



HAL
open science

Synthèse de nouveaux acides de Lewis silylés pour la catalyse organique

Paul Ducos

► **To cite this version:**

Paul Ducos. Synthèse de nouveaux acides de Lewis silylés pour la catalyse organique. Chimie organique. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0439 . tel-01711274

HAL Id: tel-01711274

<https://theses.hal.science/tel-01711274>

Submitted on 17 Feb 2018

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 PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

Par Paul DUCOS

SYNTHÈSE DE NOUVEAUX ACIDES DE LEWIS SILYLES
POUR LA CATALYSE ORGANIQUE

Sous la direction du Pr. Yannick LANDAIS
Co-directeur : Dr. Frédéric ROBERT

Soutenue le 18 décembre 2015

Membres du jury :

M. KATO Tsuyoshi
M. THIBAUDEAU Sébastien
Mme MARINETTI Angela
M. TATON Daniel
M. LANDAIS Yannick
M. ROBERT Frédéric

Directeur de Recherches, CNRS
Professeur, Université de Poitiers
Directeur de Recherches, CNRS
Professeur, Université de Bordeaux
Professeur, Université de Bordeaux
Chargé de Recherche, CNRS

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

A l'inverse des carbocations dont l'existence a pu être prouvée dès le début des années 60, les ions silyliums (R_3Si^+) ont longtemps été supposés comme étant des intermédiaires de nombreuses transformations impliquant des organosilanes. Ce n'est qu'en 2002 que la première preuve structurale (diffraction de rayons X) a permis de lever le doute sur l'existence des cations silylés tricoordinés en phase condensée. Les ions silyliums sont extrêmement acides de Lewis, ils sont capables de se coordonner à de faibles nucléophiles et des solvants tels que le benzène. La possibilité de stabiliser cette acidité de Lewis par une coordination labile ouvre le champ d'application de ces espèces réactives afin de permettre leur utilisation en catalyse organique. L'objectif de cette thèse a été de synthétiser de nouveaux ions silyliums stabilisés par différentes bases de Lewis et de rationaliser l'effet de celles-ci sur la réactivité. Dans une première partie, nous nous sommes concentrés sur l'utilisation de dérivés azotés encombrés pour stabiliser le centre silylé. La nature et la force de l'interaction résultante a pu être évaluée par des analyses de spectroscopie RMN et des calculs théoriques. Dans une seconde partie, l'introduction d'une chiralité sur le cation silylé a été étudiée. Une série de silyliums supportés par un squelette binaphtyle comportant une base de Lewis intramoléculaire a été synthétisée. Selon la force de la stabilisation, l'information chirale présente sur le silicium peut être maintenue et utilisée pour effectuer de la catalyse asymétrique.

Mots clés : Silicium, Silylium, Organocatalyse

Synthesis of new silylated Lewis acids for organocatalysis

In contrast with carbocations which existence was unambiguously proven in the early 60's, silylium ions (R_3Si^+) have remained for a long time elusive species and putative intermediates in many transformations involving organosilicon compounds. It was only in 2002 that the first structural proof (X-ray crystallography) dispelled any doubt about the existence of tricoordinated silicon cations in the condensed phase. Silylium ions are extremely electrophilic, able to coordinate to weak Lewis bases including solvent molecules such as benzene. The possibility to tame this acidity through an appropriate labile coordination even widens the scope of applications of these reactive species and allows their use as catalysts for organic synthesis. The aim of this thesis was to synthesize new stabilized silyliums ions and rationalize the impact of this stabilization onto the reactivity. In a first part, we focused on the use of hindered nitrogen derivatives to stabilize the silicon center. The nature and the strength of the interaction were assessed by NMR spectroscopy and theoretical calculations. In a second part, the introduction of chirality onto the silicon cation has been studied. A series of binaphthyl templated silyliums bearing an intramolecular Lewis base were synthesized. According to the strength of the stabilization, the chiral information present on the silicon can be persistent and used for asymmetric catalysis.

Key words : Silicon, Silylium, Organocatalysis

Institut des Sciences Moléculaires (ISM) – UMR 5255

Chapitre 1. Les acides de Lewis silylés en catalyse9

1. Définition de l'acidité de Lewis	9
2. Le silicium en tant qu'acide de Lewis.....	10
2.1 Généralités sur le silicium.....	10
2.2 Organosilanes activés par des groupements électroattracteurs	14
2.3 Organosilanes à contrainte de cycle.....	19
2.4 Vers les ions silyliums	25
3. Les ions silylium en catalyse	28
3.1 Définition d'un ion silylium.....	28
3.2 Origine de la réactivité – Comparaison avec le carbone.....	29
3.3 Synthèse des silyliums	29
3.3.1 Clivage de liaison Silicium-Hétéroatome.....	30
3.3.2 Clivage de liaison Silicium-Hydrogène.....	31
3.3.3 Clivage de liaison Silicium-Carbone	31
3.4 Importance du choix du solvant	33
3.5 Importance du choix de l'anion	35
3.6 Stabilisation des ions silyliums	39
3.7 Application des ions silyliums en catalyse	41
3.7.1 Réaction d'hydrosilylation d'alcènes	42
3.7.2 Réactions d'hydrosilylation de liaisons C-O	43
3.7.3 Activation de liaisons C-F	45
3.7.4 Réaction de Diels-Alder	49

Chapitre 2 : Synthèse d'ions silyliums stabilisés par l'azote et leur utilisation en catalyse.....53

1 Utilisation de l'azote afin de stabiliser les ions silyliums	53
1.1 Etat de l'art.....	54
1.2 Conception de nouveaux modèles	55
2 Silyliums stabilisés par une benzylamine	56
3 Silyliums stabilisés par une aniline	61
4 Silyliums stabilisés par une amine aromatique	64
4.1 Diphénylamine.....	64
4.2 Pyrrole.....	67
4.3 Indole	67

4.4	Carbazole	68
4.5	Bis-Carbazole	72
5	Applications des silyliums en catalyse	77
5.1	Catalyse acide de Lewis.....	77
5.1.1	- Réarrangement du citronellal	77
5.1.2	Réarrangement d'époxyde.....	79
5.1.3	Réaction de Diels-Alder	80
5.2	Activation de molécules organiques	82
5.2.1	Activation de l'hydrogène	83
5.2.2	Activation de boranes – Synthèse d'ions boréniums	85
5.3	PLF intermoléculaires.....	88
6	Conclusion.....	90

Chapitre 3. Développement de nouveaux silyliums à chiralité axiale 95

1	Concept envisagé	96
2	Etat de l'art.....	99
3	Développement de nouveaux silyliums à chiralité axiale	104
3.1	Silyliums de types aryl-carbazoles	104
3.1.1	Synthèse des produits de départ	106
3.1.2	Couplage C-N métallo-catalysé.....	107
3.1.3	Couplage C-N par substitution nucléophile aromatique	109
3.1.4	Synthèse des silanes	110
3.2	Binaphtyl-silyliums.....	111
3.2.1	Binaphtyl-silyliums ortho-oxygénés	112
3.2.1.1	Synthèse des silanes	112
3.2.1.2	Etude des silyliums.....	117
3.2.2	Binaphtyl-silyliums substitués par un aromatique	125
3.2.2.1	Synthèse des silanes	125
3.2.2.2	Etude de la stabilité configurationnelle du silylium 205	129
3.3	Application en catalyse asymétrique	133
4	Conclusion.....	135

Chapitre 4 : Stabilité configurationnelle dans les systèmes carbocationiques..... 139

1.	Etat de l'art.....	139
-----------	---------------------------	------------

2. Résultats et discussion.....	141
2.1. Système méthyle/phényle	141
2.2. Système hydrogène/phényle	147
2.3. Système méthyle/ <i>t</i> -butyle.....	149
3. Conclusion.....	153
Conclusion	157
Perspectives	160
Experimental part.....	163
General information.....	163
Experimental part for chapter 1	164
Experimental part for chapter 2	169
Experimental part for chapter 3	187
Experimental part for chapter 4	204

Liste des abréviations

Ac : acétyle
9-BBN : 9-borabicyclo[3.3.1]nonane
t-Bu : *tert*-butyle
COSY : COrrélation SpectroscopY
DMF : diméthylformamide
DMSO : diméthylsulfoxyde
DRX : Diffraction des Rayons X
ee : excès énantiomérique
Eq. : équivalent
Et : éthyle
Et₂O : Ether diéthylique
HR-LSIMS : *High Resolution - Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry*
IR : spectroscopie infra-rouge
Me : méthyle
Mes : Mésityle
MS : *Mass Spectrometry*
NOESY : *Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*
Ph : phényle
*i*Pr : *iso*-propyle
quant. : quantitatif
r.d. : ratio diastéréoisomérique
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
TASF : tris(diméthylamino)sulfonium difluorotriméthylsilicate
t.a : température ambiante
Tf : triflate
THF : tétrahydrofurane

CHAPITRE 1

Les acides de Lewis silylés en catalyse

Chapitre 1. Les acides de Lewis silylés en catalyse

1. Définition de l'acidité de Lewis

Dès le début du 20^{ème} siècle, Joannes Brønsted et Thomas Lowry établirent le concept d'acidité comme la réaction de transfert d'un proton entre deux espèces. Dans ce modèle, un acide est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons (H^+), et une base peut quant à elle capter ces protons. En suivant cette idée, un grand nombre de réactions chimiques purent alors être interprétés selon le schéma suivant (Schéma 1).¹

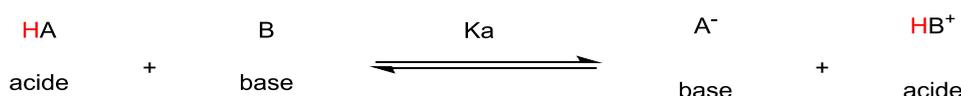


Schéma 1 : acidité de Brønsted

En 1923, par extension à l'acidité dite de Brønsted, Gilbert Newton Lewis décrit les réactions acides/bases comme la mise en commun d'une paire d'électrons. On considère alors comme acide de Lewis toute espèce chimique porteuse d'une lacune électronique et capable d'accepter un doublet d'électrons d'une base de Lewis. Le produit de réaction d'un acide et d'une base de Lewis est un adduit de Lewis, formé par une liaison de coordination ou covalente (Schéma 2).²

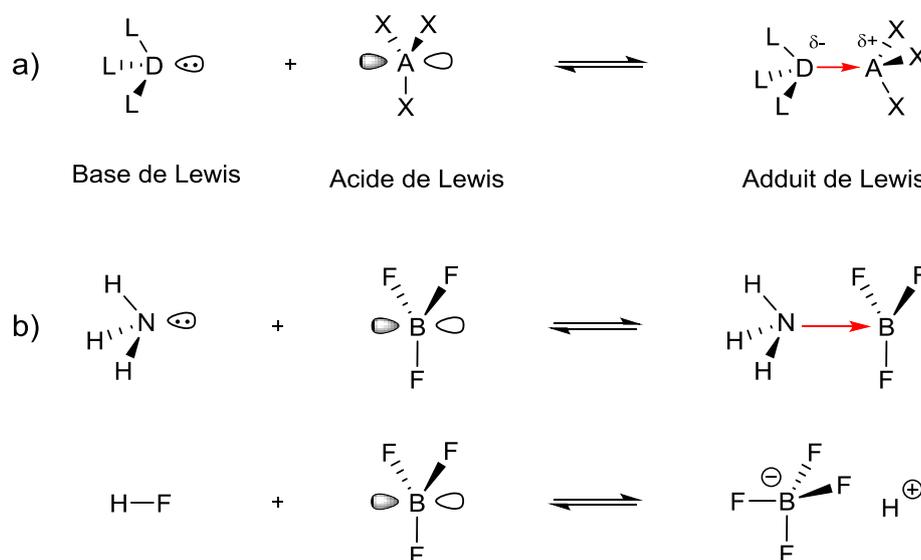


Schéma 2 : acidité de Lewis

D'une manière générale la formation d'un adduit de Lewis tend à inhiber la réactivité des deux composés (l'acide et la base) initiaux. Par exemple, le mélange de triméthylphosphine (PMe_3 ,

¹ T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, 42, 1048.

² a) G. N. Lewis, *Valence and The Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog, New York, 1923.

b) G. N. Lewis, *Journal of the Franklin Institute* **1938**, 226, 293.

liquide pyrophorique) et de borane (BH₃, gaz pyrophorique) forme un complexe Me₃P-BH₃ stable à l'eau et l'air, ayant perdu la réactivité de ses composés initiaux.

Pour autant, un phénomène observé relativement tôt par Brown³ et Wittig⁴ et plus récemment par Stephan⁵ est celui dit des paires de Lewis frustrées (PLF). En effet, lorsque suffisamment d'encombrement est placé autour de l'acide et de la base, la formation de l'adduit de Lewis est alors inhibée. Dans ce cas une exacerbation de l'acidité et de la basicité des deux composés initiaux apparaît alors, formant un système bifonctionnel pouvant activer des molécules organiques (Schéma 3).

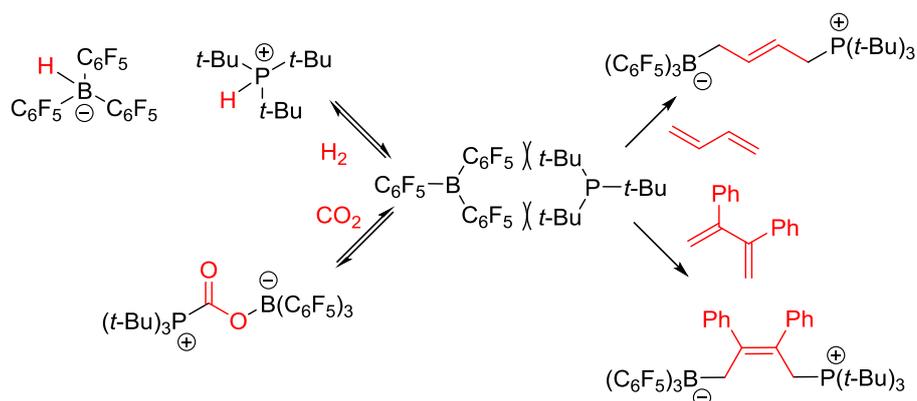


Schéma 3 : Activation de molécules organiques par une PLF

2. Le silicium en tant qu'acide de Lewis

2.1 Généralités sur le silicium

Le silicium est le deuxième élément chimique le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène. Dans le tableau périodique, le silicium est l'élément chimique de la 3^{ème} période du groupe 14. Il possède une électronégativité de 1.9 sur l'échelle de Pauling, bien inférieure à celle du carbone (2.55).

Dans le tableau suivant, les forces ainsi que les longueurs de liaisons moyennes pour différents composés carbonés et silylés sont reportées. On peut noter que le silicium tend à former des liaisons très fortes avec l'oxygène et le fluor, une propriété à l'origine d'une partie importante de la chimie du silicium.

³ Brown, H. C.; Schlesinger, H. I.; Cardon, S. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325–329.

⁴ Wittig, G.; Benz, E. *Über Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1999–2013.

⁵ a) Stephan, D. W.; Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D. *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.

b) Stephan, D. W. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306–316.

Liaison	Force de la liaison (Kcal/mol)	Longueur de la liaison (Å)
C-C	83	1.54
C-Si	76	1.85
C-H	99	1.09
Si-H	86	1.48
C-O	86	1.43
Si-O	108	1.63
C-F	116	1.35
Si-F	135	1.60

Table 1 : Comparaison des forces et longueurs de liaisons entre le carbone et le silicium

De par sa configuration électronique ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$), le silicium possède comme le carbone 4 électrons de valence et après hybridation peut former 4 liaisons covalentes (Figure 1).

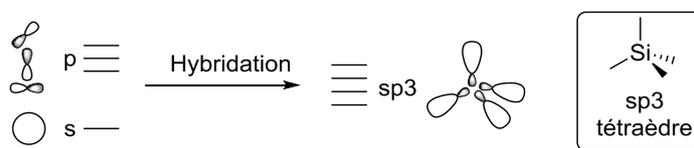


Figure 1 : Hybridation sp^3 du silicium tétravalent

Cependant, la capacité du silicium à aller vers des valences supérieures constitue une différence fondamentale avec le carbone. En effet, selon les substituants qui l'entourent, le silicium peut étendre sa sphère de coordination vers la penta- et hexavalence.

Une première explication à ce phénomène est la participation des orbitales atomiques (OA) vacantes d du silicium dans le processus d'hybridation, conduisant à un système d'OA de type sp^2dp . Ce système semblait alors cohérent dans le sens où il conduit bien à une géométrie de type bipyramide trigonale avec trois OA (sp^2) plus basses en énergie pour les substituants équatoriaux, et 2 OA (dp) plus hautes en énergie pour les substituants apicaux (Figure 2).

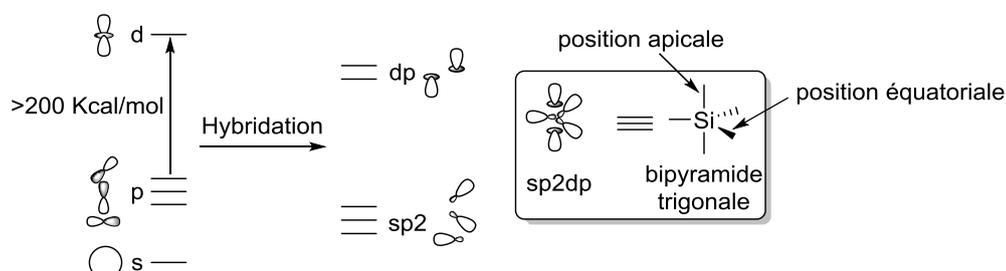


Figure 2 : Hybridation sp^2dp du silicium pentavalent

Plus récemment, plusieurs modèles de calculs ont permis de montrer que le coût énergétique de cette hybridation (>200 Kcal/mol) la rendait peu probable. Le mécanisme envisagé aujourd'hui est une hybridation sp^2p dans laquelle 3 OA sp^2 sont toujours présentes pour les substituants en

position équatoriale. L'orbitale p est alors impliquée dans une liaison à 3 centres et 4 électrons (3c-4e) (Figure 3).⁶

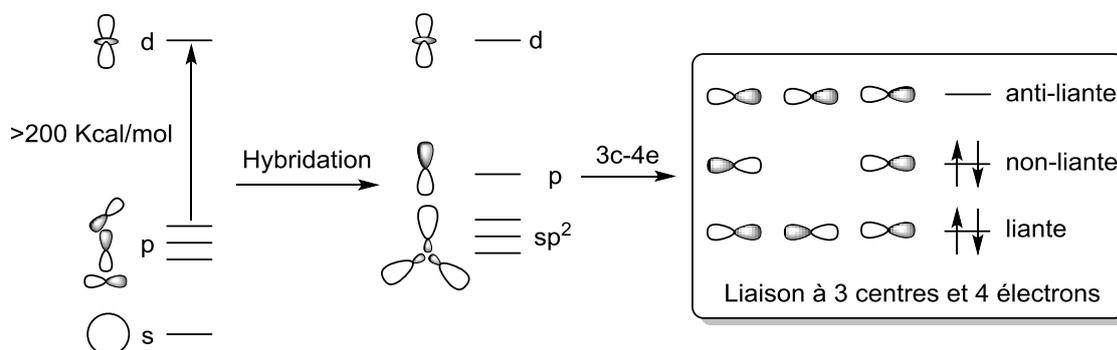


Figure 3 : Hybridation sp^2p du silicium pentavalent

Lors du recouvrement de type 3c-4e, il en résulte 3 orbitales moléculaires (OM), liante, non-liante et anti-liante. Ce modèle est alors très cohérent avec les observations expérimentales, en effet :

- L'OM non-liante place toute la densité électronique sur les substituants et notamment sur les substituants en position apicale,
- Il est nécessaire d'avoir des substituants électroattracteurs pour stabiliser le recouvrement 3c-4e et aller vers l'hypervalence,
- L'hypervalence exacerbe l'électropositivité de l'atome central et par extension son acidité de Lewis.

En résumé, lorsque le silicium passe de tétra- à pentavalent, il devient plus acide de Lewis alors que les substituants deviennent plus nucléophiles. Il peut alors accepter un autre nucléophile et aller vers l'hexavalence dans laquelle la nucléophilie des substituants est encore plus exacerbée. La grande majorité des réactions impliquant des catalyseurs de silicium tétravalent peut s'expliquer à l'aide de cette hybridation sp^2p du silicium (Figure 4).

⁶ a) Magnusson, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7940.
b) Ramsden, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 111.

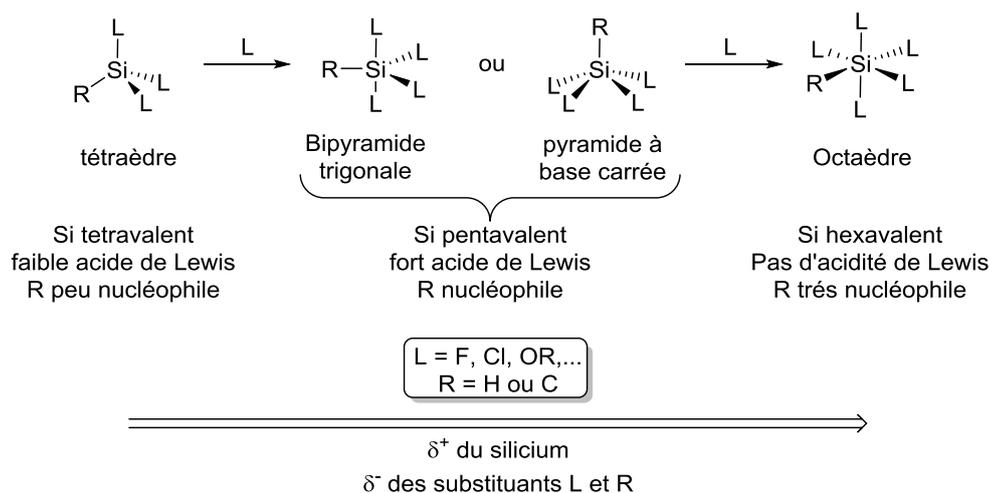


Figure 4 : Evolution des propriétés électroniques avec l'hypervalence

Comme nous venons de le voir, de par ses propriétés électroniques, le silicium possède une acidité de Lewis intrinsèque lui permettant d'accéder à différents états de valence. Cependant, afin de pouvoir être utilisé en catalyse organique et réussir à activer des molécules organiques peu réactives il est nécessaire d'activer le silicium par un choix judicieux de substituants. Pour cela plusieurs méthodes sont envisageables.

La première méthode consiste à placer des substituants électroattracteurs autour du centre silylé afin de diminuer sa charge partielle par délocalisation électronique et lui faciliter l'accès à l'hypervalence. De manière générale, ces substituants sont des halogènes (F, Cl), des substituants oxygénés (OR), azotés (NR₂) ou des substituants fluorés (ArF) (Figure 5-I).

Une deuxième méthode consiste à utiliser le concept de relâchement de contrainte cyclique. Dans ce cas, en engageant le silicium dans un cycle de petite taille, des contraintes structurales le pousseront à vouloir accepter un nucléophile pour accéder à des valences supérieures et conduire un composé thermodynamiquement plus stable (Figure 5-II).

Enfin, une dernière méthode pour exacerber l'acidité de Lewis du silicium est de passer par un silicium cationique trivalent (silylium) qui possède une acidité de Lewis très largement supérieure (Figure 5-III).

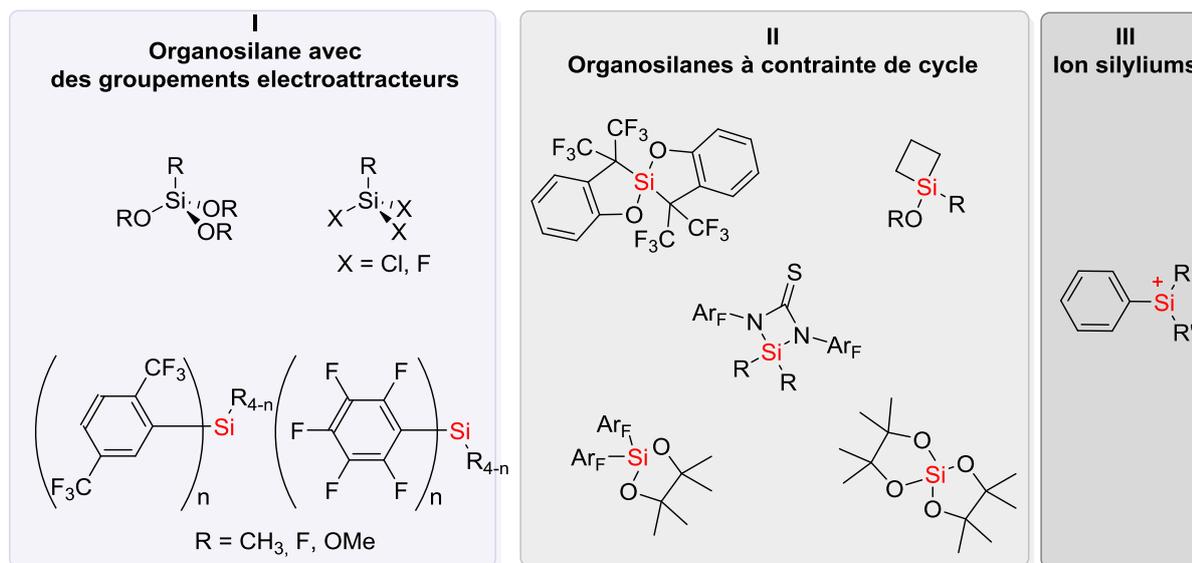
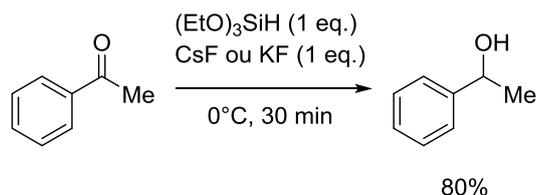


Figure 5 : Différentes classes d'acides de Lewis silylés

2.2 Organosilanes activés par des groupements électroattracteurs

Le potentiel des organosilanes en tant qu'acide de Lewis a été montré pour la première fois par Corriu en 1981 dans des réactions de réduction de composés carbonyles. En effet, le traitement d'une cétone ou d'un aldéhyde par une quantité stœchiométrique de triéthoxysilane et de fluorure de césium conduit au produit de réduction avec d'excellents rendements. D'un point de vue mécanistique, la première étape correspond à la substitution d'un substituant éthoxy du triéthoxysilane **1** par un fluor. Le fluorosilane **2** ainsi généré devient un meilleur acide de Lewis et peut étendre sa valence par réaddition de l'éthanolate précédemment libéré pour former l'espèce **3**. Ce complexe de silicium pentavalent, très acide de Lewis est maintenant suffisamment réactif pour permettre la coordination du composé carbonyle via un silicium hexavalent **6**. A ce stade, la nucléophilie de l'hydruie porté par le silicium est importante et la migration sur le carbonyle activé devient très favorable. Suite à sa migration le silicium redevient pentavalent et fournit l'alcool correspondant après traitement aqueux (Schéma 4).⁷

⁷ Corriu, R. J. P.; Boyer, J.; Perz, R.; Reye, C. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2165-2171.



Mécanisme probable de la réaction

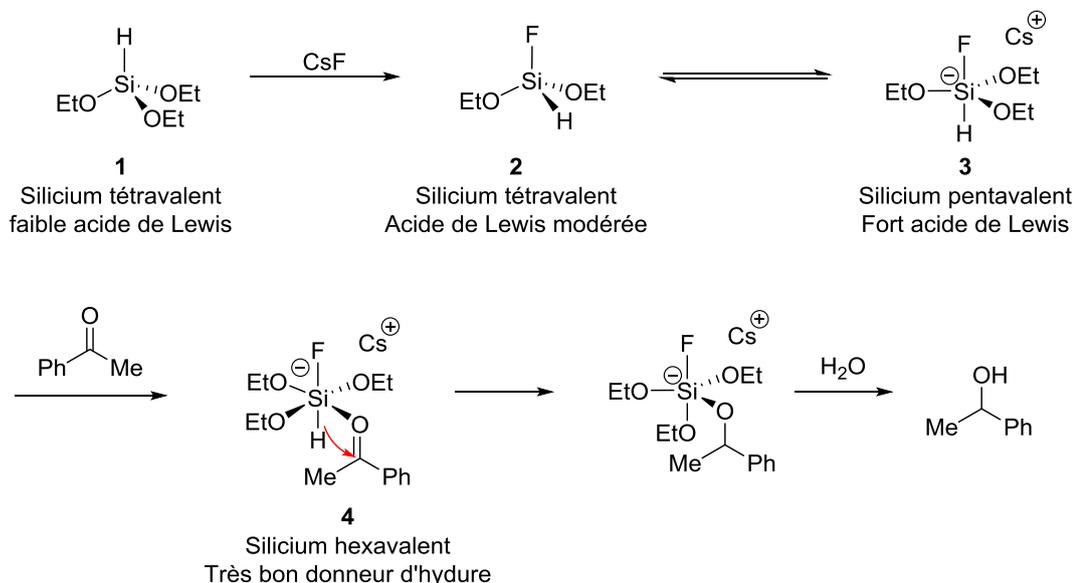


Schéma 4 : Réduction de composés carbonylés par le triéthoxysilane

Un deuxième exemple d'activation de fonction carbonyle a été reporté par Sakurai en 1989. Cette réaction est la première mettant en jeu des allylsilanes pentavalents intermédiaires permettant de faire migrer non plus un hydrure mais une chaîne carbonée avec d'excellents rendements et diastérocontrôles (Table 2).⁸

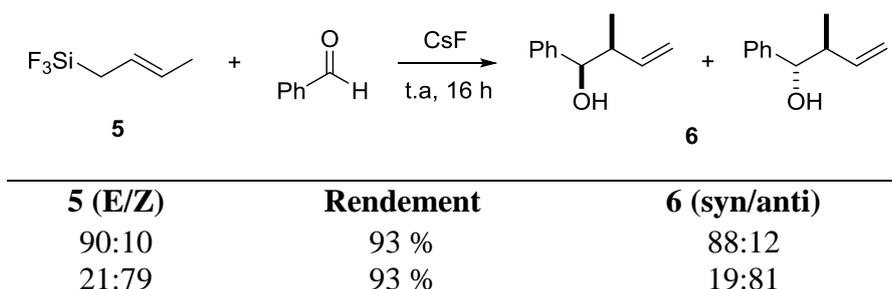


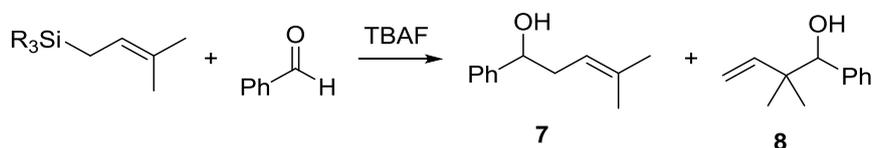
Table 2 : Allylation diastérocontrôlée d'aldéhyde

Afin de valider le mécanisme réactionnel, des réactions avec différents allylsilanes plus ou moins activés ont été réalisées. On observe avec le triméthylsilane et le fluorodiméthylsilane un mélange de 2 produits d'allylation (entrée 1 et 2), alors qu'avec le trifluorosilane seul le produit attendu est observé. Ceci peut s'expliquer par le fait que les deux premiers silanes n'étant pas

⁸ Sakurai, H.; Kira, M.; Kobayashi, M. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4081-4084.

assez activés, ils ne peuvent pas accéder à la pentavalence et libèrent alors un anion allylique s'additionnant sur l'aldéhyde pour fournir le composé **7** selon un état de transition ouvert.

Dans le cas de l'allyltrifluorosilane la première étape est une addition de fluorure pour conduire au complexe pentavalent **9**. L'aldéhyde peut ensuite se coordiner au silicium pour donner l'alcool **8** par transposition allylique via un état de transition fermé à 6 centres (Schéma 5).⁹



Entrée	R ₃ Si-	7	8	Rapport 7:8
1	Me ₃ Si-	23 %	17 %	58:42
2	Me ₂ FSi-	23 %	15 %	61:39
3	MeF ₂ Si-	-	<1 %	-
4	F ₃ Si-	0 %	91 %	0:100

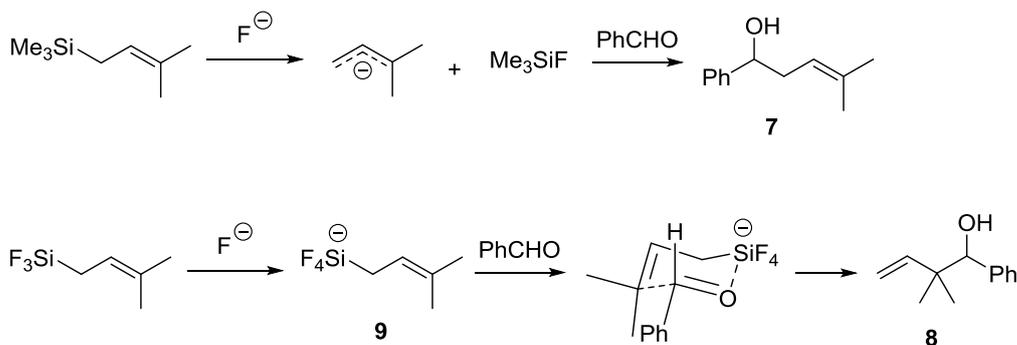


Schéma 5 : Mécanisme d'allylation d'aldéhyde en fonction de la nature de l'allylsilane

Le groupe de Denmark a aussi beaucoup contribué au développement de nouvelles réactions catalysées par des organosilanes. Un exemple important est celui de la propargylation asymétrique catalysée par un complexe de type SiCl₄/bis-phosphoramide. Cette réaction procède avec une quantité stœchiométrique de SiCl₄ et catalytique de la base de Lewis chirale (le bis-phosphoramide), donnant lieu à de très bons rendements et excès énantiomériques.¹⁰

D'un point de vue mécanistique, cette réaction fonctionne différemment de celles vues précédemment. En effet le silane tétravalent est activé par le ligand bis-phosphoramide pour former le complexe pentavalent cationique **11** qui est alors suffisamment réactif pour pouvoir coordiner l'aldéhyde et conduire au complexe hexavalent **12**. A ce stade, le silicium ne portant pas de groupements alkyles pouvant migrer, c'est donc une réaction intermoléculaire d'addition nucléophile qui va se produire avec l'allénylétain pour former le complexe hexavalent neutre **13** et du chlorure d'étain. Le ligand va alors se décoordiner pour réagir sur une autre molécule de SiCl₄ plus réactive que l'alkoxysilane **14** qui conduit après traitement aqueux à l'alcool **10** (Schéma 6).

⁹ Sakurai, H. *Synlett* **1989**, 1989, 1-8.

¹⁰ Denmark, S. E.; Wynn, T. J. *Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6199-6200.

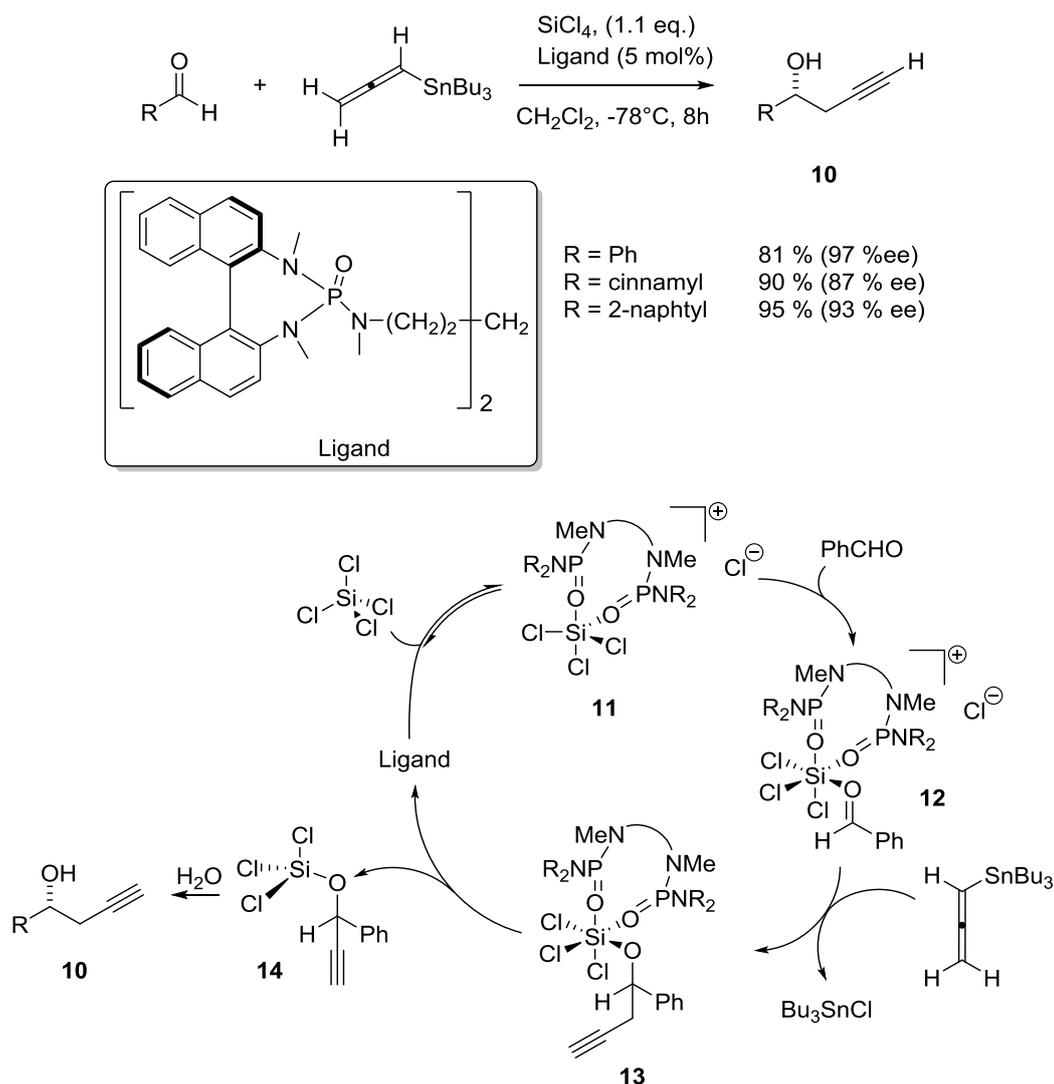


Schéma 6 : Réaction de propargylation énantiocontrôlée

Finalement, concernant la famille des acides de Lewis silylés acycliques, on peut remarquer que la quasi-totalité des exemples présents dans la littérature se limite à l'utilisation de dérivés silylés substitués par des halogènes (fluor et chlore). L'effet de ces atomes sur l'augmentation de l'acidité de Lewis est manifeste. Cependant, d'un point de vue pratique la manipulation de telles espèces peut être délicate du fait de la forte tendance des halogénosilanes à l'hydrolyse. De plus, la protection stérique offerte par ses substituants est trop faible pour permettre la formation de paires de Lewis frustrées.

C'est pourquoi notre équipe a envisagé la synthèse de nouveaux silanes neutres substitués par des groupements aromatiques trifluorométhylés (ArF). Ici, l'objectif était de vérifier si ces groupements ArF pouvaient avoir un effet suffisant sur l'amélioration de l'acidité de Lewis du silicium. Ainsi, nous avons synthétisé plusieurs séries de silanes en faisant varier la nature du groupe ArF (2,5-bistrifluorométhylphényle ou 3,5-bistrifluorométhylphényle) ainsi que le nombre de groupes ArF par silanes (Schéma 7).¹¹

¹¹ Liautard, V., résultats non publiés.

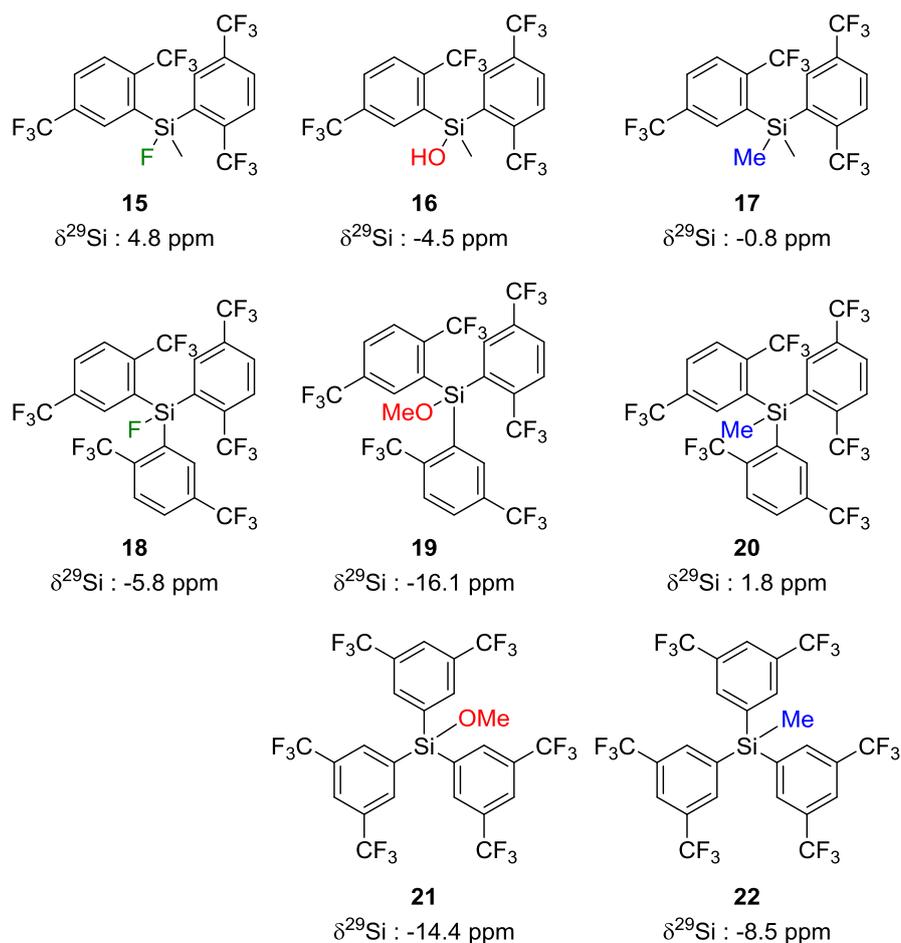


Schéma 7 : Silanes activés par des groupes aromatiques trifluorométhylés

Après avoir synthétisé ces composés, leur potentiel en tant qu'acide de Lewis a été étudié avec une réaction modèle. La réaction choisie est celle du réarrangement du citronellal déjà utilisée par Denmark (Schéma 8).¹²

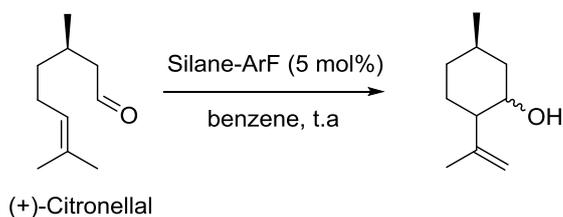


Schéma 8 : Réaction modèle de réarrangement du Citronellal

Cependant tous les essais réalisés avec ces silanes n'ont donné aucun résultat avec cette réaction, ils ne sont donc pas suffisamment acides pour permettre une coordination de l'aldéhyde (base de Lewis faible) sur le silicium. Les motifs ArF ne sont donc certainement pas suffisamment électroattracteurs à eux seuls pour permettre au silicium d'accéder à la pentavalence.

¹² Denmark, S. E.; Jacobs, R. T.; Dai-Ho, G.; Wilson, S. *Organometallics* **1990**, *9*, 3015-3019.

2.3 Organosilanes à contrainte de cycle

Observé pour la première fois sur le silicium par Martin,¹³ le concept de relâchement de contrainte de cycle est devenu par la suite une méthode essentielle pour augmenter l'acidité de Lewis de substrats capables d'aller vers des structures hypervalentes (Schéma 9).

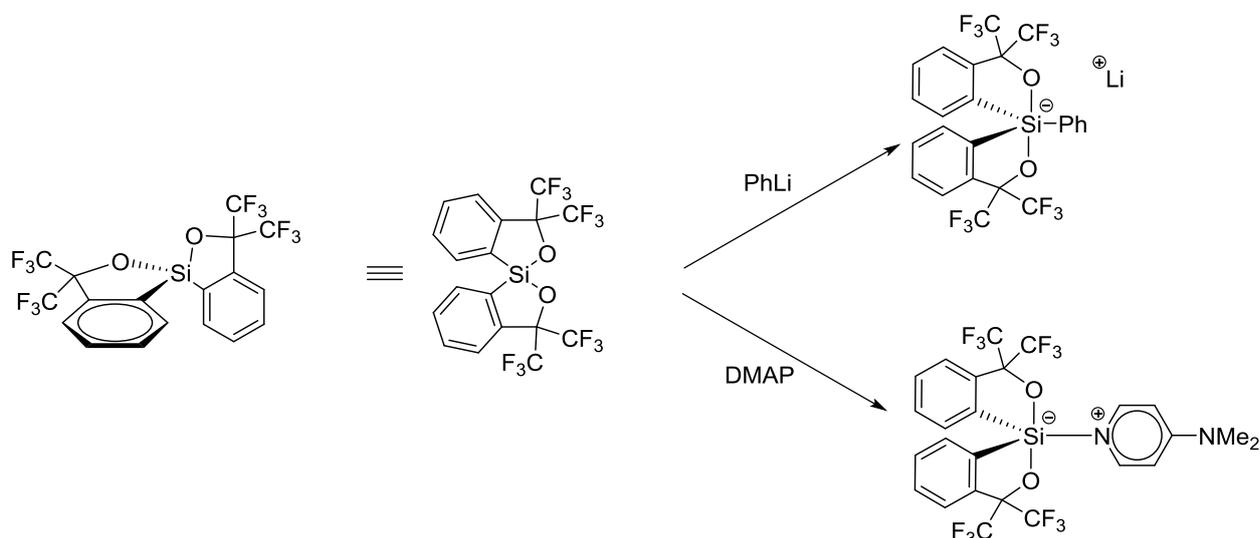


Schéma 9 : Silane de Martin

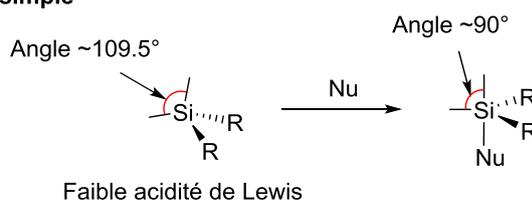
Afin de comprendre le mécanisme en jeu, il convient de comparer deux systèmes équivalents. Dans le premier cas, si l'on considère un silane tétrastitué simple, les angles entre les différents substituants sont de l'ordre de 109.5° comme attendu pour un système tétraédrique. En passant à la pentavalence, l'angle entre les substituants apicaux et équatoriaux sera de l'ordre de 90° .

Ensuite, si l'on considère un silane tétravalent ou l'atome de silicium est engagé dans un cycle de petite taille (4 à 5 chaînons), l'angle sera alors contraint de se rapprocher des 90° , formant un tétraèdre déformé. Le fait d'accepter un autre substituant va permettre au silicium d'atteindre la pentavalence dans laquelle la contrainte sera relâchée (Schéma 10).

¹³ a) Martin, J. C.; Perozzi, E. F.; Michalak, R. S.; Figuly, G. D.; Stevenson, W. H.; Dess, D.; Ross, M. R. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1049-1053.

b) Martin, J. C.; Stevenson, W. H.; Wilson, S.; Farnham, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6340-6352.

a) Silane tétravalent simple



b) Silacycle tétravalent

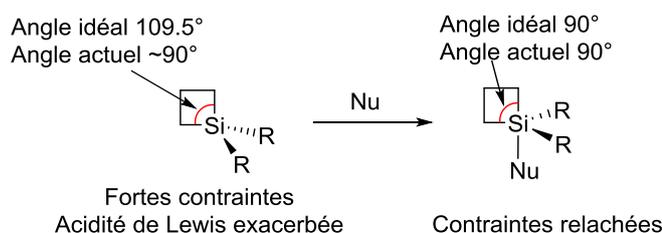


Schéma 10 : Concept de d'acidité de Lewis par relâchement de contrainte cyclique

Ainsi, cette méthode permet d'augmenter l'acidité de Lewis d'un composé juste en modifiant la structure des substituants qui l'entoure et peut donc être complémentaire des méthodes vues précédemment.

