont été greffées en bout de chaîne à la place de la benzylamine afin d'illustrer de nouveau les possibilités variées pour ce type de disilazanes (**Schéma 3.8**).

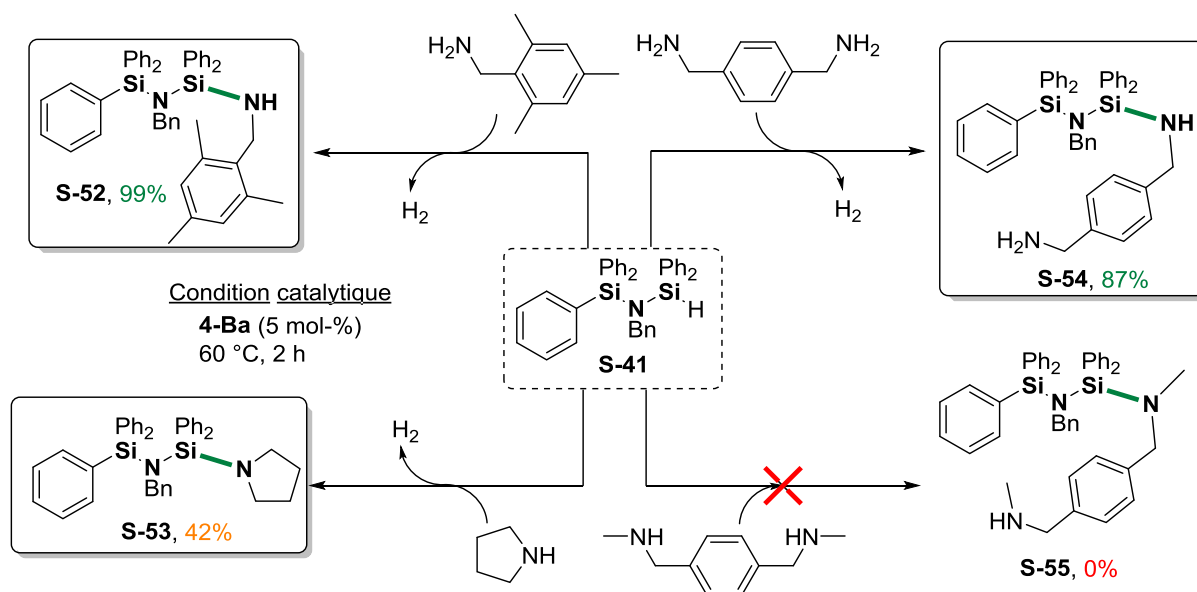


Schéma 3-8 - Synthèse des oligosilazanes linéaires **S-52**, **S-53** et **S-54** par couplages déshydrogénants. Réactions dans le benzène avec le pré-catalyseur **4-Ba**. Conditions : $[\mathbf{4-Ba}]_0/[\mathbf{S-41}]_0/[\text{amine}]_0 = 20:20:1$, $[\text{amine}]_0 = 0,2 \text{ M}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h. Les nouvelles liaisons Si–N sont représentées en vert.

La 2,4,6-triméthylbenzylamine a montré une réactivité similaire à la benzylamine. L'ajout de substituants un peu plus encombrants sur le cycle aromatique n'a pas diminué l'activité catalytique de **4-Ba** lors de la formation de l'oligosilazane $\text{Ph}_3\text{SiN}(\text{Bn})\text{SiPh}_2\text{NHCH}_2\text{Mes}$ (**S-52**). Cependant, le couplage déshydrogénant entre **S-41** et la pyrrolidine ne forme que 42% de $\text{Ph}_3\text{SiN}(\text{Bn})\text{SiPh}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4$ (**S-53**) en 2 h à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Ce résultat souligne le fait que la benzylamine est probablement un meilleur réactif que la pyrrolidine.

La *p*-xylylènediamine permet d'ajouter une fonction NH_2 au sein de la structure de l'oligosilazane. Cependant, l'oligosilazane $\text{Ph}_3\text{SiN}(\text{Bn})\text{SiPh}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$ (**S-54**) n'a jamais pu être isolé. Le silazane **S-41** initial a notamment été observé en quantité non négligeable en RMN ^1H après purification, du fait de la conversion non-optimale. En raison de la sensibilité de ces silazanes, les essais de séparation du produit par chromatographie sur silice ou alumine ont toujours abouti à la dégradation des produits (**S-54**).

Afin de tenter de limiter ce problème de purification, la 1,1'-(1,4-phénylène)bis(*N*-méthylméthanamine) a été utilisée en couplage avec **S-41** pour former $\text{Ph}_3\text{SiN}(\text{Bn})\text{SiPh}_2\text{NHCH}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NH}_2$ (**S-55**). Aucune conversion n'a toutefois été observée dans ce cas, la gêne stérique engendrée par les groupements méthyles additionnels étant probablement responsable de la chute de l'activité catalytique (**Schéma 3.8**).

La *p*-xylylènediamine peut également servir de plateforme de départ pour la synthèse de poly/oligosilazanes (**Schéma 3.9**). Il a été montré précédemment (Chapitre 2) que le couplage entre cette diamine et 2 équiv de triphénylsilane permet d'obtenir sélectivement **S-18** dans des conditions douces. Ce silazane a ensuite été utilisé en réaction de couplage avec 2 équiv de diphénylsilane pour former $\text{Ph}_2\text{SiHN}(\text{SiPh}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{SiPh}_3)\text{SiHPh}_2$ (**S-56**) à température ambiante en seulement 2 h. En faisant réagir à nouveau **S-56** avec 2 équiv de *p*-xylylènediamine, une conversion complète des réactifs

de départ a été observée en RMN ^1H . Cependant, le solide obtenu après purification du milieu réactionnel présente un spectre RMN ^1H complexe et non exploitable. Cette situation résulte très probablement de réactions de polymérisation parallèles durant le couplage déshydrogénant, conduisant à la formation d'une variété d'oligo- et de polysilazanes linéaires ou réticulés.

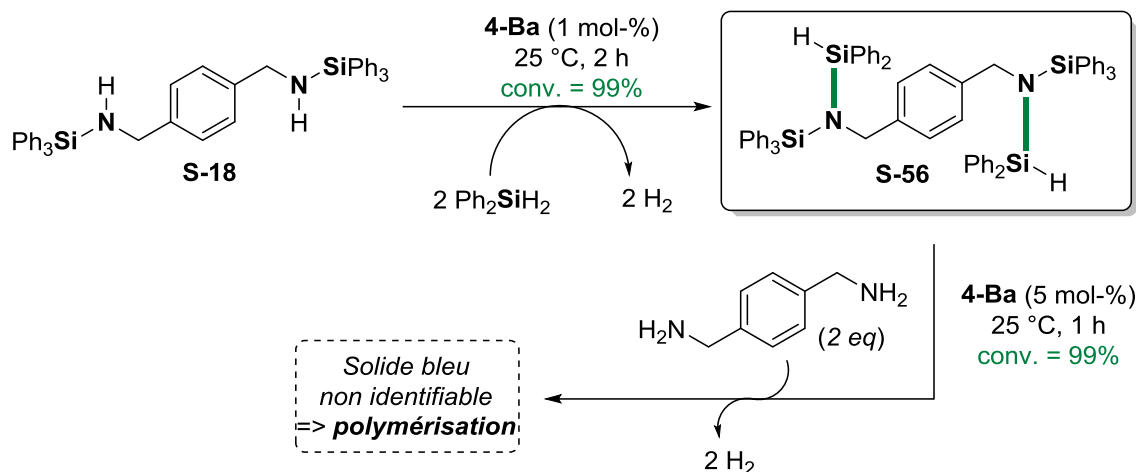


Schéma 3-9 - Synthèse de l'oligosilazane linéaire **S-56** par couplages déshydrogénants. Réactions dans le benzène avec le pré-catalyseur **4-Ba**. Les nouvelles liaisons Si-N sont représentées en vert.

3.2.4 Formation d'oligosilazanes linéaires : conclusions partielles

L'utilisation d'un hydrosilane très réactif comme le diphénylsilane permet de former des silazanes de structures originales. La haute réactivité du diphénylsilane offre la possibilité de s'affranchir de la chimiosélectivité pour le produit *N*-monocouplé observée lors du couplage déshydrogénant d'une amine primaire avec le triphénylsilane. Des structures non-symétriques sont notamment obtenues par ce procédé. De fait, le développement d'un procédé séquentiel permet la formation de disilazanes linéaires de basse masse (jusqu'à $1018 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour **S-56**) avec un excellent contrôle de la composition et de la structure linéaire. La croissance de chaîne vers des oligosilazanes de plus haute masse a toutefois été limitée par un phénomène de cyclisation. Cette réaction parallèle est détaillée dans la section suivante.

3.3 Cyclisation intramoléculaire de disilazanes linéaires

3.3.1 Cyclisation intramoléculaire – une limitation dans la croissance de chaîne

De nombreuses tentatives ont été menées afin d'accroître la chaîne du disilazane $\text{Ph}_3\text{SiN}(\text{Bn})\text{SiPh}_2\text{NHBn}$ (**S-42**). Dans tous les cas, la formation de $\text{Ph}_3\text{SiN}(\text{Bn})\text{SiPh}_2\text{N}(\text{Bn})\text{SiHPh}_2$ (**S-57**) n'a pu être observée par RMN ^1H dans le C_6D_6 , bien que **S-42** ait été entièrement consommé. Le produit final a plutôt été identifié comme étant le cyclodisilazane *c*- $[\text{NBnSiPh}_2]_2$ (**S-38**), synthétisé précédemment par couplage déshydrogénant (Schéma 3.10).

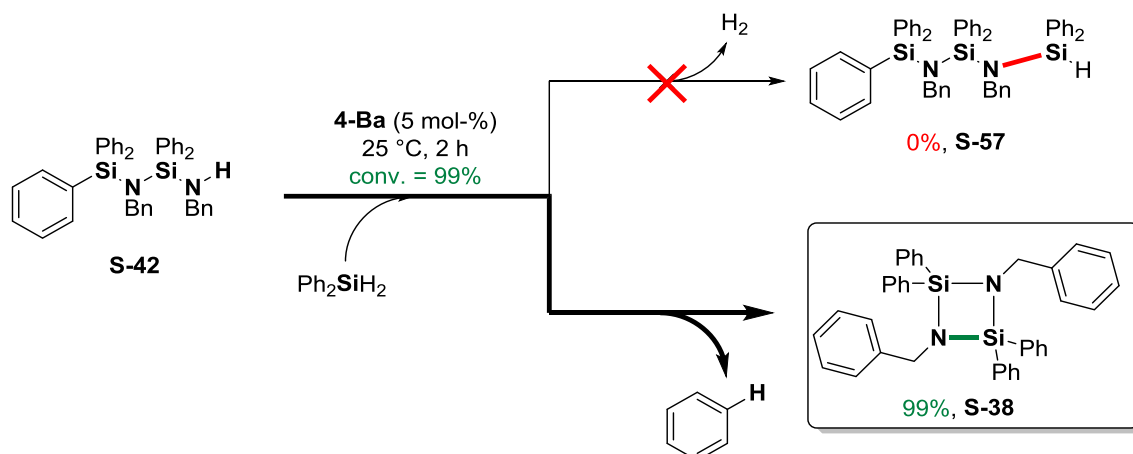


Schéma 3-10 – Cyclisation intramoléculaire de **S-42** en **S-38** par rupture de liaison Si–C. Réaction dans le C_6D_6 . Conversion calculée par rapport au substrat **S-42**. La nouvelle liaison Si–N est représentée en vert.

La formation de **S-38** a été observée par spectroscopie RMN et confirmée par diffraction des rayons X (**Figure 3.1**). Dans le spectre RMN ^1H , la résonance à 4,09 ppm correspond aux hydrogènes CH_2 du groupement benzylique. L'analyse spectroscopique RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ présente un signal unique à $-11,50$ ppm attribué à l'atome de silicium du cyclodisilazane **S-38**. La génération en parallèle de benzène durant la réaction est détectée dans les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ enregistrés dans le toluène- d_8 (**Figure 3.7**).

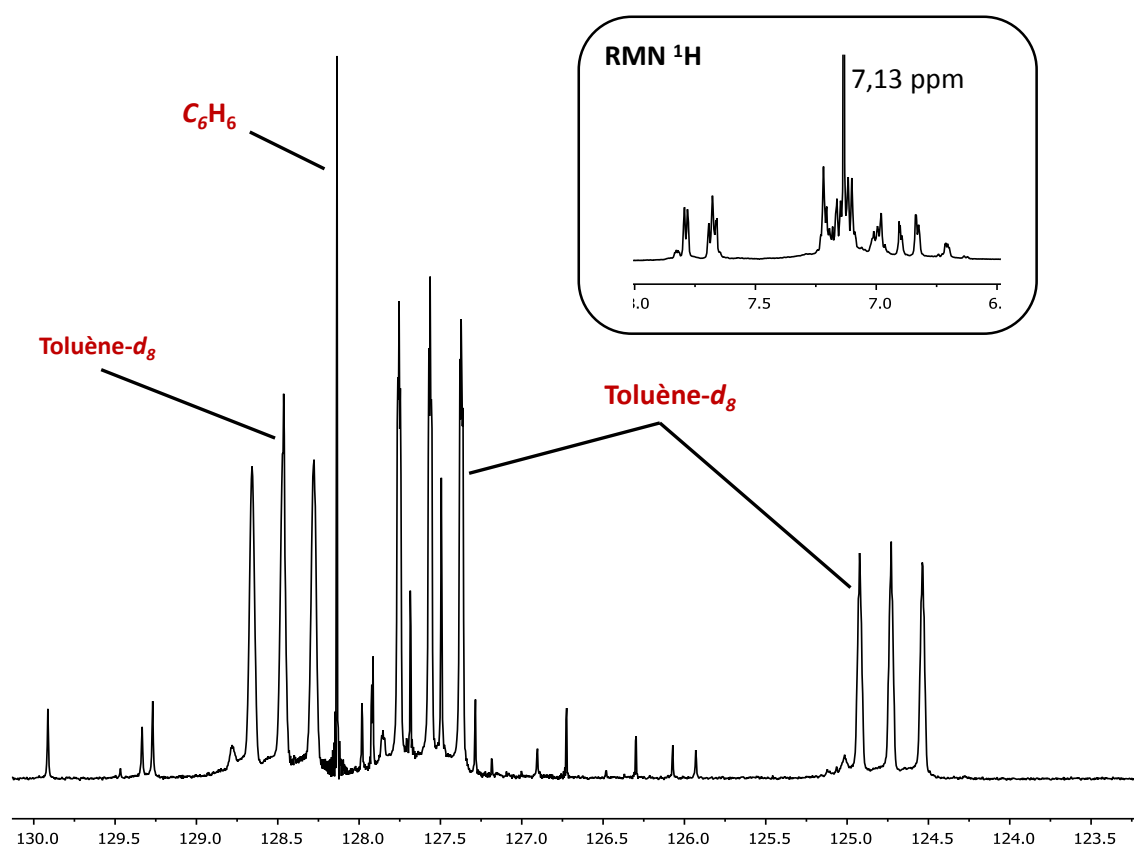


Figure 3-7 – RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (toluène- d_8 , 500 et 125,8 MHz, 298K) du brut de la cyclisation de **S-42**.

Ceci a permis de prouver que la formation de **S-38** s'opère par rupture d'une liaison [Si]-C₆H₅. Lorsque la réaction est effectuée dans le benzène-*d*₆, aucune trace de l'oligosilazane {C₆D₅Si}Ph₂SiN(Bn)SiPh₂NHBn n'a été détectée sur le spectre RMN ¹H. La réaction de cyclisation est donc irréversible. Dans tous les cas, ceci interdit la formation de **S-57** par extension de chaîne telle qu'initialement souhaitée.

Ce résultat surprenant de cyclisation intramoléculaire de **S-42** en **S-38** constitue le premier exemple de rupture de liaison Si-C par l'intermédiaire des métaux du groupe 2. Bien que cette réactivité soit connue depuis une cinquantaine d'années grâce aux travaux de Benkeser *et al.*,^[27,28] elle nécessite en général l'utilisation d'acide fort (HCl concentré par exemple). Plus récemment, des exemples catalytiques ont été développés afin d'opérer la rupture de la liaison Si-C dans des conditions plus douces.^[29-35] Notamment, le pré-catalyseur [(C₅Me₅)₂Lu(μ-H)]₂ développé par Tilley *et al.* permet le clivage Si-C de PhSiH₃ pour former des polysilanes (SiH₂)_n;^[29] cette réactivité est toutefois en compétition avec le couplage déshydrogénant de PhSiH₃ en polysilane (SiPhH)_n. D'autres études présentent des ruptures de liaisons Si-C *via* des réarrangements structurels au sein de complexes organométalliques.^[32,34-38] Nakazawa *et al.* ont par exemple décrit l'activation Si-C_R de {*o*-(Ph₂P)C₆H₄}SiR₂ (R = Ph, Me ou Et) par l'intermédiaire du complexe [RhH(CO)(PPh₃)₃];^[34] la rupture de liaison Si-C est facilitée dans ce cas selon : Si-Et < Si-Me < Si-Ph. Cette rupture peut aussi avoir lieu dans des milieux non-conventionnels comme l'eau supercritique,^[30] ou encore être initiée par la montmorillonite.^[31]

Dans notre cas, la formation du cyclosilazane **S-38** n'a jamais été détectée lors du couplage déshydrogénant du silazane **S-41** avec la benzylamine pour former **S-42**. Au vu de l'étude du chapitre 2, on peut supposer que le pré-catalyseur **4-Ba** réagit lors de cette réaction avec la benzylamine pour former l'espèce catalytiquement active [Ba[NHBn]₂(S)_x]_n où S = THF ou BnNH₂. Cette espèce ne semble pas capable d'interagir avec le disilazane **S-42** formé *in situ* car elle n'est pas suffisamment basique (pK_A = 9,33). A l'inverse, la réaction entre le disilazane **S-42** isolé et le très basique complexe Ba[CH(SiMe₃)₂]₂(THF)₃ (**4-Ba**) doit conduire à une nouvelle espèce de type « Ba[N(Bn)SiPh₂N(Bn)SiPh₃]₂(THF)_n » (pK_A ~ 25).^[39] En l'absence de tout autre substrat, cette espèce ne peut alors que former le cyclodisilazane **S-38** *via* attaque nucléophile intramoléculaire suivi d'une étape d'élimination β-C₆H₅ (Section 3.4).

Afin de confirmer ces hypothèses, la réaction stœchiométrique entre 2 équiv de **S-42** et 1 équiv de **4-Ba** a été effectuée en tube RMN dans le toluène-*d*₈ (**Schéma 3.11**).

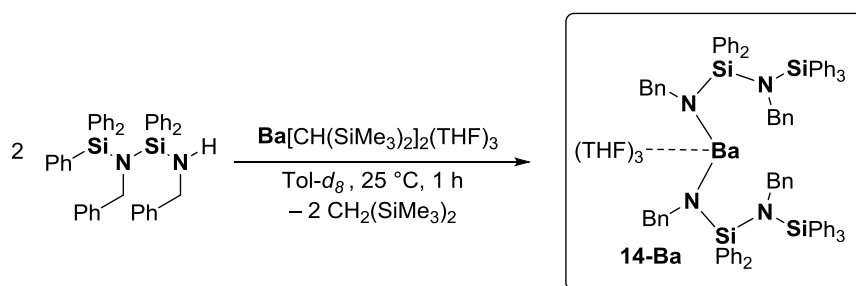


Schéma 3-11 - Aminolyse de **S-42** avec ½ équivalent de **4-Ba** pour la formation *in-situ* de **14-Ba**.

L'étape d'aminolyse a été confirmée par RMN ^1H (**Figure 3.8**) *via* la formation quantitative de $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2$ et la disparition des signaux correspondant à **S-42**. La nouvelle espèce **14-Ba** a également été observée par analyse spectroscopique. Elle est caractérisée notamment par des singulets intégrant pour 4H chacun à 4,58 et 4,12 ppm et correspondant aux deux types d'hydrogènes de PhCH_2N . Les résonances intégrant pour 12H chacune à 3,51 et 1,38 ppm indiquent en outre une coordination de molécules de THF sur le centre métallique. Une petite quantité du cyclodisilazane **S-38**, provenant de la réaction intramoléculaire de **14-Ba**, a été observée sur le spectre RMN ^1H .

Plusieurs tentatives pour isoler le produit de réaction ont été menées, sans succès. En effet, la dégradation du complexe par cyclisation intramoléculaire a toujours été observée au sein du produit isolé, même à basse température ($< -30\text{ }^\circ\text{C}$). Seul un mélange du disilazane **S-42** et du cyclodisilazane **S-38** a été isolé.

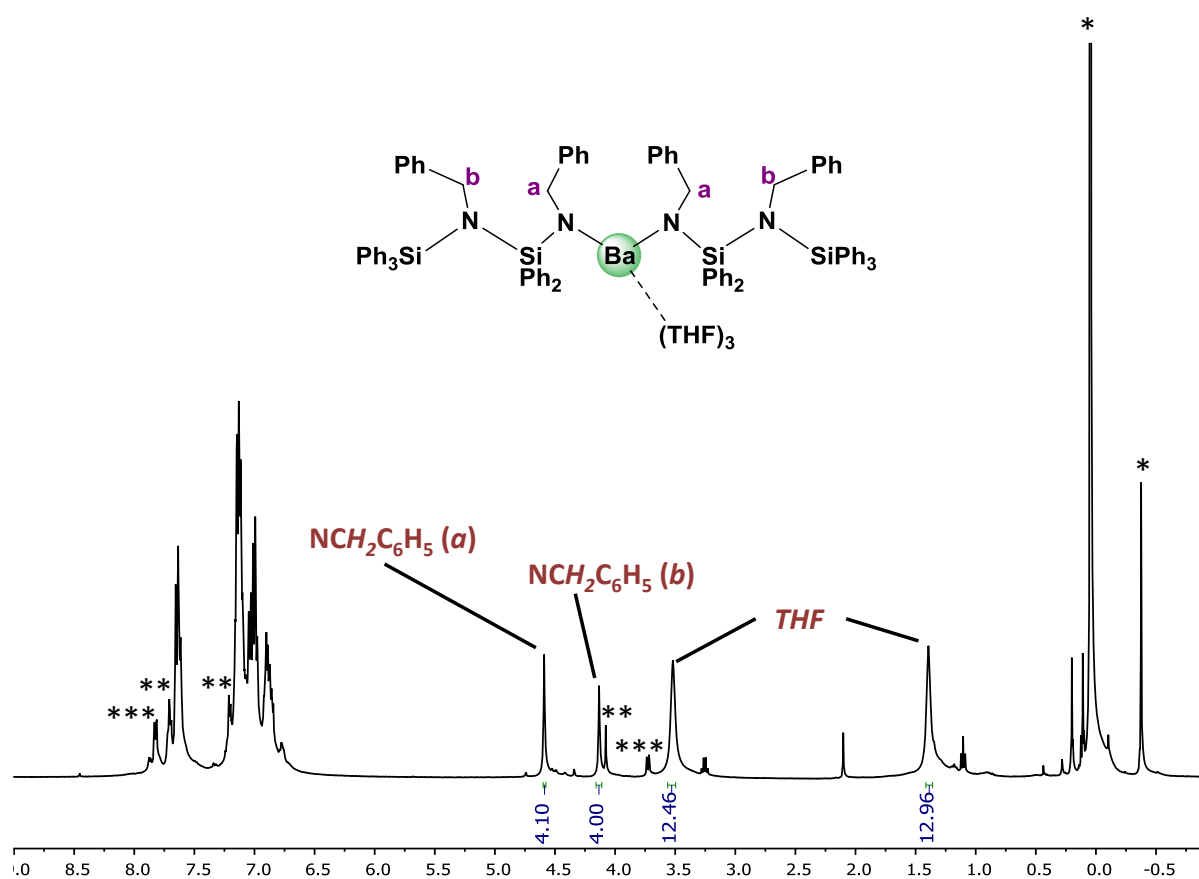


Figure 3-8 - RMN ^1H (toluène- d_8 , 400 MHz, 298K) de la réaction d'aminolyse de **S-42** avec **4-Ba**. * : $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2$ issu de l'aminolyse, ** : **S-38** formé par cyclisation intramoléculaire, *** : **S-42** résiduel.

3.3.2 Cinétique de la réaction de cyclisation vers la formation de S-42

Dans le but de comprendre le mécanisme de la rupture de liaison Si-C, la réaction de cyclisation (Schéma 3.12) a été suivie par spectroscopie RMN ^1H , avec enregistrement d'un spectre RMN ^1H (Annexe C) toutes les 30 s. Les réactions ont été menées dans le toluène- d_8 en chauffant au préalable la sonde RMN à la température de réaction désirée. Les conversions sont déterminées en utilisant les intensités relatives des résonances attribuées aux hydrogènes H_a , H_b et H_c (Annexe C).

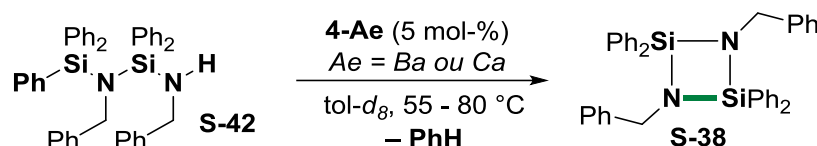


Schéma 3-12 – Réaction de cyclisation modèle pour l'étude cinétique de la cyclisation intramoléculaire catalysée par 4-Ae (Ae = Ba ou Ca) dans le toluène- d_8 . La nouvelle liaison Si-N est représentée en vert.

3.3.2.1 Détermination de la loi de vitesse

L'ordre partiel en substrat S-42 a d'abord été déterminé. Le tracé de $[\text{S-42}]_t$, la concentration en S-42, en fonction du temps a donné des courbes non-linéaires en utilisant différentes quantités de précatalyseur (Figure 3.9). Au contraire, en traçant $\ln([\text{S-42}]_0/[\text{S-42}]_t)$ en fonction du temps, des droites ont été obtenues (Annexe C). La réaction est donc d'ordre partiel premier en concentration en substrat. Les valeurs de k_{obs} mesurées sont résumées en Figure 3.9.

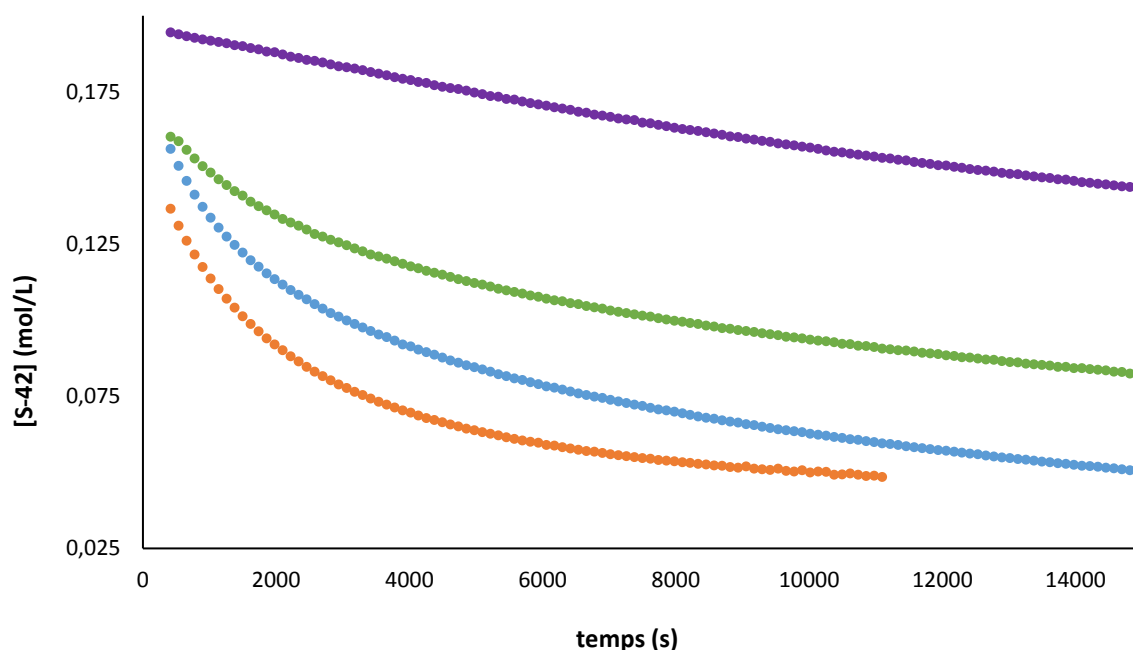


Figure 3-9 - Tracé de $[\text{S-42}]_t$ en fonction du temps pour la cyclisation intramoléculaire de S-42 catalysé par 4-Ba dans le toluène- d_8 (0,5 mL). Conditions : S-42 (57 mg ; 0,1 mmol), [4-Ba] $_0$ = 0,0700 mol.L $^{-1}$ (◆; k_{obs} = $1,56(1) \times 10^{-4}$ s $^{-1}$), 0,0550 mol.L $^{-1}$ (◆; k_{obs} = $1,36(1) \times 10^{-4}$ s $^{-1}$), 0,0350 mol.L $^{-1}$ (◆; k_{obs} = $7,03(1) \times 10^{-4}$ s $^{-1}$), 0,0100 mol.L $^{-1}$ (◆; k_{obs} = $1,98(1) \times 10^{-5}$ s $^{-1}$).

Le tracé des constantes de vitesse observées d'ordre zéro k_{obs} en fonction de $[4\text{-Ba}]_0$ est donné dans la **Figure 3.10**. Une droite a été obtenue ($R^2 = 0,997$), traduisant un ordre partiel premier en précatalyseur. La constante de vitesse de second ordre $k = 2,32(0) \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ a été déterminée à partir de cette droite. Un léger décalage par rapport à l'origine a permis de détecter une déstabilisation partielle du précatalyseur en préalable de la catalyse de cyclisation.

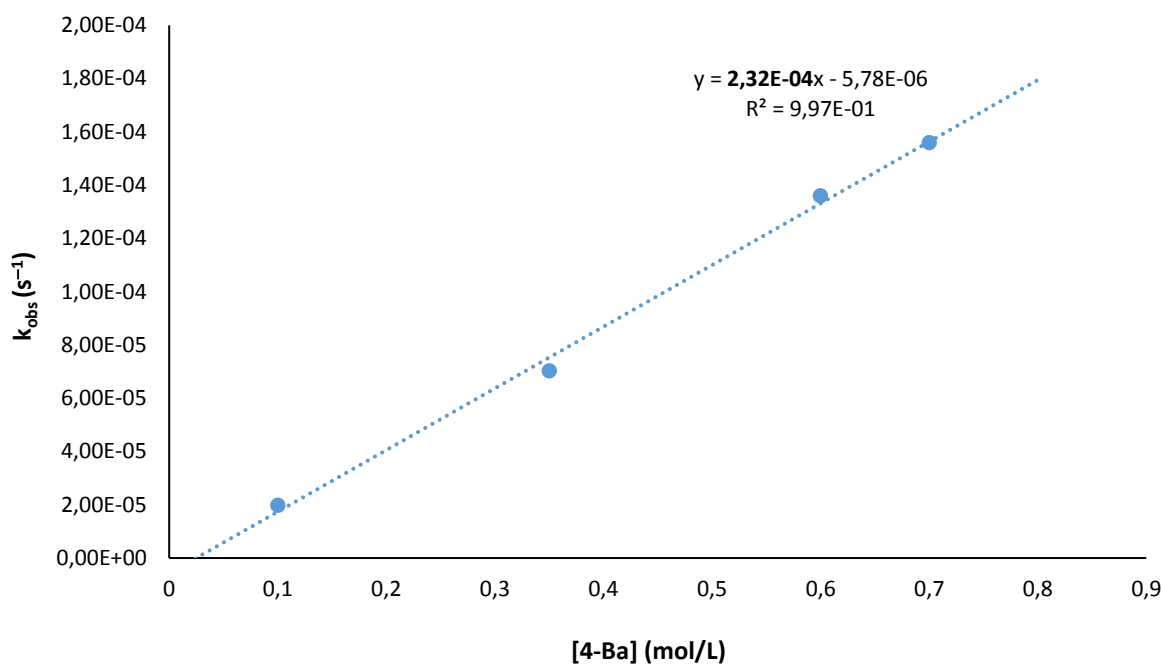


Figure 3-10 - Tracé de $k_{obs} = k[4\text{-Ba}]$ en fonction de $[4\text{-Ba}]$ pour la cyclisation intramoléculaire de **S-42** catalysé par **4-Ba** dans le toluène- d_8 (0,5 mL). Conditions : **S-42** (57 mg ; 0,1 mmol), $[4\text{-Ba}]_0 = 0,0700 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 0,0550 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 0,0350 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 0,0100 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La méthode empirique de Burès (cf. Chapitre 2) a également été utilisée pour valider l'ordre partiel en précatalyseur. Cet ordre partiel correspond à la valeur de a permettant de superposer toutes les courbes de $[S-42]_t$ en fonction de $t\cdot[4\text{-Ba}]_0^a$. Une valeur de $a = 1,3$ a été déterminée dans notre cas (**Annexe C**), permettant a priori de confirmer l'ordre partiel premier en précatalyseur. En définitive, la loi cinétique de la réaction de cyclisation à partir de **S-42** est :

$$v = k\cdot[4\text{-Ba}]^1 [S-42]^1$$

$$\text{avec } k = 2,32(0) \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}.$$

3.3.2.2 Détermination des paramètres d'activation

Le précatalyseur **4-Ca** a été utilisé en cyclisation de **S-42** préalablement. Il est apparu que **4-Ca** et **4-Ba** présentaient des cinétiques à 60 °C similaires ($k_{obs} = 9,16(3) \times 10^{-6}$ pour **4-Ca** et $1,98 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour **4-Ba**). Les valeurs de k_{obs} pour **4-Ca** et **4-Ba** ont alors été déterminées de la même manière à différentes températures de réaction (55–80 °C). L'énergie d'activation (E_A) de la réaction, ainsi que l'enthalpie (ΔH^\ddagger) et l'entropie (ΔS^\ddagger) d'activation ont été calculées à partir des graphiques d'Arrhénius (**Figure 3.11**) et d'Eyring (**Figure 3.12**).

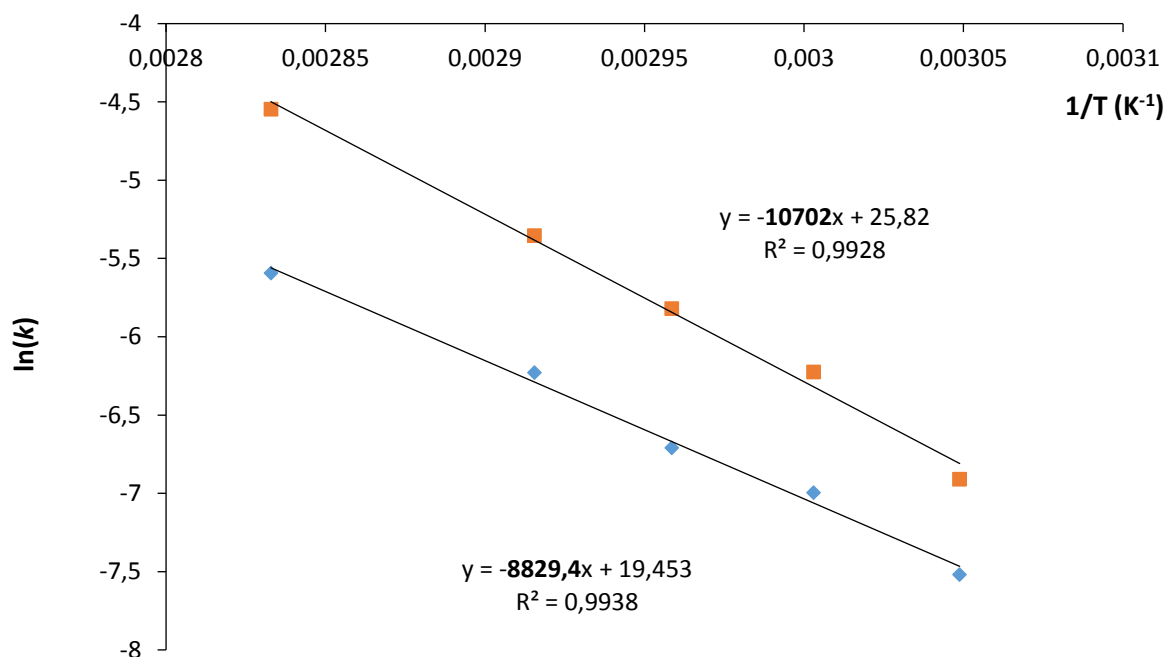


Figure 3-11 - Graphique d'Arrhenius pour la cyclisation intramoléculaire de **S-42** catalysé par **4-Ae** ; k est déterminé à partir du graphique de $\ln([\text{S-42}]_0/[\text{S-42}]_t) = k_{obs}t$ avec $k_{obs} = k[\text{4-Ba}]$. Conditions: **S-42** (65 mg; 0,1 mmol), **4-Ae** (0,005 mmol), $T = 55\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$, Tol- d_8 (0,5 mL). (♦) ; Ae = Ba, (◆) ; Ae = Ca.

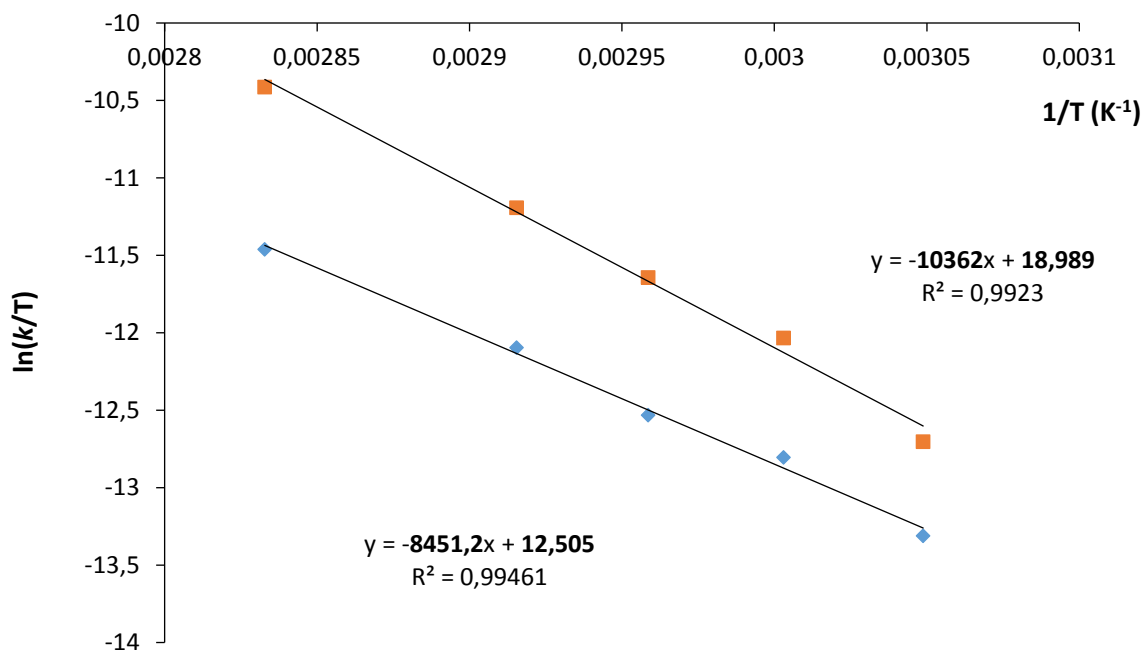


Figure 3-12 - Graphique d'Eyring pour la cyclisation intramoléculaire de **S-42** catalysé par **4-Ae** ; k est déterminé à partir du graphique de $\ln([\text{S-42}]_0/[\text{S-42}]_t) = k_{obs}t$ avec $k_{obs} = k[\text{4-Ba}]$. Conditions: **S-42** (65 mg; 0,1 mmol), **4-Ae** (0,005 mmol), $T = 55\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$, Tol- d_8 (0,5 mL). (♦) ; Ae = Ba, (◆) ; Ae = Ca

Les valeurs obtenues sont collectées dans le **Tableau 3.1**. Des valeurs négatives de ΔS^\ddagger ont été obtenues indiquant ainsi un mécanisme associatif. Une valeur ΔS^\ddagger nettement plus négative a été obtenue pour le précatalyseur de calcium ($\Delta S^\ddagger = -22,4(5)\text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) par rapport à celui de baryum ($\Delta S^\ddagger = -$

9,5(6) cal.mol⁻¹.K⁻¹). Ce constat traduit un état de transition plus contraint pour **4-Ca**, probablement du fait du centre métallique plus petit. L'état de transition semble moins sujet à des contraintes stériques dans le cas du baryum.

Les énergies cinétiques d'activation ΔG_{298K}^\ddagger sont très identiques entre **4-Ca** ($\Delta G_{298K}^\ddagger = 23,5(2)$ kcal.mol⁻¹) et **4-Ba** ($\Delta G_{298K}^\ddagger = 23,4(1)$ kcal.mol⁻¹), ce qui est confirmé par les valeurs de k_{obs} semblables entre **4-Ca** ($k_{obs} = 9,16(3) \times 10^{-6}$ s⁻¹) et **4-Ba** ($k_{obs} = 1,98(1) \times 10^{-5}$ s⁻¹) mesurées à 60 °C. L'énergie d'activation est d'ailleurs plus faible dans le cas du calcium ($E_A = 17,5(4)$ kcal.mol⁻¹) que pour le baryum ($E_A = 21,3(3)$ kcal.mol⁻¹).

Tableau 3-1 – Constantes de vitesse et paramètres d'activation de la réaction de cyclisation intramoléculaire de **S-42** catalysée par **4-Ba** et **4-Ca**.

Précat.	k_{obs} (60 °C) (10 ⁻⁵ s ⁻¹)	E_A ^[a] (kcal.mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger ^[b] (kcal.mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger ^[b] (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG_{298K}^\ddagger ^[c] (kcal.mol ⁻¹)
4-Ca	0,92(3)	17,5(4)	16,8(4)	-22,4(5)	23,5(2)
4-Ba	1,98(1)	21,3(3)	20,5(3)	-9,5(6)	23,4(1)

[a] Déterminé d'après l'équation d'Arrhénius . [b] Déterminé d'après l'équation d'Eyring . [c] Déterminé par : $\Delta G_{298K}^\ddagger = \Delta H_{298}^\ddagger - 298.\Delta S_{298K}^\ddagger$.

3.3.2.3 Détermination de l'effet isotopique cinétique

L'oligosilazane deutérié **S-42_D** a été synthétisé par couplage déshydrogénant de **S-41** avec 1 équiv de BnND₂ fraîchement préparée (**Schéma 3.13**). La RMN ¹H confirme notamment la présence du deutérium en bout de chaîne car la résonance de l'hydrogène N–H attendu à 1,20 ppm n'est plus détectable. La résonance des hydrogènes DNCH₂Ph à 3,74 ppm est détectée sous forme d'un fin singulet, confirmant l'absence d'hydrogène sur l'atome d'azote terminal. Ce disilazane a ensuite été utilisé en cyclisation intramoléculaire par rupture de liaison Si–C dans le toluène-*d*₈ à 60 °C. La cinétique de la réaction a de nouveau été suivie par spectroscopie RMN ¹H. Le résultat en est donné dans la **Figure 3.13**.

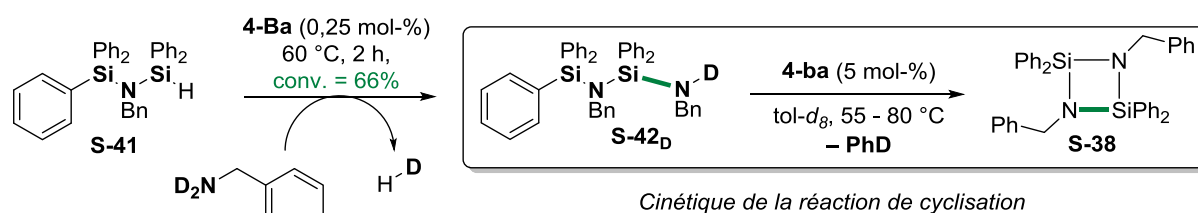


Schéma 3-13 – Synthèse de **S-42_D** par couplage déshydrogénant catalysé par **4-Ba** dans le benzène (0,5 mL). La nouvelle liaison Si–N est représentée en vert.

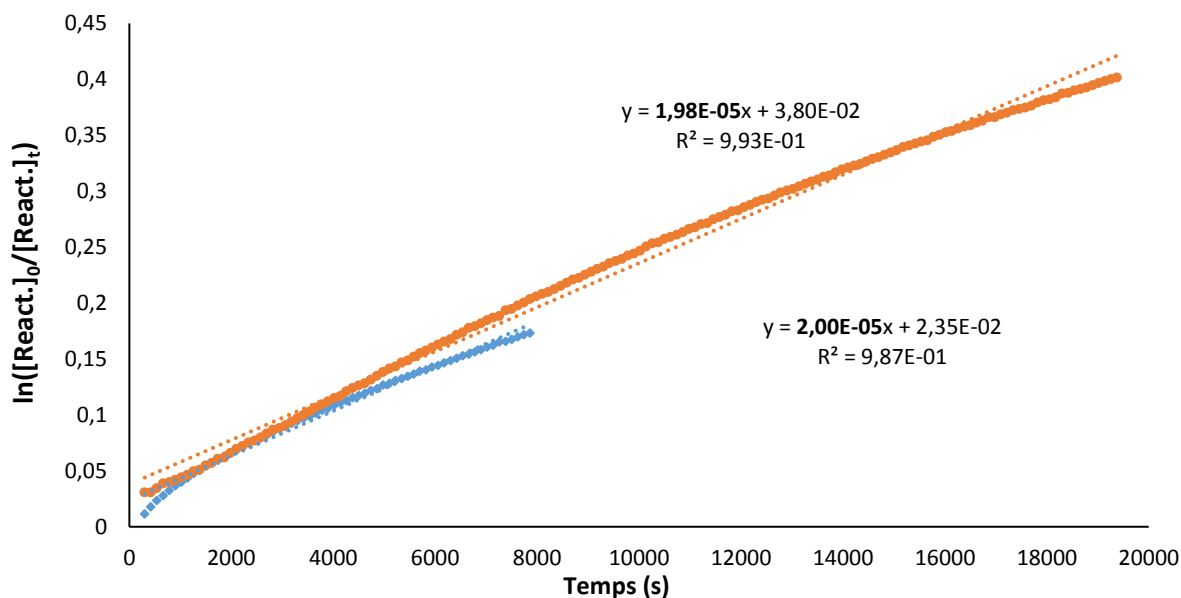


Figure 3-13 - Tracé de $\ln([S-42]_0/[S-42]_t)$ et $\ln([S-42D]_0/[S-42D]_t)$ en fonction du temps pour la cyclisation intramoléculaire de **S-42** et **S-42D** catalysé par **4-Ba** dans le toluène- d_8 (0,5 mL). Conditions: **S-42** (65 mg; 0,1 mmol), **4-Ba** (3,7 mg, 0,005 mmol), 60 °C. **S-42** (♦; $k_{obs} = 1,98 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$); **S-42D** (◆; $k_{obs} = 2,00 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

A partir de ces données, on peut calculer un effet isotopique cinétique négligeable:

$$KIE_{N-X} = k_{N-H} / k_{N-D} = 0,99(1)$$

L'effet isotopique n'a aucun impact sur la vitesse de la réaction. L'étape de rupture de la liaison N-H n'est donc pas déterminante durant le cycle catalytique. L'aminolyse du disilazane est rapide et n'a pas d'effet sur l'étape cinétiquement déterminante.

3.3.3 Effets des substituants de la chaîne oligomérique sur la réaction de cyclisation

Différents disilazanes ont été préparés par le procédé séquentiel décrit précédemment (cf. 3.2.3). Le comportement des disilazanes **S-47**, **S-48** et **S-51** portant des groupements $-\text{SiPh}_2\{p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\}$, $-\text{SiPh}_2\{p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\}$ ou $-\text{SiMe}_3$ a été comparé lors de la cyclisation intramoléculaire catalysée par **4-Ba**. L'influence de ces substituants sur la rupture de liaison Si-C a notamment été évaluée à travers des analyses cinétiques.

Les disilazanes possédant un substituant X en position *para* de l'aryle porté par le silicium terminal (**S-47**, X = CH₃; **S-48**, X = CF₃) ont été mis en présence de 5 mol-% de **4-Ba** à 60 °C durant 12 h dans le toluène- d_8 (Schéma 3.14). Une différence de réactivité importante a été observée en fonction du substituant. Dans le cas où X correspond au substituant électrodonneur CH₃, une très faible conversion (< 5%) de **S-47** en **S-57** a été observée avec élimination de benzène. Au contraire, dans le cas où X correspond au substituant électroattracteur CF₃, une conversion complète de **S-48** en **S-38** a été obtenue avec élimination de *p*CF₃-benzène. Une chimiosélectivité parfaite pour le cyclodisilazane a notamment été détectée cette fois-ci en spectroscopie RMN ¹H. La formation quantitative de C₆H₅CF₃ est également visible par RMN ¹⁹F. Un suivi cinétique de la réaction de cyclisation intramoléculaire de **S-42** et **S-48** a été effectué (Figure 3.14).

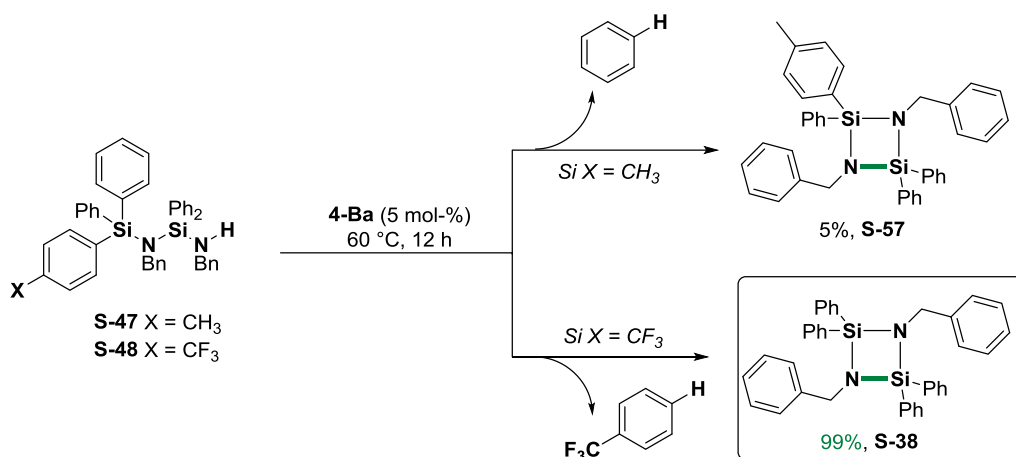


Schéma 3-14 – Influence des groupements portés par le silicium terminal sur la réaction de cyclisation intramoléculaire. La nouvelle liaison Si–N formée est représentée en vert.

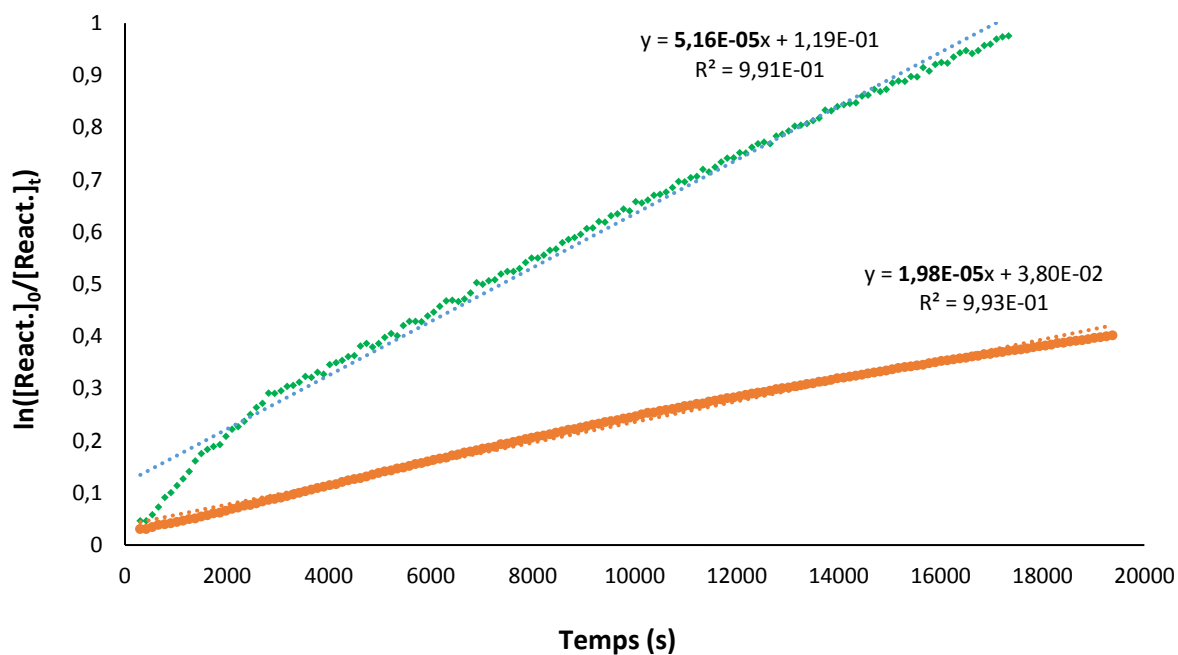


Figure 3-14 Tracé de $\ln([\text{S-42}]_0/[\text{S-42}]_t)$ et $\ln([\text{S-48}]_0/[\text{S-48}]_t)$ en fonction du temps pour la cyclisation intramoléculaire de **S-42** et **S-48** catalysé par **4-Ba** dans le toluène- d_8 (0,5 mL). Conditions: oligosilazane (0,1 mmol), **4-Ba** (3,7 mg, 0,005 mmol), 60 °C. **S-42** (♦; $k_{\text{obs}} = 1,98 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$); **S-48** (◆; $k_{\text{obs}} = 5,16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

Cette étude indique que la présence du substituant électroattracteur CF_3 accélère substantiellement la cinétique de cyclisation en passant de $k_{\text{obs}} = 1,98(1) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour **S-42** à $k_{\text{obs}} = 5,16(1) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour **S-48**. A l'instar du couplage déshydrogénant d'hydrosilanes avec la pyrrolidine catalysée par **5-Ba** (Cf chapitre 2), la cinétique de la réaction de cyclisation intramoléculaire d'oligosilazanes est donc fortement influencée par la nature des groupements autour de l'atome de silicium terminal. Une rupture de la pente a toutefois été observée après 2500 s dans le cas de la cyclisation de **S-48**, probablement due à une température de réaction non fixée en début de réaction.

L'oligosilazane **S-51** porte des groupements méthyles à la place des phényles sur l'atome de silicium terminal. La cyclisation intramoléculaire catalysée par **4-Ba** de **S-51** a été tentée à 60 °C durant 12 h (**Schéma 3.15**).

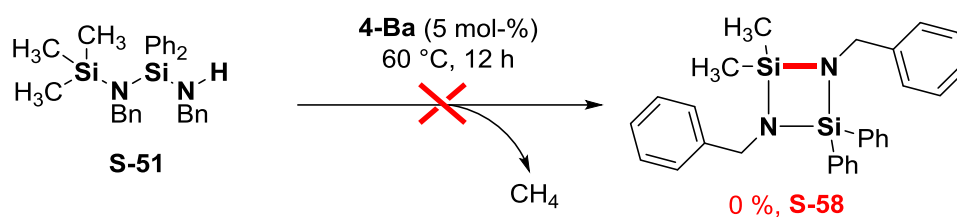


Schéma 3-15 – Tentative de cyclisation de **S-51** catalysée par **4-Ba** dans le toluène- d_8 (0,5 mL).

Aucune conversion de l'oligosilazane n'a été détectée dans ce cas par spectroscopie RMN ^1H . A l'instar du couplage déshydrogénant N–H/H–Si (cf. Chapitre 2), la réactivité de cette cyclisation varie donc selon l'ordre: Si–alkyle < Si–aryle. L'activation des liaisons Si–C(sp³) a été décrite comme plus compliquée que pour les liaisons Si–C(sp²).^[29,34] Les exemples de rupture de liaisons Si–C(sp³) sont rares et correspondent à l'activation par des métaux de transition.^[40–50] Budzelaar *et al.* ont récemment décrit la production d'éthane à partir de l'activation du SiEt₃H par [LRh(COE)(N₂)] (L = {N(2,6-MeC₆H₃)C(Me)}₂CH ; COE = cyclooctène).^[51] Une importante différence d'énergie de dissociation de la liaison Si–C a été rapportée entre ces deux cas ($D_{\text{Si-C}} = 374 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour C(sp³) et 262 kcal.mol⁻¹ pour C(sp²)).^[52–54] La densité électronique des groupements aryles permet également d'expliquer la meilleure réactivité de la liaison Si–C(sp²). Dans notre cas, la barrière énergétique à la rupture de la liaison SiCH₃ est trop élevée pour envisager la formation du cyclodisilazane **S-58**.

3.3.4 Cyclisation intramoléculaire : conclusions partielles

La croissance de chaînes oligomériques catalysée par les précatalyseurs **4-Ae** (Ae = Ba ou Ca) *via* le procédé séquentiel décrit dans la section 3.2 est stoppée par la réaction compétitive de cyclisation intramoléculaire. Des cyclodisilazanes sont formés par rupture de la liaison Si–C(sp²) avec formation concomitante de C₆H₆ (ou d'un autre hydrocarbure aromatique). L'étude cinétique de ces réactions de cyclisation a montré un ordre partiel premier en substrat et en précatalyseur et que la rupture de la liaison N–H n'a pas d'impact sur la cinétique. La rupture de la liaison Si–C(sp³) s'est avérée par ailleurs nettement plus compliquée.

A partir de ces données expérimentales, il est toutefois impossible de conclure sur la nature exacte du cycle catalytique lors de cette réaction de cyclisation intramoléculaire de disilazane linéaire. Un recours aux calculs DFT nous a alors permis de lever les doutes sur le mécanisme de cette réaction catalytique.

3.4 Calculs DFT sur la cyclisation intramoléculaire

Une nouvelle étude DFT en collaboration avec le Dr Sven Tobisch (Université de Saint Andrews, UK) a été effectuée en utilisant le disilazane **S-42**_{Me}, présentant deux groupements méthyles en bout de chaîne à la place des phényles spectateurs afin de simplifier les calculs. L'enjeu a été de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de ces réactions de cyclisation catalysées par **4-Ba**.

3.4.1 Etapes préliminaires de la cyclisation intramoléculaire

L'activation de l'oligosilazane **S-42**_{Me} par **4-Ba** a d'abord été étudiée (**Schéma 3.16**). Cette étape de protonolyse vers la formation de l'espèce catalytiquement active **14-Ba**_{Me} s'est avérée très exergonique ($\Delta G^\circ = -35,3$ kcal.mol⁻¹). La barrière énergétique ($\Delta G^\ddagger = 16,7$ kcal.mol⁻¹) de la protonolyse de la liaison Ba–C est cinétiquement favorable, conformément aux résultats de la réaction stœchiométrique entre **S-42** et **4-Ba** (cf 3.3.1).

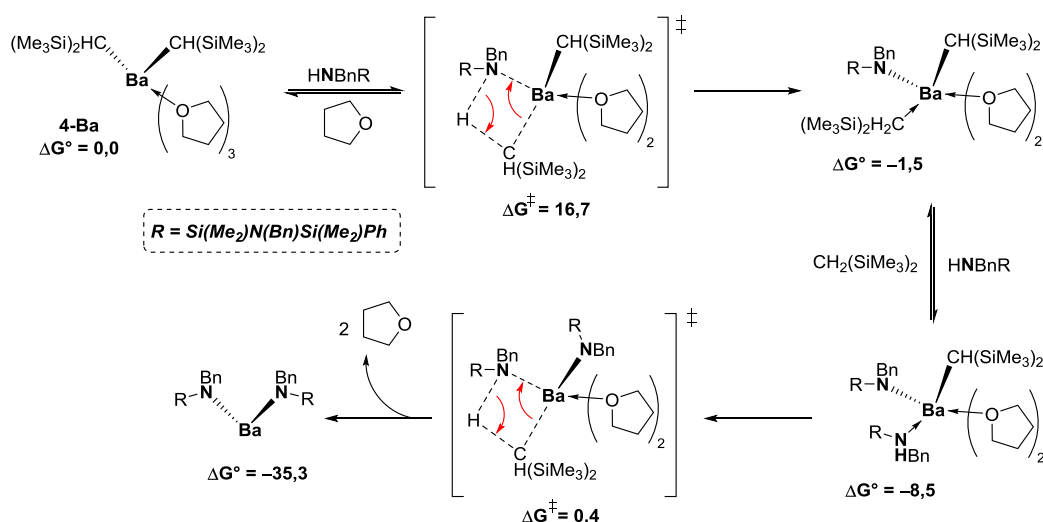


Schéma 3-16 - Protonolyse de **4-Ba** par **S-42**_{Me}. Les énergies sont données en kcal.mol⁻¹.

Le calcul DFT de la protonolyse de **4-Ba** par BnNH₂ a été effectué dans le but de comprendre l'absence de cyclisation lors de la synthèse de **S-42**. La formation de l'espèce $\{\text{BnHN}\}_2\text{Ba} \cdot \{\text{NH}_2\text{Bn}\}_2$ (**14-Ba**_{Bn}) est apparue également thermodynamiquement ($\Delta G^\circ = -27,7$ kcal.mol⁻¹) et cinétiquement ($\Delta G^\ddagger = 7,5$ kcal.mol⁻¹) favorable. L'espèce **14-Ba**_{Bn} est alors majoritairement présente lors de la formation de **S-42**. La transamination permettant la formation de **14-Ba**_{Me} à partir de **14-Ba**_{Bn} est résumée en **Schéma 3.17**.

Cette réaction de transamination a été calculée cinétiquement favorable ($\Delta G^\ddagger_{\text{int}} = 3,3$ kcal.mol⁻¹). Toutefois la force motrice thermodynamique ($\Delta G^\circ = -10,5$ kcal.mol⁻¹) associée est bien moins importante que lors de la protonolyse de **4-Ba** par **S-42**_{Me} ($\Delta G^\circ = -35,3$ kcal.mol⁻¹). Un équilibre s'installe donc entre les deux amidures de baryum réduisant fortement la quantité de l'espèce catalytiquement active **14-Ba**_{Me}. La cyclisation de **S-42** en présence de **14-Ba**_{Bn} est donc défavorisée pour ces raisons.