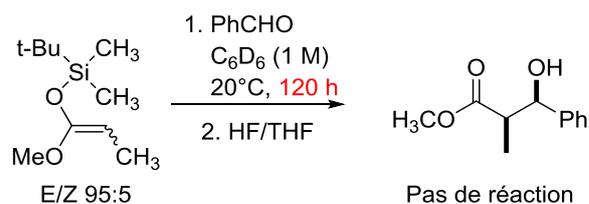
Une première application de ce concept en catalyse a été réalisée par Myers et Denmark en 1992. Les réactions d'éthers d'énols silylés acycliques et cycliques avec différents aldéhydes montrent une importante différence de réactivité. Dans le premier cas, utilisant un éther d'énol simple aucune réaction n'est observée après 120 h (Schéma 11-a), en remplaçant alors le silane acyclique par un silacyclobutane la réaction devient complète en 2.2 h dans les mêmes conditions (Schéma 11-b).¹⁴ Cet exemple illustre bien l'efficacité de la méthode de relâchement de contrainte cyclique pour augmenter l'acidité de Lewis sans devoir jouer sur la densité électronique du silicium.

¹⁴ a) Myers, A. G.; Kephart, S. E.; Chen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7923-7924.

b) Denmark, S. E.; Griedel, B. D.; Coe, D. M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 988-990.

c) Denmark, S. E.; Griedel, B. D.; Coe, D. M.; Schnute, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7026-7043.

a) Ether d'énol silylé acyclique



b) Ether d'énol silylé cyclique

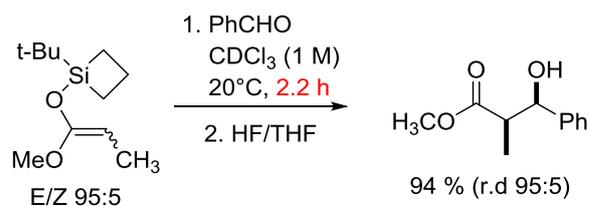


Schéma 11 : Aldolisation activée par des composés silacycliques

Un exemple plus récent a été reporté par Schreiner en 2011 avec l'utilisation de complexes silicium/thiourée dans des réactions de réarrangement d'époxydes. Dans ce cas le silicium est rendu acide de Lewis par la conjonction des différents effets décrits ci-dessus (utilisation de groupements électroattracteurs et utilisation du relâchement de la contrainte cyclique).

On remarque aussi l'impact de la modification des groupements électroattracteurs, la réaction ne procédant qu'en présence de substituants aromatiques trifluorométhylés (Schéma 12).¹⁵

¹⁵ Schreiner, P. R.; Hrdina, R.; Müller, C. E.; Wende, R. C.; Lippert, K. M.; Benassi, M.; Spengler, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7624-7627.

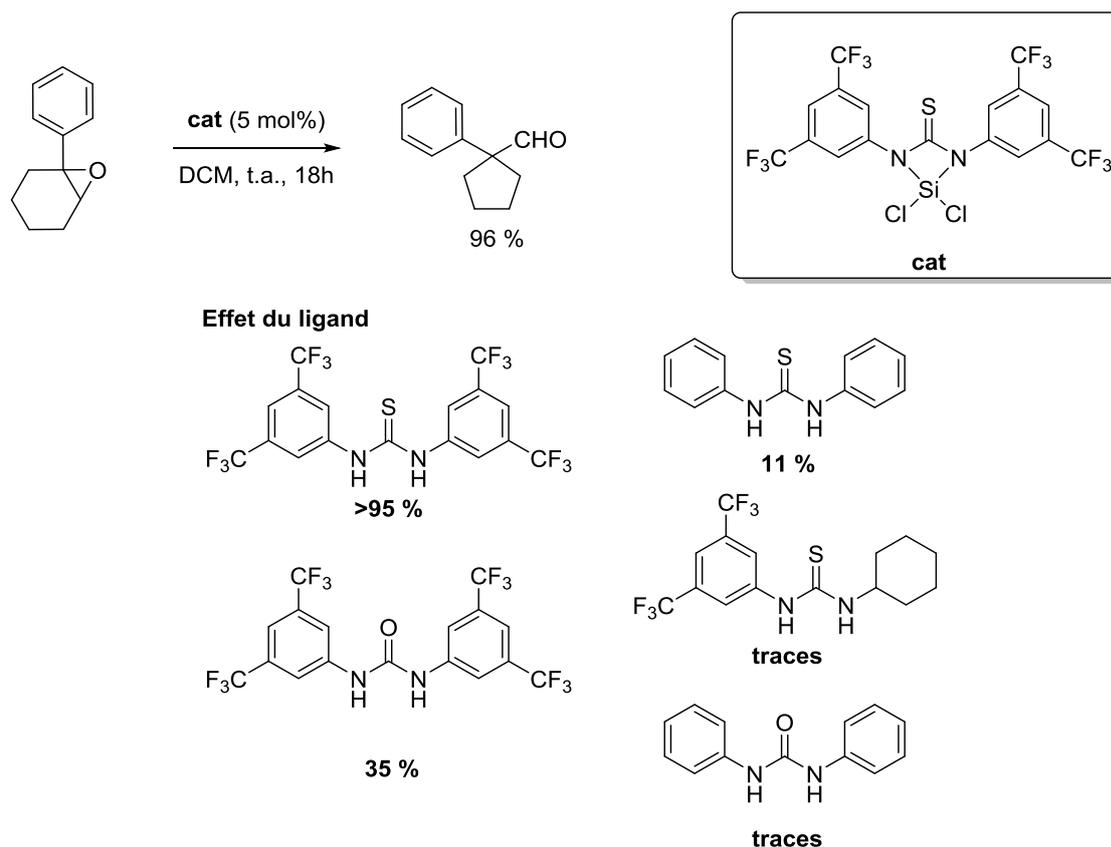


Schéma 12 : Réarrangement d'époxyde avec le complexe silicium/thiourée

Enfin très récemment, le groupe de Tilley a montré l'utilisation d'un silane **23** dérivé du perfluorocatéchol capable de catalyser des réactions d'hydrosilylation d'aldéhydes.

Dans un premier temps, l'acidité de Lewis du système **23** a été évaluée par la mise en présence de différents composés carbonylés. Il apparaît alors qu'il n'est pas suffisamment acide pour pouvoir coordonner un aldéhyde tel que le crotonaldéhyde. En revanche l'addition d'un composé plus nucléophile tel que N,N-diisopropylbenzamide conduit à la formation de l'adduit **24**, montrant que le siloxane **23** possède une acidité de Lewis exploitable.

Des essais de catalyse d'hydrosilylation du *p*-nitrobenzaldéhyde ont été réalisés avec succès avec le silane **23** conduisant à l'éther silylé correspondant (Schéma 13).¹⁶

La même réaction réalisée avec des silanes légèrement différents montre parfaitement :

- la nécessité d'avoir sur le centre silylé des groupements électroattracteurs car le bis-catécholsilane **25** structurellement identique ne fonctionne pas,
- l'importance de l'effet de relâchement de contrainte cyclique induit par le motif catéchol, car en utilisant le tetrakis(pentafluorophényl)silane **26**, qui est similaire à **23** du point de vue de la densité électronique sur le silicium, la réaction d'hydrosilylation ne fonctionne pas.

¹⁶ Tilley, T. D.; Liberman-Martin, A. L.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5328-5331.

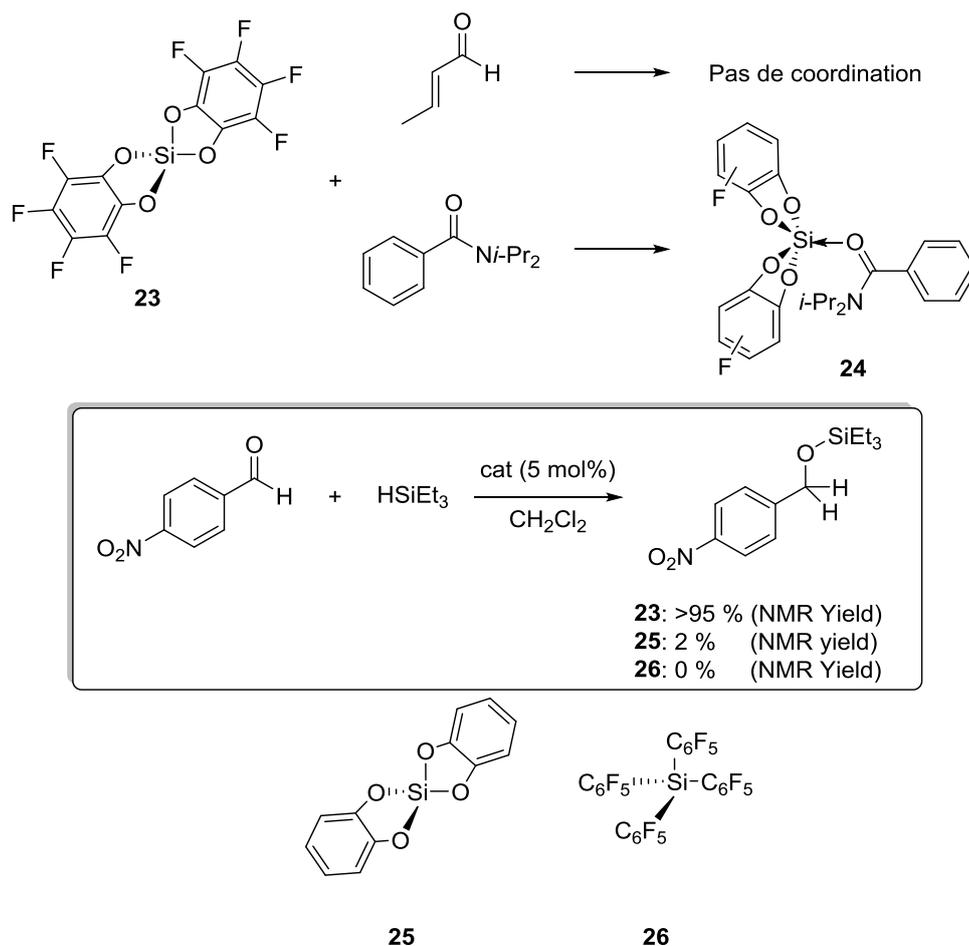


Schéma 13 : Hydrosilylation d'aldéhyde par le bis-perfluorocatécholesilane

A la vue des résultats précédents, notre équipe a développé un nouveau silane **27**. Les deux substituants aromatiques trifluorométhylés ont été choisis pour leur caractère électroattracteur ainsi que le fort encombrement stérique qu'ils induisent, le motif pinacol quant à lui permet d'induire une contrainte cyclique tout en étant relativement encombrant. En effet, l'objectif visé ici est d'obtenir un silane suffisamment déficient en électrons pour pouvoir permettre au silicium d'accéder à la pentavalence tout en étant suffisamment gros pour induire des paires de Lewis frustrées en présence de nucléophiles (Schéma 14).¹⁷

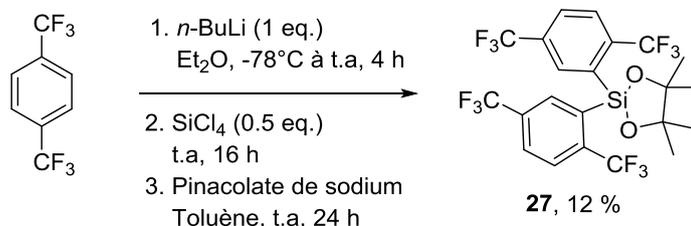


Schéma 14 : Synthèse du silane **27**

¹⁷ Liautard, V., résultats non publiés.

Dans un premier temps, afin d'évaluer l'acidité de Lewis de ce silane, des essais d'activation d'aldéhydes ont été tentés en réalisant des solutions équimolaires du silane **27** et d'un aldéhyde. Cependant dans aucun des cas la formation de l'adduit **28** n'est observée, les aldéhydes n'étant pas assez nucléophiles pour se coordonner (Schéma 15-a).

Nous avons aussi testé son activité sur la réaction modèle de réarrangement du citronellal, mais dans ce cas aussi peu importe les conditions utilisées (solvant plus ou moins coordonnant et/ ou température) aucune réaction n'est observée (Schéma 15-b).

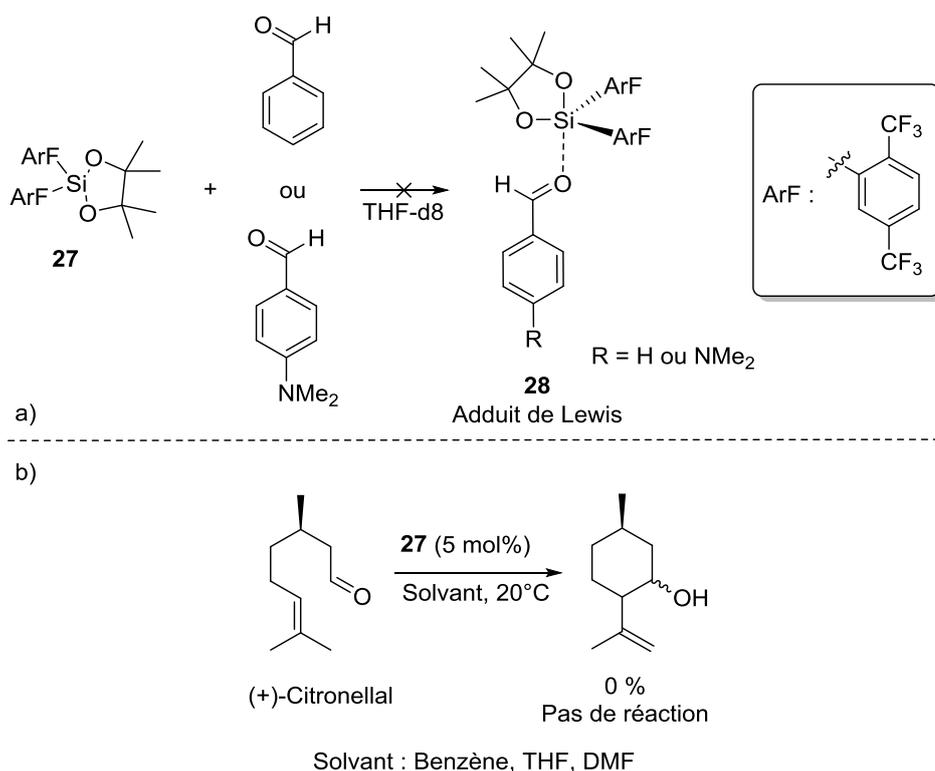


Schéma 15 : Essais d'activation d'aldéhydes par le silane **27**

Comme énoncé plus tôt l'objectif visé avec la conception de ce système était d'avoir un encombrement suffisant autour du centre silylé pour permettre la formation de paires de Lewis frustrées (PLF) avec des nucléophiles forts. Ce phénomène de PLF est en effet un très bon moyen pour accéder à des systèmes bi-fonctionnels (acide/base de Lewis) très réactifs.

Le silane **27** a donc été mis en présence de plusieurs carbènes N-hétérocycliques (NHC). Dans tous les cas nous observons la formation d'une PLF car les signaux des deux produits ne sont pas modifiés. Afin de vérifier que cette paire est bien formée et qu'elle possède une réactivité, un équivalent de benzaldéhyde (vérifié plus haut comme inerte vis-à-vis du silane **27**) est alors ajouté au mélange **27**/NHC.

Dans le cas du NHC-Mes, la formation du zwitterion **29** est alors observée par RMN (essais de recristallisations infructueux), correspondant à l'insertion de l'aldéhyde dans la paire silane/NHC. Avec le NHC-*i*-Pr, après ajout de l'aldéhyde une multitude de signaux sont observés correspondant à une dégradation de l'intermédiaire (Schéma 16).

La différence de réactivité observée avec le benzaldéhyde montre bien que lorsque le silane **27** est engagé dans une PLF son acidité de Lewis est largement exacerbée. Des études complémentaires quant à l'utilisation de ce composé en catalyse sont actuellement en cours d'étude dans notre laboratoire.

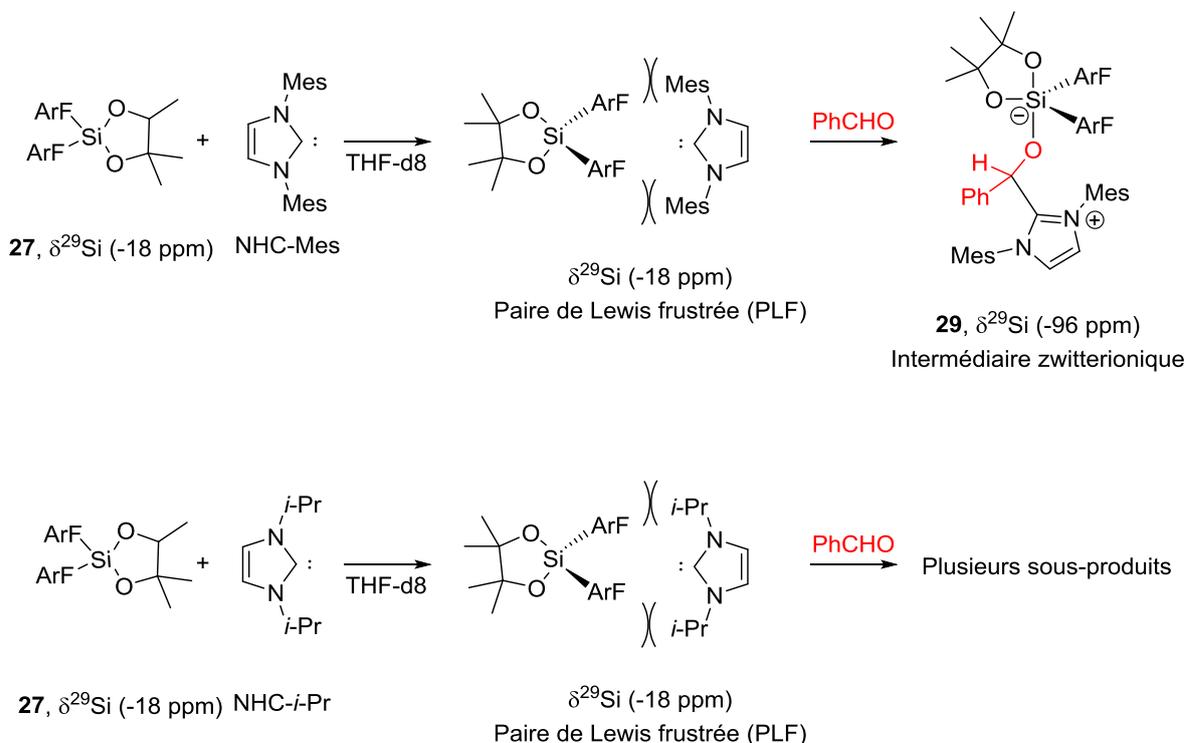


Schéma 16 : PLF de **27** avec des NHC et activation d'aldéhyde

Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, l'utilisation de composés silylés tétravalents en tant qu'acide de Lewis peut fonctionner. Cependant, la plupart de ces composés ne possède qu'une activité mesurée vis à vis de composés organiques peu activés et trouvent une utilisation bien moins versatile que les dérivés du groupe 13 (Bore, aluminium) et les métaux de transitions.

Cette faible réactivité des silanes tétravalents peut être expliquée par des considérations thermodynamiques lors du passage de la tétra- à la pentavalence. En effet Fleischer¹⁸ a pu montrer qu'au cours de cette transformation, le coût énergétique pour déformer le système afin de lui faire adopter une structure pentavalente est bien souvent supérieur au gain d'énergie de la coordination de la base de Lewis. Ainsi, les systèmes à contrainte cyclique, qui sont déjà déformés sous leur forme tétravalente, sont plus aptes à accepter un nucléophile.

2.4 Vers les ions silyliums

Dans la famille des acides de Lewis silylés, les composés les plus représentés aujourd'hui sont les dérivés des triflates de silyle (trifluorométhylsulfonates de silyles, $\text{R}_3\text{Si-OTf}$). Découverts en

¹⁸ Fleischer, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 393-404.

1970 par dérivation de l'acide triflique (TfOH).¹⁹ Ces composés présentent une forte polarisation de la liaison silicium-triflate du fait de la grande stabilité de l'anion triflate. Cependant, la nature de la liaison est covalente plutôt que ionique (Schéma 17).

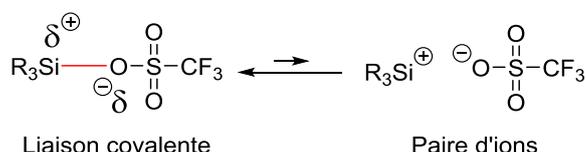


Schéma 17 : Famille des triflates de silyle

Ces composés ont tout d'abord été utilisés en tant qu'agents de silylations.²⁰ Ce n'est qu'au début des années 80 que Noyori a montré pour la première fois le potentiel du triflate de triméthylsilyle (TMSOTf) en tant qu'acide de Lewis dans une réaction de conversion d'époxyde en alcool allylique. Au cours de cette réaction, le silicium très oxophile vient coordonner l'époxyde pour former un oxonium intermédiaire **30** qui va être ouvert par l'anion triflate pour former l'espèce **31** (confirmé par RMN). L'ajout d'une base dans le milieu va permettre l'élimination du triflate pour former l'alcool allylique correspondant (Schéma 18).²¹

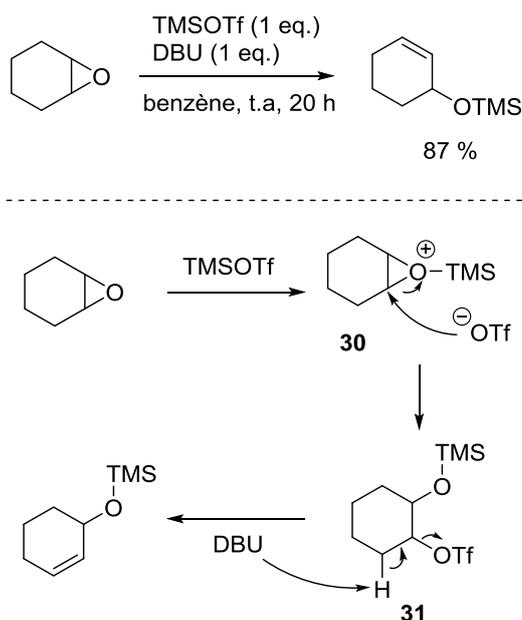


Schéma 18 : Conversion d'époxyde en alcool allylique par le TMSOTf

La même année Noyori et al. reporte une réaction utilisant le TMSOTf en quantité catalytique pour la réduction d'acétals en éthers. Le mécanisme procède de la même façon en exploitant la très bonne oxophilie du silicium. Une fois l'oxonium **32** formé, le triméthylsilane peut transférer

¹⁹ Schmeißer, M.; Sartori, P.; Lippsmeier, B. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 868-879.

²⁰ Vorbrüggen, H.; Krolikiewicz, K. *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 417.

²¹ Noyori, R.; Murata, S.; Suzuki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2738-2739.

un hydrure pour donner l'éther correspondant et reformer du TMSOTf qui conclut le cycle catalytique (Schéma 19).²²

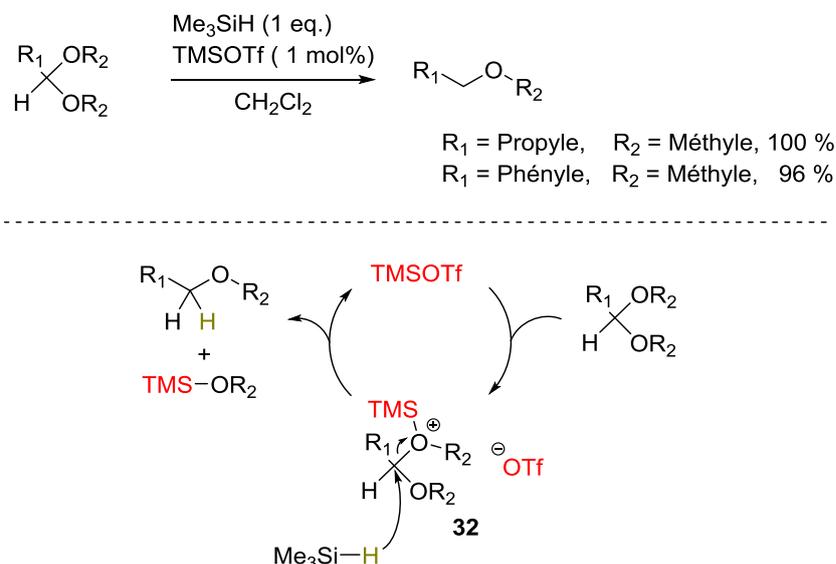


Schéma 19 : Réduction d'acétals en éthers catalysée par le TMSOTf

Considérant l'équilibre des triflates de silyles représenté Schéma 17 comme déplacé vers la formation d'une paire d'ions, on peut alors supposer que plus l'anion sera stabilisé, plus la liaison avec le groupement silylé sera faible et plus l'électrophilie (et par extension l'acidité de Lewis) du silicium sera forte.

Partant de cette idée, Ghosez a synthétisé dès 1997 une nouvelle famille de composé silylés en remplaçant le triflate par un bis(triflimide) (bis(trifluorométhane)sulfonimide, NTf₂). Pour évaluer l'acidité de Lewis de ces composés, une première approche a consisté en la comparaison de leur déplacement chimique en RMN du silicium ²⁹Si avec celui de composés similaires. En effet, la RMN du silicium traduit l'environnement électronique autour de ce dernier, donc plus le centre silylé est électrodéficient (déblindé), plus le déplacement chimique sera haut. Dans ce cas, on observe que le TMSNTf₂ possède un déplacement chimique plus élevé que le TMSOTf (respectivement 55.9 et 43.5 ppm) ce qui devrait conduire à une acidité de Lewis plus élevée (Schéma 20).²³

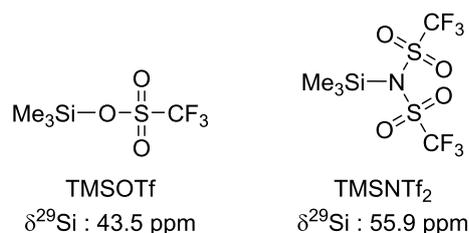


Schéma 20 : Déplacements chimiques en RMN ²⁹Si du TMSOTf et TMSNTf₂

²² Noyori, R.; Tsunoda, T.; Suzuki, M. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 4679-4680.

²³ Ghosez, L.; Mathieu, B. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5497-5500.

Par la suite, des essais de réactivités ont été réalisés avec des réactions de cycloadditions entre l'acrylate de méthyle et différents diènes. On constate alors la nette supériorité du TMSNTf₂ par rapport au TMSOTf en termes de réactivité (Table 3).

diène + CH2=CHCO2Me $\xrightarrow[\text{Toluène}]{\text{Cat. (10 mol\%)}}$ R1C1C(R2)C(C(=O)OC)C1

Entrée	Diène	Conditions	Cat.	Rendement	endo/exo
1		0°C, 20 min	TMSOTf TMSNTf ₂	<5 % 83 %	13.3:1 24:1
2		0°C, 60 min	TMSOTf TMSNTf ₂	0 % 92 %	- 49:1
3		20°C, 60 min	TMSOTf TMSNTf ₂	0 % 76 %	- 24:1
4		20°C, 60 min	TMSOTf TMSNTf ₂	0 % 91 %	- >99:1

Table 3 : Réactions de cycloaddition catalysées par le TMSNTf₂

Finalement, dans ces composés, bien que le silicium soit très appauvri électroniquement, il est toujours sous la forme d'une espèce neutre substituée par quatre substituants de manière covalente. Ainsi en réussissant à ioniser complètement cette liaison silicium-anion nous pourrions alors obtenir un silicium cationique permettant d'accéder à des acidités de Lewis encore plus grandes.

3. Les silylium en catalyse

3.1 Définition d'un ion silylium

En accord avec la nomenclature IUPAC,²⁴ un *cation silylé* correspond à n'importe quelle espèce comportant un silicium avec une charge positive, peu importe l'état de coordination. Plus précisément, les ions tricoordinés [R₃Si⁺] sont appelés *ions silyliums* et les espèces pentavalentes du type [R₅Si⁺] des *ions silaniums*.

²⁴ Powell, W. H., *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1357.

Formellement, un ion silylium $[\text{R}_3\text{Si}^+]$ est un composé silylé trivalent dont l'atome de silicium central possède une charge positive. Il adopte (en théorie) alors une géométrie trigonale plane avec des angles R-Si-R proches de 120°C et une orbitale vacante de type p perpendiculaire au plan R_3Si (Figure 6).

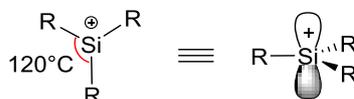


Figure 6 : *Structure des ions silyliums*

Les silyliums qui sont des espèces à 6 électrons sont isolobales et isostructurales des boranes $[\text{R}_3\text{B}]$ et des carbocations $[\text{R}_3\text{C}^+]$. Cependant, alors que la formation et la structure des carbocations a été prouvée dès le début du $\text{XX}^{\text{ème}}$ siècle, le premier silylium n'a été formellement reporté qu'en 1997²⁵ et une preuve structurale n'a été obtenue par diffraction des rayons X (DRX) qu'en 2002 par le groupe de Lambert.²⁶

La raison de ces découvertes tardives n'est pas due au peu d'intérêt des chimistes vis-à-vis des silyliums mais à leur incroyable réactivité qui les rends beaucoup moins stables que leurs analogues carbonés et donc plus difficile à étudier.

3.2 Origine de la réactivité – Comparaison avec le carbone

Si l'on ne regarde que d'un point de vue thermodynamique la stabilité des ions silyliums vis-à-vis de celle des carbocations, celle-ci est bien en faveur des silyliums. En effet, du fait de sa plus grande taille (Si : 110 pm, C : 70 pm) et de sa moindre électronégativité (Si : 1.9, C : 2.55), le silicium devrait pouvoir s'accommoder plus facilement d'une charge cationique que le carbone. En revanche, la plus faible électronégativité du silicium comparé au carbone va induire, pour les organosilanes substitués par des groupements carbonés, une délocalisation électronique vers ces derniers qui va induire une augmentation de la charge positive sur le silicium. Cette charge peut difficilement être dispersée par π -conjugaison ou hyperconjugaison à cause de mauvais recouvrements orbitaux avec ces substituants carbonés. De plus, l'atome de silicium étant plus gros et les liaisons C-Si plus longues, la protection stérique du centre silylé est plus difficile, ce qui rend les silyliums plus accessibles par n'importe quel nucléophile. Ces défauts de stabilisation sont à l'origine de la très grande électrophilie des ions silyliums et de leur instabilité cinétique plus que thermodynamique.

3.3 Synthèse des silyliums

Différentes méthodes permettent de générer des ions silyliums, en cassant notamment des liaisons faibles en énergie ou encore en déplaçant un bon groupement partant. Le choix de la

²⁵ Lambert, J. B.; Zhao, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 400-401.

²⁶ Lambert, J. B.; Kim, K.-C.; Reed, C. A.; Elliott, D. W.; Mueller, L. J.; Tham, F.; Lin, L. *Science* **2002**, *297*, 825-827.

méthode est très important mais d'autres paramètres (choix de l'anion et du solvant notamment) sont aussi à prendre en compte pour permettre une synthèse viable des silyliums

3.3.1 Clivage de liaison Silicium-Hétéroatome

Les carbocations sont de manière générale obtenus par une coupure hétérolytique de liaisons carbone-halogène ou carbone-groupe partant (acétate, sulfonate). Cependant, dans le cas du silicium, la forte stabilité de ces mêmes liaisons et la très grande réactivité de l'ion généré rend cette méthode limitée par des facteurs thermodynamiques.

Par exemple, le déplacement d'une liaison silicium-brome par le perchlorate d'argent fournit bien le perchlorate de silyle correspondant (formation d'une Si-O forte) avec précipitation de bromure d'argent (Schéma 21-a). En revanche le simple fait de remplacer l'anion perchlorate par un anion carborane bien moins nucléophile ne conduit à aucune réaction, ceci étant dû au fait que liaison Si-carborane est alors moins forte que la liaison Si-Br (Schéma 21-b).²⁷

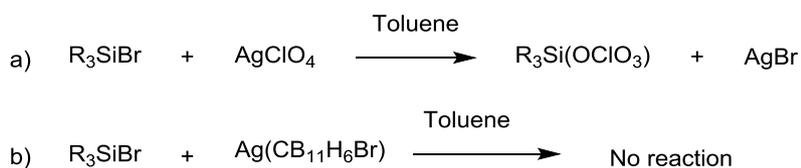


Schéma 21 : Synthèse d'ions silyliums par métathèse d'ions

Un des seuls exemples d'ions silylium synthétisé par cette méthode a été reporté par Komatsu. En partant du composé **33**, l'abstraction du chlore est réalisée par un complexe triéthylsilylium/benzène **35** (voir chapitre 3.4) pour conduire au silaimidazolium **34** et à du triéthylchlorosilane (Schéma 22).²⁸

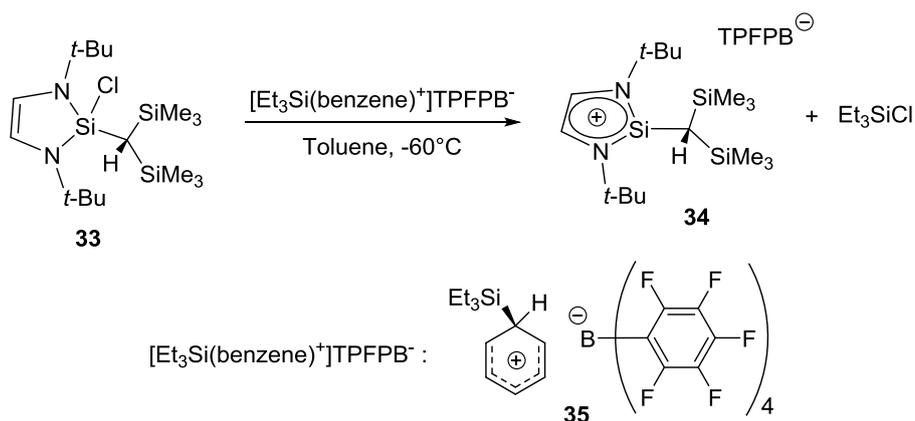


Schéma 22 : Synthèse d'ion silylium par abstraction d'ion chlorure

On remarque ainsi que la force de la liaison silicium-halogène constitue une limite importante rendant cette méthode peu propice à l'obtention de silyliums libres très réactifs.

²⁷ Reed, C. A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325-332.

²⁸ Komatsu, K.; Ishida, S.; Nishinaga, T.; West, R. *Chem. Commun.* **2005**, 778-780.

3.3.2 Clivage de liaison Silicium-Hydrogène

Le clivage hétérolytique de la liaison plus faible silicium-hydrogène est aussi envisageable. D'une manière analogue à la réaction de transfert d'hydrure de Bartlett-Condon-Schneider, les silanes peuvent réagir avec un fort acide de Lewis pour fournir l'ion silylium et l'acide de Lewis hydrogéné.²⁹

L'acide de Lewis couramment utilisé est le cation triphenylcarbénium (cation trityle) qui existe sous forme de sels avec de nombreux anions peu coordinants (voir plus loin). Bien que l'espèce formée au cours de cette réaction soit beaucoup plus réactive que le produit de départ, cette réaction est guidée par un bilan thermodynamique favorable. En effet, l'énergie de dissociation de la liaison silicium-hydrogène est plus faible que celle de la carbone-hydrogène d'environ 10 kcal/mole (Schéma 23).

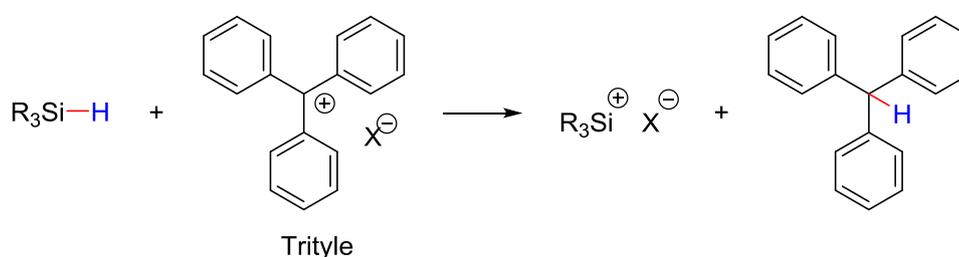


Schéma 23 : Synthèse d'ion silylium par la méthode de Bartlett-Condon-Schneider

Cette méthode est aujourd'hui la plus utilisée pour la synthèse d'ions silylium en phase condensée. En effet, elle peut être utilisée avec un nombre important de solvants et procède habituellement avec des cinétiques élevées.

3.3.3 Clivage de liaison Silicium-Carbone

La coupure hétérolytique de la liaison silicium-carbone n'a été que peu utilisée dans littérature car elle est bien souvent moins efficace que l'abstraction de l'hydrure de la liaison silicium-hydrogène. Pourtant historiquement, c'est la méthode qui a été utilisée pour obtenir le premier silylium libre (trimésitylsilylium **37**) par Lambert en 2002. Dans ce cas, du fait de l'extrême encombrement présent autour du silane **36**, le cation trityle s'avérait incapable d'approcher le silane afin de réaliser l'abstraction d'hydrure (Schéma 24). Comme il n'était pas aisé de modifier la nature de l'électrophile utilisé (cation trityle), il a été envisagé d'éloigner le site de la réaction d'abstraction du cœur silylé afin de réduire les interactions stériques.

²⁹ Bartlett, P. D.; Condon, F. E.; Schneider, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531-1539.

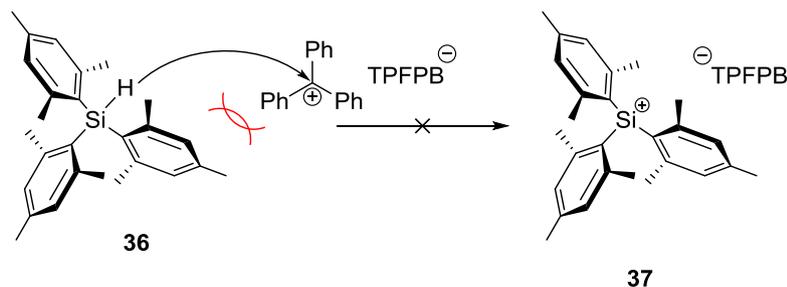


Schéma 24 : Premiers essais de synthèse du silylium 37

Des travaux réalisés assez tôt par Mayr³⁰ ont permis de mettre en évidence la réactivité des allylsilanes vis-à-vis d'acides forts et notamment du cation trityle. En effet il a été montré que la réaction de l'allyltriméthylsilane avec le tétrachloroborate de trityle conduisait à l'obtention d'allyltriphénylméthane et de triméthylchlorosilane via l'abstraction du groupe allyle (Schéma 25).

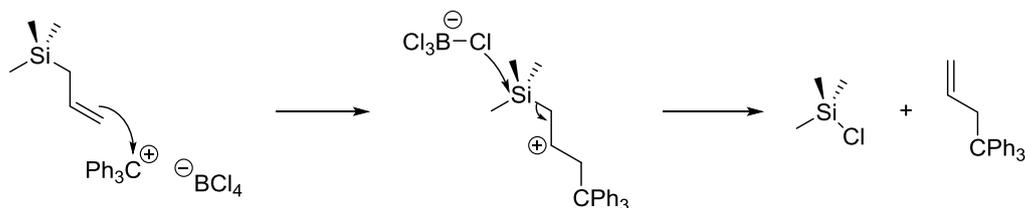


Schéma 25 : Abstraction d'un groupement allyle par le cation trityle

Inspiré par ces travaux, Lambert transposa cette réaction d'abstraction à la synthèse d'ions silyliums. L'allyltrimésitylsilane **38** est alors préparé et mis en réaction avec le trityle TFPFB (TFPFB : tétrakis pentafluorophénylborate) mais la réaction est très lente et ne fournit que peu de conversion (Schéma 26-a). Puisque le trityle TFPFB ne semble pas assez réactif, le cation est substitué par le complexe $[\text{Et}_3\text{Si}(\text{benzène})]^+$ **35**, la réaction fonctionnant alors mieux mais donnant lieu à beaucoup de dégradation (Schéma 26-b). Enfin un cation de réactivité intermédiaire a été testé en utilisant le cation β -silylé **39** issu de l'addition du triéthylsilylium sur le diphényléthylène. Finalement dans ce cas, la réaction procède quantitativement conduisant à l'ion trimésitylsilylium **37** (Schéma 26-c).

³⁰ Shade, C.; Mayr, H. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1988**, 9, 477-482.

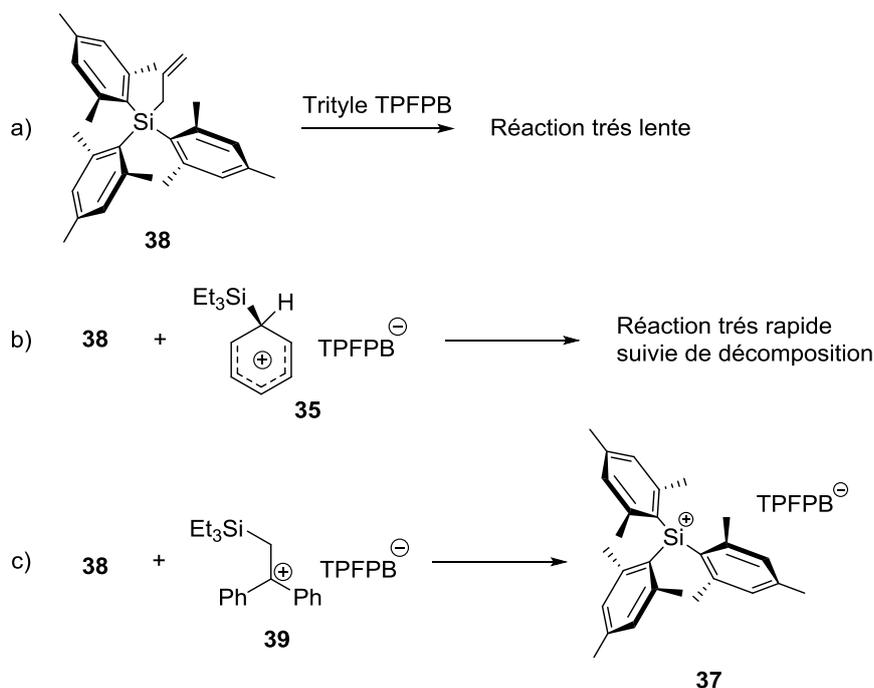


Schéma 26 : Synthèse de l'ion trimésitylsilylium 37

D'autres méthodes plus marginales ont aussi été reportées pour la synthèse des ions silyliums telles que la coupure de liaison silicium-silicium³¹ ou l'addition de silylène sur un électrophile.³² Cependant ces réactions ne sont pas généralisables et c'est surtout l'abstraction d'hydrure ou d'allyle qui sont utilisées et qui seront décrites dans la suite de ce manuscrit.

3.4 Importance du choix du solvant

Dès le début des travaux sur les ions silyliums, l'impact du solvant sur la stabilité et la réactivité de ces derniers a été identifié comme prépondérant. Dans le but de favoriser la formation de tels cations, des solvants polaires ont d'abord été envisagés. Cependant, il apparaît évident que des espèces telles que l'eau et les alcools sont à proscrire. En 1993, Boudjouk³³ et Sakurai³⁴ démontrent qu'en présence d'acétonitrile, le silylium formé est immédiatement piégé par le solvant pour former un silylnitrilium **40** qui perd ainsi toute réactivité. Le même phénomène est aussi observé avec les éthers pour conduire à l'oxonium correspondant (Schéma 27).³⁵

³¹ Sekiguchi, A.; Ichinohe, M.; Igarashi, M.; Sanuki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9978-9979.

³² Muller, T.; Schafer, A.; Schafer, A. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9296-9303.

³³ Bahr, S. R.; Boudjouk, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4514-4519.

³⁴ Kira, M.; Hino, T.; Sakurai, H. *Chem. Lett.* **1993**, 153-156.

³⁵ Olah, G. A.; Rasul, G.; Prakash, G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9615-9617.

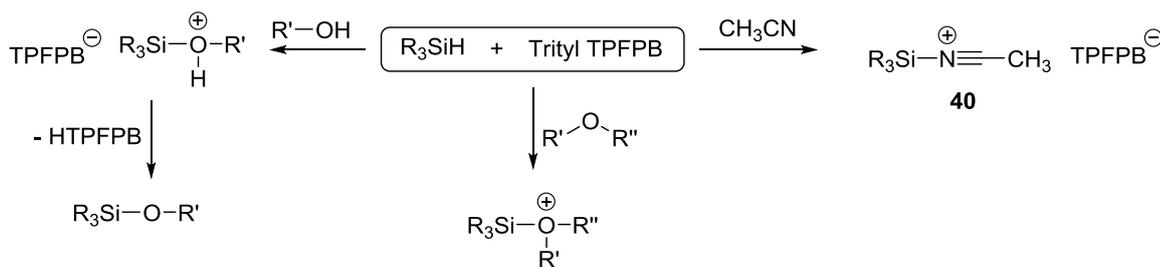


Schéma 27 : Piégeage de l'ion silylium avec un solvant polaire

Pour ce qui est des solvants apolaires aliphatiques, les ions silyliums ne sont pas solubles ce qui empêche leur utilisation. En revanche, les composés aromatiques polarisables tels que le benzène et le toluène ont été assez rapidement reportés comme étant de bons solvants pour la synthèse de cations en solution. Ils peuvent en effet stabiliser les silyliums pour former un cation arénium silylé intermédiaire dans lequel la liaison aromatique-silicium (Schéma 28-b) se situe entre la π -coordination (Schéma 28-a) et la liaison σ (Schéma 28-c).³⁶

Il est intéressant de noter que dans ces solvants, le sel de silylium conduit toujours à la formation de deux phases. La phase dense inférieure est en fait un clathrate (complexe d'inclusion) de l'ion silylium dans le solvant aromatique dont le comportement est très proche des liquides ioniques. La phase supérieure contient l'excès de solvant dans lequel sont solubilisés des produits neutres (triphénylméthane, produit de départ, sous-produits neutres). Ce phénomène s'avère finalement un moyen efficace de séparer les sous-produits de la réaction en séparant la phase supérieure pour ne conserver que la phase silylium.

Des solvants aromatiques un peu plus polaires tels que le fluorobenzène, le chlorobenzène et le 1,2-dichlorobenzène sont aussi de très bon solvants. Ils peuvent stabiliser le centre cationique par coordination à l'hétéroatome et sont inertes vis-à-vis des réactions de piégeage (Schéma 28-d). De plus avec ces derniers, la réaction produit le silylium dans une seule phase homogène ce qui peut s'avérer important d'un point de vue de la réactivité.

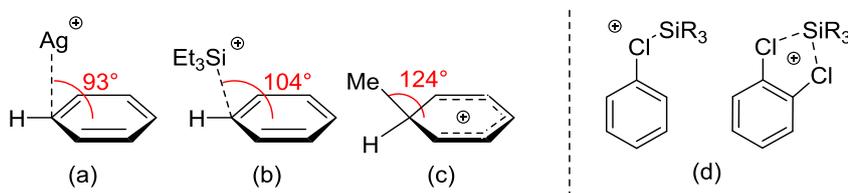


Schéma 28 : Exemples de stabilisation des silyliums par les solvants aromatiques

Finalement, le dichlorométhane est aussi un très bon solvant pour les silyliums. Il produit une solution homogène et permet des réactions à basse température. Mais son utilisation est limitée à des silyliums relativement stables car il a tendance à agir comme agent de chloration chlorure et conduire à de la dégradation ou au chlorosilane comme montré récemment par Oestreich (Schéma 29).