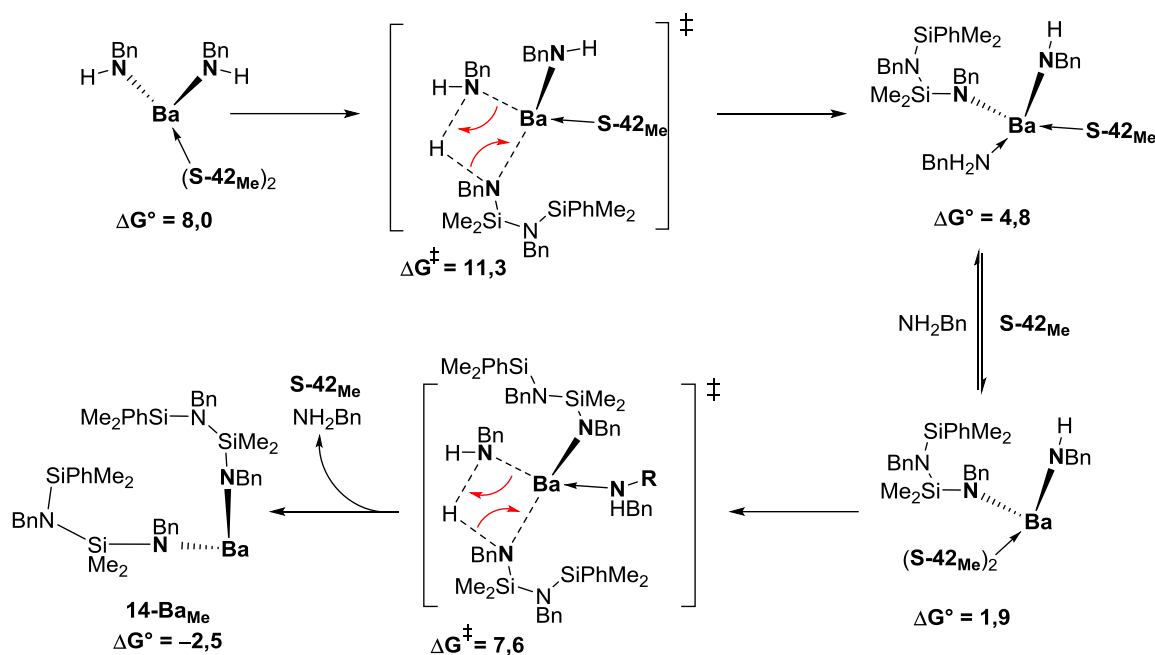


Schéma 3-17- Transamination de **14-Ba_{Bn}** vers **14-Ba_{Me}**. Les énergies sont données en kcal.mol⁻¹

3.4.2 Cycle catalytique de la cyclisation intramoléculaire

Un premier mécanisme impliquant une étape d'attaque nucléophile intramoléculaire a été étudié, par analogie avec les réactions de couplage déshydrogénant (Schéma 3.18). L'attaque nucléophile permet la formation d'un intermédiaire réactionnel **15-Ba** présentant un silicate pentavalent par fermeture du cycle de la chaîne du disilazane linéaire. L'accélération de la réaction observée en utilisant des silanes substitués par des groupements électroattracteurs en position *para* est en accord avec la formation de **15-Ba**, puisqu'ils stabilisent le silicate pentavalent. L'attaque nucléophile possède une barrière énergétique de 18,7 kcal.mol⁻¹ et apparaît comme réversible. L'équilibre thermodynamique favorise toutefois l'intermédiaire **14-Ba_{Me}**.

Le groupement phényle terminal de l'intermédiaire **15-Ba** est orienté vers le centre métallique et semble éloigné du silicium pentavalent (2,09 Å) (Schéma 3.18). Une étape de transfert β-C₆H₅ du groupement phényle sur le baryum est envisagée. Il y a alors formation d'une espèce de type « Ba-Ph » (**16-Ba**). La coordination d'une molécule **S-42_{Me}** permet de favoriser cinétiquement et thermodynamiquement cette étape ($\Delta G^\ddagger = 26,5$ kcal.mol⁻¹). Celle-ci est de nouveau réversible mais sans préférence thermodynamique. Une dernière étape de protonolyse de **16-Ba** permet de régénérer **14-Ba_{Me}** avec formation concomitante d'une molécule de benzène et du cyclodisilazane **S-38_{Me}** (Schéma 3.18). Cette protonolyse est très rapide d'après sa barrière énergétique intrinsèque ($\Delta G^\ddagger_{\text{int}} = 3,7$ kcal.mol⁻¹). Elle est également fortement exergonique ($\Delta G^\circ = -18,4$ kcal.mol⁻¹) et donc irréversible.

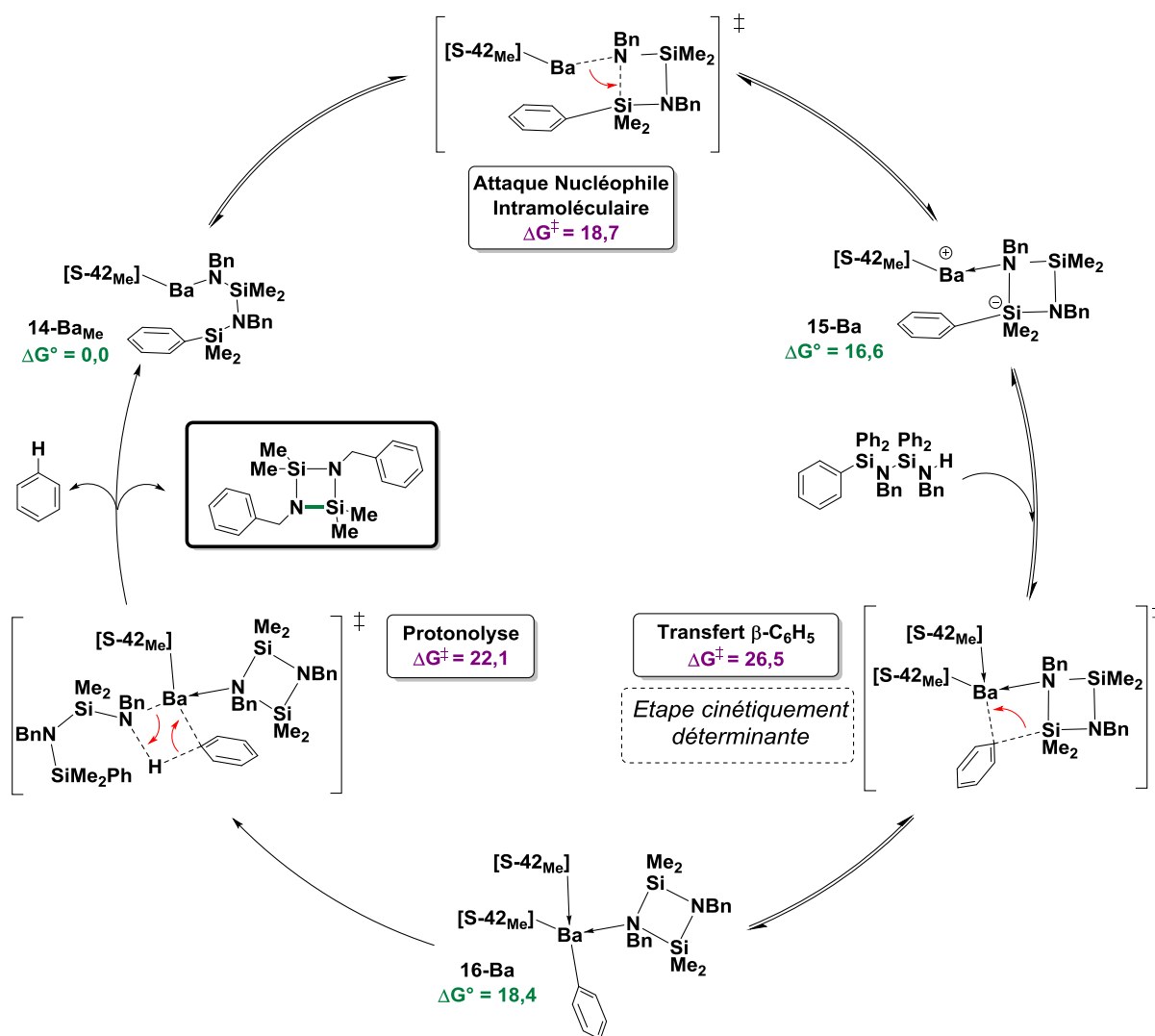


Schéma 3-18- Mécanisme proposé pour la cyclisation intramoléculaire de **S-42_{Me}** catalysé par **4-Ba**. Les énergies sont données en kcal.mol⁻¹ par rapport à **14-Ba** ($\Delta G^\circ = 0,0$ kcal.mol⁻¹). La formation de **14-Ba_{Me}** par protonolyse préliminaire de **4-Ba** en présence de **S-42_{Me}** est omise pour plus de clarté.

La formation du cyclodisilazane **S-38_{Me}** peut également être envisagée *via* une étape combinant le transfert $\beta\text{-C}_6\text{H}_5$ et protonolyse du phényle terminal (**Schéma 3.19**). Ce mécanisme concerté bénéficie d'une importante force motrice thermodynamique ($\Delta G^\circ = -24,8$ kcal.mol⁻¹) mais semble exclu en raison de sa barrière cinétique trop élevée ($\Delta G^\ddagger = 48,2$ kcal.mol⁻¹). La différence ($\Delta\Delta G^\ddagger > 20$ kcal.mol⁻¹) entre les deux mécanismes évoqués favorise nettement le cycle catalytique décrit dans la **Schéma 3.18**.

D'autre part, un mécanisme de métathèse de liaison σ intramoléculaire par rupture de liaisons Ba–N/Si–C a été étudié. Aucun état de transition n'a pu être isolé pour cette transformation. Ce résultat peut s'expliquer par un niveau d'énergie trop élevé, rendant impossible un mécanisme de ce type. La métathèse de liaison σ n'est donc pas envisageable.

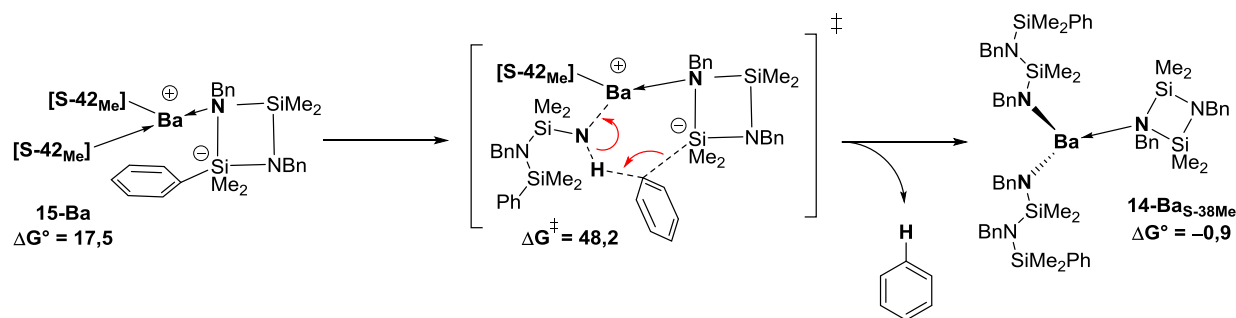


Schéma 3-19– Transfert β -C₆H₅ avec protonolyse concomitante sur l'intermédiaire **15-Ba**. Les énergies sont données en kcal.mol⁻¹ par rapport à **14-Ba_Me** ($\Delta G^\circ = 0,0$ kcal.mol⁻¹).

3.4.3 Calculs DFT : conclusions partielles

Différentes voies mécanistiques ont été étudiées par calculs DFT. Le cycle catalytique passant par l'attaque nucléophile intramoléculaire de l'espèce catalytiquement active [Si(Me₂)PhN(Bn)Si(Me₂)NBn]₂Ba (**14-Ba_Me**) est apparu comme le plus favorable. L'étape cinétiquement déterminante correspond au transfert β -C₆H₅ du groupement phényle terminal vers le centre métallique, avec une barrière énergétique ($\Delta G^\ddagger = 26,5$ kcal.mol⁻¹) proche de celle déterminée expérimentalement ($\Delta G_{298K}^\ddagger = 23,4(1)$ kcal.mol⁻¹). L'absence d'effet isotopique ($KIE_{N-X} = 0,99(1)$) et l'accélération de la réaction observée avec des oligosilazanes présentant des phényles terminaux substitués en position *para* par des groupements électroattracteurs sont également en accord avec la formation d'un intermédiaire présentant un silicium pentavalent.

3.5 Conclusions et perspectives

Ce chapitre présente la synthèse de nombreuses structures silazanes originales par réactions de couplages déshydrogénants catalysées par Ba[CH(SiMe₃)₂]₂.(THF)₃ (**4-Ba**). Des disilazanes linéaires ou cycliques ont été synthétisés en mettant à profit la chimiosélectivité observée lors du couplage déshydrogénant avec les amines primaires en fonction de la nature de l'hydrosilane utilisé. Les cyclosilazanes formés sont potentiellement intéressants en tant que monomères pour la polymérisation par ouverture de cycle.

Un procédé séquentiel unique pour la formation de disilazanes linéaires avec un contrôle parfait de leur structure a été mis au point. Cette méthode permet de choisir la nature de chaque monomère ajouté à la chaîne oligomère. Les nombreuses structures obtenues au cours de ces travaux de thèse laissent envisager des applications multiples (cf. Perspectives). Cependant, les diverses tentatives pour former ces disilazanes linéaires en version « one-pot » se sont révélées infructueuses. Dans tous les cas, le catalyseur devient inactif après deux étapes de réaction, car il s'épuise du fait de sa sensibilité. Les silazanes intermédiaires doivent donc être isolés par précipitation et réengagés dans de nouveaux couplages déshydrogénants pour être efficaces.

Seuls des disilazanes de basse masse peuvent être synthétisés par ce procédé (poids moléculaire maximal atteint de $1018 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ceci est expliqué par la réaction compétitive de cyclisation intramoléculaire des oligosilazanes linéaires par rupture de la liaison Si–Aryle. En effet, la formation de cyclodisilazane a été observée dans certains cas lorsque des oligosilazanes de type « –SiNSiNH » sont mis en présence du pré-catalyseur **4-Ba**. Il est tout de même notable que cette réaction s’effectue en version catalytique, jusqu’à 5 mol-% de pré-catalyseur. Ceci constitue un résultat remarquable au regard des divers exemples décrits sur la rupture de la liaison Si–C. Il s’agit également d’une nouvelle voie de synthèse de cyclosilazanes valorisables pour la formation ultérieure de polysilazanes par ouverture de cycle (méthode de Seyferth-Wiseman).

Des études cinétiques et théoriques de la cyclisation intramoléculaire des disilazanes $\text{Ph}_3\text{SiN}(\text{Bn})\text{SiPh}_2\text{NHBn}$ (**S-42**) et $\text{PhSi}(\text{Me}_2)\text{N}(\text{Bn})\text{Si}(\text{Me}_2)\text{NHBn}$ (**S-42_{Me}**) nous ont permis de proposer un mécanisme. L’espèce active est certainement l’amidure $\text{Ba}[\text{Ph}_3\text{SiN}(\text{Bn})\text{SiPh}_2\text{N}(\text{Bn})]_2\cdot(\text{THF})_3$ (**14-Ba**) qui permet de générer le cyclodisilazane **S-38** *via* attaque nucléophile de Ba–N sur Si–C₆H₅ suivie d’un transfert β-C₆H₅. Ce mécanisme a été clairement identifié par combinaison des résultats théoriques et expérimentaux.

Toutes ces méthodes nous ont ainsi permis d’effectuer la synthèse de disilazanes linéaires ou cycliques de basse masse. Afin d’obtenir des structures polymères de plus haute masse, le phénomène de cyclisation doit être évité. L’introduction de substituants défavorisant la cyclisation par effet stérique ou électronique est envisagée. Le disilazane (*p*-CH₃-C₆H₄)Ph₂SiN(Bn)SiPh₂NHBn (**S-47**) a montré par exemple une très faible activité en catalyse de cyclisation intramoléculaire. Son extension de chaîne est donc envisageable dans des travaux ultérieurs. L’utilisation d’hydrosilanes présentant des liaisons Si–C(sp³) peut être une solution (**Schéma 3.20**). Le contrôle de la réaction de ces hydrosilanes est toutefois important pour obtenir des rendements corrects, étant donné que les alkyles silanes sont de mauvais réactifs en couplage déshydrogénant N–H/H–Si (cf Chapitre 2).

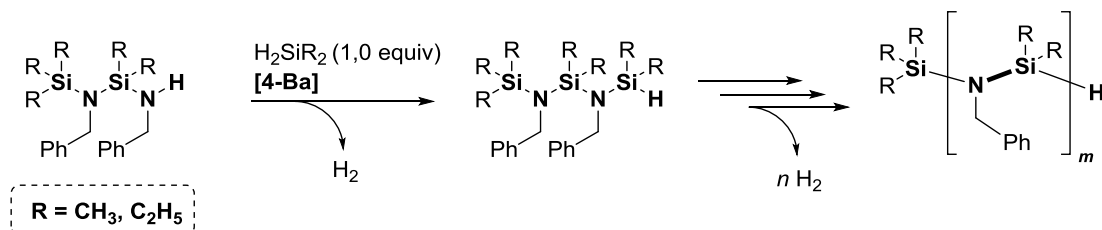


Schéma 3-20 – Stratégie envisagée pour la formation d’oligo- et polysilazanes *via* notre procédé séquentiel.

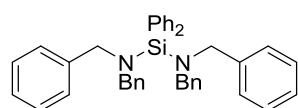
Nous nous sommes également intéressés à la formation de poly(carbosilazane)s (PCSz) *via* le couplage déshydrogénant de diamines et de dihydrosilanes. Ce concept sera largement détaillé dans le chapitre suivant.

3.6 Partie expérimentale

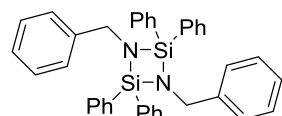
General procedures. All manipulations were performed under inert atmosphere using standard Schlenk techniques or in a dry, solvent-free glove-box (Jacomex; O₂ < 1 ppm, H₂O < 5 ppm). THF was distilled under argon from Na/benzophenone prior to use. Other solvents (pentane, toluene, dichloromethane, Et₂O) were collected from MBraun SPS-800 purification alumina columns. Deuterated solvents (Eurisotop, Saclay, France) were stored in sealed ampoules over activated 3 Å molecular sieves and degassed by several freeze-thaw cycles. Ba[CH(SiMe₃)₂]₂•(THF)₃^[55] and BnND₂^[56] was prepared following the literature procedure.

NMR spectra were recorded on Bruker AM-400 and AM-500 spectrometers. All chemical shifts were determined using residual signals of the deuterated solvents and were calibrated vs. SiMe₄ and are given in ppm. Assignment of the signals was carried out using 1D (¹H, ¹³C {¹H}) and 2D (COSY, HMBC, HMQC) NMR experiments. HRMS data were recorded on a Bruker MicroTOF-Q II mass spectrometer with an APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) source in positive mode and direct introduction (ASAP – Atmospheric Solids Analysis Probe) at 370 °C. Combustion analyses on silazanes were performed by Stephen Boyer on a Carlo-Erba analyser at the London Metropolitan University.

Standard procedure for preparative-scale catalysed CDC reactions. In a typical procedure for the synthesis of silazanes on a large (Schlenk flask) scale, the amine and the hydrosilane were dissolved in C₆H₆ (2.0 mL). The barium precatalyst was dissolved in C₆H₆ (0.5 mL) and this solution was added *via* cannula to the solution of reagents. The resulting reaction mixture was stirred at the desired temperature (25 or 60 °C) for 12 h or after complete release of H₂. The volatiles were removed under vacuum and the product was purified by washing with pentane (2×5 mL). The desired silazane was isolated as a white powder or a colorless oil.

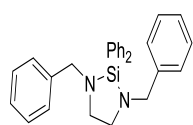


Ph₂Si(NHBn)₂ (S-37). Following the standard preparative procedure, the CDC of Ph₂SiH₂ (395 μL, 2.00 mmol) and BnNH₂ (440 μL, 4.00 mmol) catalysed by Ba[N(SiMe₃)₂]₂•(THF)₂ (3.0 mg, 5.0 μmol) at 25 °C for 12 h yielded **S-37** as a white powder (1,1 g, 96%). The spectroscopic and analytical data for **S-37** matched the data described in the literature.^[57]

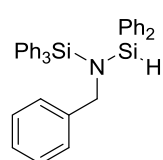


Cyclo-(Ph₂Si–NBn)₂ (S-38) Following the standard preparative procedure, the CDC of Ph₂SiH₂ (198 μL, 1.00 mmol) and **S-37** (575 mg, 1.00 mmol) catalysed by Ba[N(SiMe₃)₂]₂•(THF)₂ (3.0 mg, 5.0 μmol) at 25 °C for 12 h yielded **S-38** as a white powder (575 g, 99%). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.73 (m, 8H, *o*-SiC₆H₅), 7.23 (m, 12H, *m*- and *p*-SiC₆H₅), 7.06 (m, 4H, *o*-C₆H₅CH₂), 6.93 (m, 6H, *m*- and *p*-C₆H₅CH₂), 4.09 (s, 4H, C₆H₅CH₂) ppm. ¹³C {¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): δ = 142.65 (*i*-C₆H₅CH₂), 135.68 (*i*-SiC₆H₅), 135.51 (*o*-SiC₆H₅), 129.99 (*p*-SiC₆H₅), 128.48 (*m*-SiC₆H₅), 128.03 (*o*-C₆H₅CH₂), 127.78 (*p*-C₆H₅CH₂), 126.39 (*m*-C₆H₅CH₂), 46.92 (C₆H₅CH₂) ppm. ²⁹Si {¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ = –11.50 (Si(C₆H₅)₂) ppm. APCI-ASAP HRMS

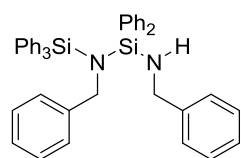
(+): M^+ , m/z calcd 574.2255, found 574.2252 (0 ppm). Anal. Calcd. for $C_{39}H_{34}N_2Si_2$ ($574.87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 79.39, H 5.96, N 4.87. Found C 77.88, H 5.71, N 4.62.



cyclo-[Ph₂SiN(Bn)CH₂CH₂NBn] (S-39). Following the standard preparative procedure, the CDC of Ph₂SiH₂ (360 μL , 2.00 mmol) and BnHNC₂H₄NHBn (470 μL , 2.00 mmol), catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂] \cdot (THF)₃ (3.4 mg, 5.0 μmol) at 60 °C for 2 h, yielded **S-39** as a white powder (825 mg, 98%). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.80 (m, 4H, *o*-Si(C₆H₅)₂), 7.29 (m, 6H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₂), 7.18 (m, 4H, *m*-CH₂C₆H₅), 7.13 (m, 4H, *o*-CH₂C₆H₅), 7.05 (m, 2H, *p*-CH₂C₆H₅), 3.91 (s, 4H, CH₂C₆H₅), 2.97 (br, 4H, NCH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): δ = 141.0 (*i*-SiC₆H₅), 137.3 (*i*-C₆H₅CH₂), 135.1 (*o*-SiC₆H₅), 134.9 (*p*-SiC₆H₅), 130.4 (*m*-SiC₆H₅), 130.0 (*m*-C₆H₅CH₂), 128.6 (*p*-C₆H₅CH₂), 127.1 (*o*-C₆H₅CH₂), 54.0 (C₆H₅CH₂), 48.8 (NCH₂CH₂N) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ = -39.12 ppm. APCI-ASAP HRMS (+): [M+H]⁺, m/z calcd 421.2100, found 421.2101 (0 ppm). Anal. Calcd. for C₂₈H₂₈N₂Si ($420.63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 79.95, H 6.71, N 6.66. Found C 73.98, H 6.47, N 6.87.

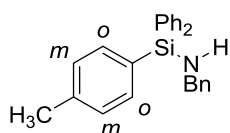


Ph₃SiN(Bn)SiHPh₂ (S-41). Following the standard preparative procedure, the CDC of **S-3** (720 mg, 2.00 mmol) and Ph₂SiH₂ (395 μL , 2.00 mmol) catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂] \cdot (THF)₂ (3.4 mg, 5.0 μmol) at 25 °C for 12 h yielded **S-41** as a white powder (1.01 g, 99%). Single crystals suitable for X-ray diffraction crystallography were obtained from a concentrated pentane solution kept overnight at room temperature. ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.82 (m, 6H, *o*-Si(C₆H₅)₃), 7.51 (m, 4H, *o*-SiH(C₆H₅)₂), 7.11 (m, 15H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₃ (9H) + *m*- and *p*-SiH(C₆H₅)₂ (6H)), 6.91 (m, 3H, *m*- and *p*-CH₂C₆H₅), 6.88 (m, 2H, *o*-CH₂C₆H₅), 5.70 (s, 1H, SiH), 4.53 (s, 2H, CH₂C₆H₅) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): δ = 142.1 (*i*-C₆H₅CH₂), 137.0 (*i*-Si(C₆H₅)₃), 136.2 (*i*-SiH(C₆H₅)₂), 135.7 (*o*-Si(C₆H₅)₃), 135.5 (*o*-SiH(C₆H₅)₂), 129.9 (*p*-Si(C₆H₅)₃), 128.7 (*p*-SiH(C₆H₅)₂), 128.2 (*m*-Si(C₆H₅)₃), 128.0 (*m*-SiH(C₆H₅)₂), 126.8 (*o*-C₆H₅CH₂), 127.4 (*p*-C₆H₅CH₂), 126.2 (*m*-C₆H₅CH₂), 50.3 (C₆H₅CH₂) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ = -9.87 (HSi(C₆H₅)₂, 1Si), -13.18 (Si(C₆H₅)₃, 1Si) ppm. APCI-ASAP HRMS (+): M^+ , m/z calcd 548.2230, found 548.2230 (0 ppm). Anal. Calcd. for C₃₇H₃₃NSi₂ ($547.85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 81.12, H 6.07, N 2.56. Found C 80.88, H 5.98, N 2.68.

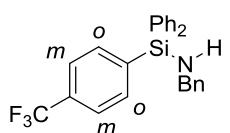


Ph₃SiN(Bn)SiPh₂NHBn (S-42). Following the standard preparative procedure, the CDC of **S-41** (300 mg, 0.55 mmol) and BnNH₂ (60 μL , 0.55 mmol) catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂] \cdot (THF)₃ (3.4 mg, 5.0 μmol) at 60 °C for 12 h yielded **S-42** as a white powder (340 mg, 99%). X-ray quality crystals were grown from a concentrated pentane solution kept overnight at room temperature. ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.85 (m, 6H, *o*-Si(C₆H₅)₃), 7.74 (m, 4H, *o*-Si(C₆H₅)₂), 7.17 (m, 6H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₂), 7.13 (m, 9H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₃), 7.04 (m, 3H, *m*- and *p*-CH₂C₆H₅), 6.99 (m, 2H, *o*-CH₂C₆H₅), 6.86 (m, 3H, *m*- and *p*-CH₂C₆H₅), 6.80 (m, 2H, *o*-CH₂C₆H₅), 4.61 (s, 2H, CH₂C₆H₅), 3.74 (d, J = 7.6 Hz, 2H, CH₂C₆H₅), 1.20 (t, J = 7.6 Hz, 1H, NHCH₂C₆H₅) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K):

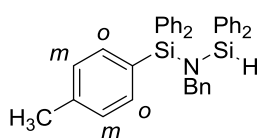
$\delta = 143.2$ (*i*-C₆H₅CH₂), 142.1 (*i*-C₆H₅CH₂), 136.7 (*i*-Si(C₆H₅)₃), 136.3 (*i*-Si(C₆H₅)₂), 136.2 (*o*-Si(C₆H₅)₃), 136.06 (*o*-Si(C₆H₅)₂), 129.4 (*p*-Si(C₆H₅)₃), 129.3 (*p*-Si(C₆H₅)₂), 128.0 (*m*-Si(C₆H₅)₃), 127.9 (*m*-Si(C₆H₅)₂), 127.6 (*o*-C₆H₅CH₂), 127.5 (*o*-C₆H₅CH₂), 127.4 (*p*-C₆H₅CH₂), 126.7 (*p*-C₆H₅CH₂), 126.2 (*m*-C₆H₅CH₂), 126.0 (*m*-C₆H₅CH₂), 50.25 (C₆H₅CH₂), 46.6 (C₆H₅CH₂) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): $\delta = -11.19$ (Si(C₆H₅)₂, 1Si), -15.97 (Si(C₆H₅)₃, 1Si) ppm. APCI-ASAP HRMS (+): M⁺, *m/z* calcd 653.2803, found 653.2800 (0 ppm). Anal. Calcd. for C₄₄H₄₀N₂Si₂ (652.99 g·mol⁻¹): C 80.93, H 6.17, N 4.29. Found C 76.59, H 5.83, N 4.17.



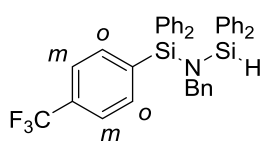
(*p*-CH₃-C₆H₄)Ph₂SiNHBn (S-43). Following the standard preparative procedure, the CDC of (*p*-CH₃-C₆H₄)SiPh₂H (575 mg, 2.0 mmol) and BnNH₂ (218 μ L, 2.0 mmol), catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂]₂•(THF)₃ (13 mg, 20.0 μ mol) at 60 °C for 12 h, yielded **S-43** as a white powder (535 mg, 71%). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): $\delta = 7.73$ (m, 4H, *o*-Si(C₆H₅)₂), 7.64 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, *o*-Si(C₆H₄)), 7.22 (m, 6H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₂), 7.18 (m, 2H, *o*-CH₂C₆H₅), 7.16 (m, 2H, *m*-Si(C₆H₄)), 7.07 (m, 3H, *m*- and *p*-CH₂C₆H₅), 4.04 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, CH₂C₆H₅), 2.12 (s, 3H, CH₃), 1.32 (br, 1H, NH) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): $\delta = 139.7$ (*i*-C₆H₅CH₂), 136.2 (*i*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 136.0 (*i*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 139.9 (*o*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 129.0 (*o*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 128.6 (*o*-C₆H₅CH₂), 128.2 (*p*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 127.5 (*p*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 127.2 (*p*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 126.8 (*p*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 126.3 (*p*-C₆H₅CH₂), 126.0 (*m*-C₆H₅CH₂), 47.0 (C₆H₅CH₂), 21.5 (CH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): $\delta = -15.46$ ppm. ESI HRMS (+): [M+H]⁺, *m/z* calcd 380.1829, found 380.1830 (0 ppm). Anal. Calcd. for C₂₆H₂₅NSi (379.58 g·mol⁻¹): C 82.27, H 6.64, N 3.69. Found C 82.03, H 6.59, N 3.65.



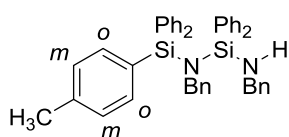
(*p*-CF₃-C₆H₄)Ph₂SiNHBn (S-44). Following the standard preparative procedure, the CDC of (*p*-CF₃-C₆H₄)SiPh₂H (800 mg, 2.44 mmol) and BnNH₂ (266 μ L, 2.44 mmol), catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂]₂•(THF)₃ (3.4 mg, 5.0 μ mol) at 60 °C for 2 h, yielded **S-44** as a white powder (950 mg, 89%). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): $\delta = 7.60$ (m, 4H, *o*-Si(C₆H₅)₃), 7.53 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, *o*-Si(C₆H₄)), 7.38 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, *m*-Si(C₆H₄)), 7.21 (m, 6H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₃), 7.17 (m, 2H, *o*-CH₂C₆H₅), 7.15 (m, 2H, *m*-CH₂C₆H₅), 7.09 (m, 1H, *p*-CH₂C₆H₅), 3.92 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H, CH₂C₆H₅), 1.25 (br, 1H, NH) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): $\delta = 136.2$ (*i*-C₆H₅CH₂), 135.9 (*i*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄) and *i*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 130.3 (br, *o*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄) and *o*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 128.7 (*o*-C₆H₅CH₂), 128.3 (*p*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 124.6 (q, ³J_{CF} = 11 Hz *p*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 121.9 (q, ¹J_{CF} = 283 Hz, CF₃), 46.9 (C₆H₅CH₂) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): $\delta = -16.13$ ppm. ¹⁹F{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 376.5 MHz, 298 K): $\delta = -62.63$ (CF₃) ppm. ESI HRMS: [M+H]⁺, *m/z* calcd 434.1546, found 434.1545 (0 ppm). Anal. Calc. for C₂₆H₂₂F₃NSi (433.55 g·mol⁻¹): C 72.03, H 5.11, N 3.23. Found C 71.95, H 5.25, N 3.15.



(*p*-CH₃-C₆H₄)Ph₂SiN(Bn)SiPh₂H (S-45). Following the standard preparative procedure, the CDC of **S-43** (759 mg, 2.0 mmol) and SiPh₂H₂ (395 μL, 2.0 mmol), catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂]₂•(THF)₃ (13 mg, 20.0 μmol) at 60 °C for 12 h, yielded **S-45** as a white powder (590 mg, 53%). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.85 (m, 4H, *o*-NSi(C₆H₅)₂), 7.75 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, *o*-Si(C₆H₄)), 7.62 (m, 2H, *o*-CH₂C₆H₅), 7.53 (m, 4H, *o*-HSi(C₆H₅)₂), 7.20 (m, 4H, *m*-NSi(C₆H₅)₂), 7.13 (m, 4H, *m*-HSi(C₆H₅)₂), 7.11 (m, 2H, *m*-Si(C₆H₄)), 7.01 (m, 4H, *p*-NSi(C₆H₅)₂ (2H) + *p*-HSi(C₆H₅)₂ (2H)), 6.91 (m, 3H, *m*- and *p*-CH₂C₆H₅), 5.73 (s, 1H, SiH), 4.55 (s, 2H, CH₂C₆H₅), 2.08 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): δ = 142.2 (*i*-C₆H₅CH₂), 139.7 (*i*-HSi(C₆H₅)₂), 137.1 (*i*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 137.0 (*i*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 136.2 (*o*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 136.0 (*o*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 135.6 (*o*-SiH(C₆H₅)₂), 129.9 (*p*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 129.7 (*p*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 128.9 (*p*-SiH(C₆H₅)₂), 128.7 (br, *m*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄) and *m*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 128.4 (*o*-C₆H₅CH₂), 128.2 (*m*-SiH(C₆H₅)₂), 126.8 (*m*- and *p*-C₆H₅CH₂), 50.3 (C₆H₅CH₂), 21.4 (CH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ = -9.88 (HSi(C₆H₅)₂, 1Si), -21.83 (Si(C₆H₅)₂(C₆H₄CF₃), 1Si) ppm. ESI HRMS (+): [M+Na]⁺, *m/z* calcd 584.2200, found 584.2201 (0 ppm). Anal. Calcd. for C₃₈H₃₅NSi₂ (561.88 g·mol⁻¹): C 81.23, H 6.28, N 2.49. Found C 76.89, H 6.15, N 2.03.

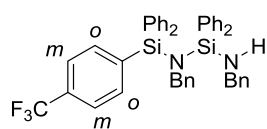


(*p*-CF₃-C₆H₄)Ph₂SiN(Bn)SiHPh₂ (S-46). Following the standard preparative procedure, the CDC of **S-44** (900 mg, 2.07 mmol) and Ph₂SiH₂ (410 μL, 2.07 mmol), catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂]₂•(THF)₃ (3.4 mg, 5.0 μmol) at 60 °C for 12 h, yielded **S-46** as a white powder (992 mg, 80%). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.71 (m, 4H, *o*-SiC₆H₅), 7.64 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, *o*-C₆H₄), 7.47 (m, 4H, *o*-SiC₆H₅), 7.27 (m, 2H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, *m*-C₆H₄), 7.11 (m, 6H, *m*- and *p*-SiC₆H₅), 7.02 (m, 6H, *m*- and *p*-SiC₆H₅), 6.88 (m, 3H, *m*- and *p*-CH₂C₆H₅), 6.79 (m, 2H, *o*-CH₂C₆H₅), 5.63 (s, 1H, SiH), 4.44 (s, 2H, CH₂C₆H₅) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): δ = 142.1 (*i*-C₆H₅CH₂), 137.0 (br, *i*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄) and *i*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 136.2 (*i*-SiH(C₆H₅)₂), 135.8 (br, *o*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄) and *o*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 135.5 (*o*-SiH(C₆H₅)₂), 129.9 (*p*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 128.7 (*p*-SiH(C₆H₅)₂), 128.2 (br, *m*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄) and *m*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 128.0 (*m*-SiH(C₆H₅)₂), 127.9 (*m*- and *p*-C₆H₅CH₂), 126.8 (q, ³J_{CF} = 11 Hz *p*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 120.4 (q, ¹J_{CF} = 283 Hz, CF₃), 50.3 (C₆H₅CH₂) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ = -9.90 (HSi(C₆H₅)₂, 1Si), -21.83 (Si(C₆H₅)₂(C₆H₄CF₃), 1Si) ppm. ¹⁹F{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 376.47 MHz, 298 K): δ = -62.69 ppm. ESI HRMS: [M+Na]⁺, *m/z* calcd 638.1923, found 638.1921 (0 ppm). Anal. Calcd. for C₃₈H₃₂F₃NSi₂ (615.85 g·mol⁻¹): C 74.11, H 5.24, N 2.27. Found C 70.85, H 5.17, N 2.80.



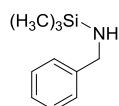
(*p*-CH₃-C₆H₄)Ph₂SiN(Bn)Si(Ph)₂NHBn (S-47). Following the standard preparative procedure, the CDC of **S-45** (1.01 g, 1.54 mmol) and BnNH₂ (168 μL, 1.54 mmol), catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂]₂•(THF)₃ (10 mg, 15.0 μmol) at 60 °C for 12 h, yielded **S-47** as a white powder (975 mg, 95%). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.86 (m, 4H, *o*-SiNSi(C₆H₅)₂), 7.75 (m, 4H, *o*-HNSi(C₆H₅)₂), 7.21 (m, 2H, *o*-Si(C₆H₄)), 7.18 (m, 6H, *m*- and *p*-SiNSi(C₆H₅)₂), 7.17 (m, 2H, *o*-

HNCH₂C₆H₅), 7.12 (m, 2H, *o*-SiNCH₂C₆H₅), 7.03 (m, 6H, *m*- and *p*-HSi(C₆H₅)₂), 6.90 (m, 2H, *m*-Si(C₆H₄)), 6.87 (m, 4H, *m*-HNCH₂C₆H₅ (2H) and *m*-SiNCH₂C₆H₅ (2H)), 6.80 (m, 2H, *p*-HNCH₂C₆H₅ (1H) and *p*-SiNCH₂C₆H₅ (1H)), 4.63 (s, 2H, SiNCH₂C₆H₅), 3.75 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, HNCH₂C₆H₅), 2.12 (s, 3H, CH₃), 1.21 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, HNCH₂C₆H₅) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): δ = 143.5 (*i*-C₆H₅CH₂NH), 142.4 (*i*-C₆H₅CH₂NSi), 137.8 (*i*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 137.0 (*i*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 136.6 (*i*-Si(C₆H₅)₂), 136.5 (*o*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 136.4 (*o*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 129.8 (*o*-Si(C₆H₅)₂), 129.7 (*p*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 129.3 (*p*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 128.6 (*p*-Si(C₆H₅)₂), 128.4 (*m*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 128.3 (*m*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 127.9 (*m*-Si(C₆H₅)₂), 127.8 (*o*-C₆H₅CH₂NH), 127.4 (*o*-C₆H₅CH₂NSi), 127.1 (*p*-C₆H₅CH₂NH), 127.5 (*p*-C₆H₅CH₂NSi), 126.4 (*m*-C₆H₅CH₂NH), 125.7 (*m*-C₆H₅CH₂NSi), 50.6 (C₆H₅CH₂NH), 47.0 (C₆H₅CH₂NSi), 21.5 (CH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ = -11.10 (Si(C₆H₅)₂, 1Si), -15.88 (Si(C₆H₅)₃, 1Si) ppm. ESI HRMS (+): [M+H]⁺, *m/z* calcd 667.2959, found 667.2964 (1 ppm). Anal. Calcd. for C₄₅H₄₂N₂Si₂ (667.02 g·mol⁻¹): C 81.03, H 6.35, N 4.20. Found C 77.66, H 5.83, N 4.04.

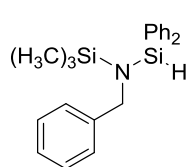


(*p*-CF₃-C₆H₄)SiPh₂N(CH₂C₆H₅)SiPh₂N(CH₂C₆H₅)H (**S-48**). Following the standard preparative procedure, the CDC of **S-46** (372 mg, 0.60 mmol) and BnNH₂ (65.6 μL, 0.60 mmol), catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂]₂·(THF)₃ (3.4 mg, 0.005 mmol) at 60 °C for 12 h, yielded **S-48** as a white powder (410 mg, 95%).

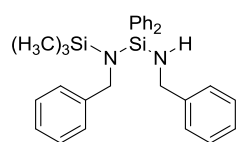
¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.85 (m, 6H, *o*-Si(C₆H₅)₂ (4H) + *o*-(C₆H₄) (2H)), 7.74 (m, 4H, *o*-Si(C₆H₅)₂), 7.17 (m, 4H, *o*-CH₂C₆H₅), 7.13 (m, 6H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₂), 7.11 (m, 6H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₂), 7.04 (m, 2H, *m*-Si(C₆H₄)), 6.86 (m, 4H, *m*-CH₂C₆H₅), 6.80 (m, 2H, *p*-CH₂C₆H₅), 4.61 (s, 2H, SiNCH₂C₆H₅), 3.74 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, HNCH₂C₆H₅), 1.20 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, NH) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): δ = 143.3 (*i*-C₆H₅CH₂NSi), 142.2 (*i*-C₆H₅CH₂NH), 137.2 (*i*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 136.9 (*i*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 136.3 (*i*-SiN(C₆H₅)₂), 136.2 (*o*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 135.8 (*o*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 135.9 (*o*-C₆H₅CH₂NSi), 135.2 (*o*-SiN(C₆H₅)₂), 130.0 (*p*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 129.9 (*p*-SiN(C₆H₅)₂), 128.6 (*m*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 128.6 (*m*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 128.2 (*m*-SiN(C₆H₅)₂), 127.4 (*o*-C₆H₅CH₂NH), 127.3 (*p*-C₆H₅CH₂NSi), 127.1 (*p*-C₆H₅CH₂NH), 126.7 (*m*-C₆H₅CH₂NSi), 126.6 (*m*-C₆H₅CH₂NH), 124.2 (q, ³J_{CF} = 11 Hz *p*-Si(C₆H₅)₂(C₆H₄)), 121.4 (q, ¹J_{CF} = 283 Hz, CF₃), 50.6 (C₆H₅CH₂NSi), 47.0 (C₆H₅CH₂NH) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ = -11.80 (Si(C₆H₅)₂, 1Si), -16.59 (Si(C₆H₅)₃, 1Si) ppm. ¹⁹F{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 376.47 MHz, 298 K): δ = -62.65 ppm. ESI HRMS: [M+H]⁺, *m/z* calcd 721.2682, found 721.2672 (1 ppm). Anal. Calcd. for C₄₅H₃₉F₃N₂Si₂ (720.99 g·mol⁻¹): C 74.97, H 5.45, N 3.89. Found C 72.82, H 5.41, N 3.05.



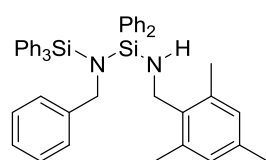
Me₃SiNHBN (S-49). To a solution of benzylamine (2.0 mL, 18.3 mmol) in THF (20 mL) cooled to -80 °C, *n*BuLi (6.5 mL of a 2.5 M solution in hexanes, 16.25 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. It was then cooled down to 0 °C, and Me₃SiCl (2.1 mL, 16.4 mmol) was added dropwise. After 1 h, volatiles were removed under vacuum. The resulting oily material was extracted with pentane (3×10 mL). Evaporation of the solvent, drying *in vacuo* and distillation of the resulting material afforded analytically pure **S-49** as a red oil (2.88 g, 97%). Its spectroscopic data matched the data described in the literature.^[44]



Me₃SiN(Bn)SiHPh₂ (S-50). Following the standard preparative procedure, the CDC of **S-49** (1.10 mL, 5.0 mmol) and Ph₂SiH₂ (987 μL, 5.0 mmol), catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂]₂•(THF)₃ (3.4 mg, 5.0 μmol) at 60 °C for 12 h, yielded **S-50** as a red oil (1.80 g, 99%). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.64 (m, 4H, *o*-Si(C₆H₅)₂), 7.16 (m, 6H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₂), 7.12 (m, 2H, *m*-CH₂C₆H₅), 7.07 (m, 2H, *o*-CH₂C₆H₅), 6.99 (m, 1H, *p*-CH₂C₆H₅), 5.73 (s, 1H, SiH), 4.20 (s, 2H, CH₂C₆H₅), 0.13 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): δ = 136.0 (*i*-Si(C₆H₅)₂), 135.9 (*i*-NCH₂C₆H₅), 130.3 (*o*-Si(C₆H₅)₂), 130.1 (*o*-NCH₂C₆H₅), 128.3 (*m*-Si(C₆H₅)₂), 128.2 (*m*-NCH₂C₆H₅), 127.6 (*p*-Si(C₆H₅)₂), 126.7 (*p*-NCH₂C₆H₅), 49.7 (NCH₂C₆H₅), 1.8 (SiCH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ = 9.41 (Si(CH₃)₃, 1Si), -15.36 (HSi(C₆H₅)₂, 1Si) ppm. ESI HRMS (+): [M+H]⁺, *m/z* calcd 362.1760, found 362.1757 (1 ppm). Anal. Calcd. for C₂₂H₂₇NSi₂ (361.64 g·mol⁻¹): C 73.03, H 7.53, N 3.87. Found C 71.37, H 7.07, N 3.51.

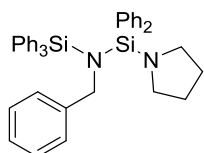


Me₃SiN(Bn)SiPh₂NHBn (S-51). Following the standard preparative procedure, the CDC of **S-50** (1.80 g, 5.0 mmol) and BnNH₂ (547 μL, 5.0 mmol), catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂]₂•(THF)₃ (3.4 mg, 5.0 μmol) at 60 °C for 12 h, yielded **S-51** as a red oil (1.85 g, 80%). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.88 (m, 4H, *o*-Si(C₆H₅)₂), 7.78 (m, 2H, *o*-C₆H₅CH₂NSiMe₃), 7.21 (m, 9H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₂ (6H) + *m*- and *p*-C₆H₅CH₂NSiMe₃ (3H)), 7.06 (m, 2H, *o*-C₆H₅CH₂NH), 6.91 (m, 2H, *m*-C₆H₅CH₂NH), 6.82 (m, 1H, *p*-C₆H₅CH₂NH), 4.64 (s, 2H, CH₂NSiMe₃), 3.77 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, CH₂NH), 1.23 (br, 1H, NH), 0.31 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): δ = 144.0 (*i*-HNCH₂C₆H₅), 137.2 (*i*-Si(C₆H₅)₂), 136.0 (*i*-SiNCH₂C₆H₅), 135.2 (*o*-HNCH₂C₆H₅), 130.0 (*o*-Si(C₆H₅)₂), 128.6 (*o*-SiNCH₂C₆H₅), 128.5 (*p*-HNCH₂C₆H₅), 128.2 (*p*-Si(C₆H₅)₂), 127.3 (*p*-HNCH₂C₆H₅), 127.2 (*m*-HNCH₂C₆H₅), 126.8 (*m*-Si(C₆H₅)₂), 126.6 (*m*-SiNCH₂C₆H₅), 49.31 (SiNCH₂C₆H₅), 47.0 (SiNCH₂C₆H₅), 2.4 (SiCH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ = 7.81 (Si(CH₃)₃, 1Si), -18.45 (Si(C₆H₅)₂, 1Si) ppm. ESI HRMS (+): [M]⁺, *m/z* calcd 467.2333, found 467.2337 (1 ppm). Anal. Calcd. for C₂₉H₃₄N₂Si₂ (466.78 g·mol⁻¹): C 74.62, H 7.34, N 6.00. Found C 72.65, H 6.54, N 6.52.

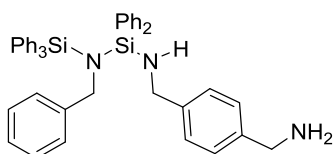


Ph₃SiN(Bn)SiPh₂NHMe (S-52). Following the standard preparative procedure, the CDC of **S-41** (250 mg, 0.46 mmol) and 2,4,6-trimethylbenzylamine (68 μL, 0.46 mmol), catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂]₂•(THF)₃ (3.4 mg, 5.0 μmol) at 60 °C for 12 h yielded **S-52** as a white powder (315 mg, 99%). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.82 (m, 6H, *o*-Si(C₆H₅)₃), 7.76 (m, 4H, *o*-Si(C₆H₅)₂), 7.22 (m, 9H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₃), 7.10 (m, 6H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₃), 6.84 (m, 3H, *m*- and *p*-CH₂C₆H₅), 6.80 (m, 2H, *o*-CH₂C₆H₅), 6.62 (s, 2H, 2,4,6-(CH₃)₃-C₆H₂), 4.60 (s, 2H, CH₂C₆H₅), 3.79 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 2H, CH₂C₆H₅), 2.07 (s, 3H, *p*-CH₃-C₆H₂), 1.87 (s, 6H, *o*-(CH₃)₂-C₆H₂), 0.91 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H, NH) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): δ = 142.5 (*i*-C₆H₅CH₂), δ 142.1 (*i*-2,4,6-(CH₃)₃-C₆H₂), 137.0 (*i*-Si(C₆H₅)₃), 136.7 (*i*-Si(C₆H₅)₂), 136.5 (*o*-Si(C₆H₅)₃), 136.3 (*o*-Si(C₆H₅)₂), 135.8 (*p*-Si(C₆H₅)₃), 129.8 (*p*-Si(C₆H₅)₂), 129.7 (*m*-Si(C₆H₅)₃), 129.3 (*m*-Si(C₆H₅)₂), 128.1 (*o*-C₆H₅CH₂), 127.9 (*o*-2,4,6-(CH₃)₃-C₆H₂), 127.4 (*p*-C₆H₅CH₂), 126.7 (*p*-2,4,6-

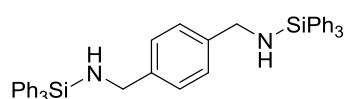
(CH₃)₃-C₆H₂), 126.3 (*m*-C₆H₅CH₂), 126.2 (*m*-2,4,6-(CH₃)₃-C₆H₂), 50.7 (C₆H₅CH₂), 40.7 (CH₂-2,4,6-(CH₃)₃-C₆H₂), 21.0 (*p*-2,4,6-(CH₃)₃-C₆H₂), 19.4 (*o*-2,4,6-(CH₃)₃-C₆H₂) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ = -10.93 (*Si*(C₆H₅)₂, 1Si), -15.94 (*Si*(C₆H₅)₃, 1Si) ppm. ESI HRMS: [M+H]⁺, *m/z* calcd 695.3272, found 695.3279 (1 ppm). Anal. Calcd. for C₄₇H₄₆N₂Si₂ (695.07 g·mol⁻¹): C 81.22, H 6.67, N 4.03. Found C 76.10, H 6.22, N 4.70.



Ph₃SiN(Bn)SiPh₂N(CH₂)₄ (S-53). Following the standard preparative procedure, the CDC of **S-41** (250 mg, 0.46 mmol) and pyrrolidine (38 μL, 0.46 mmol), catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂]₂•(THF)₃ (3.4 mg, 5.0 μmol) at 60 °C for 12 h, yielded **S-53** as a white powder (conversion 42%, not isolated). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.72 (m, 6H, *o*-Si(C₆H₅)₃), 7.61 (m, 4H, *o*-Si(C₆H₅)₂), 7.22 (m, 9H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₃), 7.19 (m, 6H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₃), 7.10 (m, 3H, *m*- and *p*-CH₂C₆H₅), 6.98 (m, 2H, *o*-CH₂C₆H₅), 4.45 (s, 2H, CH₂C₆H₅), 3.05 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1.44 (m, 4H, NCH₂CH₂) ppm. Considering the moderate conversion, **S-53** could not be isolated cleanly and therefore could not be characterised by HRMS and elemental analysis.

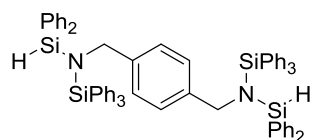


Ph₃SiN(Bn)SiPh₂NHCH₂C₆H₄CH₂NH₂ (S-54). Following the standard preparative procedure, the CDC of **S-41** (500 mg, 0.90 mmol) and 1,4-phenylenedimethanamine (122 mg, 0.90 mmol), catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂]₂•(THF)₃ (3.4 mg, 5.0 μmol) at 60 °C for 12 h, yielded **S-54** as a white powder (530 mg, 87%). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.86 (m, 6H, *o*-Si(C₆H₅)₃), 7.75 (m, 4H, *o*-Si(C₆H₅)₂), 7.36 (m, 2H, *o*-CH₂C₆H₅), 7.21 (s, 4H, CH₂C₆H₄CH₂), 7.12 (m, 15H, *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₃ (9H) + *m*- and *p*-Si(C₆H₅)₂ (6H)), 6.87 (m, 3H, *m*- and *p*-NCH₂C₆H₅), 4.63 (s, 2H, CH₂C₆H₅), 3.77 (br, 2H, NHCH₂C₆H₄), 3.60 (br, 2H, CH₂NH₂), 1.20 (br, 1H, NHCH₂C₆H₄), 0.71 (br, 2H, CH₂NH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): δ = 143.8 (*i*-C₆H₅CH₂NH₂), 143.6 (*i*-C₆H₅CH₂NH), 142.5 (*i*-C₆H₅CH₂NSi), 137.0 (*i*-Si(C₆H₅)₃), 136.5 (*i*-Si(C₆H₅)₂), 136.0 (*o*-Si(C₆H₅)₃), 135.3 (*o*-Si(C₆H₅)₂), 130.0 (*p*-Si(C₆H₅)₃), 129.7 (*p*-Si(C₆H₅)₂), 129.3 (*m*-Si(C₆H₅)₃), 128.6 (*m*-Si(C₆H₅)₂), 128.4 (*o*-C₆H₅CH₂NH₂), 128.2 (*o*-C₆H₅CH₂NH), 128.0 (*o*-C₆H₅CH₂NSi), 127.4 (*p*-C₆H₅CH₂NSi), 125.7 (*m*-C₆H₅CH₂NSi), 50.6 (C₆H₅CH₂NH₂), 47.0 (C₆H₅CH₂NH), 45.8 (C₆H₅CH₂NSi) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ = -11.19 (*Si*(C₆H₅)₂, 1Si), -16.01 (*Si*(C₆H₅)₃, 1Si) ppm. ESI HRMS (+): [M+H]⁺, *m/z* calcd 682.3068, found 682.3067 (0 ppm). Anal. Calcd. for C₄₅H₄₃N₃Si₂ (682.23 g·mol⁻¹): C 79.25, H 6.36, N 6.16. Found C 72.98, H 5.99, N 5.76.



Ph₃SiNHCH₂C₆H₄CH₂NHSiPh₃ (S-56). Following the standard preparative procedure, the CDC of Ph₃SiH (260 mg, 1.00 mmol) and *p*-1,4-phenylenedimethanamine (73 mg, 0.50 mmol), catalysed by Ba[CH(SiMe₃)₂]₂•(THF)₂ (3.4 mg, 5.0 μmol) at 25 °C for 2 h, yielded **S-56** as a white powder (320 mg, 99%). ¹H NMR (chloroform-*d*₁, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.72 (m, 12H, *o*-SiC₆H₅), 7.15 (s, 4H, NCH₂C₆H₄CH₂N), 7.21 (m, 18H, *m*- and *p*-SiC₆H₅), 4.03 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 4H, NCH₂), 1.31 (t, ³J_{HH} =

7.8 Hz, 2H, *NH*) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (chloroform- d_1 , 100.7 MHz, 298 K): $\delta = 142.15$ (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 136.17 (*i*- SiC_6H_5), 136.05 (*o*- SiC_6H_5), 129.92 (*p*- SiC_6H_5), 128.59 (*m*- SiC_6H_5), 127.44 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 46.78 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (chloroform- d_1 , 79.5 MHz, 298 K): $\delta = -15.69$ ($\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) ppm. APCI-ASAP HRMS (+): $[\text{M}+\text{H}]^+$, m/z calcd 653.2808, found 653.2800 (0 ppm). Anal. Calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2$ ($652.99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 80.93, H 6.17, N 4.29. Found C 77.15, H 6.04, N 3.95.



$\text{Ph}_2\text{HSi}(\text{Ph}_3\text{Si})\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph}_3\text{Si})\text{SiHPh}_2$ (S-57). Following the standard preparative procedure, the CDC of S-56 (652 mg, 1.00 mmol) and diphenylsilane (360 μL , 2.00 mmol), catalysed by $\text{Ba}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_3$ (3.4 mg, 5.0 μmol mmol) at 60 $^\circ\text{C}$ for 12 h,

yielded S-57 as a white powder (1.01 g, 98%). ^1H NMR (benzene- d_6 , 400.1 MHz, 298 K): $\delta = 7.79$ (m, 12H, *o*- $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7.51 (m, 8H, *o*- $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 7.18 (m, 12H, *m*- and *p*- $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 7.13 (m, 18H, *m*- and *p*- $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 6.59 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 5.68 (s, 2H, $\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 4.42 (s, 4H, NCH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 100.7 MHz, 298 K): $\delta = 140.3$ (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 136.9 (*i*- $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 136.2 (*i*- $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 135.8 (*o*- $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 135.6 (*o*- $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 129.9 (*p*- $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 128.2 (*p*- $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 128.0 (*m*- $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 127.9 (*m*- $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 126.9 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 50.2 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 79.5 MHz, 298 K): $\delta = -9.83$ ($\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), -13.20 ($\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) ppm. ESI HRMS: $[\text{M}+\text{Na}]^+$, m/z calcd 1039.3726, found 1039.3731 (0 ppm). Anal. Calcd. for $\text{C}_{68}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{Si}_4$ ($1017.58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 80.26, H 5.94, N 2.75. Found C 77.46, H 5.88, N 2.84.

3.7 Références

- [1] E. G. Rochow, *Inorg. Chem.* **1964**, *4*, 1450–1455.
- [2] E. G. Rochow, *Pure Appl. Chem.* **1966**, 247–262.
- [3] W. Fink, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 760–776.
- [4] D. Seyferth, G. H. Wiseman, C. Prud'homme, *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *66*, C–13–C–14.
- [5] D. Seyferth, G. Wiseman, *Communications Am. Ceram. Soc.* **1984**, *67*, 132–133.
- [6] F. Feng, Y. H. Mariam, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4729–4732.
- [7] K. Feng, P. Abrahams, Y. H. Mariam, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, *7*, 253–267.
- [8] N. R. Dando, A. J. Perrotta, C. Strohmman, R. M. Stewart, D. Seyferth, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1624–1630.
- [9] M. Birot, J.-P. Pilot, J. Dunoguès, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1443–1477.
- [10] D. Su, Y. Li, F. Hou, X. Yan, *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97*, 1311–1316.
- [11] Y. D. Blum, R. M. Laine, *Organometallics* **1986**, *5*, 2081–2086.
- [12] C. Biran, Y. D. Blum, R. Glaser, D. S. Tse, K. A. Youngdahl, R. M. Laine, *J. Mol. Catal.* **1988**, *48*, 183–197.
- [13] W. D. Wang, R. Eisenberg, *Organometallics* **1991**, *10*, 2222–2227.
- [14] Y. D. Blum, K. B. Schwartz, R. M. Laine, *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 1707–1718.
- [15] Y. Li, Y. Kawakami, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8768–8773.
- [16] H. Q. Liu, J. F. Harrod, *Organometallics* **1992**, *11*, 822–827.
- [17] D. Seyferth, J. M. Schwark, R. M. Stewart, *Organometallics* **1989**, *8*, 1980–1986.
- [18] E. Duguet, M. Schappacher, A. Soum, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4835–4839.
- [19] E. Duguet, M. Schappacher, A. Soum, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 9–12.
- [20] M. Bouquey, A. Soum, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1232–1238.
- [21] S. Bruzaud, A. Mingotaud, A. Soum, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1873–1884.
- [22] A. Soum, *Silicon-Containing Polymers*, **2000**.
- [23] M. Bouquey, C. Brochon, S. Bruzaud, M. Schappacher, A. Soum, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 21–27.
- [24] G. H. Wiseman, D. R. Wheeler, D. Seyferth, *Organometallics* **1986**, *5*, 146–152.
- [25] S. K. T. Pillai, W. P. Kretschmer, C. Denner, G. Motz, M. Hund, A. Fery, M. Trebbin, S. Förster, R. Kempe, *Small* **2013**, *9*, 984–989.
- [26] C. Hansch, a Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [27] R. A. Benkeser, H. R. Krysiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6353–6357.
- [28] A. Benkeser, A. Hickner, I. Hoke, R. Brown, *Inductive Eff. Alkl Groups* **1957**, 6353, 1956–1959.
- [29] I. Castillo, T. D. Tilley, *Organometallics* **2001**, *20*, 5598–5605.
- [30] K. Itami, K. Terakawa, J. ichi Yoshida, O. Kajimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6058–6059.
- [31] Y. Zafrani, E. Gershonov, I. Columbus, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7014–7017.
- [32] S. J. Mitton, R. McDonald, L. Turculet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8568–8571.
- [33] M. Onoe, K. Baba, Y. Kim, Y. Kita, M. Tobisu, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19477–19488.
- [34] H. Kameo, S. Ishii, H. Nakazawa, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 4663–4669.
- [35] Y. Kanno, T. Komuro, H. Tobita, *Organometallics* **2015**, *34*, 3699–3705.
- [36] K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 323–331.
- [37] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, T. D. Tilley, *Organometallics* **2009**, *28*, 3767–3775.
- [38] R. Beck, S. A. Johnson, *Organometallics* **2012**, *31*, 3599–3609.
- [39] R. Fessenden, J. S. Fessenden, *Chem. Rev.* **1960**, 361–388.
- [40] Z. Rappoport, Y. Apeloig, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds Volume 2*, Wiley: Chichester, **1989**.
- [41] D. E. Hendriksen, A. A. Oswald, G. B. Ansell, S. Leta, R. V Kastrup, *Organometallics* **1989**, *8*, 1153–1157.
- [42] S. K. Thomson, G. B. Young, *Organometallics* **1989**, *8*, 2068–2070.
- [43] V. P. Hofmann, H. Heiss, P. Neiteler, G. Müller, J. Lachmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *102*, 935–938.
- [44] P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462–10463.
- [45] W. Lin, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Organometallics* **1994**, 2309–2319.
- [46] R. Hua, M. Akita, Y. Moro-oka, *Chem. Commun.* **1996**, 541–542.
- [47] C. Mu, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 1190–1196.
- [48] A. F. Heyduk, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6366–6367.
- [49] C. M. Ong, T. J. Burchell, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2004**, *23*, 1493–1495.
- [50] B. C. Fullmer, H. Fan, M. Pink, J. C. Huffman, N. P. Tsvetkov, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2571–2582.
- [51] D. Zhu, D. J. Kozera, K. D. Enns, P. H. M. Budzelaar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12211–12214.

- [52] S. Tannenbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 1027–1027.
- [53] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 1537, 246–252.
- [54] Stephan Pawlenko, *Organosilicon Chemistry*, Ed. Walter De Gruyter; Berlin - New York, **1986**.
- [55] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, P. A. Procopiu, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11292–11295.
- [56] L. Cristian, S. Nica, O. D. Pavel, C. Mihailciuc, V. Almasan, S. M. Coman, C. Hardacre, V. I. Parvulescu, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 2646.
- [57] M. S. Hill, D. J. Liptrot, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, T. P. Robinson, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 4212–4222.