³⁶ Lambert, J. B.; Kuhlmann, B., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 931-932.

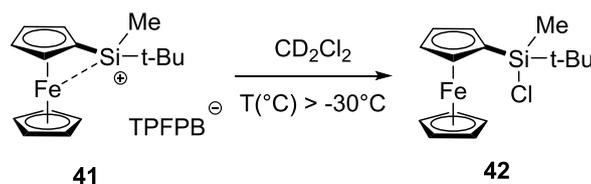


Schéma 29 : Instabilité thermique des silyliums dans le dichlorométhane

3.5 Importance du choix de l'anion

En plus de l'étude de l'effet du solvant sur la stabilisation des ions silyliums, il est rapidement apparu nécessaire de développer de nouveaux anions peu coordinants. Dans les premiers temps, le perchlorate (ClO_4^-) ou le triflate (TfO^-) ont été utilisés mais la charge négative localisée sur un oxygène conduit alors à la formation d'une liaison covalente avec le silicium (Schéma 30-a). D'autres composés tels que les dérivés de l'antimoine (SbF_6^- et SbCl_6^-) ou le tétrafluoroborate (BF_4^-), conduisent quant à eux à une dégradation très rapide de l'ion silylium par abstraction d'un halogène pour former un halogénure silylé très stable (Schéma 30-b).³⁷ Afin d'éviter cette réactivité de la liaison bore-fluor, un autre anion borate le tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate (TTFPB) a été développé en remplaçant les fluorures par des aromatiques appauvris en électrons. Néanmoins il a aussi été observé dans certains cas l'abstraction d'un fluor par le silylium pour former le fluorosilane correspondant (Schéma 30-c).³⁸

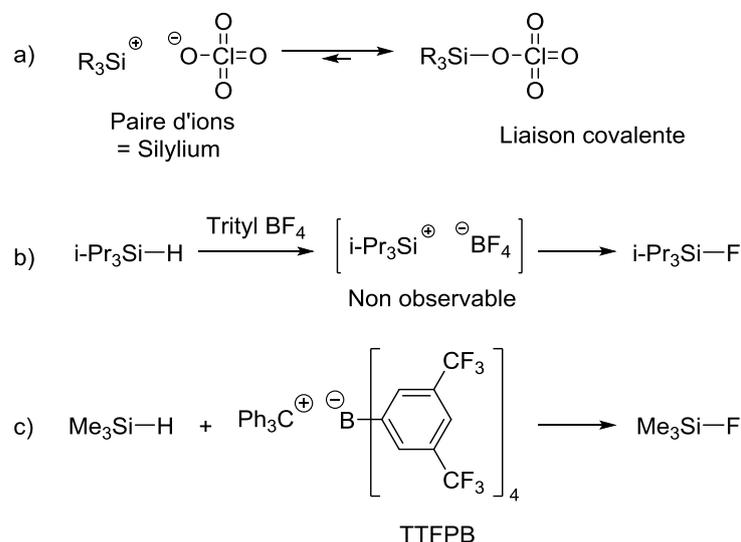


Schéma 30 : Comportement des ions silyliums vis-à-vis de différents anions

En tenant compte de ces observations, Chien a décrit en 1991 un nouvel anion borate, le tétrakis(pentafluorophényl)borate (TPFPB), l'équivalent perfluoré du tétraphénylborate.³⁹ D'un côté, l'effet inductif attracteur des fluorures permet de diffuser la charge négative sur l'ensemble de

³⁷ Lambert, J. B.; Schulz, W. J.; McConnell, J. A.; Schilf, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2201-2210.

³⁸ Kira, M.; Hino, T.; Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697-6700.

³⁹ Chien, J. C. W.; Tsai, W. M.; Rausch, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570-8571.

la structure est ainsi réduite la nucléophilie de l'atome central de bore. De l'autre, l'effet mésomère donneur du fluor ($C=F^+$) permet de réduire drastiquement sa nucléophilie et donc les possibilités d'abstraction par les silyliums. De plus, la substitution par des groupements électroattracteurs permet de réduire la possibilité de la coupure bore-aromatique en diminuant la charge négative sur le carbone en *ipso* de l'atome de bore. L'utilisation de cet anion en 1993 par Lambert pour la synthèse des silyliums s'est avérée extrêmement efficace et de nombreux silyliums ont ainsi pu être isolés (Schéma 31).⁴⁰

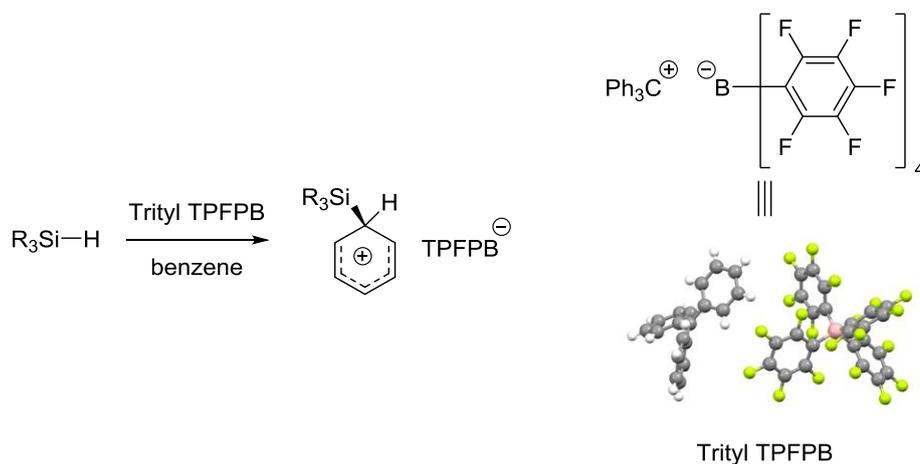


Schéma 31 : Synthèse des ions silyliums avec le trityle TFPFB

L'anion TFPFB est aujourd'hui le plus couramment utilisé pour la chimie des silyliums et son utilisation a par la suite été étendue à de nombreux autres domaines en tant qu'anion peu nucléophile et chimiquement inerte. Les limites de l'inertie chimique de cet anion ont toutefois été reportées au début des années 2000. En effet, l'anion TFPFB stabilise efficacement les cations aromatiques protonés superacides tels que le pentaméthylbenzénium **46** et le mésitylénium **47**, mais se décompose en présence des cations xylénium **45**, toluénium **44** et benzénium **43** par rupture de la liaison bore-aromatique (Schéma 32).⁴¹ Aussi, le silylium complexé au toluène $[Et_3Si(\text{toluène})].TFPFB$ se décompose en quelques jours aussi bien en solution qu'à l'état solide.

⁴⁰ Lambert, J. B.; Zhang, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 383-384.

⁴¹ a) Reed, C. A.; Fackler, N. L. P.; Kim, K.-C.; Stasko, D.; Evans, D. R.; Boyd, P. D. W.; Rickard, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6314-6315.

b) Reed, C. A.; Kim, K.-C.; Stoyanov, E. S.; Stasko, D.; Tham, F. S.; Mueller, L. J.; Boyd, P. D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796-1804.

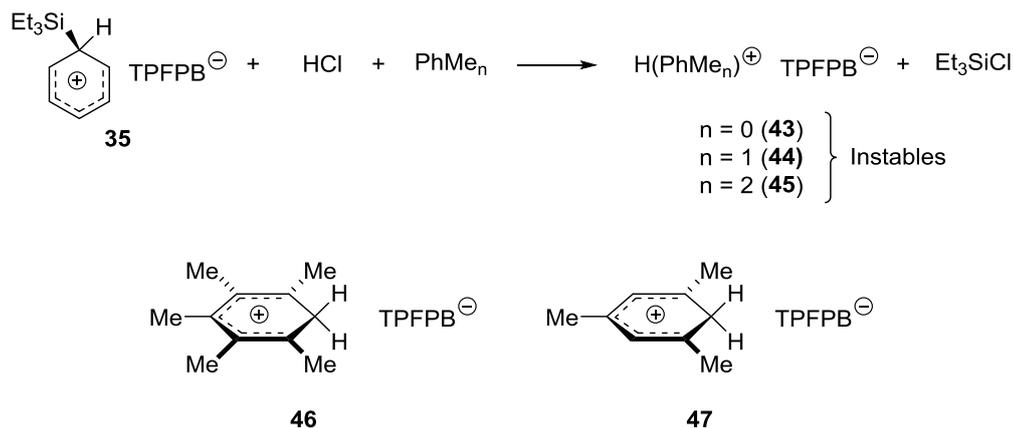


Schéma 32 : Stabilité des cations de type benzénium avec l'anion TPFPB

Finalement, la dernière famille d'anions peu nucléophiles est celle des carboranes. Cette famille de composés se présente sous la forme de polyèdres d'atomes de bore incluant des atomes de carbones (1 à 2) à certains sommets (Schéma 33).⁴²

D'un point de vue électronique, ces composés se caractérisent par la formation de liaisons σ électrodéficientes délocalisées entre les différents sommets. A l'inverse des liaisons "classiques" à 2 centres et 2 électrons (2c-2e), on observe ici la formation de liaisons à 3 centres et 2 électrons (3c-2e), obligeant les atomes à tendre vers l'hypervalence et adopter ainsi des structures géométriquement très bien définies.

Aussi, les liaisons σ étant très fortes, en chimie, l'écart HOMO-LUMO devient très grand et une énorme énergie est requise pour rompre ces structures.⁴³

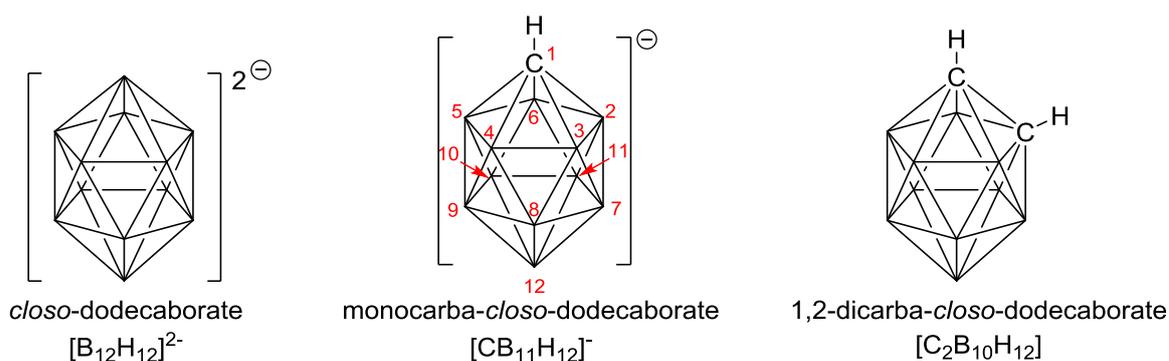


Schéma 33 : Différents types de carboranes

Un autre point appréciable avec ces carboranes est la relative facilité de fonctionnalisation de ces sommets. Du fait de la polarisation de la structure, il est possible de substituer sélectivement la cage par la position 12 puis les positions 7 à 11 et enfin 2 à 3. La liaison C-H peut être déprotonée pour ensuite réagir sur différents électrophiles (halogénure d'alkyle⁴⁴, chlorosilane⁴⁵,

⁴² Par souci de clarté, lorsqu'il n'y pas d'atome représenté sur un sommet, celui-ci correspond à un groupe B-H. Les substituants autres que -H (Cl, Br,...) sont toujours représentés.

⁴³ Michl, J.; Körbe, S.; Schreiber, P. J. *Chem. rev.* **2006**, *106*, 5208-5249.

⁴⁴ Reed, C. A.; Jelinek, T.; Baldwin, P.; Scheidt, W. R. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1982-1990.

halogénure de métal⁴⁶). Les liaisons B-H quant à elles réagissent par des réactions de substitutions électrophiles, notamment avec des dihalogènes pour conduire aux complexes de type $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6]^-$ (Schéma 34).

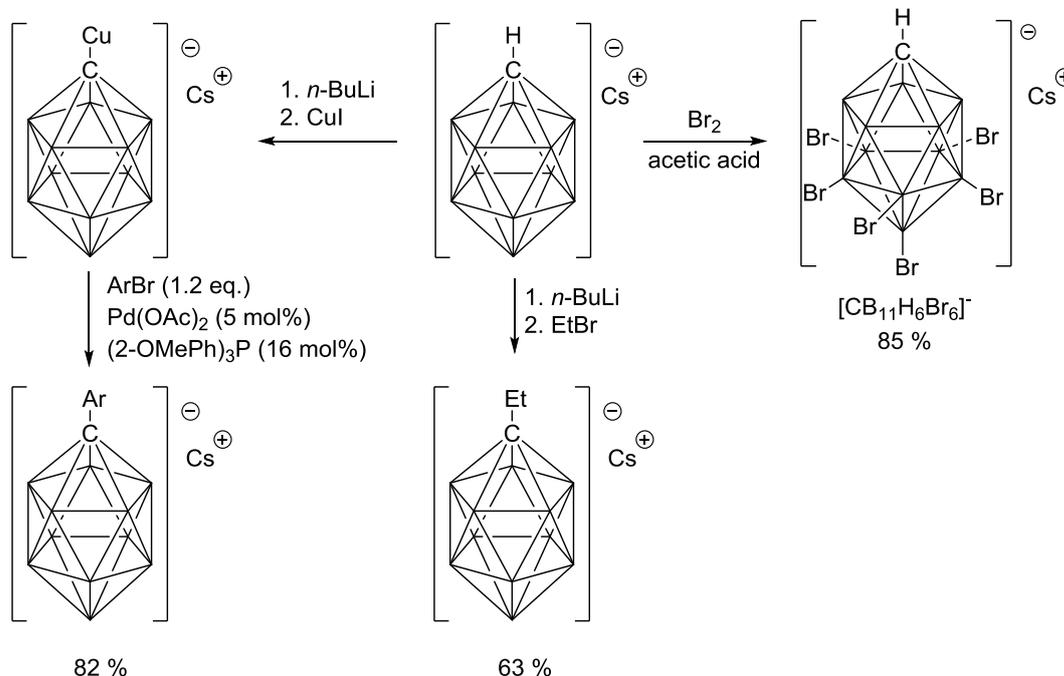


Schéma 34 : Exemples de fonctionnalisation du carborane $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$

D'une manière générale, le carborane doit être au minimum hexa-halogéné (positions 7 à 12) pour le rendre suffisamment inerte vis-à-vis de cations très électrophiles tels que les silyliums. L'inertie de l'anion augmente avec le nombre de substituants halogénés, ce qui est très certainement dû au fait que ces derniers écrantent la charge négative centrale. Selon la nature de l'halogène utilisé, la basicité de l'anion décroît dans l'ordre $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$, ce que l'on peut attribuer à une polarisabilité décroissante de l'halogène. Enfin, un dernier point important à noter avec ces carboranes est leur très bonne aptitude à la cristallisation, comparé à celle de l'anion TFPB qui a tendance à former des liquides ioniques au lieu de cristalliser.

Ainsi, grâce à ces anions, Reed a pu obtenir des structures de plusieurs ions trialkylsilyliums par diffractions de rayons X (Figure 7). On observe alors que l'interaction avec l'anion est extrêmement faible. Les longueurs des liaisons Si-Br sont de l'ordre de 2.44 à 2.48 Å (très loin d'une liaison covalente) et les liaisons B-Br du carborane entre le brome coordonné et les autres ne sont que de 2 à 5 % plus grandes.

⁴⁵ Ozerov, O. V.; Ramirez-Contreras, R.; Bhuvanesh, N.; Zhou, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10313-10315.

⁴⁶ Uchiyama, M.; Takita, R.; Kanazawa, J.; Jankowiak, A.; Fujii, S.; Kagechika, H.; Hashizume, D.; Shudo, K.; Kaszynski, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8017-8021.

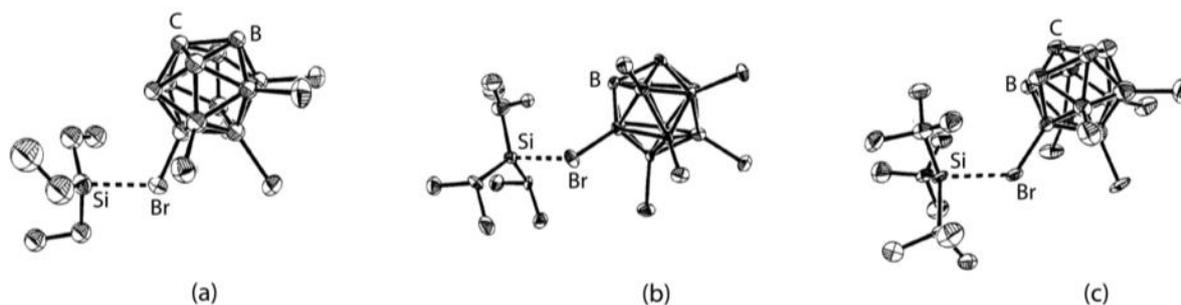


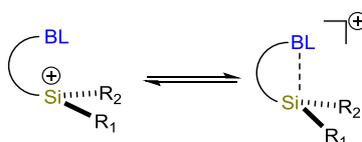
Figure 7 : DRX de a) $[Et_3Si]^+.[CB_{11}H_6Br_6]$; b) $[i-Pr_3Si]^+.[CB_{11}H_6Br_6]$ et c) $[t-Bu_3Si]^+.[CB_{11}H_6Br_6]$ avec le carborane $CB_{11}H_6Br_6$

3.6 Stabilisation des ions silyliums

Comme nous l'avons vu ci-dessus, les ions silyliums développent une acidité de Lewis si forte qu'ils sont capables de coordonner même les plus faibles nucléophiles. Les seuls exemples d'ions silyliums réellement libres ont été reportés par Müller avec des triarylsilyliums suffisamment encombrés pour empêcher l'approche d'un quelconque nucléophile.

Ainsi, apporter beaucoup d'encombrement autour du centre silylé permet de stabiliser ce dernier mais peut aussi inhiber sa réactivité en catalyse en empêchant l'approche des réactifs. Afin de pouvoir être utilisés en catalyse, il convient donc de concevoir des systèmes permettant de stabiliser l'ion silylium tout en conservant sa bonne réactivité.

Une stratégie a été adoptée consistant en l'incorporation sur le squelette silylé d'une base de Lewis capable d'interagir avec le centre silylé. La stabilisation intramoléculaire entropiquement plus favorable permet de diminuer les interactions intermoléculaires. De plus, cette méthode offre la possibilité de varier la nature de la base ainsi que la géométrie du squelette pour réguler la force de l'interaction avec le centre cationique (Figure 8).



BL (Base de Lewis) : π -donneur (arènes, alcènes)
 σ -donneur (éthers, silanes, amines,...)

Figure 8 : Stabilisation intramoléculaire des silyliums

En suivant ce concept, plusieurs équipes ont réalisés la synthèse de nouveaux ions silyliums. Développé par Müller, le composé **48** par exemple est l'équivalent silylé d'un cation norbornyle. Dans ce cas, l'insaturation peut se coordonner par π -donation sur le centre silylé pour diffuser la charge cationique sur plusieurs atomes. Le déplacement chimique observé alors est très proche de ceux observés pour les silyliums stabilisés par un solvant aromatique.⁴⁷ Un autre exemple développé quelques années plus tard par Müller est le composé **49** obtenu par abstraction d'un

⁴⁷ Müller, T.; Bauch, C.; Ostermeier, M.; Bolte, M.; Auner, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2158-2168.

hydrure sur un bis-silane. Le déplacement chimique observé est relativement bas (54 ppm) mais pour autant, ce composé a pu être utilisé avec succès dans des réactions d'activation de liaisons carbone-fluor (Figure 9).⁴⁸

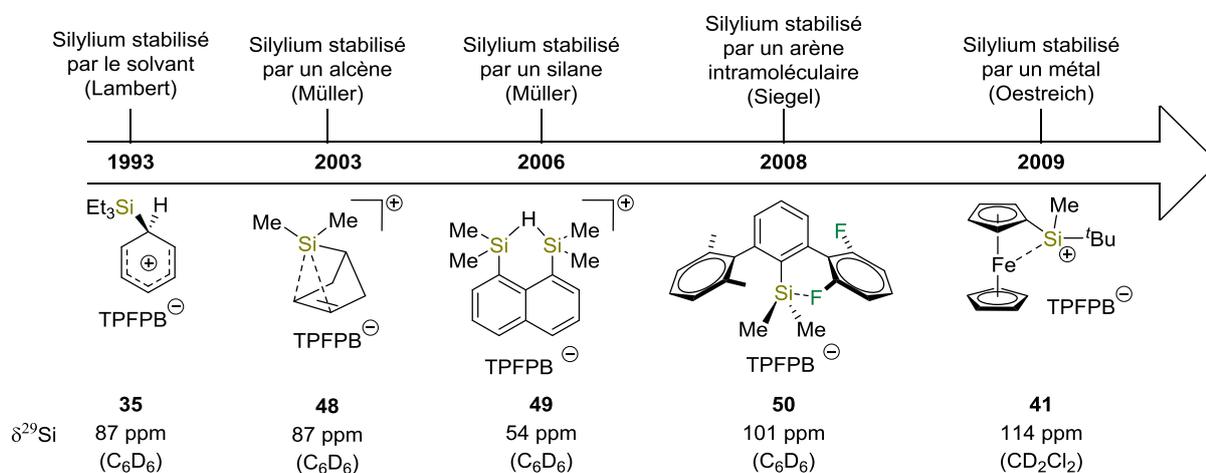


Figure 9 : Exemples significatifs de silyliums stabilisés intramoléculairement

En 2008, Siegel reporte l'étude de silyliums substitués par un squelette terphényle qui offre une bonne protection stérique autour du silylium et permet une coordination intramoléculaire des substituants aromatiques adjacents. En modifiant la substitution de l'aromatique (hydrogène, alkyle ou halogène) il parvient à rationaliser le type de coordination préférentielle du silylium et en moduler l'électrophilie.

Il apparaît ainsi que les aromatiques di- et trisubstitués (**50** et **52**) sont de moins bons nucléophiles que le 2,6-difluorophényle induisant une σ -coordination de l'halogène, alors que le duryle (2,3,5,6-tétraméthylphényle) (**51**) et le pentaméthylphényle (**53**) sont plus nucléophiles et se coordinent par π -coordination.

De plus en termes de déplacement chimique, il apparaît que la σ -coordination à une paire non liante du fluor permet d'accéder à une gamme de déplacement chimique bien plus élevée que la π -coordination à un noyau aromatique (Figure 10).⁴⁹

⁴⁸ Müller, T.; Panisch, R.; Bolte, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676-9682.

⁴⁹ a) Siegel, J. S.; Baldrige, K. K.; Duttwyler, S.; Do, Q.-Q.; Linden, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1719-1722.

b) Siegel, J. S.; Baldrige, K. K.; Romanato, P.; Duttwyler, S.; Linden, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11844-11846.

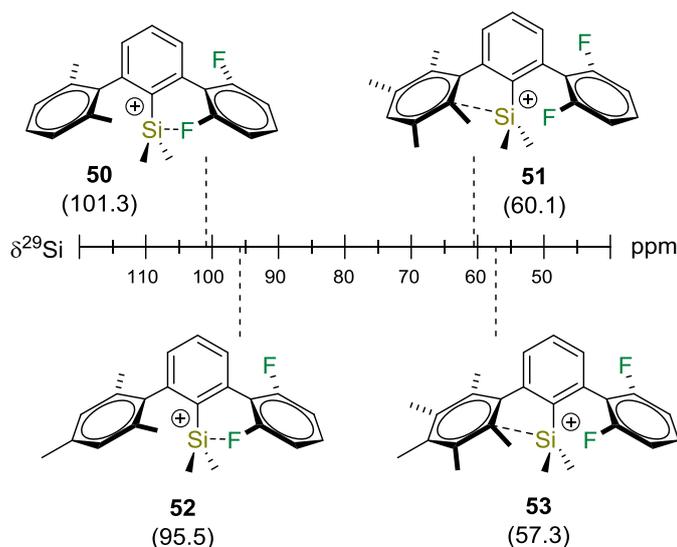


Figure 10 : Evolution du mode de coordination et de l'électrophilie en fonction de la substitution du système terphényle

Enfin, un dernier exemple a été reporté par Oestreich en 2009 dans lequel il réalise la synthèse de silyliums supportés par un squelette de type ferrocène, dans lequel l'ion silylium est stabilisé par coordination à l'atome de fer. Il observe alors des déplacements chimiques assez élevés (jusqu'à 121 ppm), en conservant un faible encombrement stérique se traduisant par une très bonne acidité de Lewis et une activité importante en catalyse (Table 4).

	R_1	R_2	$\delta^{29}\text{Si}$ RMN (ppm)
	<i>t</i> -Bu	Me	114.4
	<i>i</i> -Pr	Me	113.4
	Me	Me	110.7
	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	120.9
	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	114.7
	Ph	<i>t</i> -Bu	98.6
	Ph	Me	93.8
	Ph	Ph	81.0

Table 4 : Ions silyliums stabilisés par un ferrocène

3.7 Application des ions silyliums en catalyse

Après avoir démontré que les ions silyliums pouvaient être isolés, les chimistes se sont tournés vers l'utilisation de ces derniers en chimie de synthèse. La possibilité de réguler et stabiliser leur grande électrophilie permet en effet l'exploration d'une toute nouvelle réactivité. En particulier, l'affinité du silicium envers les atomes électronégatifs (halogènes, oxygène, azote) peut être exploitée pour diriger le silylium vers certaines cibles.

3.7.1 Réaction d'hydrosilylation d'alcènes

L'addition d'un ion silylium sur une liaison C-C insaturée peut être utilisée pour générer un cation β -silylé. Le carbocation ainsi créé peut alors abstraire un hydrure d'un silane (comme vu chapitre 3.3.2) pour fournir le produit d'hydrosilylation correspondant.⁵⁰ Dans le cas où les énergies de liaisons du silane et du composé insaturé sont favorables, il est possible de réaliser cette réaction avec des quantités catalytiques de silylium. Deux exemples de cette réaction ont été reportés, d'abord avec l'hydrosilylation du 1,1-diphényléthylène par le triéthylsilylium,⁵¹ puis en version intramoléculaire pour la formation de silanorbornanes (Schéma 35).⁵²

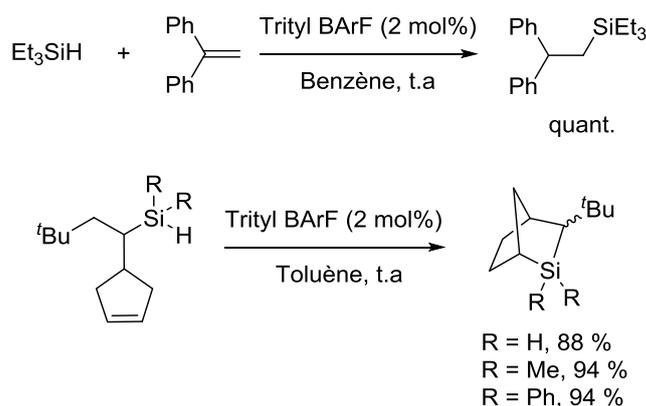


Schéma 35 : Réactions d'hydrosilylation d'alcènes

D'un point de vue mécanistique, la première étape consiste en l'attaque du silylium stabilisé par le solvant (benzène ou toluène) sur la double liaison C-C pour former un cation β -silylé plus stable que le silylium de départ. Par la suite, le cation peut abstraire un hydrure du silane pour fournir le produit d'hydrosilylation correspondant et régénérer le silylium afin de poursuivre le cycle catalytique (Schéma 36).

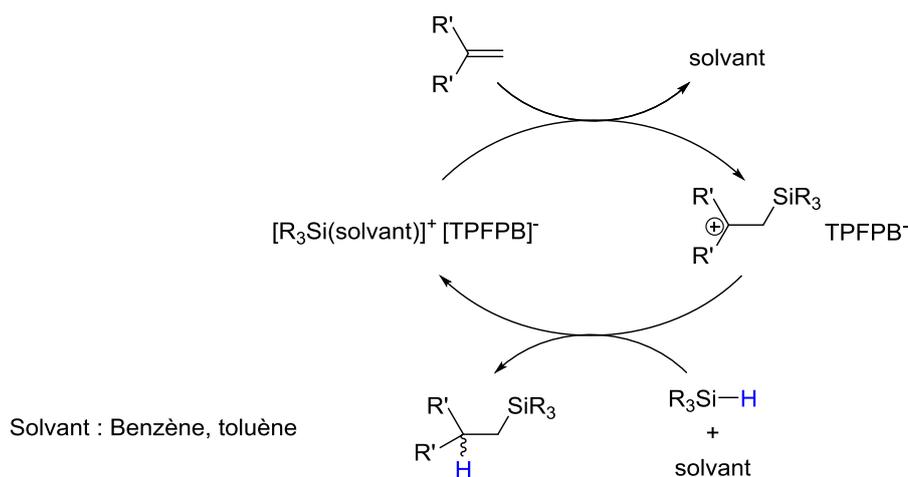


Schéma 36 : Mécanisme de la réaction d'hydrosilylation d'alcènes

⁵⁰ Lambert, J. B.; Zhao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7867-7868.

⁵¹ Lambert, J. B.; Zhao, Y.; Wu, H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2729-2736.

⁵² Müller, T.; Steinberger, H.-U.; Bauch, C.; Auner, N. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1223-1227.

3.7.2 Réactions d'hydrosilylation de liaisons C-O

En 2000, Piers montre la possibilité d'utiliser les silyliums en tant que catalyseurs pour des réactions de désoxygénation de cétones. L'étape-clé dans cette réaction est l'activation de la cétone par le silylium pour former le silyloxy-carbocation **54**. Ce dernier peut ensuite être réduit par un hydrosilane qui va générer l'oxonium **55**. Un second équivalent d'hydruire va ensuite déplacer le disiloxane pour libérer le produit réduit et régénérer le silylium (Schéma 37).⁵³

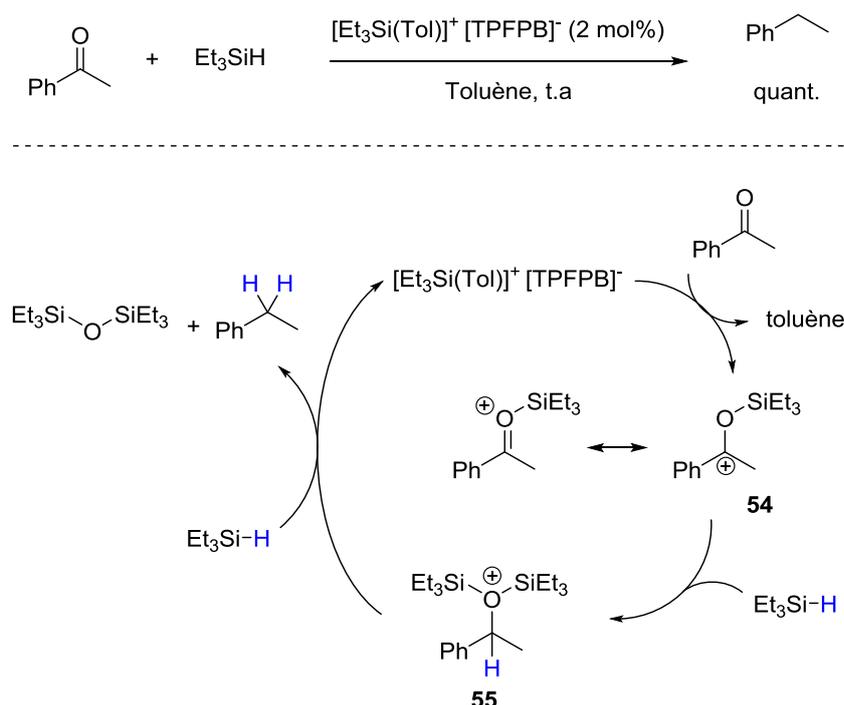


Schéma 37 : Désoxygénation de cétones par les silyliums

Quelques années plus tard, cette réaction d'hydrosilylation de cétone a été revue par Oestreich qui a montré la possibilité de s'arrêter à la formation de l'éther silylé. Pour ce faire, il utilise le silylium **41** plus encombré et qui peut se stabiliser intramoléculairement. Ainsi, après réduction du silyloxonium **58** par le silane **56**, le silylium **41** régénéré est peu enclin à venir se coordonner à l'éther silylé **57** et va donc poursuivre la chaîne catalytique (Schéma 38).⁵⁴

⁵³ Piers, W. E.; Parks, D. J.; Blackwell, J. M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090-3098.

⁵⁴ Oestreich, M.; Müther, K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 334-336.

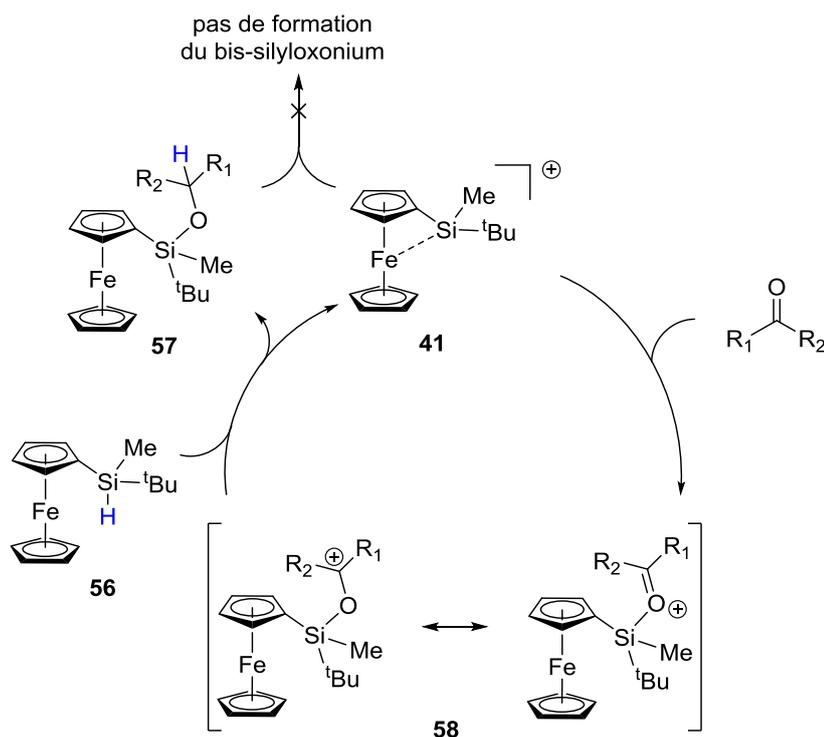
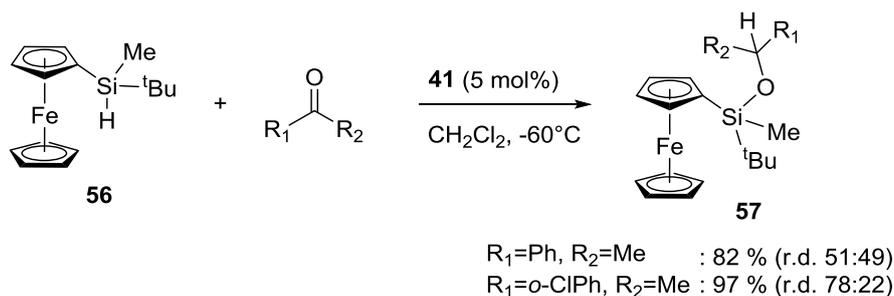
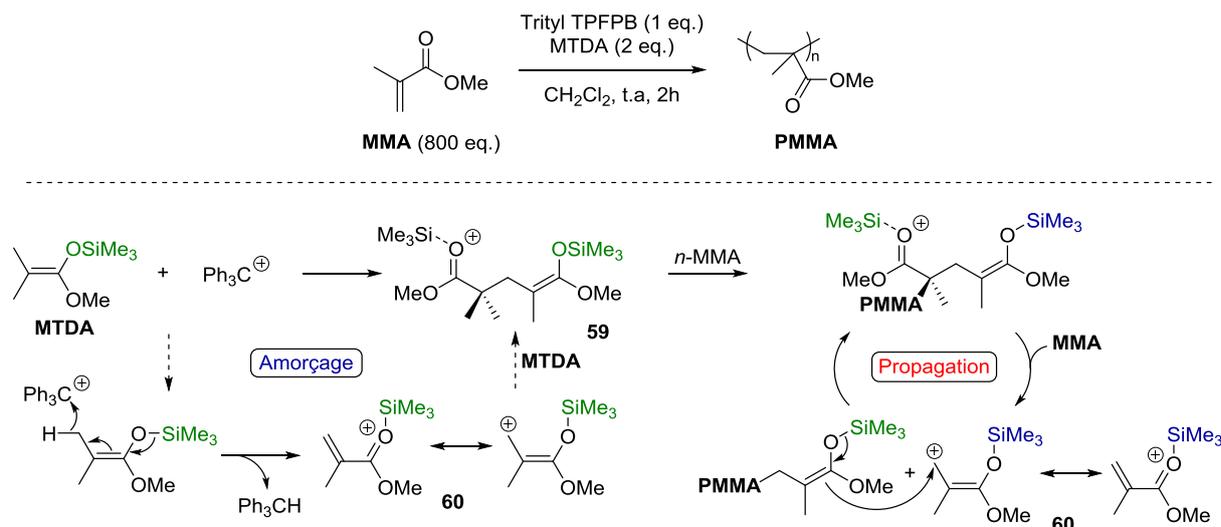


Schéma 38 : Réduction de cétones par le silylium **41**

Enfin en 2010, Chen a développé une nouvelle méthode de polymérisation contrôlée/vivante des acrylates catalysée par des ions silyliums. En effet, le traitement de l'acétal de cétène silylé **MTDA** par le cation trityle produit après abstraction d'un hydrogène vinylique le composé **60**. Ce dernier équivaut à une molécule de méthacrylate de méthyle (**MMA**) activée par un ion silylium. L'addition d'une seconde molécule de **MTDA** sur le cation **60** conduit au composé **59** comportant à une extrémité un acétal de cétène silylé et à l'autre un ester coordonné au silylium. Produite en quantité catalytique, cette espèce va amorcer la polymérisation du **MMA**. Le silylium coordonné sur l'ester de la chaîne en croissance **59** peut se transférer sur un monomère de **MMA** pour l'activer et donner le cation **60**, lequel s'additionne sur l'extrémité de la chaîne en croissance et libère le silylium pour poursuivre la chaîne. Cette réaction très efficace produit des polymères ayant des polydispersités de l'ordre de 1.05 à 1.1 (Schéma 39).⁵⁵

⁵⁵ Chen, E. Y. X.; Zhang, Y. *Macromolecules* **2008**, *41*, 36-42.



3.7.3 Activation de liaisons C-F

En exploitant la forte affinité du silicium pour le fluor, plusieurs réactions d'activation de liaisons C-F par les silyliums ont été reportées. Par exemple en utilisant une quantité stœchiométrique de silane en tant que réducteur, Ozerov a réalisé des réactions d'hydrodéfluoruration catalytiques. Cette réaction fonctionne sur des fluorures benzyliques et aliphatiques mais pas sur les fluorures aromatiques (Table 5).⁵⁶

$$\text{R-F} \xrightarrow[\text{conditions}]{\text{Trityl [CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6] \text{ (cat.)}, \text{Et}_3\text{SiH}} \text{R-H}$$

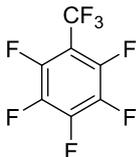
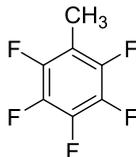
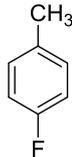
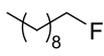
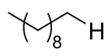
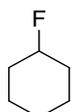
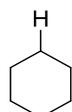
R-F	Quantité cat. (mol %)	Conditions	Produit	Rendement	TON
	0.08	1,2-dichlorobenzène 25°C, 72 h		< 97 % (RMN)	2700
	0.072	1,2-dichlorobenzène 25°C, 72 h		48	1380
	0.17	1,2-dichlorobenzène 25°C, 72 h		78	600
	0.11	1,2-dichlorobenzène 25°C, 72 h		58	900

Table 5 : Réaction d'hydrodéfluoruration

⁵⁶ Ozerov, O. V.; Douvris, C. *Science* **2008**, *321*, 1188-1190.

Le mécanisme général des réactions de défluoration commence par l'abstraction du fluorure pour générer un fluorosilane très stable ainsi qu'un carbocation. Ce dernier peut ensuite être réduit par un équivalent de silane pour libérer l'alcane correspondant et régénérer le silylium. Au global, cette réaction d'échange d'un fluorure par un hydruure est très favorable sur le plan thermodynamique puisque la liaison Si-F est plus forte que la liaison C-F et que la liaison C-H est plus forte que la liaison Si-H (Schéma 40).

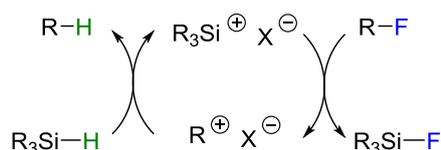


Schéma 40 : Mécanisme de la réaction de défluoration

Le même type de réaction de défluoration a été réalisé par Müller en utilisant, comme catalyseur, le silylium **49** stabilisé intramoléculairement. Le mécanisme de cette réaction débute avec l'abstraction d'un fluorure par le silylium **49** pour fournir le composé neutre **61** et un carbocation. Ce dernier va ensuite abstraire l'hydruure de **61** pour générer le bis-silylfluoronium **62** et le produit défluoré (R-H). Par la suite, le catalyseur peut être régénéré en utilisant une quantité stœchiométrique de triéthylsilane qui va transférer son hydruure sur **62** pour reformer l'espèce neutre **61** et le cation triéthylsilylium, suivie d'une dernière abstraction de fluorure pour reformer **49** et du triéthylfluorosilane (Schéma 41).⁵⁷

⁵⁷ Müller, T.; Panisch, R.; Bolte, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676-9682.

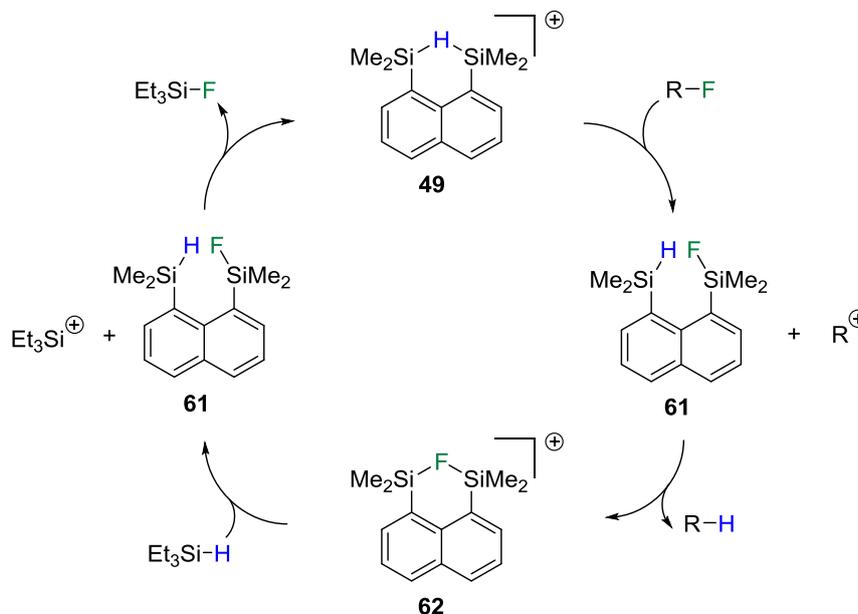
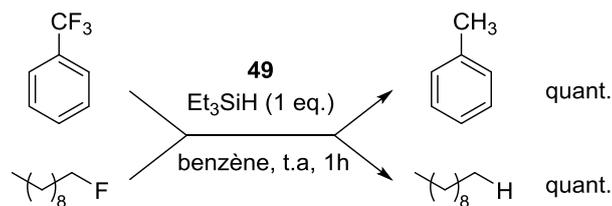
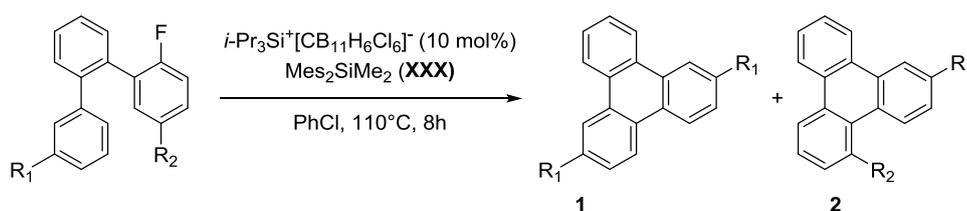


Schéma 41 : Réaction de défluoration catalysée par **49**

Enfin, Siegel a développé une élégante réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire à partir d'arènes fluorés catalysée par un cation silylium (Table 6).⁵⁸



R₁	R₂	Produit	Rendement
H	H	1	97 %
Me	H	1	99 %
H	Me	1 + 2	99 %
Me	Me	1 + 2	98 %

Table 6 : Réaction de Friedel-Crafts catalysée par les silyliums

⁵⁸ Siegel, J. S.; Baldrige, K. K.; Allemann, O.; Duttwyler, V.; Romanato, P. *Science* **2011**, *332*, 574-577.

Cette réaction est amorcée par le triisopropylsilylium, lequel se coordine à l'atome de fluor de la liaison C(sp²)-F, rendant ce carbone suffisamment électrophile pour induire une cyclisation et conduire au carbocation **64**. A ce moment, plutôt que de simplement piéger le proton du cation **64** par une base pour conduire au produit de Friedel-Crafts, il a été envisagé de l'utiliser en tant que réactif pour poursuivre la chaîne catalytique. Ainsi en plaçant dans le milieu un arylsilane électroniquement riche (le dimésityldiméthylsilane **65**), le cation **64** peut protoner le cycle mésityl pour former le produit de Friedel-Craft désiré et le cation β-silylé **63**. Ce dernier va ensuite, après une très rapide protodésilylation, donner un nouvel ion silylium **63** qui va compléter le cycle catalytique. Cette réaction est efficace car le bilan thermodynamique global est très favorable, permettant la construction de composés aromatiques polycycliques avec de bons à très bons rendements (Schéma 42).