Chapitre 4

**Synthèse de
polycarbosilazanes par
couplage déshydrogénant N–
H/H–Si catalysé au baryum**

4 Synthèse de polycarbosilazanes par couplage déshydrogénant N–H/H–Si catalysé au baryum

4.1 Introduction

Les polysilazanes $[\text{Si}-\text{N}]_n$ et polycarbosilazanes $[\text{Si}-\text{R}-\text{N}]_n$ ($\text{R} = \text{alkyle ou aryle}$) forment des matériaux céramiques de types Si_3N_4 ou $\text{Si}/\text{C}/\text{N}$ après pyrolyse à plus de 1000 °C (**Figure 4.1**).^[1–6] Ces céramiques sont très appréciées pour leur haute stabilité thermique ($> 1000\text{ °C}$) et leur résistance à la corrosion, comme évoqué dans les chapitres précédents (cf pages 26-27).^[6–11]

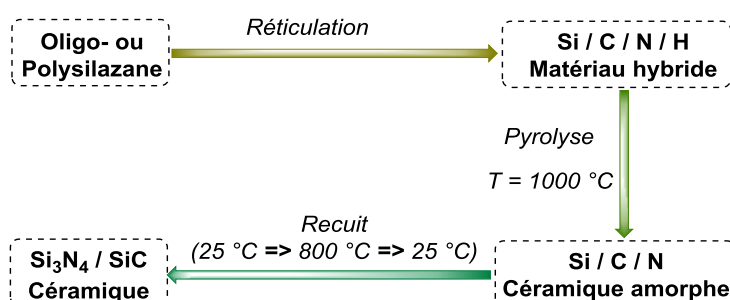


Figure 4-1– Formation des céramiques $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiC}$ par traitement thermique d'oligo- et polycarbosilazanes.^[6]

La synthèse des polysilazanes et polycarbosilazanes est traditionnellement effectuée par des réactions d'aminolyse ou d'ammonolyse de chlorosilanes (**Schéma 4.2**).^[2,12–16] Ces réactions produisent cependant de nombreux sous-produits, comme du chlorure d'hydrogène (HCl) ou du chlorure d'ammonium (NH_4Cl), ce qui constitue une limite importante à ces voies de synthèse. De plus, elles ne permettent qu'un contrôle très modeste de la microstructure finale du polymère. Bien que le premier exemple d'une telle polymérisation remonte à 1964 par les travaux de Krüger et Rochow,^[12,17] peu de polymères ont été produits par cette méthode. Elle ne favorise que la formation d'oligomères cycliques de basse masse à partir d'amines primaires (RNH_2) ou d'ammoniaque (NH_3).^[13,18] Des oligomères linéaires de plus haute masse ont été synthétisés en utilisant des diamines comme l'éthylènediamine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).^[14,15] Elles permettent notamment d'éviter les cyclisations internes grâce au pont alkyle. Un copolymère de haute masse ($M_w \approx 50,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a même été obtenu lorsque cette diamine est mise en présence d'un mélange de vinylméthylchlorosilane et de méthylchlorosilane.^[16]

La polymérisation anionique par ouverture de cycle de cyclosilazanes initiée par RLi ($\text{R} = \text{Me, Bn}$) ou de Na/Naphtalène , est une autre voie de synthèse des polysilazanes (**Schéma 4.1**).^[19–27] Cette méthode a déjà été mentionnée dans le chapitre 3. Bien que l'on puisse s'affranchir des problèmes liés à la production de sous-produits de réaction par cette méthode, l'efficacité en reste limitée à un nombre restreint de monomères d'accès pas nécessairement trivial. Seuls les cyclodisilazanes de type $[-\text{NMeSiR}_2-]_2$ semblent favoriser la formation de polysilazanes. La réaction est supposée être contrôlée cinétiquement par la tension de cycle et par la gêne stérique autour de l'atome d'azote.^[20] L'accès difficile à ces monomères limite d'autant plus l'utilisation de cette méthode pour la synthèse de polysilazanes.^[28,29,24]

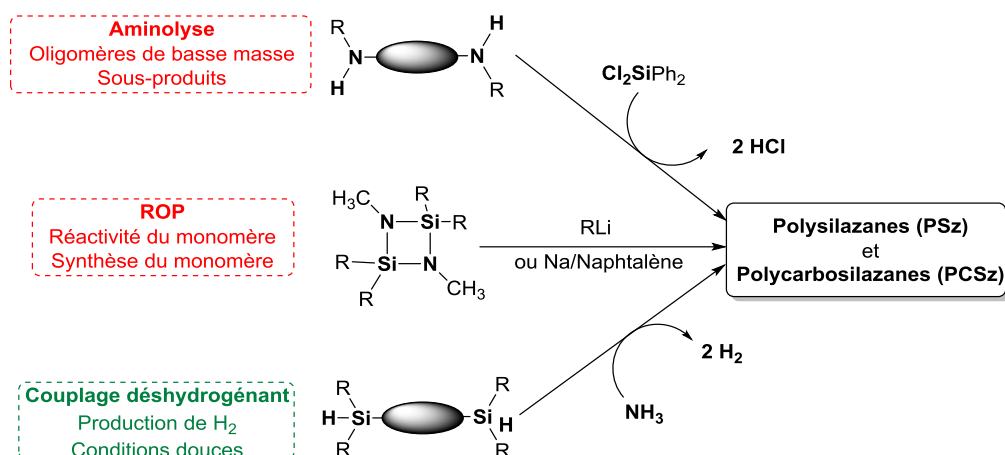


Schéma 4-1 – Présentation des voies de synthèses de polysilazanes et polycarbosilazanes.

Une extension de ce travail aux couplages déshydrogénants catalysés entre une amine primaire et un dihydrosilane n'a toutefois permis de former majoritairement que des oligomères de basse masse ($M_n \sim 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[30–32,26] Les précatalyseurs à base de palladium comme $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ou PdCl_2 se sont avérés être les plus actifs (TOF jusqu'à $264 \text{ mol}_{\text{Substrat}}\cdot\text{mol}_{\text{Pd}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Le précatalyseur de Harrod [Cp_2TiMe_2] a permis pour la première fois la formation d'oligosilazanes à partir d'un métal oxophile.^[26,27] Il n'existe que peu d'exemples décrivant la synthèse de polymères de plus haute masse *via* la catalyse de couplages déshydrogénants (Schéma 4.1). Mentionnons ainsi qu'à partir de la réaction entre $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ et l'ammoniaque catalysée par $[\text{Pd}_2(\text{dba})_2]$, Kawakami *et al.* ont formé un polycarbosilazane de plus haute masse ($M_n = 8500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[33]

Des polycarbosilazanes dendrimériques ont également été développés *via* un procédé par étapes innovant.^[34,35] L'hydrosilylation du silazane $\text{N}\{\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}=\text{CH}_2\}_3$ avec l'hydrosilane HSiMe_2Cl en présence du catalyseur de Karstedt $\text{Pt}_2[\text{O}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\}_2]_3$, suivi de l'aminolyse du chlorosilane intermédiaire avec $\text{HN}\{\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}=\text{CH}_2\}_2$ a permis de former un dendrimère de première génération (Schéma 4.2). En répétant ce procédé, on a obtenu des dendrimères de troisième génération ayant des masses molaires jusqu'à $13000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[34] Cette méthode est d'autant plus intéressante qu'elle permet d'obtenir une grande diversité de polycarbosilazanes, tout en conservant un contrôle sur la structure.

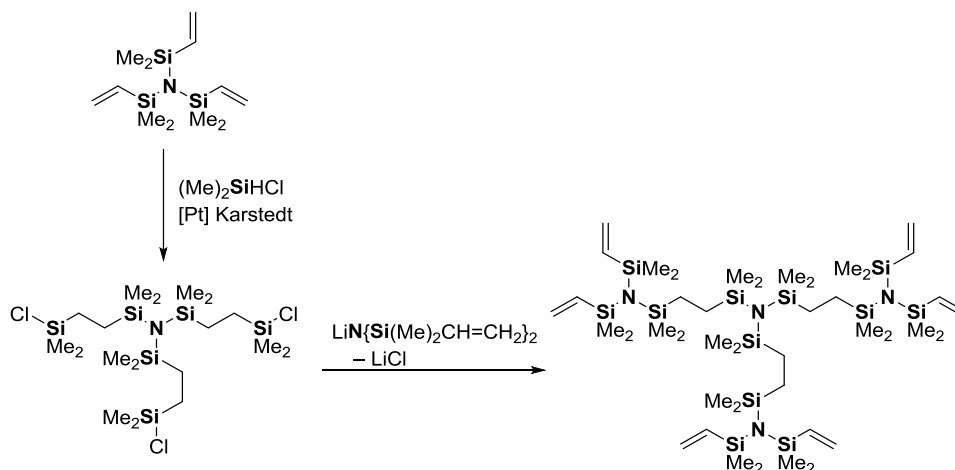


Schéma 4-2 - Polysilazanes dendrimériques formés *via* l'hydrosilylations de vinylsilanes.^[34]

Dans ce contexte, nous avons envisagé la synthèse de polysilazanes et polycarbosilazanes *via* les réactions de couplage déshydrogénant catalysées par nos complexes organométalliques d'alcalino-terreux. Le précatalyseur $\text{Ba}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_3$ (**4-Ba**) a été sélectionné du fait de sa très haute activité catalytique et de son excellente chimiosélectivité lors du couplage d'amines avec des hydrosilanes. Un travail préliminaire de recherche de paires de monomères efficaces en déshydropolymérisation a d'abord été effectué en utilisant ce précatalyseur. Les amines primaires ayant montré dans le chapitre 2 une faible réactivité pour la formation de disilazanes *N,N*-dicouplés, notre choix s'est porté sur des réactions de polycondensation entre des α,ω -diamines et des dihydrosilanes et α,ω -di(hydrosilane)s.

4.2 Etude des comonomères diamines et dihydrosilanes

Les diamines et les α,ω -di(hydrosilane)s à notre disposition ont été testés dans des réactions de polycondensation, dans le but de former des polycarbosilazanes de masse contrôlée. Ces réactions ont d'abord été effectuées en tube RMN en présence de 5 mol-% de $\text{Ba}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_3$ (**4-Ba**). La réactivité a été déterminée uniquement à partir de l'analyse spectroscopique RMN ^1H du brut réactionnel. Le but de cette section étant de déterminer les couples de monomères les plus efficaces, seuls les oligo- et polycarbosilazanes les plus prometteurs ont été par la suite entièrement analysés.

4.2.1 Réactivité des α,ω -di(hydrosilane)s en présence de α,ω -diamines

Dans le chapitre 2, différents hydrosilanes ont été testés lors de l'étude de leur couplage déshydrogénant avec la pyrrolidine. Une différence de réactivité des hydrosilanes a été observée selon la nature des groupements portés par l'atome de silicium selon la séquence suivante : $\text{HSiPh}_3 > \text{HSiPh}_2\text{R} > \text{HSiPhR}_2 > \text{HSiR}_3$ (R = groupement aliphatique). Les α,ω -di(hydrosilane)s $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ et $\text{HSiPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiPh}_2\text{H}$ ont d'abord été utilisés comme monomères, afin de tester la validité de cette observation lors de la formation de macromolécules.

D'après les résultats présentés dans le chapitre 2, le couplage déshydrogénant de l' α,ω -di(hydrosilane) $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{H})\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ avec 2 équiv de pyrrolidine permet de former quantitativement le disilazane *Si,Si'*-dicouplé $\{(\text{CH}_2)_4\text{N}\}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}\{\text{N}(\text{CH}_2)_4\}$ (**S-29**) à 60 °C en présence de 5 mol-% de **4-Ba**. Les réactions de couplage avec l'éthylènediamine, la *N,N'*-diméthyl-éthylènediamine et la *N,N'*-dibenzyl-éthylènediamine ont été effectuées dans les mêmes conditions, en utilisant un ratio 1:1 des deux comonomères (**Schéma 4.3**). Les produits *Si*-monocouplés ont été majoritairement observés dans chacun des cas. D'autres résonances non-identifiées ont été détectées dans le spectre RMN ^1H brut du milieu réactionnel. Dans tous les cas, les deux fonctions SiH du dihydrosilane de départ n'ont pas été entièrement converties (conversion < 75%) après 12 h de réaction ; ceci constitue une forte limite à la production de polycarbosilazanes de plus haute masse. Le même constat a été effectué lorsque la pipérazine a été utilisée comme réactif (**Schéma 4.3**).

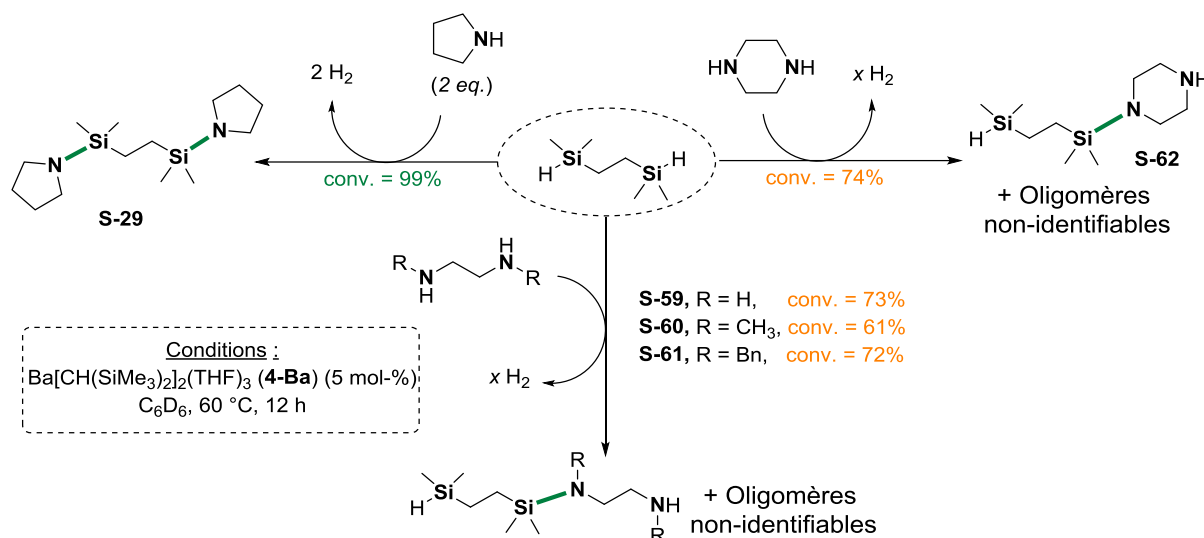


Schéma 4-3 – Tests préliminaires de polycondensation du di(hydrosilane) (CH₃)₂SiHCH₂CH₂SiH(CH₃)₂ avec des diamines catalysées par **4-Ba** et comparaison de réactivité avec la pyrrolidine. La conversion du dihydrosilane est donnée. Conditions : Dihydrosilane (20,0 μL ; 0,1 mmol), diamine (0,1 mmol) ou pyrrolidine (16 μL, 0,2 mmol), **4-Ba** (3,4 mg, 0,005 mmol), C₆D₆ (0,5 mL), 60 °C, 12 h. Les nouvelles liaisons Si–N sont représentées en vert.

L'α,ω-dihydrosilane HSiPh₂C₆H₄SiPh₂H a été synthétisé (**Schéma 4.4**) dans le but d'obtenir un monomère plus réactif lors de ces réactions de déshydropolymérisation en présence de diamine. Il a été obtenu pur sous forme d'un solide blanc en 2 étapes à partir du 1,4-dibromobenzène, avec un bon rendement (82%).

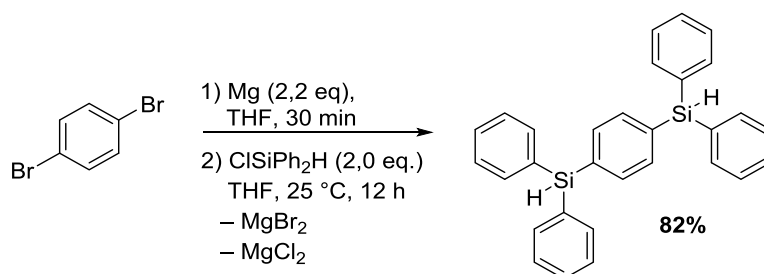


Schéma 4-4 – Synthèse du α,ω-dihydrosilane HSiPh₂C₆H₄SiPh₂H.

Lors de l'étude du couplage avec 2 équiv de pyrrolidine ou de benzylamine, les disilazanes *Si, Si'*-dicouplés {(CH₂)₄N}SiPh₂C₆H₄SiPh₂{N(CH₂)₄} (**S-31**) et {BnNH}SiPh₂C₆H₄SiPh₂{NHBn} (**S-32**) ont été formés quantitativement à température ambiante en 2 h de réaction d'après le chapitre 2. Étonnamment, l'utilisation de 1 équiv de α,ω-diamines comme l'éthylènediamine ou la *N, N'*-dibenzyl-éthylènediamine fait chuter l'activité catalytique dans les mêmes conditions de réaction (**Schéma 4.5**).

Aucune conversion n'a été observée lorsque la réaction a été conduite à 60 °C durant 12 h. De même, la *p*-xylylènediamine n'a permis de convertir que 16% de HSiPh₂C₆H₄SiPh₂H en produit *Si*-monocouplé HSiPh₂C₆H₄SiPh₂NHCH₂C₆H₄CH₂NH₂ (**S-63**) après 12 h de réaction à 60 °C en présence de 5 mol-% de **4-Ba**. Ces résultats surprenants ont été obtenus de façon reproductible, en utilisant différents lots de substrats.

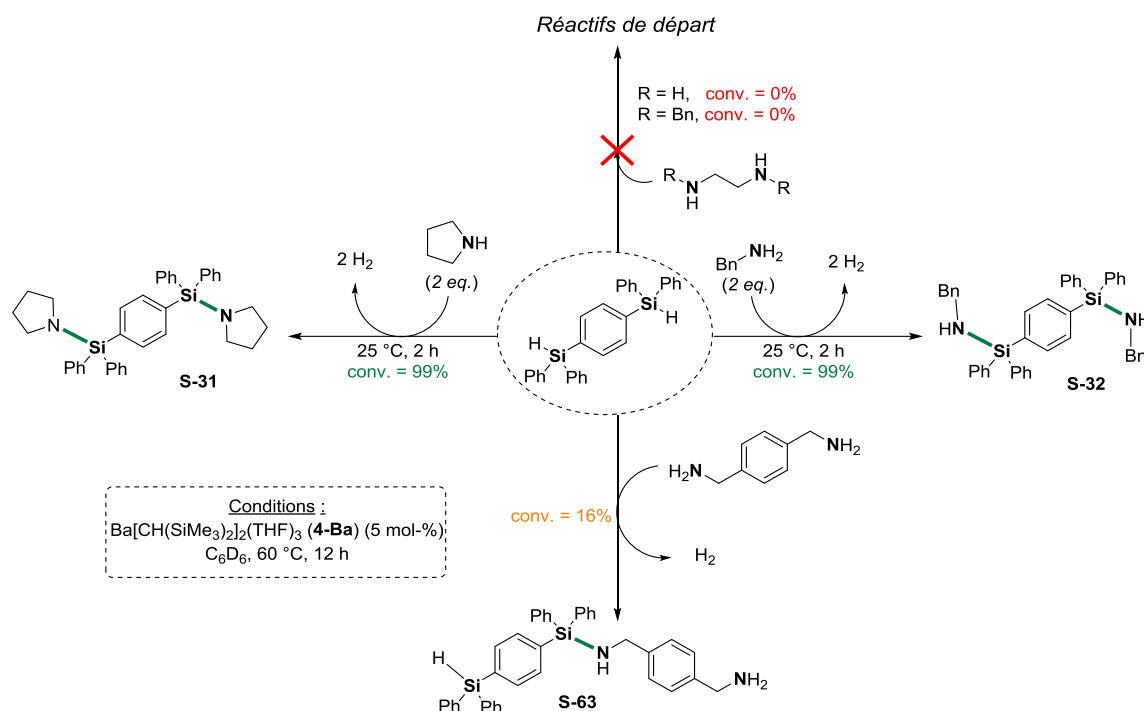


Schéma 4-5 - Tests de polycondensation du dihydrosilane HSiPh₂C₆H₄SiPh₂H avec des α,ω -diamines catalysées par **4-Ba** et comparaison de réactivité avec la pyrrolidine et la benzylamine. La conversion du dihydrosilane est donnée. Conditions : Dihydrosilane (44 mg; 0,1 mmol), diamine (0,1 mmol) ou monoamine (0,2 mmol), **4-Ba** (3,4 mg, 0,005 mmol), C₆D₆ (0,5 mL), 60 °C, 12 h. Les nouvelles liaisons Si–N sont représentées en vert.

La gêne stérique ou la pureté du dihydrosilane utilisée sont autant d'explications probables à cette chute d'activité lors de couplage avec des α,ω -diamines. Aucune explication satisfaisante n'a été jusqu'ici identifiée afin de s'affranchir de cette limitation. Pour cette raison, nous nous sommes focalisés sur l'utilisation du très réactif diphenylsilane comme comonomère.

4.2.2 Réactivité du diphenylsilane en présence de α,ω -diamines

D'après la réactivité et la chimiosélectivité établies dans le chapitre 2, le diphenylsilane semble être un monomère difonctionnel de choix pour la formation de polycarbosilazanes. Il a permis d'effectuer des réactions de couplages déshydrogénants en présence d'une très faible quantité de catalyseur (< 0,25 mol-%), de réagir avec des amines peu nucléophiles comme les anilines ou encore d'être 100% chimiosélectif. Les silazanes HSiPh₂{N(CH₂)₄} (**S-24**) et SiPh₂{N(CH₂)₄}₂ (**S-25**) sont ainsi formés sélectivement, selon la quantité de pyrrolidine introduite. Les premiers essais de déshydropolymérisation avec ce monomère sont résumés dans le **Schéma 4.6**.

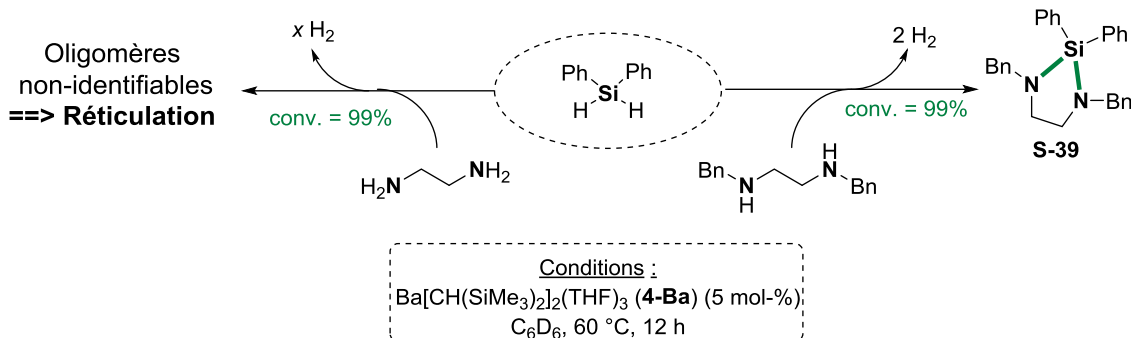


Schéma 4-6 - Tests préliminaires de polycondensation du diphenylsilane avec des diamines catalysées par **4-Ba**. La conversion du diphenylsilane est donnée. Conditions : dihydrosilane (20 μ L; 0,1 mmol), diamine (0,1 mmol), **4-Ba** (3,4 mg, 0,005 mmol), C₆D₆ (0,5 mL), 60 °C, 12 h. Les nouvelles liaisons Si–N sont représentées en vert.

L'emploi de diamines possédant un pont aliphatique a d'abord été testé. L'éthylènediamine a permis d'obtenir une conversion complète du diphenylsilane en présence de 5 mol-% de **4-Ba**. L'analyse spectroscopique RMN ¹H du milieu réactionnel n'a pas permis toutefois de comprendre la nature des composés formés. Un massif de signaux multiples indiscernables est observé dans la région aliphatique. Le diphenylsilane étant capable de former des produits *N,N*-dicouplés (chapitre 3), les polymères finaux sont probablement fortement réticulés. Pour pallier ce problème, la *N,N'*-dibenzyl-éthylènediamine a alors été utilisée, l'ajout d'un groupement benzyle sur l'amine permettant d'éviter la formation de silazanes *N,N*-dicouplés. Cependant, le produit alors formé majoritairement a été le cyclocarbosilazane à 5 chaînons *c*-[Ph₂SiN(Bn)CH₂CH₂N(Bn)] (**S-39**). La cyclisation intramoléculaire a été nettement favorisée par rapport aux réactions d'extension de chaîne. Ces deux diamines ne sont donc pas de bons comonomères pour la formation de polycarbosilazanes dans les conditions expérimentales testées.

La déshydropolymérisation entre le diphenylsilane et la pipérazine a ensuite été effectuée à 25 °C durant 12 h en présence de Ba[CH(SiMe₃)₂]₂(THF)₃ (**4-Ba**) (**Schéma 4.7**). Un précipité s'est formé après 30 min de réaction dans le benzène. Ce précipité a été isolé par filtration. Aucun produit dans le filtrat n'a été observé par spectroscopie RMN ¹H (**Figure 4.2**). Seul le chloroforme a permis de solubiliser partiellement le produit de réaction.

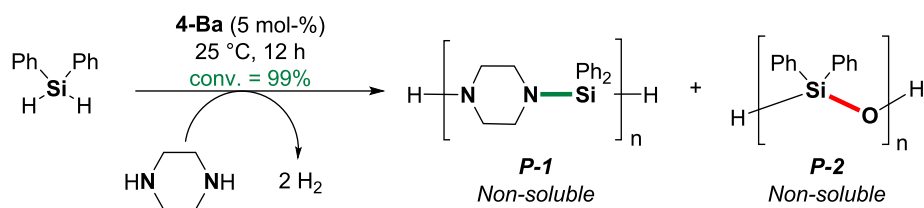


Schéma 4-7 – Déshydropolymérisation du diphenylsilane avec la pipérazine catalysée par **4-Ba**. La conversion du diphenylsilane est donnée. Conditions : Diphenylsilane (20 μ L; 0,1 mmol), pipérazine (52 mg, 0,1 mmol), **4-Ba** (3,0 mg, 0,005 mmol), C₆H₆ (2,0 mL), 60 °C, 12 h. Les nouvelles liaisons Si–N sont représentées en vert.

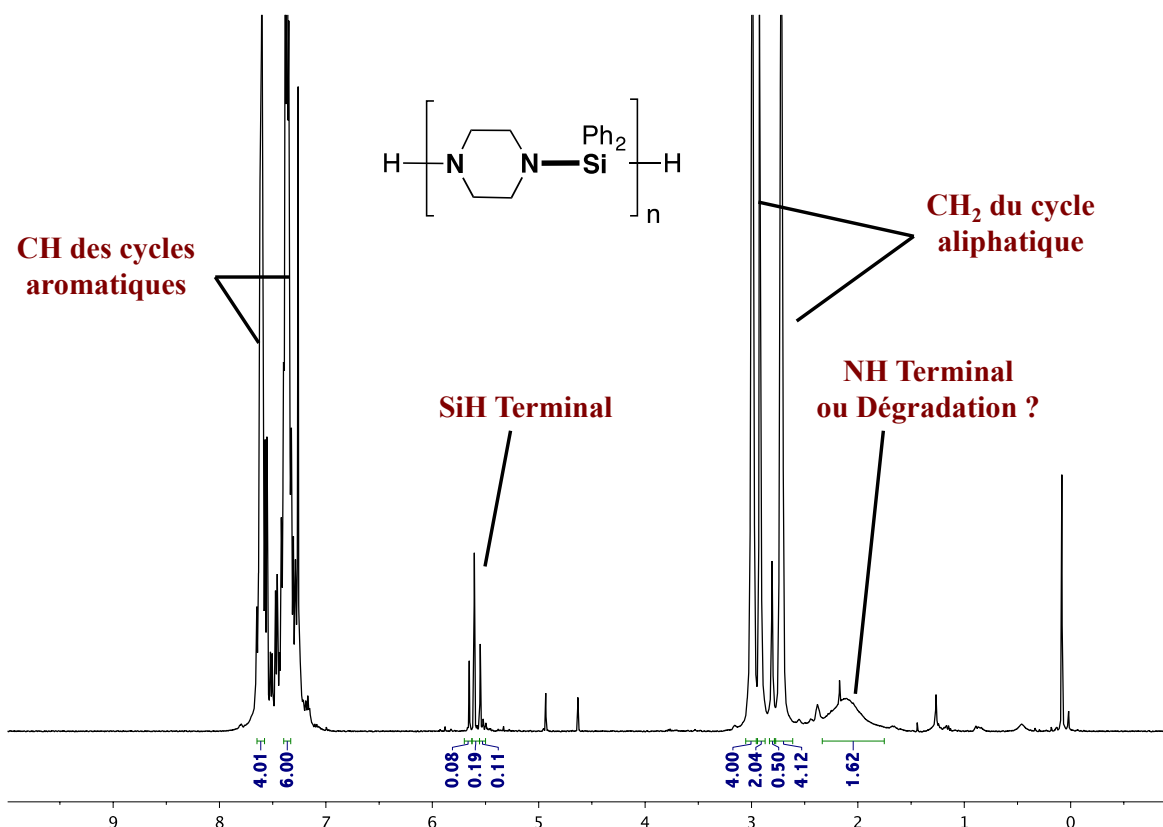


Figure 4-2– Spectre RMN ^1H (Chloroforme- d_1 , 400 MHz, 298 K) de **P-1**.

Les résonances mesurées entre 7,52 et 7,28 ppm sur le spectre RMN ^1H sont caractéristiques des hydrogènes des groupements aryles portés par l'atome de silicium. De même, les résonances entre 2,91 et 2,64 ppm correspondent aux groupements CH_2 de l'hétérocycle aliphatique. On retrouve ainsi les groupements du motif $-\text{N}\{(\text{CH}_2)_2\}_2\text{NSiPh}_2-$ présent dans les chaînes oligo- et polymériques de **P-1**. Les résonances détectées à 5,65, 5,61 et 5,55 ppm ont été attribuées à différentes fonctions $-\text{SiH}$ terminales appartenant à des oligosilazanes de tailles différentes. Le spectre RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ présente également 3 types distincts de signaux à $\delta_{29\text{Si}} = -33,82, -38,45$ et $-45,48$ ppm.

Une analyse MALDI-TOF-MS (**Figure 4.3**) a été effectuée sur une matrice de type DCTB-Na à partir d'un échantillon du polymère partiellement solubilisé dans le DMSO. Les pics à $m/z = 1335,6, 1069,5$ et $803,4$ Da sur le spectre ont été attribués aux oligomères de type $[\text{N}\{(\text{CH}_2)_2\}_2\text{NSiPh}_2]_n$ (**P-1**) avec une unité répétitive à $m/z = 266,1$ Da. Des pics à $m/z = 2023,4, 1824,4$ et $1626,3$ Da ont également été observés indiquant la présence d'une autre population de type $[\text{OSiPh}_2]_n$ (**P-2**) avec une unité répétitive de $m/z = 198,1$ Da. Cette deuxième structure polysiloxane a sans doute été formée en solution *via* hydrolyse du polycarbosilazane initialement synthétisé.

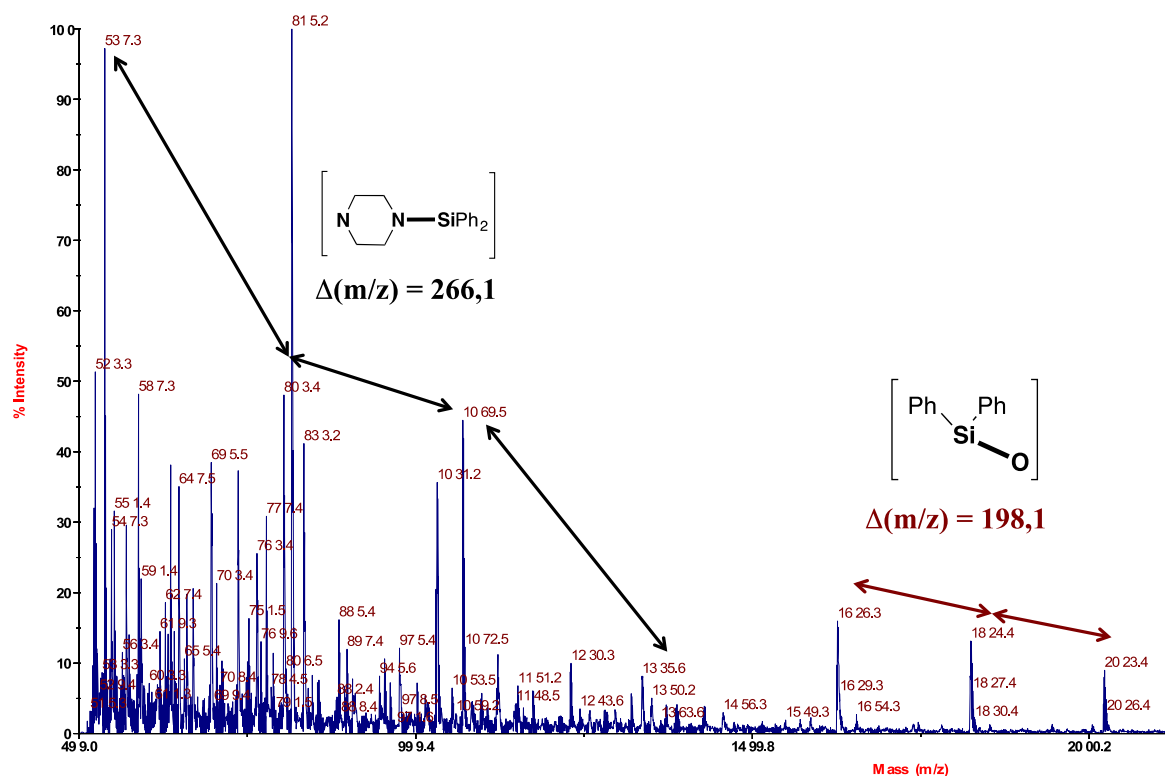


Figure 4-3 – Spectre MALDI-TOF des polymères **P-1** et **P-2** avec une matrice DCTB-Na. Solvant : DMSO.

Le solide blanc issu du couplage de la pipérazine avec le diphenylsilane obtenu en fin de réaction est sensible à l'air et à l'eau. Plusieurs analyses spectroscopiques RMN ^1H ont montré une accentuation dans le temps de la formation de liaisons Si–OH *via* hydrolyse des liaisons Si–N d'après l'intensité de la résonance détectée à 2,30 ppm. L'analyse ATR-FTIR de ce même matériau a présenté une large bande d'absorbance à plus de 3000 cm^{-1} , caractéristique des liaisons O–H ou N–H. L'analyse élémentaire du même solide blanc ayant montré un taux d'azote de seulement 0,30%, la bande d'absorbance est attribuée aux fonctions –SiOH issues de la dégradation du polymère **P-1** en polysiloxane **P-2**. Bien que la réaction de déshydropolymérisation entre la pipérazine et le diphenylsilane ait permis de former des polycarbosilazanes après conversion complète des comonomères, l'instabilité et la faible solubilité du solide formé restent des limitations importantes.

Notre choix s'est alors porté sur des diamines présentant des fonctions benzylamines, très réactives en couplage déshydrogénant d'après les résultats détaillés dans le chapitre 2. L'utilisation d'un pont aryle permet en outre d'éviter le phénomène de cyclisation observé à partir de la *N,N'*-dibenzyl-éthylènediamine. La *N,N'*-diméthyl-*p*-xylylènediamine et la *N,N'*-dibenzyl-*p*-xylylènediamine ont d'abord été synthétisées par réactions successives de condensation et réduction (**Schéma 4.8**). La *p*-xylylènediamine est quant à elle disponible commercialement à bas prix (1,05 € / g).

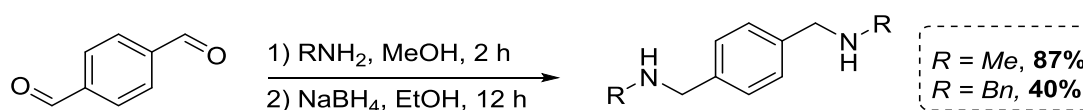


Schéma 4-8 – Synthèses de la *N,N'*-diméthyl-*p*-xylylènediamine et de la *N,N'*-dibenzyl-*p*-xylylènediamine

Ces trois diamines (R = H, Me, Bn) ont été testées en couplage déshydrogénant avec le diphenylsilane (**Schéma 4.9**). L'encombrement stérique a un fort impact sur la réactivité des substrats. La très encombrée *N,N'*-dibenzyl-*p*-xylylènediamine n'a permis de former que 9% du silazane *N*-monocouplé $\text{BnNHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{Bn})\text{SiPh}_2\text{H}$ (**S-65**) après 12 h de réaction à 60 °C en présence de 5 mol-% de **4-Ba**. Cette réactivité est similaire à celle observée avec le triphénylsilane puisque le couplage déshydrogénant de HSiPh_3 avec la dibenzylamine dans les mêmes conditions ne forme que 7% de $\text{Bn}_2\text{NSiPh}_3$ (**S-4**).

La *N,N'*-diméthyl-*p*-xylylènediamine, présentant un encombrement stérique moindre, a permis de convertir entièrement le diphenylsilane de départ. Le silazane *N*-monocouplé $\text{MeNHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiPh}_2\text{H}$ (**S-64**) a toutefois été obtenu sélectivement. Le diphenylsilane ayant été à ce stade entièrement consommé, la nouvelle fonction -NSiH formée n'est plus assez réactive pour réagir avec l'amine encombrée $\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_3$. La réaction s'est donc interrompue lors de la formation du silazane **S-64** correspondant à la première étape de déshydropolymérisation.

La *p*-xylylènediamine a été utilisée en déshydropolymérisation dans le but d'augmenter la réactivité, au risque d'obtenir des produits réticulés. La réaction entre cette diamine et le diphenylsilane en présence de **4-Ba** à 60 °C a montré des résultats très encourageants. Après 12 h de réaction, aucun signal correspondant aux fonctions -NH_2 ou -SiH n'a été observé en spectroscopie RMN ^1H . Le milieu réactionnel reste homogène, indiquant une bonne solubilité du polymère. La caractérisation des polycarbosilazanes ainsi obtenus est détaillée dans la section 4.3. Des polymères linéaires ou cycliques ont été formés en fonction du ratio diamine-dihydrosilane introduit.

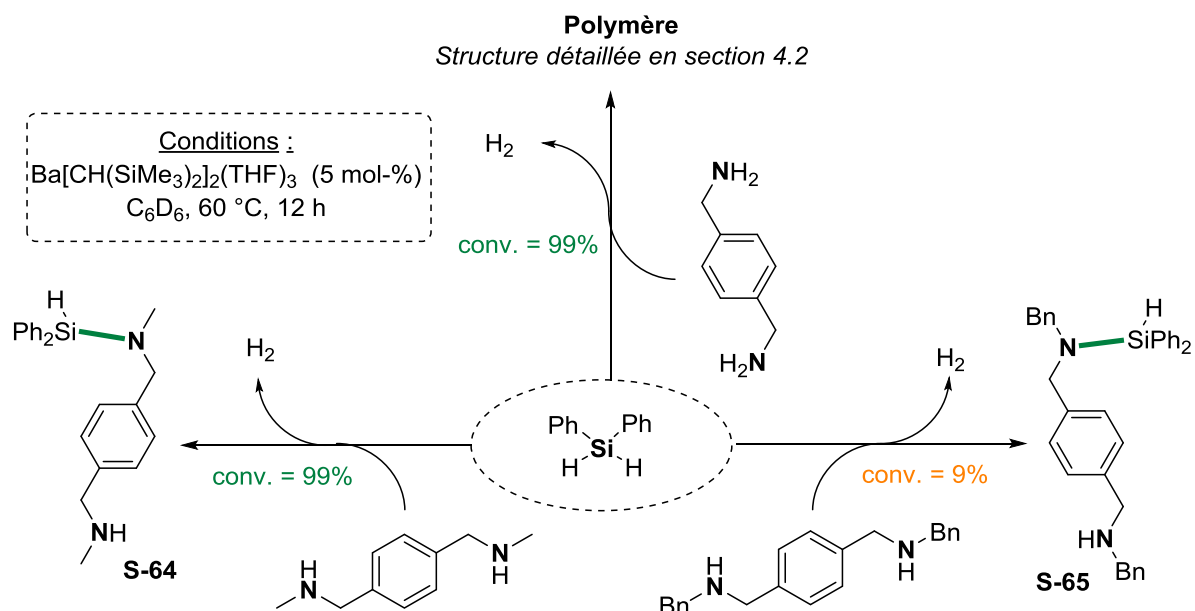


Schéma 4-9 - Tests préliminaires de polycondensations du diphenylsilane avec des α,ω -diamines de type *p*-xylylènediamine catalysées par **4-Ba**. La conversion du diphenylsilane est donnée. Conditions : dihydrosilane (20 μL ; 0,1 mmol), diamine (0,1 mmol), **4-Ba** (3,4 mg, 0,005 mmol), C_6D_6 (0,5 mL), 60 °C, 12 h. Les nouvelles liaisons Si-N sont représentées en vert.

4.2.3 Etude préliminaire sur la nature des comonomères : conclusions partielles

La réactivité des α,ω -diamines et α,ω -di(hydrosilane)s et dihydrosilanes testés a un impact majeur sur la nature des oligo- et polycarbosilazanes formés. L'utilisation de di(hydrosilane)s trop peu réactifs ou trop sensibles à l'encombrement stérique des diamines n'a au mieux conduit qu'à la production d'oligomères de basse masse. Seul le très réactif diphénylsilane a permis de synthétiser des polycarbosilazanes à partir de diamines comme la *p*-xylylènediamine, la pipérazine ou encore l'éthylènediamine. La réticulation observée dans le cas de l'éthylènediamine et de la pipérazine gêne une utilisation simple de ces diamines. Notre choix s'est donc porté sur la *p*-xylylènediamine, un substrat (comonomère) à la fois réactif, stable et simple d'utilisation.

4.3 Polycarbosilazanes formés par déshydropolymérisation du diphénylsilane avec la *p*-xylylènediamine

La déshydropolymérisation entre le diphénylsilane et la *p*-xylylènediamine s'effectue en 10 ou 60 min (25 ou 60 °C) dans le benzène en présence de pré-catalyseur **4-Ba** (Schéma 4.10). Une solution mère des deux comonomères dans le benzène (0,72 M) a été préparée afin d'obtenir une stœchiométrie la plus parfaite possible entre les deux substrats. Lors d'une réaction typique, après polymérisation, un solide blanc a été obtenu par précipitation du milieu réactionnel dans le pentane sous atmosphère inerte. Ce solide a ensuite été isolé avec un rendement massique de 75-80% et montré une bonne solubilité dans les solvants organiques usuels (CH_2Cl_2 , THF, benzène ou toluène). Il est toutefois sensible à l'hydrolyse, la formation de polysiloxane pouvant parfois être de nouveau observée par spectroscopie RMN ^1H et MALDI-TOF MS. Pour cette raison, toutes les manipulations décrites ultérieurement ont dû être effectuées sous atmosphère inerte.

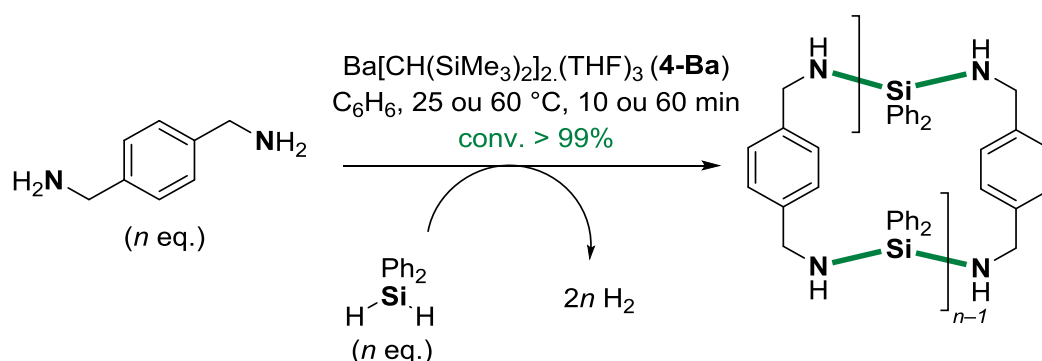


Schéma 4-10 – Déshydropolymérisations du diphénylsilane avec la *p*-xylylènediamine catalysées par **4-Ba**. La conversion du diphénylsilane est donnée. Conditions : mélange de comonomères (278 μL , 0,2 mmol ; 1,39 mL, 1,0 mmol ; 6,95 mL, 5,0 mmol), **4-Ba** (6,7 mg, 0,01 mmol), 25 ou 60 °C, 10 ou 60 min. Les nouvelles liaisons Si-N sont représentées en vert.

Une structure polycyclique est obtenue en utilisant un mélange équimolaire de comonomères d'après les analyses détaillées dans les paragraphes 4.3.1, 4.3.2 et 4.3.3. La masse molaire ($M_{n,DOSY}$) des polycarbosilazanes **P-3** à **P-6** a été calculée à partir de l'analyse spectroscopique RMN ^1H DOSY détaillée dans le paragraphe 4.3.3. Il a par ailleurs été impossible de déterminer une valeur de $M_{n,RMN}$ étant donné la nature cyclique des polycarbosilazanes et l'absence de groupements terminaux qui en découle. Ces résultats sont résumés dans le **Tableau 4.1**.

Le fait de passer de 20 à 500 équiv de monomères n'a pas d'influence sur la taille des polycarbosilazanes cycliques formés (**Tableau 4.1**, entrées 1, 2 et 4). Une température de réaction plus élevée n'a pas permis non plus d'obtenir des degrés de polymérisation plus élevés (**Tableau 4.1**, entrées 2 et 3). Des temps de réaction plus longs sont toutefois nécessaires pour former les polycarbosilazanes désirés à température ambiante (60 min à 25 °C contre 10 min à 60 °C). Au bilan, le phénomène de cyclisation limite l'accroissement de la chaîne polymérique à des masses comprises entre 5000 g.mol⁻¹ et 7000 g.mol⁻¹.

Tableau 4-1 - Déshydropolymérisation du diphenylsilane avec la *p*-xylylènediamine catalysée par **4-Ba**.^[a]

Entrée	Ref.	N/Si/Ba	Durée (min)	Temp. (°C)	Conv. (P) (%) ^[b]	$M_{n,RMN}$ (g.mol ⁻¹) ^[c]	$M_{n,DOSY}$ (g.mol ⁻¹) ^[d]
1	P-3	20:20:1	10	60	> 99%	-	5600
2	P-4	100:100:1	10	60	> 99%	-	7100
3	P-5	100:100:1	60	25	> 99%	-	5300
4	P-6	500:500:1	60	60	> 99%	-	6000

[a] Réactions dans le C₆H₆. [b] Conversion du monomère en défaut déterminée par analyse spectroscopique RMN ^1H . [c] Non-applicable pour les polymères cycliques. [d] Déterminée par analyse RMN DOSY ^1H .

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si obtenus sont identiques dans les quatre cas, seules les masses molaires des polymères obtenus sont différentes. Une analyse structurale détaillée a été effectuée sur le polymère **P-4** ; les résultats sont décrits dans les paragraphes suivants.

4.3.1 Analyse spectroscopique des polycarbosilazanes cycliques

L'analyse spectroscopique RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ de **P-4** a été effectuée dans le benzène-*d*₆ (**Figures 4.4** et **4.5**). La structure du polymère **P-4** issu du couplage déshydrogénant d'un mélange équimolaire de monomères a été déterminée comme étant très certainement cyclique, étant donné qu'aucun bout de chaîne (-NH₂ ou -SiH) n'a été détecté sur le spectre RMN ^1H . Dans le cas d'une structure linéaire, les bouts de chaînes devraient être observés par cette analyse spectroscopique, étant donné les masses molaires relativement faibles des polymères **P-3**, **P-4**, **P-5** et **P-6** ($M_{n,DOSY} \sim 6000$ g.mol⁻¹).

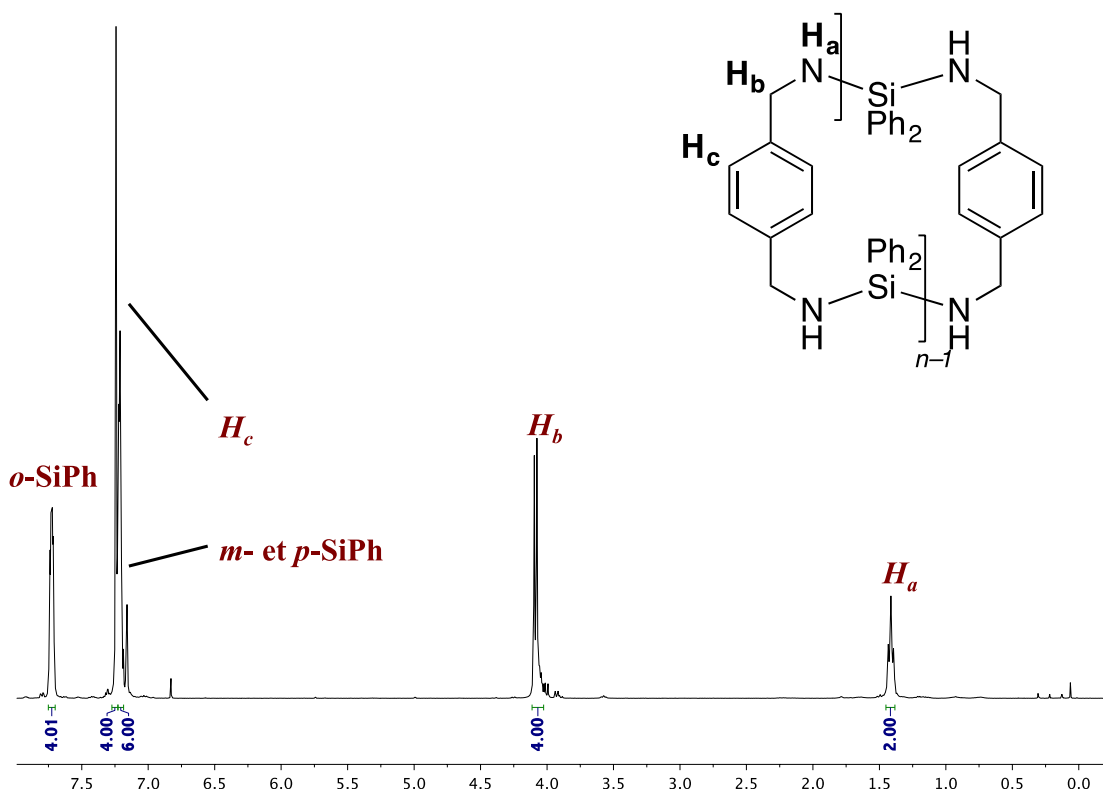


Figure 4-4 - Spectre RMN ^1H (benzène- d_6 , 400 MHz, 298 K) de **P-4**.

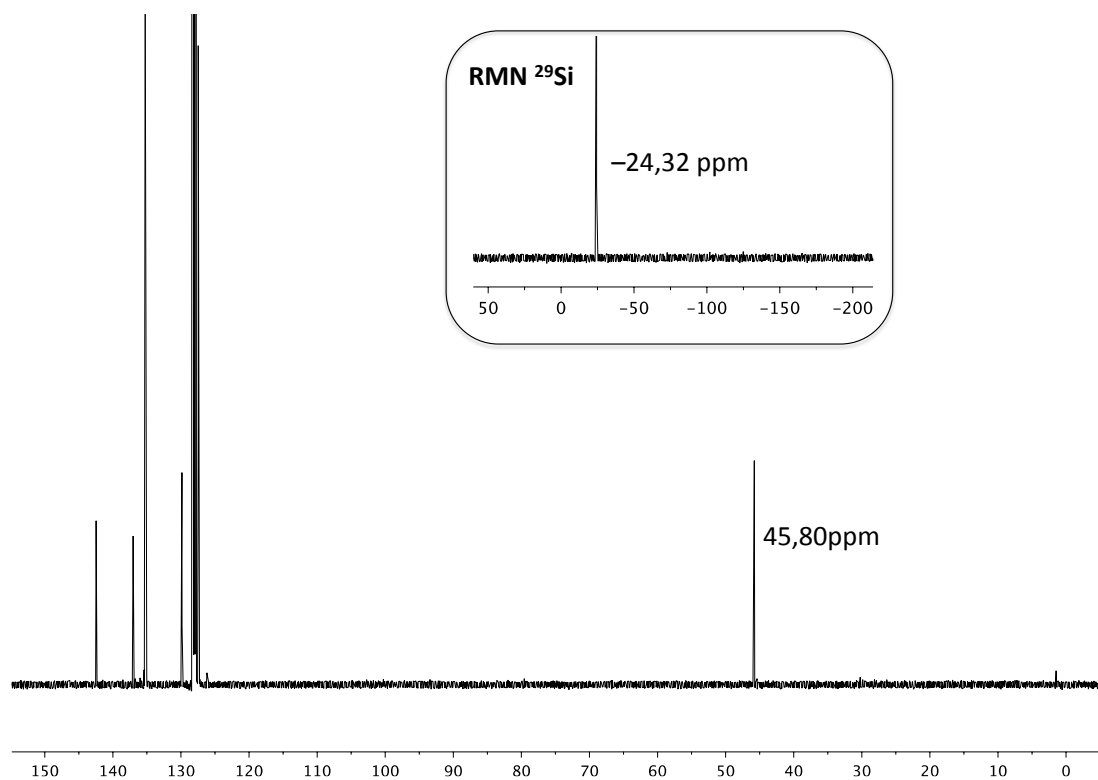


Figure 4-5 - RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (benzène- d_6 , 100,7 MHz, 298 K) et ^{29}Si (benzène- d_6 , 79,5 MHz, 298 K) de **P-4**.

Les résonances caractéristiques de la chaîne polymère ont clairement été identifiées (**Figure 4.4**). Un triplet à 1,41 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 8,0$ Hz) intégrant pour 2H et correspondant aux hydrogènes NH, ainsi qu'un doublet à 4,09 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 8,0$ Hz) intégrant pour 4H assigné aux protons CH_2 du groupement benzylique sont diagnostiques de la structure cyclique proposée. Les hydrogènes du cycle aromatique C_6H_4 du groupement benzylique sont caractérisés par un singulet unique à 7,24 ppm intégrant pour 4H. Les résonances plus larges à 7,73 et 7,22 ppm intégrant respectivement pour 4H et 6H sont attribuées aux hydrogènes des groupements aryles SiC_6H_5 . Sachant qu'aucun autre signal n'a été observé sur le spectre RMN ^1H , toutes les macromolécules formées doivent présenter la structure cyclique telle que décrite.

Une unique résonance pour le carbone CH_2 du groupement benzylique de la chaîne polymérique est mesurée à $\delta_{^{13}\text{C}} = 45,80$ ppm sur le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **P-4** (**Figure 4.5**). Aucun bout de chaîne n'a été détecté par cette analyse spectroscopique. Une seule résonance est visible sur le spectre RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ à $\delta_{^{29}\text{Si}} = -24,32$ ppm (**Figure 4.5**), confirmant l'existence d'un seul type d'atome de silicium, comme attendu pour une structure cyclique. Toutes ces attributions ont été effectuées et validées à partir des analyses spectroscopiques RMN 2D (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMBC, ^1H - ^{13}C HMQC, ^1H - ^{29}Si HMQC).

L'analyse ATR-FTIR a permis de démontrer plus avant la nature cyclique du polycarbosilazane **P-4** (**Figure 4.6**). Aucune bande d'absorption n'est détectée pour des groupements NH_2 ($\nu_{\text{N-H}} \approx 3200$ cm^{-1}) ou SiH ($\nu_{\text{Si-H}} \approx 2100$ cm^{-1}). Seule la bande d'absorption caractéristique de la vibration d'étirement de la liaison N-H d'amines secondaires est détectée à $\nu_{\text{N-H}} = 3397$ cm^{-1} . Les bandes d'absorptions mesurées à 1109 et 1082 cm^{-1} semblent en outre correspondre à la fréquence de l'étirement asymétrique de la liaison Si-N.^[36]

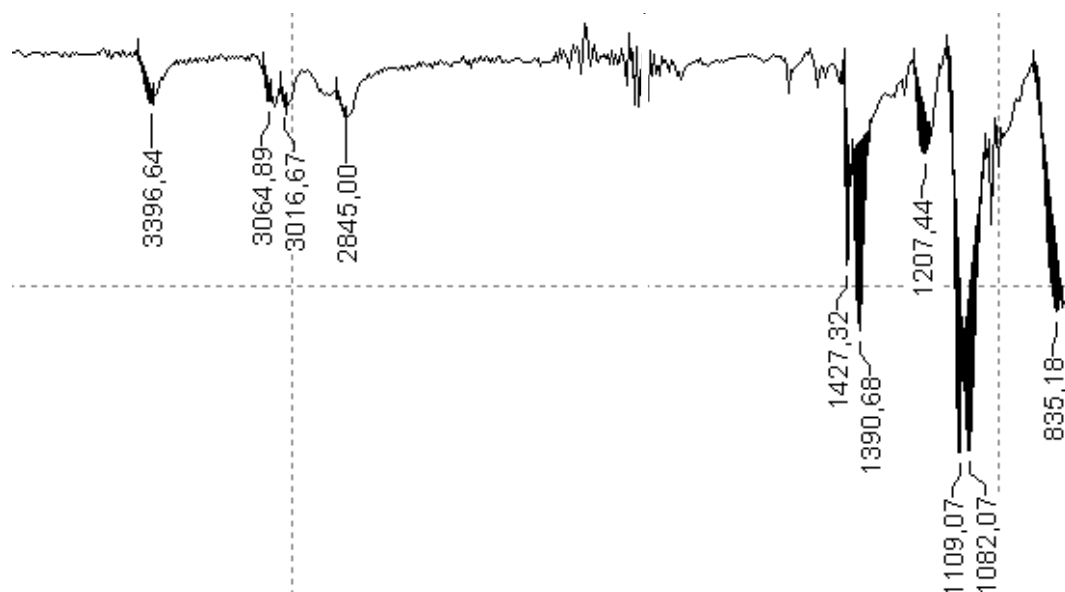


Figure 4-6 Spectre ATR-FTIR (4000–800 cm^{-1}) de **P-4**.

4.3.2 Spectrométrie de masse des polycarbosilazanes cycliques

Une série d'analyses par spectrométrie de masse du polymère **P-4** a été effectuée afin de confirmer la nature de la structure suggérée par les analyses spectroscopiques précédentes. Deux types d'analyses ont été menées : une analyse ASAP(+)¹ (**Figure 4.7**) et une analyse MALDI-ToF ¹ (**Figure 4.8**). Dans les deux cas, ces analyses ont été réalisées en utilisant des solvants secs. L'analyse MALDI-ToF a été effectuée à l'air car nous ne disposons pas d'appareil d'analyse sous atmosphère inerte, contrairement à l'analyse ASAP(+).

Ces analyses ont mis en évidence la présence de l'unité répétitive – (Ph₂SiNHCH₂C₆H₄CH₂NH)– (masse exacte de 316,1395 g.mol⁻¹) du polycarbosilazane. Les signaux principaux du spectre d'analyse ASAP(+)¹ ont été détectés à 633,2791 et 949,4177 g.mol⁻¹ (**Figure 4.7**). Ils correspondent parfaitement aux oligomères cycliques de basses masses à respectivement 2 ou 3 unités répétitives.

L'analyse MALDI-ToF MS a démontré la présence de polycarbosilazanes de basse masse (jusqu'à 4430,509 g.mol⁻¹) avec l'unité répétitive attendue ($\Delta m/z = 316,139$) (**Figure 4.8**). Le spectre présenté en **Figure 4.8** a été obtenu après de nombreux essais. La présence de polysiloxane [Ph₂SiO]_n (**P-2**) a été également détectée lors de ces essais, indiquant qu'une hydrolyse non-négligeable de **P-4** a eu lieu durant (ou préalablement à) l'analyse .

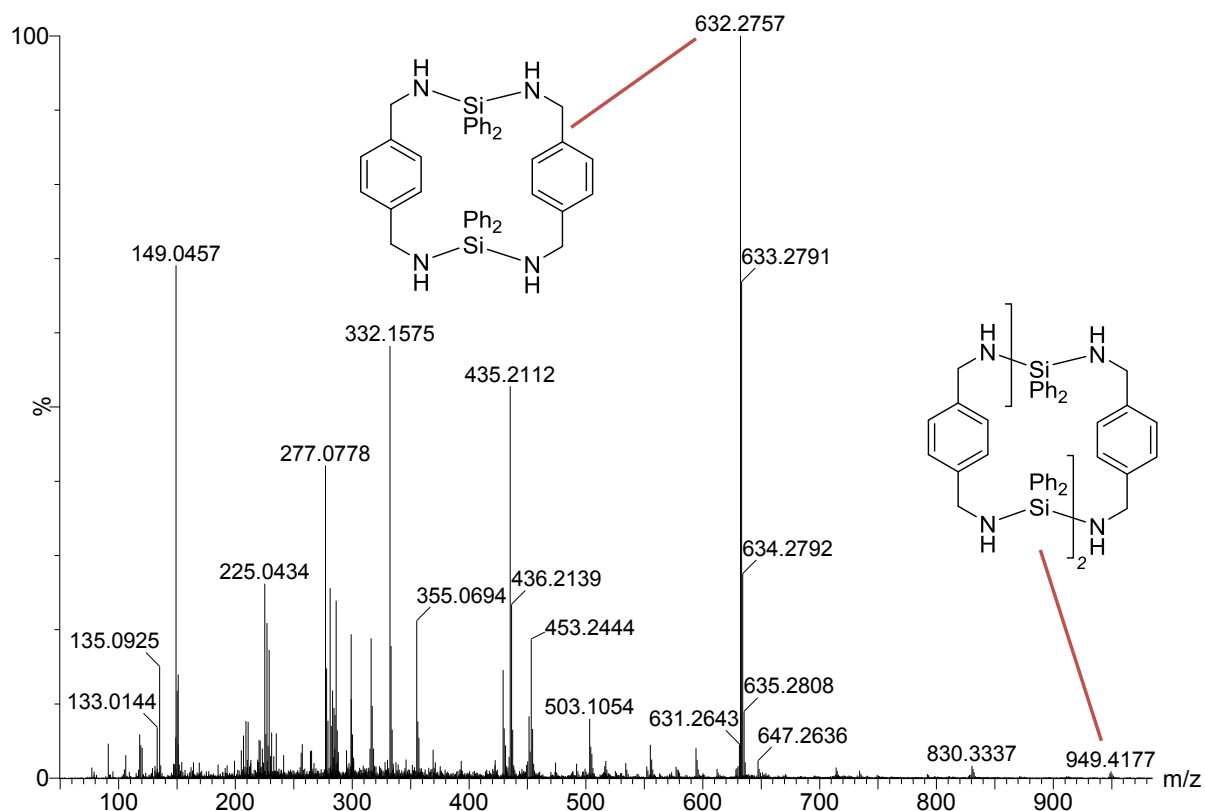


Figure 4-7 Analyse spectrométrique ASAP(+)¹ de **P-4** solubilisé dans C₆H₆.

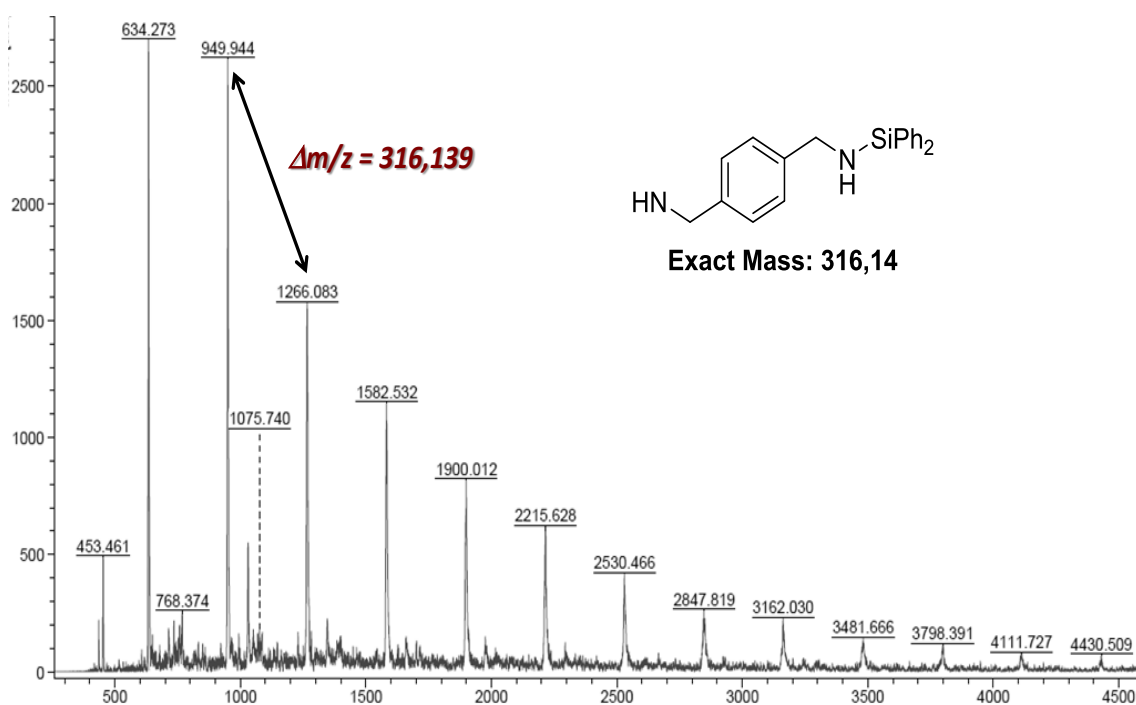


Figure 4-8 Analyse spectrométrique MALDI-ToF de **P-4** solubilisé dans CH_2Cl_2 . Matrice : 4-nitroaniline.

4.3.3 Masse molaire déterminée par analyse spectroscopique RMN ^1H DOSY

Les essais d'analyse GPC effectués pour déterminer la masse molaire de nos polymères ont tous été vains. Aucun résultat n'a été obtenu du fait de la dégradation (hydrolyse) du polycarbosilazane dans les conditions d'analyses. La masse molaire des polymères a donc été mesurée par analyse spectroscopique RMN DOSY ^1H , en utilisant la relation entre la masse molaire (M) et le coefficient de diffusion (D) d'après l'équation de Stokes-Einstein :^[37,38]

$$\text{Log}(D) = \alpha \cdot \text{log}(M) + \text{log}(A)$$

où α et A sont des constantes indépendantes du polymère.

La convection, la densité de charge et la variation de viscosité doivent être parfaitement contrôlées pour obtenir une parfaite relation linéaire. Taulelle *et al.* ont par exemple déterminé la masse molaire de polyoxométalates de 200 à 30000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ils ont ainsi montré que la corrélation entre $\text{log}(D)$ et $\text{log}(M)$ restait correcte sur une large gamme de masses molaires.^[39] Plus récemment, Grubbs *et al.* ont appliqué cette méthode pour la détermination de masses molaires de polystyrènes et de polyoléfines jusqu'à 27000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, à partir d'une calibration effectuée avec des échantillons commerciaux de polystyrène (9000 - 200000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[40] Les masses molaires qu'ils ont déterminées par cette méthode étaient proches des valeurs déterminées par analyse GPC ($\pm 10\%$).

L'analyse spectroscopique RMN DOSY ^1H (**Annexe B**) sur nos échantillons a été conduite dans le benzène- d_6 et a montré une seule population de polymères pour **P-3**, **P-4** (**Figure 4.9**), **P-5** et **P-6**. Aucune trace de dégradation des polymères n'a été observée dans ces conditions. Les coefficients de diffusion de $D = 1,776(4) \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour **P-3**, $D = 1,456(3) \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour **P-4** (**Figure 4-9**), $D = 1,794(4) \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour **P-5** et $D = 1,680(3) \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour **P-6** ont été mesurés.

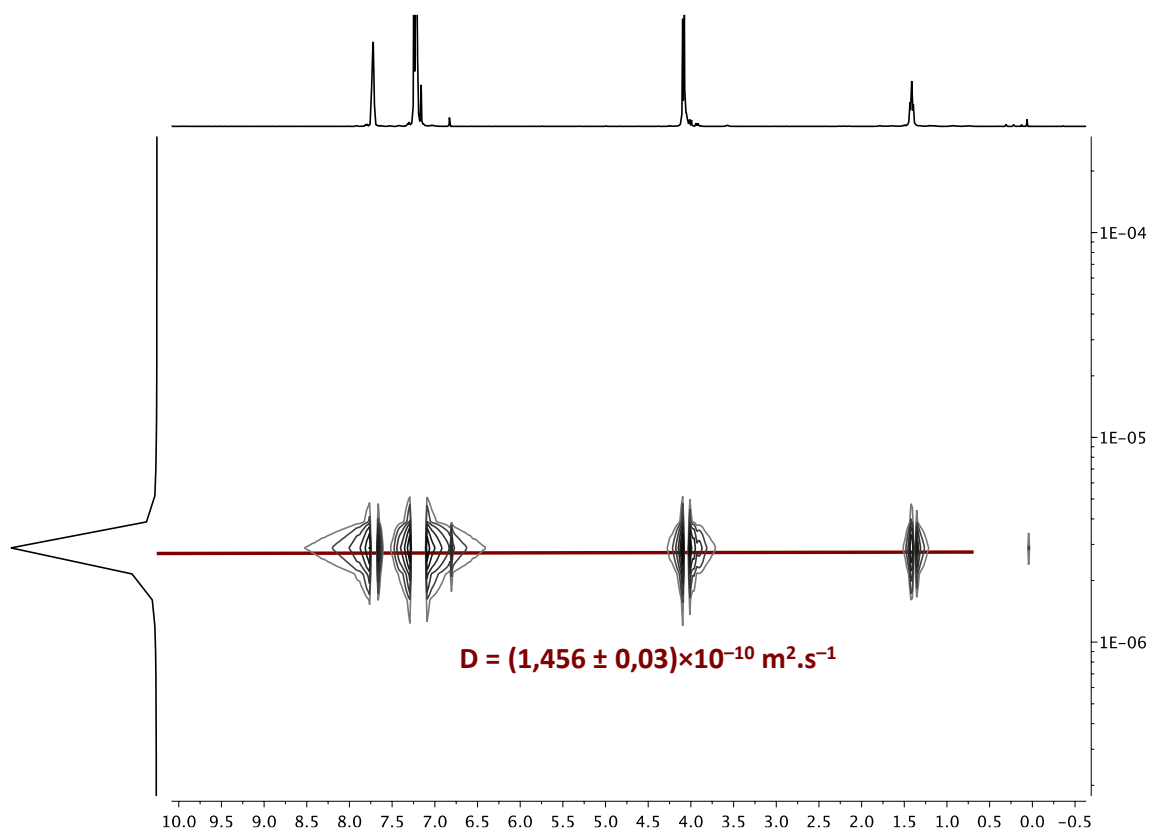


Figure 4-9 Spectre RMN DOSY ^1H (benzène- d_6 , 400 MHz, 298 K) du polycarbosilazane **P-4**.

Afin d'effectuer une droite de calibration pour la détermination de la masse molaire des polycarbosilazanes, nous avons utilisé 4 échantillons commerciaux de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et 2 échantillons commerciaux de JeffaminesTM. Leurs coefficients de diffusion respectifs ont été calculés à partir des analyses RMN DOSY ^1H effectuées dans le benzène- d_6 et sont donnés dans le **Tableau 4.2**. Le tracé de $\log(D)$ en fonction de $\log(M)$ est donné en **Figure 4.10**.

Tableau 4-2 – Coefficient de diffusion, masses molaires et valeurs logarithmiques associées pour les polymères PMMAs et JeffaminesTM utilisés pour la droite de calibration.

Calibrant	$M^{[a]}$ (g.mol^{-1})	$D^{[b]}$ ($\times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)	Log(M)	Log(D)
Jeffamine TM	800	8,550	2,903	-9,068
PMMA	1310	6,347	3,117	-9,196
Jeffamine TM	2000	4,265	3,301	-9,370
PMMA	5200	1,971	3,716	-9,705
PMMA	10260	1,014	4,011	-9,994
PMMA	24830	0,516	4,395	-10,288

[a] D'après les données commerciales de l'échantillon. [b] Déterminé par RMN DOSY ^1H à 25 °C.

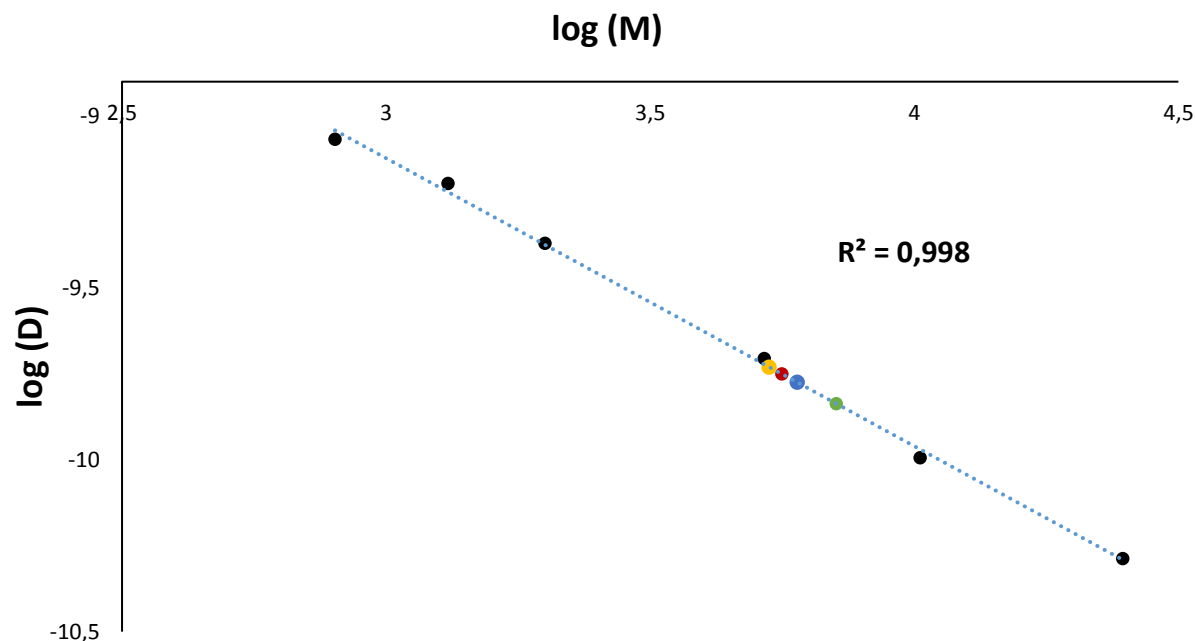


Figure 4-10 – Détermination des masses molaires. (●) : calibrant PMMA et Jeffamine™ ; (●) : P-3, M = 5600 g.mol⁻¹ ; (●) : P-4, M = 7100 g.mol⁻¹ ; (●) : P-4, M = 5300 g.mol⁻¹ ; (●) : P-6, M = 6000 g.mol⁻¹.

En traçant $\log(D)$ en fonction de $\log(M)$, une droite de calibration correspondant à l'équation: $\log(D) = -0,8375.\log(M) - 6,61$ ($R^2 > 0,99$) a été obtenue. Les masses molaires des polycarbosilazanes cycliques ont ensuite été calculées grâce à cette courbe de calibration et sont données dans le **Tableau 4.1** (page 145).

4.3.4 Polycarbosilazanes cycliques : conclusions partielles

La structure des polycarbosilazanes cycliques formés lors de la déshydropolymérisation par étape du diphenylsilane avec la *p*-xylylènediamine, utilisés en conditions équimolaires rigoureuses, a été entièrement caractérisée par analyse spectroscopique RMN et FTIR, ainsi que par spectrométrie de masse. Ces polymères sont sensibles à l'hydrolyse des liaisons Si–N, pouvant donner lieu à la production de polysiloxanes non désirés. Pour cette raison, les masses moléculaires des polymères ont été déterminées par la RMN DOSY ¹H et non par analyse GPC usuelle. Dans tous les cas, des masses molaires autour de 6000 g.mol⁻¹ ont été déterminées. Bien que la formation de polycarbosilazanes cycliques par couplage déshydrogénant soit assez rare dans la bibliographie, les masses molaires obtenues restent basses dans notre cas. L'utilisation d'un unique monomère bifonctionnel présentant à la fois une fonction amine et une fonction hydrosilane permettrait de s'affranchir de ce problème de cyclisation. L'ajout d'un léger excès (maîtrisé) d'un des deux comonomères a également été envisagé afin d'obtenir des polycarbosilazanes linéaires.

4.4 Formation de polycarbosilazanes linéaires

4.4.1 Théorie de Carothers et premiers résultats en déshydropolymérisation

La déshydropolymérisation décrite dans ce chapitre correspond à un mécanisme de polycondensation par étapes. La stœchiométrie des deux comonomères joue un rôle essentiel sur la structure et la masse molaire des macromolécules obtenues dans ce cas (**Schéma 4.11**).

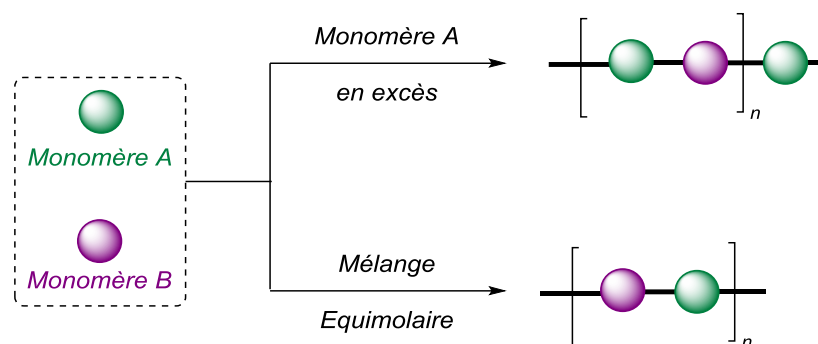


Schéma 4-11 – Nature des bouts de chaînes obtenus *via* polycondensation en fonction du ratio de substrats.

Théoriquement, lorsque les deux comonomères sont placés en quantité rigoureusement équimolaire dans le milieu réactionnel, le degré de polymérisation ($X_{n,\text{théo}}$) tend vers ∞ si la conversion est de 100%. Lorsque l'un des deux comonomères est mis en excès, la théorie de Carothers pour les polycondensations par étapes indique que le degré de polymérisation décroît en fonction du rapport (R) et de la conversion (C) des substrats selon :^[41–43]

$$X_{n,\text{théo}} = (1 + R) / (1 + R - 2RC) \text{ (Equation de Carothers)}$$

Dans notre cas, des polymères linéaires doivent être obtenus d'après cette théorie en utilisant un excès de diphénylsilane ou de *p*-xylylènediamine (**Schéma 4.12**). La taille (= masse) de la chaîne macromoléculaire peut donc être contrôlée par ajustement du ratio des concentrations des deux comonomères. Les chaînes sont terminées par le composant en excès, amine primaire ou hydrosilane selon le cas.

Les polymères **P-7** et **P-8** ont été formés en utilisant respectivement 25 et 10 mol-% d'excès de *p*-xylylènediamine (**Schéma 4.12**). Les polymères **P-9**, **P-10** et **P-11** ont été formés en utilisant respectivement 25, 10 et 5 mol-% d'excès de diphénylsilane (**Schéma 4.12**). Dans tous les cas, les réactions ont été effectuées en présence de 1 mol-% du pré-catalyseur **4-Ba** à 60 °C pendant 10 min, et les polymères ont été isolés sous la forme d'un solide blanc après précipitation.

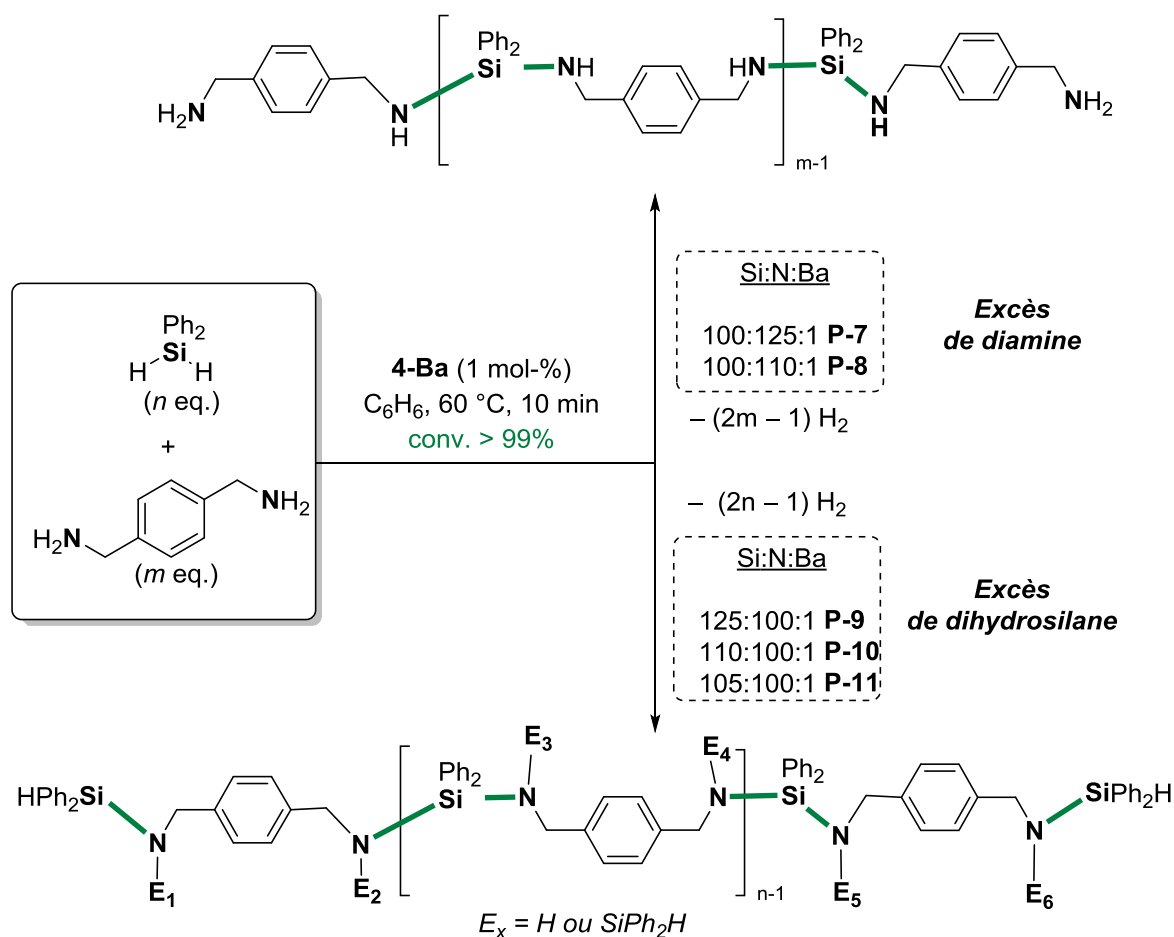


Schéma 4-12 - Déshydropolymérisation du diphenylsilane et de la *p*-xylylènediamine avec excès délibéré d'un des deux comonomères catalysée par **4-Ba**. La conversion du comonomère en défaut est donnée. Conditions : Mélange de comonomères dans le C₆H₆ (1,39 mL, 1,0 mmol), *p*-xylylènediamine (34 mg, 0,25 mmol ; 14 mg, 0,1 mmol) ou diphenylsilane (46 mg, 0,25 mmol ; 18 mg, 0,1 mmol ; 9,2 mg, 0,05 mmol), **4-Ba** (6,7 mg, 0,01 mmol), 60 °C, 10 min. Les nouvelles liaisons Si–N sont représentées en vert.

L'analyse RMN ¹H, ¹³C{¹H} et ²⁹Si{¹H} des polymères **P-7** et **P-11** a été effectuée dans le benzène-*d*₆ (voir 4.4.2 et 4.4.3). Les masses moléculaires ont pu être déterminées par RMN ¹H (*M*_{n,RMN}) à partir du ratio des intensités relatives des résonances des hydrogènes de la chaîne polymère et des bouts de chaînes (cf 4.4.2 et 4.4.3). Le degré de polymérisation expérimental *X*_{n,exp} a été déterminé par l'équation : *X*_{n,exp} = *M*_{n,exp} / *M*₀ où *M*_{n,exp} correspond à la moyenne de *M*_{n,DOSY} (déterminée par RMN ¹H DOSY) et *M*_{n,RMN} (déterminée par RMN ¹H) et *M*₀ correspond à la masse moléculaire des segments formés par le diphenylsilane et la *p*-xylylènediamine selon la méthode de Flory :^[42]

$$M_0 = (184,31 \cdot N_{Si} + 136,2 \cdot N_N) / (N_{Si} + N_N) \quad (\text{Masse molaire de Flory})$$

Avec *N*_{Si} = quantité de diphenylsilane ; *N*_N = quantité de *p*-xylylènediamine.

Les résultats sont détaillés dans le **Tableau 4.3**. Les valeurs de *M*_{n,RMN} et *M*_{n,DOSY} des polycarbosilazanes **P-7** à **P-11** ont été déterminées et sont présentées dans 4.4.2 et 4.4.3.

Tableau 4-3 - Déshydropolymérisation du diphenylsilane avec la *p*-xylylènediamine catalysée par **4-Ba**.^[a]

Entrée	Ref.	N/Si/Ba	Conv. (C) (%) ^[b]	$X_{n,theo}$ ^[c]	$M_{n,RMN}$ (g.mol ⁻¹) ^[d]	$M_{n,DOSY}$ (g.mol ⁻¹) ^[e]	$X_{n,exp}$
1	P-7	125 :100:1	> 99%	8	1500	1900	11
2	P-8	110 :100:1	> 99%	18	5500	6500	38
3	P-9	100: 125 :1	> 99%	8	1300	1500	9
4	P-10	100: 110 :1	> 99%	18	4600	4400	28
5	P-11	100: 105 :1	> 99%	29	9200	10400	61

[a] Réactions dans le C₆H₆ à 60 °C pendant 10 min. [b] Conversion du monomère en défaut déterminée par analyse spectroscopique RMN ¹H. [c] Degré de polymérisation théorique d'après l'équation de Carothers avec C = 99%. [d] $M_{n,RMN}$ déterminée à partir de l'analyse des bouts de chaînes sur le spectre RMN ¹H. [e] Déterminée par analyse spectroscopique RMN DOSY ¹H.

Les valeurs de $M_{n,RMN}$ sont très proches de celles déterminées par analyse RMN DOSY ¹H (**Annexe B**). La masse molaire diminue lorsque la quantité de monomères introduits en excès augmente, en adéquation avec la théorie de Carothers. Les valeurs de $X_{n,theo}$ et $X_{n,exp}$ sont également semblables dans certains cas, notamment pour les polymères **P-7** et **P-9** de basse masse (**Tableau 4.3**, entrée 1 et 3).

4.4.2 Analyse des polycarbosilazanes linéaires avec excès de *p*-xylylènediamine

Les mêmes résonances caractéristiques de la chaîne macromoléculaire du polycarbosilazane cyclique **P-4** ont été mesurées pour **P-7** et **P-8** par analyse RMN. L'unité répétitive –[SiPh₂N(H)CH₂C₆H₄CH₂N(H)]–, observée dans le cas des polycarbosilazanes cycliques **P-3** à **P-6** est donc identique pour les polymères **P-7** et **P-8**. D'un point de vue spectroscopique, seul la présence de bouts de chaîne entre ces deux familles de polymères varie. De nouvelles résonances ont été détectées sur les spectres RMN ¹H (**Figure 4.11**) et ¹³C (**Figure 4.12**) du polycarbosilazane linéaire **P-7**.

Un triplet à 3,59 ppm (³J_{H-H} = 8,0 Hz) attribué aux hydrogènes CH₂ du groupement benzylique terminal et une large résonance à 0,76 ppm attribuée aux hydrogènes NH₂ en bout de chaîne témoignent de la nature linéaire du polycarbosilazane **P-7**. Ces deux résonances corrélient dans le spectre RMN ¹H–¹H COSY de ce polymère.

Deux résonances distinctes d'intensités différentes sont détectées dans la zone aliphatique dans le spectre RMN ¹³C{¹H} de **P-7** (**Figure 4.12**). Elles ont été attribuées respectivement aux carbones benzyliques en bout de chaîne H₂NCH₂– (46,57 ppm) et à l'intérieur de la chaîne polymérique –HNCH₂– (45,79 ppm). Ces attributions ont été effectuées grâce à l'analyse des spectres RMN 2D (¹H–¹³C HMBC et ¹H–¹³C HMQC).

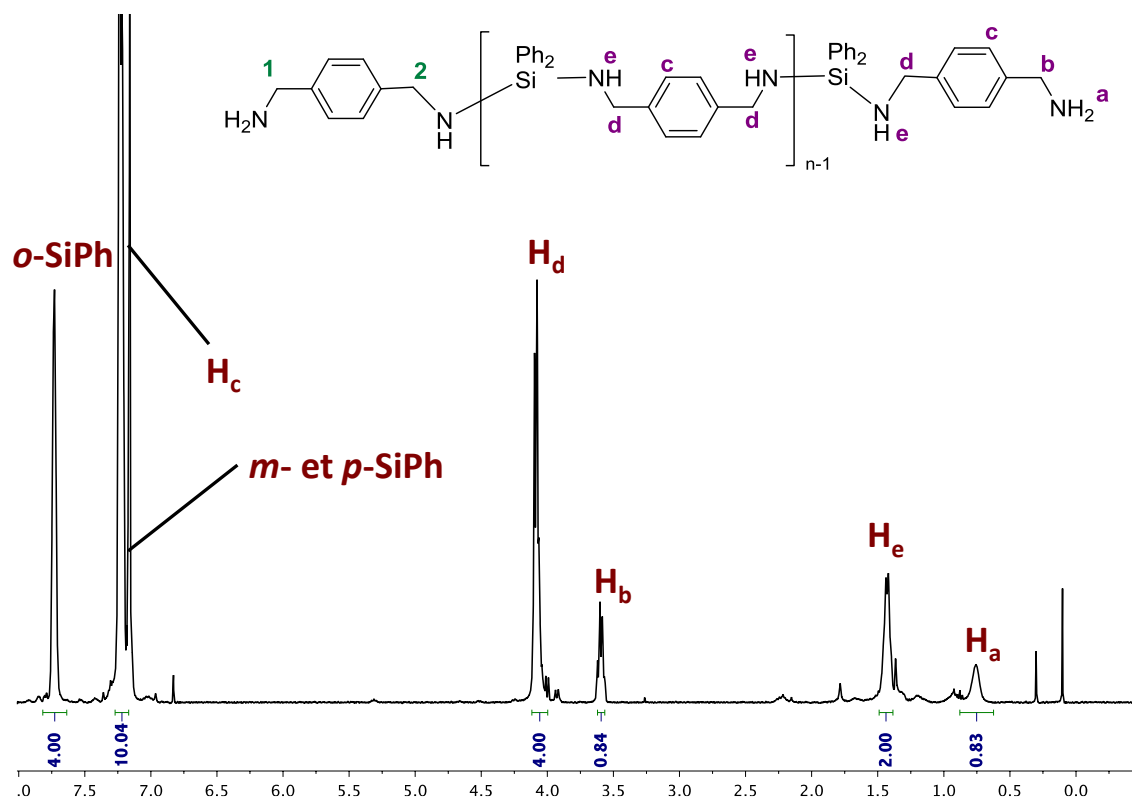


Figure 4-11- Spectre RMN ^1H (benzène- d_6 , 400 MHz, 298 K) de P-7.

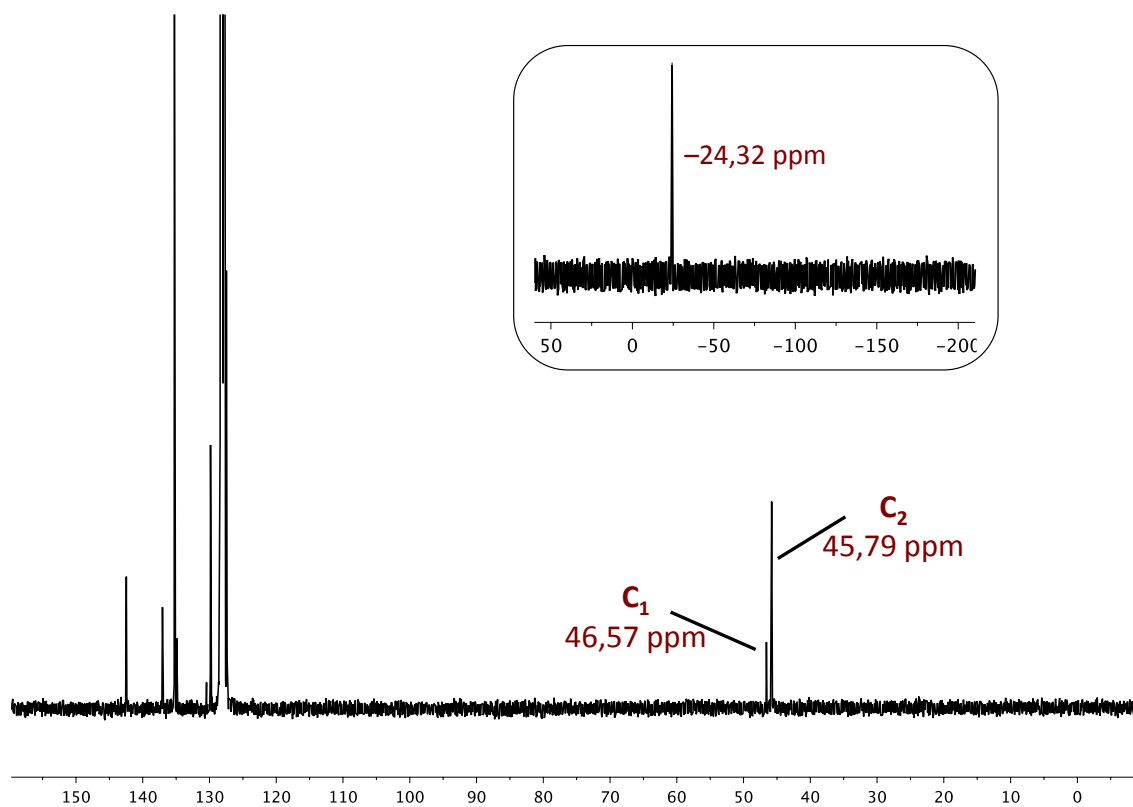


Figure 4-12- Spectres RMN ^{13}C (benzène- d_6 , 100,7 MHz, 298 K) et ^{29}Si (benzène- d_6 , 79,5 MHz, 298 K) de P-7.

Une unique résonance sur le spectre RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (**Figure 4.12**) est observée à $-24,32$ ppm, correspondant au silicium de la chaîne polymérique. L'analyse spectroscopique RMN $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ HMQC (**Figure 4.13**) a d'ailleurs mis en évidence le fait que cette résonance n'est couplée avec aucun des deux hydrogènes de bouts de chaîne $-\text{CH}_2\text{NH}_2$. La structure linéaire des polycarbosilazanes **P-7** et **P-8** est donc attestée par ces analyses spectroscopiques.

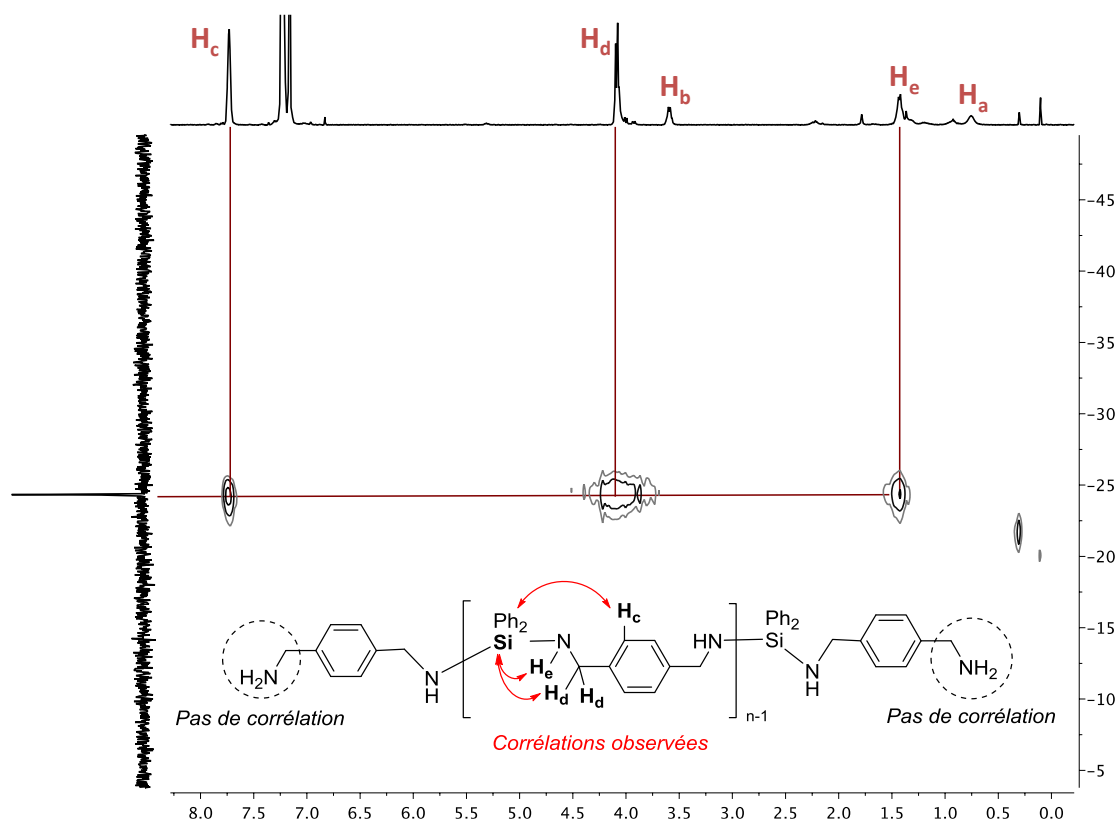


Figure 4-13 Spectres RMN $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ HMQC (benzène- d_6 , CNST2 = 8 Hz, 298 K) de **P-7**.

L'analyse spectroscopique RMN DOSY ^1H a permis de démontrer qu'un seul type de polymères est présent. En effet, un seul coefficient de diffusion a été obtenu pour **P-7** ($D = (4,316 \pm 0,08) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et **P-8** ($D = (1,576 \pm 0,03) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), permettant de remonter aux valeurs des masses molaires ($M_{n,\text{DOSY}} = 1900 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour **P-7** et $M_{n,\text{DOSY}} = 6500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour **P-8**) par la méthode décrite en section 4.3.3. Les masses molaires de **P-7** et **P-8** ont également été déterminées à partir des spectres RMN ^1H ($M_{n,\text{RMN}} = 1500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour **P-7** et $M_{n,\text{RMN}} = 5500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour **P-8**) en comparant les intensités relatives des résonances des hydrogènes aliphatiques de la chaîne polymère et des bouts de chaîne. Les valeurs de $M_{n,\text{DOSY}}$ et de $M_{n,\text{RMN}}$ sont très semblables et confirment ainsi a posteriori la validité des méthodes utilisées.

La présence de fonctions amine primaire a aussi été mise en évidence par analyse ATR-FTIR. Deux bandes d'absorption à 3400 et 3308 cm^{-1} sont notamment observées sur le spectre de **P-7** (**Figure 4.14**), correspondant respectivement aux fonctions $-\text{NH}-$ (motifs internes de la chaîne polymérique) et $-\text{NH}_2$ (bouts de chaîne) de la structure du polycarbosilazane linéaire. Les bandes à 3065 et 3046 cm^{-1} ont été attribuées respectivement aux vibrations des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques (CH_2).

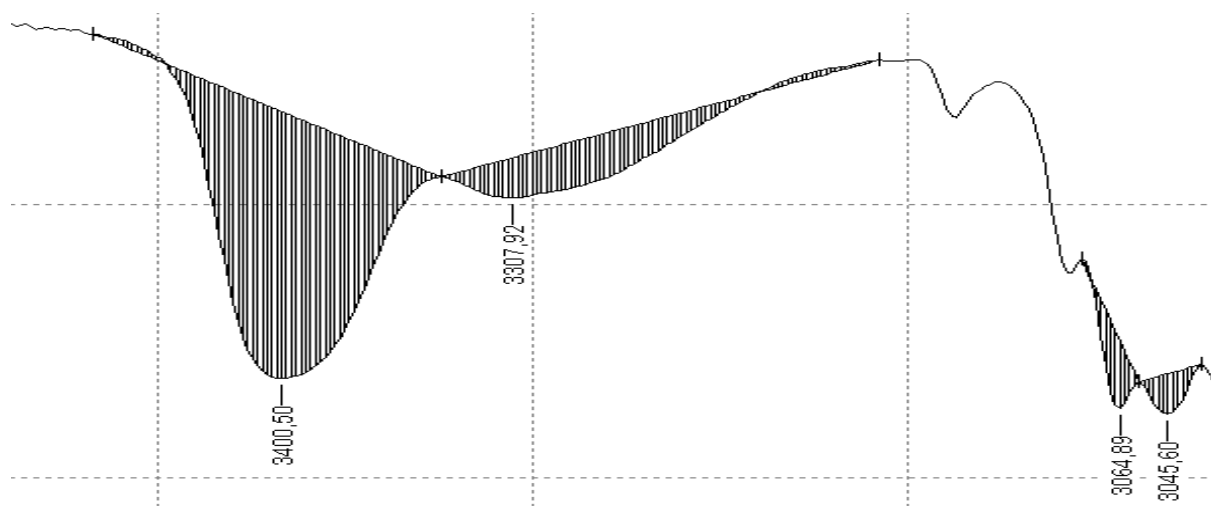


Figure 4-14 Spectre ATR-FTIR (4000–3000 cm^{-1}) de P-7.

4.4.3 Analyse des polycarbosilazanes linéaires avec un excès de diphenylsilane

Les analyses spectroscopiques effectuées sur les polycarbosilazanes **P-9**, **P-10** et **P-11** ont donné des résultats qualitativement identiques pour les trois polymères. Seule l'intensité relative des signaux des bouts de chaînes a diminué suivant la quantité d'excès de diphenylsilane utilisée. L'analyse détaillée de la structure de ces polycarbosilazanes linéaires a été menée ici à titre d'exemple sur **P-9**.

Les résonances caractéristiques de la chaîne macromoléculaire des polycarbosilazanes **P-3** à **P-8** ont à nouveau été détectées par RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ et 2D. Les spectres correspondants sont beaucoup plus complexes à interpréter que ceux obtenus précédemment pour les polycarbosilazanes **P-4** et **P-7**. Deux types de bouts de chaîne différents existent : un *N*-monocouplé $-\text{N}(\text{H})\text{SiPh}_2\text{H}$ et un *N,N*-dicouplé $-\text{N}(\text{SiPh}_2\text{H})_2$, identifiés par RMN ^1H et $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY (**Figure 4.15** et **Figure 4.16**). L'excès de diphenylsilane conduit également à la formation de silazane *N,N*-dicouplé au sein de la chaîne polymérique avec des groupements pendants $-\text{NSiPh}_2\text{H}$ à la place des motifs $-\text{NH}$.

Sur le spectre RMN ^1H , deux singulets d'intensités relatives élevées sont visibles pour les hydrogènes *SiH* des bouts de chaîne $-\text{N}(\text{H})\text{SiPh}_2\text{H}$ (5,65 ppm) et $-\text{N}(\text{SiPh}_2\text{H})_2$ (5,74 ppm). Le premier singulet à 5,65 ppm est corrélé sur le spectre RMN $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY (**Figure 4.16**) avec une résonance large à 1,04 ppm. Cette résonance large, identifiée comme étant l'hydrogène *NH* du bout de chaîne, couple aussi avec un doublet à 3,91 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 8,0$ Hz) attribué aux hydrogènes CH_2 du groupement benzylique.

Aucune corrélation avec le second singulet à 5,74 ppm n'est détectée sur le spectre RMN $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, indiquant ainsi la nature *N,N*-dicouplé du groupement terminal $-\text{N}(\text{SiPh}_2\text{H})_2$. Le même constat est effectué pour le singulet à 4,38 ppm ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{SiPh}_2\text{H})_2$), confirmant ainsi la structure de **P-9** proposée en **Figure 4.15** et en **Schéma 4.13**. Le ratio entre bouts de chaîne *N*-monocouplé et *N,N*-dicouplé est d'environ 3:2 d'après le spectre RMN ^1H (**Figure 4.15**).

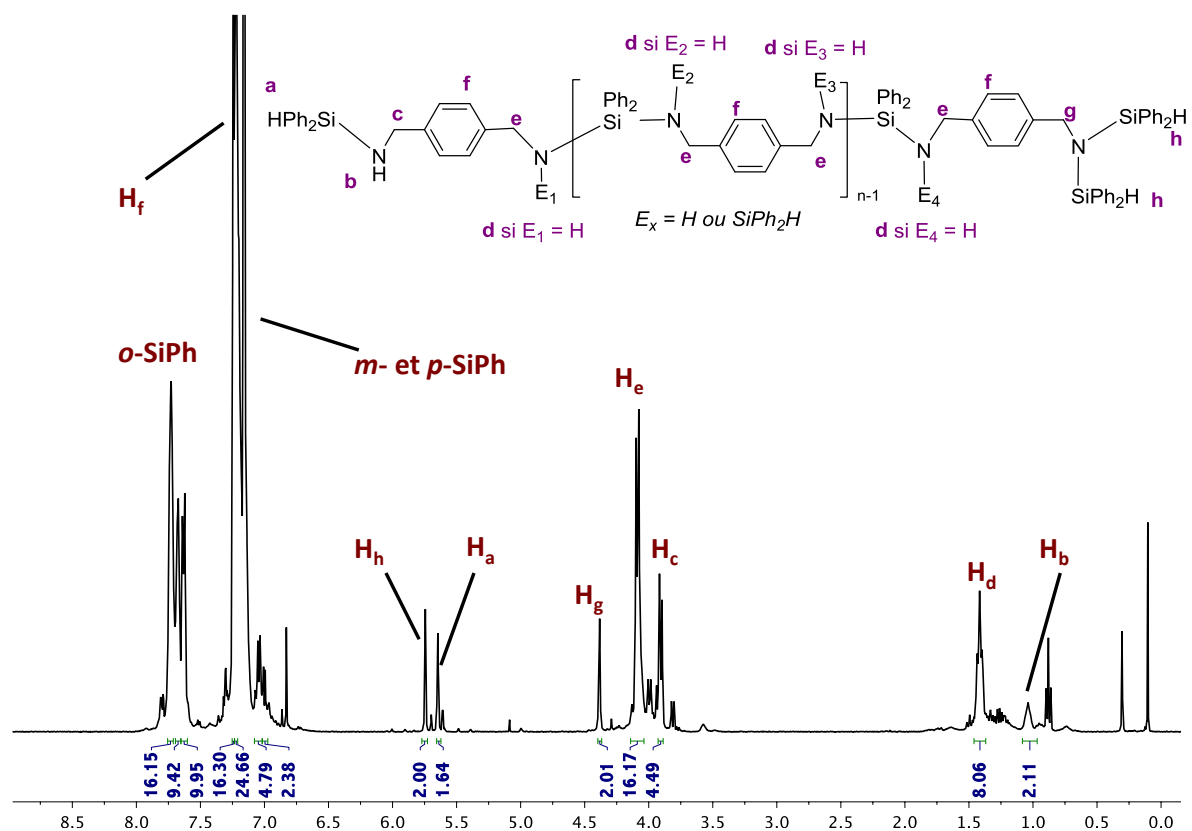


Figure 4-15 - Spectre RMN ^1H (benzène- d_6 , 400 MHz, 298 K) de P-9.

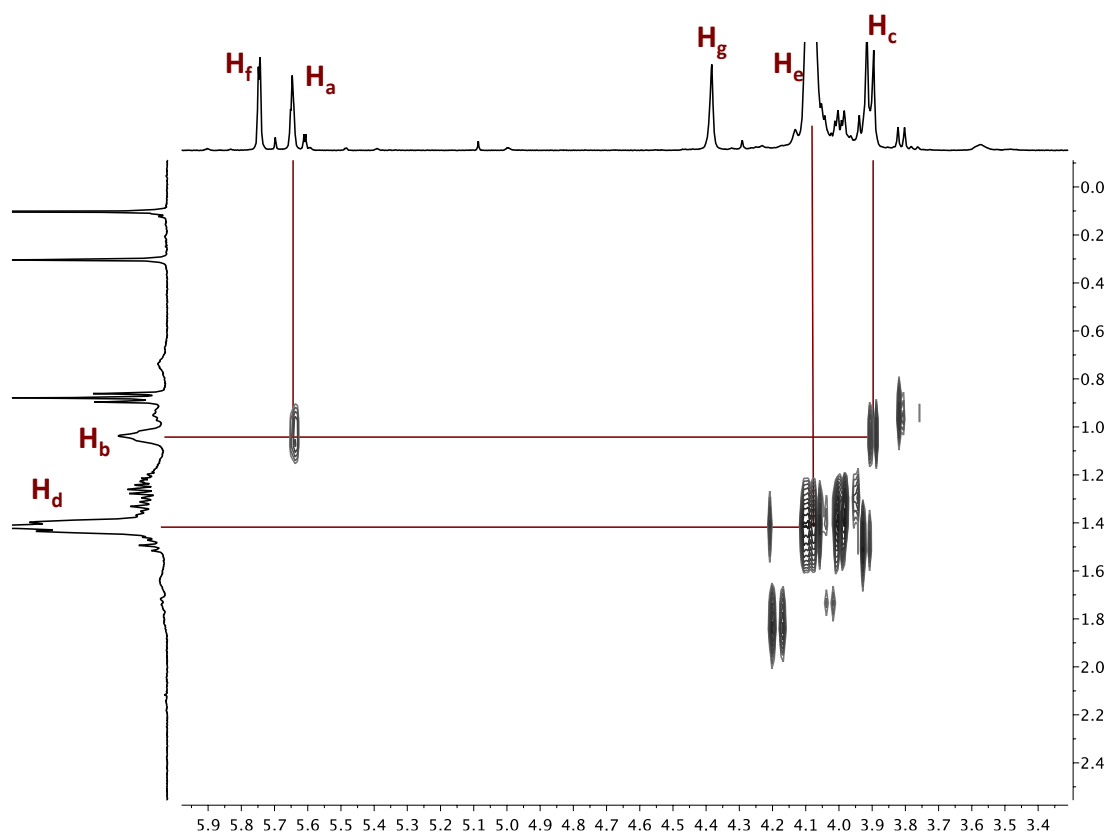


Figure 4-16 - Spectre RMN ^1H - ^1H COSY (benzène- d_6 , 400 MHz, 298 K) de P-9.

L'analyse RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a permis d'identifier les différents signaux des motifs de bouts de chaînes (**Figure 4.17**). La résonance majoritaire dans la zone aliphatique à 45,79 ppm correspond au carbone CH_2 du groupement benzylique de la chaîne polymérique principale. Les résonances à 50,45 et 46,97 ppm ont été attribuées respectivement au motifs de bouts de chaînes $[\text{CH}_2\text{N}(\text{SiPh}_2\text{H})_2]$ et $[\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{SiPh}_2\text{H}]$ d'après les corrélations observées sur les spectres RMN ^1H - ^{13}C HMBC et ^1H - ^{13}C HMQC. La nature de deux types de bouts de chaîne dans ces polymères a été élucidée *via* ces analyses spectroscopiques. Un rappel des attributions des motifs de bouts de chaînes est donné en **Figure 4.18**.

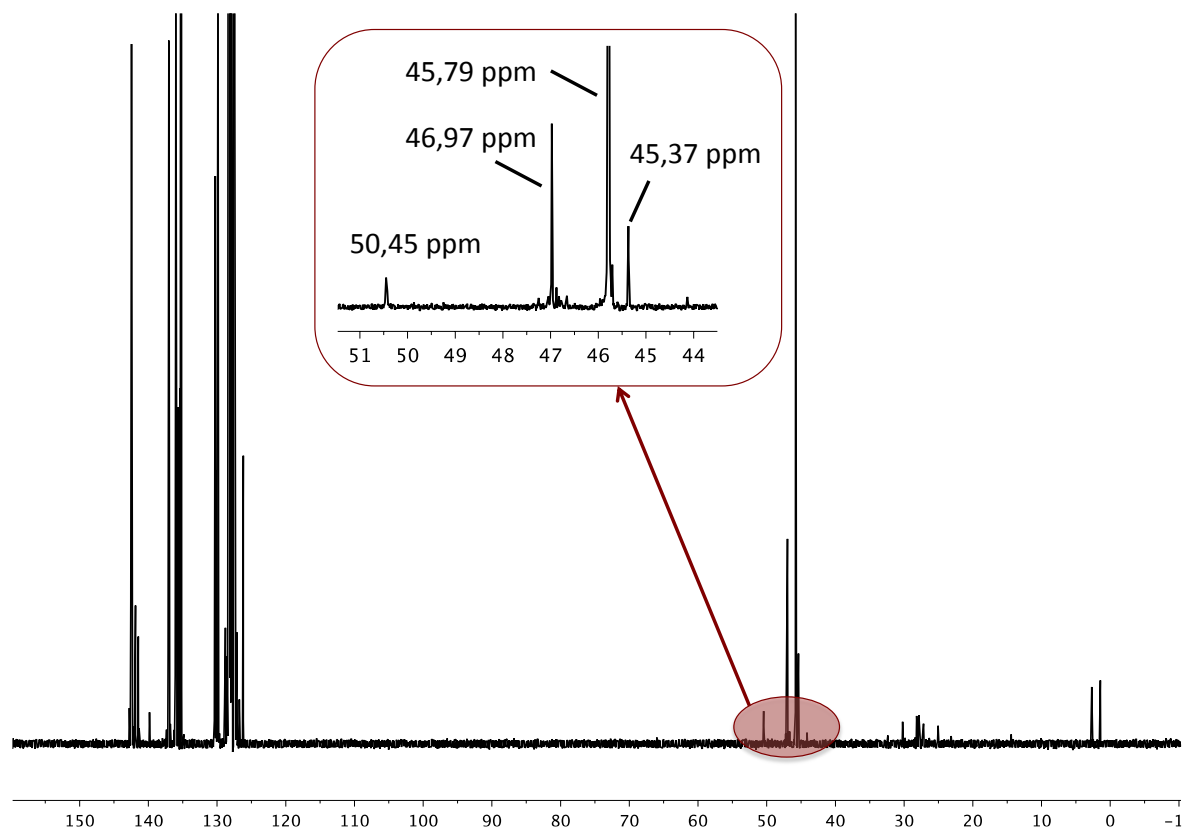


Figure 4-17 - Spectres RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (benzène- d_6 , 100,7 MHz, 298 K) de **P-9**.

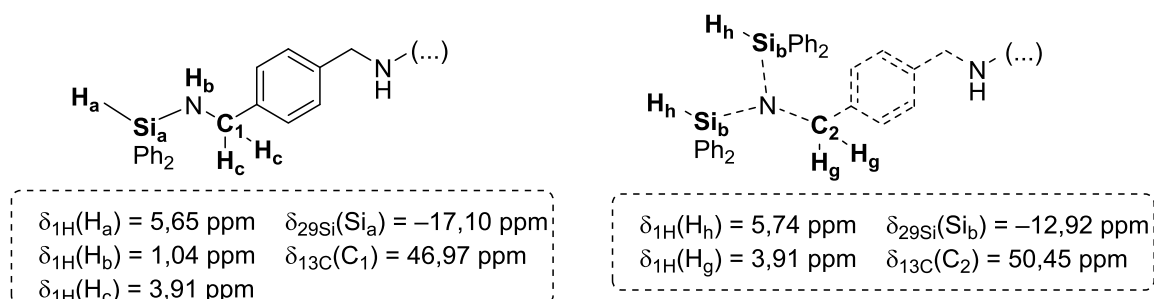


Figure 4-18 – Nature des bouts de chaîne des polycarbosilazanes **P-9**, **P-10** et **P-11** et attributions RMN.

En plus de la résonance majoritaire à $-24,32$ ppm attribuée au silicium de la chaîne principale $[\text{SiPh}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}]_n$, des résonances mineures sont détectées dans le spectre RMN ^{29}Si INEPT de **P-9** à $\delta_{29\text{Si}} = -11,82, -12,92, -17,10, -24,51$ et $-29,47$ ppm. Il y a donc plus de types d'atomes de silicium dans la chaîne polymère qu'annoncé dans la structure simplifiée de la **Figure 4.15**. L'analyse spectroscopique RMN ^1H - ^{29}Si HMQC a été réalisée dans le but de déterminer la structure exacte de **P-9** (**Figure 4.19**).

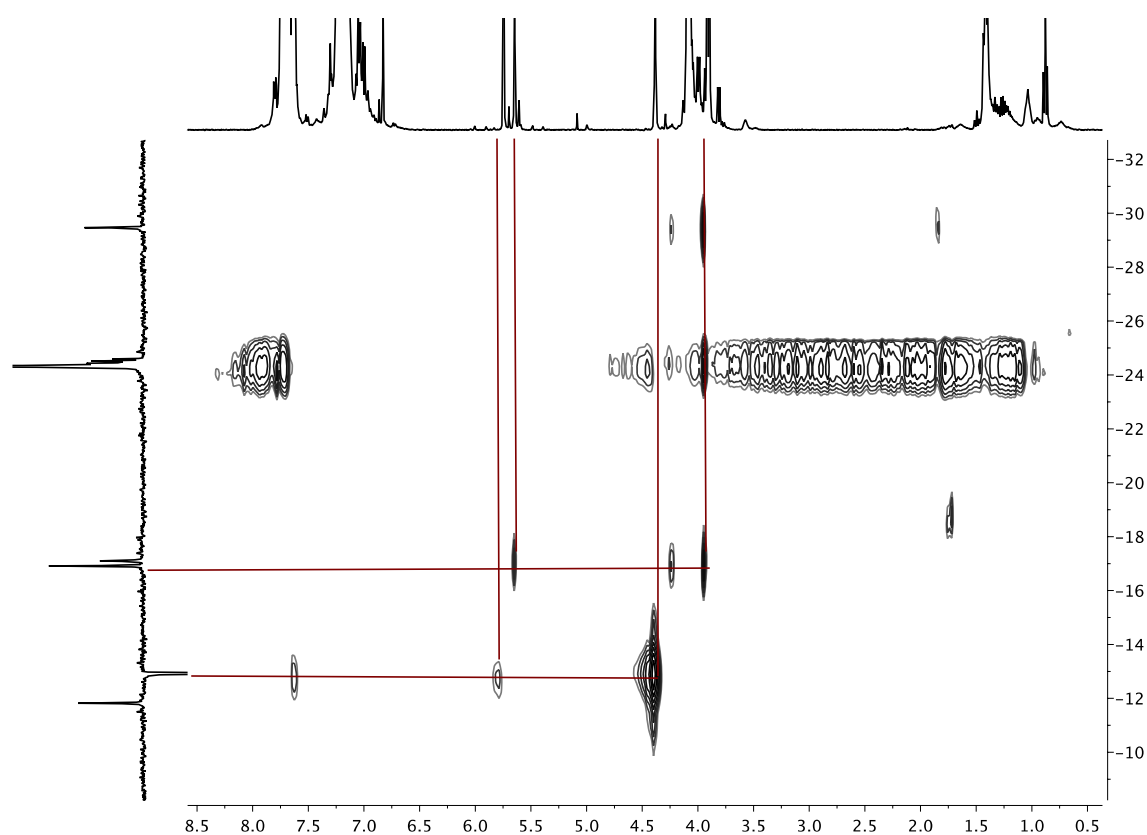


Figure 4-19 - Spectres RMN ^1H - ^{29}Si HMQC (benzène- d_6 , CNST2 = 8 Hz, 298 K) de **P-9**.

Les deux résonances des atomes de silicium en bout de chaîne $-\text{N}(\text{H})\text{SiPh}_2\text{H}$ et $-\text{N}(\text{SiPh}_2\text{H})_2$ sont facilement identifiables à respectivement $\delta_{29\text{Si}} = -17,10$ et $-12,92$ ppm (**Figure 4.19**). La résonance à $\delta_{29\text{Si}} = -29,47$ ppm couple avec un singulet en RMN ^1H à $\delta_{1\text{H}} = 4,24$ ppm et avec des multiplets à $\delta_{1\text{H}} = 3,92$ et $1,74$ ppm. Cette résonance a été attribuée au silicium au sein d'un motif $[\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{SiPh}_2\text{H})\text{Si}]_n$ présentant un groupement pendent $-\text{NSiPh}_2\text{H}$. La résonance pour ce silazane pendent est détectée à $\delta_{29\text{Si}} = -24,51$ ppm.

Aucun couplage n'est observé dans le spectre RMN ^1H - ^{29}Si HMQC pour la dernière résonance à $\delta_{29\text{Si}} = -11,82$ ppm. Elle peut être attribuée à la formation de cycles à 4 centres de types $[\text{NSiPh}_2]_2$ au sein de la chaîne du polymère, étant donné que cette valeur est très proche de celle obtenue pour le cyclodisilazane $[\text{NBnSiPh}_2]_2$ (**S-38**) ($\delta_{29\text{Si}} = -11,50$ ppm, cf. 3.2.1). Toutes les attributions concernant la structure des motifs internes à la chaîne polymérique de ces polycarbosilazanes linéaires sont résumées dans la **Figure 4.20**.

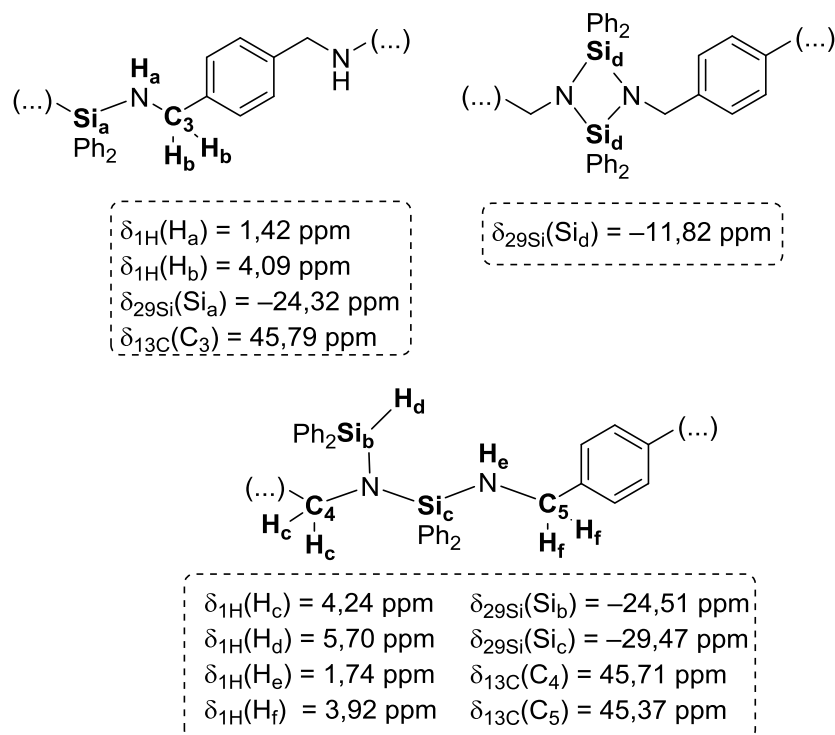


Figure 4-20– Structure des motifs internes à la chaîne des polymères **P-9**, **P-10** et **P-11** et attributions RMN.

La nature des bouts de chaînes a ici aussi été confirmée par analyse FTIR (**Figure 4.21**). La bande d'absorbance à 2114 cm^{-1} est caractéristique de la présence d'une fonction hydrosilane Si-H. La bande d'absorption à 3395 cm^{-1} et l'absence de signal autour de 3300 cm^{-1} ont confirmé la présence unique de motifs NH et l'absence de groupements NH_2 .

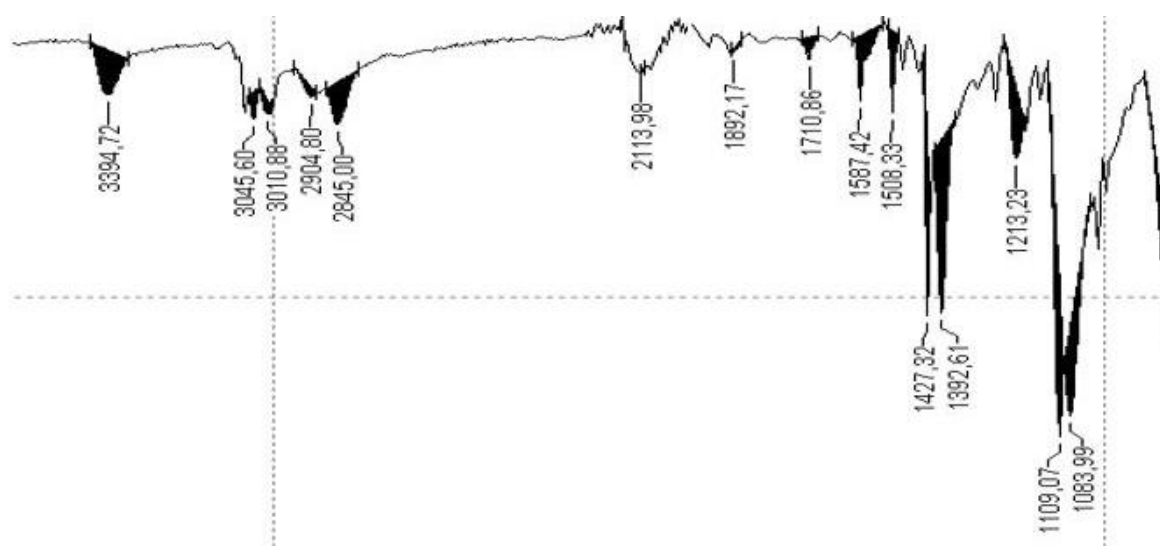


Figure 4-21 - Spectre ATR-FTIR ($4000\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$) de **P-9**.