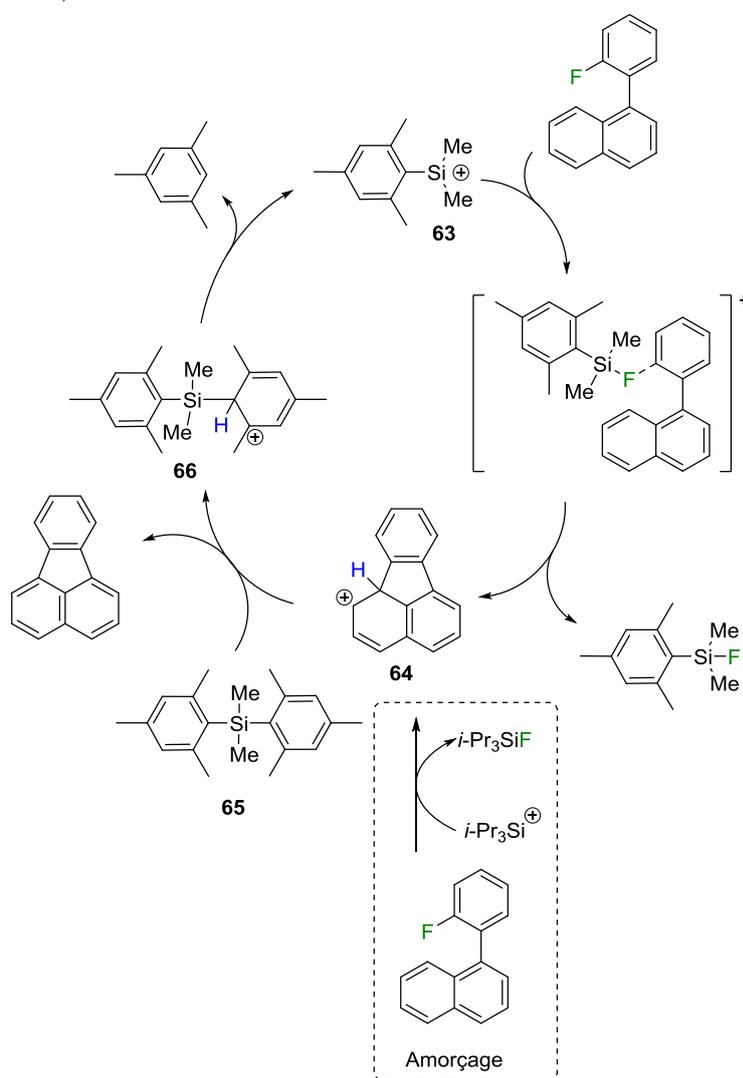
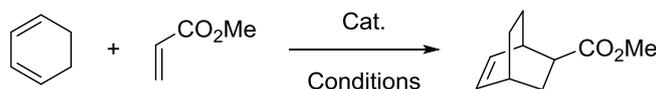


Schéma 42 : Mécanisme de la réaction de Friedel-Crafts catalysée par les silyliums

3.7.4 Réaction de Diels-Alder

Les ions silyliums sont de bons acides de Lewis organiques, et représentent ainsi une bonne alternative aux acides de Lewis métalliques. Les réactions se prêtant bien à cette étude sont les réactions de cyclisation de Diels-Alder, et particulièrement celles impliquant le 1,3-cyclohexadiène qui est environ 500 fois moins réactif que le cyclopentadiène.

Ainsi, une étude comparative entre plusieurs sources d'ions silylium a été entreprise afin de vérifier leur réactivité. Partant de la réaction modèle de cyclisation entre le 1,3-cyclohexadiène et l'acrylate de méthyle, on constate que les silanes tétravalents activés tels que le TMSOTf et le TMSNTf₂ sont peu réactifs (aucune réactivité pour le TMSOTf). En revanche, le complexe triéthylsilylium/toluène est bien réactif et conduit à une conversion complète en 1h à température ambiante.⁵⁹ Oestreich a ensuite repris cette réaction et a pu montrer la supériorité de son ferrocénylsilylium **41**, lequel est suffisamment acide pour mener la réaction à complétion en 3h à -78°C (Table 7).⁶⁰



Cat.	mol %	Conditions	Ratio (endo/exo)	Rendement
TMSOTf	10	Toluène, 0°C, 1 h	-	0 %
TMSNTf ₂	10	Toluène, 0°C, 1 h	98:2	92 %
	1	Toluène, 0°C, 1 h	98 :2	6 %
[Et ₃ Si(Tol)]TPFPB	1	Toluène, 0°C, 1 h	98:2	97 %
41	5	CH ₂ Cl ₂ , -78°C, 3 h	99:1	95 %

Table 7 : Réaction de Diels-Alder catalysée par les silyliums

Récemment, Müller a montré que malgré leur grande réactivité, certains silyliums pouvaient former des paires de Lewis frustrées avec des phosphines encombrées. En combinant le tris(pentaméthyl)silylium **67** avec différentes phosphines, on obtient un adduit de Lewis (PEt₃), de la décomposition (PPh₃) ou la formation d'une paire frustrée (P(*t*-Bu)₃, P(*o*-Tol)₃, P(C₆F₅)₃). Ces dernières se caractérisent par un déplacement chimique en RMN ³¹P identique à celui des substrats de départ isolés (Schéma 43).⁶¹

⁵⁹ Sawamura, M.; Hara, K.; Akiyama, R. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5621-5623.

⁶⁰ Oestreich, M.; Klare, H. F. T.; Bergander, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9077-9079.

⁶¹ Müller, T.; Reißmann, M.; Schäfer, A.; Jung, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 6736-6744.

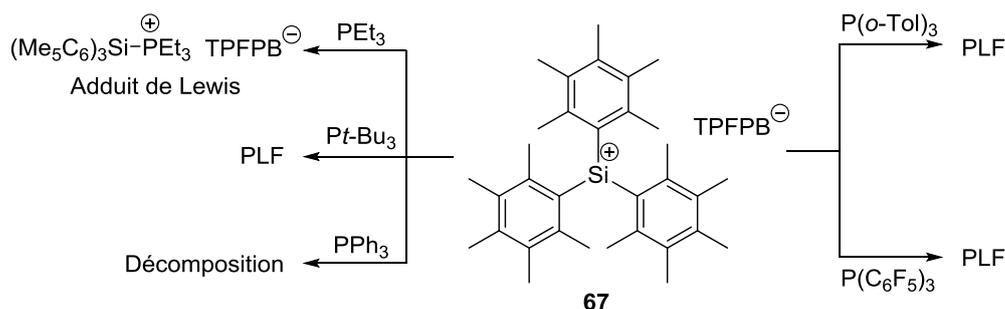


Schéma 43 : Paires de Lewis frustrées entre le tris(pentaméthyl)silylium **67** et différentes phosphines

Ces paires ont ensuite été utilisées pour l'activation de petites molécules organiques telles que l'hydrogène et le dioxyde de carbone. En appliquant une pression atmosphérique de dihydrogène, la paire est capable de couper H_2 pour redonner le silane de départ et un ion phosphonium.⁶² Dans le cas du dioxyde de carbone, c'est un acylphosphonium **68** qui est obtenu quantitativement (Schéma 44).

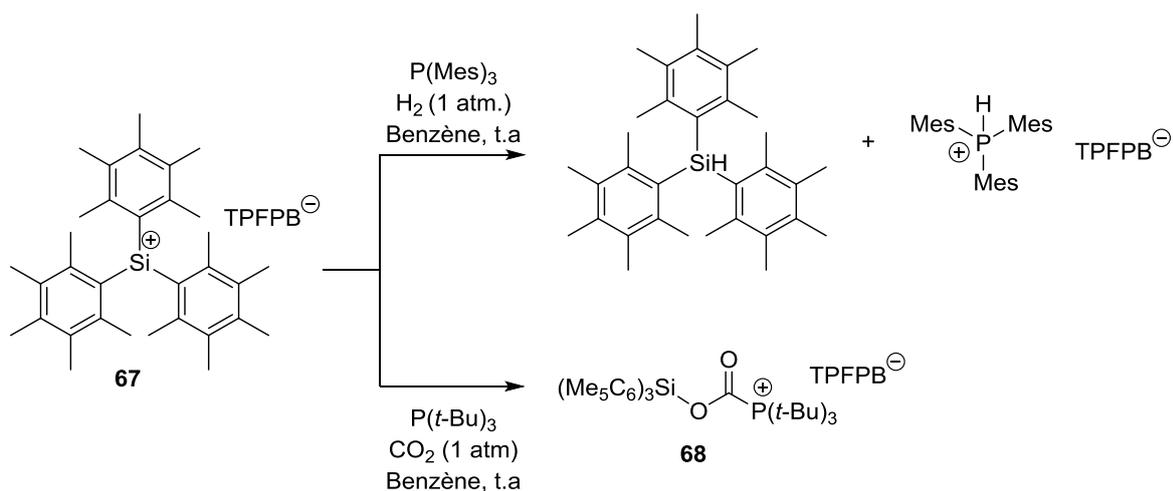


Schéma 44 : Activation de petites molécules par une PLF silylium/phosphine

Comme nous venons de le voir les ions silyliums présentent une remarquable électrophilie sur le centre silylé. Cependant, afin de pouvoir être utilisés en tant qu'acide de Lewis dans des réactions chimiques il est nécessaire de tempérer cette réactivité en stabilisant la charge cationique par une base de Lewis.

Dans la suite de nos travaux nous nous sommes donc intéressés au développement de nouveaux ions silyliums stabilisés qui puissent être utilisés dans divers processus catalytiques. Nous avons aussi envisagé l'introduction de la chiralité sur ces ions silyliums afin de pouvoir les utiliser ultérieurement comme catalyseurs asymétriques.

⁶² Müller, T.; Schäfer, A.; Reißmann, M.; Schäfer, A.; Saak, W.; Haase, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636-12638.

CHAPITRE 2

Synthèse d'ions silyliums stabilisés par l'azote et leur utilisation en catalyse

Chapitre 2 : Synthèse d'ions silyliums stabilisés par l'azote et leur utilisation en catalyse

Afin de réussir à observer des ions silyliums, il s'avère nécessaire de les stabiliser. Trois méthodes sont envisageables. La première consiste à utiliser des substituants extrêmement encombrants afin d'empêcher l'approche d'un quelconque nucléophile et obtenir ainsi un silylium libre. Ces silyliums présentent alors une électrophilie très élevée sur le centre silylé mais leur encombrement intrinsèque rend leur utilisation en catalyse assez limitée (Schéma 45-a).

Une deuxième méthode est l'utilisation de solvants pour stabiliser le silylium en formant un complexe cationique intermédiaire. En utilisant des solvants peu coordinants (benzène, toluène) nous pouvons ainsi obtenir des espèces suffisamment réactives pour être utilisées en catalyse. Cependant, cette méthode offre peu de possibilités pour moduler la force de l'interaction (Schéma 45-b).

Enfin, une dernière méthode consiste à introduire sur le squelette du silane un substituant capable de stabiliser le centre cationique. On peut ainsi jouer sur plusieurs paramètres pour moduler la force de cette interaction. Le choix de la base de Lewis elle-même peut conduire à différents types d'interactions, soit de la σ -donation avec des atomes portant des doublets non-liants soit de la π -donation avec des aromatiques riches. Enfin, contrairement aux ions silylium stabilisés intermoléculairement, il est possible dans ce cas de moduler la distance et l'angle d'approche de la base sur le silylium en modifiant la structure du squelette du composé. Aussi, la stabilisation intramoléculaire étant entropiquement plus favorable, cela peut permettre d'exclure certaines interactions intermoléculaires comme la coordination de molécules de solvant (Schéma 45-c).

Ainsi, cette dernière méthode semble la plus prometteuse pour le développement de nouveaux ions silyliums pouvant être utilisés en catalyse.

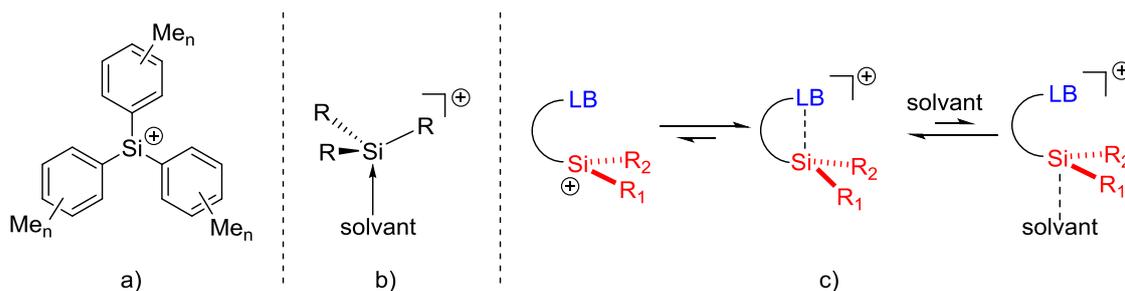


Schéma 45 : Différentes méthodes de stabilisations d'ions silyliums

1 Utilisation de l'azote afin de stabiliser les ions silyliums

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'utilisation de substituants azotés pour jouer le rôle de base de Lewis. L'atome d'azote présente plusieurs caractéristiques qui le rendent propice à cette utilisation. Le fait qu'il soit trivalent permet d'accéder à une large gamme de substituants pour moduler les propriétés électroniques et stériques. Il est ainsi possible d'utiliser des groupements alkyles ou aryles, ces derniers permettant notamment de réduire la nucléophilie du

doublet non-liant par délocalisation. De plus à la différence des autres éléments du groupe 15 (P, As) l'azote est peu sensible à l'oxydation.

1.1 Etat de l'art

Les premiers travaux reportés sur la stabilisation de cations silylés par des dérivés azotés remontent à 1963.⁶³ Dans cette étude, par analogie à la chimie des carbocations, les auteurs ont réussi à synthétiser un organosilane chargé positivement par coordination d'une base de Lewis. Cette réaction a été réalisée par déplacement de l'iodure du triphényliodosilane par la 2,2'-bipyridine pour former le complexe cationique **68**. Cependant ce composé ne peut être considéré comme un ion silylium mais plutôt comme silylammonium (Schéma 46).

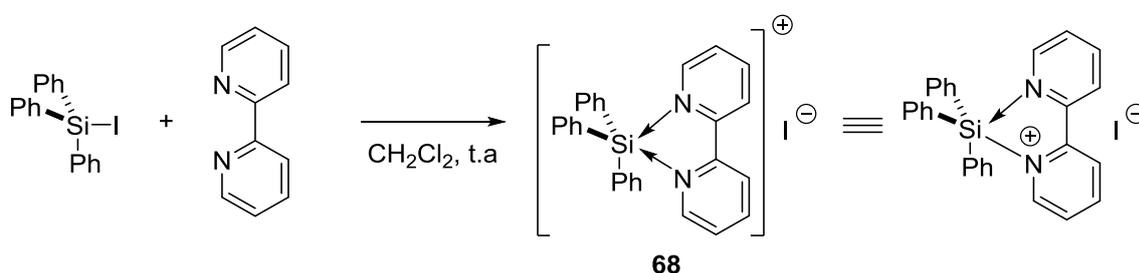


Schéma 46 : Cation silylé stabilisé par la 2,2'-bipyridine

Corriu a également étudié la possibilité de former des cations silylés par stabilisation avec des dérivés azotés. En partant du silane **69** comportant deux motifs benzylamines en *o,o'*, l'abstraction de l'hydrure par le trityle TFPB conduit à une espèce cationique avec un déplacement chimique en RMN ²⁹Si de l'ordre de -15 ppm. Ce déplacement relativement bas implique que le silylium formé est piégé par les deux amines pour conduire à la formation du complexe pentavalent cationique **70** (Schéma 47).⁶⁴

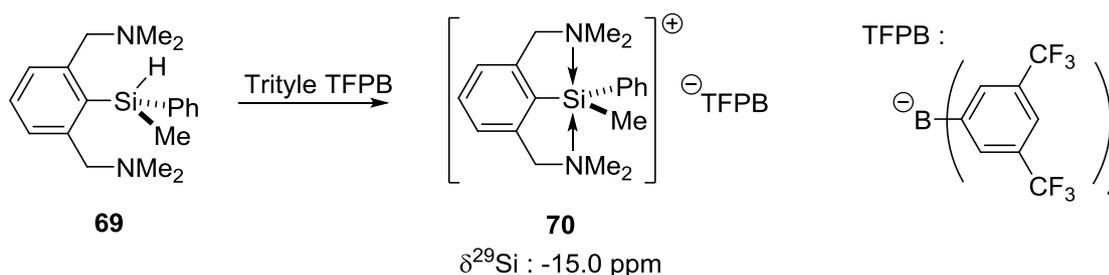


Schéma 47 : Cation silylé stabilisé par deux groupements amino

⁶³ Corey, J. Y.; West, R. J. *Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 4034-4035.

⁶⁴ a) Corriu, R. J. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1311-1313.

b) Corriu, R. J. P.; Chauhan, M.; Chuit, C.; Mehdi, A.; Reyé, C. *Organometallics* **1996**, *15*, 4326-4333.

c) Corriu, R., J.P. ; Carré, F.; Chauhan, M.; Chuit, C.; Reyé, C. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *540*, 175-183.

1.2 Conception de nouveaux modèles

Dans les exemples de la littérature on remarque que les amines utilisées interagissent fortement avec le centre silylium pour former des espèces peu réactives. Ceci est dû au fait que les amines utilisées sont peu encombrées, très nucléophiles et qu'aucune restriction structurale n'empêche l'attaque du doublet sur l'ion silylium. De plus les anions utilisés alors (halogénure, TFPB) sont aujourd'hui connus comme étant trop nucléophiles et conduisent à l'établissement de liaisons covalentes avec le silicium.

Dans ce contexte il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement de nouveaux ions silyliums en choisissant d'autres dérivés aminés ayant des structures plus adaptées. Par exemple nous pouvons envisager l'utilisation d'amines aliphatiques cycliques (pipéridines, pipérazines, morpholine) ou d'amines aromatiques (diphénylamine, hétérocycles azotés) dont le doublet non-liant de l'azote sera plus ou moins encombré et/ou nucléophile (Schéma 48).

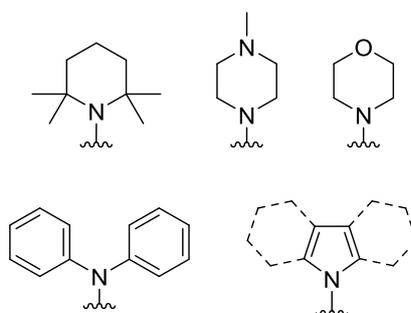


Schéma 48 : Dérivés azotés envisagés

L'étude de ces nouveaux ions silyliums peut être mise en œuvre grâce à différents outils. Les analyses RMN (^1H , ^{13}C et ^{29}Si) associées à des modélisations moléculaires réalisées au sein de notre équipe devraient nous renseigner sur les densités de charges et les distances interatomiques. La réactivité chimique des silyliums et les produits de réactions obtenus permettront aussi d'accéder à certaines informations sur la structure des silyliums intermédiaires.

Le choix du squelette supportant le couple silylium/base de Lewis s'est porté sur des composés aromatiques phényliques et naphthyls. Ce type de structure s'est montré robuste dans les exemples décrits par Siegel et Müller. Son avantage est de fournir une structure stable et rigide avec des angles bien définis permettant de contrôler l'orientation spatiale de la base de Lewis vis-à-vis du silylium, l'efficacité du recouvrement des orbitales de ces derniers impactant directement la force de l'interaction (Schéma 49).

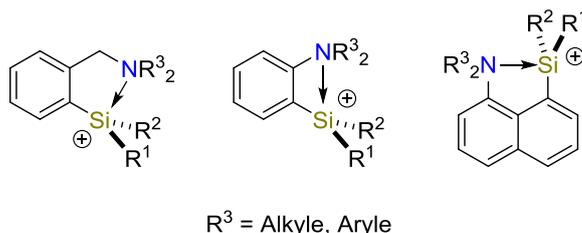


Schéma 49 : Modèles envisagés dans cette étude

Ainsi, au cours de ce premier chapitre nous avons réalisé une étude sur la possible stabilisation des ions silyliums par des dérivés azotés. Pour ce faire plusieurs paramètres ont été étudiés :

- la nature du dérivé azoté qui peut être plus ou moins nucléophile et/ou encombré ;
- la géométrie de la structure qui permet de contrôler l'approche entre la base et le silylium ;
- la substitution autour du silane qui exerce aussi une influence notable sur le comportement du silylium.

2 Silyliums stabilisés par une benzylamine

Le premier système étudié repose sur l'utilisation d'une amine en position benzylique. Le carbone benzylique fournit une certaine flexibilité à l'amine pour lui permettre de s'aligner à l'orbitale p vacante du cation silylé. Deux différentes amines ont été utilisées, la morpholine dont le caractère nucléophile est atténué par la présence de l'oxygène sur le cycle, ou la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (TMP) dont l'accès à l'atome d'azote est stériquement contraint par les gem-diméthyles en α de l'azote.

Afin d'accéder aux silanes précurseurs de nos silyliums, les bromures d'aryles **71** et **72** ont été synthétisés par une méthode simple et rapide décrite par Repo.⁶⁵ Elle consiste en une réaction de substitution nucléophile sur le bromure de 2-bromobenzyle par une amine (morpholine ou TMP). A partir de ces bromures d'aryles il est possible de synthétiser des silanes de différentes substitutions en réalisant un échange halogène/lithium pour former l'aryllithien correspondant qui est piégé par un chlorosilane (Schéma 50).

⁶⁵ Pour des structures équivalentes basées sur des dérivés du bore, voir : Repo, T.; Sumerin, V.; Chernichenko, K.; Nieger, M.; Leskelä, M.; Rieger, B. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2093 – 2110.

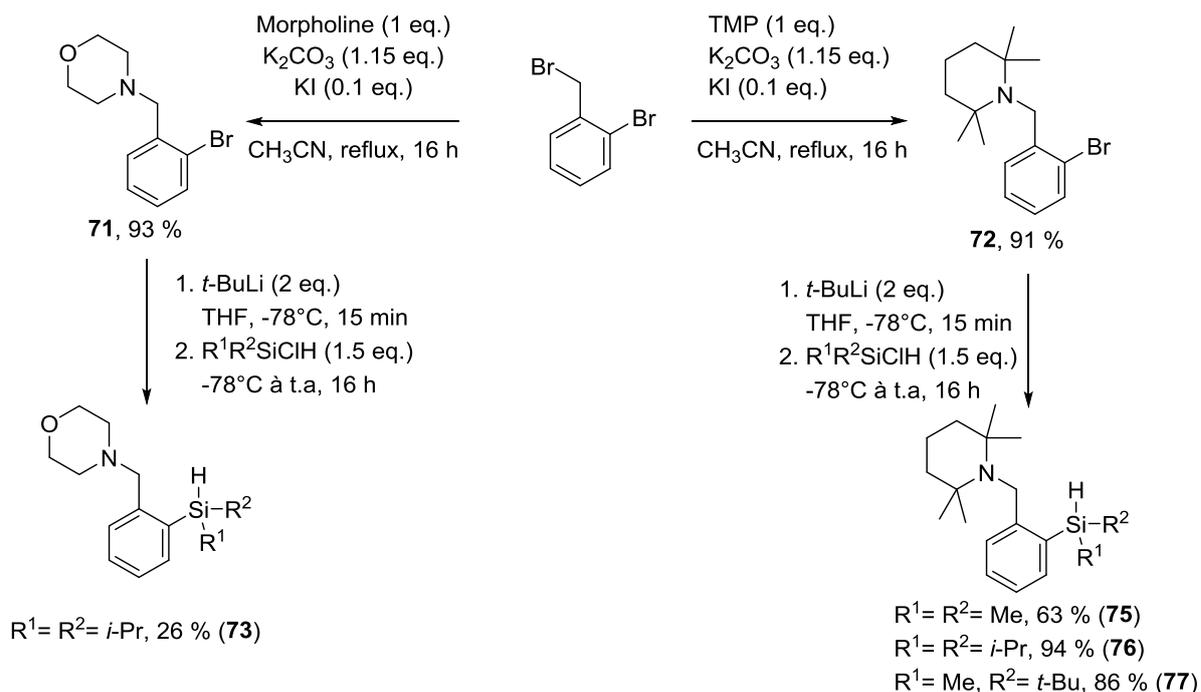


Schéma 50 : Synthèse des silanes benzylamines

Une fois les silanes en main, la synthèse des ions silyliums correspondants a été réalisée. Dans un premier temps, le tétrafluoroborate de trityle a été utilisé pour abstraire l'hydrure du silane. Nous envisageons que dans le cas où le silylium serait suffisamment stabilisé par l'amine, le tétrafluoroborate serait un anion assez inerte.

En réalisant une solution stœchiométrique du silane et du cation trityle en solvant deutéré nous pouvons suivre l'évolution de la réaction en observant la consommation du silane Si-H et l'apparition du triphénylméthane issu de l'abstraction du silane par le cation trityle. Etonnamment la réaction est très lente, nous observons dès le début la formation d'un nouveau produit que nous supposons être **78**, résultant de la coordination du trityle par un des hétéroatomes, vraisemblablement l'azote. En effet, les 4 protons en α de l'azote qui sont équivalents en RMN dans le produit de départ **73** sont ici éclatés en deux signaux intégrant pour 2 protons chacun. La coordination du trityle par l'azote est privilégiée sur une face du cycle, expliquant cette observation. De plus, la modification du déplacement chimique en RMN du silicium observée lors de la formation de l'intermédiaire **78**, peut s'expliquer par la présence au voisinage de l'anion BF_4^- qui modifie l'environnement électronique. En laissant la réaction évoluer pendant un certain temps (> 1 semaine) l'abstraction de l'hydrure s'effectue pour conduire au fluorosilane **79** (Schéma 51).

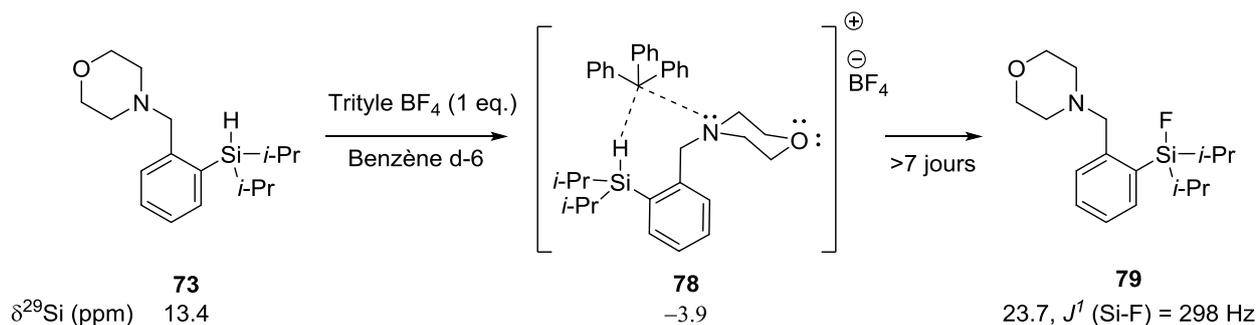


Schéma 51 : Essai de synthèse d'un ion silylium en présence de trityle BF_4

Cette réaction nous montre bien la nécessité d'utiliser des anions plus spécifiques pour pouvoir envisager la synthèse de nos ions silyliums. Nous avons donc modifié le réactif d'abstraction pour utiliser le trityle TFPFB. L'abstraction de l'hydrure est alors beaucoup plus rapide qu'avec le trityle BF_4 , le silane étant complètement consommé en 1 heure à température ambiante. Cependant, nous n'observons pas le silylium désiré **80** mais seulement de la dégradation, cette instabilité étant probablement liée aux liaisons C-O de la morpholine assez réactives vis-à-vis d'un fort électrophile (Schéma 52).

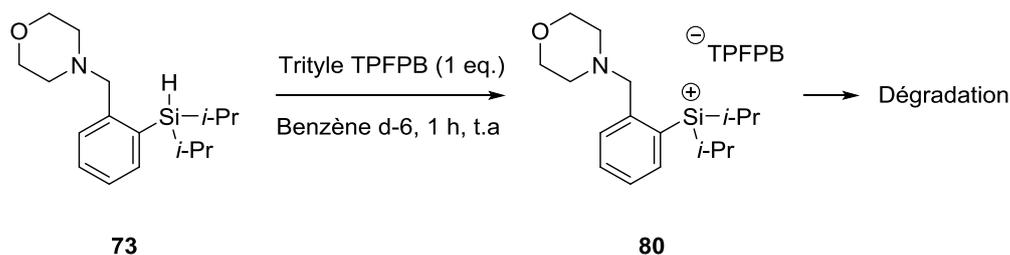


Schéma 52 : Essai de synthèse d'un silylium **80** en présence de trityle TFPFB

Nous avons continué l'étude avec la synthèse des silyliums substitués par une TMP. A partir du silane **76** substitué par deux substituants isopropyles, l'abstraction a été réalisée avec le trityle TFPFB dans le 1,2-dichlorobenzène- d_4 (1,2-DCB- d_4). Le silylium **81** est alors observé et présente un déplacement chimique en RMN ^{29}Si de -3.4 ppm relativement bas, indiquant une forte interaction entre l'atome d'azote et le centre cationique silylé (Schéma 53).

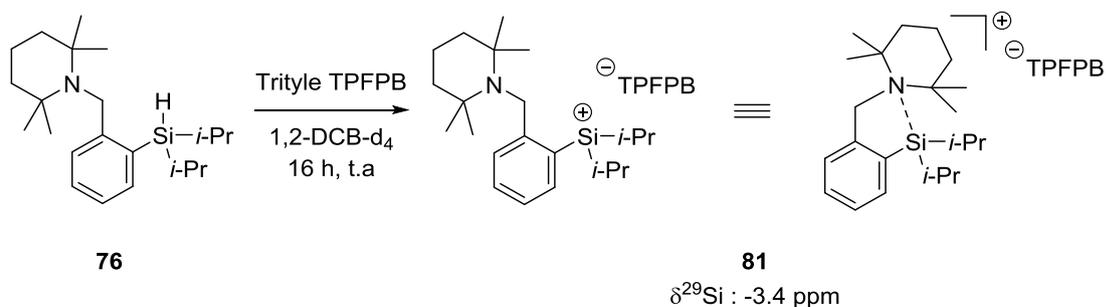


Schéma 53 : Synthèse de l'ion silylium **81**

Lorsque l'on étudie de plus près la géométrie des orbitales dans le composé **81**, on observe que dans cette configuration le doublet non-liant de l'azote peut s'aligner parfaitement avec l'orbitale p vacante du silylium, expliquant la force de cette liaison et le déplacement chimique bas observé pour le silicium (Schéma 54).

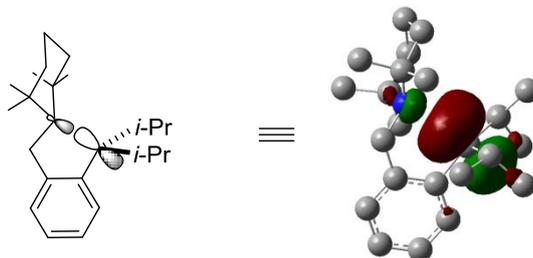


Schéma 54 : Représentation des orbitales atomiques du silylium **81**

Une réactivité imprévue a été observée lorsque nous avons voulu réaliser la même étude à partir du composé **77** dont le silane est substitué par un méthyle et un *tert*-butyle. En effet dans ce cas, après addition d'une quantité stœchiométrique de trityle nous observons la formation d'un nouveau produit contenant toujours l'hydrure de silane. Grâce aux analyses RMN ^1H et ^{13}C nous avons pu identifier ce produit comme étant l'ion iminium **82**. Deux hypothèses sont envisageables pour la formation de ce produit, soit le cation trityle abstrait directement un proton benzylique pour former l'iminium **82** (Schéma 55-voie A), soit l'hydrure du silane est abstrait dans un premier temps pour former le silylium intermédiaire **83**, lequel subit ensuite une migration d'hydrure pour conduire à l'iminium (Schéma 55-voie B).

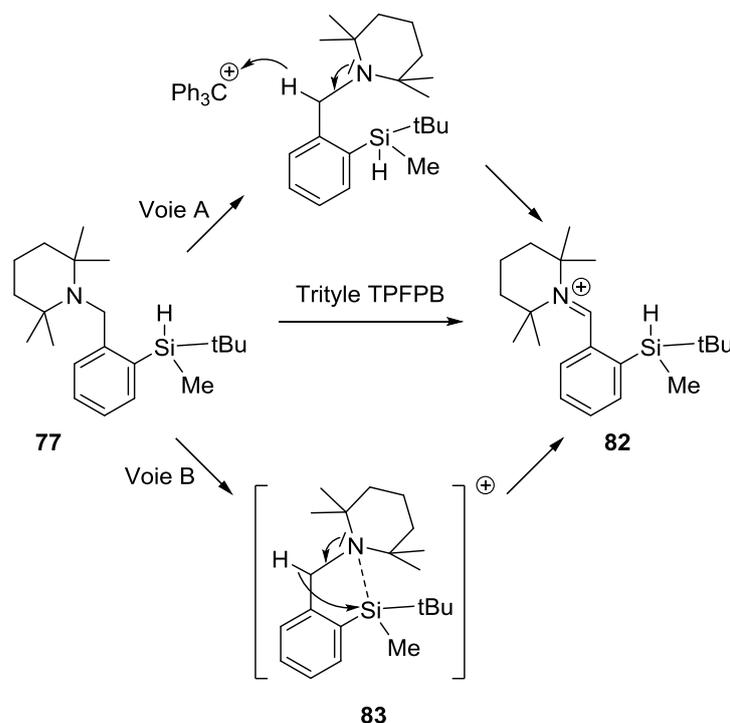
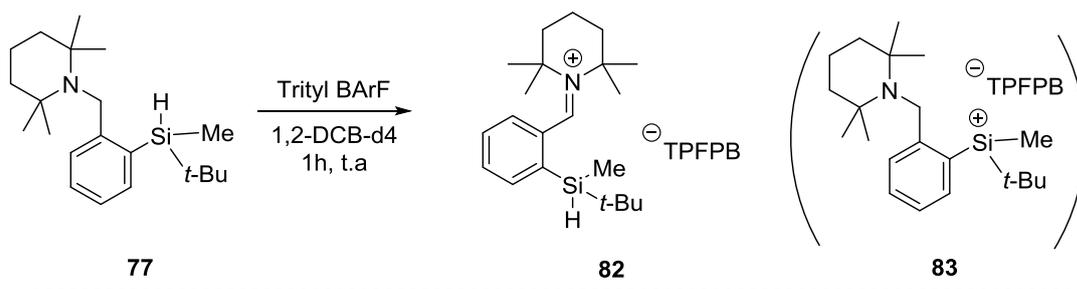


Schéma 55 : Synthèse de l'iminium 82

Un moyen de prouver la voie réactionnelle en cours serait de deutérer le substrat de départ, en position benzylique ou sur le centre silylé. Deutérer les deux protons benzyliques semblait compliqué donc nous avons tenté de travailler sur le silane. Pour cela, nous avons envisagé une séquence en deux étapes déjà utilisée au laboratoire (Cf Chapitre 3) impliquant une première étape de chloration du silane puis réduction par un hydrure. Malheureusement avec ce substrat, les essais de chloration effectués (acide trichloroisocyanurique (TCCA) ou SOCl_2) se sont révélés inefficaces (Schéma 56).

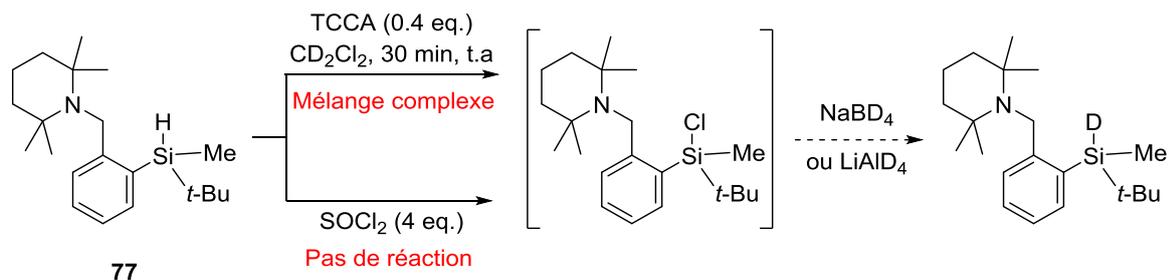


Schéma 56 : Essais de chloration du silane 77

Bien que nous n'ayons pas pu prouver expérimentalement le mécanisme réactionnel, un élément à prendre à compte est le fait que cette réaction ne soit observée qu'avec le silane **77** alors qu'avec le silane **76** la réaction conduit au silylium. Ceci pourrait s'expliquer par la substitution particulière (méthyle/tert-butyle) de **77** qui peut permettre au silylium d'adopter la conformation nécessaire à la migration d'hydrure.

Lorsque l'iminium intermédiaire **82** est hydrolysé en condition acide aqueuse, l'aldéhyde **84** n'est pas récupéré mais nous obtenons le produit **86**. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en condition aqueuse l'aldéhyde est en équilibre avec le diol **85**, qui peut alors réagir avec l'hydrure de silane pour former une liaison forte Si-O. Cette dernière étape d'addition de l'alcool sur le silane est assez favorable et a déjà été répertoriée dans la littérature.⁶⁶ De plus, dans notre cas elle conduit à la formation d'un cycle à 5 chaînons assez favorable (Schéma 57).

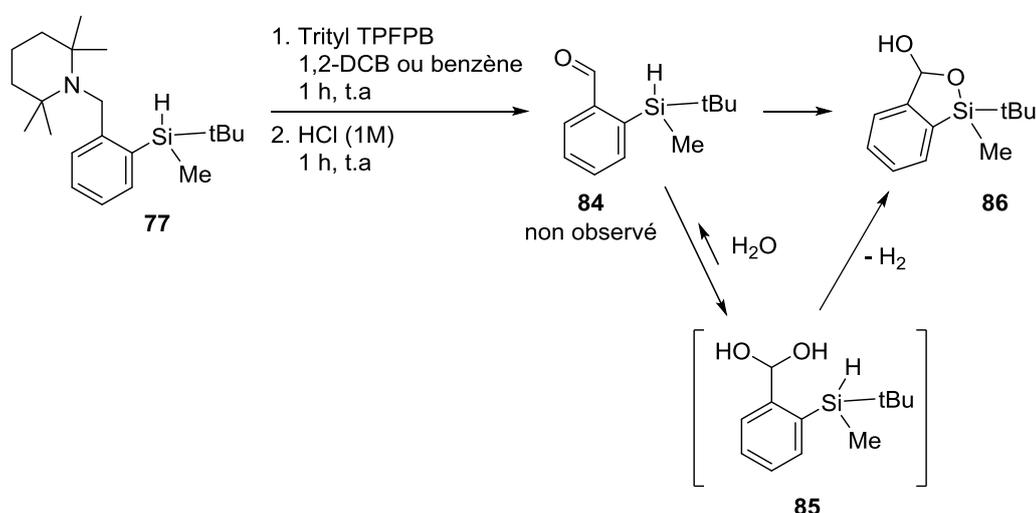


Schéma 57 : Synthèse du composé **86** par hydrolyse de l'iminium **82**

Ainsi dans ce système, l'utilisation d'une amine en position benzylique conduit soit à la formation d'un ion silylium piégé par l'amine qui devient peu électrophile, soit à une réaction secondaire de migration d'hydrure pour former un iminium. La présence d'un méthylène benzylique est donc à proscrire pour diminuer la flexibilité de l'amine et éviter la présence de ses protons labiles.

3 Silyliums stabilisés par une aniline

Au regard des résultats obtenus précédemment, nous avons envisagé un nouveau système en supprimant la position benzylique pour éviter les réactions secondaires observées avec les protons en α de l'azote. De plus, on peut prévoir qu'en plaçant l'amine directement sur le cycle aromatique la direction du doublet non-liant de l'azote devient quasi orthogonale à l'orbitale p vacante du silylium, diminuant la force de l'interaction.

⁶⁶ Tanino, K.; Yoshitani, N.; Moriyama, F.; Kuwajima, I. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4206-4207.

Pour le choix de l'amine, la TMP semble être un bon candidat car les positions en α de l'azote ne portent pas d'hydrogènes labiles.

La synthèse de nos modèles est basée sur l'utilisation d'un processus impliquant la formation d'un « benzyne » intermédiaire, obtenu par élimination à partir d'iodobenzène en milieu basique. L'addition de Li-TMP sur ce benzyne conduit à l'amine ortho-lithiée qui est ensuite iodée par échange iode-lithium, donnant accès à une o-iodoaniline en une seule opération (Schéma 58).⁶⁷

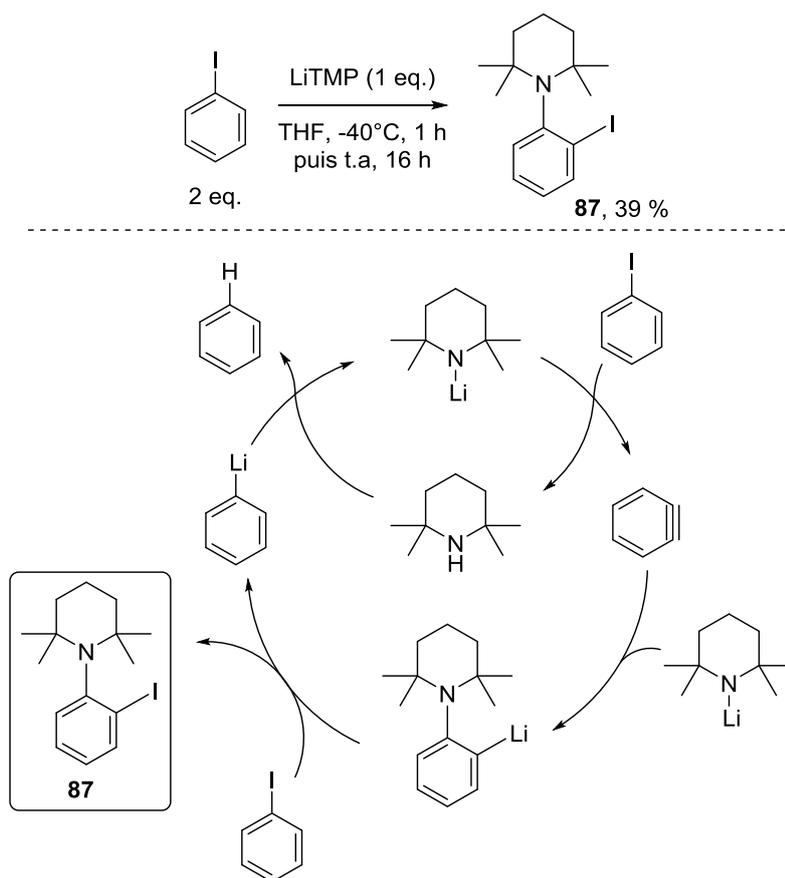
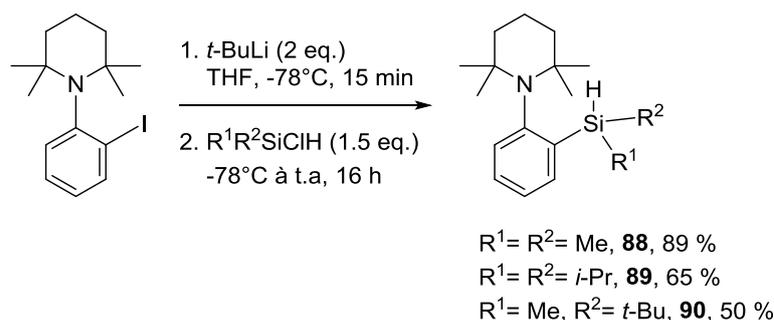


Schéma 58 : Synthèse de l'iodure d'aryle **87**

Avec cet iodure d'aryle en main nous avons ensuite synthétisé différents silanes en utilisant la même séquence de silylation que précédemment (Schéma 59).

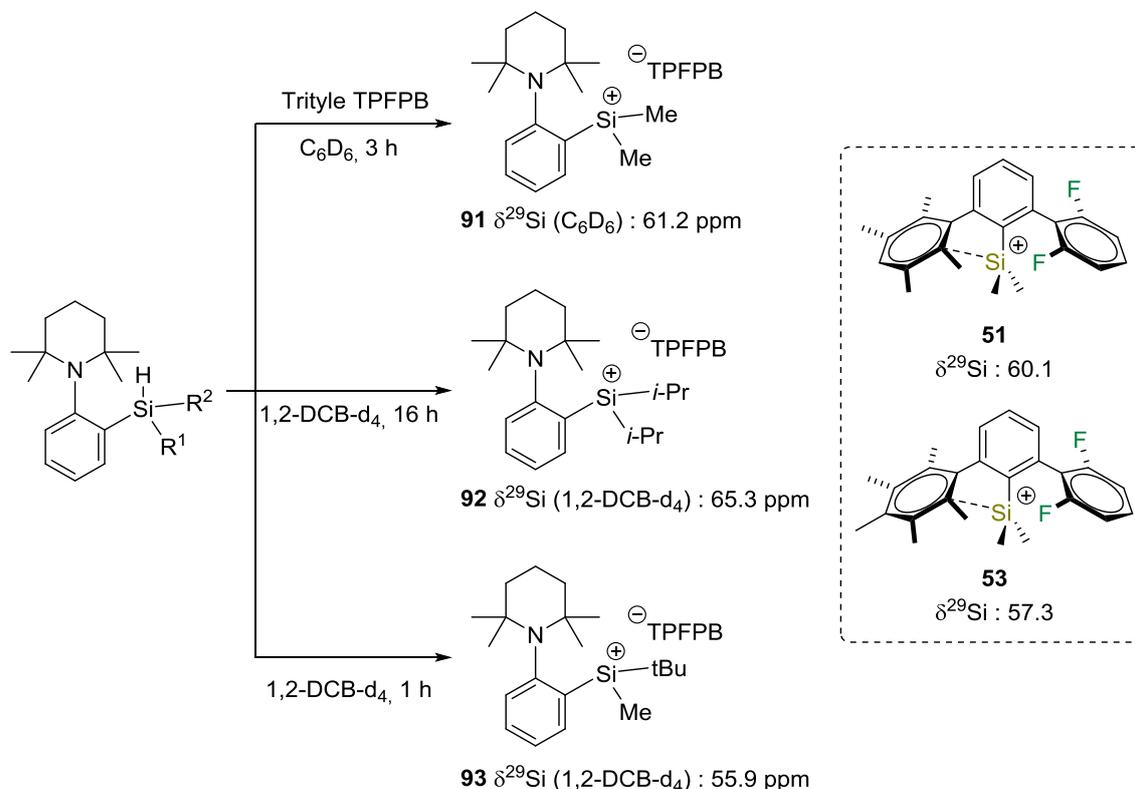
⁶⁷ Publication originale sans protocole expérimentale : Durst, T.; LeBlanc, R.; Tripathy, S. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1973-1975.

Protocole revue par Repo *et al* : Repo, T.; Chernichenko, K.; Nieger, M.; Markku, L. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9029-9032.


Schéma 59 : Synthèse des silanes

Après avoir réussi à obtenir les silanes désirés, nous avons entrepris la synthèse des ions silylium correspondants. Ces derniers ont pu être isolés avec succès et l'analyse RMN ²⁹Si montre qu'ils possèdent un déplacement chimique relativement élevé. Il est intéressant de noter que ces valeurs sont assez proches de celles obtenues par Siegel avec les systèmes **51** et **53**, dans lesquels le silylium est stabilisé par π-donation. Ces résultats montrent que dans ce cas l'interaction entre l'atome d'azote et le silylium est probablement plus faible et que le silylium conserve une acidité de Lewis appréciable.

On peut aussi noter l'importance de la substitution sur le déplacement chimique observé pour l'atome de silicium. En effet, comme la montré Lambert,⁶⁸ selon le type de groupement utilisé, un léger effet de stabilisation par hyperconjugaison peut avoir lieu et entraîner une diminution de la charge positive sur le cation silylé. Ce phénomène est particulièrement visible avec le silylium **93** qui perd jusqu'à 10 ppm comparé au silylium **92** (Schéma 60).


Schéma 60 : Synthèse des ions silylium dérivés de l'aniline TMP

⁶⁸ Lambert, J. B.; Zhang, S.; Ciro, S. M. *Organometallics* **1994**, *13*, 2430-2443

Des calculs de modélisation moléculaire ont été réalisés au sein de notre équipe afin de les confronter aux résultats expérimentaux. Dans ce cas, par soucis de cohérence, nous avons comparé deux ions silylium comportant la même substitution sur le silicium (*i*-Pr₂Si). La seule variation vient de la présence ou non du carbone benzylique entre le cycle aromatique et l'amine (silyliums **81** et **92**).

La différence la plus marquée entre ces deux composés est l'efficacité du recouvrement des orbitales du doublet non-liant de l'azote avec l'orbitale vacante du silylium. Tandis que dans le silylium **81** les deux orbitales sont parfaitement alignées, dans le silylium **92**, elles présentent un angle important. Un autre paramètre accessible par la modélisation est la distance entre l'atome d'azote et le silicium. On constate ici une nette différence entre les deux silyliums (2.00 Å pour **81** et 2.17 Å pour **92**), à comparer avec la longueur d'une liaison Si-N de l'ordre de 1.85 Å (Figure 11).