La structure des polymères **P-9**, **P-10** et **P-11** a donc été élucidée grâce à ces multiples analyses spectroscopiques. Les spectres RMN DOSY ^1H ont montré en outre qu'une unique population de polymères existe dans chacun des cas (**Annexe B**). Les masses molaires ont été calculées à partir des coefficients de diffusion pour **P-9** ($M_{n,\text{DOSY}} = 1500 \text{ g.mol}^{-1}$), **P-10** ($M_{n,\text{DOSY}} = 4400 \text{ g.mol}^{-1}$) et **P-11** ($M_{n,\text{DOSY}} = 10400 \text{ g.mol}^{-1}$). Les masses calculées à partir du ratio de signaux caractéristiques sur le spectre RMN ^1H en ont une nouvelle fois été assez proches pour **P-9** ($M_{n,\text{RMN}} = 1300 \text{ g.mol}^{-1}$), **P-10** ($M_{n,\text{RMN}} = 4600 \text{ g.mol}^{-1}$) et **P-11** ($M_{n,\text{RMN}} = 9200 \text{ g.mol}^{-1}$).

4.4.4 Formation de polycarbosilazanes linéaires : conclusions partielles

L'utilisation d'excès de monomères a permis de former des polymères linéaires téléchéliques présentant des bouts de chaînes de type amine primaire ou hydrosilane. Comme observé classiquement dans une polymérisation par étape, plus l'excès de l'un des comonomères est important, plus le degré de polymérisation et la masse molaire du polymère linéaire obtenu diminuent.

Des degrés de polymérisations nettement plus élevés étaient donc attendus dans le cas d'un mélange équimolaire de comonomères ($X_{n,\text{théo}} = 100$ si $C = 99\%$ d'après Carothers). L'introduction d'un très léger excès de diphenylsilane lors de la réaction de déshydropolymérisation a permis de s'affranchir du phénomène de cyclisation limitant la croissance de chaîne des polycarbosilazanes **P-3** à **P-6**. Un polycarbosilazane linéaire présentant une masse molaire ($M_n = 9800 \text{ g.mol}^{-1}$ pour **P-11**) plus élevée que celles obtenues à partir du mélange équimolaire ($M_n \approx 6000 \text{ g.mol}^{-1}$ pour **P-3**, **P-4**, **P-5** et **P-6**) a même été obtenu en utilisant 5 mol-% d'excès de diphenylsilane.

4.5 Conclusions et perspectives

La formation de polycarbosilazanes *via* le couplage déshydrogénant de diamines et de di(hydrosilane)s catalysées par $\text{Ba}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_3$ (**4-Ba**) a été effectuée avec succès. Le couple de monomères diphenylsilane / *p*-xylylènediamine a permis d'obtenir des polymères présentant des masses molaires jusqu'à $9800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($X_{n,\text{exp}} = 61$ pour **P-11**). Une structure linéaire ou cyclique a été obtenue en fonction du ratio de monomères introduits. Le degré de polymérisation, et donc la masse molaire, peuvent être ajustés en contrôlant ce ratio.

La méthode de déshydropolymérisation décrite dans ce chapitre est sélective, rapide et présente des activités catalytiques élevées ($\text{TOF} = 600 \text{ mol}_{\text{Monomère}} \cdot \text{mol}_{\text{Ba}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Le précatalyseur **4-Ba** a ainsi pu insérer 100 équiv des comonomères en seulement 10 min. Un temps de réaction plus long est toutefois nécessaire lorsque la réaction est effectuée avec 500 équiv de monomères ou à température ambiante. Le précatalyseur $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (**1-Ba**) a également démontré une activité catalytique similaire.

De nombreuses voies de recherche restent encore à explorer dans ce domaine. L'utilisation de nouveaux monomères permettrait d'obtenir une gamme variée de structures de polycarbosilazanes. Les hydrosilanes plurifonctionnels comme le phénylsilane (H_3SiPh) permettraient d'augmenter la masse molaire du polymère final en formant des structures polymériques réticulées. Des premiers essais de réactivité ont permis de former un matériau solide insoluble, confirmant ainsi cette hypothèse. La synthèse de monomères bi-fonctionnalisés (**Figure 4.22**), *ie* possédant un groupement amine et un groupement hydrosilane, permettrait également de former des polycarbosilazanes de haute masse, en s'affranchissant des limitations liées à l'excès non contrôlé, même minimal, de l'un des comonomères. L'ajout de substituants sur ce type de monomère permettrait de fonctionnaliser les polymères finaux. De nombreuses applications seraient alors envisageables et valorisables.

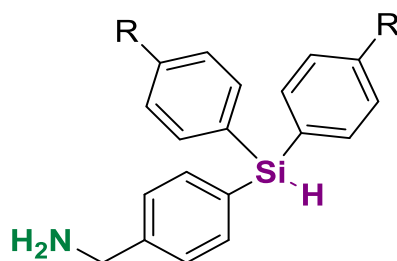


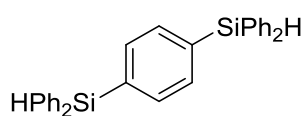
Figure 4-22 – Exemple de monomères ($\text{R} = \text{CF}_3, \text{F} \dots$) pour la formation de polycarbosilazane de haute masse.

4.6 Partie expérimentale

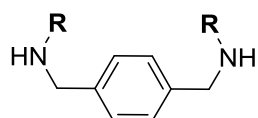
General considerations

All manipulations were performed under inert atmosphere using standard Schlenk techniques or in a Jacomex glove-box ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 5$ ppm) for catalyst loading. NMR spectra were recorded on Bruker AC-400 and AM-500 spectrometers. All chemical shifts were determined using residual signals of the deuterated solvents and were calibrated *vs.* $SiMe_4$. Assignment of the signals was carried out using 1D (1H , $^{13}C\{^1H\}$, $^{29}Si\{^1H\}$) and 2D (COSY, HMBC, HMQC) NMR experiments. Coupling constants are given in Hertz. BaI_2 (anhydrous beads, 99.995%) was purchased from Aldrich and used as received. Diphenylsilane and *p*-xylylenediamine were purchased from Fluorochem. They were either vacuum-distilled over CaH_2 and then degassed by freeze-pump-thaw methods (diphenylsilane) or recrystallized in toluene at -26 °C (*p*-xylylenediamine). Benzene was distilled under argon from Na/benzophenone prior to use. Other solvents (pentane, toluene, dichloromethane, Et_2O , THF) were collected from MBraun SPS-800 purification alumina columns and, for THF, further distilled from Na/benzophenone. Deuterated solvents (Eurisotop, Saclay, France) were stored in sealed ampoules over 3 Å molecular sieves and degassed by several freeze-thaw cycles. $Ba\{CH(SiMe_3)_2\}_2 \cdot (THF)_3$ (**4-Ba**) was synthesized according to published procedures.

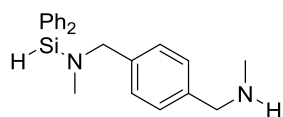
Miscellaneous compound synthesis



Procedure for the synthesis of 1,4-(SiPh₂H)₂C₆H₄. Magnesium (331 mg, 13.8 mmol) was placed in a 100 mL Schlenk flask. A crystal of iodine was added. 1,4-dibromobenzene (1.65 g, 6.9 mmol) was solubilized in THF (50 mL) and then added dropwise to the flask. After 30 min of reflux, the reaction was cooled to room temperature. Chlorodiphenylsilane (3.0 mL, 13.8 mmol) was added dropwise *via* syringe and the reaction mixture was stirred for 3 h at -20 °C and then at room temperature overnight. The reaction was quenched by addition of an aqueous solution of NH_4Cl (20 mL). After biphasic extraction, the aqueous phase was washed with diethyl ether (3×20 mL). The organic layers were collected, dried over $MgSO_4$ and then the solvent was removed under vacuum. The desired di(hydrosilane) was purified by flash chromatography (pentane) over silica gel and isolated as a white solid (2.5 g, 82%) after evaporation of the solvent. NMR data matched the reported values for this compound.^[44]



Procedure for the syntheses of 1,4-(RNHCH₂)₂C₆H₄ (R = Bn or Me). Terephthalaldehyde (5.0 g, 37.3 mmol) was dissolved in methanol (50 mL). Benzylamine (8.1 mL, 74.6 mmol) or methylamine (11.5 mL, 74.6 mmol) was then added to the solution *via* syringe. The reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature. $NaBH_4$ was then added *via* bent finger and stirred overnight. The solution was filtered and the solvent was pumped off under vacuum to give a yellow oil. 1,4-(BnN(H)CH₂)₂C₆H₄ was obtained as a white powder (3.5 g, 40%) after recrystallization in hot toluene. 1,4-(MeN(H)CH₂)₂C₆H₄ was obtained as a colourless oil (5.3 g, 87%) after distillation under vacuum at 150 °C. The 1H NMR data for these compounds matched those reported in the literature.^[45,46]



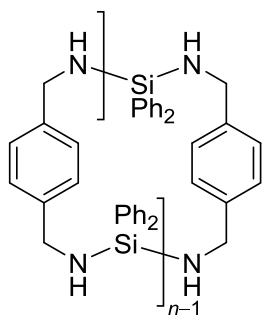
HSiPh₂N(Me)CH₂C₆H₄CH₂NHMe (S-64). Compound **S-64** was obtained by reaction of 1,4-(HN(CH₃)CH₂)₂-C₆H₄ (164 mg, 1.00 mmol) and Ph₂SiH₂ (197 μ L, 1.0.0 mmol), catalyzed by Ba[CH(SiMe₃)₂]₂•(THF)₂ (3.4 mg, 5.0 μ mol mmol), at 60°C for 12 h. The volatiles were removed under vacuum and **S-64** was purified by distillation. It was isolated as a colorless oil (420 mg, 92%). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.44 (m, 4H, *o*-SiC₆H₅), 7.22 (m, 6H, *m*- and *p*-SiC₆H₅), 7.03 (m, 4H, NCH₂C₆H₄), 5.23 (s, 1H, SiH), 3.83 (s, 2H, CH₂NSiHPh₂), 3.49 (d, ³J_{HH} = 4.2 Hz, 2H, CH₂NHCH₃), 2.28 (s, 3H, HPh₂SiNCH₃), 2.20 (d, ³J_{HH} = 2.9 Hz, 3H, CH₂NHCH₃), 0.91 (br, 1H, CH₂NHCH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 100.7 MHz, 298 K): δ = 139.8 (*i*-SiC₆H₅), 135.6 (*i*-C₆H₄CH₂NH), 135.4 (*p*-C₆H₄CH₂NH), 134.7 (*o*-SiC₆H₅), 130.5 (*m*-SiC₆H₅), 130.2 (*o*-C₆H₄CH₂NH), 129.1 (*m*-C₆H₄CH₂NH), 128.4 (*p*-SiC₆H₅), 56.2 (C₆H₄CH₂), 36.2 (C₆H₄CH₂) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (benzene-*d*₆, 79.5 MHz, 298 K): δ = -18.85 ppm. ESI HRMS: [M+H]⁺, *m/z* calcd 347.1921, found 347.1938 (1 ppm). Anal. calcd for C₂₂H₂₆N₂Si (346.55 g·mol⁻¹): C 76.25, H 7.56, N 8.08. Found C 72.42, H 7.42, N 8.02.

Catalysed cross dehydrocoupling reactions

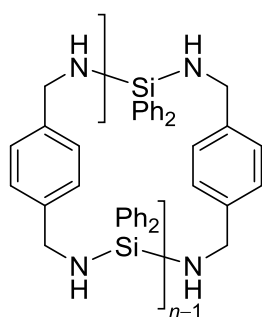
Typical procedure for catalysed cross-dehydrocoupling reactions between diamine and di(hydrosilane)s for NMR-scale experiment. Catalysed cross-dehydrocoupling (CDC) reactions were carried out using the following standard protocol: In the glove-box, the precatalyst **4-Ba** (0.005 mmol, 1 equiv) was loaded into an NMR tube. The NMR tube was stored in an appropriate Schlenk tube, and it was removed from the glove-box. The subsequent manipulations were performed using standard Schlenk techniques. The diamine (*n*×0.005 mmol, *n* equiv) and di(hydrosilane) (*n*×0.005 mmol, *n* equiv) were added to the NMR tube. The NMR tube was sealed and shaken vigorously, then put into an oil bath at the desired temperature (298 or 333 K). After the required time period, the reaction was quenched as “wet” C₆D₆ was added to the mixture at room temperature. Substrate conversion was determined from the ¹H NMR spectrum of the reaction mixture, comparing integrations characteristic of the substrates and products.

Typical polymerization procedure. In the glove-box, diphenylsilane (1.327 g, 7.2 mmol) and *p*-xylylenediamine (0.980 g, 7.2 mmol) were dissolved in C₆H₆ (10 mL). A fraction of this stock solution (0.72 M in C₆H₆) was loaded into a Schlenk tube. Ba{CH(SiMe₃)₂}₂•(THF)₃ (6.7 mg, 0.01 mmol) was loaded in another Schlenk tube. The subsequent manipulations were performed outside of the glove-box, using standard Schlenk techniques on a double Schlenk manifold. The monomer solution was heated at the desired temperature (25 °C or 60 °C). The catalyst was dissolved in C₆H₆ (1 mL) and then the resulting solution was transferred *via* cannula into the reaction mixture. The polymerization started with immediate and intense release of gas (H₂). After the required time (10 min to 2 h), the reaction was quenched by adding non-pre-dried pentane (5 mL) under aerobic atmosphere. After precipitation, the polymer was isolated by cannula filtration, further washed with pentane (3 × 5 mL) and dried under vacuum to constant. The final product was obtained as a white powder.

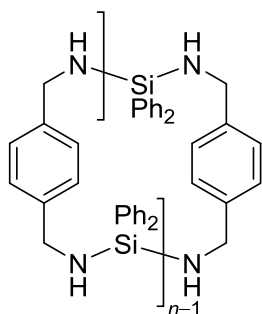
Characterization of the polymers



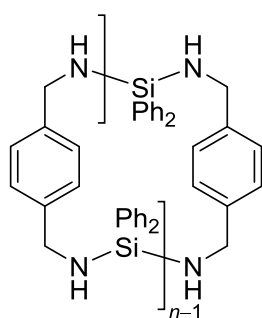
P-3: The general procedure was followed using 278 μL of the stock solution of comonomers (0.2 mmol of each comonomer) at 60 $^{\circ}\text{C}$ to give **P-3** (50 mg, isolated yield 79%) as a white powder. ^1H NMR (benzene- d_6 , 400.1 MHz, 298 K): $\delta = 7.73$ (m, 4H, *o*-Si(C_6H_5) $_2$), 7.24 (s, 4H, $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.21 (m, 6H, *m*- and *p*-Si(C_6H_5) $_2$), 4.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 4H, NHCH_2), 1.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, NHCH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 100.7 MHz, 298 K): $\delta = 142.46$ (*i*- $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 137.03 (*i*-Si(C_6H_5) $_2$), 135.25 (*o*-Si(C_6H_5) $_2$), 129.85 (*m*-Si(C_6H_5) $_2$), 128.22 (*o*- $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 127.46 (*p*-Si(C_6H_5) $_2$), 45.80 (NHCH_2) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 79.5 MHz, 298 K): $\delta = -24.33$ ppm.



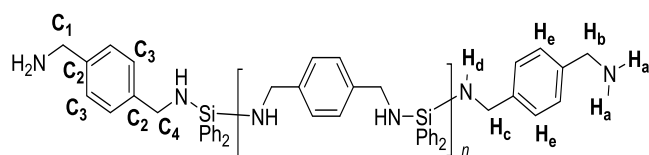
P-4: The general procedure was followed, using 1.39 mL of the stock solution of comonomers (1.0 mmol of each comonomer) at 60 $^{\circ}\text{C}$ to give **P-4** (252 mg, isolated yield 80%) as a white powder. ^1H NMR (benzene- d_6 , 400.1 MHz, 298 K): $\delta = 7.73$ (m, 4H, *o*-Si(C_6H_5) $_2$), 7.24 (s, 4H, $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.21 (m, 6H, *m*- and *p*-Si(C_6H_5) $_2$), 4.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 4H, NHCH_2), 1.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, NHCH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 100.7 MHz, 298 K): $\delta = 142.46$ (*i*- $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 137.03 (*i*-Si(C_6H_5) $_2$), 135.25 (*o*-Si(C_6H_5) $_2$), 129.85 (*m*-Si(C_6H_5) $_2$), 128.22 (*o*- $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 127.47 (*p*-Si(C_6H_5) $_2$), 45.80 (NHCH_2) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 79.5 MHz, 298 K): $\delta = -24.32$ ppm.



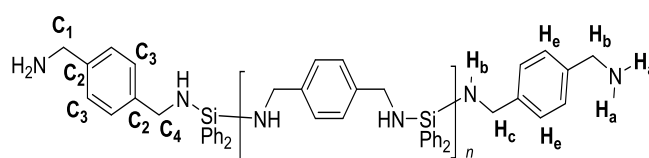
P-5: The general procedure was followed using 1.39 mL of the stock solution of comonomers (0.2 mmol of each comonomer) at 25 $^{\circ}\text{C}$ to give **P-5** (260 mg, isolated yield 81%) as a white powder. ^1H NMR (benzene- d_6 , 400.1 MHz, 298 K): $\delta = 7.73$ (m, 4H, *o*-Si(C_6H_5) $_2$), 7.24 (s, 4H, $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.21 (m, 6H, *m*- and *p*-Si(C_6H_5) $_2$), 4.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 4H, NHCH_2), 1.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, NHCH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 100.7 MHz, 298 K): $\delta = 142.46$ (*i*- $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 137.03 (*i*-Si(C_6H_5) $_2$), 135.25 (*o*-Si(C_6H_5) $_2$), 129.85 (*m*-Si(C_6H_5) $_2$), 128.22 (*o*- $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 127.46 (*p*-Si(C_6H_5) $_2$), 45.80 (NHCH_2) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 79.5 MHz, 298 K): $\delta = -24.33$ ppm.



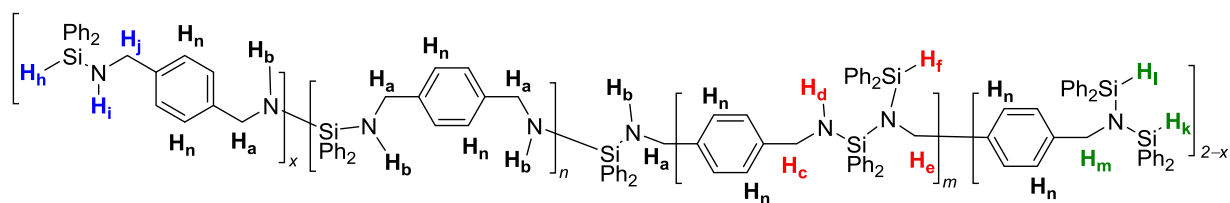
P-6: The general procedure was followed, using 6.95 mL of the stock solution of comonomers (1.0 mmol of each comonomer) at 60 $^{\circ}\text{C}$ to give **P-4** (252 mg, isolated yield 80%) as a white powder. ^1H NMR (benzene- d_6 , 400.1 MHz, 298 K): $\delta = 7.73$ (m, 4H, *o*-Si(C_6H_5) $_2$), 7.24 (s, 4H, $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.21 (m, 6H, *m*- and *p*-Si(C_6H_5) $_2$), 4.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 4H, NHCH_2), 1.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, NHCH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 100.7 MHz, 298 K): $\delta = 142.46$ (*i*- $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 137.03 (*i*-Si(C_6H_5) $_2$), 135.25 (*o*-Si(C_6H_5) $_2$), 129.85 (*m*-Si(C_6H_5) $_2$), 128.22 (*o*- $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 127.47 (*p*-Si(C_6H_5) $_2$), 45.80 (NHCH_2) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 79.5 MHz, 298 K): $\delta = -24.32$ ppm.



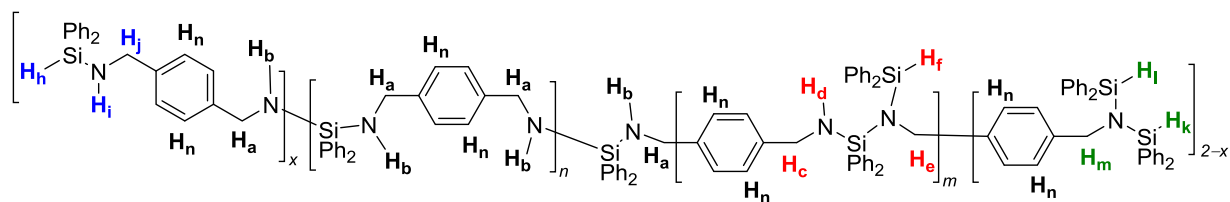
P-7: The general procedure was followed using 1.39 mL of the stock solution of comonomers (1.0 mmol of each comonomer) and additional *p*-xylylenediamine (34 mg, 0.25 mmol) at 60 °C to give **P-7** (262 mg, isolated yield 80%) as a white powder. ^1H NMR (benzene- d_6 , 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.73 (m, 20H, *o*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 7.24 (m, 50H, H_e (20H) + *m*- and *p*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$ (30H)), 4.08 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 20H, H_c), 3.59 (m, 4H, H_b), 1.42 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 10H, H_d), 0.76 (br, 4H, H_a) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 100.7 MHz, 298 K): δ = 142.46 (C_2), 137.05 (*i*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 135.28 (*o*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 129.84 (*m*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 128.21 (C_3), 127.46 (*p*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 46.56 (C_1), 45.79 (C_4) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 79.5 MHz, 298 K): δ = -24.32 ppm.



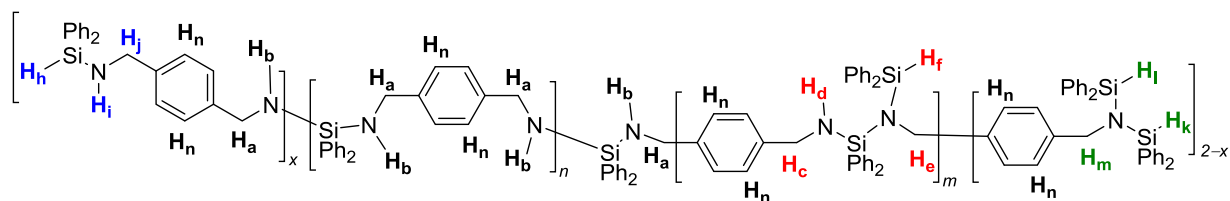
P-8: The general procedure was followed using 1.39 mL of the stock solution of comonomers (1.0 mmol of each comonomer) and additional *p*-xylylenediamine (13 mg, 0.10 mmol) at 60 °C to give **P-8** (242 mg, isolated yield 77%) as a white powder. ^1H NMR (benzene- d_6 , 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.74 (m, 40H, *o*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 7.25 (m, 40H, H_e), 7.23 (m, 60H, *m*- and *p*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 4.08 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 40H, H_c), 3.58 (m, 4H, H_b), 1.43 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 20H, H_d), 0.75 (br, 4H, H_a) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 100.7 MHz, 298 K): δ = 142.46 (C_2), 137.04 (*i*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 135.25 (*o*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 129.85 (*m*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 128.21 (C_3), 127.46 (*p*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 46.57 (C_1), 45.79 (C_4) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 79.5 MHz, 298 K): δ = -24.32 ppm.



P-9: The general procedure was followed using 1.39 mL of the stock solution of comonomers (1.0 mmol of each comonomer) and additional diphenylsilane (46 mg, 0.25 mmol) at 60 °C to give **P-9** (237 mg, isolated yield 75%) as a white powder. ^1H NMR (benzene- d_6 , 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.73 (m, 16H, *o*-NHSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NH), 7.67 (m, 4H, *o*-HSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NH), 7.62 (m, 8H, *o*-HSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NSi), 7.24 (s, 16H, H_n), 7.22 (m, 24H, *m*- and *p*-NHSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NH), 7.04 (m, 4H, *p*-HSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NSi), 7.01 (m, 2H, *p*-HSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NH), 5.75 (m, 1H, H_i), 5.74 (m, 1H, H_k), 5.70 (s, H_f), 5.65 (m, 1H, H_h), 4.38 (s, 2H, H_m), 4.29 (s, H_e), 4.09 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 16H, H_a), 3.92 (m, H_c), 3.91 (m, 2H, H_j), 1.74 (m, H_d), 1.42 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 8H, H_b), 1.04 (m, 1H, H_i) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 100.7 MHz, 298 K): δ = 142.46 (*i*-NHCH $_2$ C $_6$ H $_4$), 141.89, 141.48, 137.03 (*i*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 136.00, 135.33, 135.25 (*o*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 130.25, 129.85 (*m*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 128.21 (*o*-NHCH $_2$ C $_6$ H $_4$), 127.46 (*p*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 126.20, 50.46, 46.98, 45.80 (NHCH $_2$), 45.78, 45.38 ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 79.5 MHz, 298 K): δ = -12.92, -17.10, -24.32, -29.47 ppm.



P-10: The general procedure was followed using 1.39 mL of the stock solution of comonomers (1.0 mmol of each monomer) and additional diphenylsilane (18 mg, 0.10 mmol) at 60 °C to give **P-10** (242 mg, isolated yield 76%) as a white powder. ^1H NMR (benzene- d_6 , 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.72 (m, 56H, *o*-NHSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NH), 7.67 (m, 4H, *o*-HSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NH), 7.62 (m, 8H, *o*-HSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NSi), 7.24 (s, 56H, H $_n$), 7.22 (m, 84H, *m*- and *p*-NHSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NH), 7.03 (m, 4H, *p*-HSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NSi), 6.93 (m, 2H, *p*-HSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NH), 5.74 (m, 2H, H $_l$ and H $_k$), 5.69 (s, H $_f$), 5.64 (m, 1H, H $_h$), 4.38 (s, 2H, H $_m$), 4.23 (s, H $_e$), 4.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 56H, H $_a$), 3.96 (m, H $_c$), 3.91 (m, 2H, H $_j$), 1.71 (m, H $_d$), 1.42 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 8H, H $_b$), 1.04 (m, 1H, H $_i$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 100.7 MHz, 298 K): δ = 142.45 (*i*-NHCH $_2$ C $_6$ H $_4$), 141.88, 141.46, 137.02 (*i*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 135.99, 135.70, 135.41, 135.33, 135.24 (*o*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 130.25, 130.13, 129.85 (*m*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 128.35, 128.24 (*o*-NHCH $_2$ C $_6$ H $_4$), 127.45 (*p*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 126.18, 50.45, 46.97, 45.79 (NHCH $_2$), 45.37 ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 79.5 MHz, 298 K): δ = -12.92, -17.10, -24.32, -29.47 ppm.



P-11: The general procedure was followed using 1.39 mL of the stock solution of comonomers (1.0 mmol of each monomer) and additional diphenylsilane (9 mg, 0.05 mmol) at 60 °C to give **P-11** (270 mg, isolated yield 85%) as a white powder. ^1H NMR (benzene- d_6 , 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.72 (m, 224H, *o*-NHSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NH), 7.68 (m, 12H, *o*-HSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NH), 7.63 (m, 8H, *o*-HSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NSi), 7.24 (s, 224H, H $_n$), 7.22 (m, 336H, *m*- and *p*-NHSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NH), 7.04 (m, 4H, *p*-HSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NSi), 6.96 (m, 12H, *p*-HSi(C $_6$ H $_5$) $_2$ NH), 5.75 (m, 2H, H $_l$ and H $_k$), 5.65 (m, 3H, H $_h$), 4.39 (s, 2H, H $_m$), 4.29 (s, H $_e$), 4.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 224H, H $_a$), 3.97 (m, H $_c$), 3.92 (m, 6H, H $_i$), 1.74 (m, H $_d$), 1.42 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 112H, H $_b$), 1.04 (m, 3H, H $_i$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 100.7 MHz, 298 K): δ = 142.45 (*i*-NHCH $_2$ C $_6$ H $_4$), 137.02 (*i*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 136.0, 135.33, 135.25 (*o*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 130.25, 129.85 (*m*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 128.59, 128.35, 128.22 (*o*-NHCH $_2$ C $_6$ H $_4$), 127.46 (*p*-Si(C $_6$ H $_5$) $_2$), 126.19, 45.98, 45.79 (NHCH $_2$), 45.37 ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 79.5 MHz, 298 K): δ = -12.92, -17.10, -24.32, -29.47 ppm.

4.7 Références

- [1] K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Japan* **1991**, *99*, 974–982.
- [2] M. Birot, J.-P. Pilot, J. Dunoguès, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1443–1477.
- [3] R. Riedel, *Naturwissenschaften* **1995**, *82*, 12–20.
- [4] R. Riedel, L. M. Ruswisch, L. An, L. M. Ruswisch, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 3341–3344.
- [5] L. An, R. Riedel, C. Konetschny, H.-J. Kleebe, R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 1349–1352.
- [6] E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2000**, *26*, 97–199.
- [7] R. Riedel, J. Bill, A. Kienzle, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 241–256.
- [8] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, A. Kloneczynski, *J. Ceram. Soc. Japan* **2006**, *114*, 425–444.
- [9] G. Glatz, T. Schmalz, T. Kraus, F. Haarmann, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4231–4238.
- [10] M. Zaheer, T. Schmalz, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5102–5116.
- [11] D. Forberg, J. Obenauf, M. Friedrich, S.-M. Hühne, W. Mader, G. Motz, R. Kempe, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 4188–4192.
- [12] E. G. Rochow, *Inorg. Chem.* **1964**, *4*, 1450–1455.
- [13] D. Seyferth, G. Wiseman, *Communiactions Am. Ceram. Soc.* **1984**, *67*, 132–133.
- [14] F. Feng, Y. H. Mariam, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4729–4732.
- [15] K. Feng, P. Abrahams, Y. H. Mariam, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, *7*, 253–267.
- [16] D. Su, Y. Li, F. Hou, X. Yan, *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97*, 1311–1316.
- [17] E. G. Rochow, *Pure Appl. Chem.* **1966**, 247–262.
- [18] N. R. Dando, A. J. Perrotta, C. Strohmann, R. M. Stewart, D. Seyferth, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1624–1630.
- [19] D. Seyferth, J. M. Schwark, R. M. Stewart, *Organometallics* **1989**, *8*, 1980–1986.
- [20] E. Duguet, M. Schappacher, A. Soum, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4835–4839.
- [21] M. Bouquey, C. Brochon, S. Bruzaud, M. Schappacher, A. Soum, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 21–27.
- [22] S. Bruzaud, A. Mingotaud, A. Soum, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1873–1884.
- [23] M. Bouquey, A. Soum, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1232–1238.
- [24] E. Duguet, M. Schappacher, A. Soum, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 9–12.
- [25] A. Soum, *Silicion-Containing Polymers*, **2000**.
- [26] W. D. Wang, R. Eisenberg, *Organometallics* **1991**, *10*, 2222–2227.
- [27] H. Q. Liu, J. F. Harrod, *Organometallics* **1992**, *11*, 822–827.
- [28] W. Fink, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 325.
- [29] G. H. Wiseman, D. R. Wheeler, D. Seyferth, *Organometallics* **1986**, *5*, 146–152.
- [30] Y. D. Blum, R. M. Laine, *Organometallics* **1986**, *5*, 2081–2086.
- [31] C. Biran, Y. D. Blum, R. Glaser, D. S. Tse, K. A. Youngdahl, R. M. Laine, *J. Mol. Catal.* **1988**, *48*, 183–197.
- [32] Y. D. Blum, K. B. Schwartz, R. M. Laine, *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 1707–1718.
- [33] Y. Li, Y. Kawakami, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8768–8773.
- [34] J. Hu, D. Y. Son, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8644–8646.
- [35] G. B. Zhang, X. D. Fan, J. Kong, Y. Y. Liu, M. C. Wang, Z. C. Qi, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 541–548.
- [36] R. Fessenden, J. S. Fessenden, *Chem. Rev.* **1960**, 361–388.
- [37] A. Einstein, R. Furth, A. Cowper, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, Courier Dover Publications: Mineola, NY, **1956**.
- [38] Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 520–554.
- [39] S. Floquet, S. Brun, J. F. Lemonnier, M. Henry, M. A. Delsuc, Y. Prigent, E. Cadot, F. Taulelle, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17254–17259.
- [40] W. Li, H. Chung, C. Daeffler, J. A. Johnson, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2012**, *45*, 9595–9603.
- [41] H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 39–49.
- [42] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1877–1885.
- [43] *Principles of Polymerization, 4th Ed.*, (Ed.: G. Odian), Wiley, Hoboken, **2004**.
- [44] H. Ito, E. Akiyama, Y. Nagase, A. Yamamoto, S. Fukui, *Polym. J.* **2006**, *38*, 109–116.
- [45] J. R. Stevens, P. G. Plieger, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 12235–12241.
- [46] M. Gasiorek, H. J. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18328–18332.

Chapitre 5

**Synthèse organométallique de
complexes de métaux
divalents (groupe 2, 12 et 14)**

5 Synthèse organométallique de complexes de métaux divalents des groupes 2, 12 et 14

5.1 Introduction

Les éléments des groupes 2 et 14 font partie du bloc principal, tandis que ceux du groupe 12, possédant une sous-couche *d* complète, ne sont pas considérés comme des métaux de transition.^[1] Ces familles de métaux présentent une grande abondance naturelle et sont disponibles à bas coûts pour certains d'entre eux, tout au moins sous forme de sels (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+}). Ces éléments ont des propriétés très différentes. Les métaux alcalino-terreux sont oxophiles et caractérisés par une forte électropositivité, alors que ceux des groupes 12 et 14 sont plus petits et nettement plus électronégatifs (**Tableau 5.1**).^[2,3] Le zinc et dans une moindre mesure le plomb et le cadmium sont toutefois considérés comme oxophiles. D'après la théorie HSAB de Pearson,^[4,5] Hg^{2+} est un acide mou à la vue de son rayon ionique assez large, de son état d'oxydation et sa faible polarisabilité. Il ne possède donc que peu d'affinités avec des hétéroatomes durs (O, N).

Tableau 5-1 – Comparaison des propriétés des métaux des groupes 2, 12 et 14.^[2,3]

<i>Groupe 2</i>			<i>Groupe 12</i>			<i>Groupe 14</i>		
M^{2+}	$\chi^{[a]}$	$r^{[b]}$ (Å)	M^{2+}	$\chi^{[a]}$	$r^{[b]}$ (Å)	M^{2+}	$\chi^{[a]}$	$r^{[b]}$ (Å)
Ca^{2+}	1,03	1,00	Zn^{2+}	1,65	0,74	Ge^{2+}	2,01	0,53
Sr^{2+}	0,96	1,18	Cd^{2+}	1,69	0,95	Sn^{2+}	1,96	0,69
Ba^{2+}	0,88	1,35	Hg^{2+}	2,00	1,02	Pb^{2+}	1,80	1,19

[a] Électronégativité de Pauling.^[2] [b] Rayon ionique de M^{2+} .^[3]

Ces éléments aux propriétés différentes permettent de former des complexes organométalliques aux applications variées. Certains complexes de métaux oxophiles (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+}) sont d'excellents précatalyseurs pour des réactions telles que la polymérisation de cycloesters ou l'hydrofonctionalisation d'oléfines.^[6–13] Ces précatalyseurs montrent des activités catalytiques comparables (voire plus élevées) à celles des complexes de métaux de transition traditionnels. Bien qu'ils soient nettement moins utilisés en catalyse, les complexes de mercure ou de cadmium sont connus pour être de bons précurseurs de matériaux supraconducteurs.^[14–17] La pyrolyse de clusters de ces métaux stabilisés par des donneurs mous (Se ou S) permet, par exemple, de former ce type de nanomatériaux M/S ou M/Se.^[15]

En prenant en compte ces différents points, nous avons envisagé de comparer le comportement des métaux alcalino-terreux, considérés comme des acides durs, en chimie organométallique avec ceux des groupes 12 et 14. Cela nous a notamment permis de diversifier nos compétences en synthèse organométallique à travers des projets orientés sur trois cas particuliers (**Figure 5.1**) : (1) la formation d'hydrures d'alcalino-terreux hautement réactifs, (2) la synthèse d'alcooates, d'halogénures et d'alkyles

de plomb(II), et (3) l'utilisation de ligands organochalcogénates avec les métaux du groupe 12 (Zn, Cd, Hg). Dans le dernier cas, la comparaison de la coordination de ligands hémilabiles avec des métaux mous (Hg^{2+}) et des métaux durs (Zn^{2+}) a notamment été ciblée.

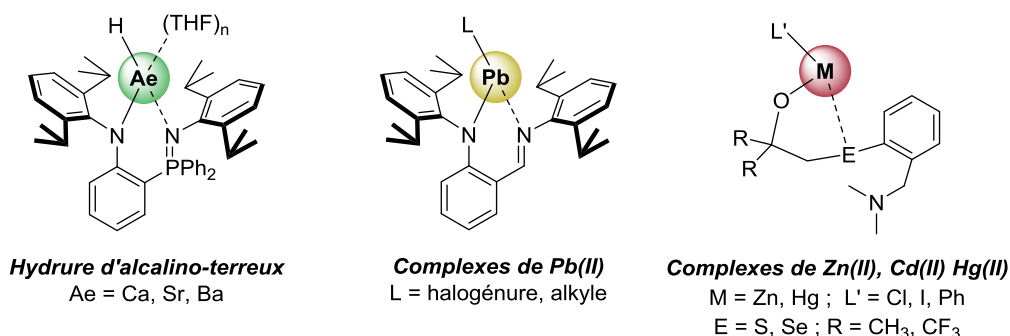


Figure 5-1 – Structures de complexes de métaux des groupes 2, 12 et 14 visées.

5.2 Complexes de métaux alcalino-terreux larges

5.2.1 Les hydrures d'alcalino-terreux lourds dans la bibliographie

Un intérêt particulier s'est porté ces dernières années sur la synthèse d'hydrures de magnésium moléculaires.^[18–22] Ces complexes organométalliques présentent de nombreuses applications du fait de leur haute réactivité. Ils sont notamment performants pour le stockage d'hydrogène.^[23–25] L'extension de cette chimie aux métaux alcalino-terreux lourds (Ca, Sr, Ba) s'est révélée plus difficile.

Harder *et al.* ont développé la première structure moléculaire d'hydrures de calcium seulement en 2006.^[26] La réaction entre le complexe $\{\text{BDI}\}\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})$ et le phénylsilane (PhSiH_3) a permis de former le complexe dinucléaire $[\{\text{BDI}\}\text{CaH} \cdot (\text{THF})]_2$, avec la génération concomitante du silazane $\text{PhH}_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (Schéma 5.1). D'après notre étude des réactions de couplage déshydrogénant N–H/H–Si, l'hydrures de calcium est certainement formé *via* attaque nucléophile de l'amidure de calcium sur le phénylsilane *via* la formation d'un intermédiaire réactionnel présentant un silicium pentavalent.

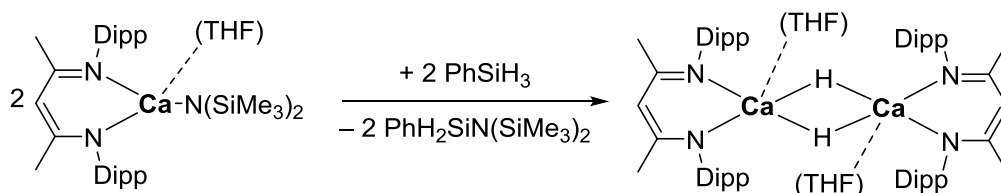


Schéma 5-1 – Synthèse de l'hydrures de calcium $[\{\text{BDI}\}\text{CaH} \cdot (\text{THF})]_2$.^[26]

La réaction entre des complexes de type $[(\text{Me}_3\text{TACD})\text{CaR}]_n$ ($\text{Me}_3\text{TACD-H} = \text{Me}_3\text{-1,4,7,10-tetraazacyclododécane}$; R = $\text{NSi}(\text{Me}_3)$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ ou CH_2Ph) et le diphénylsilane a permis à Okuda *et al.* de générer des complexes trinucéaires monocationiques d'hydrures de calcium $[(\text{Me}_3\text{TACD})_3\text{Ca}_3(\mu_3\text{-H})_2]^+$.^[27] Ces complexes sont des catalyseurs d'hydrogénation et d'hydrosilylation du 1,1-diphényléthène.

L'hydrogénolyse du silylure de calcium $[\text{Ca}(\text{Me}_4\text{TACD})(\text{SiPh}_3)_2]$ sous 1 bar de H_2 a conduit récemment à la formation d'un complexe cationique dinucléaire $[\text{Ca}_2(\mu_2\text{-H})_3(\text{Me}_4\text{TACD})_2]^+(\text{SiPh}_3)^-$ (**Schéma 5.2**).^[28] La très haute polarité de la liaison Ca-H est supposée être la cause de l'inaccessibilité du complexe neutre $[\text{CaH}_2(\text{Me}_4\text{TACD})_2]$.

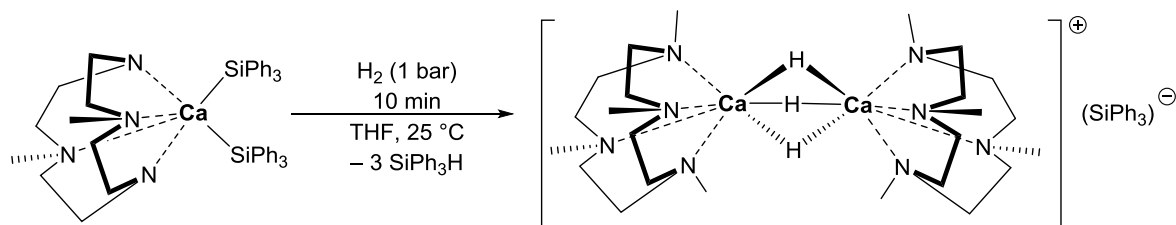


Schéma 5-2 - Synthèse de l'hydrure de calcium cationique $[\text{Ca}_2\text{H}_3(\text{Me}_4\text{TACD})_2]^+(\text{SiPh}_3)^-$.^[28]

Il n'existe aucun exemple à ce jour d'hydrures de strontium ou de baryum.^[29] Les premiers essais effectués au sein de notre équipe pour former de telles structures à partir des complexes $\{\text{L}_N\}\text{Ae}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_x$ ($\text{Ae} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) n'ont pas donné de résultats probants. Une des raisons de ces difficultés est sans doute la forte ionicité de la liaison Ae-H avec des alcalino-terreux lourds. Le développement de ligands capables de stabiliser ces hydrures d'alcalino-terreux est donc nécessaire.

5.2.2 Synthèse du protio-ligand phosphoniminoaniline $\{\text{L}_{\text{NP}}\}\text{H}$

En raison de la réactivité de l'hydrure métallique vis-à-vis des imines, nous suspectons la présence de la fonction imine dans la structure du ligand $\{\text{L}_N\}$ d'être une limite à la formation d'hydrure d'alcalino-terreux lourds. Pour cette raison, elle a été remplacée par une fonction phosphonimine ($\text{P}=\text{N}$), inerte en présence d'hydrure métallique.^[30,31]

Piers *et al.* ont présenté la synthèse d'une gamme de protio-ligands $\{\text{L}_{\text{NP}}\}\text{H}$, permettant notamment la formation d'hydrures d'aluminium.^[30] Nous avons donc synthétisé le protio-ligand $\{\text{L}_{\text{NP}}^1\}\text{H}$ en utilisant un nouveau chemin réactionnel (**Schéma 5.3**). La partie amine a d'abord été formée *via* un couplage de Buchwald entre la 2,6-diisopropylaniline et le 1-fluoro-2-bromobenzène. L'intermédiaire fluoré obtenu a ensuite été mis en réaction avec KPPH_2 afin de former la phosphine correspondante.^[32] Enfin, l'addition de l'azoture DippN_3 fraîchement préparé (cf. partie expérimentale)^[33] sur cette phosphine a permis de former $\{\text{L}_{\text{NP}}^1\}\text{H}$ avec un rendement global de 22%. Le protocole de Piers n'a pas permis de synthétiser ce protio-ligand avec un aussi haut rendement de façon reproductible.

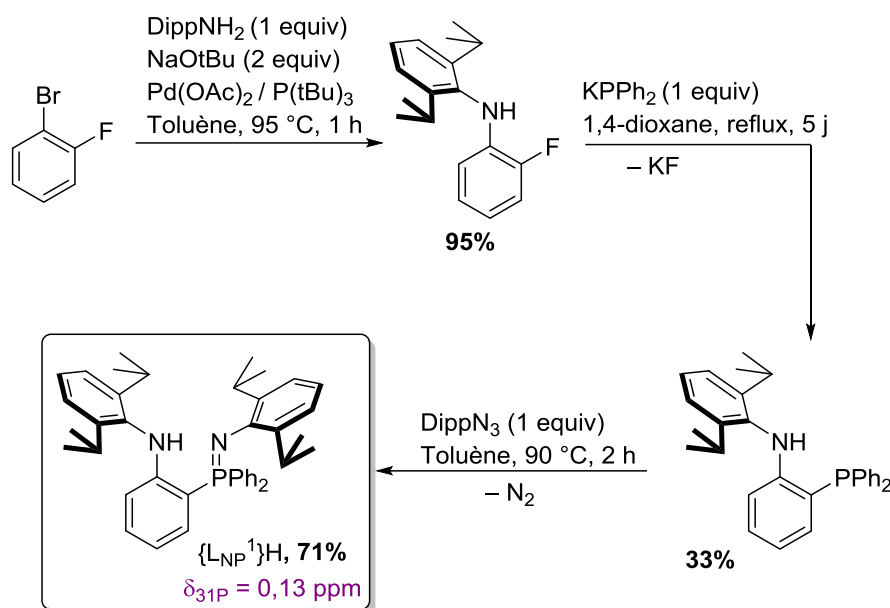


Schéma 5-3 – Synthèse du protio-ligand {L_{NP}¹}H à partir d'un protocole inédit.

5.2.3 Synthèse de complexes hétéroleptiques d'alcalino-terreux

La synthèse d'amidure de baryum stabilisé par {L_{NP}¹}⁻ a d'abord été effectuée en faisant directement réagir {L_{NP}¹}H et KN(SiMe₃)₂ avec BaI₂ par la méthode « one-pot » (Schéma 5.4). Le complexe {L_{NP}¹}Ba[N(SiMe₃)₂](THF)₂ (**17-Ba**) a été obtenu sous la forme d'une poudre jaune (67%) après 2,5 h de réaction dans le THF à température ambiante. **17-Ba** a été entièrement caractérisé par analyse spectroscopique RMN ¹H, ¹³C{¹H} et ³¹P{¹H}. Le spectre RMN ¹H est donné dans la Figure 5.2.

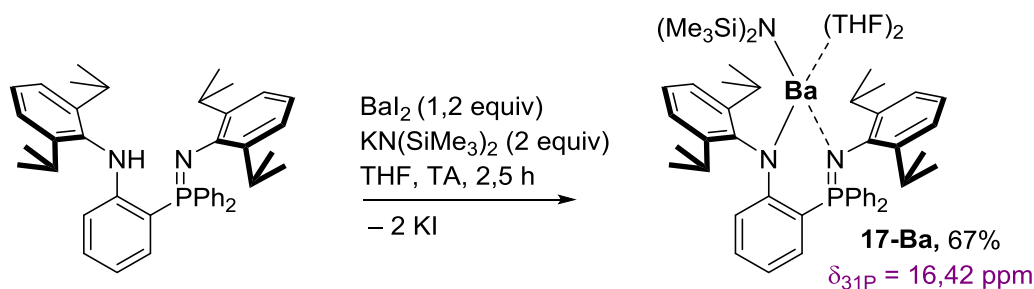


Schéma 5-4 – Synthèse du complexe {L_{NP}¹}Ba[N(SiMe₃)₂](THF)₂ (**17-Ba**).

Deux résonances larges à 3,28 et 1,26 ppm intégrant chacune pour 6H et attribuées aux hydrogènes du THF coordonné sont observées dans le spectre RMN ¹H (Figure 5.2). Le nombre de molécules de THF sur le baryum n'a donc pas été clairement défini (1.5 en moyenne). Une unique résonance à 16,42 ppm est observée dans le spectre RMN ³¹P, proche de celle du complexe {L_{NP}¹}Li.(THF) (δ_{31P} = 19,4 ppm).^[30] Des résonances plus déblindées (δ_{31P} ~ 30 ppm) ont également été détectées pour des alkyles de scandium ou d'aluminium.^[30,34] Dans tous les cas, une importante variation a été observée par rapport au spectre du protio-ligand (δ_{31P} = 0,13 ppm), indiquant une coordination de la fonction phosphonimine (P=N) sur le centre métallique.

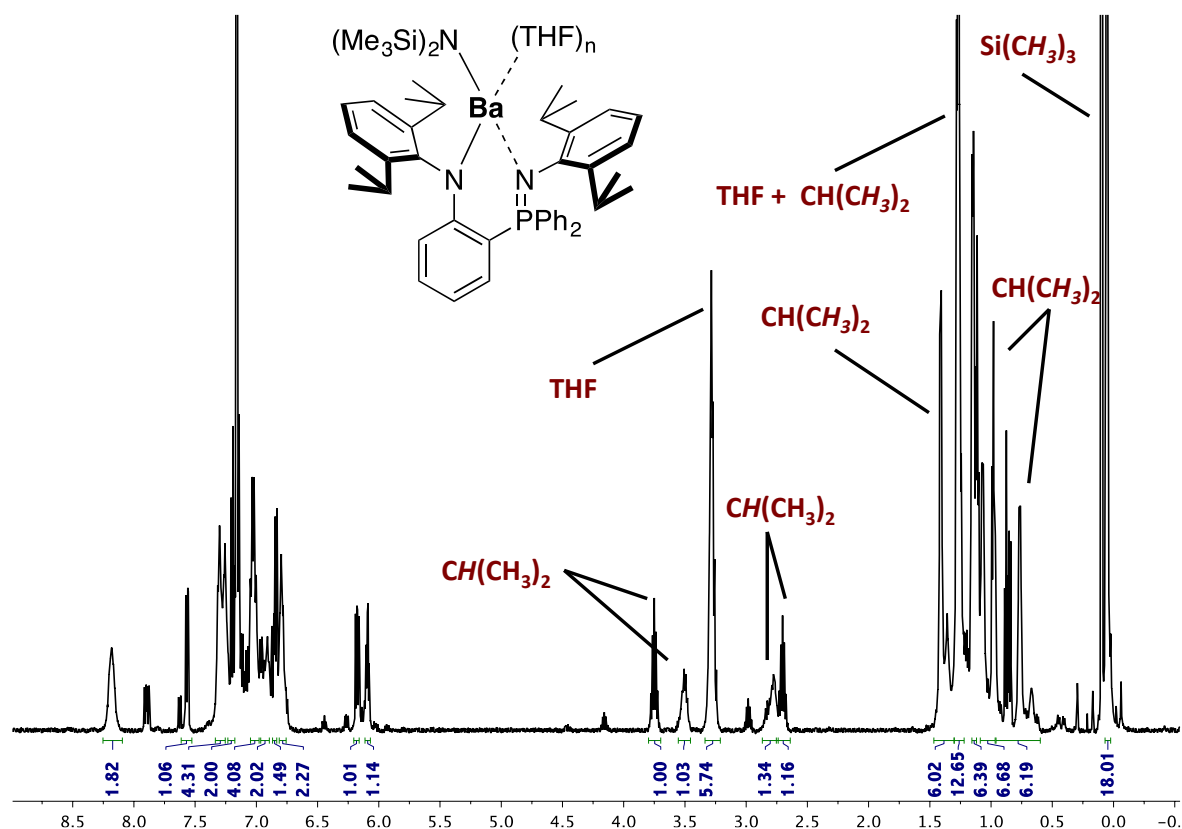


Figure 5-2 – Spectre RMN ^1H (benzène- d_6 , 400 MHz, 298 K) du complexe **17-Ba**.

Dans le but de diversifier nos résultats sur la catalyse de couplage déshydrogénant N–H/H–Si, nous avons utilisé **17-Ba** comme précatalyseur dans la réaction de couplage entre la pyrrolidine et le triphénylsilane. Toutefois, seulement 30% de conversion ont été obtenus après 2 h de réaction en utilisant 5 mol-% de **17-Ba** à 25 °C dans le C_6D_6 . Ce précatalyseur est donc nettement moins actif que son homologue $\{\text{L}_\text{N}\}\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\cdot(\text{THF})_2$ (**5-Ba**) (99% de conversion dans les mêmes conditions). Le groupement PPh_2 augmentant significativement l'encombrement stérique des ligands,^[35–39] le centre métallique devient alors plus difficile d'accès. Ceci peut expliquer la faible activité catalytique observée pour **17-Ba**.

Des complexes alkyles ont été synthétisés *via* protonolyse du complexe homoleptique $\text{Ae}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_n$ ($\text{Ae} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (**4-Ae**) par $\{\text{L}_{\text{NP}}^1\}\text{H}$ à -50 °C dans le THF (**Schéma 5.5**). Le complexe hétéroleptique $\{\text{L}_{\text{NP}}^1\}\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\cdot(\text{THF})$ (**19-Ca**) a pu être isolé, ce qui n'a pas été le cas pour ceux de Sr et Ba où $\{\text{L}_{\text{NP}}^1\}\text{H}$ et $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2$ issus de l'hydrolyse des complexes sont majoritairement observés en RMN ^1H . Le complexe **19-Ca** vient s'ajouter à la courte liste d'exemples de complexes hétéroleptiques d'alkyles de calcium stables comme $\{\text{L}_\text{N}\}\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\cdot(\text{THF})$,^[40] $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-BIAN}\}\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\cdot(\text{THF})_2$ (BIAN = bis(imino)acénaphthène)^[41] ou encore $\{\text{To}^\text{T}\}\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (To^T = tris(4*S*-*tert*-butyl-2-oxazolinyle)).^[42]

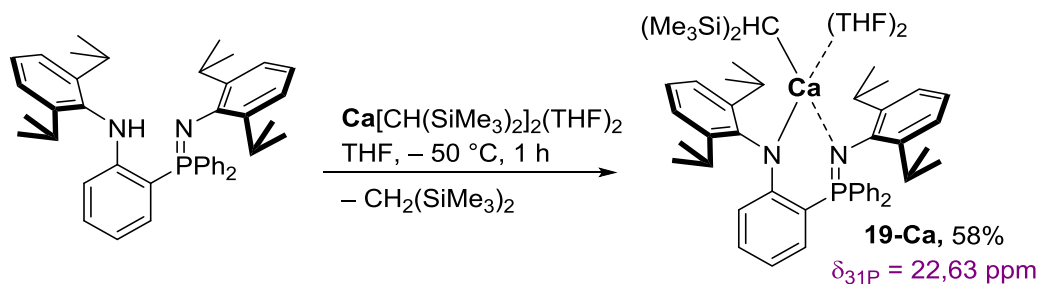


Schéma 5-5 - Synthèse du complexe alkyle $\{L_{NP}^1\}Ca[CH(SiMe_3)_2] \cdot (THF)$ (**19-Ca**).

Le complexe **19-Ca** a été isolé sous la forme d'une poudre jaune pâle (58%). Il a été analysé par spectroscopie RMN 1H , $^{13}C\{^1H\}$ et ^{31}P . Le singulet détecté à $\delta_{1H} = -1,61$ ppm intégrant pour 1H a notamment été attribué à l'hydrogène du groupement alkyle $-CH(SiMe_3)_2$. La nature hétéroleptique du complexe a été confirmée par comparaison des intégrations relatives des autres résonances dans le spectre RMN 1H . Une résonance unique est détectée dans le spectre RMN ^{31}P , à $\delta_{31P} = 22,63$ ppm. Cette valeur est légèrement plus déblindée que pour **17-Ba** ($\delta_{31P} = 16,42$ ppm), traduisant sans doute une plus forte interaction $Ca \cdots N(=P)$. Aucune contamination par le complexe homoleptique $\{L_{NP}^1\}_2Ca \cdot (THF)$ (**18-Ca**) n'a été observée lors de ces analyses spectroscopiques.

Des monocristaux incolores ont été formés en solution dans le pentane à -27 °C. Leur analyse par diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure à l'état solide de **19-Ca** (**Figure 5.3**).

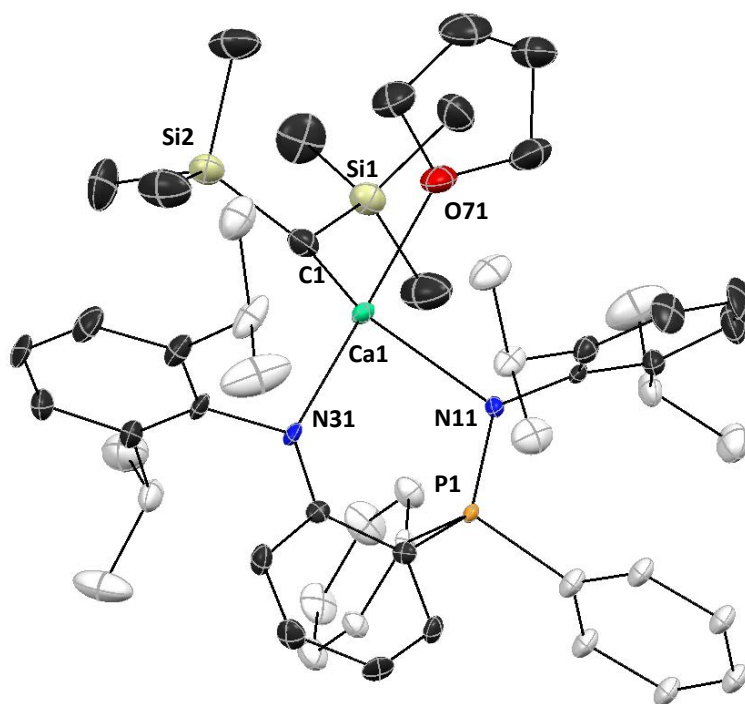


Figure 5-3 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de **19-Ca**. Les atomes d'hydrogènes sont omis et les atomes de carbones du groupement PPh₂ et des groupements *iPr* sont grisés pour plus de clarté. Longueurs de liaisons [Å] et angles [°] sélectionnés : Ca1–N11 = 2,396(3), Ca1–N31 = 2,428(3), Ca1–C1 = 2,558(4), Ca1–O71 = 2,411(3), C1–Ca1–N31 = 126,6(1), C1–Ca1–N11 = 127,2(1), N11–Ca1–N31 = 82,4(9).

Celle-ci présente un atome de calcium tétracoordonné. La longueur de liaison Ca1–C1 (2,558(4) Å) assez longue reflète une nature ionique à l'instar des complexes alkyles $\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ ($D_{\text{Ca-C}} = 2,49$ Å) et $\{\eta^2\text{-CH}_2\text{-2-(Me}_2\text{N)C}_6\text{H}_4\}\text{Ca}\{\text{BDI}\}$ ($D_{\text{Ca-C}} = 2,53$ Å).^[43,44] La longueur de liaison N11–P1 est également plus allongée dans la structure de **19-Ca** (1,609(3) Å) que dans le protio-ligand $\{\text{L}_{\text{NP}}^1\}\text{H}$ (1,56 Å),^[30,34] soulignant le caractère donneur de l'azote de la phosphonimine (P=N). Les atomes N31, N11 et P1 ne sont pas coplanaires à cause du fort encombrement stérique du groupement PPh_2 .

5.2.4 Formation d'hydrures d'alcalino-terreux – une réaction challenge

Une tentative de formation d'un hydrure de calcium a été effectuée à partir du complexe $\{\text{L}_{\text{NP}}^1\}\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2] \cdot (\text{THF})$ (**19-Ca**) (**Schéma 5.6**). L'alkyle calcium **19-Ca** a été mis en solution dans le toluène à 60 °C et agité pendant une heure en présence d'un équivalent de phénylsilane. Une poudre jaune a été obtenue en fin de réaction après lavage au pentane (3×5 mL).

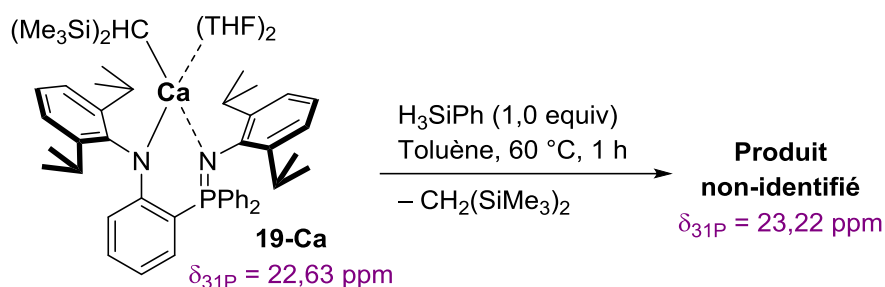


Schéma 5-6 – Essai de synthèse d'un hydrure de calcium par réaction entre **19-Ca** et le phénylsilane.

Les suivis spectroscopiques RMN ^1H , ^{31}P , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et 2D de cette réaction ont été effectués dans le benzène- d_6 . Les résonances caractéristiques du groupement $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ont disparu dans le spectre RMN ^1H (**Figure 5.4**), suggérant qu'une étape de protonolyse a eu lieu. Un triplet à $-0,53$ ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 3,5$ Hz) intégrant pour 1H et un doublet à 4,67 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 3,5$ Hz) intégrant pour 2H sont également apparus. Ces deux résonances couplent ensemble dans le spectre RMN ^1H - ^1H COSY (**Figure 5.4**) alors qu'aucune corrélation n'est observée avec un atome de carbone lors des analyses spectroscopiques RMN ^1H - ^{13}C HMBC et HSQC.

La résonance détectée à 4,67 ppm est assez proche de celles observées par Harder *et al.* pour l'hydrure de $[\{\text{BDI}\}\text{CaH} \cdot (\text{THF})_2]$ ($\delta_{1\text{H}} = 4,45$ ppm) et par Okuda *et al.* pour l'hydrure de $[\text{Ca}_2(\mu_2\text{-H})_3(\text{Me}_4\text{TACD})_2]^+(\text{SiPh}_3)^-$ ($\delta_{1\text{H}} = 4,71$ ppm).^[26,28] Elle pourrait être attribuée à un hydrogène de type CaH mais également à $\text{PhSiH}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. L'absence de résonance observée par spectroscopie RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ tend à prouver qu'il ne s'agit pas de ce composé. Ceci est corroboré par les analyses RMN ^1H - ^{13}C HMBC et HSQC, étant donné qu'aucune corrélation n'est détectée dans ces spectres avec les résonances à 4,67 et $-0,53$ ppm.

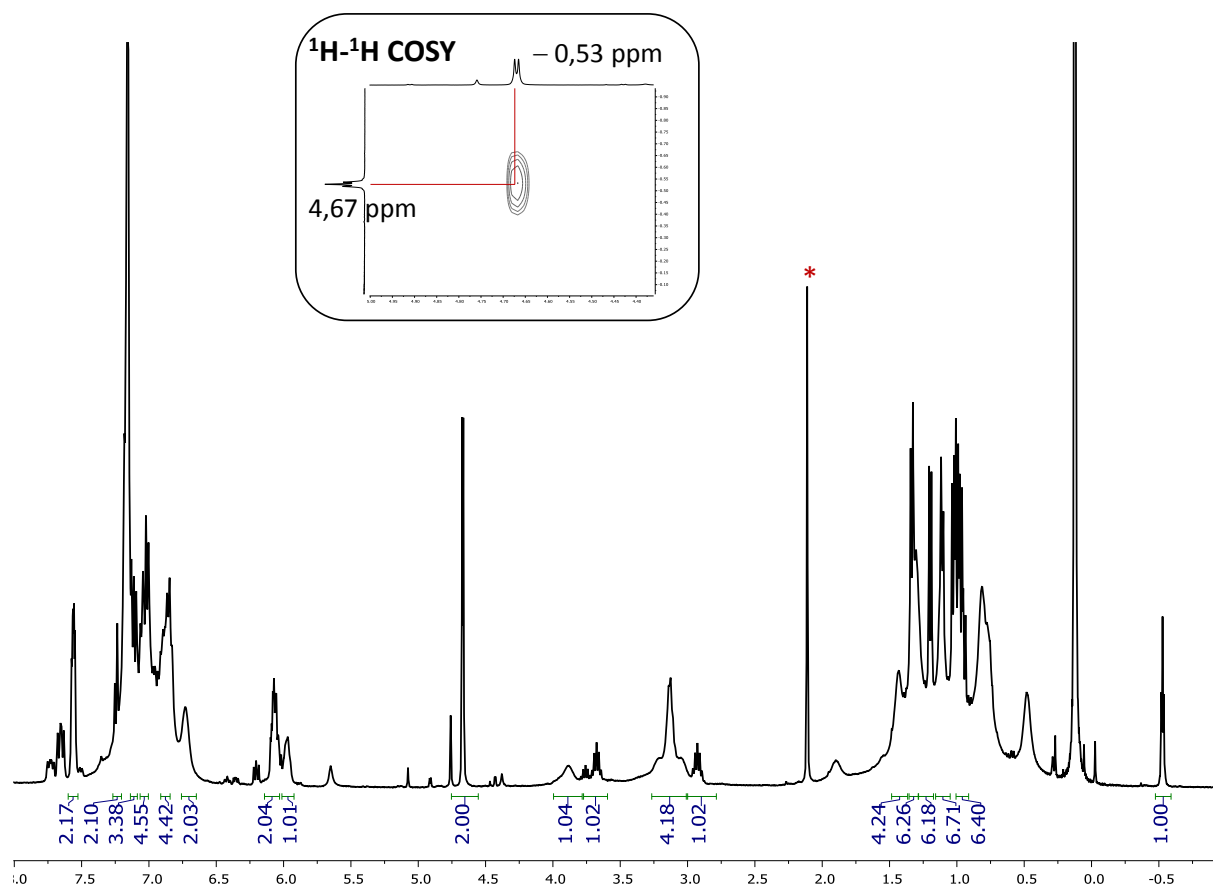


Figure 5-4 – Spectre RMN ^1H et ^1H - ^1H COSY (benzène- d_6 , 400 MHz, 298 K) du produit de réaction entre **19-Ca** et H_3SiPh . * : Toluène résiduel.

Un singulet à 23,22 ppm a également été observé dans le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^{31}P , indiquant un très léger décalage avec **19-Ca** ($\delta_{31\text{P}} = 22,63$ ppm). Les deux valeurs de déplacement chimique sont assez proches, les deux structures sont donc assez semblables.

Bien que la formation d'un hydruure de calcium soit possible d'après ces données, ces seules analyses spectroscopiques RMN ne nous ont pas permis de statuer sur la nature du produit formé. Nous pouvons toutefois proposer une structure donnée en **Figure 5.5**, par analogie avec l'hydruure de calcium cationique d'Okuda,^[28] où les hydrogènes H_a et H_b ne sont pas équivalents et peuvent être attribués aux résonances à 4,67 et -0,53 ppm dans le spectre RMN ^1H . Le contre ion X^- resterait encore à déterminer.

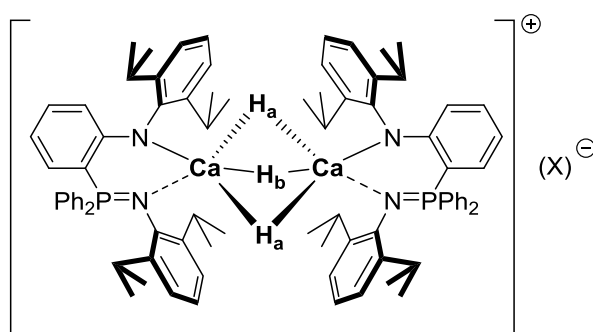


Figure 5-5 – Structure potentielle pour le complexe issu de la réaction entre **19-Ca** et H_3SiPh . X non-déterminé.

Toutes nos tentatives de cristallisation ont été inefficaces jusqu'ici. Le composé s'est avéré être très instable en solution (quantité non-négligeable de protio-ligand libre $\{L_{NP}^1\}H$ observée par analyse RMN 1H après 12 h en solution dans le benzène- d_6). Cette instabilité peut être à l'origine de nos difficultés à former des monocristaux en solution.

Harder *et al.* ayant obtenu l'hydrure de calcium $[\{BDI\}CaH\cdot(THF)]_2$ à partir du complexe hétéroleptique $\{BDI\}Ca[N(SiMe_3)_2]\cdot(THF)$,^[26] il serait judicieux de tester le même protocole avec l'amidure de calcium correspondant $\{L_{NP}^1\}Ca[N(SiMe_3)_2]\cdot(THF)_n$ (**17-Ca**), non synthétisé lors de cette étude. Le complexe $\{L_{NP}^1\}Ca[CH(SiMe_3)_2]\cdot(THF)$ peut également réagir avec H_2 pour former l'hydrure de calcium.

5.2.5 Synthèse de complexes du groupe 2 : conclusions partielles

Le développement de nouveaux ligands auxiliaires a permis d'envisager la synthèse de structures de type hydrure d'alcalino-terreux lourds (Ca, Sr, Ba). Le ligand $\{L_{NP}^1\}^-$, connu pour stabiliser des complexes d'hydrure d'aluminium, a été synthétisé avec succès. La formation de complexes de type amidure ou alkyle a été effectuée. La structure du complexe $\{L_{NP}^1\}Ca[CH(SiMe_3)_2]\cdot(THF)$ (**19-Ca**) vient s'ajouter aux rares exemples rapportés à ce jour de complexes alkyles de calcium.^[40–42,45] Enfin, les premiers essais de synthèse d'hydrure d'alcalino-terreux lourds semblent assez prometteurs, bien qu'aucune structure clairement définie n'ait pu être identifiée jusqu'ici.

Différentes applications de l'alkyle calcium **19-Ca** ont été envisagées. Ce type de complexes organométalliques sont d'excellents précatalyseurs de réactions d'hétérofonctionalisation d'oléfines (cf Chapitre 1).^[40] Le ligand $\{CH(SiMe_3)_2\}^-$ étant extrêmement basique ($pK_a > 40$), **19-Ca** peut par ailleurs servir de précurseur à la formation de nombreuses structures organométalliques et inorganiques. Les ligands développés dans cette étude ont également été utilisés en synthèse de complexes de plomb(II), dans le but d'étoffer notre expérience dans ce domaine. Ce travail est détaillé dans la section suivante.

5.3 Extension à la formation de complexes organométalliques de Pb(II)

Nous avons étendu nos travaux à la synthèse de complexes de métaux du groupe p , toujours dans le but d'explorer la chimie organométallique de métaux peu étudiés comme le Pb(II). Dans un premier temps, des alcoolates de plomb ont été développés en s'inspirant du travail de notre laboratoire en polymérisation du lactide catalysée par des alcoolates d'étain.^[12] L'utilisation des protio-ligands $\{L_N\}H$ et $\{L_{NP}^1\}H$ a ensuite été étendue à la synthèse de complexes halogénures et alkyles de plomb(II).

5.3.1 Développement de la chimie organométallique du plomb(II)

Bien que le plumbocène $[Pb(\eta^5-C_5H_5)_2]$ ait été dès 1956 la première structure isolée d'un complexe de plomb(II),^[46] ce domaine reste très peu exploré à ce jour.^[47–55] Ceci est principalement dû aux hautes toxicité et réactivité des complexes formés par ce métal. Les complexes connus sont d'ailleurs majoritairement inorganiques.^[50,56]

La phénolyse du bisamidure de plomb $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ développé par Lappert *et al.*^[47] a permis de synthétiser des phénolates de plomb(II).^[48] Ces premières études ont permis de souligner la haute sensibilité à l'air de ces complexes. Des complexes de type alcoolates ont également été développés.^[49,54,57-63] Le complexe de Buhro *et al.* $[\text{Pb}_3(\mu\text{-OtBu})_6]_3$ constitue le premier alcoolate de plomb dont la structure à l'état solide a été élucidée.^[49] On peut également citer les complexes $\text{Pb}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OSiPh}_3)_6$,^[57] $\text{Pb}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OtBu})_6$,^[59,60] et $\text{Pb}_7(\mu_3\text{-O})(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OSiMe}_3)_{10}$.^[61] La formation de ces oxo-clusters de Pb(II) constitue la principale limite au développement de ces complexes.^[61] Sita *et al.* ont synthétisé l'unique complexe hétéroleptique d'alcoolate de plomb $[\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu_2\text{-OSiMe}_3)]_2$ à partir de la réaction de métathèse entre $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ et l'isocyanate $t\text{BuN}=\text{C}=\text{O}$.^[61]

Plus récemment, notre groupe a montré que les complexes hétéroleptiques de type $\{\text{L}_O\}\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Pb}$; $\text{L}_O =$ ligand de type phénolate ; **Figure 5.6**) supportés par des ligands aminophénolates sont de bons précatalyseurs pour la polymérisation immortelle du L-lactide, avec, pour un ligand donné, une activité catalytique qui augmente selon la séquence: $\text{Ge} \ll \text{Sn} \ll \text{Pb}$ (TOF jusqu'à $18400 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{\text{Pb}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à 60°C).^[9,12,64]

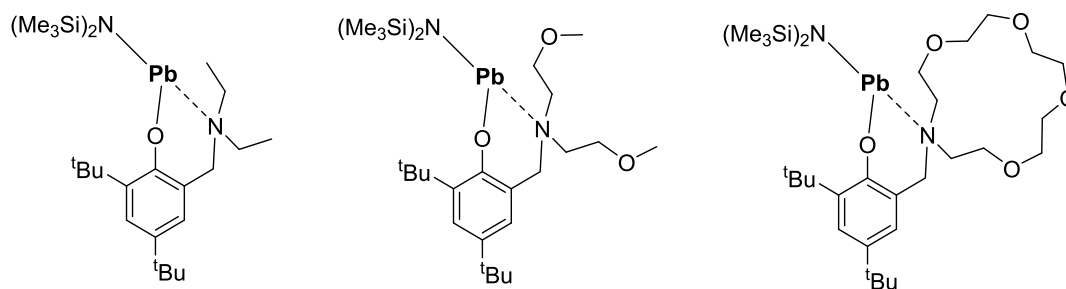


Figure 5-6 - Structure des complexes organométalliques $\{\text{L}_O\}\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$.^[64]

D'après une étude antérieure de la polymérisation du L-lactide catalysée par $\{\text{L}_O\}\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ en présence d'un excès d'isopropanol effectuée dans notre laboratoire, dans des conditions de ROP immortelle (excès d'alcools vs. catalyseur), l'alcoolate d'étain $[\text{Sn}(\text{OiPr})_2]_2$ est l'espèce catalytique prépondérante dans le milieu réactionnel (**Schéma 5.7**).^[9,12] Le même phénomène pourrait s'appliquer aux précatalyseurs $\{\text{L}_O\}\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$. Étonnamment, les complexes d'alcoolate de plomb n'ont jusqu'alors jamais été utilisés comme catalyseur de polymérisation d'esters cycliques comme le lactide.

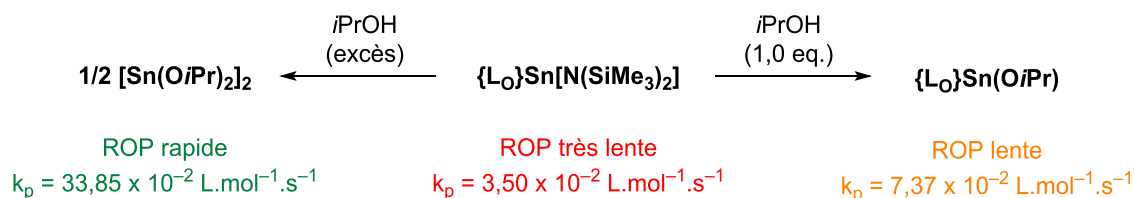


Schéma 5-7 – Spéciation et données cinétiques de la ROP du L-lactide par $\{\text{L}_O\}\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ en présence d' $i\text{PrOH}$.^[12]

Par ailleurs, des exemples de complexes halogénures,^[65–71] ou encore alkyles^[51,72] de plomb(II) ont été récemment décrits. Il est important de noter que ces complexes de Pb(II) ont tendance à former des agrégats insolubles en solution lorsque les ligands ne sont pas suffisamment encombrés.^[50] Fulton *et al.* ont ainsi développé des complexes halogénures de type {BDI}PbX où X = Cl ou I.^[71] Le ligand encombré monoanionique {BDI}⁻ a permis d'obtenir des structures monomériques par stabilisation stérique du centre métallique tricoordonné. Ces complexes ont été facilement fonctionnalisés, permettant ainsi l'accès à des complexes de type {BDI}Pb[N(SiMe₃)₂],^[73] {BDI}PbR (R = CCPh, C₆H₅, Me, *i*Pr, *t*Bu)^[51,74] ou encore {BDI}Pb{OC(=O)*Oi*Pr}.^[75] Tous ces complexes ont été isolés et caractérisés par analyse spectroscopique RMN et diffraction des rayons X. Ces différentes structures ont montré de grandes variations dans l'analyse spectroscopique RMN ²⁰⁷Pb{¹H} (**Tableau 5.2**), étant donné que celle-ci est fortement influencée par la nature du ligand X⁻ (X⁻ = alkyle, amidure, halogénure ou encore carbonate).^[51] Bien que la RMN ²⁰⁷Pb (I = 1/2) possède un large spectre d'analyse ($\Delta\delta_{207\text{Pb}} = 17000$ ppm), les complexes de Pb(II) sont généralement observés entre +800 et +5000 ppm. Ce n'est toutefois pas seulement le caractère donneur/attracteur de X⁻ qui gouverne la valeur du déplacement chimique, mais aussi la contribution relative du noyau ²⁰⁷Pb aux blindages diamagnétique, paramagnétique et spin-orbite.^[51] Il est donc quasi impossible de prédire l'analyse spectroscopique RMN ²⁰⁷Pb en fonction de la nature du co-ligand X⁻ (**Tableau 5.2**).

Tableau 5-2 – Déplacement chimique observé par RMN ²⁰⁷Pb{¹H} des complexes {BDI}PbX.^[51,71,73–76]

X	$\delta_{207\text{Pb}}$ (ppm)	X	$\delta_{207\text{Pb}}$ (ppm)	X	$\delta_{207\text{Pb}}$ (ppm)
P(SiMe ₃) ₂	-1737	Cl	+1413	N(<i>i</i> Pr) ₂	+2183
OC(=O) <i>Oi</i> Pr	+809	CCPh	+1463	C ₆ H ₅	+2419
OTf	+1334	<i>Osec</i> -Bu	+1543	CH(CH ₃) ₂	+3145
NH(C ₆ H ₅)	+1370	N(SiMe ₃) ₂	+1824	C(CH ₃) ₃	+3683

Nous avons décidé de concentrer notre travail sur la synthèse (1) d'alcoolates de plomb, en vue d'une utilisation comme précatalyseurs de polymérisation du L-lactide et (2) de complexes {L_N}PbX (X = halogénure ou alkyle) afin d'étudier leurs caractéristiques spectroscopiques RMN ²⁰⁷Pb. Le travail sur les alcoolates de plomb(II) a été mené conjointement avec le Dr. Lingfang Wang et Sami Fadlallah dans notre équipe.^[77]

5.3.2 Synthèse et analyse de complexes alcoolates de plomb(II)

Les alcoolates de plomb(II) homoleptiques [Pb(μ_2 -*Ot*Bu)₂]₃ (**20-Pb**) et [Pb(μ_2 -*Oi*Pr)₂]_∞ (**21-Pb**) ont été synthétisés par réaction de protonolyse entre le bisamidure Pb[N(SiMe₃)₂]₂ et deux équivalents d'alcool (*i*PrOH ou *t*BuOH) (**Schéma 5.8**). Le complexe hétéroleptique [Pb{ μ_2 -*Oi*Pr}{N(SiMe₃)₂}]₂ (**22-Pb**) a lui été formé avec un seul équivalent de *i*PrOH (**Schéma 5.8**). Tous ces complexes sont assez sensibles à l'air et l'humidité, ce qui peut expliquer le peu d'exemples connus dans la bibliographie.

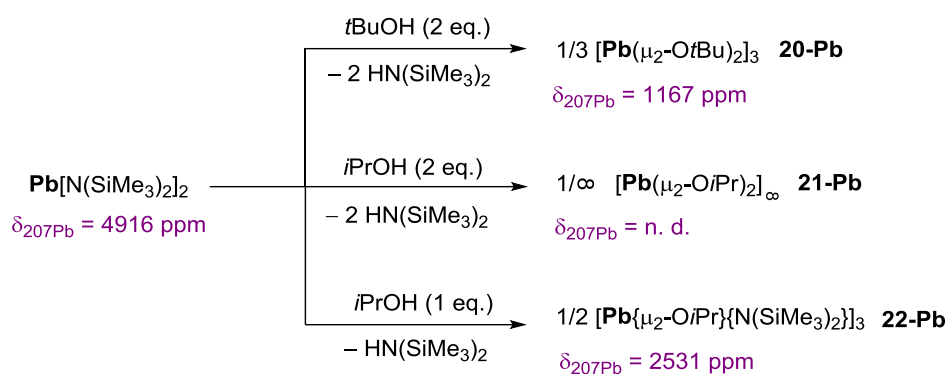


Schéma 5-8 – Synthèse des alcoolates de plomb **20-Pb**, **21-Pb** et **22-Pb** via des réactions de protonolyse.

La nucléarité des complexes **20-Pb**, **21-Pb** et **22-Pb** a été déterminée à partir des structures à l'état solide. Buhro *et al.* avaient déjà décrit les structures polymérique de $[\text{Pb}(\mu_2\text{-OiPr})_2]_\infty$ (**21-Pb**) et trimérique de $[\text{Pb}(\mu_2\text{-OtBu})_2]_3$ (**20-Pb**).^[49] Nous avons redéterminé la structure à l'état solide de **21-Pb** avec un bien meilleur affinement (**Annexe D**). $[\text{Pb}(\mu_2\text{-OiPr})_2]_\infty$ (**21-Pb**) se présente sous la forme d'un polymère car l'alcoolate $i\text{PrO}^-$ est moins encombré stériquement en comparaison de l'alcoolate $t\text{BuO}^-$ au sein du trimère $[\text{Pb}(\mu_2\text{-OtBu})_2]_3$ (**20-Pb**), réduisant ainsi les contraintes stériques au sein de la structure.

Le complexe hétéroleptique $[\text{Pb}\{\mu_2\text{-OiPr}\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (**22-Pb**), isolé sous la forme d'une poudre jaune, a été recristallisé dans un mélange pentane/toluène (1:1) à -27°C . La structure à l'état solide de **22-Pb** a ainsi pu être mesurée par diffraction des rayons X (**Figure 5.7**). Il s'agit de la deuxième structure d'un complexe hétéroleptique amino-alcoolate de plomb rapportée à ce jour, après le complexe de Sita $[\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu_2\text{-OSiPh}_3)]_2$.^[61] Notre voie de synthèse de **22-Pb** est d'ailleurs plus efficace que celle de Sita, et ne nécessite pas l'utilisation d'isocyanate.

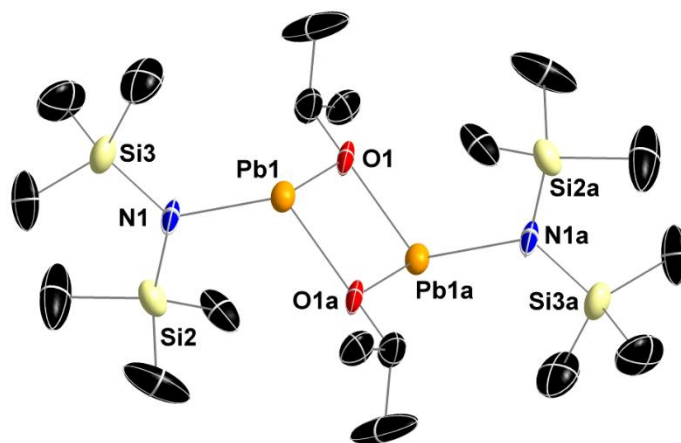


Figure 5-7 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de **22-Pb**. Les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons [Å] et angles [°] sélectionnés : $\text{Pb1-N1} = 2,243(10)$, $\text{Pb1-O1a} = 2,286(9)$, $\text{Pb1-O1} = 2,289(9)$, $\text{Pb1-Pb1a} = 3,6693(8)$; $\text{N1-Pb1-O1a} = 102,7(3)$, $\text{N1-Pb1-O1} = 95,9(3)$, $\text{O1a-Pb1-O1} = 73,3(4)$, $\text{Pb1a-O1-Pb1} = 106,7(4)$.

Le complexe dimérique **22-Pb** présente des ponts isopropolates formant un noyau plan à 4 centres Pb_2O_2 . Les atomes de plomb sont en configuration pyramidale. Les angles autour de chaque Pb sont proches de 90° ($\sum\theta_{\text{Pb}} = 271,9^\circ$), ce qui traduit notamment l'absence d'hybridation sp et la présence de la paire d'électrons libres essentiellement dans l'orbitale s de distribution spatiale sphérique. La même observation avait été faite avec la structure du complexe $[\text{Sn}\{\mu_2\text{-OiPr}\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ ($\sum\theta_{\text{Sn}} = 270,7^\circ$)^[12] alors que le complexe de Ge n'a pas été rapporté à ce jour. La distance de l'interaction non-liante Pb1-Pb1a est plus courte dans le cas du complexe hétéroleptique **22-Pb** (3,67 Å) que dans celui du complexe **21-Pb** (3,81 Å). Cette distance n'est toutefois pas suffisamment courte pour parler de contact intermétallique.

La structure dimérique du complexe **22-Pb** est maintenue en solution, comme l'indique l'analyse par RMN ^1H DOSY dans le toluène- d_8 à 25°C . Une population unique a été détectée (correspondant à un paramètre de diffusion $D = 7,96 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). La masse molaire du complexe en solution a été estimée par la méthode décrite dans le Chapitre 4, $M_{\text{DOSY}} = 815 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**Figure 5.8**). Elle est assez proche de la valeur théorique du complexe **22-Pb** ($M_{\text{th}} = 853 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), ce qui en confirme la structure dimérique en solution dans le toluène- d_8 .

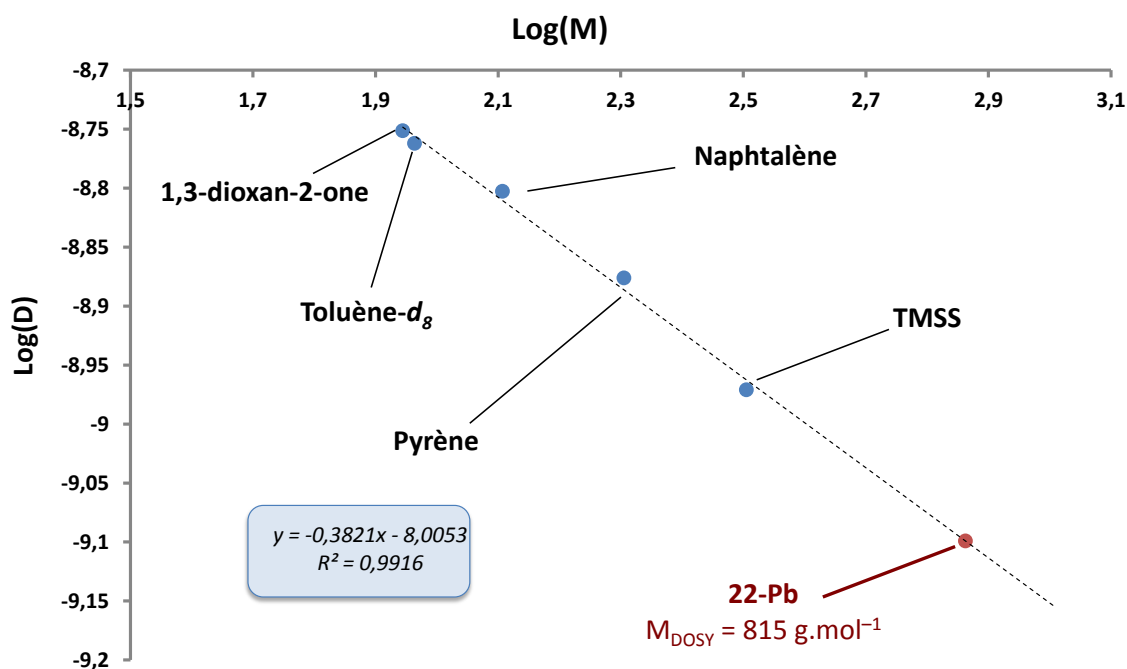


Figure 5-8 - Détermination de la masse molaire de **22-Pb** par calibration RMN ^1H DOSY dans le toluène- d_8 .

Les trois complexes d'alcoolate de plomb ont été isolés sous la forme de poudres blanches (**20-Pb** et **21-Pb**) ou jaune (**22-Pb**), et ont été analysés par spectroscopie RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^{207}Pb . Une grande variation est observée dans les spectres RMN ^{207}Pb entre la résonance de l'amidure de plomb $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\delta_{207\text{Pb}} = 4916 \text{ ppm}$) et les résonances des alcoolates **20-Pb** ($\delta_{207\text{Pb}} = 1167 \text{ ppm}$) et **22-Pb** ($\delta_{207\text{Pb}} = 2531 \text{ ppm}$). L'imprédictibilité de la RMN ^{207}Pb à partir de la nature électronique des ligands X^- est de nouveau confirmée par ces résultats.^[51] Aucune résonance n'a pu être détectée lors de l'analyse RMN ^{207}Pb dans le toluène- d_8 de **21-Pb** en faisant varier la température de -80 à $+80^\circ\text{C}$.

Les complexes **20-Pb**, **21-Pb** et **22-Pb** ont été utilisés comme (pré)catalyseurs pour la ROP immortelle du L-Lactide dans une étude annexe (**Schéma 5.9**).^[77] Le complexe homoleptique $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}i\text{Pr})_2]_\infty$ (**21-Pb**) est le précatalyseur le plus actif (TOF jusqu'à 12000 mol_{Substrat}.mol_{Pb}.h⁻¹ à 60 °C). La polymérisation est rapide, même avec seulement 50 ppm de précatalyseur dans le milieu réactionnel en présence d'un excès d'*i*PrOH. Ceci permet d'envisager la production de polylactide à partir d'une quantité de précatalyseur inférieure au seuil de toxicité (0,5 μmol.L⁻¹ dans le sang) du plomb. Le précatalyseur **21-Pb** s'inscrit parmi les plus performants pour la ROP du L-Lactide, comme les phénolates de calcium $\{\text{L}_O\}\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_x$ ^[78,79] ou des précatalyseurs à base de Zn²⁺ ou de Y³⁺.^[7]

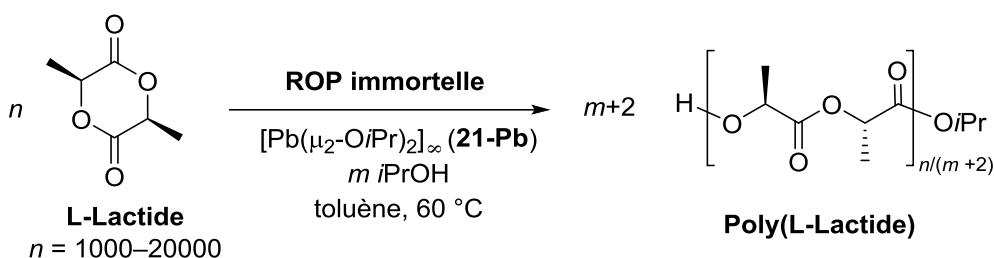


Schéma 5-9 – ROP immortelle du L-lactide catalysée par $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}i\text{Pr})_2]_\infty$ (**21-Pb**) + *i*PrOH.^[77]

5.3.3 Synthèse et analyse de complexes halogénures de plomb(II)

Le ligand $\{\text{L}_N\}\text{H}$ a été utilisé pour la synthèse de complexes du plomb(II). Une première étape a été de synthétiser des précurseurs halogénures afin de les fonctionnaliser ultérieurement. Ces halogénures de plomb(II) ont été préparés par métathèse de sel (**Schéma 5.10**).

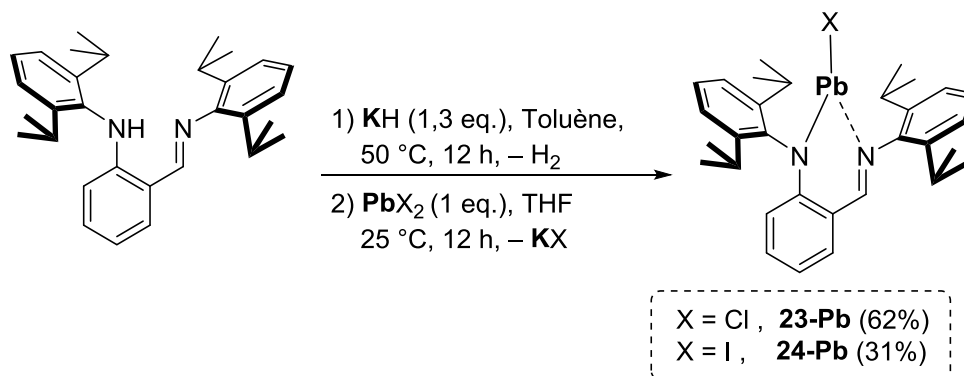


Schéma 5-10 – Synthèse des halogénures de plomb(II) $\{\text{L}_N\}\text{PbX}$ (X = Cl, **23-Pb** ; X = I, **24-Pb**).

Le ligand $\{\text{L}_N\}\text{H}$ a d'abord été déprotoné par KH dans le toluène afin de former le sel de potassium correspondant, $\{\text{L}_N\}\text{K}$, isolé sous forme d'une poudre jaune après lavage au pentane. Les analyses spectroscopiques RMN ¹H et ¹³C{¹H} obtenues correspondent aux valeurs connues dans la bibliographie.^[80] La réaction entre $\{\text{L}_N\}\text{K}$ et un équivalent de PbX_2 (X = Cl ou I) a permis de former les complexes $\{\text{L}_N\}\text{PbCl}$ (**23-Pb**, 62%) et $\{\text{L}_N\}\text{PbI}$ (**24-Pb**, 31%). Ils ont été isolés par cristallisation dans le pentane après 24 h à -27 °C.

La composition des complexes **23-Pb** et **24-Pb** a été établie par analyse RMN ^1H et ^{13}C , et leur pureté a été validée par analyse élémentaire. Une résonance large a été observée dans le spectre RMN ^{207}Pb à 1317 ppm pour le chlorure **23-Pb** (valeur proche de $\delta_{207\text{Pb}} = 1413$ ppm donnée pour $\{\text{BDI}\}\text{PbCl}^{[50]}$). Aucune résonance n'a été détectée dans le cas de l'iodure **24-Pb**. Ceci est certainement dû au fort couplage $^1J_{\text{I-Pb}}$ entre les atomes ^{207}Pb et ^{127}I (spin $I = 5/2$), superposant la résonance dans le bruit de fond. Des monocristaux de $\{\text{L}_N\}\text{PbCl}$ (**23-Pb**) ont été formés dans le pentane après 1 h à température ambiante. La structure à l'état solide en a été déterminée par diffraction des rayons X (**Figure 5.9**).

Une configuration pyramidale de l'atome de Pb avec faible hybridation sp est déduite de la somme des angles $\Sigma\theta_{\text{Pb}} = 260,2^\circ$. A l'instar du complexe $\{\text{BDI}\}\text{PbCl}^{[50]}$ l'isomère dit « *endo* »^[51] de **23-Pb** a été isolé, où l'atome de Pb se situe à 0,535 Å (0,683 Å pour $\{\text{BDI}\}\text{PbCl}$) en-dessous du plan moyen NCCCN. La longueur de la liaison Pb1–Cl1 (2,591(2) Å) est assez comparable à celle du complexe $\{\text{BDI}\}\text{PbCl}$ (2,565 Å).^[50] Toutefois, les angles N1–Pb1–N2 et Cl1–Pb1–N2 sont légèrement plus aigus dans le cas de **23-Pb** (respectivement 80,6(2) et 85,0(2) °) que pour $\{\text{BDI}\}\text{PbCl}$ (respectivement 82,8 et 91,1 °), du fait de la contrainte stérique du groupement phényle.

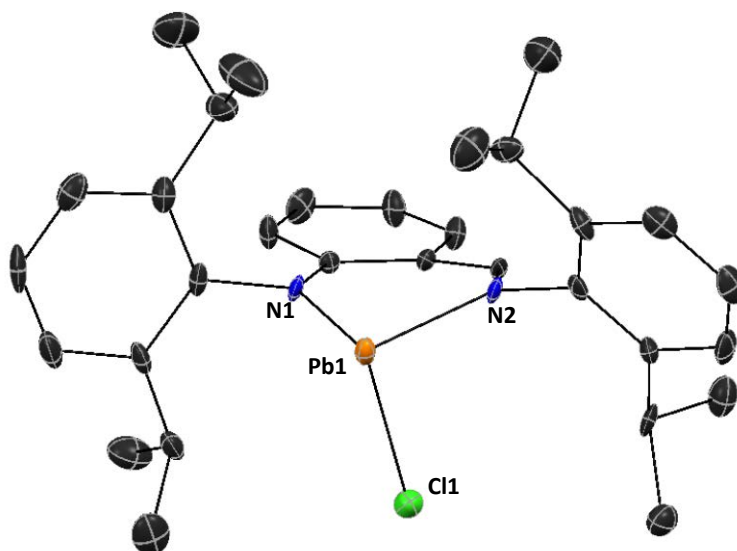
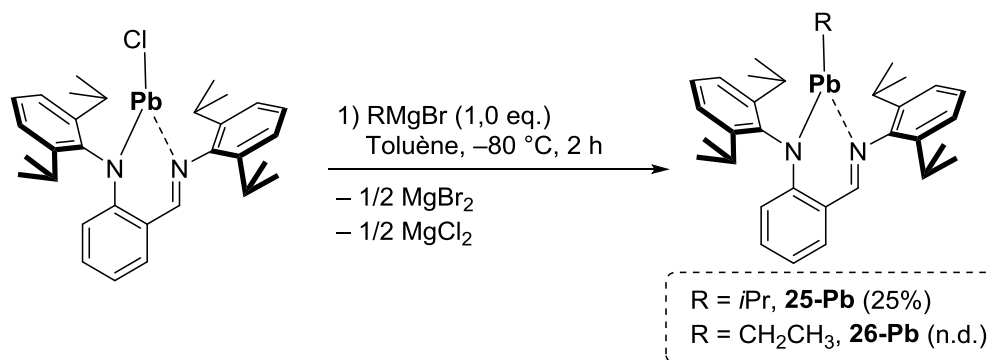


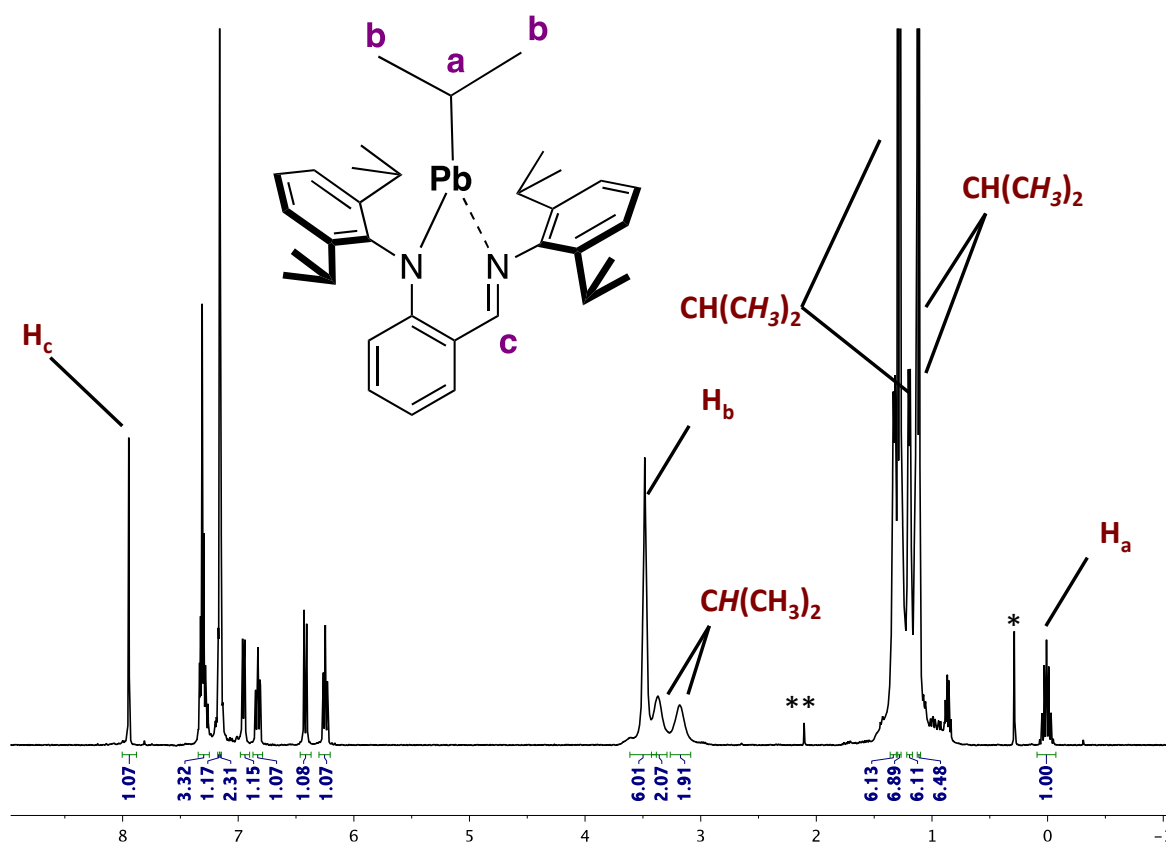
Figure 5-9 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de **23-Pb**. Les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons [Å] et angles [°] sélectionnés : Pb1–N1 = 2,246(5), Pb1–N2 = 2,336(8), Pb1–Cl1 = 2,591(2); N1–Pb1–N2 = 80,6(2), N1–Pb1–Cl1 = 94,6(2), N2–Pb1–Cl1 = 85,0(2).

5.3.4 Synthèse et analyse de complexes alkyles de plomb(II)

Une récente étude de Fulton *et al.* a montré que la réaction entre $\{\text{BDI}\}\text{PbCl}$ et un équivalent de RMgBr permettait de former les complexes alkyles $\{\text{BDI}\}\text{PbR}$ correspondants.^[51] Nous avons donc essayé de synthétiser les complexes $\{\text{L}_N\}\text{PbR}$ ($\text{R} = i\text{Pr}$, **25-Pb** ; $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$, **26-Pb**) par cette méthodologie (**Schéma 5.11**).

Schéma 5-11 – Synthèse d'alkyle de plomb(II) via la méthode de Fulton *et al.*^[51]

Le complexe $\{L_N\}Pb*i*Pr$ (**25-Pb**) a été isolé sous la forme d'une poudre orange après recristallisation dans le pentane à $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il a pu être analysé par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C , sa pureté ayant été confirmée par analyse élémentaire. Aucune résonance n'a pu être détectée en spectroscopie RMN ^{207}Pb . Un septuplet fortement blindé à 0,01 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 47,1\text{ Hz}$) intégrant pour 1H et attribué à l'hydrogène $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ porté par le carbone lié au centre métallique a toutefois été observé dans le spectre RMN ^1H de **25-Pb** (Figure 5.10), traduisant la présence de $-\text{PbCH}(\text{CH}_3)_2$.

Figure 5-10 – RMN ^1H (benzène- d_6 , 400 MHz, 298 K) de **25-Pb**. * : graisse de silicone. ** : toluène résiduel.

Le complexe hétéroleptique $\{L_N\}PbEt$ (**26-Pb**) n'a jamais pu être isolé par recristallisation, mais l'analyse RMN 1H (Figure 5.11) du brut réactionnel a confirmé la présence probable du composé désiré. Un triplet à 2,33 ppm ($^3J_{H-H} = 8,1$ Hz) intégrant pour 3H et attribué aux hydrogènes $Pb-CH_2CH_3$ et un multiplet à haut champ (0,80 ppm) intégrant pour 2H et attribué aux hydrogènes $Pb-CH_2CH_3$ ont notamment été observés dans le spectre RMN 1H . Le groupement éthyle semble donc bien lié au centre métallique, alors que la présence du ligand $\{L_N\}^-$ est évidente sur le même spectre RMN 1H . Les analyses RMN $^{13}C\{^1H\}$ et ^{207}Pb n'ont pas encore été menées étant donné qu'aucun complexe n'a été isolé sous la forme d'un solide à ce jour.

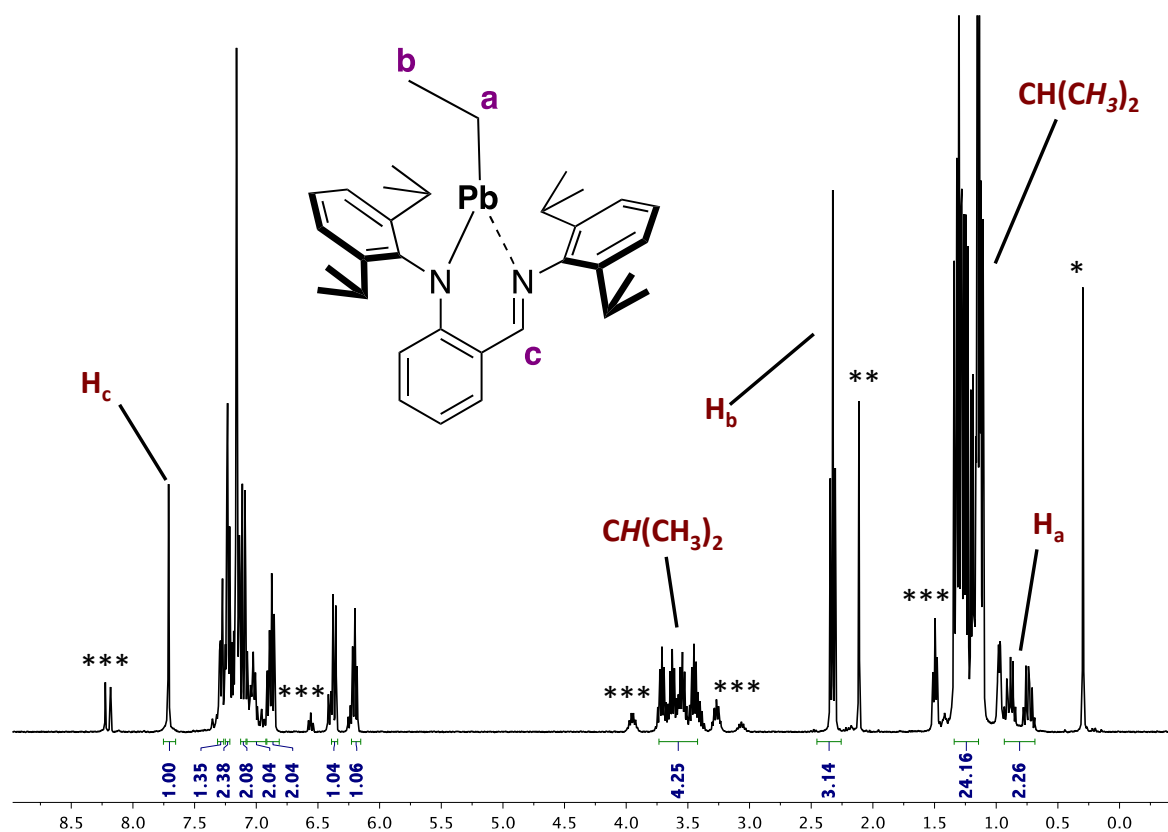


Figure 5-11– Spectres RMN 1H (benzène- d_6 , 400 MHz, 298 K) de **26-Pb**. * = graisse de silicone ; ** = toluène résiduel ; *** = $\{L_N\}PbCl$ (**23-Pb**) résiduel.

5.3.5 Synthèse de complexes de plomb(II) : conclusions partielles

Le travail de synthèse de complexes de plomb(II) nous a permis d'obtenir une assez grande variété de composés (alcoolates, halogénures ou encore alkyles). Ces complexes viennent s'ajouter au petit nombre d'exemples de structures de plomb(II) bien définies connues à ce jour. Le précatalyseur $[Pb(\mu_2-OiPr)_3]_\infty$ (**21-Pb**) s'est montré en outre extrêmement actif en polymérisation par ROP immortelle du L-Lactide (TOF jusqu'à $12000 \text{ mol}_{\text{Substrat}} \cdot \text{mol}_{Pb} \cdot \text{h}^{-1}$).

Il est important de poursuivre nos efforts dans le travail de synthèse des complexes $\{L_N\}PbX$ en développant de nouveaux complexes de type alkyle ou amide et en déterminant leurs structures à l'état solide. Nous avons également envisagé d'étendre ces synthèses à la formation de borohydrure de plomb(II). Les premiers essais de réaction entre $\{L_N\}PbCl$ et $NaBH_4$ se sont révélés toutefois infructueux.

Notre groupe a récemment présenté de nouveaux complexes hétéroleptiques de plomb(II) en collaboration avec le groupe du Pr. Anca Silvestru de l'Université de Babeş-Bolyai (Cluj-Napoca, Roumanie). L'objectif principal de cette collaboration était de mettre en valeur les ligands organochalcogènes développés par l'équipe du Pr. Silvestru au travers de la synthèse d'amidures de plomb(II).^[11] Cette collaboration a été étendue à la synthèse de complexes de métaux du groupe 12 au cours de ces travaux de thèse, afin de comparer la coordination de métaux mous (Hg^{2+}) et durs (Zn^{2+}).

5.4 Complexes organométalliques des métaux du groupe 12

La synthèse de complexes organométalliques de métaux du groupe 12 a été effectuée en collaboration avec l'équipe du Pr. Anca Silvestru de l'université de Babeş-Bolyai (Cluj-Napoca, Roumanie). Les métaux du groupe 12 ne sont généralement pas considérés comme des métaux de transition puisqu'ils possèdent une sous-couche *d* complète, ce qui est contraire à la définition IUPAC des métaux de transition.^[1] La recherche dans ce domaine s'est concentrée autour des complexes de Zn^{2+} , par exemple pour des utilisations en catalyse de polymérisation d'esters cycliques.^[6,7] Les sels de Cd^{2+} et Hg^{2+} étant nettement plus toxiques, les exemples de ces complexes restent limités.

La collaboration entre nos deux groupes a donc combiné les compétences respectives de chacun : la conception de ligands organochalcogènes pour l'équipe roumaine, et la synthèse la synthèse de complexes de métaux divalents pour notre laboratoire. La formation d'alcoolates de métaux du groupe 12 stabilisés par des ligands hémilabiles présentant des hétéroatomes donneurs mous et des donneurs durs nous a permis d'étudier les interactions compétitrices en fonction de la nature du métal considéré.

5.4.1 De la nature singulière des ligands organochalcogènes

Les complexes de métaux mous stabilisés par des ligands présentant un atome donneur chalcogène mou (S, Se ou Te) ont été largement étudiés depuis plusieurs décennies.^[81-83] Bochmann *et al.* ont par exemple développé des complexes de cadmium $[Cd\{E-2,4,6-(tBu)C_6H_2\}_2]$ stabilisés par un ligand chalcogène ($E = S$ ou Se).^[81] Les complexes formés sont particulièrement intéressants en tant que précurseurs de films de type M/E où M est un métal et E un élément chalcogène.^[84-86] La structure de ces films est assez dépendante du mode de coordination du chalcogène sur le centre métallique et de la structure du complexe. D'autres applications ont également été développées à partir de ces complexes, notamment dans le domaine de la biologie.^[87] Les métallothionéines (MTs) définissent par exemple une famille de protéines riches en cystéine coordonnant des métaux de configuration d^{10} . Les MTs ont notamment un rôle important dans la fixation intracellulaire du zinc et du cuivre.^[88,89]

La combinaison d'atomes mous avec des donneurs durs (N, O) au sein d'un même ligand permet d'obtenir des complexes possédant des propriétés remarquables, du fait des nombreuses possibilités de coordination offertes.^[87,90-94] Ces ligands sont ainsi appelés hybrides ou hémilabiles, selon l'expression introduite par Rauchfuss *et al.*^[95] Les complexes incorporant ces ligands particuliers présentent un dynamisme en solution du fait de l'équilibre entre la coordination et la décoordination des donneurs ($\Delta E \approx 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[93] Ils peuvent être d'excellents précatalyseurs pour des réactions d'hydrogénation,^[96-98] de carbonylation,^[96] d'hydroformylation d'oléfines^[99] ou encore d'activation de petites molécules comme le monoxyde de carbone.^[100,101] Ils présentent également des propriétés particulières en chimie des matériaux.^[87] La compréhension de la chimie de coordination associée demeure toutefois un challenge important. Silvestru *et al.* ont développé des ligands de ce type présentant un atome de sélénium (*mou*) et un atome d'azote (*dur*), dans le but d'étudier cette chimie de coordination particulière (**Figure 5.12**).^[91,92,102-106]

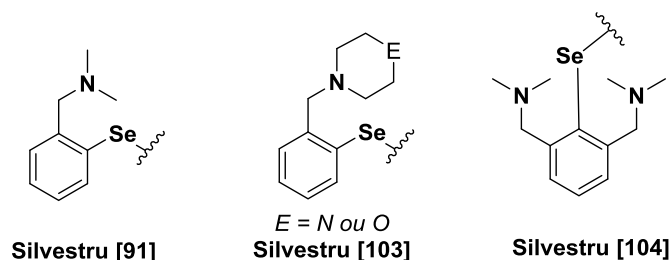


Figure 5-12 – Exemple de ligands organochalcogènes développés par le groupe de Silvestru.

Par ailleurs, notre groupe a montré précédemment que la présence de bras aminoéthers dans la structure de ligands fluoroalcoolates permet de former des complexes d'alcalino-terreux monomériques stables et extrêmement efficaces en catalyse.^[64,78,79] En combinant les différentes propriétés de ces familles de ligands, de nouveaux protio-ligand organochalcogènes ont été récemment développés conjointement par nos deux équipes (**Figure 5.13**).^[107]

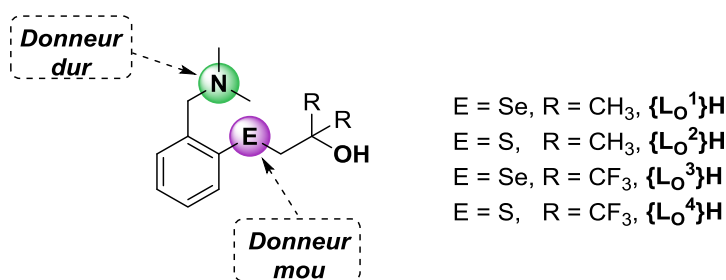


Figure 5-13 – Structure des ligands organochalcogènes {L_Oⁿ}H (n = 1-4) utilisés dans cette étude.

Des complexes hétéroleptiques de métaux du groupe 14 (Sn, Ge, Pb) ont ainsi été obtenus en utilisant les protio-ligands {L_Oⁿ}H (n = 1-4).^[11] Dans tous les cas, l'atome d'azote n'est pas coordonné sur le centre métallique contrairement à l'hétéroatome mou (S ou Se). Les structures à l'état solide de ces complexes se présentent sous forme de dimères à cause de la faculté du groupement alcoolate à ponter par donations π , formant un noyau Pb₂O₂ où Pb est tricoordonné.^[11]

5.4.2 Complexes d'halogénures de zinc

Les complexes hétéroleptiques de métaux M^{2+} du groupe 12 sont généralement obtenus à partir d'amidures métalliques.^[108–110] Les complexes $\{BDI\}M[N(SiMe_3)_2]$ ($M = Zn, Cd$) ont par exemple été synthétisés par réaction entre le protio-ligand $\{BDI\}H$ et $Zn(NiPr_2)_2$ ou $Cd[N(SiMe_3)_2]_2$.^[108,111]

La lithiation du protio-ligand $\{L_O^1\}H$ par $nBuLi$ s'est révélée inefficace, formant préférentiellement $[2-(CH_2NMe_2)C_6H_4]Se(nBu)$ (**Annexe D**). Nous avons donc envisagé la synthèse d'un complexe chlorure de zinc *via* la réaction du complexe $Zn[N(SiMe_3)_2]Cl$ (**27-Zn**)^[112] avec les protio-ligands $\{L_O^n\}H$ ($n = 1-4$) (**Schéma 5.12**). Les complexes $\{L_O^1\}ZnCl$ (**28-Zn**), $\{L_O^2\}ZnCl$ (**29-Zn**) et $\{L_O^4\}ZnCl$ (**30-Zn**) ont été synthétisés par cette méthode et isolés sous forme de poudres blanches.

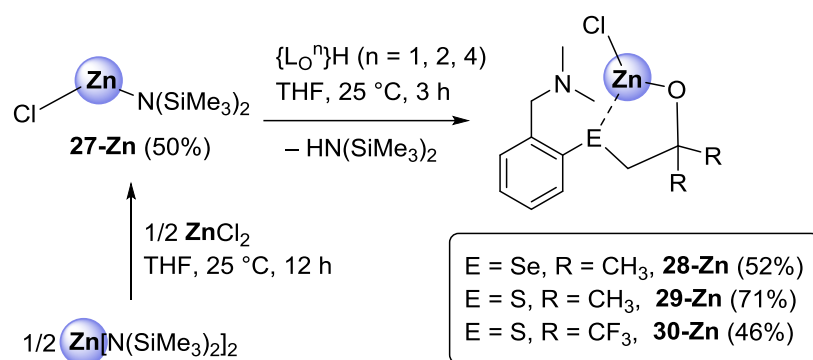


Schéma 5-12 – Synthèse des complexes **28-Zn**, **29-Zn** et **30-Zn** par réactions d'aminolyses à partir de **27-Zn**.

Ces complexes de zinc sont solubles uniquement dans les solvants suffisamment polaires comme le THF ou le dichlorométhane. Les analyses spectroscopiques RMN 1H , $^{13}C\{^1H\}$, $^{19}F\{^1H\}$ et $^{77}Se\{^1H\}$ ont été effectuées dans le THF- d_8 (voir Partie expérimentale). Les spectres RMN 1H de **28-Zn**, **29-Zn** et **30-Zn** étant quasiment identiques, seul le spectre du complexe chlorure **28-Zn** est discuté dans la **Figure 5.14**.

Les attributions ont été effectuées à partir des spectres RMN 2D (1H - 1H COSY, 1H - ^{13}C HMBC, 1H - ^{13}C HSQC). La résonance très large observée à 3,96 ppm laisse notamment supposer que les hydrogènes $-CH_2N(CH_3)_2$ sont dynamiques en solution. La position du bras azoté peut se traduire par une absence de coordination ou un équilibre rapide de coordination et décoordination de l'amine sur le centre métallique, déjà observé dans les complexes $\{L_O^n\}Pb[N(SiMe_3)_2]$.^[11]

Une résonance unique a été détectée à +199 ppm dans le spectre RMN $^{77}Se\{^1H\}$ de **28-Zn**. Une valeur similaire ($\delta_{77Se} = +190$ ppm) a été observée pour $[\{L_O^1\}Zn\{N(SiMe_3)_2\}]_2$ synthétisé dans une étude annexe. Ceci permet d'envisager une structure similaire entre **28-Zn** et $[\{L_O^1\}Zn\{N(SiMe_3)_2\}]_2$ où l'atome de Se est coordonné au centre métallique d'après sa structure à l'état solide (**Annexe D**). Aucune structure à l'état solide n'a pu être déterminée à l'Université de Cluj-Napoca pour **28-Zn**, **29-Zn** et **30-Zn**, les cristaux de ces complexes formés jusqu'ici s'étant avérés trop petits pour une analyse par diffraction des rayons X ; des tentatives nouvelles sont néanmoins en cours à Rennes et devraient être plus concluantes.

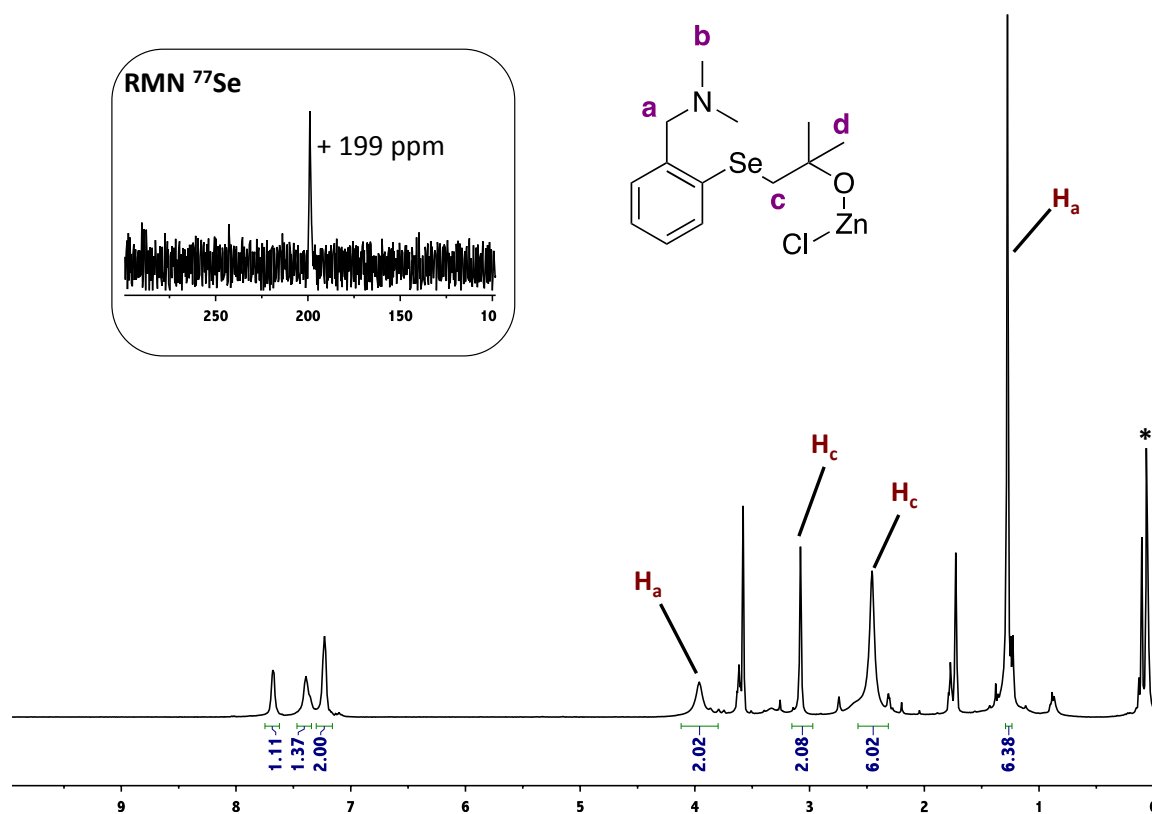


Figure 5-14 Spectres RMN ^1H et $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (THF- d_8 , 400 ou 76,3 MHz, 298 K) de **28-Zn**. * : graisse de silicone.

5.4.3 Complexes de mercure

Des amidures de zinc et de cadmium stabilisés par les protio-ligands $\{\text{L}_O^n\}\text{H}$ ($n = 1-4$) ont été synthétisés directement à partir des bisamidures métalliques $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ par le Dr. Alexandra Pop dans le cadre de notre collaboration avec le laboratoire roumain. Les composés hétéroleptiques monomériques ou dimériques de type $[\{\text{L}_O^n\}\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_x$ ($n = 1-4$; $x = 1, 2$; $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) ont été entièrement caractérisés par analyse RMN et diffraction des rayons X. Cependant, l'extension de ce travail au mercure n'avait jusqu'alors permis de former que le complexe homoleptique $\{\text{L}_O^4\}_2\text{Hg}$ (Schéma 5.13), caractérisé également par RMN et diffraction des rayons X (Annexe D).

Le complexe hétéroleptique $\{\text{L}_O^4\}\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ n'a jamais pu être formé. Le centre métallique Hg^{2+} est tétracoordonné dans la structure de $\{\text{L}_O^4\}_2\text{Hg}$, stabilisé par 2 hétéroatomes mous (S), favorisant sa formation au profit du complexe hétéroleptique $\{\text{L}_O^4\}\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ où Hg^{2+} serait tricoordonné.

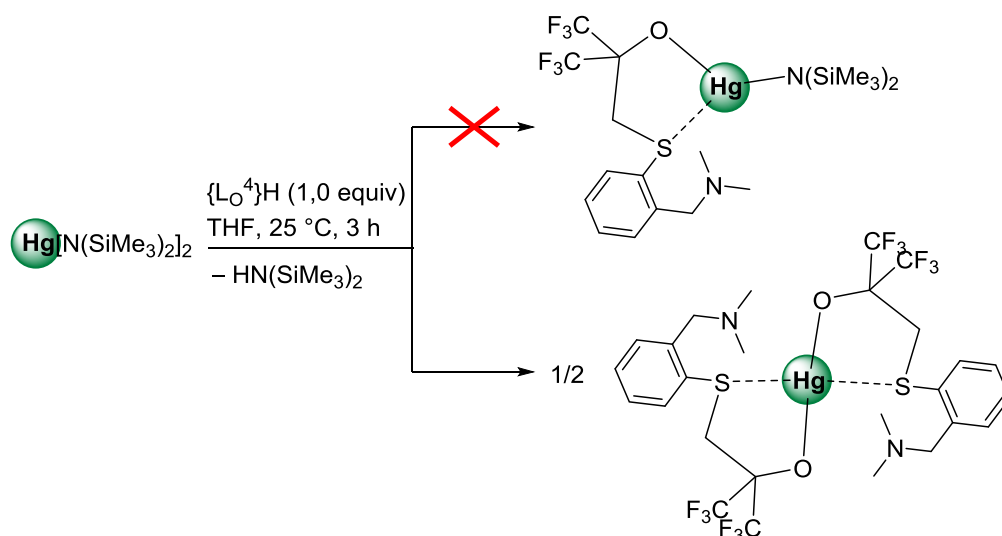


Schéma 5-13 – Formation du complexe homoleptique $\{\text{L}_O^4\}_2\text{Hg}$.