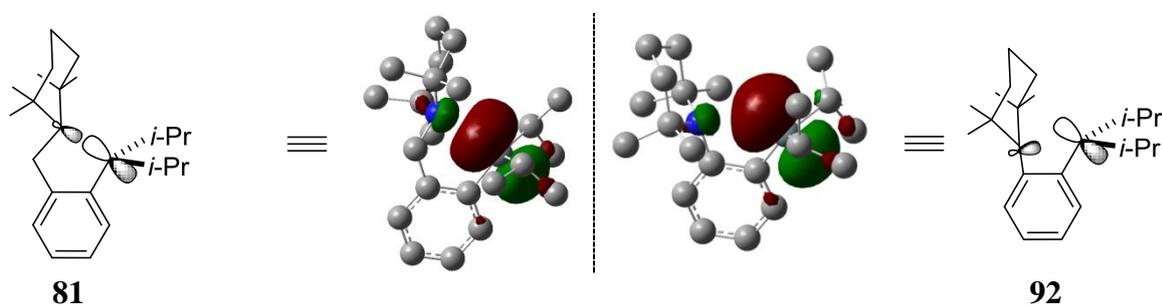


Figure 11 : Modélisation moléculaire des silyliums **81** et **92**

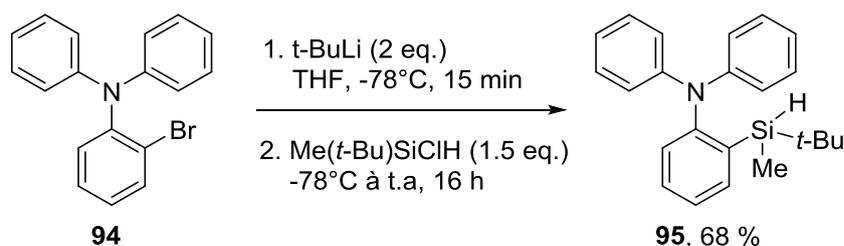
Ces résultats théoriques vont bien dans le sens des résultats expérimentaux et montrent qu'au-delà du choix de la base de Lewis, le choix de la structure est déterminant aussi bien pour la stabilité du silylium que pour ses propriétés électroniques.

4 Silyliums stabilisés par une amine aromatique

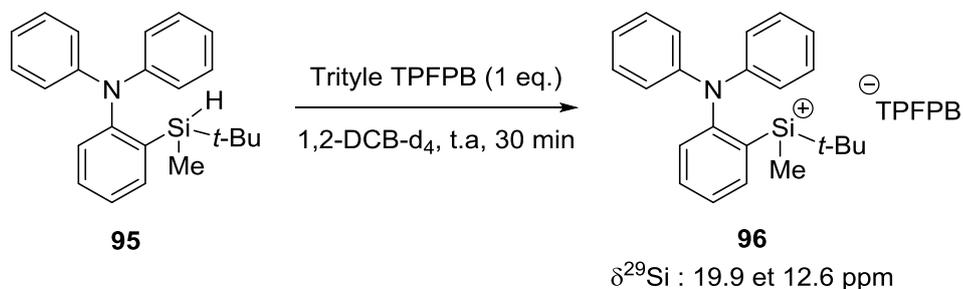
Les résultats obtenus nous montrent que l'utilisation d'une amine aliphatique reliée directement sur le squelette phényle est un bon moyen pour moduler l'acidité de Lewis du silylium. Afin d'améliorer ce système, nous avons envisagé de remplacer l'amine aliphatique par des amines aromatiques dont le doublet non liant est rendu moins nucléophile en raison de sa conjugaison avec les substituants aromatiques.

4.1 Diphénylamine

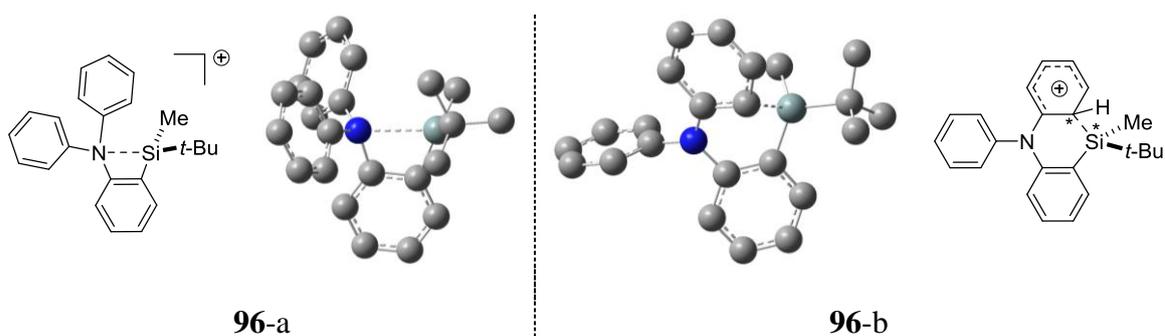
Un premier système simple consiste à remplacer l'amine aliphatique par une diphénylamine. Dans ce cas du fait de la géométrie de la molécule, seul un des deux substituants phényles peut s'aligner avec le doublet non-liant, l'autre servant à apporter un encombrement stérique. Le silane **95** a pu être synthétisé en une étape à partir du bromure d'aryle **94** (Schéma 61).


 Schéma 61 : Synthèse du silane **95**

L'étude du silylium a ensuite été réalisée. L'abstraction est très rapide et après 30 min à température ambiante le silane de départ est complètement consommé. Une observation assez inattendue des analyses RMN nous montre la formation de deux produits possédant le même jeu de signaux, qui pourraient correspondre à deux diastéréoisomères pour le silylium **96**. De plus dans ce système, le déplacement chimique en ^{29}Si est assez bas (19.9 et 12.6 ppm) ce qui traduit une interaction relativement forte (Schéma 62).


 Schéma 62 : Synthèse du silylium **96**

Dans les systèmes précédents basés sur l'emploi d'une amine aliphatique comme base de Lewis, seul l'atome d'azote était apte à se coordonner à l'atome de silicium. Dans ce cas, le doublet non liant de l'azote est délocalisé sur un des cycles aromatique et vient donc enrichir les carbones en *ortho*. On peut donc avoir deux structures possibles pour le silylium : soit il se coordine par σ -donation à l'atome d'azote (Figure 12-a) soit il se coordine par π -donation au cycle aromatique (Figure 12-b). Justement dans ce deuxième cas, l'établissement d'une liaison entre le carbone et le silicium va induire la formation de deux centres chiraux, expliquant l'observation de deux diastéréoisomères.


 Figure 12 : Structures possibles pour le silylium **96**

Afin de confirmer cette hypothèse, des calculs de modélisation ont été réalisés pour le silylium **96**.⁶⁹ Il apparaît alors que dans la conformation de plus basse énergie, l'atome d'azote est parfaitement plan (Σ angles = 359.93°) et que le silylium se coordine bien au cycle aromatique. La prédiction du déplacement chimique en RMN ²⁹Si a aussi été calculée pour cette conformation, nous obtenons la valeur de 20.6 ppm, en parfait accord avec celle mesurée à 19.9 ppm (Figure 13).

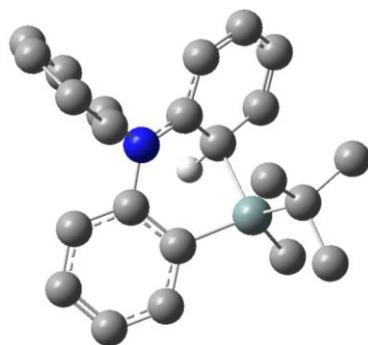


Figure 13 : Conformation de plus basse énergie calculée pour le silylium **96**

Lorsque le silylium **96** est traité par un équivalent de base (2,6-di-tert-butylpyridine) nous obtenons le produit de sila Friedel-Craft **97**.

Il est important de noter ici que le fait d'isoler ce produit **97** ne permet pas conclure avec certitude que le silylium correspondant est stabilisé par π -donation de l'aromatique. En effet il est possible que la forme **96-a** soit bien la plus favorable à l'état silylium mais l'étape de déprotonation/réaromatization étant irréversible on n'obtient bien que le produit **97** (Schéma 63).

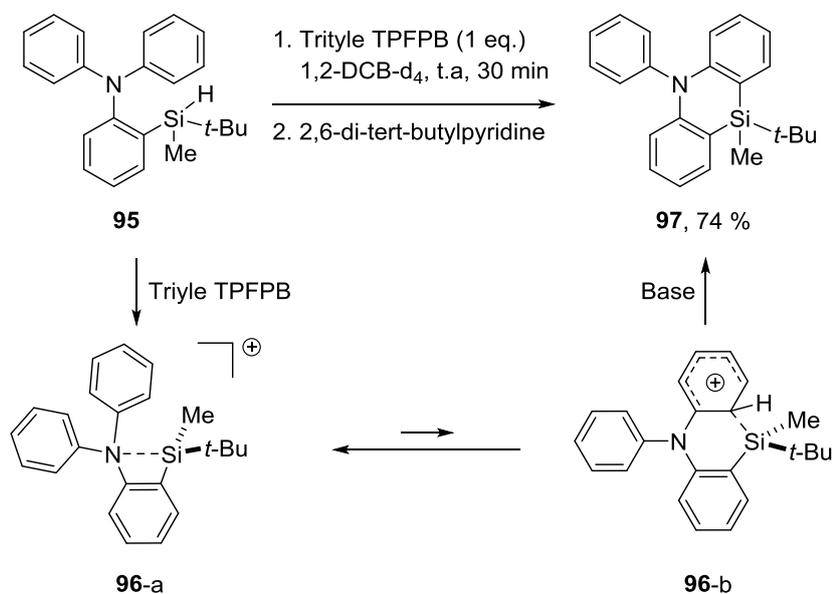


Schéma 63 : Réaction de Sila Friedel-Craft de **96**

⁶⁹ Calculs réalisés par le Dr. Frédéric Robert – GIAO : MO6L/Def2-TZVPP//M06-2X/Def2-TZVPP.

Dans ce composé nous avons pu observer la formation du silylium désiré, mais le déplacement chimique relié assez bas traduit une interaction assez forte avec la base de Lewis.

Après les résultats observés avec la diphenylamine, nous avons envisagé l'utilisation d'hétérocycles azotés (pyrrole, indole, carbazole) dans lesquels le doublet non liant de l'azote est plus délocalisé et donc moins susceptible de piéger le silylium.

4.2 Pyrrole

La synthèse des silanes substitués par un pyrrole a été réalisée en deux étapes. La première est un couplage du 1-bromo-2-iodobenzène avec le pyrrole catalysé par du cuivre(0) pour conduire au bromure d'aryle **98**. La silylation réalisée ensuite mène aux composés **99** et **100** (Schéma 64).

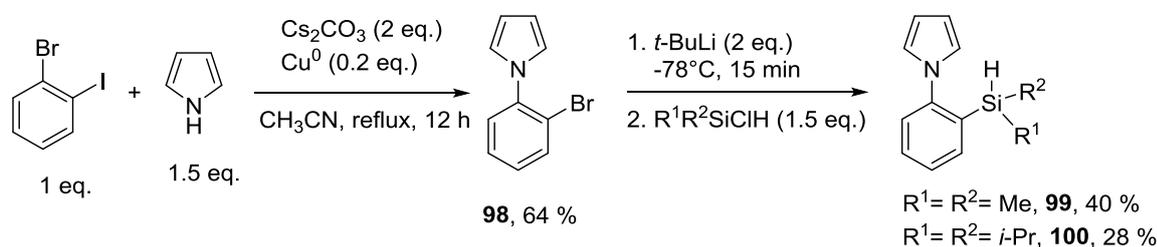


Schéma 64 : Synthèse des silanes substitués par un pyrrole

Nous avons ensuite réalisé la synthèse des silyliums correspondant à l'aide du même protocole que celui utilisé précédemment. Malheureusement, quelle que soient les conditions, il nous a été impossible d'observer la formation d'un ion silylium dans ce cas, le substrat de départ se dégradant très rapidement pour donner un mélange complexe dont aucun produit majoritaire n'a pu être isolé. Les pyrroles étant connus pour leur réactivité en milieu acide, l'utilisation d'un pyrrole tétrasubstitué plus stable aurait peut-être permis l'observation de l'ion silylium correspondant. Cependant, devant les difficultés synthétiques que cela induiraient, nous avons décidé d'abandonner ce modèle trop fragile (Schéma 65).

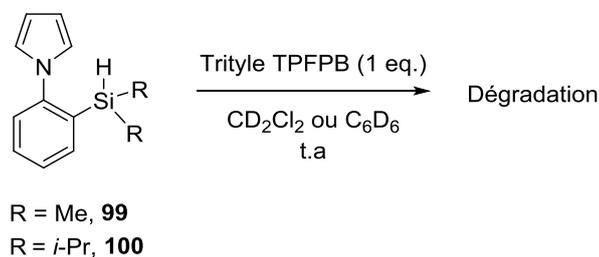


Schéma 65 : Tentatives de synthèse d'un ion silylium stabilisé par un pyrrole

4.3 Indole

Par extension au pyrrole, nous avons envisagé l'utilisation de l'indole pour stabiliser le silylium. Comme précédemment, la synthèse est réalisée en deux étapes impliquant notamment un

couplage C-N fournissant le bromure d'aryle **101**, suivi de la silylation. Cependant, le silane **102** n'a pas pu être isolé pur car il se dégrade rapidement sur silice (Schéma 66).

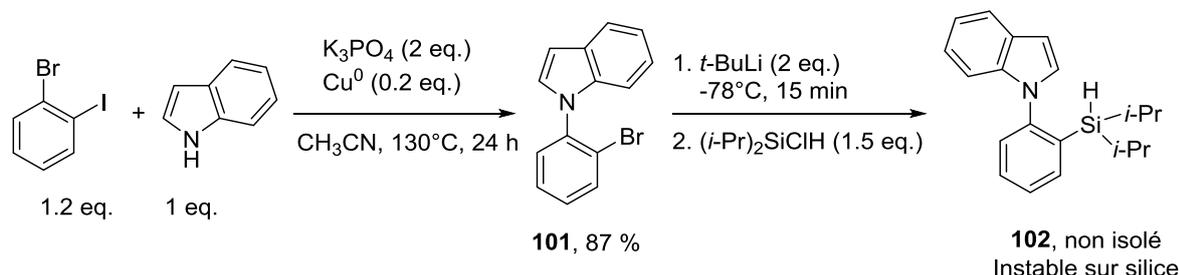


Schéma 66 : Synthèse du silane **102**

Comme pour le pyrrole, il conviendrait probablement d'envisager l'utilisation d'indoles totalement substitués en position 2 et 3 afin d'empêcher la dégradation de l'ion silylium.

4.4 Carbazole

Par extension, nous nous sommes également intéressés à des dérivés silylés présentant un motif carbazole. Ce système présente un intérêt dans notre contexte, car le doublet non liant de l'azote se retrouve engagé dans l'aromaticité du carbazole. Le centre azoté est ainsi beaucoup moins basique que dans son équivalent acyclique, la diphenylamine. Il est aussi moins basique que dans le pyrrole et l'indole. Le carbazole présente aussi un encombrement stérique plus important et une moindre sensibilité aux conditions acides puisque le cycle azoté est totalement substitué.

L'accès aux silanes est réalisé en deux étapes, impliquant un couplage C-N catalysé au cuivre⁷⁰ pour fournir le bromure d'aryle **103**, lequel est ensuite silylé pour donner les silanes correspondants (Schéma 67).

⁷⁰ Yee Kwong, F.; Chun To, S. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5079-5081.

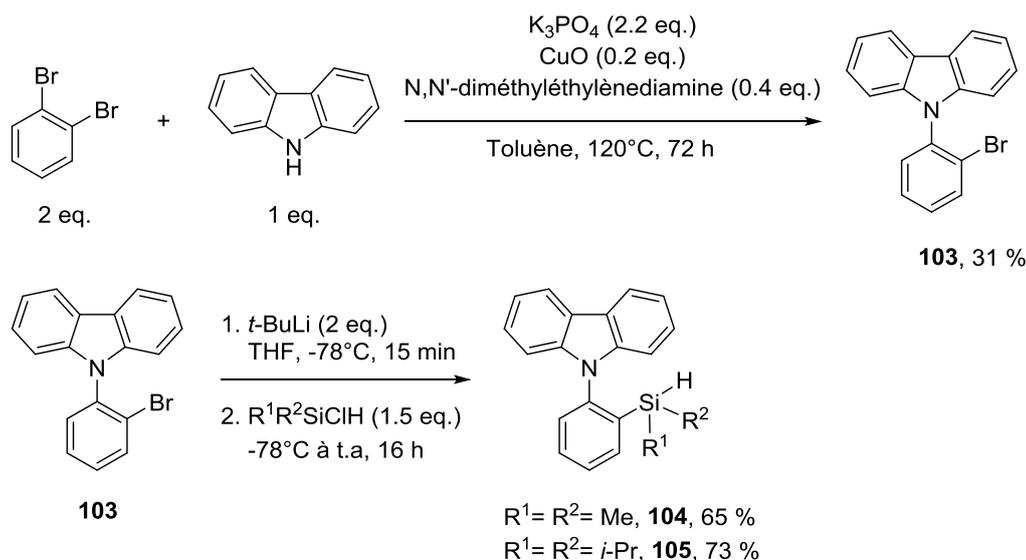


Schéma 67 : Synthèse des silanes mono-carbazoles

Une fois ces silanes en main nous avons entrepris la synthèse des silyliums correspondants. Tout d'abord le silane **104** a été mis en réaction avec le trityle TFPFB dans le benzène. Malgré un peu de dégradation nous pouvons observer l'apparition d'un signal en RMN ^{29}Si à 97.7 ppm correspondant au silylium **106** (Schéma 68).

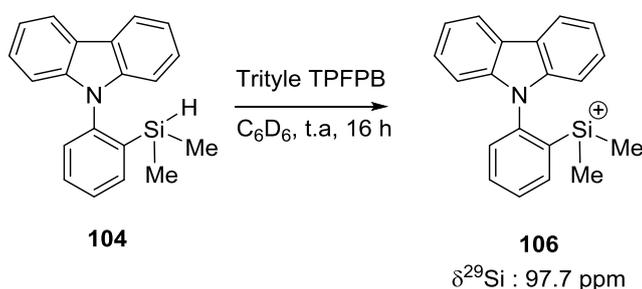


Schéma 68 : Synthèse du silylium **106**

L'abstraction sur le silane **105** plus encombré a été réalisée en suivant la cinétique de la réaction par RMN (consommation du Si-H et apparition du triphénylméthane). Ainsi, à basse température ($< 0^\circ\text{C}$) aucune réaction n'a lieu, indiquant un certain encombrement autour du silane. En laissant la réaction évoluer à température ambiante ($\sim 20^\circ\text{C}$) dans le dichlorométhane, nous pouvons observer la disparition progressive du silane **105** et l'apparition de deux nouveaux produits. De façon inattendue l'analyse RMN ^{29}Si confirme alors la présence du silylium **107** avec un déplacement chimique très élevé (133.1 ppm), alors que le second produit (28.6 ppm) peut être attribué au chlorosilane **108** issu de l'abstraction d'un chlore du solvant. Cette réaction secondaire a déjà été observée par Oestreich lorsque des silyliums sont synthétisés dans ce solvant (Schéma 69).⁶⁰

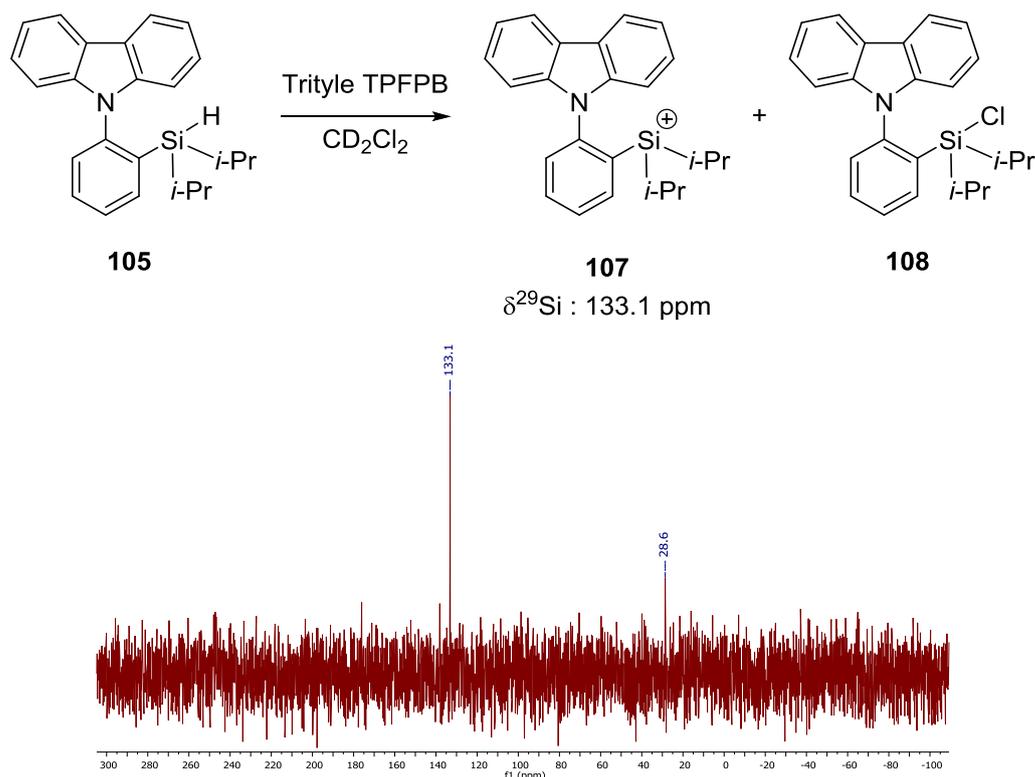


Schéma 69 : Synthèse du silylium **107** dans le dichlorométhane

Il est à noter que ce silylium **107** présente un déplacement chimique en ^{29}Si parmi les plus hauts connus dans la littérature. Dans ce cas, le silylium est protégé sur toute une face par le carbazole ce qui limite l'approche de nucléophiles externes pouvant se coordiner. De plus du fait de son aromaticité, le carbazole est peu nucléophile et l'interaction avec le silylium est donc assez faible.

A ce stade, l'idéal aurait été d'obtenir une analyse par diffraction des rayons X (DRX) du silylium pour prouver son existence. Nous avons tenté de le recristalliser mais les essais se sont révélés infructueux. Ainsi, afin de prouver l'existence et la stabilité de ce silylium nous avons réalisé quelques expériences à partir de ce dernier. Tout d'abord, le simple traitement du silylium **107** par de l'eau conduit à la formation du siloxane **109** dont la structure a pu être prouvée par DRX. Cette première réaction indique le passage par un silylium intermédiaire, le silane **105** très stable ne pouvant être hydrolysé dans ces conditions (Schéma 70).

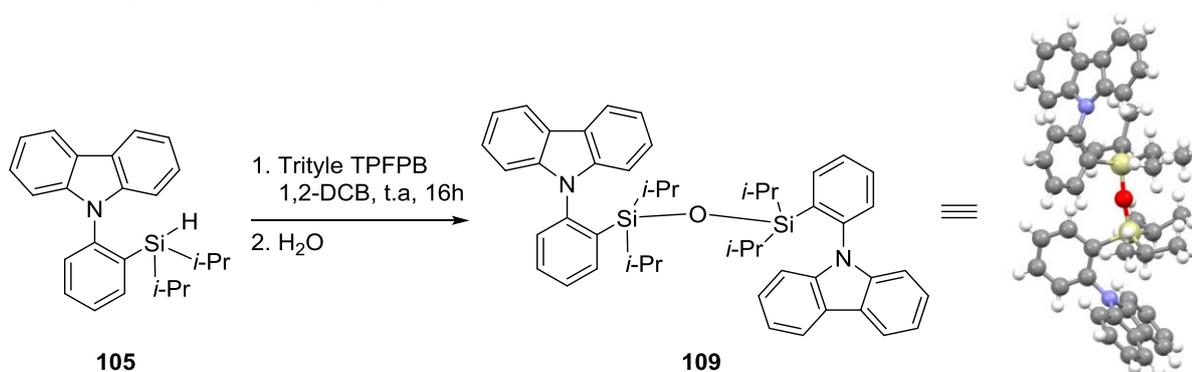


Schéma 70 : Synthèse du siloxane **109** à partir du silylium **107**

Une deuxième réaction mise en œuvre est une cyclisation de sila-Friedel-Craft du silylium **107**. Comme avec le silylium **96** stabilisé par la diphénylamine, l'ajout d'une base dans le milieu permet d'isoler le produit de cyclisation **110** (Schéma 71). Finalement, bien que nous n'ayons pas pu obtenir la structure du silylium par DRX, les expériences réalisées ainsi que les analyses par RMN permettent de confirmer son existence.

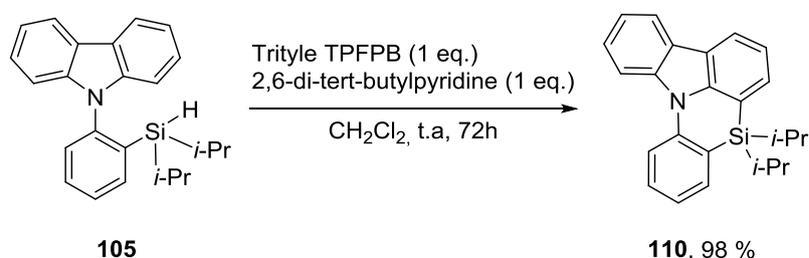


Schéma 71 : Réaction de sila-Friedel-Craft à partir du silylium **107**

Pour comprendre l'origine de l'électrophilie observée avec ces silyliums, des calculs ont été réalisés au sein de notre laboratoire. Par ce biais nous pouvons accéder à la géométrie de la molécule et la répartition des charges et ainsi déterminer le déplacement chimique théorique en RMN du silicium.

Plusieurs scénarios de stabilisation ont été éprouvés et il apparaît alors que la forme la plus stable pour ce silylium est celle dans laquelle l'anion vient coordonner le silylium par un des atomes de fluor **107'**. Du fait de l'encombrement présent autour du silicium, l'anion ne peut alors pas s'approcher suffisamment pour piéger le silylium et la charge cationique y reste très localisée sur le silicium. Le déplacement chimique a aussi été calculé à partir de cette forme **107'** et conduit à la valeur de 134.2 ppm, très proche de la valeur expérimentale de 133.1 ppm.

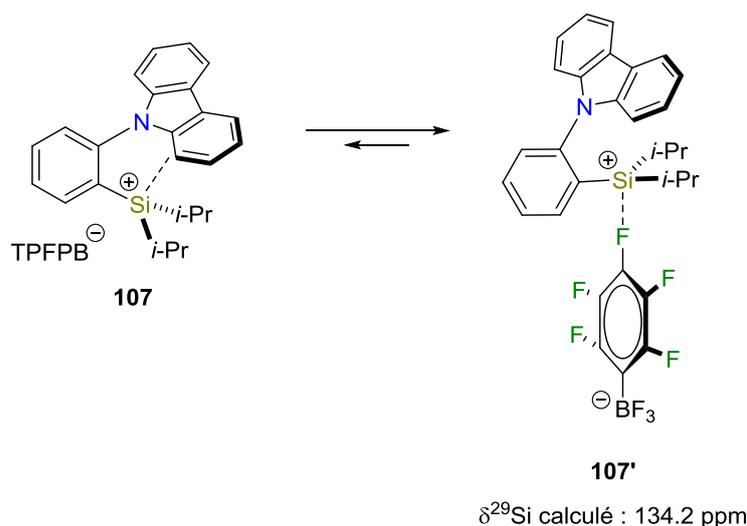


Schéma 72 : Calculs réalisés sur le silylium **107**

4.5 Bis-Carbazole

Après avoir obtenu de tels résultats avec le groupement carbazole, nous avons envisagé de développer un nouveau silane stériquement beaucoup plus encombré. Dans le composé **107**, le carbazole permet d'occulter la face supérieure du silylium pour limiter les interactions intermoléculaires. En étendant cette méthode, nous avons voulu synthétiser des composés substitués par deux carbazoles en *o,o'* du silicium. Dans ce cas nous aurions alors une protection sur les faces supérieures et inférieures du silylium par les carbazoles, et sur les côtés par les substituants du silicium (Figure 14).

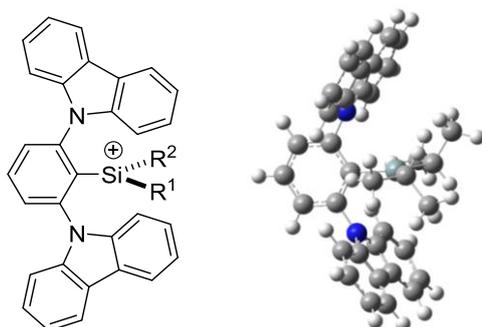


Figure 14 : Silylium bis-carbazole envisagé

Tout d'abord afin d'accéder au silane précurseur du silylium, nous avons synthétisé le bromure d'aryle **111** à partir du 1-bromo-2,6-difluorobenzène par une réaction de substitution nucléophile aromatique des fluorures par l'amidure de potassium du carbazole (Schéma 73).⁷¹

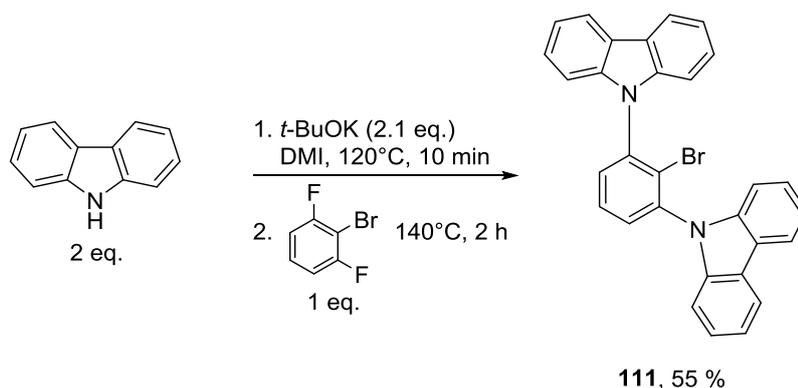


Schéma 73 : Synthèse du bromure d'aryle **111**

Ce composé a pu être utilisé pour synthétiser une nouvelle famille de silanes avec généralement de bons rendements. Le silane **114** a été recristallisé, permettant une analyse par DRX, dans laquelle il est possible d'anticiper une protection importante des faces supérieures et inférieures du futur silylium par les deux motifs carbazoles (Schéma 74).

⁷¹ Le produit **111** a été réalisée en modifiant les conditions décrites dans le brevet suivant : Lin, C.-J.; Huang, H.-L.; Lin, J.-S.; Cheng, C.-H.; Tseng, M.-R. *Organic compound and organic electroluminescent device employing the same*. U.S. Patent US2012/0001537, Jan 5, 2012.

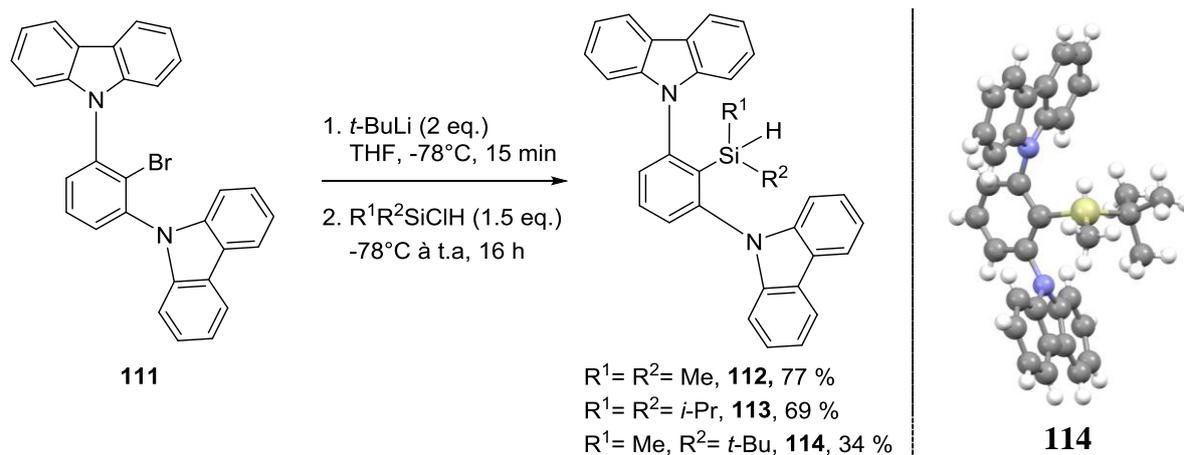


Schéma 74 : Synthèse des silanes bis-carbazoles et DRX de **114**

La réaction de transfert d'hydrogène à partir de ces silanes et la formation de l'ion silylium a été réalisée par suivi RMN ¹H. D'une manière générale les temps de réaction observés se sont avérés beaucoup plus longs en raison du fort encombrement autour du silane.

Lorsque le silane **112** (-SiMe₂H), le moins encombré, est mis en réaction avec le trityle TPFBP dans le dichlorométhane, nous avons remarqué que l'abstraction peut avoir lieu à partir de -20°C mais que le silylium formé se dégrade rapidement pour conduire au chlorosilane **115**. Nous avons alors utilisé le benzène comme solvant mais dans ce cas, nous obtenons un mélange complexe et n'observons pas le silylium désiré (Schéma 75).

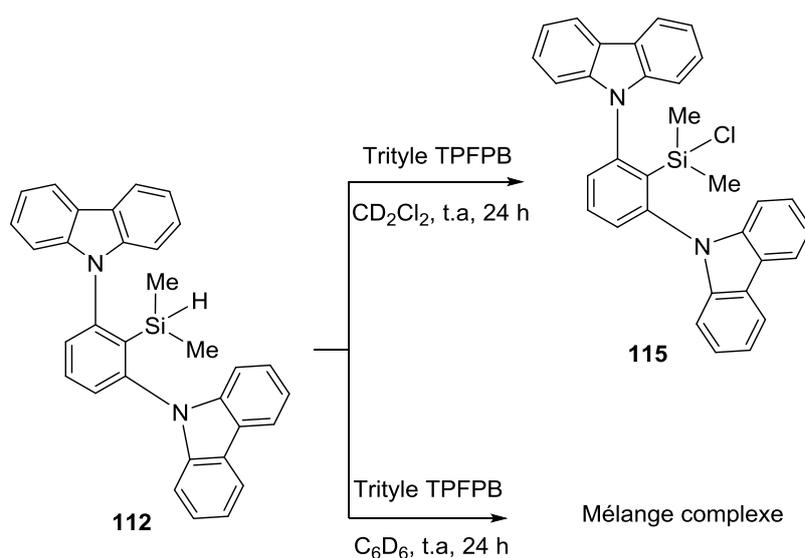


Schéma 75 : Réaction d'abstraction du silane **112**

Pour le silane **114** (-SiMe(*t*-Bu)H), du fait de l'encombrement un peu plus important, l'abstraction ne commence qu'à partir de ~20°C. A cette température, la cinétique est très lente et le silane n'est entièrement converti en silylium qu'après 48 h. Il est cependant important de

noter que ce silylium est complètement stable dans le dichlorométhane à température ambiante et qu'aucune dégradation n'est observée au cours du temps. De plus l'analyse du déplacement chimique en RMN ^{29}Si à 132.3 ppm montre que ce silylium se trouve dans la même gamme d'acidité que son équivalent mono-carbazole. L'ajout d'un deuxième carbazole n'a donc pas modifié la nature de l'interaction avec le silylium (Schéma 76).

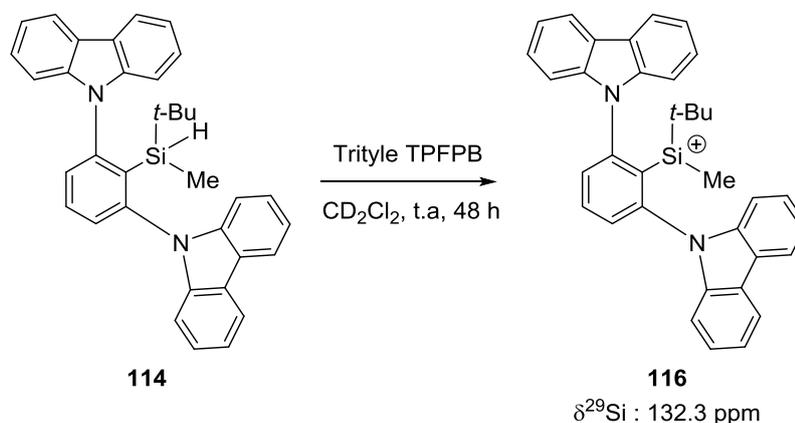


Schéma 76 : Synthèse du silylium **116**

Enfin lorsque le silane **113** (-Si(*i*-Pr) $_2$ H) est mis en réaction avec le trityl TPFBP dans le dichlorométhane à température ambiante, aucune réaction n'est observée, probablement en raison du fort encombrement stérique autour du silicium. En effet pour ce silane il devient nécessaire de chauffer au moins à 40°C pour que la réaction d'abstraction puisse avoir lieu. De plus, même à cette température l'abstraction est assez lente et 48 h sont nécessaires pour observer une conversion complète du silane (Figure 15).

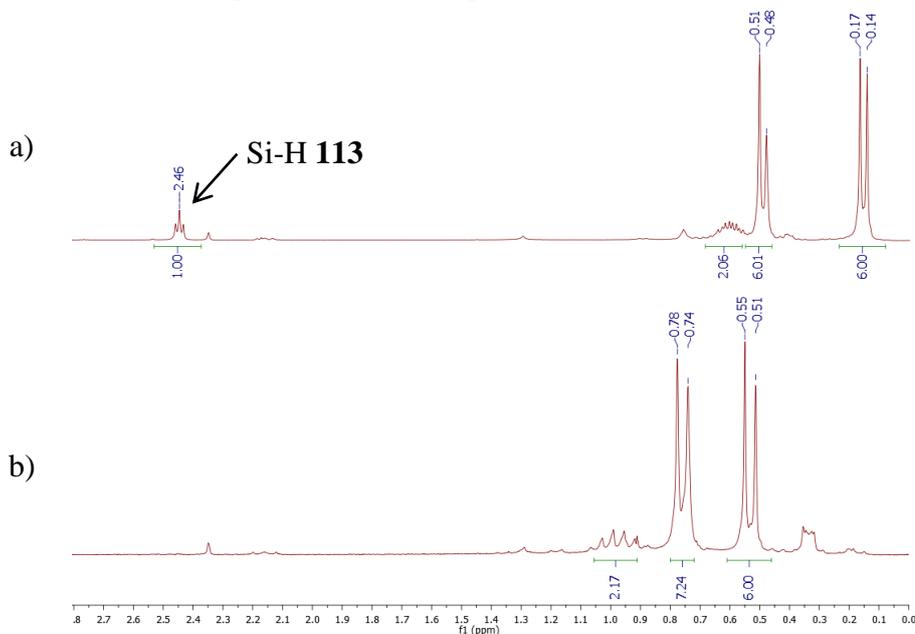


Figure 15 : Suivi ^1H de la cinétique d'abstraction du silane **113**. a) $t = 0$; b) $t = 48 \text{ h}$ à 45°C

Malgré ces conditions de réaction assez inhabituelles pour un silylium, on constate que le silylium **117** est suffisamment stable pour être synthétisé dans le dichlorométhane. De plus,

comme pour **107** le déplacement chimique en RMN ^{29}Si est toujours aussi élevé (133.1 ppm) indiquant une acidité de Lewis prononcée (Schéma 77).

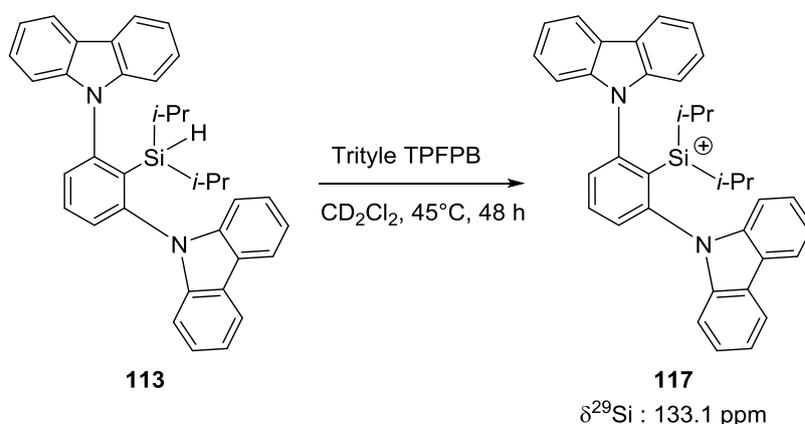


Schéma 77 : Synthèse du silylium **117**

Ces nouveaux ions silyliums sont très intéressants car ils présentent une forte acidité de Lewis résultant d'un encombrement stérique important autour du silicium dû aux motifs carbazole. La faible interaction de ces derniers avec le silicium peut s'expliquer par la faible basicité de Lewis au niveau de l'atome d'azote impliqué dans l'aromaticité du cycle mais également à la tension de cycle du carbazole qui éloigne l'azote mais aussi les carbone en ortho de l'azote du centre cationique silylé.

Cependant, le fort encombrement stérique qui représente la force de ce système se révèle un inconvénient d'un point de vue pratique du fait des longs temps de réaction nécessaires à la formation des silyliums. Ce problème d'accessibilité du silane par le cation trityle, qui est aussi très encombré, a déjà été rencontré par Lambert avec le développement du premier triarylsilylium libre (Cf Chapitre 3.3.3). Afin d'y remédier, il est possible d'éloigner le centre réactif du silicium en remplaçant l'hydrure par un groupement allyle qui peut lui aussi être transféré par un cation réactif (Schéma 78).

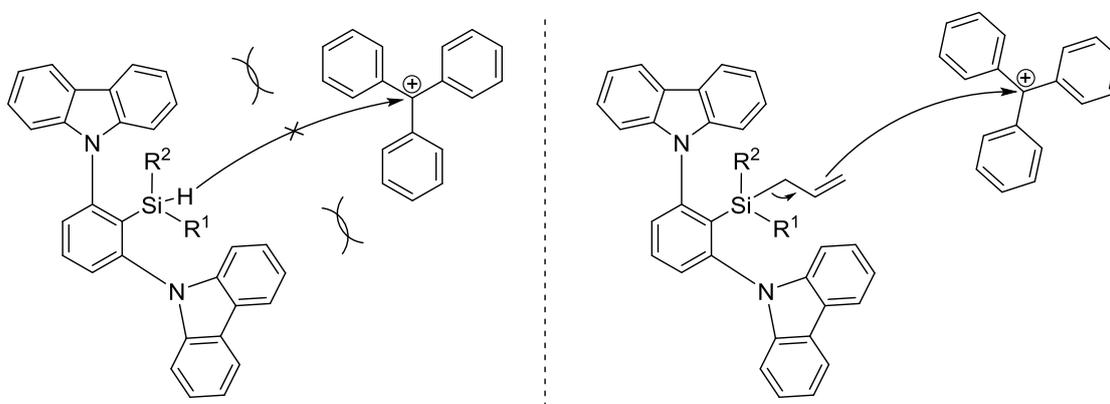


Schéma 78 : Remplacement de l'hydrure par un allyle

Deux voies ont donc été envisagées afin de synthétiser plus facilement l'allylsilane **118**. La première consiste en une chloration de notre silane **113** pour obtenir un chlorosilane, suivie de l'ajout d'un nucléophile allylique pour conduire à l'allylsilane. Pour la chloration, plusieurs conditions ont été testées :

- L'acide trichloroisocyanurique (TCCA) en solvant chloré (CH_2Cl_2 ou CHCl_3) à température ambiante est une méthode qui a été utilisée de nombreuses fois au laboratoire (Cf Chapitre 3) et qui s'est révélée efficace, rapide et sélective pour la chloration de silane. Cependant avec le silane **113** aucune réaction n'est observée même en chauffant la solution à 70°C . Seul le produit de départ est récupéré.
- Une autre réaction consiste à traiter un silane par une quantité stœchiométrique de chlorure de cuivre(II) (CuCl_2).⁷² Cependant dans notre cas aucune réaction n'est observée et le produit de départ **113** est récupéré.
- Une dernière réaction décrite pour chlorer efficacement des liaisons Si-H est l'utilisation de chlorure de palladium(II) (PdCl_2) en quantité catalytique dans le tétrachlorométhane (CCl_4).⁷³ Appliquée au silane **113**, cette réaction ne conduit à aucune conversion, même après 3 jours de réaction (Schéma 79).

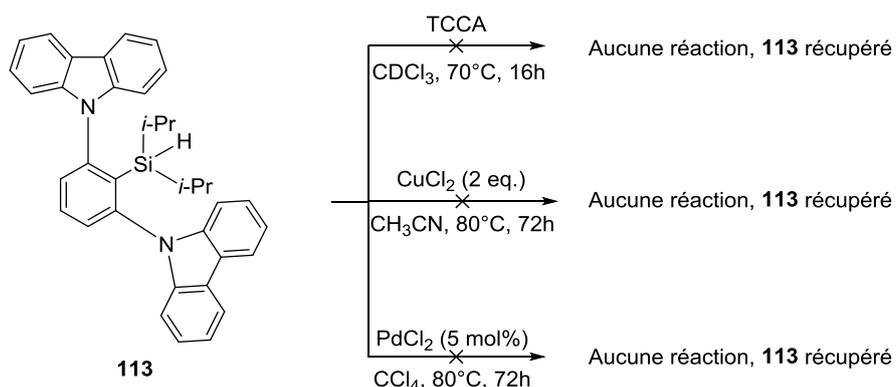


Schéma 79 : Essais de chloration de la liaison Si-H du silane **113**

La deuxième voie envisagée pour la synthèse de l'allylsilane **118** consiste à remplacer le chlorosilane utilisé lors de l'étape de silylation de **111** par l'allylchlorosilane **120**. Ce dernier, qui n'est pas décrit dans la littérature, a pu être synthétisé efficacement par ajout d'un équivalent de tert-butyl lithium sur l'allylméthylchlorosilane **119**. La réaction de silylation a ensuite été réalisée sur le bromure d'aryle **111** mais le produit désiré n'a pas pu être observé. La raison de ce manque de réactivité est très certainement l'encombrement de cet allylchlorosilane comparés à celui utilisé précédemment (Schéma 80).

⁷² Dang, H.-S.; Roberts, B. P.; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 117-123.

⁷³ Okimoto, M.; Kawachi, A.; Yamamoto, Y. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1419-1426.

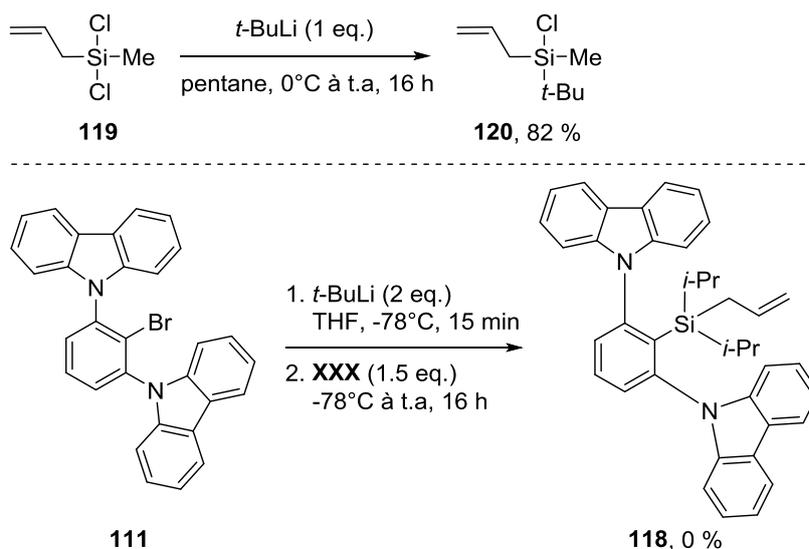


Schéma 80 : Essai de silylation pour la synthèse de **118**

Ainsi, les différentes voies de synthèse envisagées pour accéder à l'allylsilane **118** se sont révélées infructueuses. Le fort encombrement stérique présent autour du silane est certainement à l'origine de ce manque de réactivité.