Pour pallier cette difficulté, le complexe $\text{PhHg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**31-Hg**), synthétisé par réaction de PhHgBr avec $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$,^[113] a été mis en réaction avec les protio-ligands $\{\text{L}_O^n\}\text{H}$ ($n = 1-4$) dans le THF à $25\text{ }^\circ\text{C}$ pour former les complexes $\{\text{L}_O^n\}\text{HgPh}$ ($n = 1$, **32-Hg** ; $n = 2$, **33-Hg** ; $n = 3$, **34-Hg** ; $n = 4$, **35-Hg** ; Schéma 5.14). Bien que $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^-$ ($\text{pK}_a = 25,3$) soit moins basique que $\{\text{C}_6\text{H}_5\}^-$ ($\text{pK}_a = 44$), la liaison σ $\text{Hg}-\text{C}$ est nettement plus difficile à rompre que la liaison entre l'acide mou Hg^{2+} et la base dure $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^-$. Les complexes résultants ont été isolés sous la forme de poudres blanches après précipitation dans le *n*-pentane. Les rendements isolés sont faibles du fait de la solubilité partielle des complexes dans le pentane.

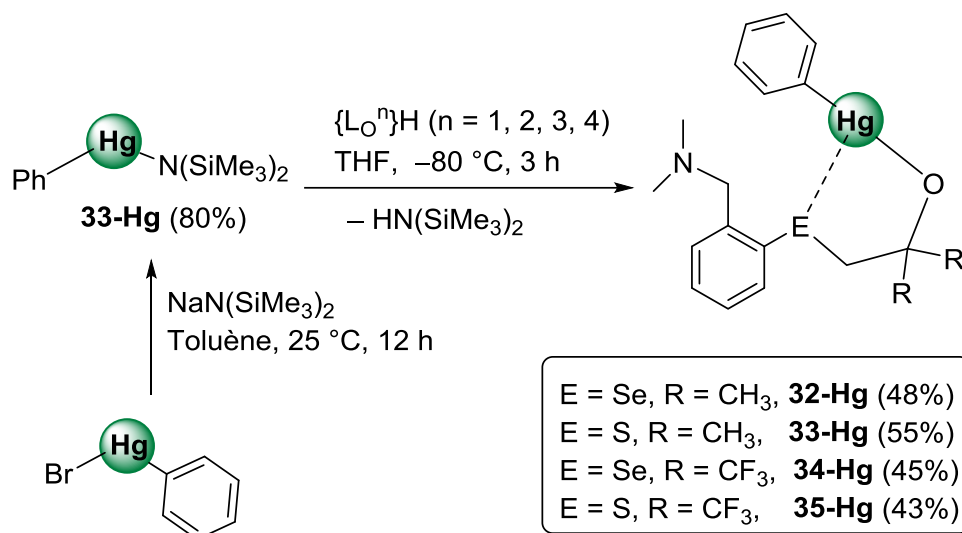


Schéma 5-14 - Synthèse des complexes de mercure **34-Hg**, **35-Hg**, **36-Hg** et **37-Hg** par réactions de protonolyse de **33-Hg** avec les protio-ligands $\{\text{L}_O^n\}\text{H}$.

Les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ sont similaires pour les quatre complexes de mercure stabilisés par les ligands $\{\text{Lo}^n\}^-$. Les attributions en ont été effectuées à partir des spectres RMN 2D (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMBC, ^1H - ^{13}C HSQC). Les complexes **32-Hg** et **33-Hg** ont toutefois été analysés dans le THF- d_8 étant donné leur très mauvaise solubilité dans le benzène- d_6 , contrairement aux complexes **34-Hg** et **35-Hg** qui eux sont solubles dans les hydrocarbures aromatiques. La différence de nucléarité (monomérique ou polymérique) entre ces deux types de complexes pourrait expliquer ceci, les groupements CF_3 étant connus pour favoriser les structures monomériques stabilisées par des ligands alcoolates.^[114,115]

Les données RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ et $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ ($I = \frac{1}{2}$; abondance naturelle = 25%) sont résumées dans le **Tableau 5.3**. Une variation importante du déplacement chimique est observée par RMN ^{199}Hg entre les complexes **32-Hg** ($\delta_{199\text{Hg}} = -789$ ppm) et **33-Hg** ($\delta_{199\text{Hg}} = -801$ ppm) et les complexes **34-Hg** ($\delta_{199\text{Hg}} = -1217$ ppm) et **35-Hg** ($\delta_{199\text{Hg}} = -1238$ ppm). Le changement de solvant deutéré ou une différence de coordination des ligands sur le centre métallique peuvent expliquer une telle variation ($\Delta\delta_{199\text{Hg}} \approx 400$ ppm). Le complexe **35-Hg** a été recristallisé dans le pentane et analysé par diffraction des rayons X. La structure à l'état solide du complexe est donnée en **Figure 5.15**.

Tableau 5-3 –Analyse spectroscopique RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ et $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ des complexes de mercure.

Complexe	Rendement (%)	$\delta_{19\text{F}}$ (ppm)	$\delta_{77\text{Se}}$ (ppm)	$\delta_{199\text{Hg}}$ (ppm)
32-Hg ^[a]	48	-	+201	-789
33-Hg ^[a]	55	-	-	-801
34-Hg ^[b]	45	-76,89	+184	-1217
35-Hg ^[b]	43	-76,82	-	-1238

[a] Analyse effectuée dans le THF- d_8 . [b] Analyse effectuée dans le benzène- d_6 .

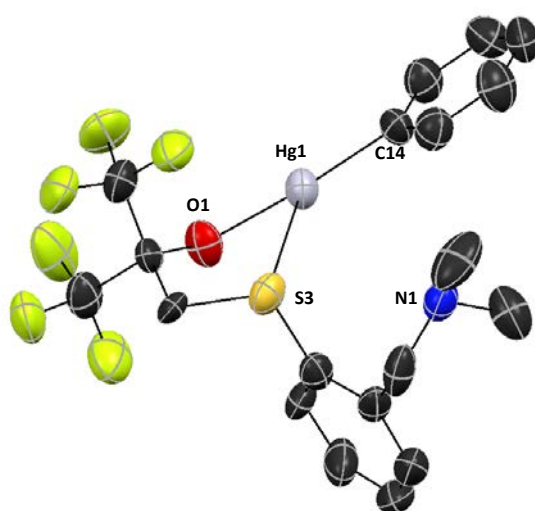


Figure 5-15 Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de **35-Hg**. Les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons [Å] et angles [°] sélectionnés : Hg1–O1 = 2,044(6), Hg1–C14 = 2,039(8), Hg1–S3 = 3,007(2), Hg1–N1 = 4,688(7); O1–Hg1–C14 = 173,3(2), O1–Hg1–S3 = 72,2(2), C14–Hg1–S3 = 114,4(3).

Le complexe présente une structure monomérique à l'état solide. Les groupements CF_3 permettent donc bien d'éviter la formation de composés agrégés. L'atome de Hg est dans une géométrie trigonale plane ($\Sigma\theta_{\text{Hg}} = 359,9^\circ$) et a un nombre de coordination de 3. La distance Hg1–S3 (3,007(2) Å) traduit en effet la présence d'une interaction entre ces deux atomes. Toutefois, l'angle O1–Hg1–C14 (173,3(2)°) étant quasiment de 180°, Hg^{2+} n'est que peu affecté par la coordination de S. Ceci est confirmé par le fait que l'atome de S est en configuration quasi pyramidale ($\Sigma\theta_{\text{Hg}} = 289,9^\circ$). L'interaction $\text{Hg}\cdots\text{S}$ est donc faible. Il est important de noter que très peu d'exemples de complexes de mercure stabilisés par un ligand RO^- ont été rapportés à ce jour, comme par exemple $[\text{Hg}\{1\text{-O},2\text{-}\{\text{N}=\text{N}-c\text{-}(\text{C}=\text{NC}(\text{CH}_3)=\text{NC}(\text{CH}_3)\text{S})\}\text{C}_6\text{H}_4\}_2]$ (**Figure 5.16**).^[116]

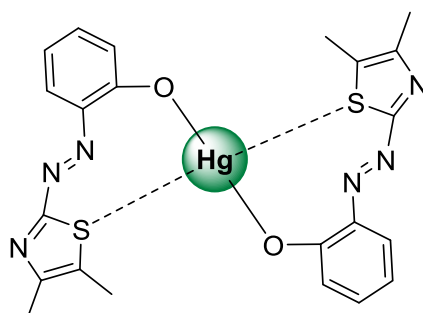


Figure 5-16 – Exemple de structure de type « Hg–OR ». ^[116]

5.5 Conclusions et perspectives

Plusieurs complexes de métaux divalents du bloc principal (Ca, Sr, Ba et Pb) ont été synthétisés durant ces travaux. La formation de complexes de calcium très réactifs, d'alcoolates de plomb présentant une activité catalytique en polymérisation du L-lactide parmi les plus compétitives ou encore d'alkyles de plomb sont autant de résultats potentiellement valorisables. La poursuite de ces études est toutefois nécessaire afin d'obtenir des résultats plus marquants.

Un travail important a d'abord été conduit dans le but de former des hydrures d'alcalino-terreux. Le développement d'un nouveau type de ligand $\{\text{L}_{\text{NP}}\}^1\text{H}$ a permis de former des précurseurs d'hydrures potentiels comme l'alkyle de calcium $\{\text{L}_{\text{NP}}\}^1\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\bullet(\text{THF})$ (**19-Ca**). Les premiers essais de formation d'hydrures semblent prometteurs et devront être poursuivis, car il n'existe pas de structures d'hydrures de strontium ou de baryum connues à ce jour. L'activation du complexe hétéroleptique **19-Ca** par H_2 serait une autre stratégie à explorer dans ce but. Il serait également intéressant de tester **19-Ca** en tant que (pré)catalyseur, notamment de cyclohydroamination ou hydrophosphination au vu des très hautes activités catalytiques des alkyles de calcium rapportés pour cette catalyse.^[40]

Des alcoolates de plomb homoleptiques ou hétéroleptiques ont été développés, présentant une activité catalytique très élevée en ROP du L-lactide. Le complexe $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}i\text{Pr})_2]_\infty$ (**21-Pb**) s'inscrit parmi les précatalyseurs les plus performants dans ce domaine. L'extension de son utilisation en catalyse de polymérisation par ouverture de cycle d'autres cycloesters est également envisageable dans des travaux ultérieurs.

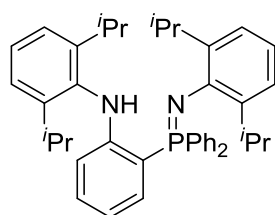
Les complexes halogénures de plomb $\{L_N\}PbCl$ (**23-Pb**) et $\{L_N\}PbI$ (**24-Pb**) synthétisés peuvent également servir de composés de départ pour la formation de nouvelles structures organométalliques (amidure, alkyle, borohydrure). La formation de tels composés serait un apport important dans ce domaine, au vu du faible nombre d'exemples connus à ce jour et de leur potentielle réactivité. Il serait tout à fait envisageable d'étudier dans le futur leur activité catalytique pour la ROP du L-Lactide par exemple. L'étude de leurs analyses spectroscopiques RMN ^{207}Pb et par diffraction des rayons X permettrait en outre de mieux comprendre leur comportement à l'état solide et en solution.

Enfin, la collaboration menée avec le Pr. Anca Silvestru (Cluj-Napoca, Roumanie) nous a permis d'étudier la chimie de coordination des métaux du groupe 12 (Zn, Cd et Hg) stabilisés par des ligands de type organochalcogénure. Des complexes halogénures de zinc ont été obtenus. Le même procédé a permis au Dr. Alexandra Pop d'isoler le complexe $\{L_O^4\}CdI$. Les amidures de Zn^{2+} et Cd^{2+} ont également été synthétisés lors de cette étude annexe. Les structures à l'état solide des complexes $[\{L_O^n\}M\{N(SiMe_3)_2\}]_x$ ($n = 1-4$; $x = 1$ ou 2) ont notamment été déterminées (**Annexe D**). La structure de **35-Hg** constitue l'un des uniques exemples d'alcoolate de mercure connue à ce jour. La présence de donneurs mous (Se ou S) a permis la stabilisation de ce composé.

Les complexes de métaux des groupes 12 et 14 stabilisés par les ligands hémilabiles $\{L_O^n\}^-$ présentent généralement l'hétéroatome mou coordonné au centre métallique, laissant le bras aminé libre. La cationisation des complexes forcerait probablement ce donneur dur à venir se coordonner sur le métal et ainsi former des complexes présentant des coordinations innovantes. Le but final de cette collaboration sera d'étendre l'utilisation des ligands hémilabiles roumains à la chimie organométallique des métaux alcalino-terreux.

5.6 Partie expérimentale

Miscellaneous compound synthesis

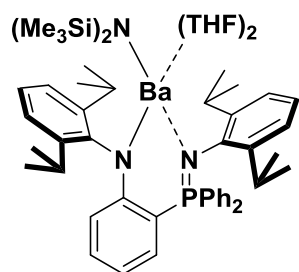


{L_{NP}¹}H. Step 1 : 1,2-fluorobenzaldehyde (5 mL, 45.7 mmol) and 2,6-diisopropylaniline (8.7 mL, 45.7 mmol) were mixed in toluene (25 mL). A mixture of Pd(OAc)₂ (102 mg, 0.457 mmol) and NaOtBu (6.1 g, 64.0 mmol) were added to a solution *via* a bent finger. A solution of P(*t*Bu)₃ in toluene (0.68 mL, 0.68 mmol) was finally added and the reaction mixture was heated at 90 °C for 1 h. Water was added to quench the reaction and the *N*-(2-fluorophenyl)-2,6-diisopropylaniline was extracted with CH₂Cl₂ (3×40 mL). The organic layer was dried with MgSO₄, filtered and solvent was pumped off under vacuum to afford a crude black oil. The desired compound was purified by flash column chromatography (pentane/EtOAc 9:1) and isolated as a pale yellow oil (11.8 g, 95%). The spectroscopic and analytical data matched the data described in the literature.^[32]

Step 2: *N*-(2-fluorophenyl)-2,6-diisopropylaniline (11.8, 43.6 mmol) and KPPh₂ (9.8, 43.6 mmol) were dissolved in 1,4-dioxane (100 mL) and heated at 120 °C for 5 d. The reaction mixture was quenched with degassed water (50 mL). *N*-(2-(diphenylphosphanyl)phenyl)-2,6-diisopropylaniline was extracted with pentane (3×40 mL). The organic layer was dried with MgSO₄, filtered and solvents were pumped off under vacuum to afford a yellow oil. The desired compound was purified by flash column chromatography (pentane/EtOAc 9:1) and isolated as a white powder (6.3 g, 33%). The spectroscopic and analytical data matched the data described in the literature.^[32]

Step 3: *N*-(2-(diphenylphosphanyl)phenyl)-2,6-diisopropylaniline (6.3 g, 14.4 mmol) was dissolved in toluene (30 mL) and the DippN₃ (2.9 g, 14.4 mmol) was added dropwise *via* syringe. The reaction mixture was heated at 90 °C for 2 h or until effervescence of N₂ was over. At the end of the reaction, toluene was pumped off under vacuum. {L_{NP}¹}H was purified by recrystallization in a mixture of MeCN/Et₂O (1:1) at room temperature and isolated as a green powder (6.3 g, 10.2 mmol). The spectroscopic and analytical data matched the data described in the literature.^[30]

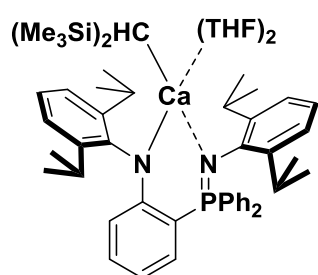
Complex synthesis



{L_{NP}¹}Ba[N(SiMe₃)₂](THF)₂ (17-Ba). Anhydrous BaI₂ beads (750 mg, 1.92 mmol) was suspended in THF (10 mL) and activated at 60 °C for 60 min. KN(SiMe₃)₂ (729 mg, 3.66 mmol) and {L_{NP}¹}H (1.11 g, 1.82 mmol) were dissolved in THF (10 mL) and the solution was added dropwise *via* cannula to the solution of BaI₂ at room temperature. The reaction mixture was stirred for 2.5 h and a white precipitate gradually appeared. The precipitate was removed by filtration and the solvent was pumped off under vacuum.

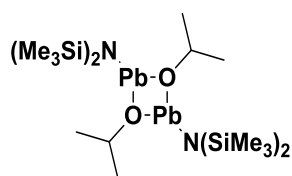
Complex **17-Ba** was extracted with pentane (3×5 mL) and isolated as green crystals (1.2 g, 67%) by crystallization at -27 °C. ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ 8.17 (m, 2H, *p*-PC₆H₅), 7.55 (m, 1H, arom-*H*), 7.29 (m, 4H, *o*-PC₆H₅), 7.18 (m, 2H, arom-*H*), 7.14 (m, 2H, arom-*H*), 7.01 (m, 4H, *m*-PC₆H₅), 6.90 (m, 2H, arom-*H*), 6.80 (m, 3H, arom-*H*), 6.08 (m, 1H, arom-*H*), 6.08 (m, 1H, arom-*H*),

3.74 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.50 (br, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.28 (br, 8H, OCH_2CH_2), 2.77 (br, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.70 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (m, 14H, OCH_2CH_2 (8H) + $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (6H)), 1.14 (br, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.05 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 125.8 MHz, 298 K): δ 162.1 (ArP-*i*- C_6H_5), 148.1 (N=CH-*i*- C_6H_4), 146.8 (ArN-*i*- C_6H_3), 146.1 (ArP-*p*- C_6H_5), 145.8 (CH=N-*i*- C_6H_3), 144.0 (N-*i*- C_6H_4), 142.5 (ArN-*o*- C_6H_3), 137.4 (N=CH-*o*- C_6H_4), 134.4 (N-*o*- C_6H_4), 131.5 (ArP-*o*- C_6H_5), 129.7 (CH=N-*o*- C_6H_3), 125.6 (ArN-*m*- C_6H_3), 124.9 (CH=N-*m*- C_6H_3), 116.0 (ArP-*m*- C_6H_5), 109.3 (N=CH-*m*- C_6H_4), 106.4 (CH=N-*i*- C_6H_3), 105.6 (ArN-*p*- C_6H_3), 105.2 (N=CH-*p*- C_6H_4), 68.4 (OCH_2CH_2), 34.1 (OCH_2CH_2), 28.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 162.0 MHz, 298 K): 16.42 ppm.



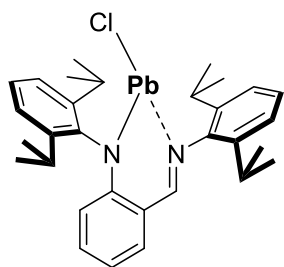
{L_{NP}¹}Ba[N(SiMe₃)₂](THF)₂ (19-Ca). Ca[CH(SiMe₃)₂]₂(THF)₂ (800 mg, 1.59 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and frozen at -80 °C. {L_{NP}¹}H (750 mg, 1.22 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and added dropwise *via* cannula to the reaction mixture at -80 °C. The solvent was pumped off under vacuum after 1 h of stirring. Complex **19-Ca** was isolated as green crystals (680 mg, 58%) by crystallization at -27 °C in pentane. Crystals suitable for X-ray diffraction studies were selected from this batch. ^1H

NMR (benzene- d_6 , 400.1 MHz, 298 K): δ 8.14 (m, 2H, *p*-PC₆H₅), 7.65 (m, 1H, arom-*H*), 7.31 (m, 4H, *o*-PC₆H₅), 7.18 (m, 2H, arom-*H*), 7.07 (m, 2H, arom-*H*), 7.02 (m, 1H, arom-*H*), 6.87 (m, 4H, *m*-PC₆H₅), 6.73 (m, 2H, arom-*H*), 6.07 (m, 2H, arom-*H*), 3.67 (br, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.46 (br, 8H, OCH_2CH_2), 3.31 (br, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.92 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.40 (br, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (m, 14H, OCH_2CH_2 (8H) + $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (6H)), 1.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.05 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -1.64 (s, 1H, $\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 125.8 MHz, 298 K): δ 161.6 (ArP-*i*- C_6H_5), 150.1 (N=CH-*i*- C_6H_4), 147.6 (ArN-*i*- C_6H_3), 145.9 (ArP-*p*- C_6H_5), 144.9 (CH=N-*i*- C_6H_3), 144.5 (N-*i*- C_6H_4), 142.7 (ArN-*o*- C_6H_3), 134.8 (N=CH-*o*- C_6H_4), 133.8 (N-*o*- C_6H_4), 132.6 (ArP-*o*- C_6H_5), 131.3 (CH=N-*o*- C_6H_3), 125.4 (ArN-*m*- C_6H_3), 124.3 (CH=N-*m*- C_6H_3), 123.9 (N=CH-*p*- C_6H_4), 117.2 (ArP-*m*- C_6H_5), 110.4 (N=CH-*m*- C_6H_4), 109.6 (CH=N-*i*- C_6H_3), 107.4 (ArN-*p*- C_6H_3), 68.4 (OCH_2CH_2), 27.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 15.6 (OCH_2CH_2), 5.9 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 162.0 MHz, 298 K): 22.63 ppm.



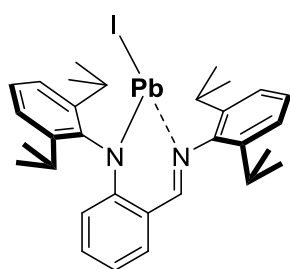
[Pb(μ_2 -OiPr)(N(SiMe₃)₂)₂] (22-Pb). At room temperature, a solution of *i*PrOH (76 μL , 1.0 mmol) in diethyl ether (10 mL) was added dropwise to a solution of Pb[N(SiMe₃)₂]₂ (0.52 g, 1.0 mmol) in diethyl ether (10 mL). The solution was further stirred for 1 h at room temperature. The volatiles were then evaporated under vacuum. The resulting solid was washed with minimal amounts of pentane to yield the title compound as a yellow powder. Yield 0.24 g (60%). Single-crystals of [Pb(μ_2 -OiPr)(N(SiMe₃)₂)₂] suitable for XRD studies were grown from a mixture of pentane and toluene at -27 °C. ^1H NMR (benzene- d_6 , 400.13 MHz, 298 K): δ = 4.89–4.79 (h, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07–1.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 6H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.38 (s, 18H, N(Si(CH₃)₃)₂). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 100.61 MHz, 298 K): δ = 66.8 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 27.7 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.6 (N(SiMe₃)₂). ^{207}Pb NMR (benzene- d_6 , 83.97 MHz, 298 K): δ = 2531. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 79.49 MHz, 298 K): δ = -3.96 .

Elemental analysis for $C_{18}H_{50}O_2N_2Si_4Pb_2$ ($853.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): theoretical, C 15.3%, H 5.8%, N 3.3%; found C 15.3%, H 5.7%, N 3.2%.



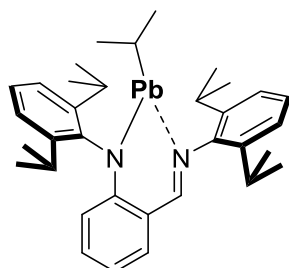
$\{L_N\}PbCl$ (23-Pb). *Step 1:* $\{L_N\}H$ (1.0 g, 2.27 mmol) was dissolved in toluene (50 mL). KH (100 mg, 2.50 mmol) was added *via* a bent finger. The reaction mixture was heated at 80°C overnight. The solution was filtered at the end of the reaction and the solvent was pumped off under vacuum. $\{L_N\}K$ was washed with pentane ($3\times 5 \text{ mL}$) and isolated as an orange powder (1.0 g, 92%). The spectroscopic and analytical data matched the data described in the literature.^[80]

Step 2: Anhydrous $PbCl_2$ (409 mg, 1.47 mmol) was suspended in THF (10 mL). $\{L_N\}K$ (916 mg, 1.47 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and the solution was added dropwise *via* cannula to the solution of $PbCl_2$ at room temperature. The reaction mixture was stirred for 12 h and a white precipitate gradually appeared. The precipitate was removed by filtration and the solvent was pumped off under vacuum. Complex **23-Pb** was extracted with pentane ($3\times 5 \text{ mL}$) and isolated as orange crystals (635 mg, 62%) by crystallization at -27°C . Crystals suitable for X-ray diffraction studies were selected from this batch. ^1H NMR (benzene- d_6 , 400.1 MHz, 298 K): δ 8.10 (s, 1H, $CH=N$), 7.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 2H, arom- H), 7.20 (m, 1H, arom- H), 7.13 (m, 3H, arom- H), 6.98 (m, 2H, arom- H), 6.28 (m, 2H, arom- H), 3.47 (br, 2H, $CH(CH_3)_2$), 3.19 (br, 2H, $CH(CH_3)_2$), 1.24 (m, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.18 (m, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.14 (br, 12H, $CH(CH_3)_2$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 125.8 MHz, 298 K): δ 167.2 ($CH=N$), 157.9 ($N=CH-i-C_6H_4$), 152.0 ($ArN-i-C_6H_3$), 151.5 ($CH=N-i-C_6H_3$), 147.9 ($N-i-C_6H_4$), 141.9 ($ArN-o-C_6H_3$), 139.3 ($N=CH-o-C_6H_4$), 132.4 ($N-o-C_6H_4$), 124.4 ($CH=N-o-C_6H_3$), 123.9 ($ArN-m-C_6H_3$), 123.1 ($CH=N-m-C_6H_3$), 121.2 ($N=CH-m-C_6H_4$), 117.2 ($CH=N-i-C_6H_3$), 116.5 ($ArN-p-C_6H_3$), 107.4 ($N=CH-p-C_6H_4$), 29.0 ($CH(CH_3)_2$), 28.2 ($CH(CH_3)_2$), 24.8 ($CH(CH_3)_2$), 24.3 ($CH(CH_3)_2$), 23.8 (OCH_2CH_2), 23.2 ($CH(CH_3)_2$), 22.6 ($CH(CH_3)_2$) ppm. ^{207}Pb NMR (benzene- d_6 , 83.97 MHz, 298 K): $\delta = 1317 \text{ ppm}$. Elemental analysis for $C_{31}H_{39}ClN_2Pb$ ($682.32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): theoretical, C 54.57%, H 5.76%, N 4.11%; found C 54.58%, H 5.87%, N 3.88%.

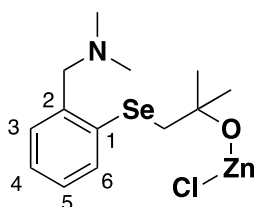


$\{L_N\}PbI$ (24-Pb). Anhydrous PbI_2 (482 mg, 1.05 mmol) was suspended in THF (10 mL). $\{L_N\}K$ (500 mg, 1.05 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and the solution was added dropwise *via* cannula to the solution of PbI_2 at room temperature. The reaction mixture was stirred for 12 h and a white precipitate gradually appeared. The precipitate was removed by filtration and the solvent was pumped off under vacuum. Complex **24-Pb** was extracted with pentane ($3\times 5 \text{ mL}$) and isolated as orange crystals (252 mg, 31%) by crystallization at -27°C . ^1H NMR (benzene- d_6 , 400.1 MHz, 298 K): δ 8.11 (s, 1H, $CH=N$), 7.22 (m, 4H, arom- H), 7.13 (m, 3H, arom- H), 7.08 (m, 1H, arom- H), 6.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, 1H, arom- H), 6.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, 1H, arom- H), 3.97 (br, 2H, $CH(CH_3)_2$), 3.27 (br, 1H, $CH(CH_3)_2$), 3.11 (br, 1H, $CH(CH_3)_2$), 1.50 (br, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 12H, $CH(CH_3)_2$), 0.97 (br, 6H, $CH(CH_3)_2$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzene- d_6 , 125.8 MHz, 298 K): δ 168.2 ($CH=N$), 166.6 ($N=CH-i-C_6H_4$), 156.0 ($ArN-i-C_6H_3$), 151.1 ($CH=N-i-C_6H_3$), 147.9 ($N-i-C_6H_4$), 145.0 ($ArN-o-C_6H_3$), 138.2 ($N=CH-o-C_6H_4$), 136.0 ($N-o-C_6H_4$), 135.0 ($CH=N-o-C_6H_3$), 132.7 ($ArN-m-C_6H_3$), 125.7 ($CH=N-m-C_6H_3$), 124.3 ($N=CH-m-C_6H_4$), 123.5 ($CH=N-i-C_6H_3$), 115.7 ($ArN-p-C_6H_3$), 112.4 ($N=CH-p-C_6H_4$), 29.0 ($CH(CH_3)_2$), 28.6

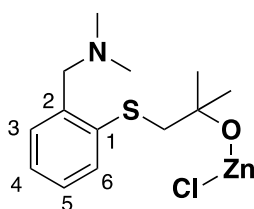
(CH(CH₃)₂), 24.8 (CH(CH₃)₂), 23.8 (CH(CH₃)₂), 23.3 (OCH₂CH₂), 22.8 (CH(CH₃)₂), 21.4 (CH(CH₃)₂) ppm. Elemental analysis for C₃₁H₃₉IN₂Pb (773.77 g·mol⁻¹): theoretical, C 48.12%, H 5.08%, N 3.62%; found C 48.23%, H 5.20%, N 3.78%.



{L_N}Pb*i*Pr (25-Pb). {L_N}PbCl (200 mg, 0.29 mmol) was dissolved in toluene (10 mL) and frozen at -80 °C. A solution of *i*PrMgBr in THF (250 μL, 0.29 mmol) was added dropwise to the reaction mixture *via* syringe. The orange solution was stirred for 2 h at -80 °C. Toluene was pumped off under vacuum. Complex **25-Pb** was extracted with pentane (3×5 mL) and isolated as orange crystals (50 mg, 25%) by crystallization at -27 °C. ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ 7.95(s, 1H, CH=N), 7.31 (m, 3H, arom-*H*), 7.16 (m, 3H, arom-*H*), 6.94 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1H, arom-*H*), 6.83 (m, 1H, arom-*H*), 6.42 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H, arom-*H*), 6.25 (m, 1H, arom-*H*), 3.49 (br, 6H, PbCH(CH₃)₂), 3.37 (br, 2H, CH(CH₃)₂), 3.18 (br, 2H, CH(CH₃)₂), 1.28 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.20 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.12 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.01 (q, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂) ppm. ¹³C {¹H} NMR (benzene-*d*₆, 125.8 MHz, 298 K): δ 171.1 (CH=N), 160.4 (N=CH-*i*-C₆H₄), 148.0 (ArN-*i*-C₆H₃), 146.1 (CH=N-*i*-C₆H₃), 143.9 (N-*i*-C₆H₄), 137.8 (ArN-*o*-C₆H₃), 133.3 (N=CH-*o*-C₆H₄), 126.1 (N-*o*-C₆H₄), 124.6 (CH=N-*o*-C₆H₃), 124.0 (ArN-*m*-C₆H₃), 123.5 (CH=N-*m*-C₆H₃), 118.7 (N=CH-*m*-C₆H₄), 115.7 (CH=N-*i*-C₆H₃), 111.7 (ArN-*p*-C₆H₃), 105.0 (N=CH-*p*-C₆H₄), 69.2 (PbCH(CH₃)₂), 28.1 (CH(CH₃)₂), 25.2 (CH(CH₃)₂), 25.1 (CH(CH₃)₂), 25.0 (CH(CH₃)₂), 25.0 (OCH₂CH₂), 24.4 (CH(CH₃)₂), 22.9 (CH(CH₃)₂), 8.4 (PbCH(CH₃)₂), ppm. Elemental analysis for C₃₄H₄₆N₂Pb (689.96 g·mol⁻¹): theoretical, C 59.19%, H 6.72%, N 4.06%; found C 61.71%, H 7.18%, N 3.29%.

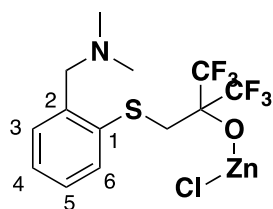


{L_O¹}ZnCl (28-Zn). [N(SiMe₃)₂]ZnCl (228 mg, 0.87 mmol) was dissolved in dry THF (10 mL). A solution of {L_O¹}H (250 mg, 0.87 mmol) in dry THF (15 mL) was added drop wise to the metal at -80 °C. The reaction mixture was stirred for 3 h. at -80 °C. Then the solvent was removed under vacuum. **28-Zn** was purified by washing with dry *n*-hexane (3 × 5 mL) and isolated as a white powder (175 mg, 52%). ¹H NMR (THF-*d*₈, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.68 (br, 1H, arom-C₆H), 7.39 (br, 1H, arom-C₃H), 7.23 (br, 2H, arom-C₄H (1H) + arom-C₅H (1H)), 3.96 (s, 2H, ArCH₂N), 3.08 (s, 2H, SeCH₂), 2.46 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.27 (s, 6H, C(CH₃)₂O) ppm. ¹³C {¹H} NMR (THF-*d*₈, 100.6 MHz, 298 K): δ = 136.95 (arom-C₁), 136.45 (arom-C₂), 135.89 (arom-C₆), 132.83 (arom-C₃), 130.66 (arom-C₄), 128.47 (arom-C₅), 71.20 (C(CH₃)₂O), 63.71 (ArCH₂N), 46.30 (SeCH₂), 44.43 (N(CH₃)₂), 29.64 (C(CH₃)₂O) ppm. ⁷⁷Se {¹H} NMR (THF-*d*₈, 76.32 MHz, 298 K) : δ = +198.89 ppm.

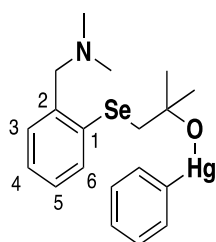


{L_O²}ZnCl (29-Zn). [N(SiMe₃)₂]ZnCl (278 mg, 1.04 mmol) was dissolved in dry THF (10 mL). A solution of {L_O²}H (250 mg, 1.04 mmol) in dry THF (15 mL) was added drop wise to the metal at -80 °C. The reaction mixture was stirred for 3 h. at -80 °C. Then the solvent was removed under vacuum. **29-Zn** was purified by washing with dry *n*-hexane (3 × 5 mL) and isolated as a white powder (250 mg, 71%). ¹H NMR (THF-*d*₈, 600.13 MHz, 298 K): δ = 7.57 (d, 1H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, arom-

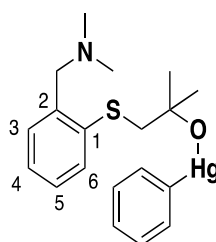
C_6H), 7.44 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 7.3$ Hz, arom- C_3H), 7.30 (m, 1H, arom- C_5H), 7.21 (m, 1H, arom- C_5H), 4.09 (s, 2H, Ar CH_2N), 3.07 (s, 2H, SCH $_2$), 2.55 (s, 6H, N(CH $_3$) $_2$), 1.25 (s, 6H, C(CH $_3$) $_2O$) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (THF- d_8 , 150.92 MHz, 298 K): $\delta = 140.54$ (arom- C_1), 136.09 (arom- C_2), 133.87 (arom- C_6), 132.9 (arom- C_3), 130.37 (arom- C_4), 127.68 (arom- C_5), 71.34 (C(CH $_3$) $_2O$), 61.62 (Ar CH_2N), 51.37 (SCH $_2$), 44.60 (N(CH $_3$) $_2$), 29.25 (C(CH $_3$) $_2O$) ppm.



{Lo 4 }ZnCl (30-Zn). [N(SiMe $_3$) $_2$]ZnCl (94 mg, 0.36 mmol) was dissolved in dry THF (10 mL). A solution of {Lo 4 }H (125 mg, 0.36 mmol) in dry THF (15 mL) was added drop wise to the metal at -80 °C. The reaction mixture was stirred for 3 h. at -80 °C. Then the solvent was removed under vacuum. **30-Zn** was purified by washing with dry *n*-hexane (3×5 mL) and isolated as a white powder (75 mg, 46%). 1H NMR (THF- d_8 , 600.13 MHz, 298 K): $\delta = 7.66$ (d, 1H, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz, arom- C_6H), 7.36 (m, 1H, arom- C_5H), 7.30 (m, 1H, arom- C_5H), 7.24 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, arom- C_3H), 3.66 (s, 2H, Ar CH_2N), 3.49 (s, 2H, SCH $_2$), 2.24 (s, 6H, N(CH $_3$) $_2$) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (THF- d_8 , 150.92 MHz, 298 K): $\delta = 140.39$ (arom- C_1), 138.51 (arom- C_2), 136.75 (arom- C_6), 132.74 (arom- C_3), 130.62 (arom- C_4), 129.35 (arom- C_5), 124.63 (q, $^1J_{C-F} = 289.6$ Hz, C(CF $_3$) $_2O$), 68.39 (C(CF $_3$) $_2O$), 63.67 (Ar CH_2N), 44.76 (SCH $_2$), 39.89 (N(CH $_3$) $_2$) ppm. $^{19}F\{^1H\}$ NMR (THF- d_8 , 564.63 MHz, 298 K): -79.31 ppm.

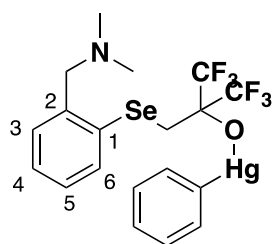


{Lo 1 }HgPh (32-Hg). [N(SiMe $_3$) $_2$]HgPh (250 mg, 0.57 mmol) was dissolved in dry THF (10 mL). A solution of {Lo 1 }H (163 mg, 0.57 mmol) in dry THF (15 mL) was added drop wise to the metal at room temperature. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. Then the solvent was removed under vacuum. **34-Hg** was purified by washing with dry *n*-hexane (3×5 mL) and isolated as a crude oil (154 mg, 48%). 1H NMR (THF- d_8 , 400.1 MHz, 298 K): $\delta = 7.70$ (br, 1H, arom- C_6H), 7.23 (br, 1H, arom- C_3H), 7.18 (m, 4H, arom- C_4H (1H) + arom- C_5H (1H) + *o*-HgC $_6H_5$ (2H)), 7.11 (m, 3H, *m*-HgC $_6H_5$ (2H) + *p*-HgC $_6H_5$ (1H)), 3.45 (s, 2H, Ar CH_2N), 3.08 (s, 2H, SeCH $_2$), 2.11 (s, 6H, N(CH $_3$) $_2$), 1.31 (s, 6H, C(CH $_3$) $_2O$) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (THF- d_8 , 100.6 MHz, 298 K): $\delta = 141.32$ (arom- C_1), 138.70 (arom- C_2), 138.17 (arom- C_3), 136.03 (*i*-HgC $_6H_5$), 133.85 (arom- C_6), 130.67 (arom- C_5), 129.27 (arom- C_4), 129.02 (*p*-HgC $_6H_5$), 128.81 (*o*-HgC $_6H_5$), 126.8 (*m*-HgC $_6H_5$), 70.71 (C(CH $_3$) $_2O$), 65.50 (Ar CH_2N), 45.19 (SeCH $_2$), 44.95 (N(CH $_3$) $_2$), 30.25 (C(CH $_3$) $_2O$) ppm. $^{77}Se\{^1H\}$ NMR (THF- d_8 , 76.32 MHz, 298 K): $\delta = +201.86$ ppm. $^{199}Hg\{^1H\}$ NMR (THF- d_8 , 71.61 MHz, 298 K): $\delta = -798.37$ ppm. Anal. Calcd for C $_{19}$ H $_{25}$ HgNOSe (562.97 g·mol $^{-1}$): C 40.54; H 4.48; N 2.49. Found: C 40.11, H 4.69, N 2.68 %.

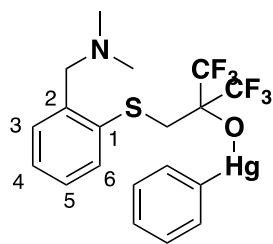


{Lo 2 }HgPh (33-Hg). [N(SiMe $_3$) $_2$]HgPh (457 mg, 1.04 mmol) was dissolved in dry THF (10 mL). A solution of {Lo 2 }H (250 mg, 1.04 mmol) in dry THF (15 mL) was added drop wise to the metal at room temperature. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. Then the solvent was removed under vacuum. **35-Hg** was purified by washing with dry *n*-hexane (3×5 mL) and isolated as a crude oil (295 mg, 55%). 1H NMR (THF- d_8 , 400.1 MHz, 298 K): $\delta = 7.50$ (br, 1H, arom- C_6H), 7.39 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz, arom- C_3H), 7.32 (m, 2H, arom- C_4H (1H) + arom- C_5H

(1H), 7.19 (m, 2H, *o*-HgC₆H₅), 7.10 (m, 3H, *m*-HgC₆H₅ (2H) + *p*-HgC₆H₅ (1H)), 3.52 (s, 2H, ArCH₂N), 3.03 (s, 2H, SCH₂), 2.19 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.19 (s, 6H, C(CH₃)₂O) ppm. ¹³C{¹H} NMR (THF-*d*₈, 100.6 MHz, 298 K): δ = 140.13 (arom-C₁), 138.69 (arom-C₂), 138.18 (arom-C₃), 132.71 (*i*-HgC₆H₅), 131.06 (arom-C₆), 129.23 (arom-C₅), 129.02 (arom-C₄), 128.86 (*p*-HgC₆H₅), 128.41 (*o*-HgC₆H₅), 126.68 (*m*-HgC₆H₅), 70.88 (C(CH₃)₂O), 63.22 (ArCH₂N), 51.17 (SeCH₂), 45.46 (N(CH₃)₂), 29.71 (C(CH₃)₂O) ppm. ¹⁹⁹Hg{¹H} NMR (THF-*d*₈, 71.61 MHz, 298 K): δ = -800.82 ppm.



{Lo³}HgPh (34-Hg). [N(SiMe₃)₂]HgPh (178 mg, 0.41 mmol) was dissolved in dry THF (10 mL). A solution of {Lo³}H (160 mg, 0.41 mmol) in dry THF (15 mL) was added drop wise to the metal at room temperature. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. Then the solvent was removed under vacuum. **36-Hg** was purified by washing with dry *n*-hexane (3 × 5 mL) and isolated as white solid (125 mg, 43%). ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.65 (d, 1H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, arom-C₆H), 6.90 (m, 4H, *o*-HgC₆H₅ (2H) + *m*-HgC₆H₅ (2H)), 6.85 (m, 2H, arom-C₄H (1H) + arom-C₅H (1H)), 6.82 (d, 1H, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, arom-C₃H), 6.65 (m, 1H, *p*-HgC₆H₅), 3.25 (s, 2H, ArCH₂N), 3.16 (s, 2H, SCH₂), 1.84 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (THF-*d*₈, 100.6 MHz, 298 K): δ = 145.53 (*i*-HgC₆H₅), 141.08 (arom-C₁), 137.00 (*o*-HgC₆H₅), 134.73 (arom-C₂), 130.00 (*p*-HgC₆H₅), 129.33 (arom-C₆), 128.75 (*m*-HgC₆H₅), 128.65 (arom-C₃), 128.35 (arom-C₄), 126.94 (arom-C₅), 70.88 (C(CH₃)₂O), 64.96 (ArCH₂N), 44.26 (SeCH₂), 31.69 (N(CH₃)₂) ppm. The resonance for CF₃ was not observed. ¹⁹F{¹H} NMR (THF-*d*₈, 564.63 MHz, 298 K): -76.89 ppm. ⁷⁷Se{¹H} NMR (THF-*d*₈, 76.32 MHz, 298 K): δ = +183.64 ppm. ¹⁹⁹Hg{¹H} NMR (THF-*d*₈, 71.61 MHz, 298 K): δ = -1217.23 ppm. Anal. Calcd for C₁₉H₁₉F₆HgNOSe (670.91 g·mol⁻¹): C 34.01; H 2.85; N 2.09. Found: C 33.86, H 3.08, N 2.07.



{Lo⁴}HgPh (35-Hg). [N(SiMe₃)₂]HgPh (172 mg, 0.43 mmol) was dissolved in dry THF (10 mL). A solution of {Lo⁴}H (137 mg, 0.43 mmol) in dry THF (15 mL) was added drop wise to the metal at room temperature. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. Then the solvent was removed under vacuum. **37-Hg** was purified by washing with dry *n*-hexane (3 × 5 mL) and isolated as white solid (120 mg, 45%). Single crystals suitable for X-ray diffraction crystallography were obtained from a concentrated *n*-pentane solution kept overnight at room temperature. ¹H NMR (benzene-*d*₆, 400.1 MHz, 298 K): δ = 7.47 (br, 1H, arom-C₆H), 6.92 (m, 4H, *o*-HgC₆H₅ (2H) + *m*-HgC₆H₅ (2H)), 6.85 (m, 2H, arom-C₄H (1H) + arom-C₅H (1H)), 6.72 (m, 2H, arom-C₃H (1H) + *p*-HgC₆H₅ (1H)), 3.34 (s, 2H, ArCH₂N), 3.26 (s, 2H, SCH₂), 1.89 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (THF-*d*₈, 100.6 MHz, 298 K): δ = 143.17 (*i*-HgC₆H₅), 140.22 (arom-C₁), 137.81 (*o*-HgC₆H₅), 137.07 (arom-C₂), 134.22 (*p*-HgC₆H₅), 133.53 (arom-C₆), 131.75 (*m*-HgC₆H₅), 131.00 (arom-C₃), 129.18 (arom-C₄), 128.72 (arom-C₅), 62.92 (ArCH₂N), 61.03 (C(CH₃)₂O), 44.72 (SCH₂), 31.69 (N(CH₃)₂) ppm. The resonance for CF₃ was not observed. ¹⁹F{¹H} NMR (THF-*d*₈, 564.63 MHz, 298 K): -76.82 ppm. ¹⁹⁹Hg{¹H} NMR (THF-*d*₈, 71.61 MHz, 298 K): δ = -1237.70 ppm. Anal. Calcd for C₁₉H₁₉F₆HgNOS (624.01 g·mol⁻¹): C 36.57; H 3.07; N 2.24; S 5.14. Found: C 36.42, H 3.55, N 2.40, S 7.56.

5.7 Références

- [1] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed. (the "Gold Book)*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [2] W. M. Haynes, "Electronegativity," in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st Edition*, Ed., CRC Press/Taylor And Francis, Boca Raton, FL., **2011**.
- [3] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [4] G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [5] T.-L. Ho, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 1–20.
- [6] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229–3238.
- [7] C. Wheaton, P. G. Hayes, B. J. Ireland, *Dalton Trans.* **2009**, 9226, 4832–4846.
- [8] S. Harder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3852–3876.
- [9] V. Poirier, T. Roisnel, S. Sinbandhit, M. Bochmann, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2998–3013.
- [10] L. Wang, C. E. Kefalidis, S. Sinbandhit, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, L. Maron, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13463–13478.
- [11] A. Pop, L. Wang, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, A. Silvestru, Y. Sarazin, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 16459–16474.
- [12] L. Wang, V. Poirier, F. Ghiotto, M. Bochmann, R. D. Cannon, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2574–2584.
- [13] M. S. Hill, D. J. Liptrot, C. Weetman, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 972–988.
- [14] M. L. Steigerwald, C. R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7200–7201.
- [15] J. G. Brennan, T. Siegrist, P. J. Carroll, S. M. Stuczynski, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4141–4143.
- [16] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. W. Rupp, L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, R. B. VanDover, P. Marsh, W. F. Peck, P. K. Gallagher, et al., *Nature* **1988**, *336*, 211–214.
- [17] J. Arnold, J. M. Walker, K. M. Yu, P. J. Bonasia, A. L. Seligson, E. D. Bourret, *J. Cryst. Growth* **1992**, *124*, 647–653.
- [18] M. Arrowsmith, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4013–4016.
- [19] J. Intemann, J. Spielmann, P. Sirsch, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8478–8489.
- [20] S. Harder, J. Spielmann, J. Intemann, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14284–14290.
- [21] D. Martin, K. Beckerle, S. Schnitzler, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4115–4118.
- [22] S. Schnitzler, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11330–11334.
- [23] R. W. P. Wagemans, J. H. Van Lenthe, P. E. De Jongh, A. J. Van Dillen, K. P. De Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16675–16680.
- [24] S. Harder, J. Spielmann, J. Intemann, H. Bandmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4156–4160.
- [25] E. Hevia, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9242–9243.
- [26] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3474–3478.
- [27] P. Jochmann, J. P. Davin, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4452–4455.
- [28] V. Leich, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4794–4797.
- [29] S. Harder, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11165.
- [30] G. C. Welch, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2004**, *23*, 1811–1818.
- [31] R. Cariou, T. W. Graham, D. W. Stephan, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 4237–4239.
- [32] L. C. Liang, W. Y. Lee, C. H. Hung, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5471–5473.
- [33] Q. Liu, Y. Tor, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2571–2572.
- [34] K. D. Conroy, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 834–846.
- [35] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guerin, R. E. v. H. Spence, W. Xu, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 1116–1118.
- [36] R. G. Cavell, R. P. K. Babu, K. Aparna, R. McDonald, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 158–169.
- [37] J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalt. Trans.* **2003**, 3500.
- [38] J. D. Masuda, D. M. Walsh, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1819–1824.
- [39] B. Liu, D. Cui, J. Ma, X. Chen, X. Jing, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 834–845.
- [40] B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13445–13462.
- [41] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2014**, *33*, 206–216.
- [42] S. R. Neal, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 228–234.
- [43] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11292–11295.
- [44] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, D. J. MacDougall, P. A. Procopiou, M. F. Mahon, *Dalton*

- Trans.* **2009**, 9715–9717.
- [45] S. C. Sockwell, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3393–3399.
- [46] E. O. Fischer, H. Grubert, *Zeitschrift fuer Anorg. und Allg. Chemie* **1956**, *286*, 237–242.
- [47] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *Dalt. Trans.* **1976**, 2268–2274.
- [48] B. Cetinkaya, I. Gümrükcü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2088–2089.
- [49] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4640–4646.
- [50] M. Chen, J. R. Fulton, P. B. Hitchcock, N. C. Johnstone, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *Dalton Trans.* **2007**, 2770–2778.
- [51] M. J. Taylor, E. J. Coakley, M. P. Coles, H. Cox, J. R. Fulton, *Organometallics* **2015**, *34*, 2515–2521.
- [52] T. Heidemann, S. Mathur, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 506–510.
- [53] K. W. Hellmann, L. H. Gade, O. Gevert, P. Steinert, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4069–4078.
- [54] D. J. Teff, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4030–4035.
- [55] D. J. Teff, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4372–4380.
- [56] M. Kaupp, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1061–1073.
- [57] C. Gaffney, P. G. Harrison, T. J. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 2, 1251–1252.
- [58] M. A. Pierce-Butler, *Acta Cryst.* **1984**, *C-50*, 1364–1367.
- [59] R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. C. Massiani, *Inorganica Chim. Acta* **1989**, *165*, 1–2.
- [60] R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. C. Massiani, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1657–1662.
- [61] C. S. Weinert, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, L. R. Sita, *Organometallics* **1998**, *17*, 498–500.
- [62] W. Van Zandt, J. C. Huffman, J. L. Stewart, *Main Gr. Met. Chem.* **1998**, *21*, 237–240.
- [63] P. Naumov, I. Bulut, E. Bicer, G. Jovanovski, A. R. Ibrahim, A. Usman, H. Fun, *Main Gr. Met. Chem.* **2002**, *25*, 175–176.
- [64] L. Wang, S.-C. Roşca, V. Poirier, S. Sinbandhit, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 4268–4286.
- [65] A. L. Balch, V. J. Catalano, M. A. Chatfield, J. K. Nagle, M. M. Oolmstead, P. E. Reedy, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1252–1258.
- [66] C. Eaborn, K. Izod, P. B. Hitchcock, S. E. Sozerli, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 435, 1829–1829.
- [67] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics* **2000**, *19*, 2874–2881.
- [68] S. S. Al-Juaid, A. G. Avent, C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, D. J. Patel, J. D. Smith, *Organometallics* **2001**, *20*, 91.
- [69] A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, H. Rohde, A. I. Philippopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6512–6516.
- [70] W. P. Leung, C. W. So, Y. S. Wu, H. W. Li, T. C. W. Mak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 513–521.
- [71] J. R. Fulton, P. B. Hitchcock, N. C. Johnstone, E. C. Y. Tam, *Dalt. Trans.* **2007**, *31*, 3360–3362.
- [72] S. Hino, M. Olmstead, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7346–7352.
- [73] L. A.-M. Harris, E. C. Y. Tam, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13803–13814.
- [74] A. Jana, S. Pillai Sarish, R. W. Herbert, C. Schulzke, A. Döring, M. John, *Organometallics* **2009**, *28*, 2563–2567.
- [75] E. C. Y. Tam, N. C. Johnstone, L. Ferro, P. B. Hitchcock, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8971–8976.
- [76] J. F. Dunne, D. B. Fulton, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17680–17683.
- [77] L. Wang, S. Fadlallah, C. Bellini, C. Orione, V. Dorcet, J. F. Carpentier, Y. Sarazin, *Organometallics* **2015**, *34*, 1321–1327.
- [78] Y. Sarazin, D. Rosca, V. Poirier, T. Roisnel, A. Silvestru, L. Maron, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2010**, *29*, 6569–6577.
- [79] V. Poirier, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Dalt. Trans.* **2009**, 9820–9827.
- [80] S. M. Kloek, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3460–3461.
- [81] M. Bochmann, K. Webb, M. Harman, M. B. Hursthouse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 638–639.
- [82] B. B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769–788.
- [83] S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 279–317.
- [84] A. L. Seligson, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8214–8220.
- [85] M. Bochmann, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 85–96.
- [86] Y. Cheng, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7339–7344.
- [87] G. Henkel, B. Krebs, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 801–824.
- [88] M. J. Stillman, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 461–511.
- [89] W. Maret, B. L. Vallee, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1998**, *95*, 3478–3482.
- [90] A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4357–4416.
- [91] O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. Kulcsar, C. Silvestru, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4134–4142.
- [92] A. Pöllnitz, A. Rotar, A. Silvestru, C. Silvestru, M. Kulcsar, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2486–2492.

- [93] P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680–699.
- [94] P. D. Antunez, J. J. Buckley, R. L. Brutchey, *Nanoscale* **2011**, *3*, 2399–2411.
- [95] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658–2666.
- [96] A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27–110.
- [97] J. Holz, R. Kadyrov, S. Borns, D. Heller, A. Borner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 61–68.
- [98] J.-X. Gao, X.-D. Yi, P.-P. Xu, C.-L. Tang, H.-L. Wan, T. Ikariya, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 290–295.
- [99] S. Gladiali, S. Medici, T. Kegl, L. Kollar, *Monatshefte fuer Chemie* **2000**, *131*, 1351–1361.
- [100] K. R. Dunbar, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, *13*, 313–316.
- [101] K. A. Berglund, K. R. Dunbar, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 506–508.
- [102] M. Kulcsar, A. Silvestru, C. Silvestru, J. E. Drake, C. L. B. MacDonald, M. E. Hursthouse, M. E. Light, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3217–3228.
- [103] A. Beleaga, M. Kulcsar, C. Deleanu, A. Nicolescu, C. Silvestru, A. Silvestru, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1308–1316.
- [104] A. Pöllnitz, V. Lippolis, M. Arca, A. Silvestru, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2837–2844.
- [105] A. Pop, A. Silvestru, E. J. Juárez-Pérez, M. Arca, V. Lippolis, C. Silvestru, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2221–2233.
- [106] A. Pöllnitz, C. Silvestru, J.-F. Carpentier, A. Silvestru, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 5060–5070.
- [107] A. Pop, R. Mitea, A. Silvestru, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *768*, 121–127.
- [108] E. S. Borren, C. M. Fitchett, J. R. Fulton, **2016**, 3024–3029.
- [109] O. Bonello, C. Jones, A. Stasch, W. D. Woodul, *Organometallics* **2010**, *29*, 4914–4922.
- [110] M. S. Varonka, T. H. Warren, *Inorganica Chim. Acta* **2007**, *360*, 317–328.
- [111] M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2785–2794.
- [112] P. L. . Arnold, A. F. Pécharman, R. M. Lord, G. M. Jones, E. Hollis, G. S. Nichol, L. Maron, J. Fang, T. Davin, J. B. Love, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3702–3710.
- [113] Y. Sarazin, J. A. Wright, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5692–5699.
- [114] L. Lavanant, T. Chou, Y. Chi, C. W. Lehmann, L. Toupet, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2004**, *23*, 5450–5458.
- [115] J.-F. Carpentier, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 37–48.
- [116] K. J. Al-Adilee, A. K. Abass, A. M. Taher, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1108*, 378–397.
- [117] J. F. Sonnenberg, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2014**, *33*, 6452–6465.
- [118] H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 113–120.

Conclusion générale et perspectives

6 Conclusion générale et perspectives

Le principal objectif de ces travaux de thèse était l'étude des réactions de couplage déshydrogénant catalysées par des complexes organométalliques de métaux alcalino-terreux. L'étude du simple couplage déshydrogénant N–H/H–Si a été menée dans un premier temps (**Chapitre 2**).^[1,2] Le complexe homoleptique Ba[CH(SiMe₃)₂]₂.(THF)₃ (**4-Ba**) s'est avéré être le précatalyseur le plus actif (TOF jusqu'à 3600 h⁻¹) à travers la synthèse d'une trentaine de silazanes. Ce précatalyseur a montré en outre une excellente chimiosélectivité pour la formation sélective de mono-, di- ou trisilazanes.

Le mécanisme opératoire de cette catalyse a été déterminé par l'étude cinétique, couplée à des calculs DFT en collaboration avec le Dr. Sven Tobisch, du couplage déshydrogénant de la pyrrolidine avec le triphénylsilane catalysé par {L_N}Ba[N(SiMe₃)₂].(THF)₂ (**5-Ba**). L'espèce catalytiquement active {L_N}Ba[N(CH₂)₄].(HN(CH₂)₄)₂ (**9-Ba**) effectue une attaque nucléophile sur l'hydrosilane pour former un intermédiaire réactionnel présentant un silicium pentavalent. Le transfert d'hydrure β-H vers le centre métallique au sein de cet intermédiaire, suivi d'une étape de protonolyse permet de régénérer **9-Ba** avec production concomitante du silazane et d'une molécule de H₂. L'extension de cette réactivité aux couplages P–H/H–Si reste néanmoins un enjeu non résolu. La synthèse de précatalyseur de type « Ae-P » soluble dans le milieu réactionnel permettrait d'obtenir des activités catalytiques nettement plus importantes.

Grâce à la différence de réactivité entre le tri- et le diphenylsilane avec les amines primaires nous avons mis au point un procédé séquentiel permettant la synthèse de disilazanes R–[SiPh₂NBn]₂–H originaux (**Chapitre 3**).^[3] La croissance de chaîne a toutefois été stoppée par un phénomène de cyclisation intramoléculaire, formant le cyclodisilazane *c*-[SiPh₂NBn]₂ correspondant. La combinaison des études expérimentales et théoriques nous a de nouveau permis de déterminer les mécanismes mis en jeu. Cette cyclisation s'effectue par attaque nucléophile intramoléculaire suivie d'une rupture de liaison Si–C par transfert β-C₆H₅ du groupement phényle vers le centre métallique.

La cyclisation ne s'effectuant toutefois pas avec les liaisons Si–C(sp³), la synthèse de disilazanes de type R–[SiPh₂NBn]₂–H où R est un groupement alkyle permettrait par exemple d'obtenir des chaînes oligomériques plus grandes (**Schéma 6.1**). Le développement de nouveaux disilazanes proposant des substituants diminuant l'efficacité de la cyclisation par effet stérique ou électronique serait une autre solution à la synthèse d'oligosilazanes.

¹ C. Bellini, J.-F. Carpentier, S. Tobisch, Y. Sarazin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 7679-7683

² C. Bellini, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, S. Tobisch, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 4564-4583

³ C. Bellini, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, S. Tobisch, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *in press*

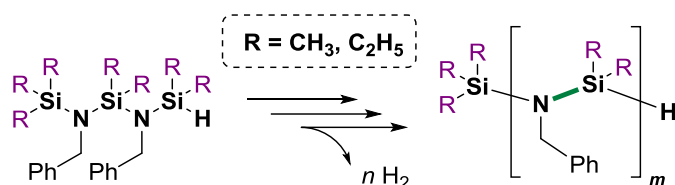


Schéma 6-1 - Stratégie envisagée pour la formation d'oligo- et polysilazanes *via* notre procédé séquentiel.

La production de polysilazanes ou polycarbosilazanes par déshydropolymérisation est une autre stratégie de synthèse de ces macromolécules, hautement valorisable en chimie des matériaux. Nous avons ainsi envisagé de développer de telles polymérisations en partant de comonomères de type α,ω -diamine et α,ω -di(hydrosilane)s (**Chapitre 4**). Le couplage déshydrogénant entre la *p*-xylylènediamine et le diphenylsilane a permis la formation de polycarbosilazanes présentant des masses moléculaires jusqu'à $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[4] Des structures linéaires ou cycliques ont été observées en fonction du ratio de comonomères introduits. L'extension de cette étude à d'autres monomères permettrait d'obtenir de nouveaux polycarbosilazanes aux propriétés variées (**Schéma 6.2**).

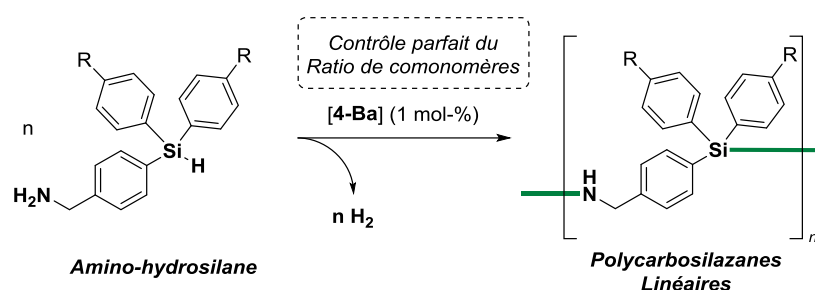


Schéma 6-2 - Formation de nouveaux polycarbosilazanes innovants à partir d'un unique monomère.

La synthèse organométallique de complexes de métaux des groupes 2, 12 et 14 a enfin été menée à travers plusieurs collaborations (**Chapitre 5**). Nous avons ainsi visé différentes structures afin de diversifier notre expérience dans ce domaine. Des complexes hétéroleptiques de calcium ou de baryum ont été formés dans l'objectif d'obtenir des structures de type hydrure métallique. Le composé $\{L_{NP}^1\}Ca[CH(SiMe_3)_2]\cdot(THF)$ (**19-Ca**) constitue un nouvel exemple d'alkyle de calcium. A travers l'utilisation de notre protio-ligand $\{L_N\}H$ ou de simples alcools comme *i*PrOH ou *t*BuOH, nous avons étendu nos recherches à la formation de complexes organométalliques de plomb(II). Les alcoolates de plomb ont par ailleurs démontré une très haute activité catalytique en polymérisation du L-Lactide, d'après une étude annexe.^[5] De nombreuses perspectives existent dans ce domaine. Les complexes **19-Ca** et $\{L_N\}PbCl$ (**23-Pb**) sont par exemple des précurseurs de nombreuses applications comme la synthèse d'hydrure de calcium, la catalyse d'hydroamination ou encore la formation de complexes alkyles ou borohydrures de plomb(II).

⁴ C. Bellini, C. Orione, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 3755-3748

⁵ L. Wang, S. Fadlallah, C. Bellini, C. Orione, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Organometallics*, **2015**, 34, 1321-1327

D'un point de vue plus général, les complexes de métaux alcalino-terreux et notamment de baryum ont montré une activité catalytique particulièrement élevée lors de couplages déshydrogénants N–H/H–Si, plaçant nos précatalyseurs parmi les plus compétitifs à ce jour. La compréhension du comportement de ces espèces catalytiques, ainsi que les nombreuses applications mises en lumière lors de notre étude (**Schéma 6.3**) sont autant d'outils pour des domaines variés de la chimie, allant de la catalyse homogène en chimie fine jusqu'à la synthèse de matériaux et céramiques.