5 Applications des silyliums en catalyse

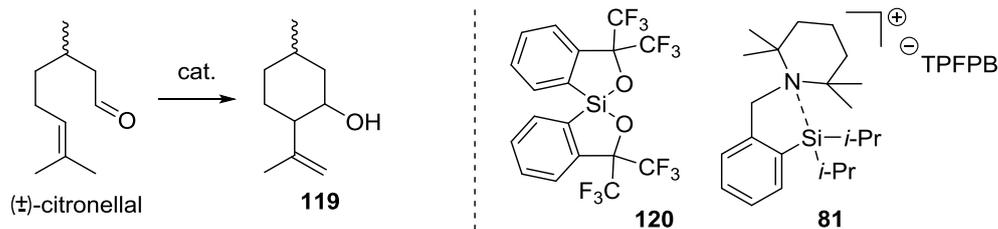
Après s'être concentré sur la synthèse et l'étude de ces nouveaux ions silyliums stabilisés par des dérivés azotés, nous avons envisagé l'utilisation de ce dernier dans des processus de catalyse. Justement, dans le cas de l'utilisation des silyliums en tant que catalyseur, nous pouvons distinguer deux types de processus différents :

- la catalyse acide de Lewis
- l'activation de liaison carbone - hétéroatome

5.1 Catalyse acide de Lewis - Réarrangement du citronellal

La première réaction que nous avons étudiée afin de tester l'acidité de Lewis de nos cations silylium est la réaction-ène du citronellal conduisant au composé cyclique **119**. Cette réaction a déjà été utilisée par Martin avec son organosilane **120** à contrainte cyclique. Elle constitue donc une première méthode intéressante afin de comparer la réactivité de nos composés avec un silane déjà connu.

Ainsi le silane **120** permet une complétion de la réaction de la réaction en 24 h à température ambiante (entrée 1). Dans les mêmes conditions catalytiques le silylium **81** conduit à une conversion complète en moins de 5 minutes (entrée 2). En diminuant la quantité de catalyseur à 1 % on obtient alors une conversion de 75 % après 10 min de réaction à température ambiante (entrée 3). De même le silylium **113** catalyse efficacement la réaction et conduit à une conversion complète en 10 minutes à température ambiante ainsi qu'à -30°C (Table 8-entrées 4 et 5).



Entrée	Cat.	Mol %	Solvant, Température	Temps	Conv. RMN ^a
1	120	10	CH ₂ Cl ₂ , 20°C	24 h	>95 %
2	81	10	Benzène, 20°C	< 5 min	>95 %
3	81	1	Benzène, 20°C	10 min	75 %
4	117	1	CH ₂ Cl ₂ , 20°C	10 min	>95 %
5	117	1	CH ₂ Cl ₂ , -30°C	1h	>95 %

^a Conversion mesurée par RMN ¹H en utilisant le triphénylméthane en tant qu'étalon interne

Table 8 : *Ene-réaction du citronellal catalysée par les silyliums*

L'inconvénient avec la réaction de cyclisation du citronellal est la formation de nombreux diastéréoisomères présentant des polarités très différentes qui rendent la détermination d'un rendement isolé très compliquée. C'est pourquoi nous avons ensuite voulu utiliser le méthylcitronellal **122** qui ne comporte aucun centre stéréogénique. Ce composé peut être obtenu à partir du citral **121** par une addition-1,4 du diméthylcuprate de lithium (Schéma 81).⁷⁴

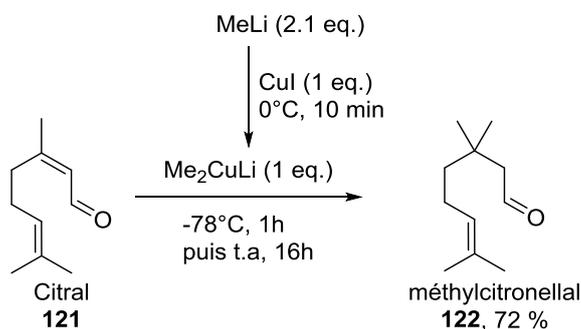
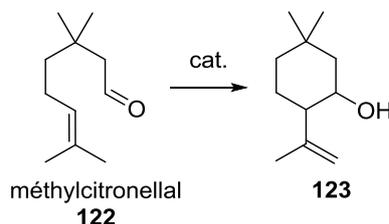


Schéma 81 : *Synthèse du méthylcitronellal 122*

La réaction de cyclisation de **122** a ensuite été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment avec le silylium **117**. Un rendement de 51% est obtenu (entrée 1). En abaissant la température à -50°C, l'alcool **123** est isolé avec un rendement de 87% (entrée 2). Des réactions

⁷⁴ Funakoshi, k.; Togo, N.; Koga, I.; Sakai, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 1990-1994.

de contrôles ont aussi été réalisées afin de vérifier que le silylium est bien le seul catalyseur actif. Ainsi, le trityle TPFPB ne conduit pas au produit **123** mais à des produits de dégradation (entrée 3), le silane **113** précurseur du silylium **117** quant à lui ne fournit aucune conversion (Table 9-entrée 4).



Entrée	Cat.	Mol %	Solvant, Température	Temps	Rendement 123 ^a
1	117	1	CH ₂ Cl ₂ , 20°C	10 min	51 % ^b
2	117	1	CH ₂ Cl ₂ , -50°C	1h	87 % ^b
3	Trityle TPFPB	1	CH ₂ Cl ₂ , 20°C		0 % (dégradation)
4	113	1	CH ₂ Cl ₂ , 20°C		0 %

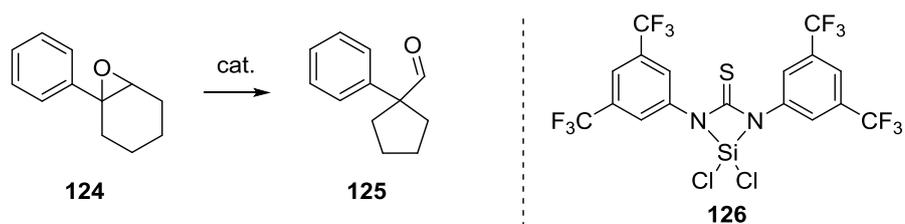
^a Rendement isolé

Table 9 : Ene-réaction du méthylcitronellal catalysée par les silyliums

5.1.2 Réarrangement d'époxyde

Nous avons ensuite étudié le réarrangement de l'époxyde **124** vers l'aldéhyde **125** catalysé par nos acides de Lewis. Cette réaction a été utilisée par Schreiner pour montrer la réactivité de ses organosilanes activés, notamment le composé **126**.

Avec le composé **126**, la réaction atteint une conversion complète en 18h à température ambiante (entrée 1). Dans les mêmes conditions, en présence des silyliums **81** et **117** la réaction est complète en moins de 5 minutes (entrées 2 et 3). Même en abaissant la température de la réaction à -50°C, le silylium **117** est suffisamment réactif pour compléter la réaction en 1h (Table 10-entrée 4).



Entrée	Cat.	Mol %	Solvant, Température	Temps	Rendement 125
1	126	5	CH ₂ Cl ₂ , 20°C	18 h	>95%
2	81	5	Benzène, 20°C	5 min	Quant.
3	117	1	CH ₂ Cl ₂ , 20°C	5 min	Quant.
4	117	1	CH ₂ Cl ₂ , -50°C	1h	Quant.

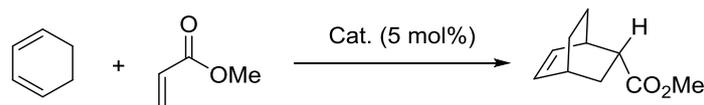
Table 10 : Réaction de réarrangement de l'époxyde **124**

Ces réactions illustrent bien la très grande différence de réactivité qui existe entre des silanes tétravalents activés et les silyliums.

5.1.3 Réaction de Diels-Alder

Comme nous l'avons vu plus tôt, les réactions de Diels-Alder sont un bon moyen de vérifier l'acidité de Lewis des silyliums. Un exemple en particulier qui a été utilisé de nombreuses fois dans la littérature et celui du 1,3-cyclohexadiène qui joue le rôle de diène (environ 500 fois moins réactif que le cyclopentadiène) avec l'acrylate de méthyle en tant que diénophile.

Plusieurs acides de Lewis silylés ont été testés dans cette réaction pour jouer le rôle d'étalons vis à vis de nos silyliums. On remarque alors que le triflate de triméthylsilyle (TMSOTf) est inactif pour cette réaction alors que dans les mêmes conditions le bistriflimide de triméthylsilyle (TMSNTf₂) permet une complétion de la réaction en une heure à 0°C (entrées 1 et 2). Une réactivité équivalente est observée avec le complexe triethylsilylium/toluène ([Et₃Si(Toluène)]⁺) (entrée 3). Oestreich quant à lui a montré que son silylium stabilisé par un motif ferrocène **41** développe une acidité de Lewis si forte qu'il peut alors réaliser cette réaction à très basse température (entrée 4). Nous avons alors appliqué ces conditions avec notre silylium stabilisé par un motif carbazole **107** et l'adduit de Diels-Alder est alors obtenu avec un rendement de 73 % après 3 h de réaction à -78°C (entrée 5). Cependant, lorsque nous utilisons les composés de type bis-carbazole tel que **117** la réaction ne fonctionne plus, certainement à cause de l'encombrement stérique trop important (Table 11-entrée 6).

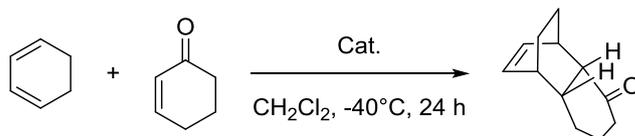


Entrée	Cat.	Mol %	Conditions	Rapport (<i>endo/exo</i>)	Rendement
1	TMSOTf	10	Toluene, 0°C, 1h	-	0
2	TMSNTf ₂	10	Toluene, 0°C, 1h	98:2	92 %
3	[Et ₃ Si(Toluène)] ⁺	1	Toluene, 0°C, 1h	98:2	97 %
4	41	5	CH ₂ Cl ₂ , -78°C, 3h	>99:1	95 %
5	107	5	CH ₂ Cl ₂ , -78°C, 3h	>99:1	73 %
6	117	5	CH ₂ Cl ₂ , -78°C, 3h	-	0 %

Table 11 : Réaction de Diels-Alder du 1,3-cyclohexadiène et de l'acrylate de méthyle

Un point intéressant, souligné par Oestreich vis-à-vis de cette réaction, est qu'elle peut aussi être aussi catalysée par des acides de Brønsted forts, qui pourraient être produits dans certains cas par la dégradation des silyliums conduisant à la libération de HB(C₆F₅)₄ également un acide très fort.⁷⁵ Afin de prouver que l'origine de la catalyse observée est bien due à l'acidité de Lewis du silylium, nous avons testé ce dernier dans la réaction entre le 1,3-cyclohexadiène et la cyclohexanone, processus connu pour ne pas être catalysé par les acides forts. Il a ainsi été montré que l'acide triflique (TfOH) ne catalyse pas cette réaction alors que le silylium **41** conduit à un rendement de 80 % après 24 h de réaction à -40°C (entrées 1 et 2). Dans notre cas le silylium **107** s'est révélé actif et fournit dans les mêmes conditions un rendement de 55 % (Table 12-entrée 3).

⁷⁵ Oestreich, M.; Schmidt, R. K.; Müther, K.; Mück-Lichtenfeld, C.; Grimme, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4421-4428.



Entrée	Cat.	Mol %	Rapport (endo:exo)	Rdt.
1	TfOH	5	-	0%
2	41	5	96:4	80 %
3	107	5	nd	55%

Table 12 : Réaction de Diels-Alder du 1,3-cyclohexadiène et de la cyclohexanone

Cette réaction de Diels-Alder montre bien que le composé **107** est stable dans ces conditions et que la catalyse est bien dûe au silylium. La réactivité observée est du même ordre que celle du silylium **41** dont le déplacement chimique est relativement proche.

Toutes ces réactions permettent d'illustrer l'activité de nos silyliums en catalyse acide de Lewis. Les deux premières réactions modèles de réarrangement du citronellal et de l'époxyde sont relativement faciles et peuvent être catalysées par le moins acide de nos silyliums. A l'inverse des réactions difficiles telles que les cycloadditions de Diels-Alder avec le 1,3-cyclohexadiène ont pu être réalisées avec nos composés les plus acides stabilisés par le carbazole. Cependant ces réactions de Diels-Alder ont fait apparaître une limitation concernant les silyliums de type bis-carbazoles qui de par leur encombrement souffrent d'une réactivité diminuée, il convient donc de trouver une balance entre l'encombrement nécessaire à la stabilité des silylium et sa réactivité.

5.2 Activation de molécules organiques

La possibilité d'utiliser des petites molécules organiques (H_2 , CO , CO_2 , ...) en tant que briques élémentaires pour la synthèse organique constitue un réel défi. En effet, ces composés sont très stables d'un point de vue thermodynamique et leur activation requière le plus souvent des catalyses organométalliques à l'aide de métaux de transition.⁷⁶ L'utilisation d'organocatalyseurs capables d'activer ces substrats constitue un défi important qui suscite un intérêt croissant.

Une méthode élégante pour l'activation de tels composés est ainsi l'utilisation de paires de Lewis frustrées PLF (Cf chapitre 1). Ces PLF sont formées lorsque l'on met en présence un nucléophile fort (base de Lewis) et d'un électrophile fort (acide de Lewis) qui sont suffisamment encombrés pour empêcher la formation d'un adduit, d'où le nom de paire "frustrée". Dans un tel cas la réactivité de l'acide et de la base est exacerbée et la PLF peut être utilisée comme un catalyseur bifonctionnel (Figure 16).

⁷⁶ Beller, M.; Bolm, C. *Transition Metals for Organic Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **1998**, Vol. 2, pp 1-96

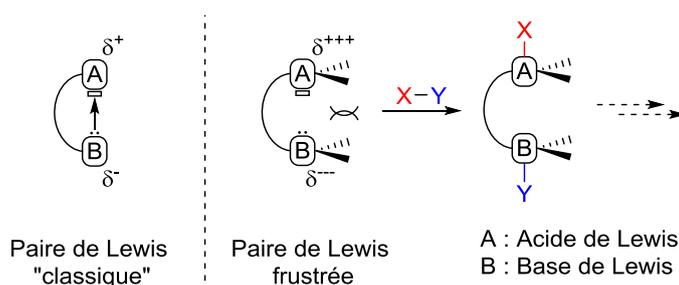


Figure 16 : Activation par les PLF

Nous avons considéré que certains des silyliums développés au cours de cette étude pouvaient être considérés comme des PLF, en particulier dans les cas où la base de Lewis (l'amine) donnait lieu à des interactions faibles avec le centre silylé. Nous avons ainsi envisagé que ces substrats pouvaient être utilisés pour l'activation de composés organiques.

5.2.1 Activation de l'hydrogène

Dans un premier temps nous avons voulu voir s'il était possible de cliver une molécule très peu réactive telle que le dihydrogène. Ce type de réaction a été étudié par l'équipe de Repo avec l'utilisation de PLF amine/bore.

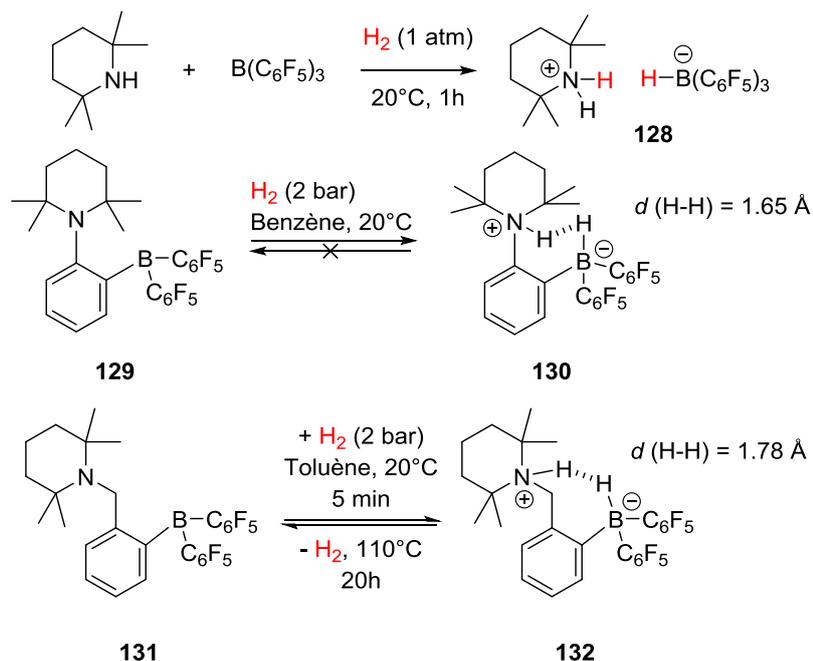
Dans un premier temps, ils ont montré que la TMP pouvait former une PLF intermoléculaire avec le $B(C_6F_5)_3$ qui est suffisamment réactive pour cliver le dihydrogène à température ambiante et conduire au zwitterion **128**.⁷⁷

Par la suite, des versions intramoléculaires **129**⁷⁸ et **131**⁷⁹ ont été développées, dans lesquelles l'amine l'amine et le bore forment aussi une paire frustrée capable d'activer le dihydrogène à température ambiante. Dans ces composés la liaison H-H est fortement allongée comparé au dihydrogène gazeux (0.74 Å) mais n'est pas complètement dissociée. Il en résulte la formation d'une structure cyclique avec une molécule de dihydrogène pontée (observé par DRX). De plus une étude de stabilité thermique a permis de montrer que le composé **132** pouvait libérer le dihydrogène coordonné à partir de 110°C et redonner quantitativement **131**, alors que dans les mêmes conditions le composé **130** n'évolue pas. Ceci s'explique par le fait que **130** forme un cycle à 6 chaînons le rendant plus stable que **131** (Schéma 82).

⁷⁷ Repo, T.; Sumerin, V.; Schulz, F.; Nieger, M.; Leskelä, M.; Rieger, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001-6003.

⁷⁸ Repo, T.; Chernichenko, K.; Nieger, M.; Markku, L. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9029-9032.

⁷⁹ Repo, T.; Rieger, B.; Sumerin, V.; Schulz, F.; Atsumi, M.; Wang, C.; Nieger, M.; Leskelä, M.; Pyykkö, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117-14119.


Schéma 82 : Activation d'hydrogène par des PLF amine/bore

Par la suite, l'utilisation de ces composés en tant que catalyseur dans des réactions de réductions d'imines a été envisagée. Il apparaît alors que seul le composé **132** est capable de réagir avec ces substrats, confirmant la grande stabilité du zwitterion **130**. La réaction fonctionne bien avec des imines et énamines présentant un encombrement proche de l'azote (Table 13 entrée 1-4). Dans le cas où l'imine n'est pas assez encombrée, l'amine produite coordine trop fortement le borane et la réaction ne peut pas être catalytique (Table 13 entrée 1-4). Dans le cas où l'imine n'est pas assez encombrée, l'amine produite coordine trop fortement le borane et la réaction ne peut pas être catalytique (Table 13 entrée 5-6).

Entrée	Substrat	Temps (h)	Produit	Rendement
1		12		99 %
2		6		99 %
3		12		99 %
4		12		85 %
5		24		4 %
6		24		4 %

Table 13 : Réduction d'imines et énamines par la PLF **131**

Pour transposer cette réaction à nos silyliums, nous avons opté pour l'utilisation de l'arylsilane porteur d'un motif TMP, composé qui semblait le plus approprié, étant donné la faible interaction entre le silylium et l'amine.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons envisagé une séquence réactionnelle dans laquelle le silylium une fois formé serait mis en présence d'une atmosphère d'hydrogène pour reformer une liaison Si-H et conduire à l'ammonium **133**. Le traitement basique de ce composé redonnerait alors le silane de départ.

Quelques essais ont été réalisés à partir du silane **89**. Après formation du silylium, une atmosphère d'hydrogène a été appliquée et le mélange réactionnel a été suivi par RMN. Nous n'avons pas observé de signaux pouvant correspondre à la formation de l'ammonium **133**. Après le traitement basique en fin de réaction nous n'avons pas non plus récupéré le silane de départ mais plusieurs produits de dégradation (Table 14).

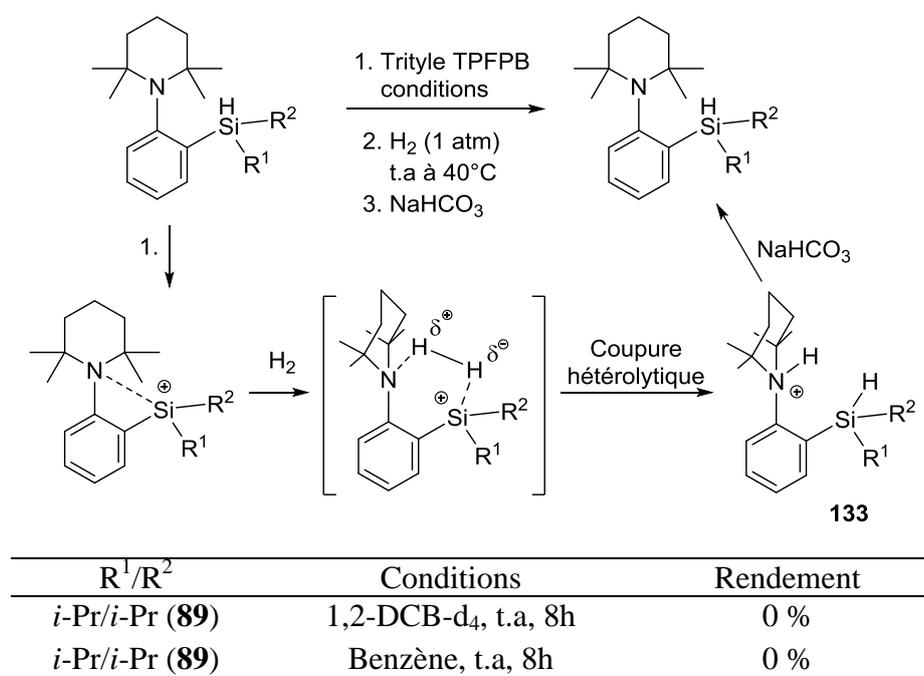


Table 14 : Tentative d'activation de H₂ par le silylium **89**

5.2.2 Activation de boranes – Synthèse d'ions boréniums

Par la suite nous avons voulu étudier une réactivité différente de nos silyliums avec l'activation de boranes. Du fait de la polarisation de la liaison B-H on peut envisager que le borane se ponte entre l'amine et le silylium (**136**). La liaison B-H étant plus faible que la liaison Si-H, une coupure hétérolytique conduirait à la formation du composé **137**, qui comporte un cation boryle stabilisé par une amine (appelé un ion borénium) (Schéma 83).⁸⁰

⁸⁰ Revue sur les ions boréniums : Piers, W. E.; Bourke, S. C.; Conroy, K. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016-5036.

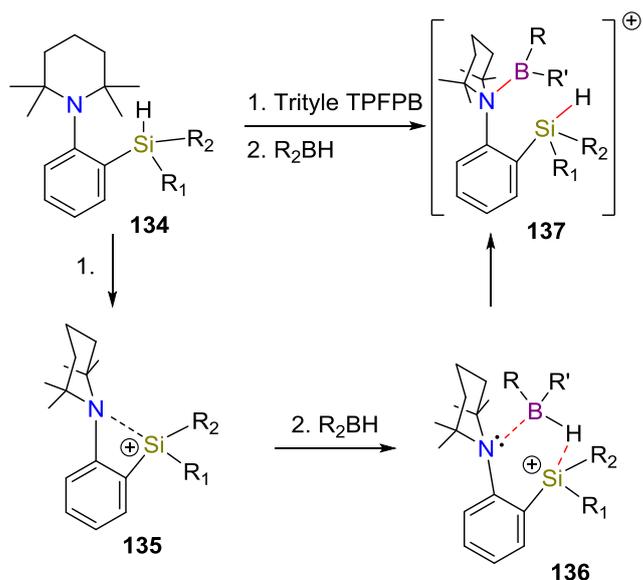


Schéma 83 : Réaction entre un borane et un silylium aminé

Ces ions boréniums sont d'excellents électrophiles qui peuvent être utilisés comme substitués des boranes "classiques" dans des réactions de borylation difficiles.⁸¹ Ainsi, nous avons envisagé la possibilité d'une réaction d'hydroboration catalysée par les silyliums.

En présence d'un dérivé insaturé, une quantité catalytique de borénium **137** pourrait transférer l'ion boryle pour conduire au carbocation **138**. Ce carbocation peut alors abstraire l'hydrure du silane de la même manière que le cation trityle pour former une liaison C-H plus stable, libérer le produit d'hydroboration et régénérer un silylium pouvant poursuivre la chaîne catalytique (Schéma 84).

⁸¹ Vedejs, E.; Prokofjevs, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20056-20059; Vedejs, E.; Prokofjevs, A.; Kampf, J. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *500*, 2098-2010.

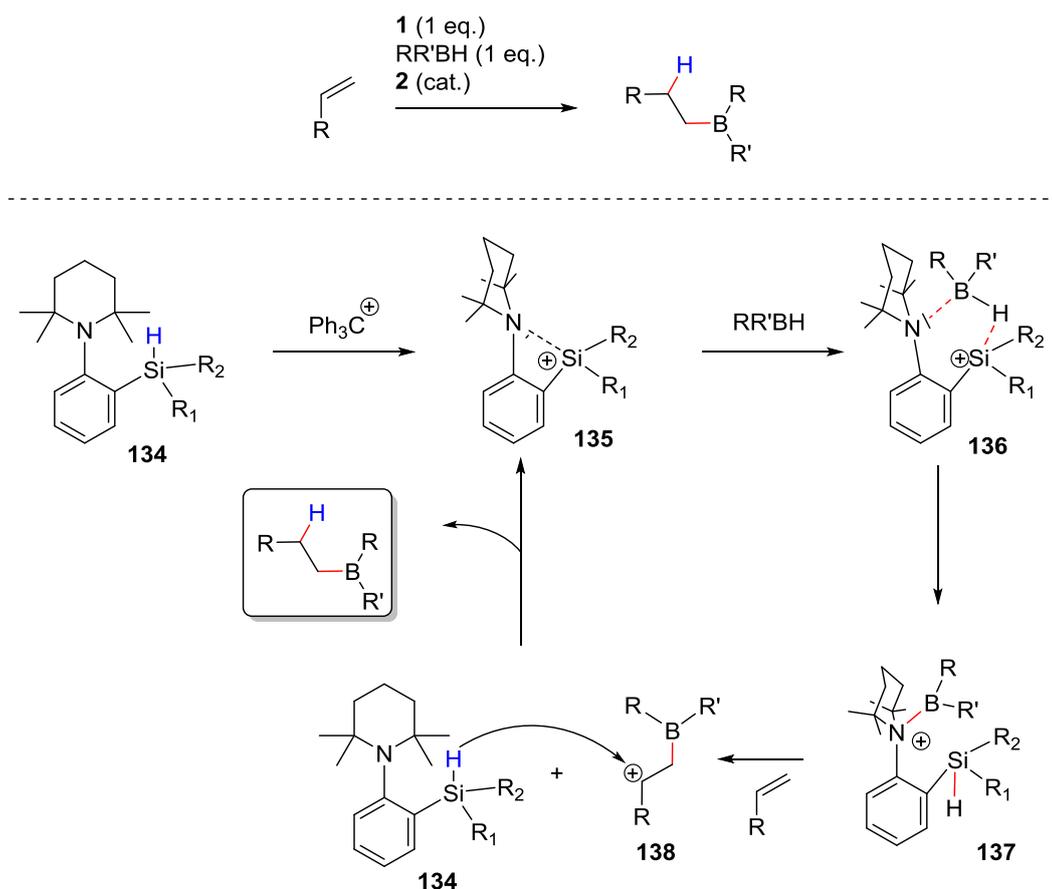


Schéma 84 : Réaction d'hydroboration d'alcènes catalysée par le silylium

Dans un premier temps nous avons voulu étudier le comportement du silylium en présence d'un borane. Ainsi nous avons synthétisé le silylium **90** en solvant deutéré, ajouté un équivalent d'un borane encombré (dicyclohexylborane ou 9-BBN) et nous avons suivi la réaction par RMN ^1H et ^{11}B . Dans ces conditions le mélange réactionnel ne conduit à aucune réaction et le silylium n'est pas altéré par la présence du borane même après chauffage pendant une durée prolongée.

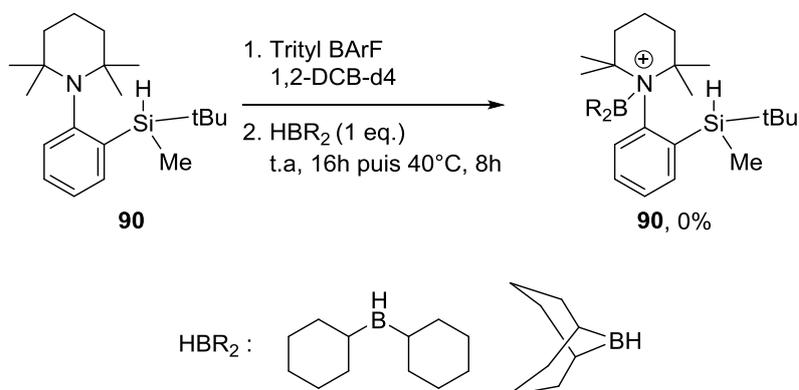


Schéma 85 : Réactivité d'un borane en présence du silylium **90**

Ainsi, les essais réalisés avec nos silyliums dans ces différentes réactions d'activations de molécules organiques n'ont pas été fructueux. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce manque de réactivité :

- La liaison qui se développe entre l'azote et le silicium est peut-être trop forte pour pouvoir être rompue dans les conditions réactionnelles utilisées,
- L'encombrement présent autour de l'azote peut être trop grand pour permettre l'approche de la molécule à activer,
- Les produits issus de la réaction sont moins stables que le silylium de départ, surtout avec les composés borylés.

5.3 PLF intermoléculaires

Les exemples de réactivités que nous venons de voir sont basés sur l'utilisation de la PLF intramoléculaire qui peut se développer entre le silylium et la base de Lewis. Cependant on peut aussi envisager la formation de PLF intermoléculaires en considérant le silylium stabilisé comme un électrophile global et en ajoutant une base de Lewis encombrée.

Au cours de notre étude l'équipe de Müller a reporté les premiers exemples de PLF entre un silylium et des phosphines encombrées. Le silylium **67** forme une PLF avec la trimésitylphosphine ($P(\text{Mes})_3$) et la tri-tert-butylphosphine ($P(t\text{-Bu})_3$) qui est suffisamment réactive pour cliver le dihydrogène et le CO_2 (Schéma 86).

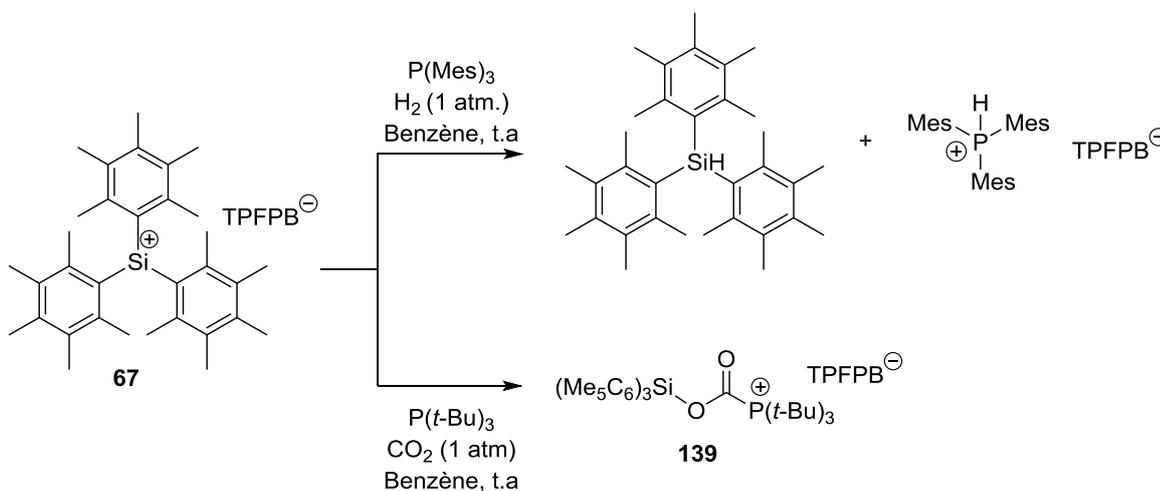


Schéma 86 : Activation de H_2 et CO_2 par une PLF silylium/phosphine

Dans notre cas, les silyliums stabilisés par un motif carbazole pourraient être de très bons candidats pour la formation de PLF car nous avons pu nous rendre compte au cours de leur étude qu'ils présentent un encombrement conséquent autour du silylium.

Ainsi nous avons envisagé plusieurs types de bases pour la formation de PLF avec le silylium **117**. Les phosphines dans un premier temps semblent être des composés propices à ce type de réaction car elles sont relativement peu basiques comparés aux bases organiques. Il est de plus possible de moduler la nucléophilie du doublet non liant par le choix des substituants (TTMPP

beaucoup plus nucléophile que TPFPP par exemple). Par la suite des bases organiques (phosphazènes, guanidines) encombrées ont été également testées, ainsi que certains carbènes dont le comportement en PLF pourrait s'avérer très intéressant en catalyse (Figure 17).

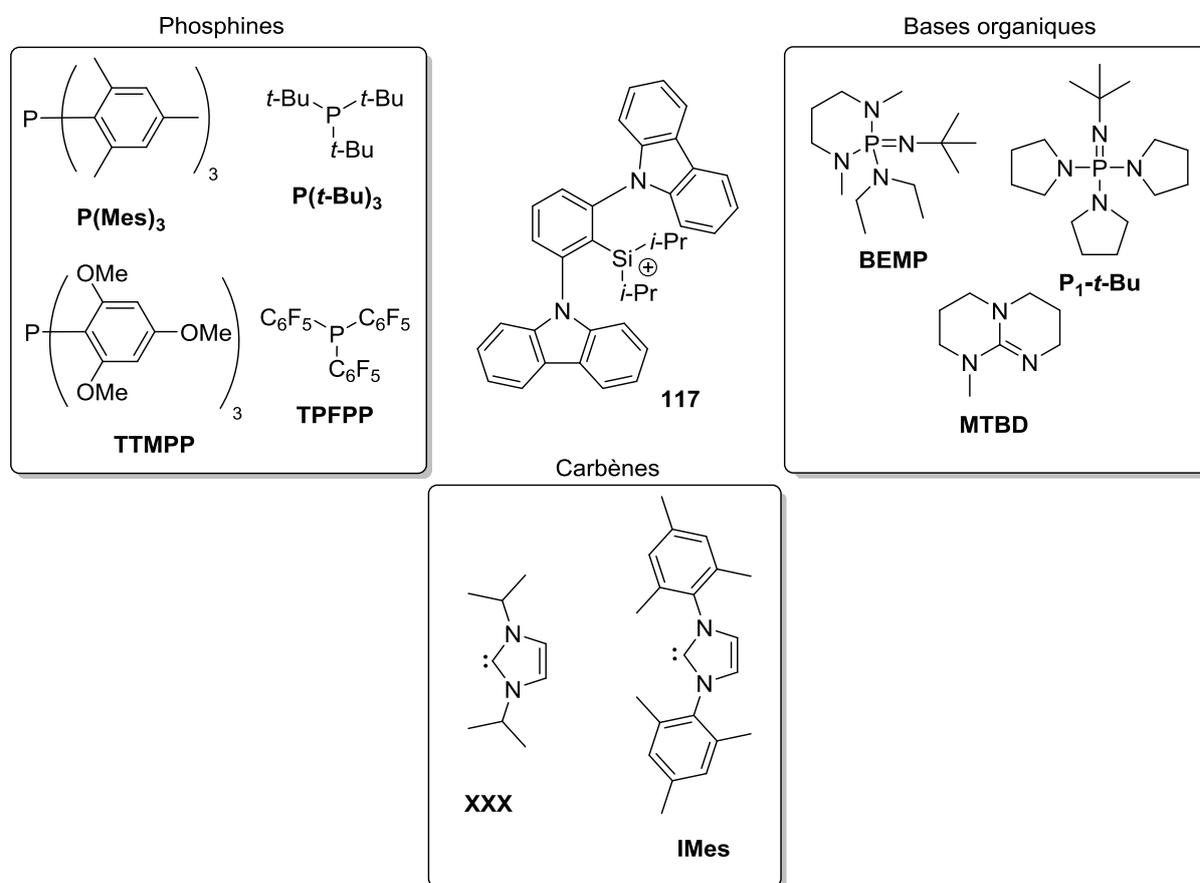


Figure 17 : Bases de Lewis utilisées pour la formation de PLF avec le silylium **117**

Cependant tous les essais réalisés à partir du silylium **117** ont conduits à la formation du composé **140** résultant de la cyclisation du silylium sur le carbazole. Ce résultat pouvait être anticipé avec l'utilisation des bases organiques comme cela avait été observé avec le silylium **96** stabilisé par une diphenylamine. Pourtant même en utilisant des phosphines encombrées la réaction de déprotonation est instantanée et ne souffre d'aucune compétition avec la coordination au silylium (Schéma 87).⁸²

⁸² Kobayashi, J.; Kawashima, T.; Furukawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14192-14193.

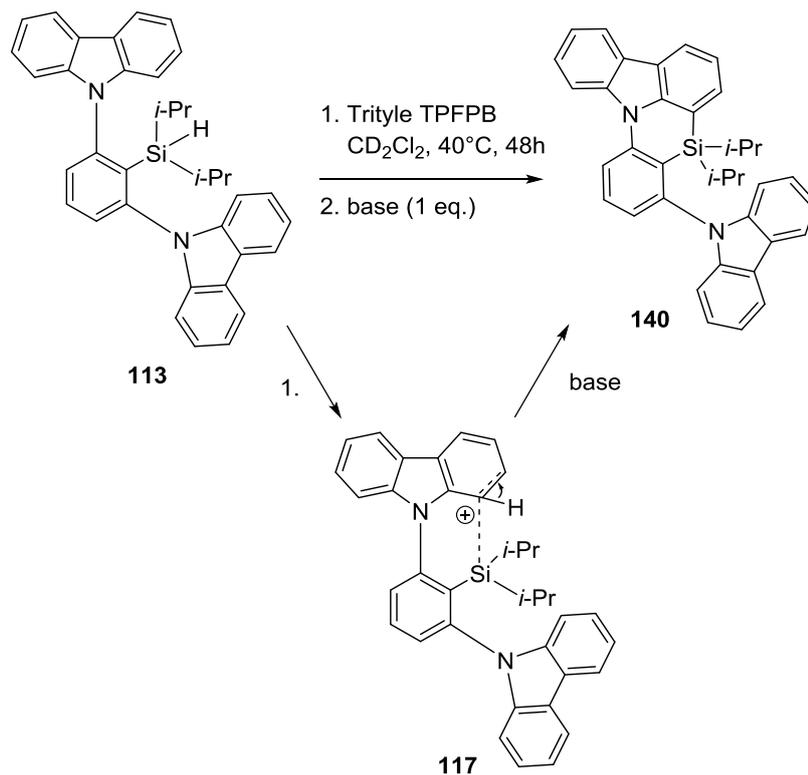


Schéma 87 : Réaction de Sila-Friedel-Craft

Ce résultat peut être rationalisé par le fait que lorsque le silylium se coordine préférentiellement sur le carbone en *ortho* de l'atome d'azote, il conduit à un intermédiaire de type « complexe de Wheland » ou ce carbone est pyramidalisé, comme nous avons pu le montrer par calcul. Le proton lié à ce carbone devient suffisamment acide pour être arraché par une base même faible pour donner le produit de sila-Friedel-Crafts.

6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que la synthèse d'ions silylium stabilisés par des substituants azotés est possible en respectant toutefois certaines conditions. Tout d'abord le choix du motif azoté se révèle capital puisqu'il doit présenter suffisamment d'encombrement pour empêcher (ou limiter) la coordination au silylium. La nucléophilie de l'azote est aussi très importante et peut être modulée en engageant l'atome d'azote dans des structures aromatiques comme le carbazole. Le choix du squelette portant le couple silylium/base de Lewis est aussi important puisqu'il peut permettre d'induire des contraintes structurales empêchant l'approche de la base sur le silicium.

Nous avons aussi envisagé l'utilisation de nos systèmes dans divers processus de catalyse. L'acidité de Lewis a pu être comparée à celle d'autres composés silylés tétravalents dans des réactions de réarrangement du citronellal et d'époxyde. Il apparaît alors une très grande différence de réactivité en faveur des silyliums. Des réactions plus difficiles telles que les cycloadditions du 1,3-cyclohexadiène ont aussi été étudiées et montrent que le silylium **107** stabilisé par un carbazole est capable de catalyser les réactions efficacement à basse température.

D'autres réactions visant à utiliser le potentiel de nos composés en tant que catalyseurs bifonctionnels pour l'activation de molécules organiques ont aussi été envisagées mais n'ont jusque-là pas donné de résultats significatifs.

CHAPITRE 3

Développement de nouveaux silyliums à chiralité axiale

Chapitre 3. Développement de nouveaux silyliums à chiralité axiale

Le développement de nouveaux catalyseurs capables d'induire des réactions stéréocontrôlées est devenu un objectif majeur des chimistes. En 2001 le prix-Nobel de chimie a été décerné à Knowles, Noyori et Sharpless pour leurs contributions à la catalyse asymétrique. Ces méthodes basées sur l'utilisation de catalyseurs métalliques (Rhodium, Ruthénium et Titane) ont pu trouver de nombreuses applications industrielles. Cependant bien que très efficaces, l'utilisation des métaux en synthèse organique devient de nos jours de plus en plus sujet à controverse. En effet, la raréfaction de ces derniers engendre un coût de revient des catalyseurs métalliques de plus en plus élevé. De plus, pour une application dans les domaines de la synthèse de médicaments et des matériaux pour l'électronique, les traces résiduelles de métaux issues des étapes de synthèses deviennent complètement proscrites et engendrent des dépenses conséquentes en raison des nombreuses étapes de purification.

C'est à partir de ce constat que les chimistes se sont tournés vers le développement de l'organocatalyse, basée sur l'utilisation de petites molécules organiques pouvant se substituer efficacement aux métaux. Les premiers travaux réalisés autour de l'organocatalyse sont attribués à Knoevenagel et la réaction d'aldolisation catalysée des amines primaires et secondaires (Schéma 88).⁸³

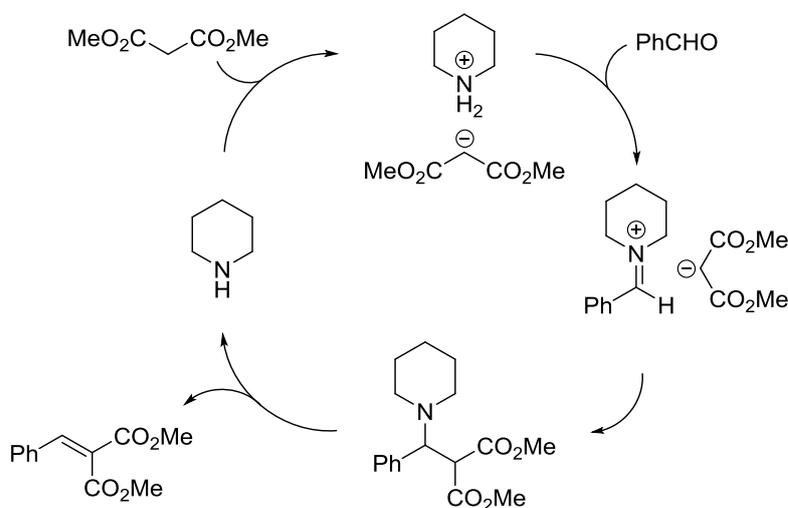


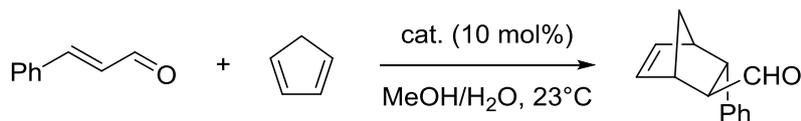
Schéma 88 : Réaction d'aldolisation catalysée par des amines aliphatiques

Cette méthodologie a plus tard été revue par MacMillan en 2000 alors qu'il développe des amines chirales en tant que catalyseur pour contrôler l'induction chirale dans des réactions de Diels-Alder (Table 15).⁸⁴

⁸³ a) Knoevenagel, E. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1898**, *31*, 2596-2619.

b) List, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1730-1734.

⁸⁴ MacMillan, D. W. C.; Ahrendt, K. A.; Borths, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243-4244.



Cat.	Temps	Rendement	ee
141	23 h	92 %	57%
142	84 h	82 %	74%
143	8 h	99 %	93%

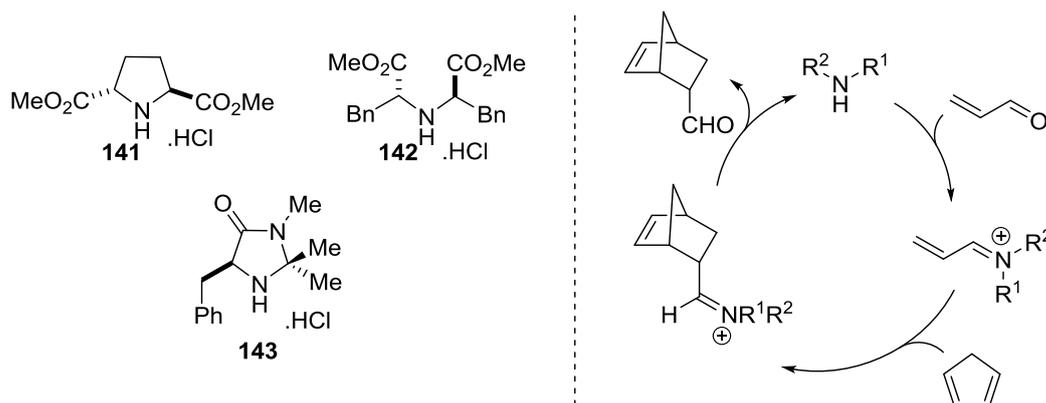


Table 15 : Réaction de Diels-Alder organocatalysée

Le développement de nouveaux composés silylés possédant des propriétés d'acidité de Lewis s'inscrivent bien dans ce concept d'organocatalyse. Dans notre cas, après avoir réussi à développer des nouveaux silyliums stabilisés par des dérivés azotés, nous avons envisagé de faire évoluer ces composés en version chirale. Cela permettrait alors d'accéder à de nouveaux catalyseurs combinant la très grande acidité de Lewis inhérente aux silyliums avec des propriétés de chiralité, pouvant être utilisés en synthèse asymétrique.

1 Concept envisagé

Nous avons envisagé deux méthodes pour introduire une information chirale sur les ions silylium. La première, qui est la plus évidente, consiste à substituer le silylium avec un fragment carboné chirale afin de créer un environnement chirale. Cette méthode, déjà exploitée par le passé (voir plus bas) dans la synthèse d'acides de Lewis silylés, donne en général de mauvais résultats en termes d'induction asymétrique car la longueur des liaisons C-Si (1.85Å) (par rapport aux C-C (1.54Å)), éloigne le centre prochiral du centre porteur de la chiralité (Figure 18-a).