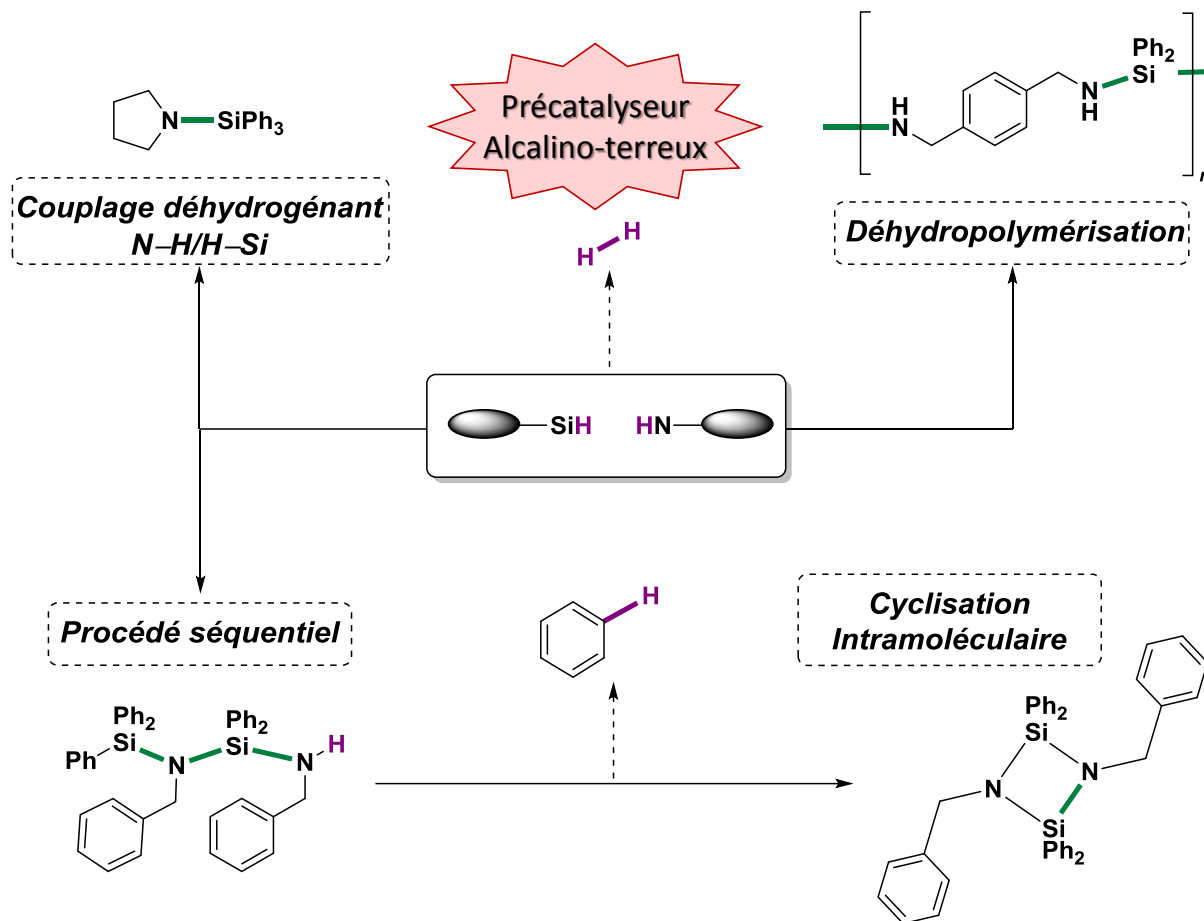


Schéma 6-3 - Récapitulatif des applications aux réactions de couplage déshydrogénant N–H/H–Si catalysées par les complexes de métaux alcalino-terreux.

Annexes

7 Annexes

7.1 Annexe A : Spectres RMN ^1H

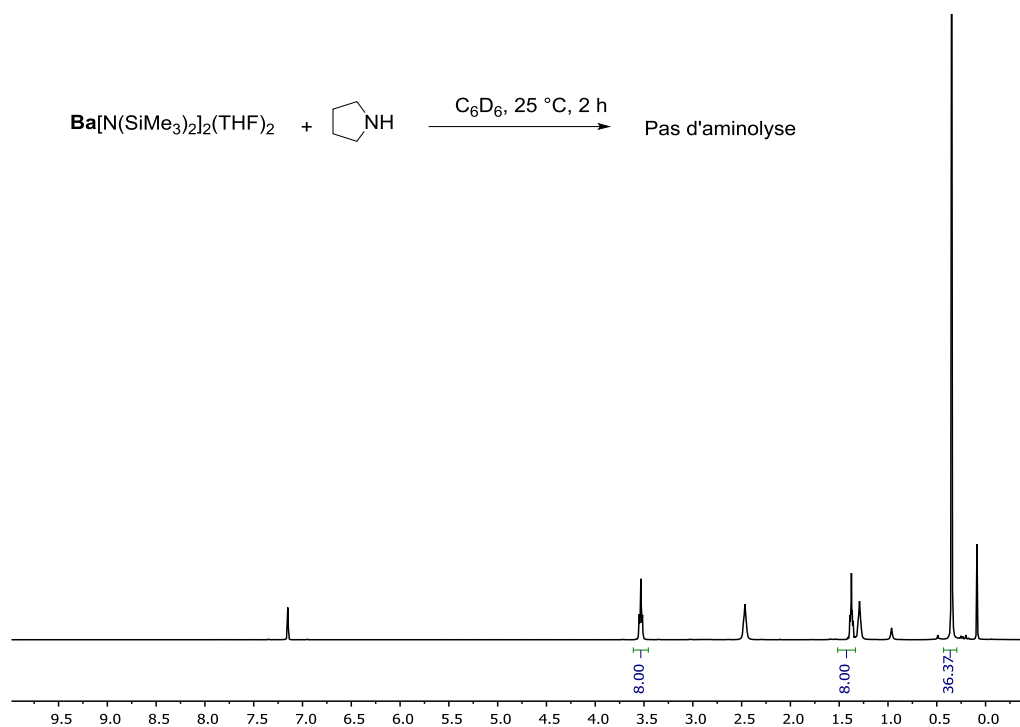


Figure 7-1 – Spectre RMN ^1H (benzène- d_6 , 400 MHz, 298K) de la réaction entre **1-Ba** et la pyrrolidine montrant l'absence d'aminolyse.

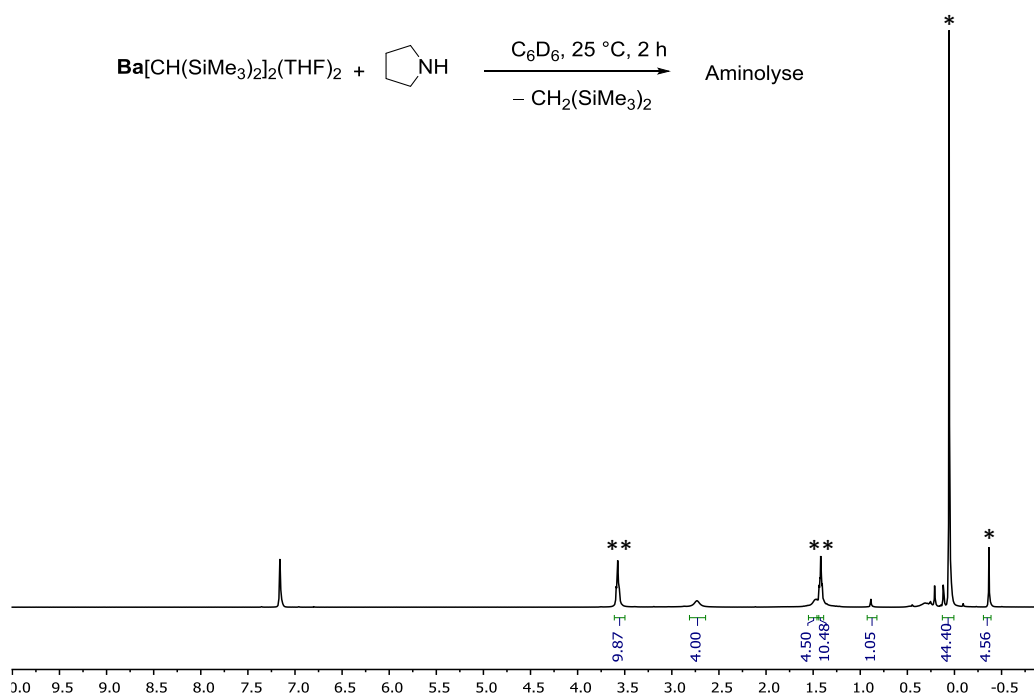


Figure 7-2 - Spectre RMN ^1H (benzène- d_6 , 400 MHz, 298K) de la réaction entre **4-Ba** et la pyrrolidine montrant la réaction d'aminolyse. * : $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2$ résiduel ; ** : THF résiduel.

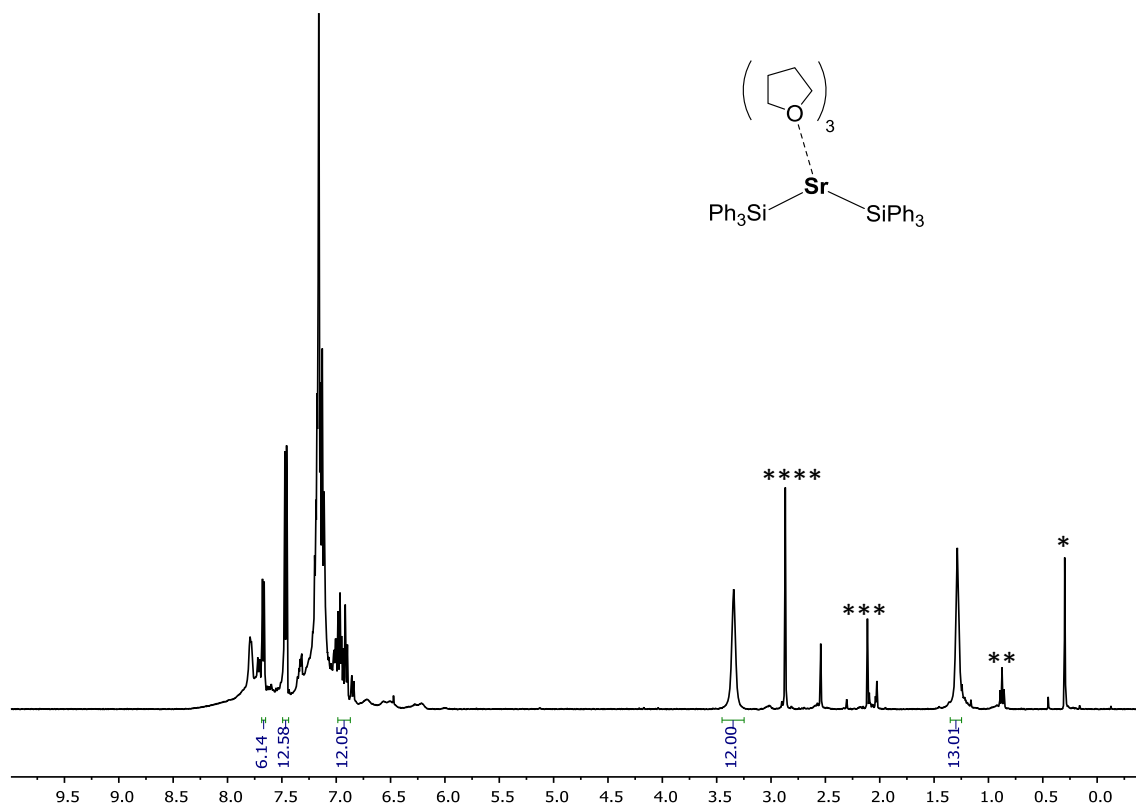


Figure 7-3 - Spectre RMN ^1H (benzène- d_6 , 400 MHz, 298K) de **8-Sr**.* : graisse de silicone résiduelle ; ** : Pentane résiduel ; *** : toluène résiduel ; **** : $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ résiduel.

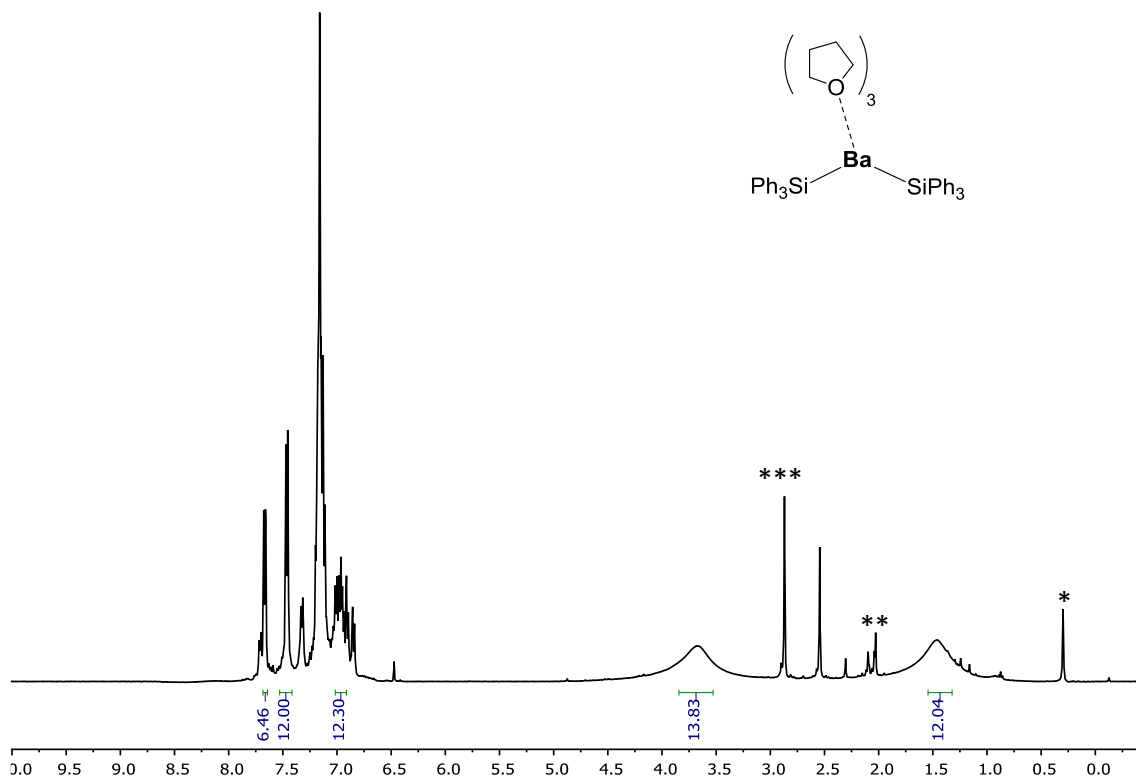


Figure 7-4- Spectre RMN ^1H (benzène- d_6 , 400 MHz, 298K) de **8-Ba**.* : graisse de silicone résiduelle ; ** : toluène résiduel ; *** : $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ résiduel.

7.2 Annexe B : Spectres RMN DOSY et détermination Mn,DOSY

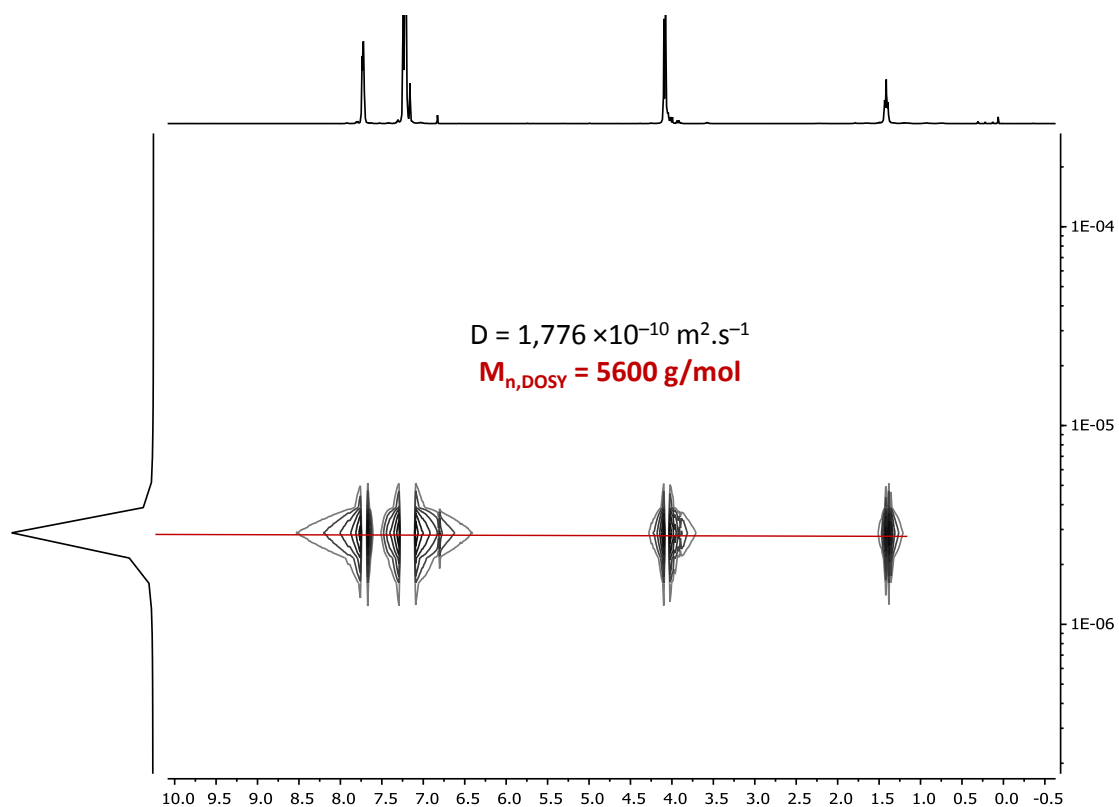


Figure 7-5 - Spectre RMN ^1H DOSY (benzène- d_6 , 400 MHz, 298K) de P-3.

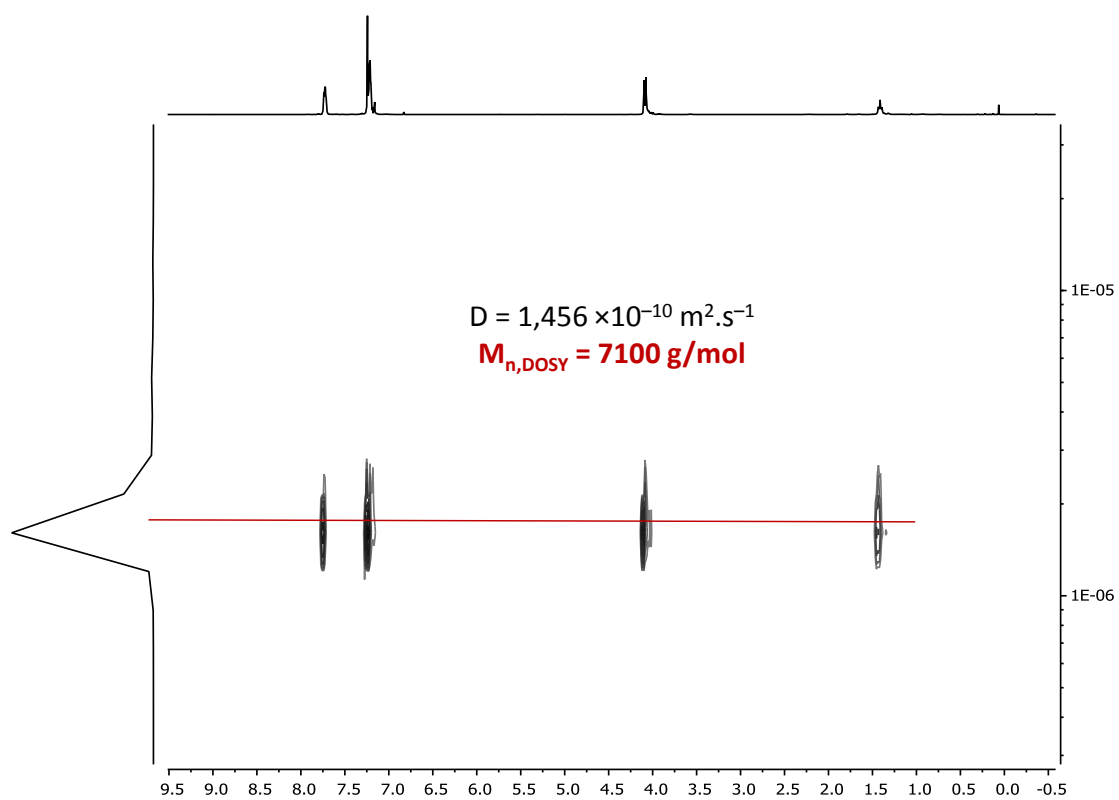


Figure 7-6 - Spectre RMN ^1H DOSY (benzène- d_6 , 400 MHz, 298K) de P-4.

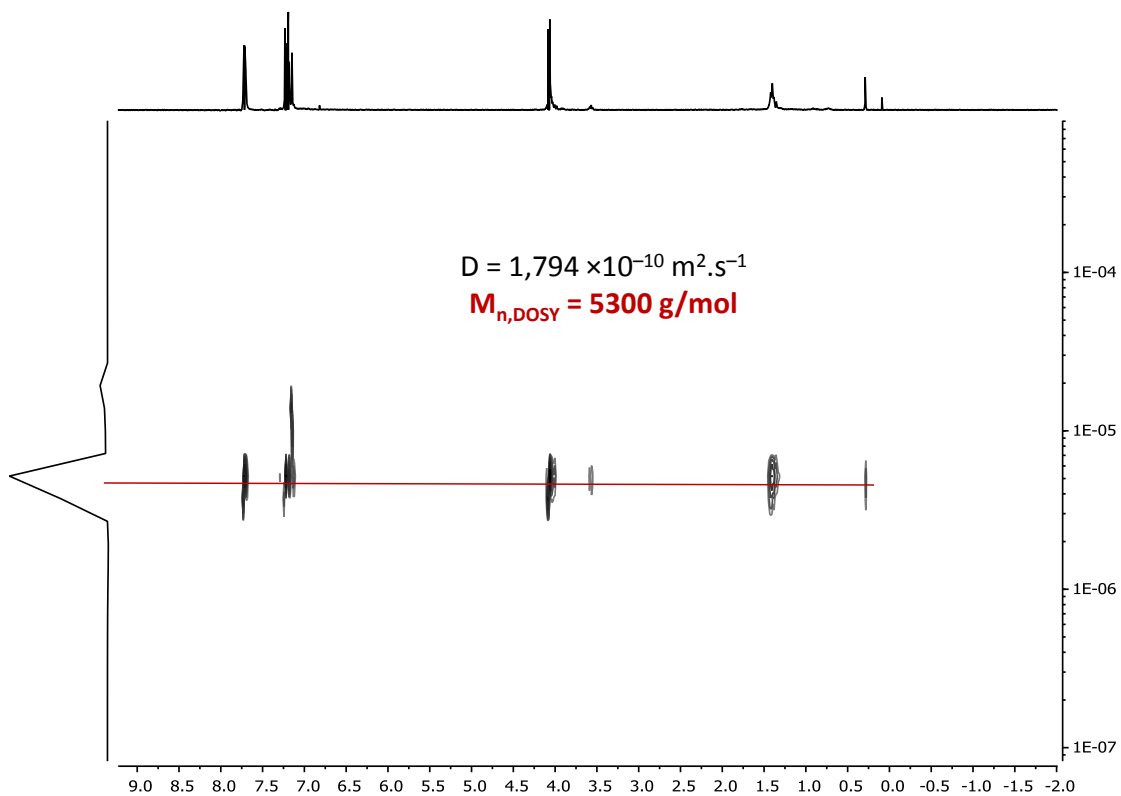


Figure 7-7 - Spectre RMN ^1H DOSY (benzène- d_6 , 400 MHz, 298K) de P-5.

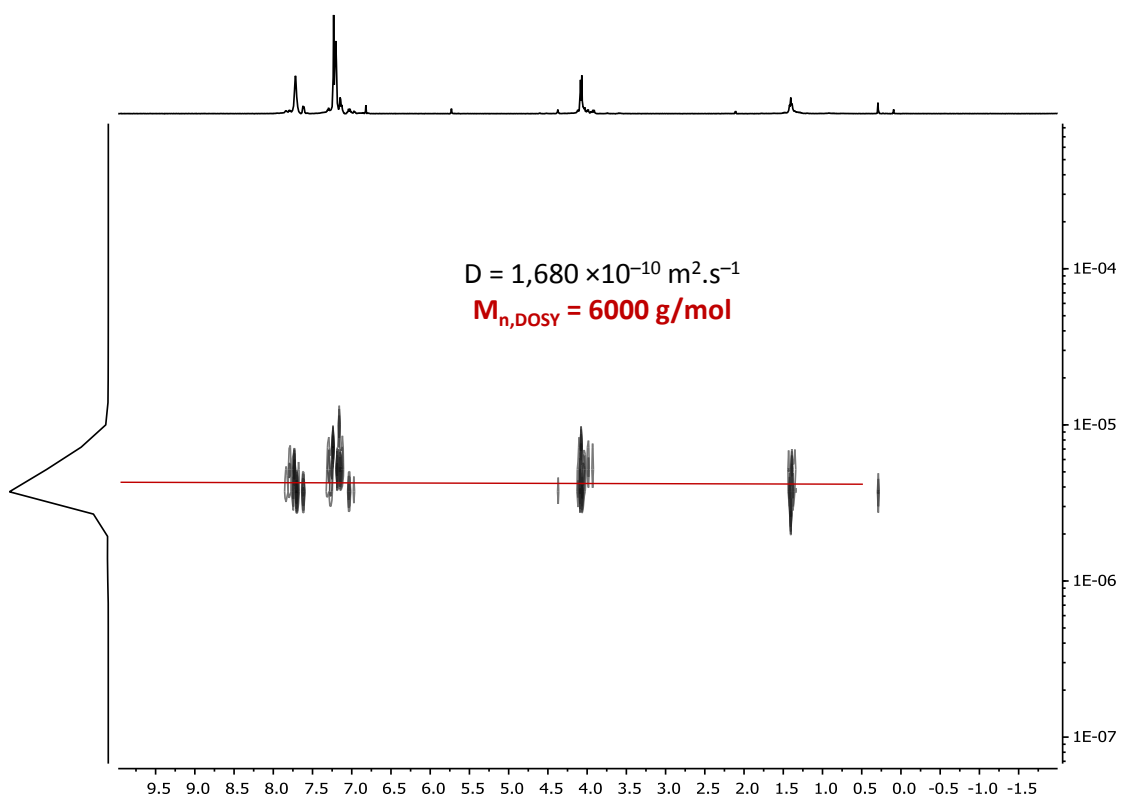


Figure 7-8 - Spectre RMN ^1H DOSY (benzène- d_6 , 400 MHz, 298K) de P-6.

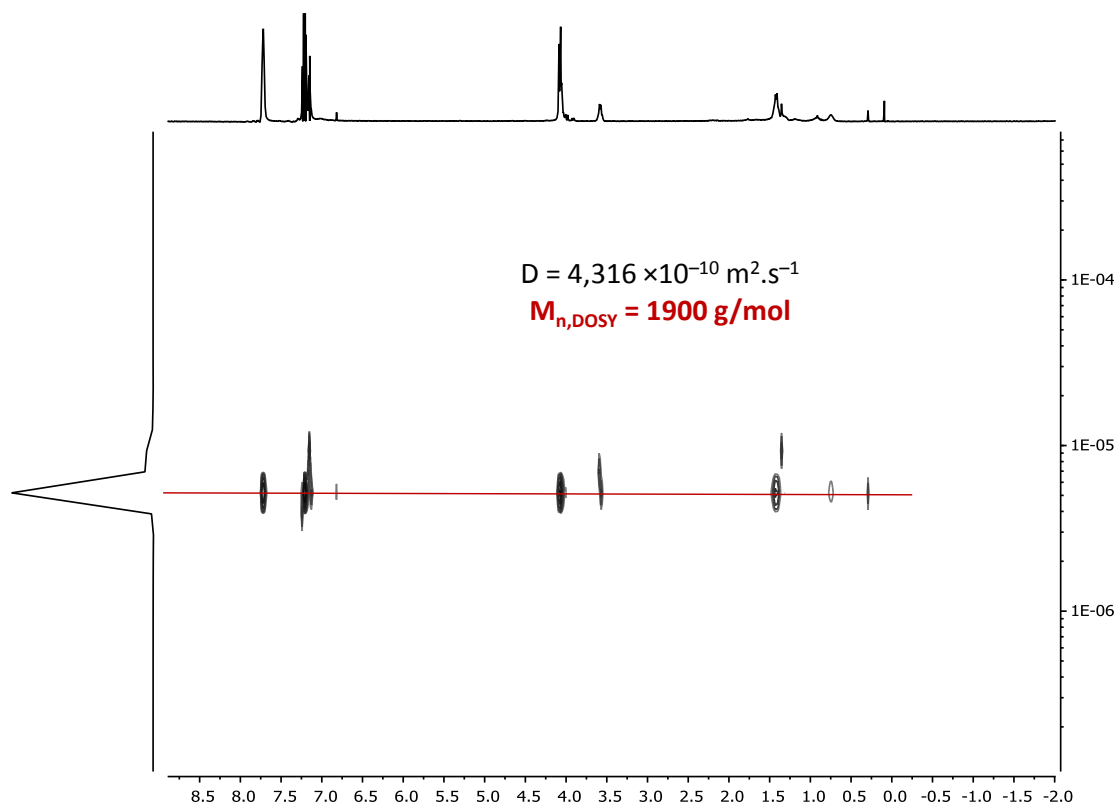


Figure 7-9 - Spectre RMN ^1H DOSY (benzène- d_6 , 400 MHz, 298K) de P-7.

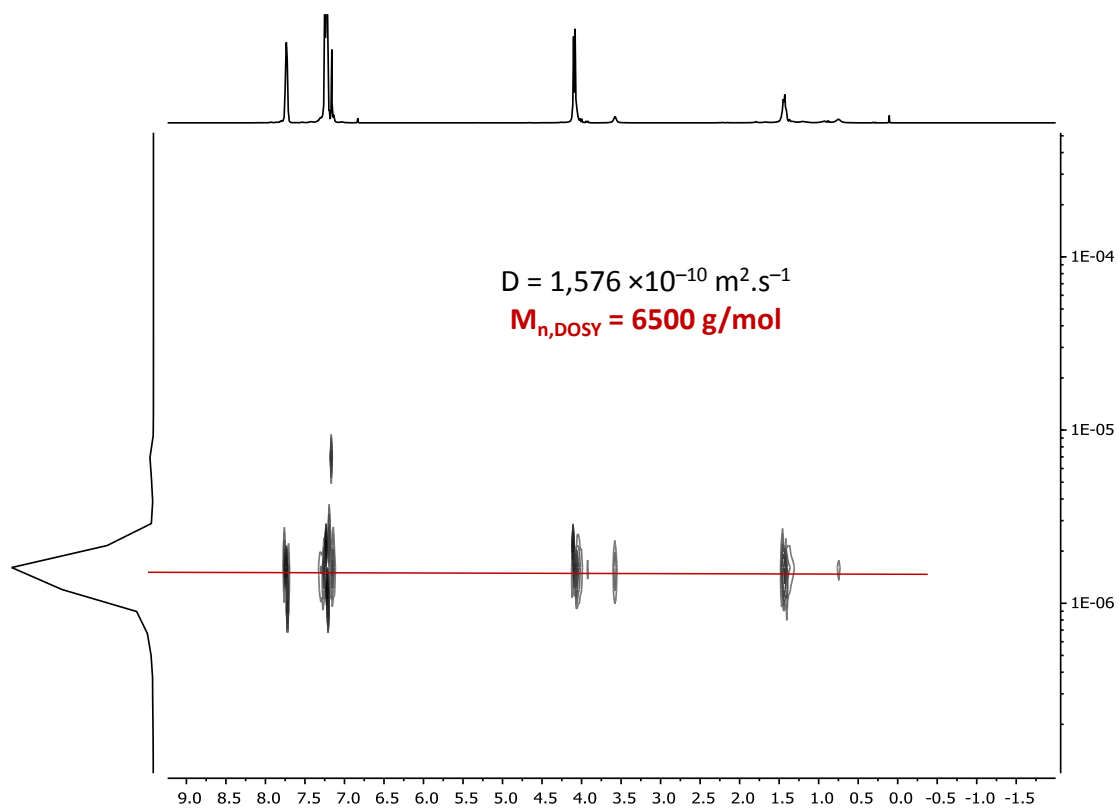


Figure 7-10 - Spectre RMN ^1H DOSY (benzène- d_6 , 400 MHz, 298K) de P-8.

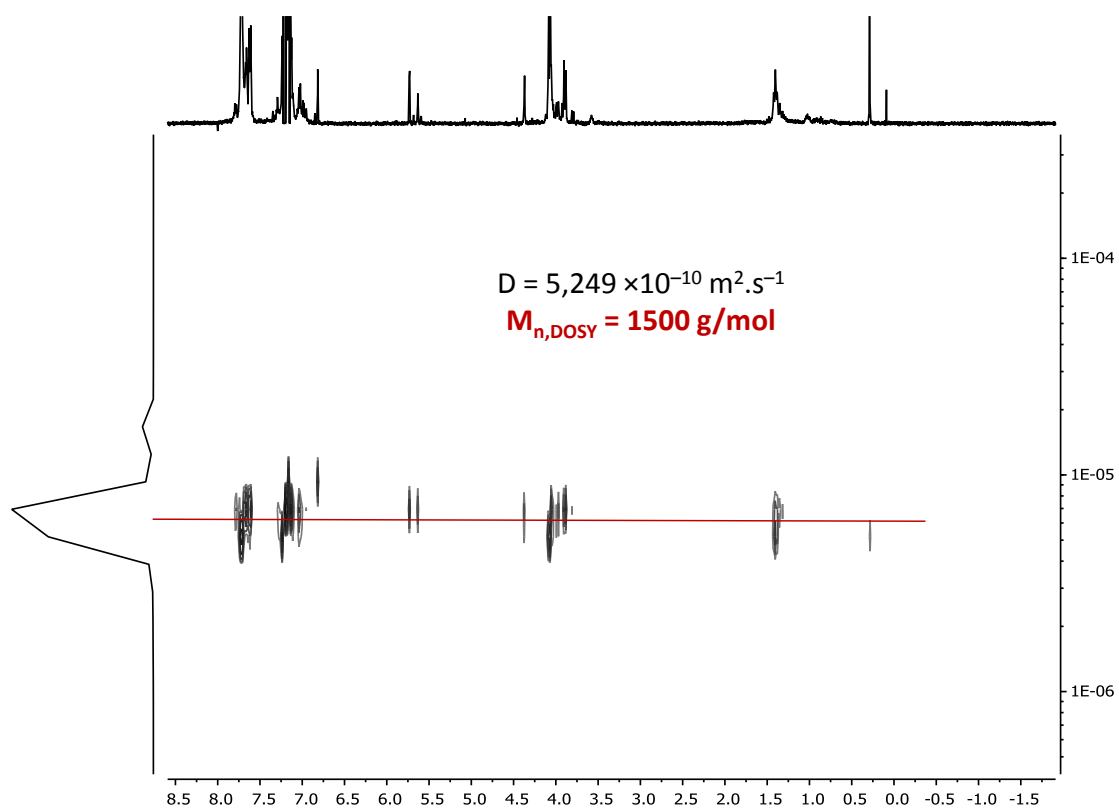


Figure 7-11 - Spectre RMN ^1H DOSY (benzène- d_6 , 400 MHz, 298K) de P-9.

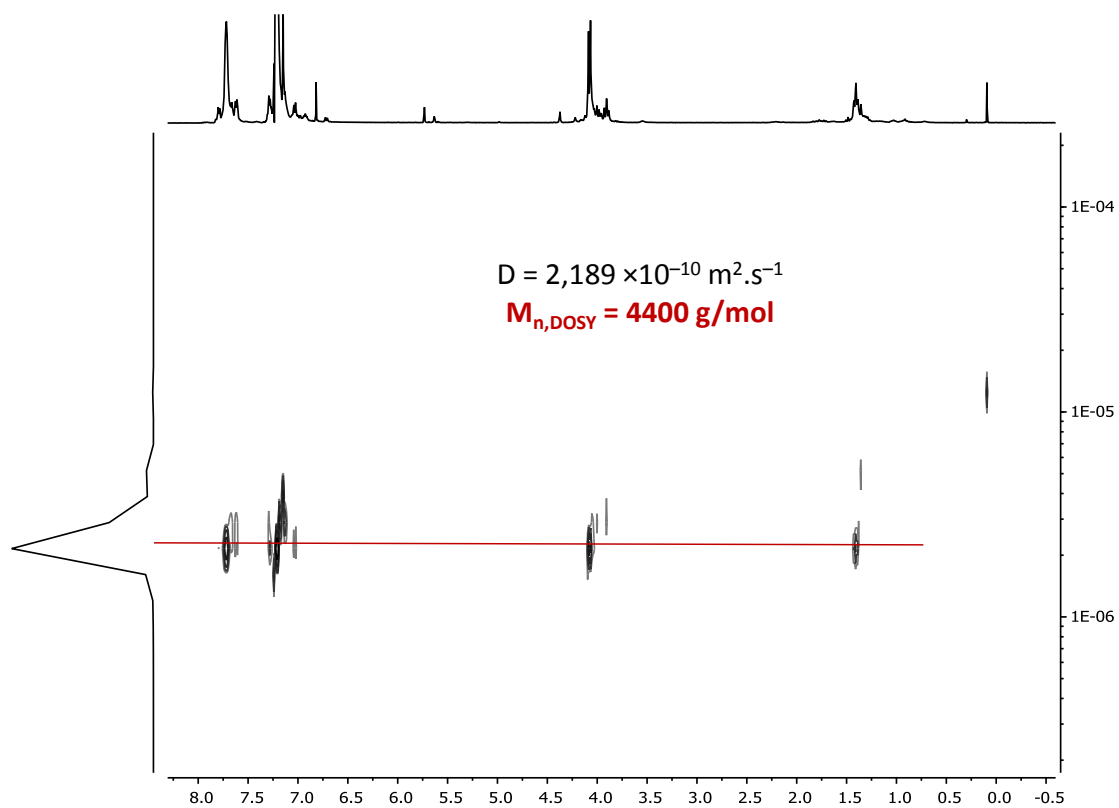


Figure 7-12 - Spectre RMN ^1H DOSY (benzène- d_6 , 400 MHz, 298K) de P-9.

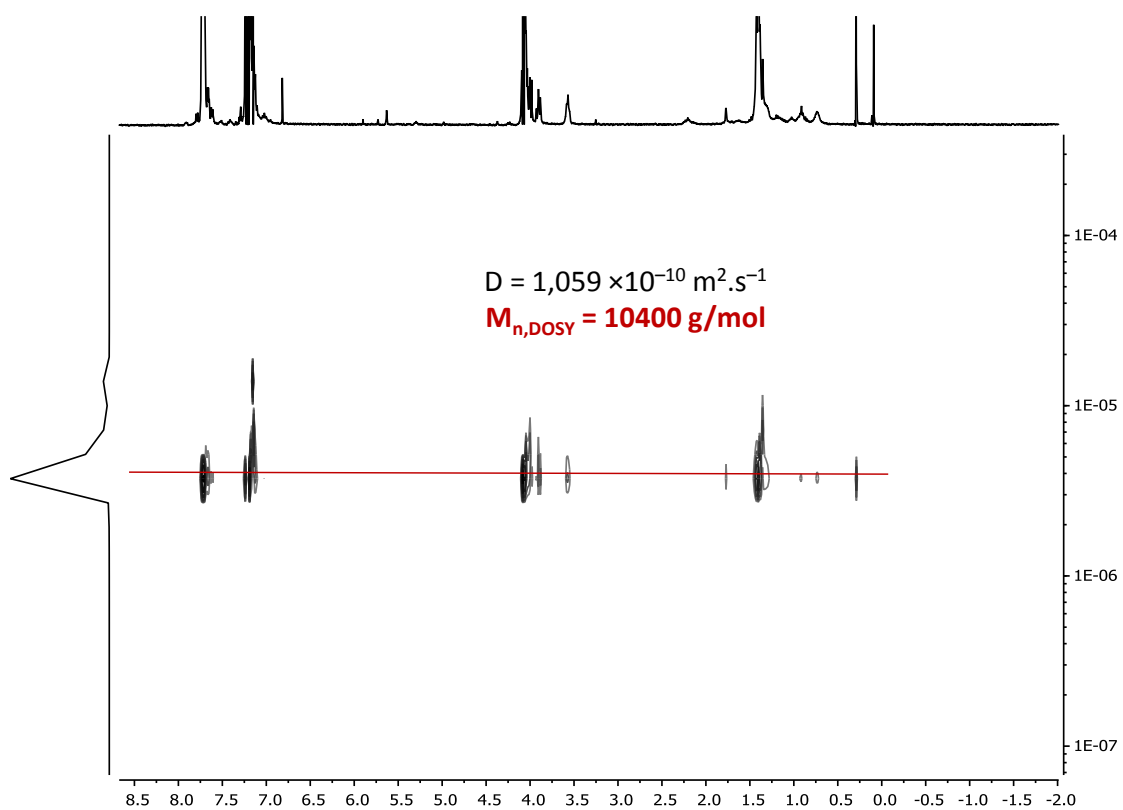


Figure 7-13 - Spectre RMN ^1H DOSY (benzène- d_6 , 400 MHz, 298K) de P-10.

7.3 Annexe C : Etude cinétique cyclisation S-42

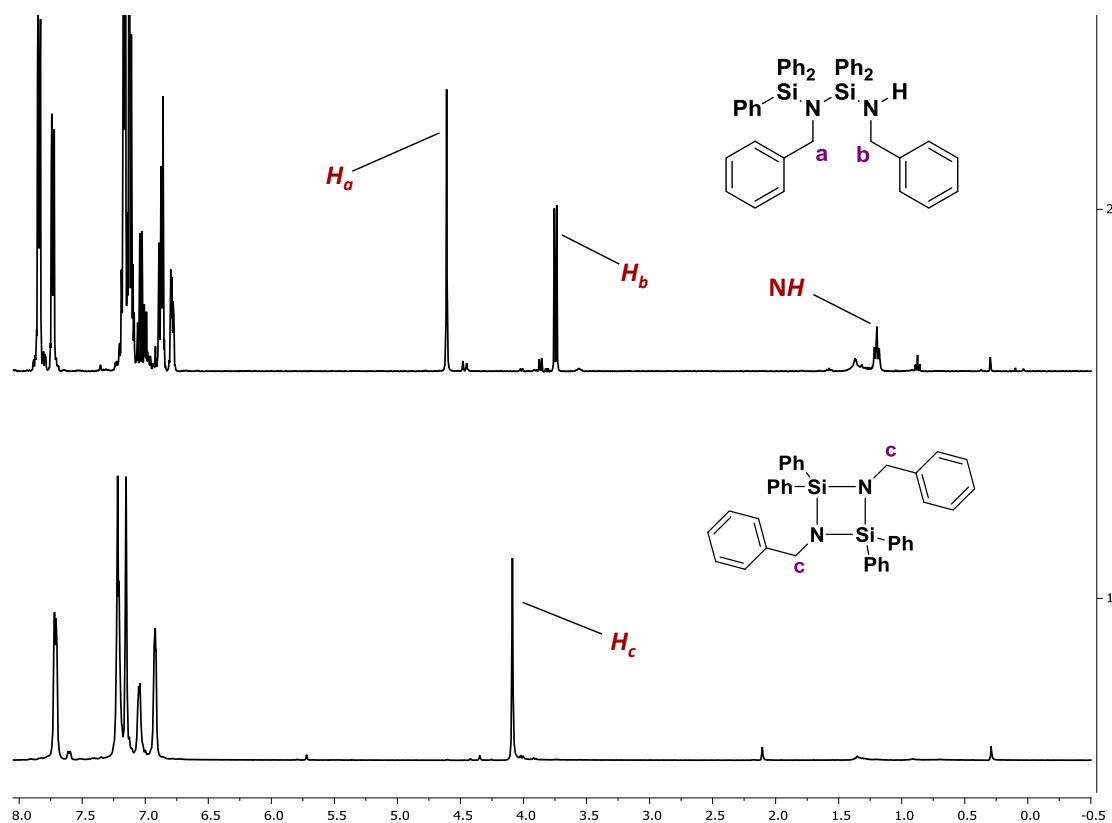


Figure 7-14 - Comparaison des spectres RMN ¹H (benzène-*d*₆, 400 MHz, 298K) de S-42 (spectre du haut) et S-38 (spectre du bas). La conversion est déterminée à partir du rapport des intensités relatives de H_a, H_b et H_c.

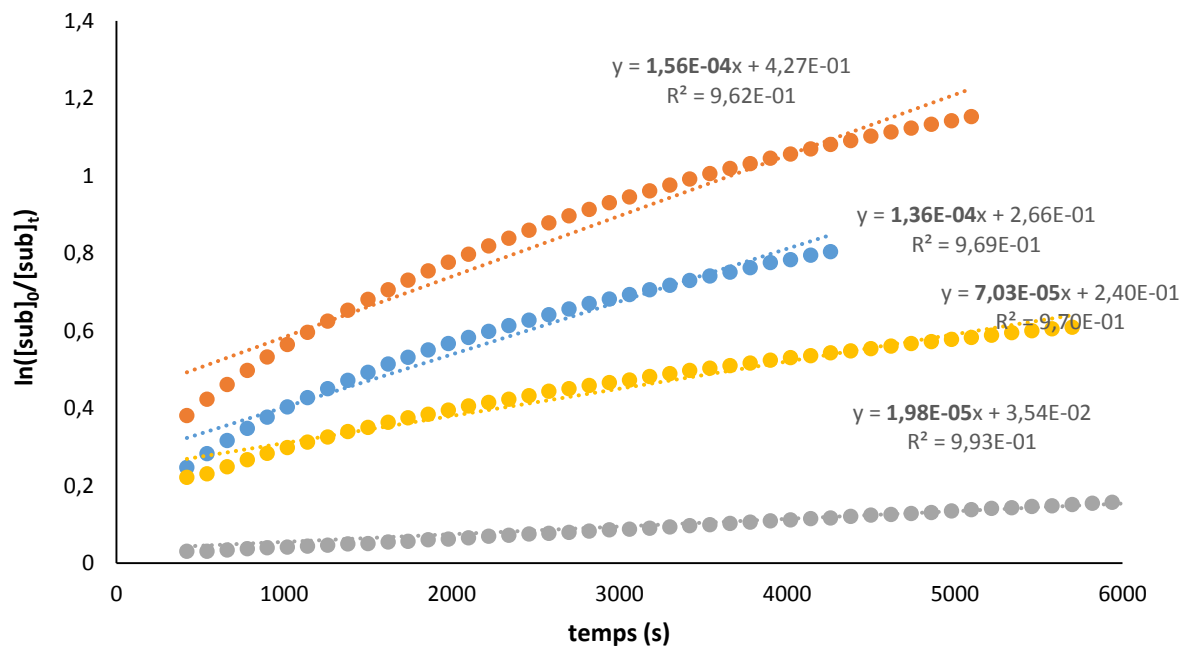


Figure 7-15 - Tracé de $\ln([S-42]_0/[S-42]_t)$ en fonction du temps pour la cyclisation intramoléculaire de S-42 catalysé par 4-Ba dans le toluène-*d*₈ (0,5 mL). Conditions : S-42 (57 mg ; 0,1 mmol), [4-Ba]₀ = 0,0700 mol.L⁻¹ (♦; $k_{obs} = 1,56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), 0,0550 mol.L⁻¹ (◆; $k_{obs} = 1,36 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), 0,0100 mol.L⁻¹ (◇; $k_{obs} = 1,98 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

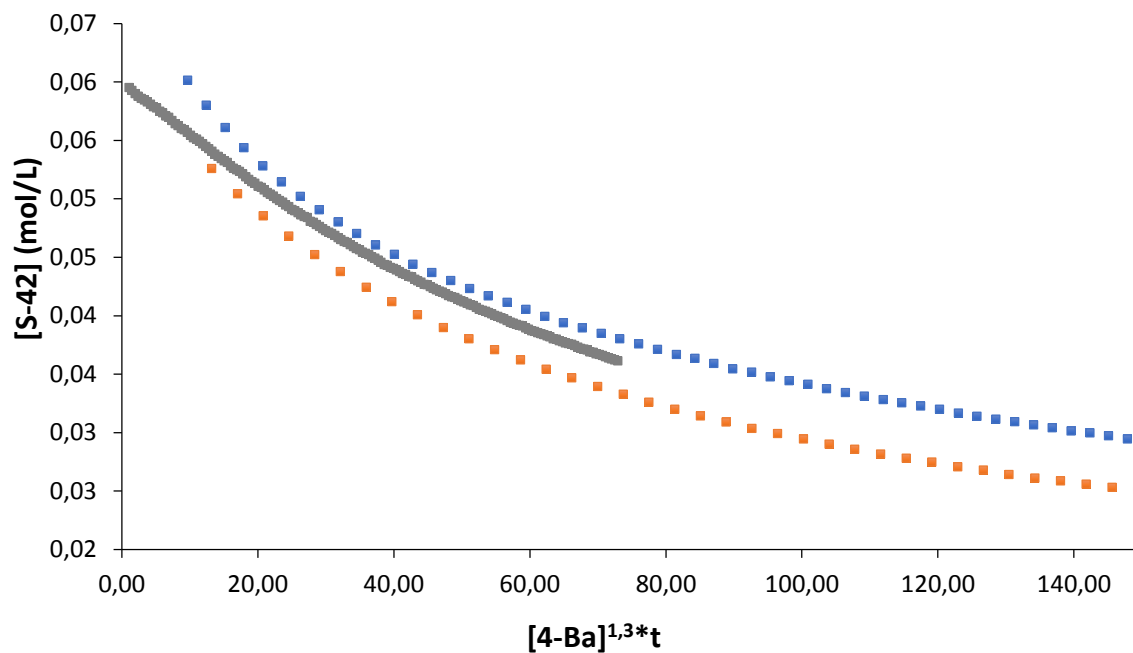


Figure 7-16 Tracé de $[S-42]_t$ en fonction de $[4-Ba]^{1,3} \cdot t$ pour la cyclisation intramoléculaire de S-42 catalysé par 4-Ba dans le toluène- d_8 (0,5 mL). Conditions : S-42 (57 mg ; 0,1 mmol), $[4-Ba]_0 = 0,0700 \text{ mol.L}^{-1}$ (\blacklozenge), 0,0550 mol.L^{-1} (\blacklozenge), 0,0100 mol.L^{-1} (\blacklozenge).

7.4 Annexe D : Structures à l'état solide

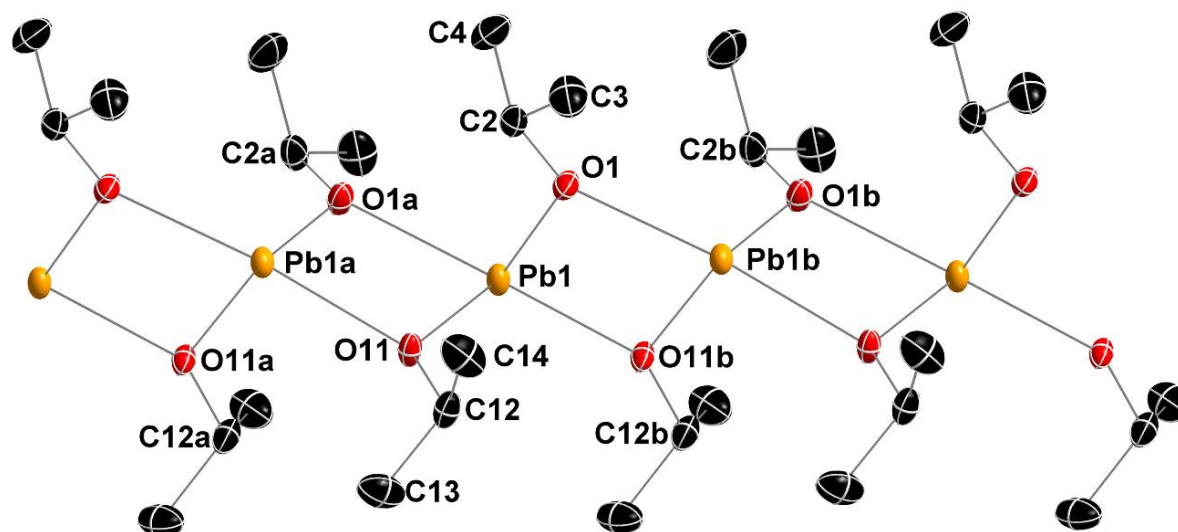


Figure 7-17 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de **21-Pb**. Les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons [Å] et angles [°] sélectionnés : Pb(1)–O(1) = 2.210(3), Pb(1)–O(11) = 2.216(2), Pb(1)–O(11)^{#1} = 2.451(2), Pb(1)–O(1)^{#2} = 2.522(2), Pb(1)–Pb(1)^{#1} = 3.8901(2); O(1)–Pb(1)–O(11) = 93.35(10), O(1)–Pb(1)–O(11)^{#1} = 72.25(8), O(11)–Pb(1)–O(11)^{#1} = 92.90(7), O(1)–Pb(1)–O(1)^{#2} = 94.49(7), O(11)–Pb(1)–O(1)^{#2} = 70.77(8), O(11)^{#1}–Pb(1)–O(1)^{#2} = 158.67(9).

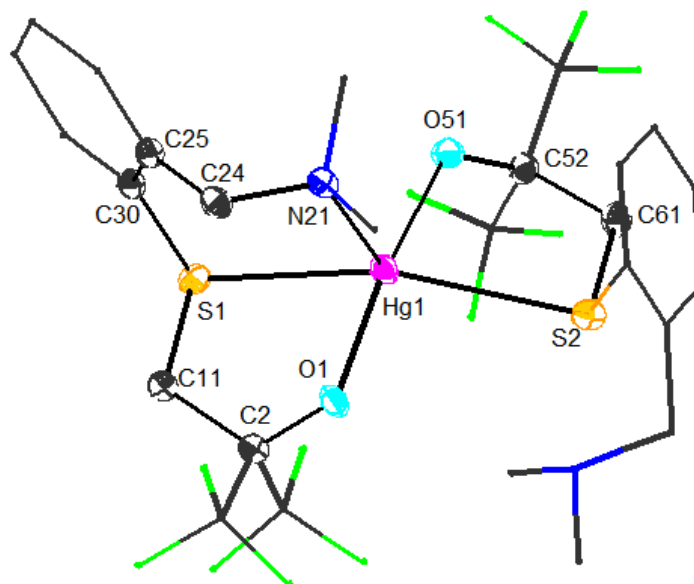


Figure 7-18 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de **{Lo⁴}₂Hg**. Les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de clarté.

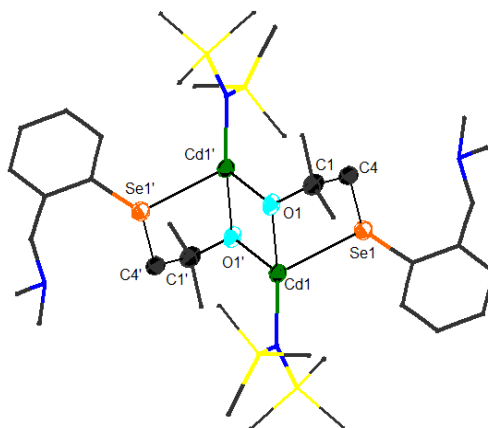


Figure 7-19 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de $[\{Lo^1\}Cd\{N(SiMe_3)_2\}]_2$. Les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de clarté.

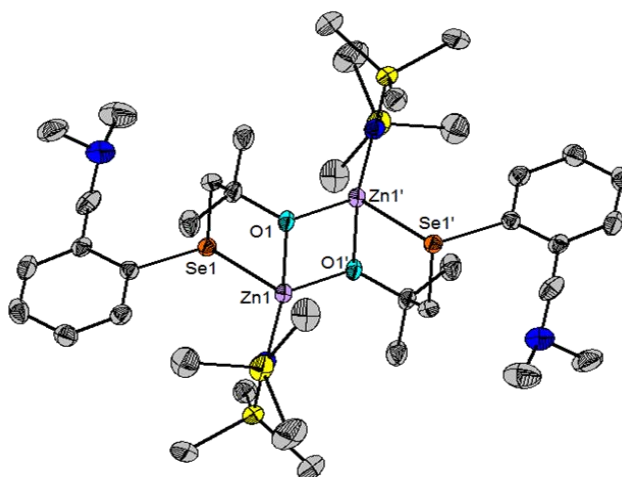


Figure 7-20 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de $[\{Lo^1\}Zn\{N(SiMe_3)_2\}]_2$. Les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de clarté.

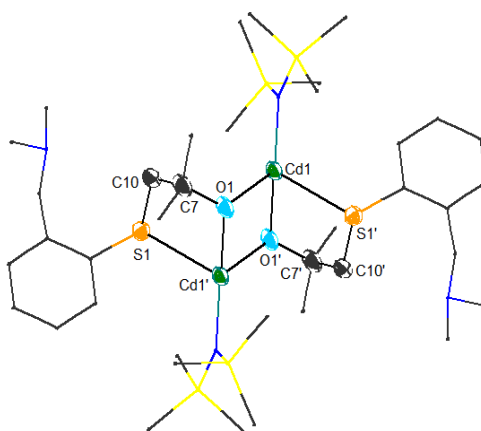


Figure 7-21 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de $[\{Lo^2\}Cd\{N(SiMe_3)_2\}]_2$. Les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de clarté.

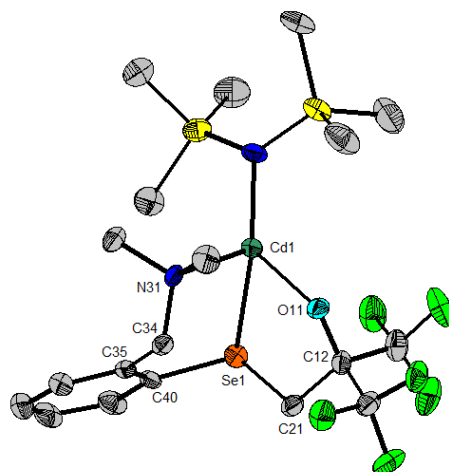


Figure 7-22 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de $\{\text{Lo}^3\}\text{Cd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$. Les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de clarté.

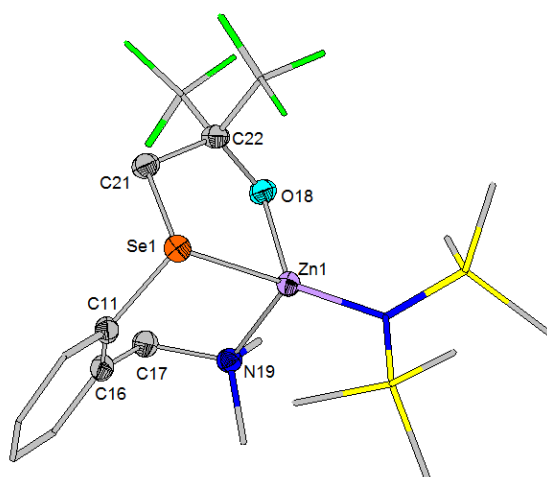


Figure 7-23 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de $\{\text{Lo}^3\}\text{Zn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$. Les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de clarté.

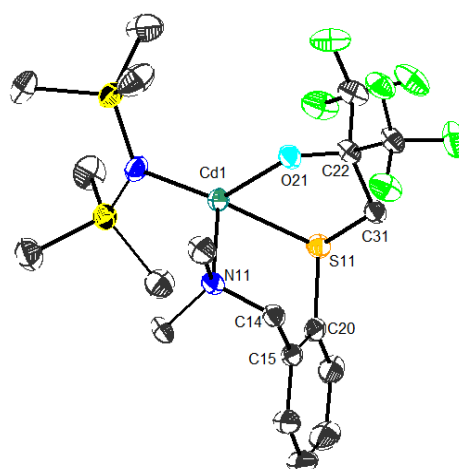


Figure 7-24 - Représentation ORTEP (ellipsoïdes au niveau de probabilité 50%) de la structure moléculaire à l'état solide de $\{\text{Lo}^4\}\text{Cd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$. Les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de clarté.

Résumé

Les complexes organométalliques de métaux alcalino-terreux lourds (Ca, Sr, Ba), ont émergé ces deux dernières décennies en tant que précatalyseurs efficaces, biocompatibles et disponibles à bas coûts pour des réactions d'hydroélémentation d'oléfine ou de polymérisation de cycloesters. Cette thèse décrit la synthèse de complexes de métaux du groupe 2 (Ca, Sr, Ba) et leur utilisation en catalyse de couplage déshydrogénant N–H/H–Si. Le précatalyseur $\text{Ba}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_3$ s'est montré le plus efficace pour le couplage d'amines avec des hydrosilanes, présentant une activité catalytique parmi les plus élevées à ce jour (TOF jusqu' 3600 h^{-1} ; TON jusqu'à 396). La combinaison de résultats théoriques (calculs DFT en collaboration avec le Dr. Sven Tobisch) et expérimentaux ont permis de comprendre les mécanismes opératoires de ces réactions. Le développement de procédés de synthèse pour la production d'oligo- ou polysilazanes a été mené par l'intermédiaire de ces couplages déshydrogénants. Des structures macromoléculaires linéaires ou cycliques de type polycarbosilazane, présentant de nombreuses applications en chimie des matériaux, ont notamment été synthétisées par polycondensation catalysée par $\text{Ba}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_3$. Dans un dernier temps, la synthèse de complexes innovants de métaux des groupes 12 (Zn, Cd, Hg) et 14 (Pb) a été effectuée en collaboration avec l'équipe du Pr. Silvestru de l'université de Babeş-Bolyai (Cluj-Napoca, Roumanie).

Abstract

In the past two decades, heavier alkaline-earth (Ca, Sr, Ba) complexes have emerged as highly efficient and biocompatible precatalyst for hydroelementation or polymerisation reactions. This PhD thesis describes the synthesis and characterisation of heavier alkaline-earth complexes and their applications as precatalyst for cross-dehydrocoupling of hydrosilanes and amines. The homoleptic precatalyst $\text{Ba}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_3$ displayed high catalytic activity (TOF up to 3600 h^{-1} ; TON up to 396), with excellent chemoselectivity in reaction of (di)amines with (di)hydrosilanes. Combination of experimental and DFT investigations (collaboration with Dr. Sven Tobisch) revealed the reactions proceed by nucleophilic attack of a metal amide at the incoming silane and subsequent turnover-limiting hydrogen transfer to the metal center. Development of synthesis of oligo- and polysilazanes was performed using our best barium precatalysts. Cyclic or linear polycarbosilazanes (M_w up to 10 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) were also produced by fast and controlled barium-catalyzed N–H/H–Si polycondensation. In a collaboration with Prof. Silvestru from Babeş-Bolyai University (Cluj-Napoca, Roumanie), synthesis of interesting zinc, cadmium, mercury and lead complexes were achieved in complement of this work.