Afin de permettre une induction efficace, l'information chirale doit donc être au plus près du centre réactif. Dans le cas des silyliums cela implique d'utiliser une chiralité centrée sur le silicium car c'est en ce point que se concentre l'acidité de Lewis. Or dans un silylium libre, l'atome de silicium est plan et hybridé sp^2 donc il ne peut théoriquement pas porter d'information chirale. En revanche, en utilisant une base de Lewis apte à coordonner le silylium, nous avons vu que ce dernier se pyramidalise pour adopter une géométrie quasi tétraédrique.

Dans ce cas, si tous les substituants sont différents, le silylium développe alors une chiralité centrée sur le silicium (Figure 18-b).

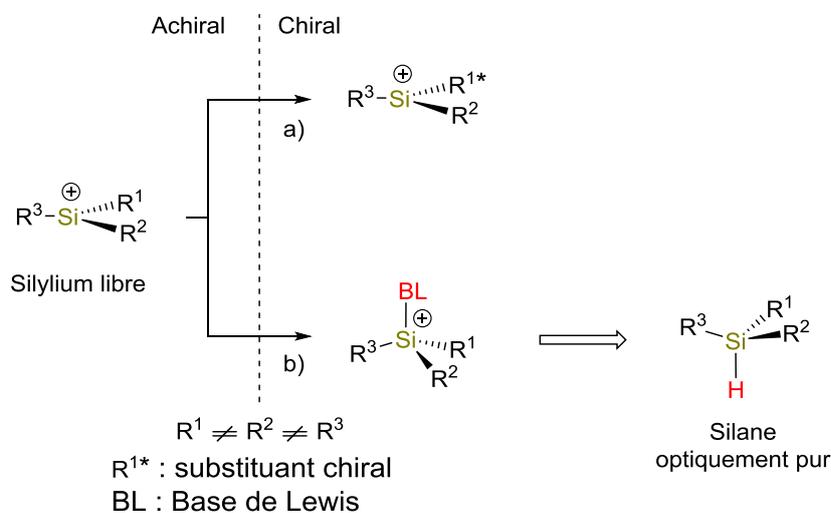


Figure 18 : *Cations silylium chiraux*

Ce silylium chiral pourrait être généré à partir d'un silane optiquement pur en présence d'une base de Lewis appropriée. Mais la force de l'interaction entre la base de Lewis (BL) et le silylium va avoir une grande importance. Si cette interaction n'est pas assez forte, le système pourrait s'épimériser pour conduire à une perte de la chiralité. Et si elle est trop forte, l'espèce n'aura plus de caractère de silylium et le pouvoir catalytique du silylium en sera affecté.

Cette méthode peut donc permettre d'accéder à un silylium chiral mais présente aussi une limitation quant à son utilisation dans des processus de catalyse asymétrique. En effet, au cours de la réaction, le nucléophile externe (le composé à activer) doit venir substituer la base de Lewis intramoléculaire pour former un nouveau silylium stabilisé. Mais par essence, le nucléophile est en large excès puisque le silylium est le catalyseur. Il peut donc réattaquer le complexe silylium-Nu et provoquer la racémisation du centre silylé et ainsi entraîner la formation du produit sous sa forme racémique (Figure 19).

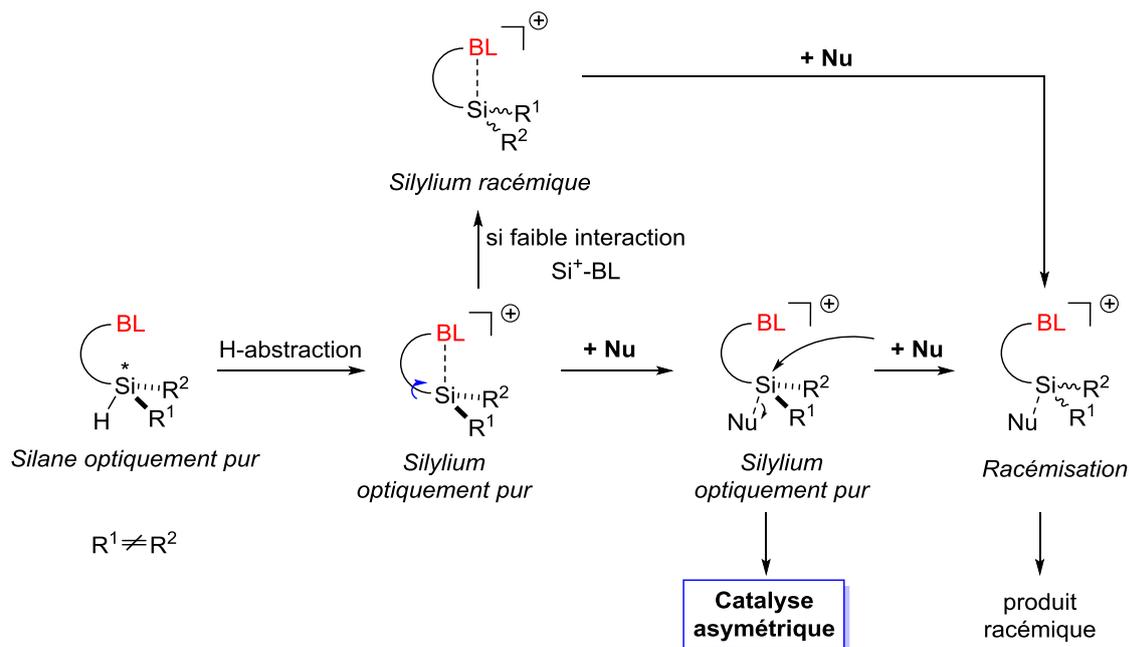


Figure 19 : *Silylium à chiralité Si-centrée*

Afin de pallier à ce problème, nous avons envisagé d'utiliser une base de Lewis intramoléculaire chirale afin de contrôler la stéréochimie centrée sur le silicium. L'introduction d'un nouveau centre stéréogène va conduire à la formation de deux silyliums diastéréoisomères **A** et **B** dont l'un devrait être thermodynamiquement plus stable. Ainsi, à partir d'un mélange des deux silyliums diastéréomériques, les contraintes stériques qui se développent entre la base de Lewis et les substituants portés par le silicium pourraient conduire à une équilibration vers un seul diastéréomère et ainsi opérer un transfert de chiralité du ligand vers le silylium. Ce processus qui s'apparente à un dédoublement cinétique dynamique pourrait donc permettre de maintenir la chiralité Si-centrée au cours de la réaction (Figure 20).

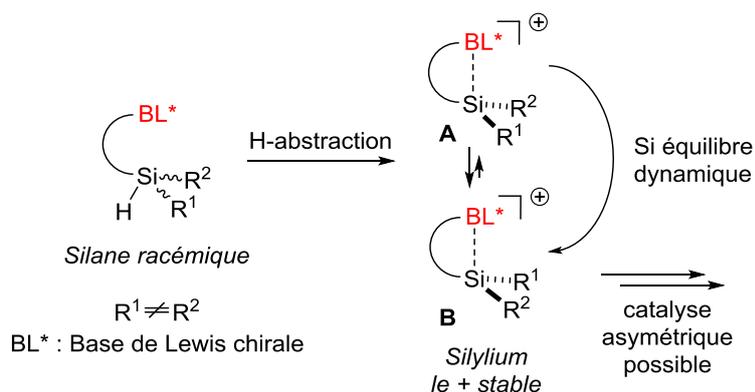


Figure 20 : *Dédoublement cinétique dynamique des silyliums*

Une étude de la stabilité stéréochimique du silylium est donc un pré-requis avant de pouvoir envisager une quelconque utilisation de ces systèmes en catalyse asymétrique.

2 Etat de l'art

D'une manière générale, il existe peu d'acides de Lewis chiraux centrés sur le silicium. A partir de dérivés neutres, ce n'est qu'en 2000 que Ghosez montre pour la première fois l'utilisation d'un organosilane chiral avec le silyltriflimide **144** portant un substituant optiquement pur dérivé du (-)-myrtenal. L'utilisation dans des réactions de Diels-Alder a conduit à l'obtention d'un excès énantiomérique modéré (Schéma 89).⁸⁵

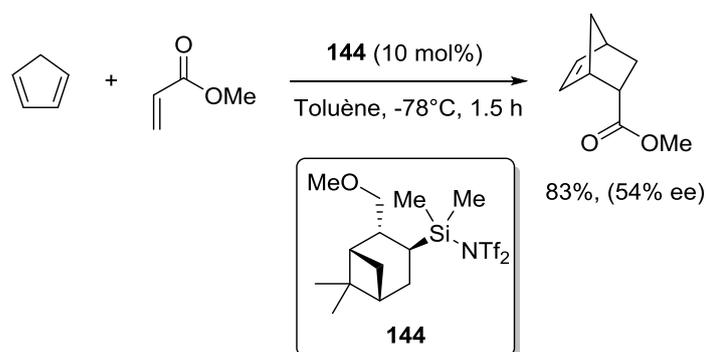


Schéma 89 : Réaction de Diels-Alder catalysée par le silyltriflimide **144**

Plus tard, en s'inspirant des travaux sur le silicium menés par Denmark, Leighton a développé un organosilane chiral à contrainte cyclique **145**. Ce dernier a permis d'accéder à d'excellents excès énantiomériques dans des réactions de Diels-Alder simples entre le cyclopentadiène et des aldéhydes α,β -insaturés (Schéma 90).⁸⁶

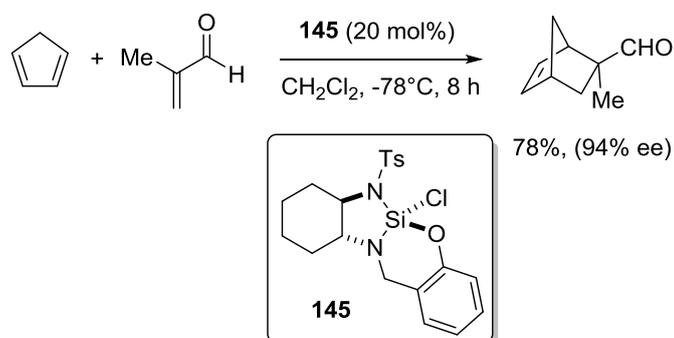


Schéma 90 : Réaction de Diels-Alder catalysée par le silane **145**

Deux autres exemples peu efficaces d'organosilanes chiraux neutres ont aussi été reportés tels que le bis-iodosilane de Hoshi⁸⁷ ou le silyltriflimide de Hatanaka.⁸⁸

Le premier exemple de cations silylés chiral a été reporté dans la littérature par Jørgensen. Il montre la synthèse d'un silylium stabilisé dans l'acétonitrile sous la forme d'un silylnitrilium

⁸⁵ Ghosez, L.; Mathieu, B.; de Fays, L. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9561-9564.

⁸⁶ Leighton, J. L.; Kubota, K.; Hamblett, C. L.; Wang, X. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11397-11401.

⁸⁷ Hoshi, T.; Shionoiri, H.; Katano, M.; Suzuki, T.; Hagiwara, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 2167-2175.

⁸⁸ Hatanaka, Y.; Sakaguchi, Y.; Iwade, Y.; Sekikawa, T.; Minami, T. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11173-11175.

chiral **147**. Ce composé correspond à la première méthode de synthèse des silyliums chiraux énoncée plus tôt (Figure 18), le squelette binaphtyle induisant un environnement chiral à proximité du centre silylé. L'utilisation de ce système dans des réactions de Diels-Alder énantiosélectives ne conduit cependant qu'à un très faible excès énantiomérique, ce qui confirme que cette méthode n'est pas très efficace (Schéma 91).⁸⁹

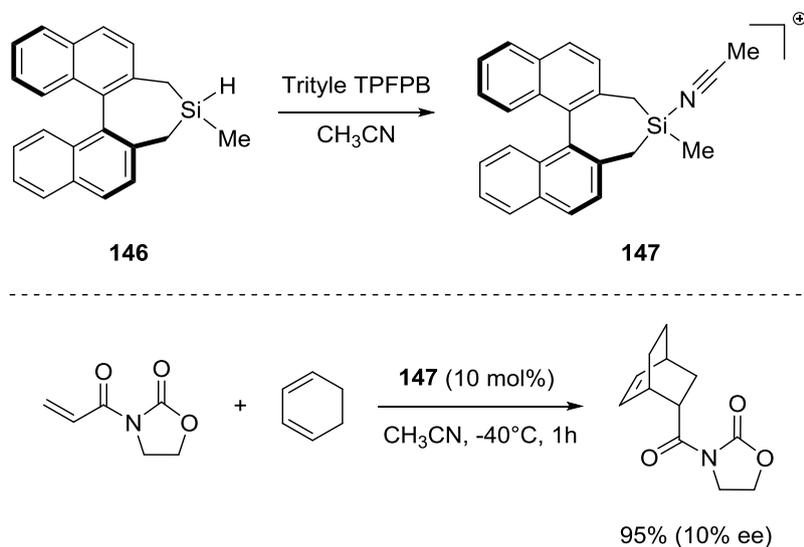


Schéma 91 : Application du silylnitrilium **147** en catalyse asymétrique

Enfin, au cours de notre étude, Oestreich a reporté la synthèse de nouveaux silyliums chiraux stabilisés par différents hétéroéléments. Une synthèse des silyliums **150** et **151** a ainsi été réalisée à partir des silanes **148** et **149** substitués par une oxazoline optiquement pure, la RMN montrant que seul l'atome d'azote se coordine au silicium. Une légère modification du rapport diastéréoisomérique entre le silane et le silylium est observée mais aucune épimérisation ou transfert de chiralité depuis l'oxazoline n'a lieu, même après un long temps de réaction. Cela montre que l'interaction azote/silicium est très forte, ce qui est aussi confirmé par le déplacement chimique en RMN ²⁹Si assez bas (autour de 25 ppm) (Schéma 92).⁹⁰

⁸⁹ Jørgensen, K. A.; Johannsen, M.; Helmchen, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7637-7638.

⁹⁰ Oestreich, M.; Rohde, V. H. G.; Pommerening, P.; Klare, H. F. T. *Organometallics* **2014**, *33*, 3618-3628.

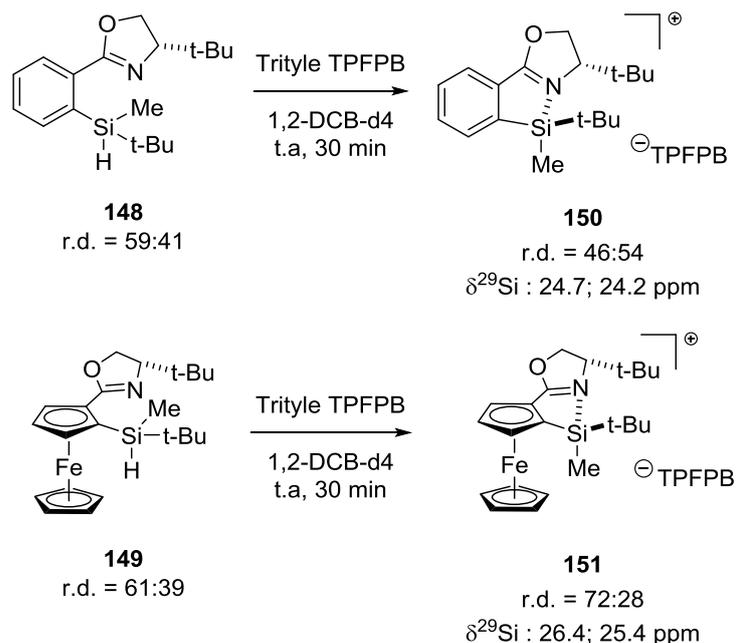


Schéma 92 : *Silyliums stabilisés par une oxazoline chirale*

Il a par la suite synthétisé une série de silanes substitués par des dithiolanes cycliques de différentes tailles. La synthèse des silyliums conduit alors la formation de plusieurs diastéréoisomères avec une chiralité centrée sur le silicium, le soufre et le carbone au pied du dithiolane. Dans le cas des systèmes benzéniques simples, on observe la formation d'un diastéréoisomère majoritaire au cours de la coordination de l'atome de soufre sur le silicium, en raison de l'interaction stérique du groupement R avec les substituants sur le silicium. Basé sur ces observations, le silane énantiorenrichi **160** supporté par un squelette de type ferrocène, porteur d'une chiralité planaire ainsi que centrée sur le silicium a été synthétisé pour une utilisation dans des réactions énantiosélectives. La synthèse du silylium correspondant **161** conduit cependant à la formation d'un mélange de quatre diastéréoisomères traduisant une mauvaise stabilisation du dithiolane sur le silylium (Schéma 93).⁹⁰

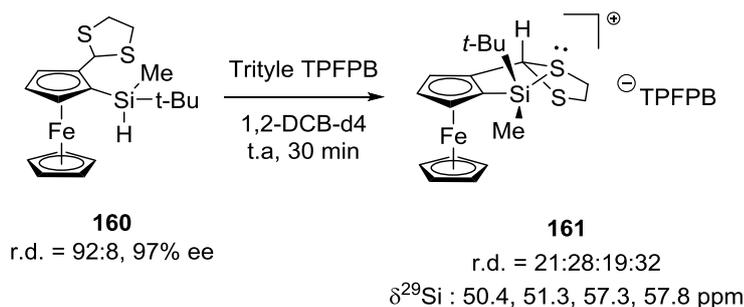
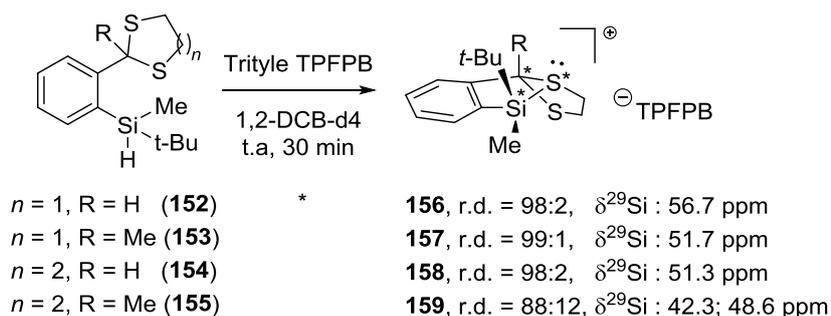
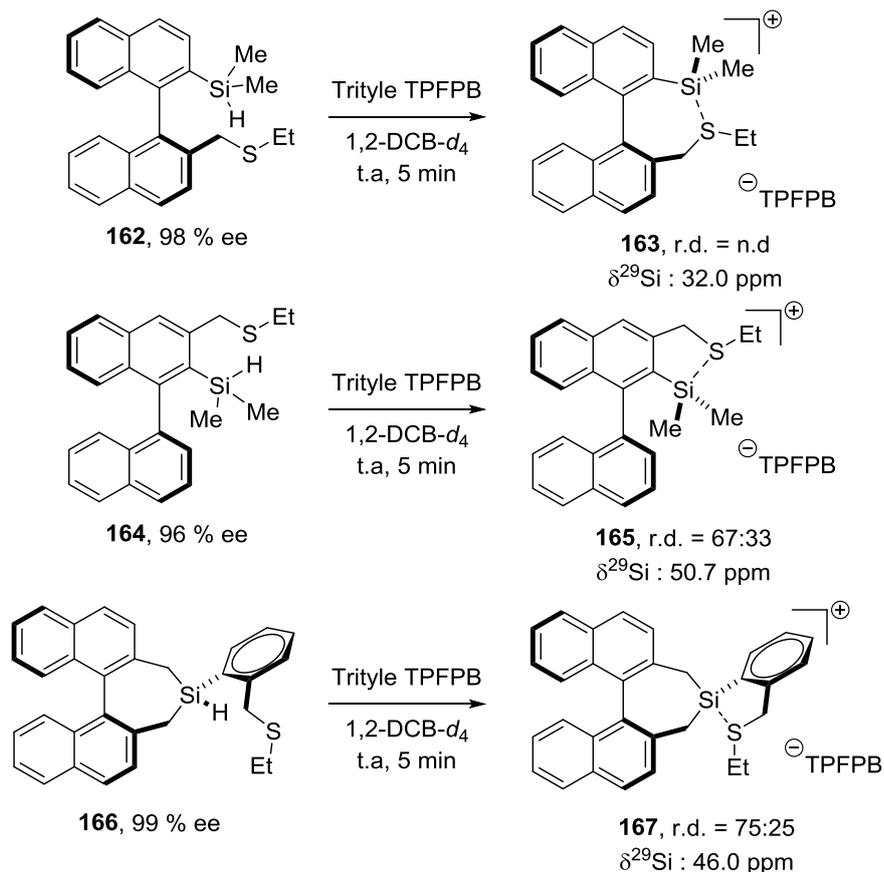


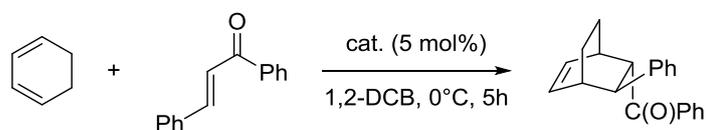
Schéma 93 : *Silyliums stabilisés par un dithiolane*

Enfin, des silyliums basés sur un squelette de type binaphtyle et stabilisés par des substituants soufrés ont été synthétisés alors que nos propres travaux sur des systèmes similaires étaient en cours. Dans ce cas, la chiralité axiale due au binaphtyle, associée à la coordination de l'atome de soufre sur le silylium induit aussi une chiralité centrée sur le soufre conduisant à une paire de diastéréoisomères (Schéma 94).⁹¹

⁹¹ Oestreich, M.; Rohde, V. H. G.; Müller, M. F. *Organometallics* **2015**, *34*, 3358-3373.


Schéma 94 : Silyliums de type binaphthyle stabilisés par un thioéther

Ces nouveaux silyliums ont été testés dans une réaction de Diels-Alder afin de comparer leur réactivité et leur potentiel d'induction chirale. D'une manière générale tous ces composés se sont révélés réactifs et ont permis d'accéder au produit désiré (Table 16-entrée 1 à 4). Pour ce qui est des silyliums optiquement actifs, seul le composé **167** a permis l'obtention d'un léger excès énantiomérique.



Entrée	Cat.	Rendement	Excès énantiomériques
1	156	78 %	-
2	157	66 %	-
3	158	62 %	-
4	159	65 %	-
5	161	46 %	0 %
6	163	70 %	0 %
7	165	67 %	0 %
8	167	67 %	11 %

Table 16 : Réaction de Diels-Alder

Finalement, ces travaux montrent que le concept de pyramidalisation du centre silylé dans les silyliums est une méthode viable donnant accès à une chiralité Si-centrée. Cependant cette étude ne s'est pas focalisée sur la stabilité configurationnelle du silylium et le devenir de l'information chirale au cours de la suite de transformation silane > silylium > silane (mémoire de chiralité). De plus ces modèles ne permettent pas de montrer une possible épimérisation du silylium nécessaire au transfert de la chiralité du substituant vers le silicium.

3 Développement de nouveaux silyliums à chiralité axiale

3.1 Silyliums de types aryl-carbazoles

Dans une première approche nous avons voulu étendre l'utilisation des silyliums stabilisés par un motif carbazole. Dans notre précédente étude, ces composés se sont révélés très efficaces pour accéder à des silyliums stabilisés présentant une forte acidité de Lewis. Il nous a semblé intéressant de pouvoir les faire évoluer vers une version chirale. Le squelette aryl-carbazole donne lieu à une atropoisomérisation en raison de la rotation restreinte autour de la liaison C-N. En plaçant des substituants (R^2 et/ou R^3) de façon à empêcher cette rotation on accède effectivement à une chiralité axiale configurationnellement stable.

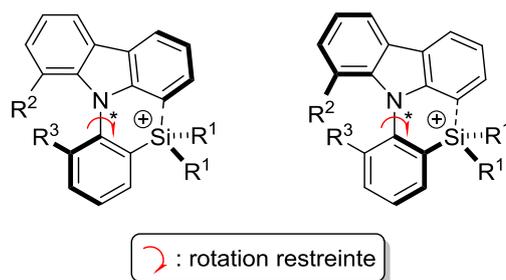


Figure 21 : Chiralité axiale des aryl-carbazoles

Etonnamment, l'atropoisomérisation des aryl-carbazoles n'a été que très rarement abordée dans la littérature. Cet enchainement est présent dans les produits naturels dérivés de murrastifoline, il apparaît ainsi que la murrastifoline-A (**168**) et -B (**169**) ne présentent pas une rotation suffisamment restreinte alors que la murrastifoline-F (**170**) est configurationnellement stable, sa stéréochimie absolue ayant pu être déterminée (Figure 22).⁹²

⁹² Bringmann, G.; Tasler, S.; Endress, H.; Kraus, J.; Messer, K.; Wohlfarth, M.; Lobin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2703-2711.

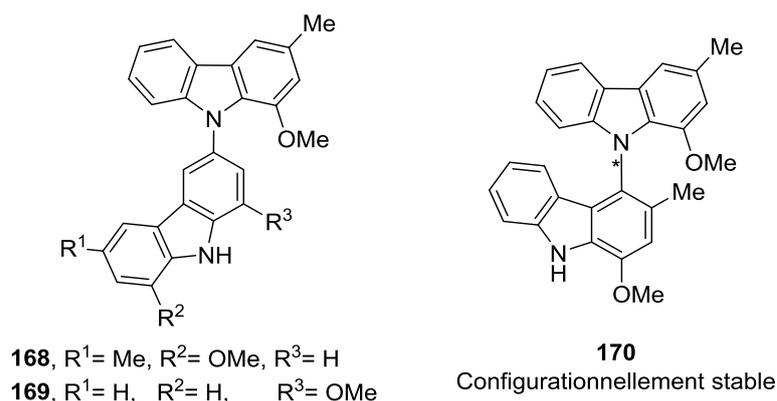


Figure 22 : Produits naturels contenant un motif aryl-carbazole

Un autre exemple a été reporté par Hu avec la synthèse du composé **171**. En réalisant la synthèse de cet indolocarbazole substitué sur les atomes d'azote par un groupe naphtyle, il observe la formation d'une paire de diastéréoisomères. Grâce à des analyses RMN et de DRX il a pu montrer que cette diastéréoisométrie est issue de la chiralité axiale qui se développe le long des deux liaisons C-N entre le naphtyle et le carbazole. Le diastéréoisomère *cis* est alors chiral et présente deux énantiomères alors que le *trans* forme un composé méso achiral. L'interconversion entre les deux isomères débute à une température supérieure à 390°C (Schéma 95).⁹³

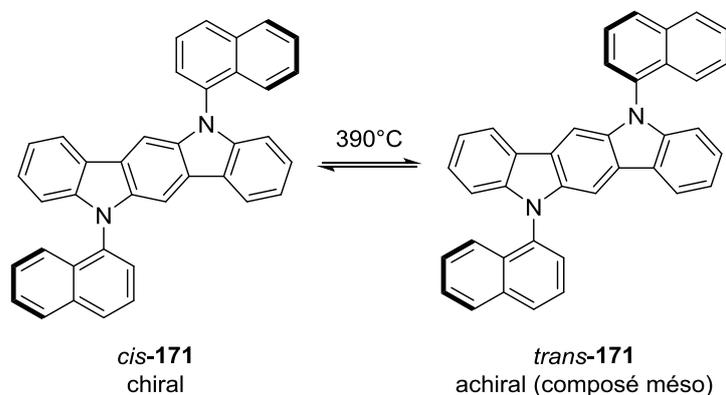


Schéma 95 : Composés de type naphtyl-carbazole

Au regard de ces résultats, nous avons envisagé la synthèse d'un silane **172** porté par un squelette naphtylcarbazole dissymétrique. Ce composé pourrait être obtenu après silylation de l'équivalent bromé, lui-même obtenu par couplage C-N entre un carbazole et un naphthalène disubstitué (Schéma 96).⁹⁴

⁹³ Hu, N.-X.; Xie, S.; Popovic, Z.; Ong, B.; Hor, A.-M.; Wang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5097-5098.

⁹⁴ Jourdain, E.; Robert, F.; Landais, Y. 2014, travaux non publiés.

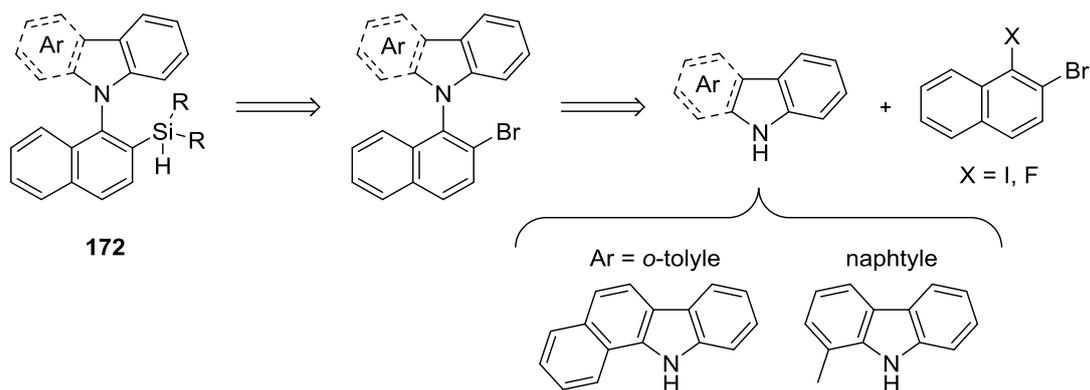


Schéma 96 : Rétrosynhèse du naphthyl-carbazole **172**

3.1.1 Synthèse des produits de départ

Dans un premier temps il a été nécessaire de réaliser les produits de départ envisagés pour cette synthèse. Le méthylcarbazole **174** est synthétisé en 3 étapes à partir de la 2-bromoaniline. Après une première étape de mono-protection, le composé **173** est couplé au 2-iodotoluène par une réaction pallado-catalysée de Catellani, puis une déprotection du groupe tosylé fournit le méthylcarbazole **174**.⁹⁵ Le benzocarbazole **176** quant à lui est obtenu en deux étapes par condensation de la phénylhydrazine sur l' α -tétralone pour conduire au composé **175** qui est réaromatisé par traitement avec du palladium sur charbon pour fournir le benzocarbazole **176** (Schéma 97).⁹⁶

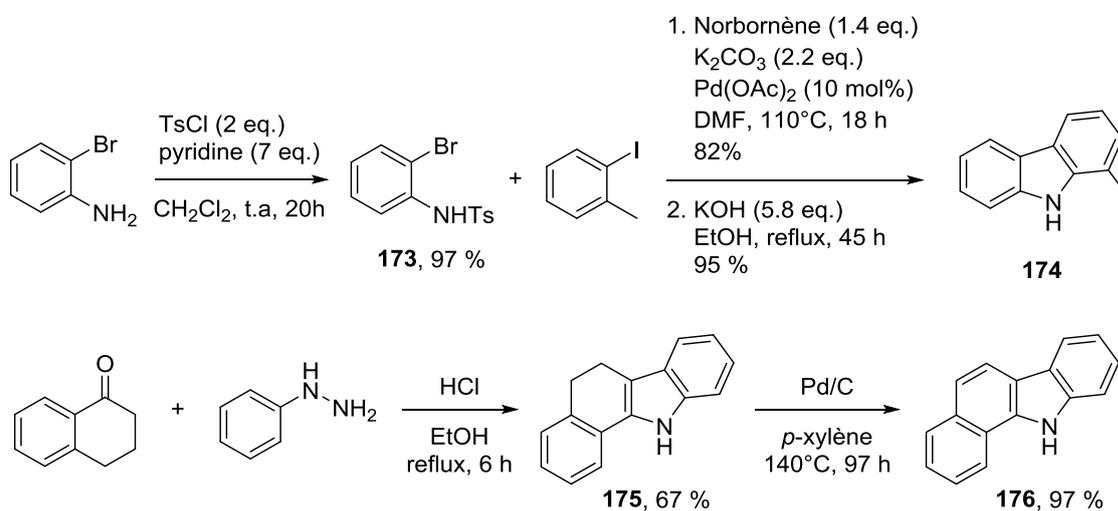


Schéma 97 : Synthèse du méthylcarbazole **174** et du benzocarbazole **176**

⁹⁵ Catellani, M.; Motti, E.; Della Ca', N. *Top. Catal.* **2010**, *53*, 991-996.

⁹⁶ Dufour, F.; Kirsch, G. *Synlett.* **2006**, *7*, 1021-1022.

Le 2-bromo-1-iodonaphtalène **177** a été synthétisé à partir de la 1-naphtylamine par une première étape d'*ortho*-bromation, suivie de la conversion de l'amine en sel de diazonium puis substitution par un iodure.⁹⁷

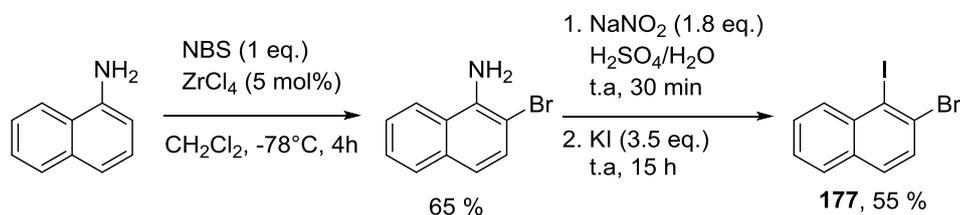
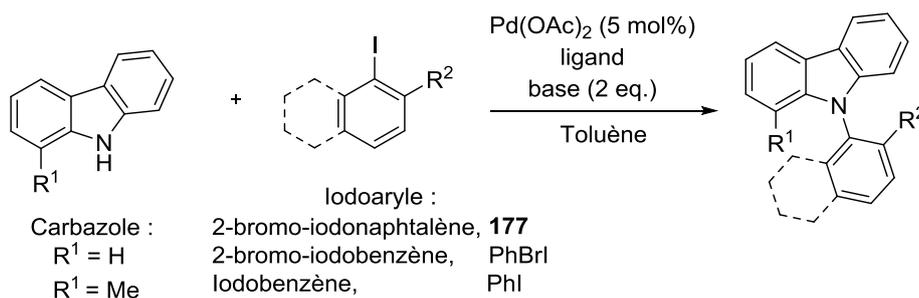


Schéma 98 : Synthèse des naphtyles di-substitués

3.1.2 Couplage C-N métallo-catalysé

Une fois les produits de départ en main, la prochaine étape consiste à coupler les carbazoles sur l'halogénure d'aryle **177**. Ce type de réaction a été intensivement décrit dans la littérature notamment avec le couplage de type Ullmann au cuivre et plus tard avec les couplages de Buchwald-Hartwig catalysés au palladium ou au cuivre.

Nous avons donc commencé les essais de couplage avec l'utilisation de catalyseurs au palladium, cependant nous nous sommes heurtés à un gros problème de réactivité avec l'utilisation de nos carbazoles substitués. Tout d'abord en utilisant le carbazole simple non substitué la réaction fonctionne très bien avec un halogénure d'aryle pas encombré tel que le iodobenzène (Table 17-entrée 1), mais dès lors que l'on apporte de l'encombrement en *ortho* la réactivité chute brutalement (Table 17-entrée 2). Ensuite tous les essais réalisés en faisant varier soit la nature du carbazole soit les conditions expérimentales n'ont conduit à aucune réaction.



Entrée	R^1	Iodoaryle (éq)	Ligand (éq)	Base	Temp., Durée	Rendement
1	H	PhI (1.4 éq)	$P(t-Bu)_3$ (0.1 éq)	NaOt-Bu	100 °C, 24 h	quantitatif
2	H	PhBrI (1.4 éq)	$P(t-Bu)_3$ (0.1 éq)	NaOt-Bu	100 °C, 24 h	traces

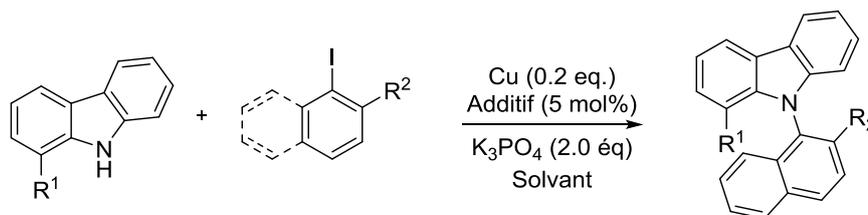
⁹⁷ a) Zhang, Y.; Shibatomi, K.; Yamamoto, H. *Synlett*. **2005**, 18, 2837-2848; b) Hodgson, H. H.; Hathway, D. E. *J. Chem. Soc.* **1944**, 538-539

3	Me	177 (1 éq)	Binap (0.2 éq)	NaOt-Bu	100 °C, 69 h	0 %
4 ^a	H	177 (1 éq)	P(<i>t</i> -Bu) ₃ (0.4 éq)	K ₃ PO ₄	200 °C, 1 h	0 %
5 ^a	H	177 (1 éq)	Binap (0.2 éq)	NaOt-Bu	200 °C, 1 h	0 %
6 ^b	Me	177 (1 éq)	DPPP (0.1 éq)	K ₃ PO ₄	110 °C, 67 h	0 %
7 ^c	Me	177 (1 éq)	/	K ₃ PO ₄	110 °C, 67 h	0 %

^aIrradiation micro-ondes ^b Pd₂(dba)₃ utilisé ^c Pd(PPh₃)₄ utilisé

Table 17 : *Essais de couplages catalysés au palladium*

Ensuite nous nous sommes tournés vers l'utilisation du cuivre pour catalyser cette réaction de couplage. Dans un premier temps nous avons testé plusieurs sources de cuivre (Cuivre 0, +I et +II) pour coupler le méthylcarbazole **174** au 2-bromo-iodonaphtalène **177**, mais aucune réactivité n'a pu être observée (Table 18-entrées 1-3). Nous avons alors réalisé une série de réactions en faisant varier la nature de l'halogénure d'aryle afin de vérifier l'origine de cette absence de réactivité. Le iodobenzène qui est le composé le plus simple fonctionne très bien et conduit à un rendement de 90 % en produit de couplage. En ajoutant un brome en *ortho*, la rendement chute à 36 %. En passant au iodonaphtalène, proche du composé voulu, la réaction fonctionne toujours très bien et donne un rendement de 92 %, mais la même réaction avec le 2-bromo-iodonaphtalène **177** nous obtenons un rendement de 3 % (Table 18-entrées 4-5). Ces essais confirment bien qu'un encombrement stérique proche du centre réactif inhibe complètement la réactivité.



Entrée	R ¹	Iodoaryle	Cu	Ligand	Solvant	Temp., Durée	Rendement
1	Me	177	Cu ⁰	/	CH ₃ CN	85 °C, 88 h	0 %
2	Me	177	CuO	/	CH ₃ CN	85 °C, 88 h	0 %
3	Me	177	CuI	DMEDA	Toluène	85 °C, 88 h	0 %
4 ^a	H	PhI	CuI	18-C-6	DMPU	170°C, 24 h	90 %
5 ^a	H	PhBrI	CuI	18-C-6	DMPU	170°C, 24 h	36 %
6 ^a	Me	NaphtI	CuI	18-C-6	DMPU	170°C, 36 h	92 %
7 ^a	Me	177	CuI	18-C-6	DMPU	170°C, 36 h	3 %

^a K₂CO₃ (2 éq.) utilisée à la place de K₃PO₄

Table 18 : *Essais de couplages catalysés au cuivre*

Finalement, tous ces couplages catalysés par des complexes organométalliques sont beaucoup trop sensibles à l'encombrement et ne fonctionnent plus dès que l'on rajoute un substituant en *ortho* du site réactif.

3.1.3 Couplage C-N par substitution nucléophile aromatique

Devant les difficultés rencontrées pour le couplage C-N, nous avons envisagé une autre réactivité en passant par une réaction de substitution nucléophile aromatique. Précédemment cette méthode a bien fonctionné pour la synthèse du bis-carbazole encombré **111**. Il semblait donc possible de la transposer aux carbazoles substitués (Schéma 99).

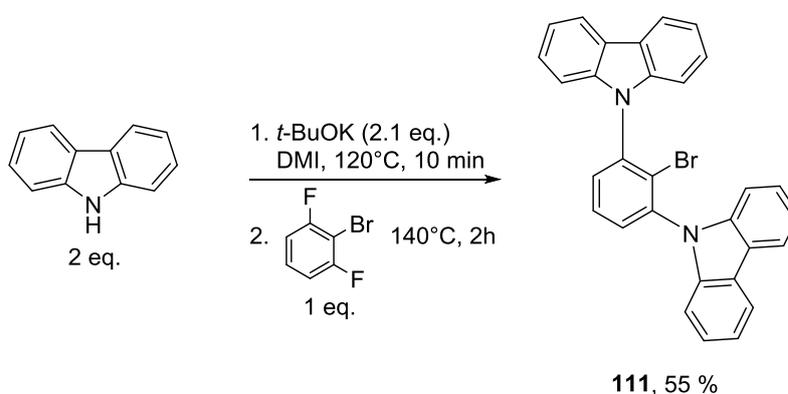


Schéma 99 : Synthèse du composé **111** par substitution nucléophile aromatique

Pour réaliser cette réaction il a été nécessaire de synthétiser le 2-bromo-fluoronaphtalène. Ce dernier a pu être obtenu par une séquence réactionnelle en deux étapes incluant une lithiation du fluoronaphtalène, suivie d'une bromation (Schéma 100).⁹⁸

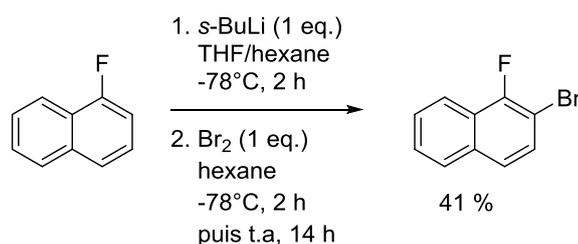
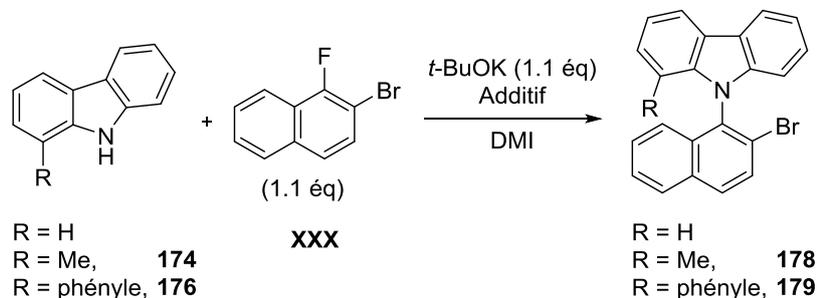


Schéma 100 : Synthèse du 2-bromo-fluoronaphtalène

Avec ce composé en main nous avons débuté les essais de réactivité en utilisant les mêmes conditions que pour la synthèse du bis-carbazole **111**. Ainsi le carbazole simple fonctionne bien dans ces conditions et conduit au produit de couplage avec un rendement de 73 % (Table 19-entrée 1). Cependant en passant aux carbazoles substitués, dans les mêmes conditions nous n'obtenons qu'un très faible rendement (Table 19-entrées 2-3). Le fait d'augmenter la température améliore un peu le rendement mais il reste toujours assez faible (Table 19-entrées 4-

⁹⁸ Leroux, F.; Mangano, G.; Schlosser, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 5049-5054.

5). Finalement, en utilisant un éther couronne pour séquestrer le cation potassium et exacerber la nucléophilie de l'amidure de carbazole nous avons pu obtenir un rendement acceptable de 33 % pour **178** présentant un méthylcarbazole et 20 % pour **179** présentant un benzocarbazole (Table 19-entrées 7-8).



Entrée	R	Additif (X mol)	Temp. - Durée	Rendement
1	H	/	140 °C - 10 h	73 %
2	174	/	140 °C - 24 h	4 %
3	176	/	140 °C - 24 h	4 %
4	174	/	200 °C - 26 h	5 %
5	174	/	200 °C - 3*30 min ^a	13 %
6	174	18-C-6 (20 %mol)	200 °C - 2*30 min ^a	23 %
7	174	18-C-6 (33 %mol)	170 °C - 18 h	33 %
8	176	18-C-6 (12 %mol)	180 °C - 23 h	20 %

^a Irradiation micro-ondes

Table 19 : Essais de couplage par substitution nucléophile aromatique

3.1.4 Synthèse des silanes

Après avoir réussi à synthétiser le naphthyl-carbazole **179** nous l'avons engagé dans l'étape de silylation. En utilisant les conditions classiques lithiation/addition du chlorosilane, la réaction ne nous a permis d'obtenir que 13 % du silane **180**. Cependant il est intéressant de noter que ce dernier se présente sous la forme de deux diastéréoisomères dans un rapport 1:1, ce qui montre qu'une chiralité axiale est bien présente le long de la liaison C-N (Schéma 101).

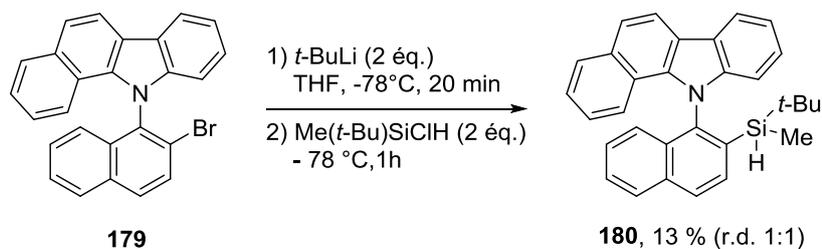


Schéma 101 : Synthèse du silane **180**

A cause des difficultés de synthèse nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des quantités suffisantes de silanes pour permettre une étude approfondie de la chiralité des silyliums correspondants et cette voie a dû être mise de côté. Cependant nous avons pu obtenir le silane désiré et montrer que ces systèmes aryl-carbazoles possèdent bien une chiralité axiale configurationnellement stable en conditions standard.

3.2 Binaphtyl-silyliums

Par la suite nous avons envisagé l'utilisation d'un nouveau modèle pour la synthèse de silyliums chiraux basés sur l'utilisation du motif binaphtyle. La substitution des positions 2,2' par le silylium et une base de Lewis (R^3) devrait permettre une coordination efficace via la formation d'un cycle à 6 chaînons. De plus grâce à ce système nous pourrions aisément modifier la base de Lewis (éther, thioéther, amine, aromatique,...) pour étudier différents types d'interactions (σ - ou π -donation) conduisant à des comportements différents (Schéma 102).⁹⁹

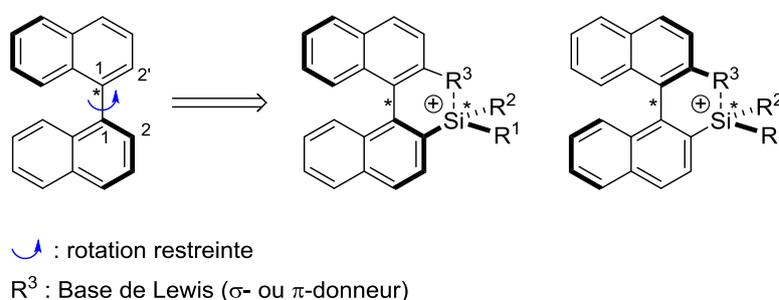


Schéma 102 : Silyliums chiraux de type binaphtyle

Noyori a beaucoup contribué au développement de ces dérivés binaphtyles avec la première synthèse du 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyl (BINAP) **181** optiquement pur et son utilisation en tant que ligand dans des complexes organométalliques tels que **182** (Schéma 103).¹⁰⁰

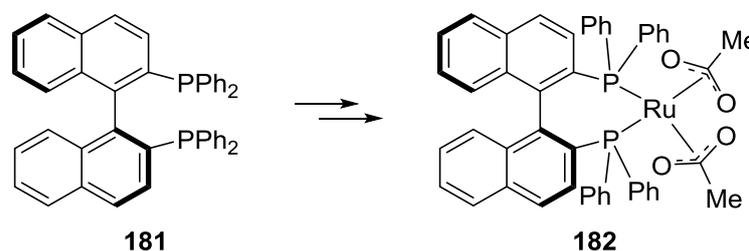


Schéma 103 : Le BINAP **181** et le complexe de Ruthénium **182**

Pour cette étude, le paramètre que l'on désire faire varier est la base de Lewis qui va stabiliser le silylium. Grâce à nos études précédentes nous avons vu que l'utilisation de dérivés azotés est

⁹⁹ Ducos, P.; Liautard, V.; Robert, F.; Landais, Y. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11573-11578.

¹⁰⁰ a) Noyori, R.; Miyashita, A.; Yasuda, A.; Takaya, H.; Toriumi, K.; Ito, T.; Souchi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *2*, 7932-7934.

b) Noyori, R.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345-350.

possible mais assez limitée du fait de leur fort caractère nucléophile. Nous avons donc visé ici l'utilisation de dérivés oxygénés tels que les éthers capable d'établir une coordination de type σ par les doublets non-liants de l'oxygène (Schéma 104-a), ou l'utilisation d'un motif aromatique pouvant stabiliser le silylium par π -donation (Schéma 104-b).

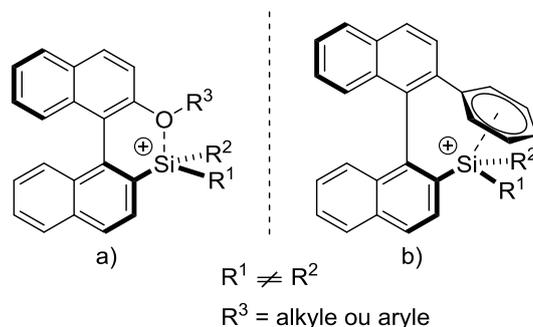


Schéma 104 : Binaphtyl-silyliums

3.2.1 Binaphtyl-silyliums ortho-oxygénés

En modifiant la nature du substituant sur le groupement éther il est possible de moduler la force de l'interaction entre l'atome d'oxygène et le silylium. Ainsi nous avons visé deux modèles pour cette étude, le silane **183** substitué par un méthyléther relativement peu encombrant et plutôt électrodonneur, et le silane **184** substitué par un phényléther qui est plus gros et va réduire la richesse électronique de l'oxygène par effet mésomère. D'un point de vue synthétique, pour obtenir ces silanes nous devons donc avoir accès aux précurseurs halogénés **185** et **186** (Schéma 105).

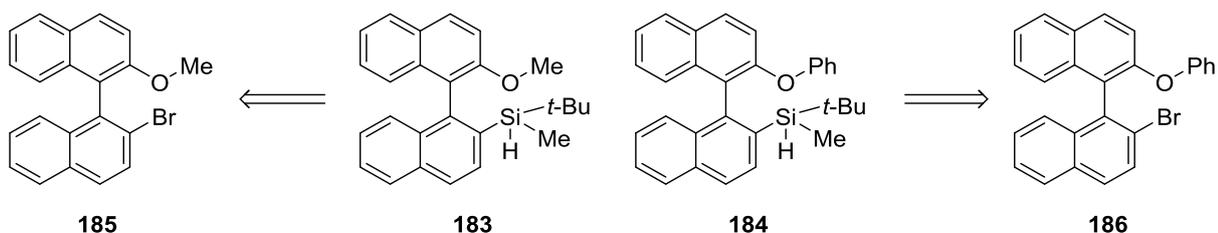


Schéma 105 : Silanes cibles et leurs précurseurs halogénés

3.2.1.1 Synthèse des silanes

La première voie de synthèse que nous avons utilisée se base sur des travaux déjà décrits dans la littérature pour l'obtention de l'aniline **188**.¹⁰¹ La première étape consiste en la substitution nucléophile aromatique du réactif de Grignard issu du 2-méthoxy-bromonaphtalène sur le 2-nitro-méthoxynaphtalène pour conduire au binaphtyle **187**. Cette réaction est décrite pour fonctionner avec des rendements de l'ordre de 90 % mais malgré plusieurs essais nous avons toujours obtenu un rendement de l'ordre de 30 %. La fonction nitro est ensuite réduite par réaction avec de l'hydrazine pour conduire à l'aniline **188** qui est convertie en bromure par une

¹⁰¹ Pour la synthèse de **188** Hattori, T.; Takeda, A.; Yamabe, O.; Miyano, S. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 233-238.

réaction de type Sandmeyer pour conduire au composé désiré **185** avec un rendement global de 12 % sur 3 étapes (Schéma 106).

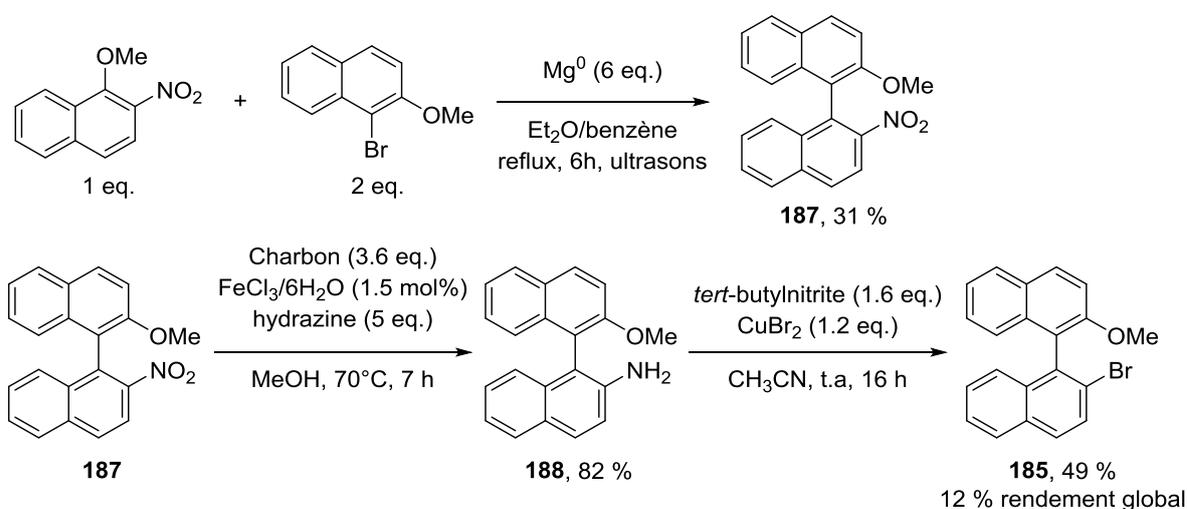


Schéma 106 : Première synthèse de **185** par addition d'un organomagnésien

Cette première voie de synthèse fonctionne mais présente quelques inconvénients. Le rendement global est assez faible, limitant la séquence à l'obtention de faibles quantités de produit et peu flexible, nous obligeant à modifier l'ensemble de la synthèse pour obtenir le dérivé aryl éther.

C'est pourquoi nous avons voulu développer une autre voie permettant un accès plus aisé aux dérivés halogénés **185** et **186**. La synthèse de l'alcool **190** a été décrite dans la littérature.¹⁰² La première étape consiste à former le binaphtofurane **189** par déshydratation du BINOL en présence de zéolite (HY Zeolith CBV400) de façon quantitative.¹⁰³ Ce dernier peut alors être ouvert par action du lithium pour conduire au dianion intermédiaire **191** qui est ensuite piégé par une source de brome électrophile pour donner l'alcool **190** avec de très bons rendements (Schéma 107).

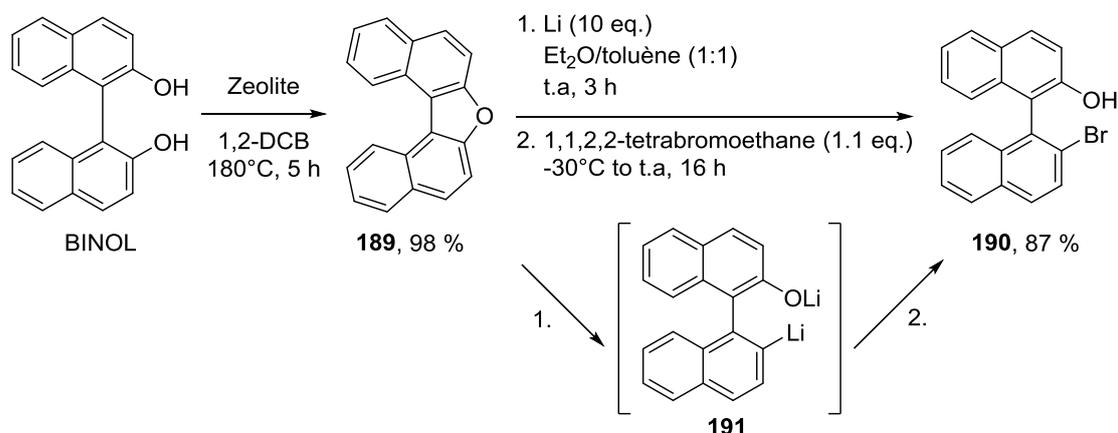


Schéma 107 : Synthèse de l'alcool **190** à partir du BINOL

¹⁰² Xie, X.; Ding, L.; Ni, G.; Zhang, Z.; Gao, J. *Chin. J. Chem.* **2010**, *28*, 1630-1634.

¹⁰³ Börner, A.; Shuklov, I. A.; Dubrovina, N. V.; Jiao, H.; Spannenberg, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *9*, 1669-1680.

A partir de cet alcool **190** obtenu rapidement et efficacement nous pouvons alors diversifier la nature de l'éther. Une méthylation conduit au composé **185** avec un rendement global de 70 %, le phényléther **186** est obtenu par substitution nucléophile de l'alcoolate sur le diphenyliodonium avec un bon rendement (Schéma 108).¹⁰⁴

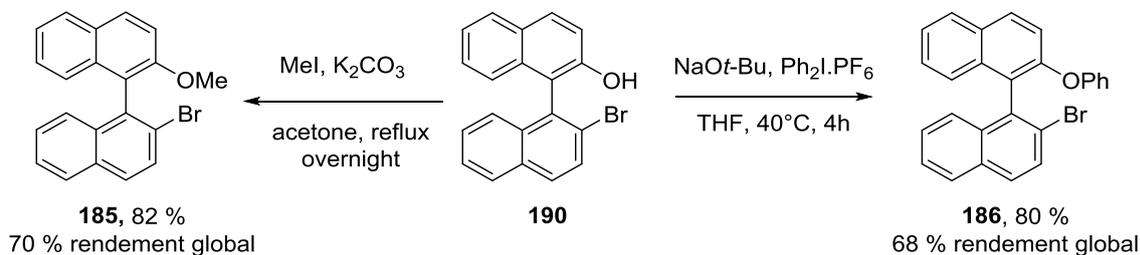


Schéma 108 : Fonctionnalisation de l'alcool **190**

Une fois ces éthers en main, nous les avons engagés dans l'étape de silylation pour obtenir les silanes **183** et **184** avec de très bons rendements. Au cours de cette réaction nous observons la formation d'un diastéréoisomère majoritaire qui peut être séparé et obtenu pur par chromatographie sur silice (Schéma 109).

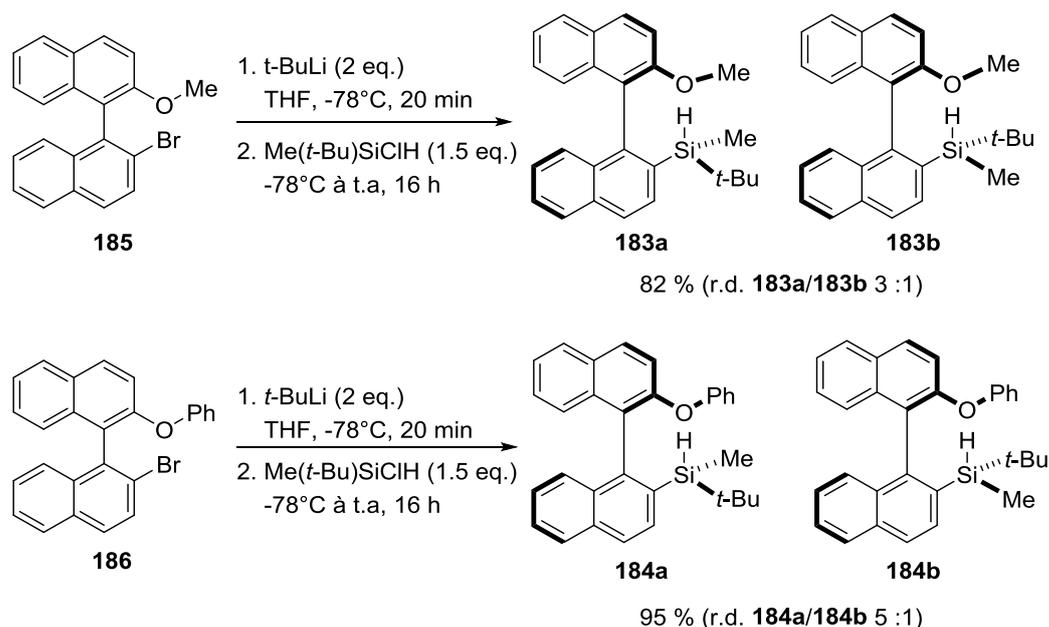


Schéma 109 : Synthèse des silanes substitués par un éther¹⁰⁵

La réaction de silylation conduit à l'obtention d'un diastéréoisomère majoritaire. Cependant pour la suite de notre étude sur la chiralité des silyliums il nous est nécessaire d'accéder aussi à l'autre diastéréoisomère. Pour ce faire nous avons mis au point une séquence réactionnelle simple permettant d'inverser la stéréochimie du silane à partir du diastéréoisomère majoritaire. Cette

¹⁰⁴ Les conditions de la substitution nucléophile ont été inspirées de : Lockner, J. W.; Dixon, D. D.; Risgaard, R.; Baran, P. S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5628-5631.

¹⁰⁵ Bien qu'ils soient racémiques, les binaphtylsilanes sont représentés sous la forme d'un seul énantiomère pour une meilleure compréhension.

séquence en deux étapes inclut la chloration du silane par l'acide trichloroisocyanurique (TCCA) qui agit avec rétention de configuration, puis une réduction du chlorosilane par l'hydrure d'aluminium et de lithium qui inverse la configuration.¹⁰⁶

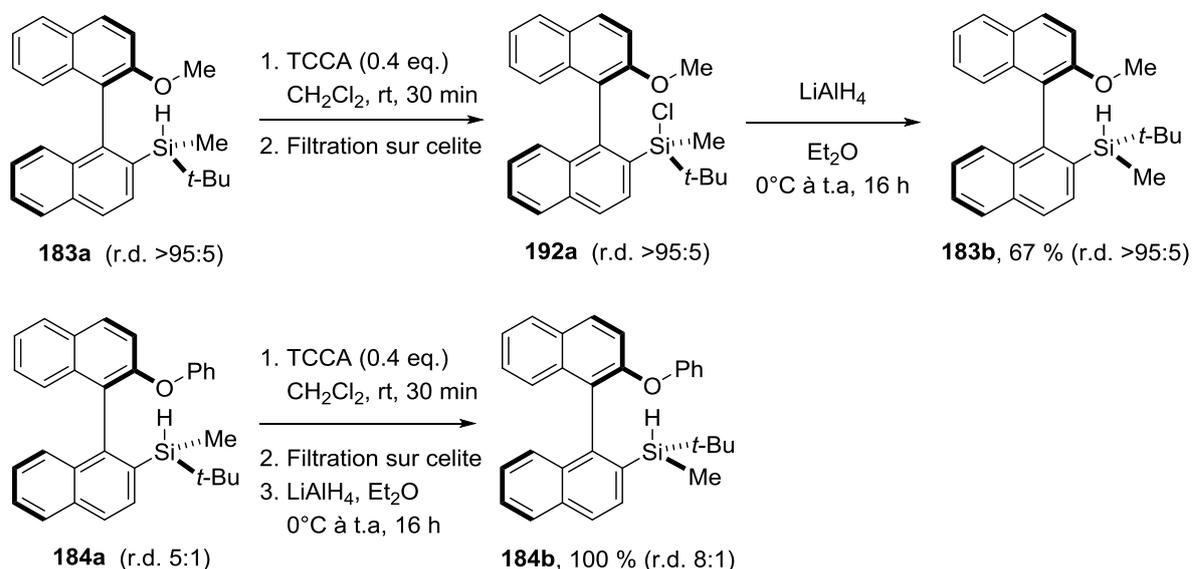


Schéma 110 : Inversion de stéréochimie des silanes **183a** et **184a**

Enfin, afin de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours de la formation des silyliums il est aussi nécessaire de déterminer la stéréochimie de nos silanes. La méthode la plus pertinente est la DRX, cependant les silanes **183** et **184** se présentent sous la forme d'un solide amorphe qui ne peut être caractérisé directement de cette façon.

Pour parvenir à déterminer ces stéréochimies nous avons tout d'abord réalisé des analyses RMN de corrélation 2D dans l'espace (NOESY) sur un mélange quasi équimolaire des deux diastéréoisomères. Ainsi pour le diastéréoisomère majoritaire **183a** nous observons une corrélation entre le substituant méthoxy (2) et le substituant *tert*-butyle du silane (1) alors que pour le minoritaire **183b** une corrélation apparaît entre le substituant méthoxy (2') et le substituant méthyle du silane (3'). Cette différence marquée entre les corrélations nous permet d'assumer avec quelques certitudes la stéréochimie des silanes (Figure 23). La même démarche a été réalisée avec les silanes **184** et montre la même différence de corrélation entre le substituant phénoxy et les deux substituants du silane.

De plus des calculs de modélisation moléculaire réalisés au sein de notre laboratoire sur ces silanes ont aussi montré que les composés **183a** et **184a** sont thermodynamiquement plus favorables que leur diastéréoisomère respectif ce qui tend à confirmer la stéréochimie avancée.

¹⁰⁶ Pour la chloration des silanes avec le TCCA, voir : Varaprath, S.; Stutts, D. H. *J. Organomet. Chem* **2007**, 692, 1892-1897.

Pour une revue sur la stéréochimie lors des substitutions nucléophiles sur le silicium, voir : Corriu, R. J. P.; Guerin, C. *J. Organomet. Chem* **1980**, 198, 231-320.

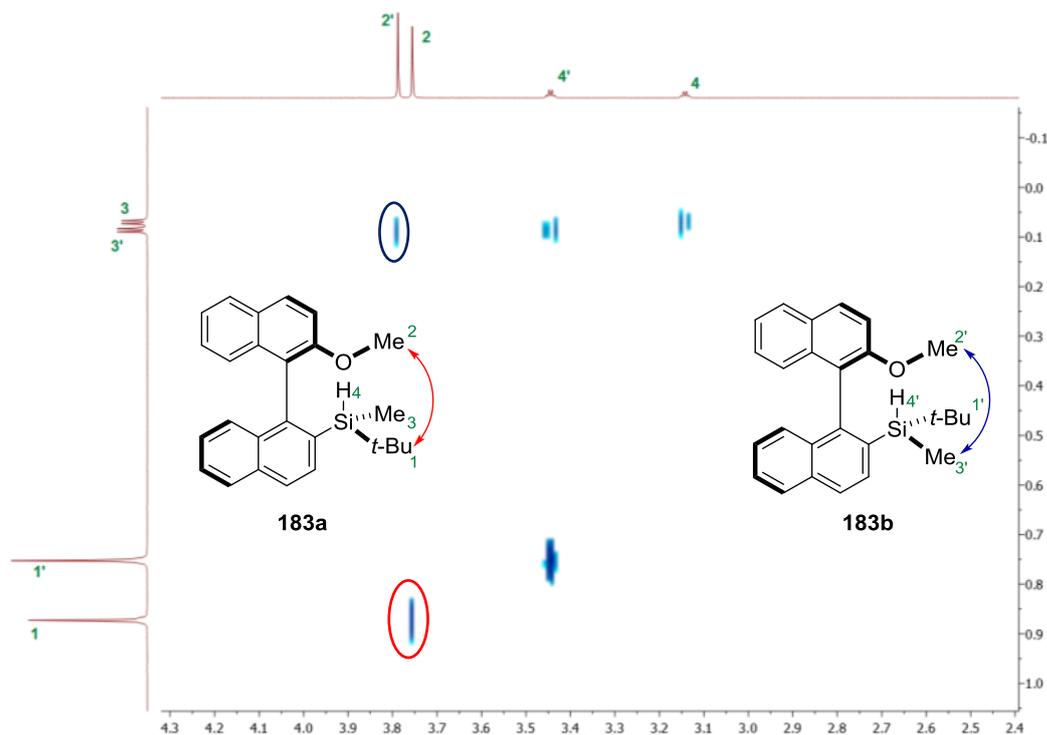


Figure 23 : Carte de corrélation NOESY de **183a/183b** (r.d. 1:1.2)

Nous avons aussi déterminé la stéréochimie de nos silanes par des modifications chimiques stéréospécifiques sur un diastéréoisomère pur afin d'obtenir des composés plus cristallogènes.

Il existe assez peu de réactions stéréocontrôlées qui puissent être appliquées à un silane. L'une d'elles est l'oxydation de la liaison Si-H par les oxiranes pour former le silanol correspondant. En appliquant cette réaction au silane **184a** en utilisant le diméthyl-dioxirane (DMDO), le silanol **193a** est obtenu quantitativement sans modification du rapport diastéréoisomérique.¹⁰⁷ Ce dernier a alors pu être recristallisé pour fournir des monocristaux analysables en DRX, confirmant la stéréochimie de nos silanes, déterminée précédemment par analyse RMN (Schéma 111).

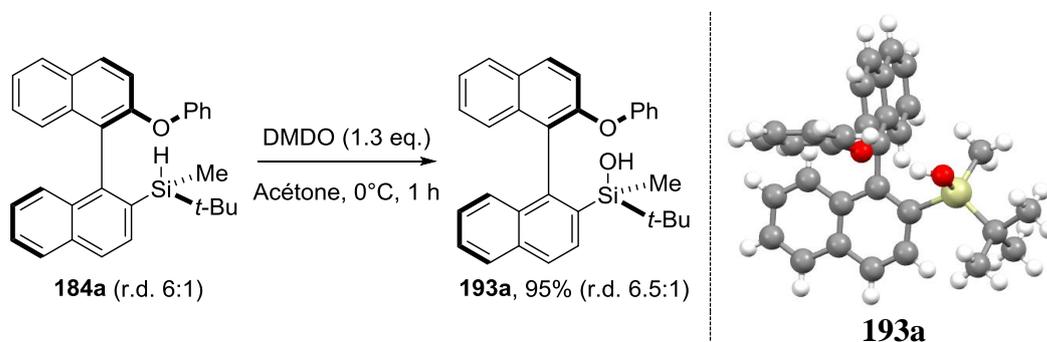


Schéma 111 : Synthèse et analyse par DRX du silanol **193a**

¹⁰⁷ Le DMDO est utilisé fraîchement préparé selon la méthode suivante : Taber, D. F.; DeMatteo, P. W.; Hassan, R. *A. Org. Synth.* **2013**, *90*, 350-357.

Oxydation stéréospécifique des silanes par les oxiranes, voir : Von Waldemar, A.; Rossella, M.; Ruggero, C. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 916-917.

Un fois les silanes désirés en main nous avons pu commencer l'étude des silyliums correspondants.

3.2.1.2 Etude des silyliums

Pour déterminer l'évolution de la stéréochimie du silicium au cours de ces processus, nous avons développé une nouvelle méthode expérimentale. A partir d'un silane de stéréochimie connue (rapport diastéréoisomérique r.d.), le silylium est synthétisé puis est neutralisé par addition d'un hydrure afin de reformer le silane initial. La valeur du r.d. final nous indique alors si la chiralité portée par le silicium est conservée au cours de ce processus (Figure 24).

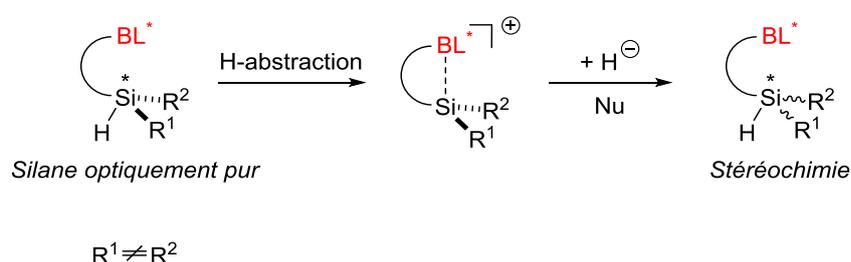


Figure 24 : Etude de la stéréochimie au cours de la formation et du piégeage des silyliums

Dans un premier temps les silanes **183a/183b** avec différents rapports diastéréoisomériques (r.d.) ont été traités par le trityle TPFPB dans le dichlorométhane à basse température (-78°C) pour conduire aux silyliums **183a⁺/183b⁺**. L'addition d'hydrure de lithium et d'aluminium (LAH) à basse température redonne quantitativement le silane de départ avec une complète rétention de configuration (Schéma 112).

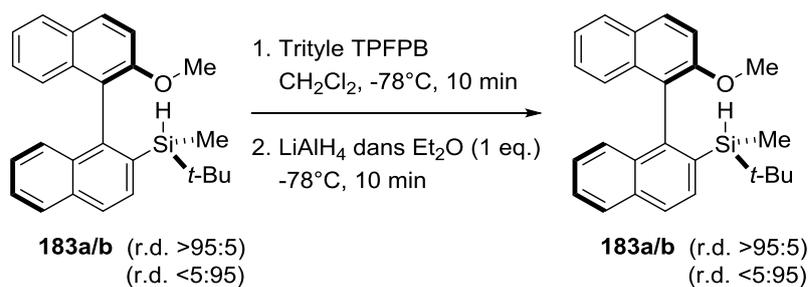


Schéma 112 : Synthèse et piégeage des silyliums **183a⁺/183b⁺** par le LiAlH_4

En revanche, l'addition d'une quantité stœchiométrique d'hydrure de tributylétain sur ce même silylium ne reforme alors pas le silane de départ **183** mais conduit au siloxane **194** (analysé par DRX) et au silanol **195**. Il est intéressant de noter que le rendement obtenu pour **194** et **195** reflète exactement le r.d. du mélange des silanes de départ. Ainsi lorsque le silane **183a** diastéréoisomériquement pur est utilisé dans les mêmes conditions, le siloxane **194** est obtenu quasi-quantitativement. Ceci peut s'expliquer par une gêne stérique défavorable empêchant le silylium **183b⁺** de réagir avec l'hydrure d'étain (moins réactif que LAH) et conduisant au silanol après traitement (Schéma 113). Le composé **194** est obtenu par déméthylation du silyl-oxonium

183a⁺ par l'hydrure d'étain, la complexation du silylium par l'oxygène rendant ce méthyle particulièrement électrophile.

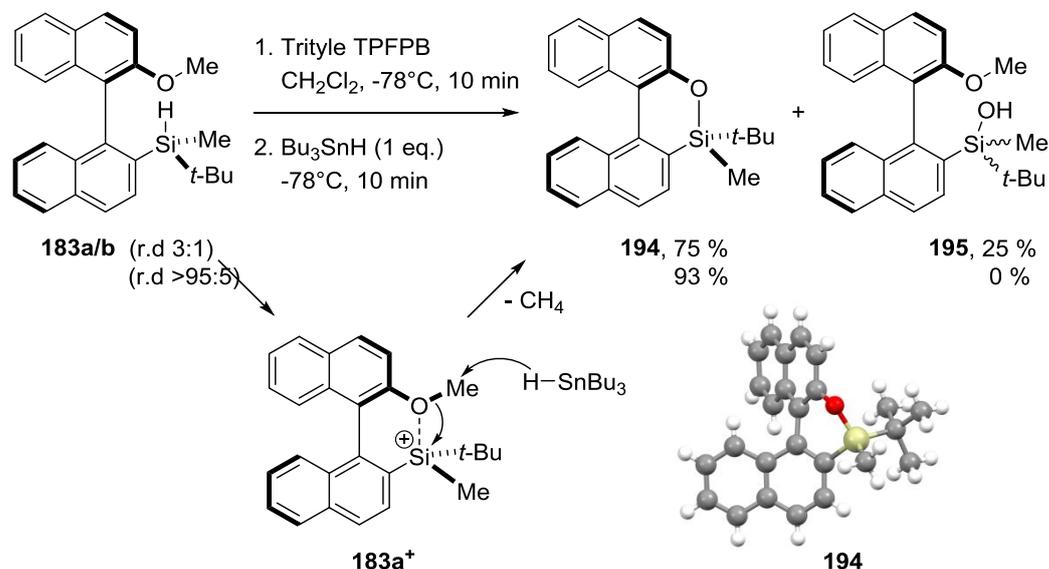


Schéma 113 : Synthèse et piégeage des silyliums **183a**⁺/**183b**⁺ par le Bu₃SnH

La même étude a été réalisée avec le silane **184**. Dans ce cas, le silylium est formé à basse température dans le dichlorométhane et est ensuite piégé par une source d'hydrure. Dans ce cas l'addition de Bu₃SnH ou de LAH reforme le silane de départ quantitativement encore une fois avec rétention de la configuration du silicium, aucune trace du siloxane **194** n'étant observé (Schéma 114).

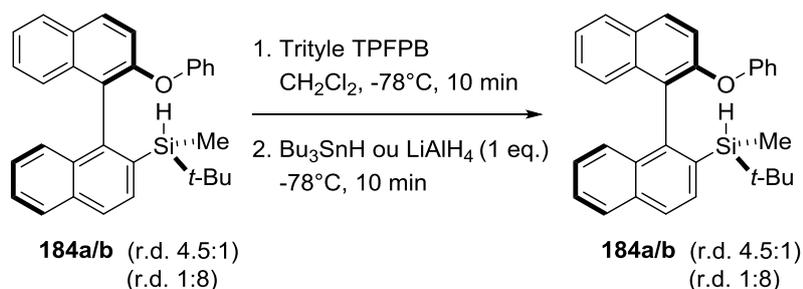


Schéma 114 : Synthèse et piégeage des silyliums **184a**⁺/**184b**⁺ par une source d'hydrure

Ces réactions nous ont permis de montrer qu'une rétention de la configuration du silicium est observée au cours de la formation et du piégeage des silyliums **183**⁺ et **184**⁺ à basse température. Afin d'aller plus loin dans l'étude de ces silyliums nous avons souhaité les analyser par RMN.

Afin de mimer les conditions réactionnelles utilisées précédemment, le silylium **1**⁺ a dans un premier temps été synthétisé dans le dichlorométhane deutéré à basse température puis analysé par RMN à température ambiante. Les silyliums **183a**⁺/**183b**⁺ (que l'on peut considérer comme des silyl-oxoniums, *vide infra*) sont alors obtenus sous la forme de deux diastéréoisomères avec un r.d. identique à celui du silane de départ, montrant qu'aucune épimérisation n'a lieu même à

plus haute température. Dans ce solvant, le silylium est stable pendant quelques heures à température ambiante. En revanche dans le 1,2-DCB deutéré la stabilité est augmentée et le silylium peut être conservé pendant plus d'un jour. Le déplacement chimique en RMN du silicium se situe aux alentours de 50 ppm ce qui est caractéristique des silyliums stabilisés par un hétéroatome (Schéma 115).¹⁰⁸

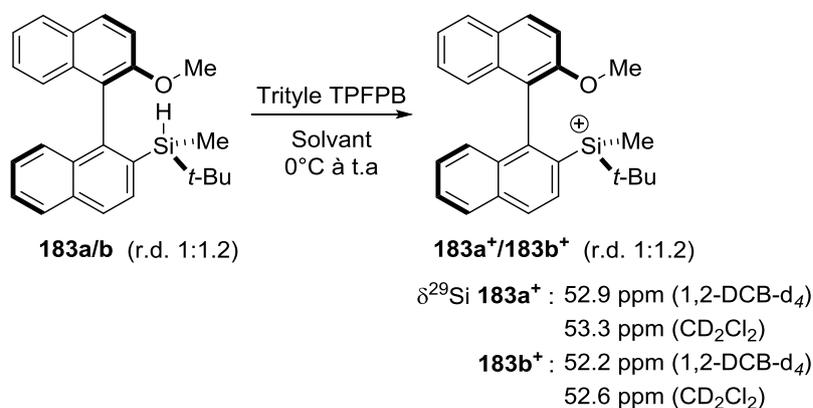


Schéma 115 : Analyse des silyliums **183a⁺/183b⁺** par RMN

Au-delà de la détermination des déplacements chimiques, des analyses RMN 2D nous ont aussi permis de déterminer la stéréochimie des silyliums. Ainsi les analyses de corrélation NOESY réalisées sur le silylium **183a⁺** issu du silane **183a** montrent une proximité spatiale entre le substituant méthoxy et le méthyle porté par le silicium. Cela nous permet d'attribuer une stéréochimie au silicium ainsi qu'à l'oxygène qui devient chiral dans ce cas (Figure 25). Cette configuration du silicium dans **183a⁺** confirme aussi la stéréochimie observée sur le siloxane **194** après traitement de **183a⁺** par le Bu₃SnH.

¹⁰⁸ Olah, G. A.; Li, X.-Y.; Wang, Q.; Rasul, G.; Prakash, G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8962-8966

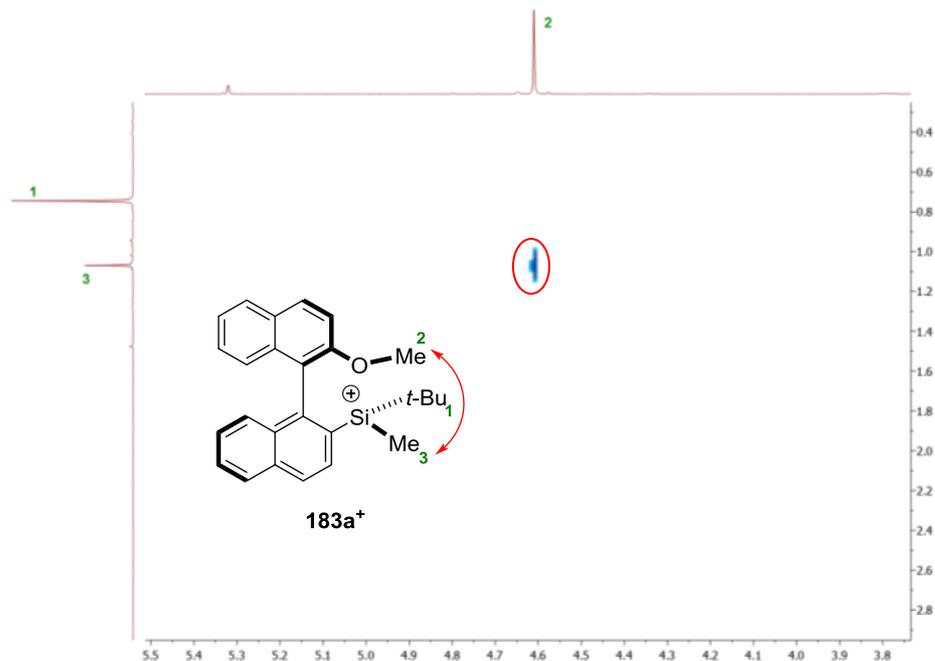


Figure 25 : Carte de corrélation NOESY du silylium **183a⁺** (r.d. >95:5)

Les mêmes analyses ont été réalisées pour le silylium **184⁺**. Cependant ce dernier s'est avéré instable dans le dichlorométhane à température ambiante sur une échelle de quelques heures. En revanche en utilisant le 1,2-DCB, le silylium devient très stable et peut être conservé pendant plusieurs jours. Il a donc été synthétisé dans le 1,2-DCB-d₄ à 0°C et ramené à température ambiante pour être analysé par RMN. A notre surprise, en partant d'un silane avec un r.d. de 4.5:1, un silylium très majoritaire est obtenu indiquant la présence d'une épimérisation lors du réchauffement du milieu réactionnel. Pour confirmer cette observation la même réaction a été réalisée en partant du silane **184b**. Nous observons alors après 1 heure à température ambiante l'épimérisation du silylium **184b⁺** en **184a⁺**. Si l'on étudie les déplacements chimiques associés à ces silyliums on constate qu'ils sont plus élevés que ceux du silylium **183⁺**, indiquant un centre silylé plus électrophile et donc une liaison O-Si est plus faible (Schéma 116).

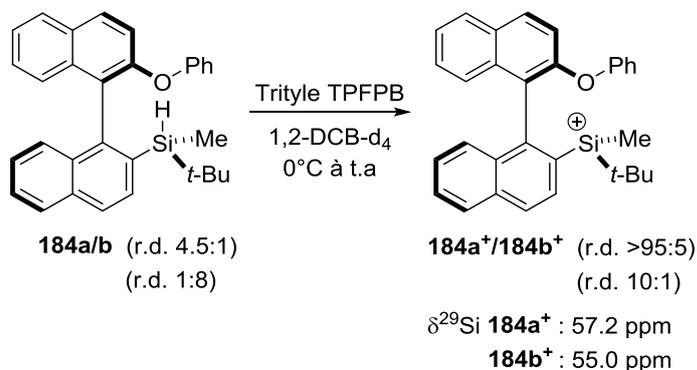


Schéma 116 : Analyse des silyliums **184a⁺/184b⁺** par RMN

Afin de rationaliser cette différence de comportement entre les deux silyliums $\mathbf{183}^+$ et $\mathbf{184}^+$, des calculs de modélisations moléculaires ont été réalisés.¹⁰⁹ Il apparaît ainsi que les composés $\mathbf{183b}^+$ et $\mathbf{184b}^+$ développent une gêne stérique entre le substituant oxygéné (méthyle ou phényle) et le *tert*-butyle porté par le silicium conduisant à une énergie relative plus élevée par comparaison à l'autre diastéréoisomère. Cette gêne stérique conduit aussi à un affaiblissement de la liaison Si-O qui se traduit par une liaison plus longue, cet effet étant surtout marqué pour les silyliums $\mathbf{184a}^+/\mathbf{184b}^+$ du fait de l'encombrement du phényle comparé au méthyle. L'effet électroattracteur du phényle peut aussi en partie expliquer la liaison O-Si⁺ plus faible (Figure 26).

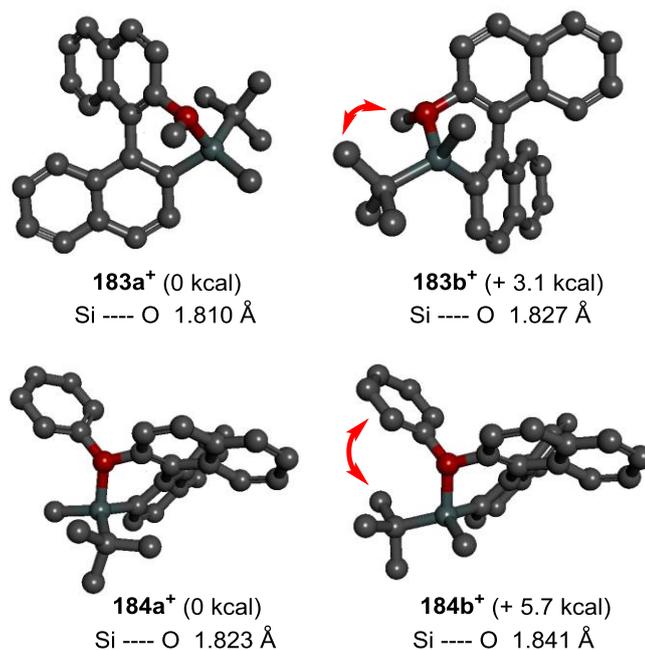


Figure 26 : Modélisation des silyliums $\mathbf{183}^+$ et $\mathbf{184}^+$

Ces calculs corroborent donc bien les observations expérimentales faites sur le silylium $\mathbf{184}^+$. La liaison O-Si⁺ étant plus faible pour ce dernier, elle peut être rompue transitoirement pour permettre une épimérisation du silylium induite par la chiralité du squelette binaphtyle et conduisant vers le diastéréoisomère plus stable $\mathbf{184a}^+$. Une autre possibilité peut aussi être envisagée pour expliquer cette épimérisation avec l'inversion de la configuration au niveau de l'oxygène.

Dans les mêmes conditions de température, le silylium $\mathbf{183}^+$ ne montre aucune épimérisation du fait d'une plus forte liaison O-Si. Cependant, bien qu'elle soit moins marquée que pour $\mathbf{184}^+$, la différence d'énergie entre les silyliums $\mathbf{183a}^+$ et $\mathbf{183b}^+$ (3.1 Kcal) devrait être suffisante pour permettre une épimérisation vers le diastéréoisomère le plus stable. Pour déclencher ce phénomène, nous avons eu l'idée d'ajouter une quantité catalytique d'un éther aliphatique tel que le méthyl *tert*-butyl éther (MTBE). Ce dernier étant plus nucléophile que l'éther d'aryle (Ar-OMe) il doit être capable de déplacer l'éther arylique. La coordination intramoléculaire de la base de Lewis avec le silylium étant entropiquement plus favorable, l'éther aliphatique pourra

¹⁰⁹ Calculs réalisés par le Dr. Frédéric Robert - niveau DFT (M06-2X/Def2-TZVPP)

ensuite être déplacé pour reformer le silylium. Cette stratégie a été appliquée au silylium **183⁺**. Le silane **183b** (r.d. >95:5) est dans un premier temps converti à -78°C en silylium **183b⁺** puis une quantité catalytique de MTBE est ajoutée à cette température. Lorsque le silylium est piégé à -78°C par du LAH, on reforme exclusivement le silane **183b**. En revanche, lorsque le milieu réactionnel est amené à température ambiante après addition de l'éther, nous observons une épimérisation très rapide conduisant à la formation quantitative du silylium **183a⁺** lequel, traité par du LAH donne accès au silane **183a** (Schéma 117).

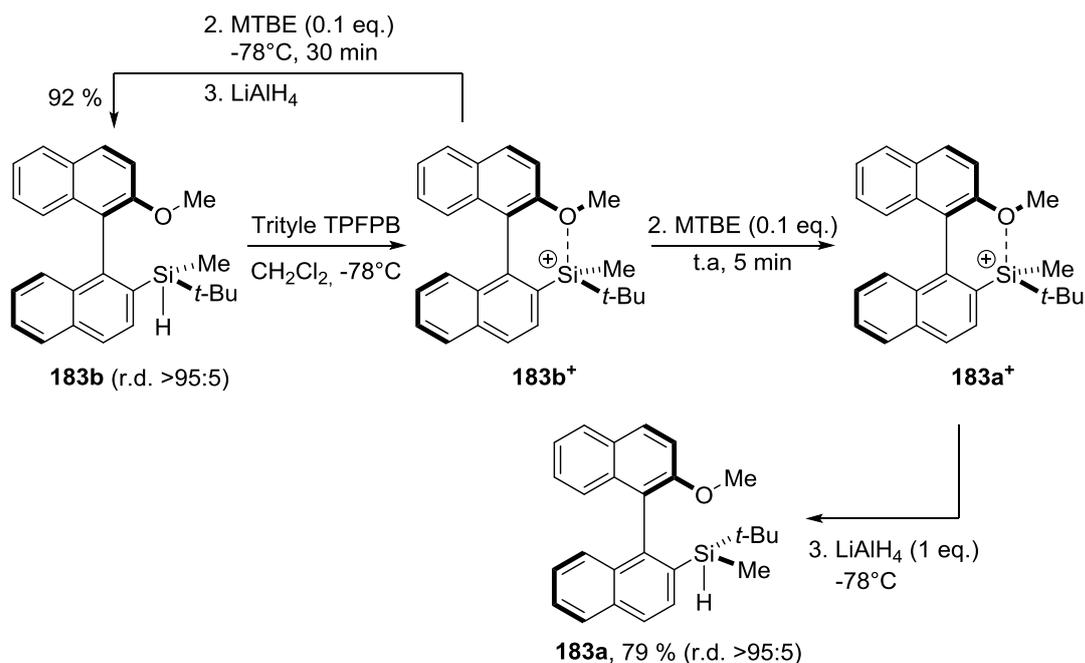


Schéma 117 : Epimérisation du silylium **183b⁺** par le MTBE

Un mécanisme permettant d'expliquer l'inversion de configuration du silicium au cours de cette réaction est proposé ci-dessous (Schéma 118), lequel impliquerait l'intervention de deux molécules d'éther. Ceci est guidé par le fait que le silylium ne peut probablement pas évoluer spontanément via une véritable forme trivalente qui serait beaucoup trop haute en énergie par rapport aux formes coordonnées. Ces transformations pourraient alors être expliquées par des réactions de substitution de type S_N2 dans lesquelles l'orbitale du nucléophile et du nucléofuge sont alignées.

Tout d'abord une première molécule d'éther pourrait attaquer le silylium **183b**⁺ pour former le silyloxonium **196a**. Une rotation autour de la liaison Ar-Si pourrait ensuite conduire à la conformation **196a'**. Une deuxième molécule d'éther pourrait ensuite substituer la première pour inverser à ce moment la configuration du silicium et conduire au composé **196b** lequel reformera le silylium **183a**⁺ après libération de la molécule d'éther.

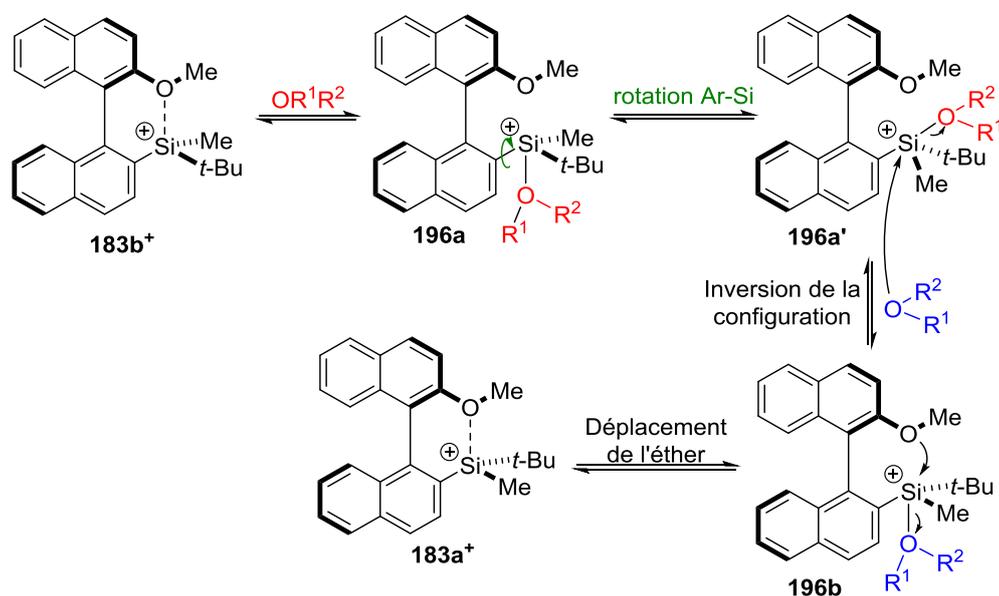


Schéma 118 : Mécanisme envisagé pour la réaction d'épimérisation par un éther

Grâce aux analyses des configurations relatives des différentes espèces synthétisées, nous sommes en mesure de rationaliser le comportement observé pour le silane **183**. Dans un premier temps, quelque soit le silane **183a** ou **183b**, une rotation autour de la liaison Ar-Si est requise afin que la liaison Si-H s'aligne avec le doublet non liant de l'oxygène et permette ainsi l'abstraction de l'hydrure (avec inversion de configuration) pour conduire aux silyliums **183a**⁺ et **183b**⁺. A ce stade ces deux composés sont configurationnellement stables et aucune épimérisation n'a lieu. En revanche l'addition d'une quantité catalytique d'un éther aliphatique à température ambiante peut induire cette épimérisation pour convertir le silylium **183b**⁺ en **183a**⁺ qui est thermodynamiquement plus stable. L'addition d'un hydrure mou et encombré tel que le Bu_3SnH sur ces silyliums ne fonctionne que sur le composé **183a**⁺ et conduit à la formation du siloxane **194** (avec rétention de configuration) alors qu'un hydrure dur tel que le LAH va réagir directement sur le silylium pour reformer la liaison Si-H avec inversion de configuration (Schéma 119).

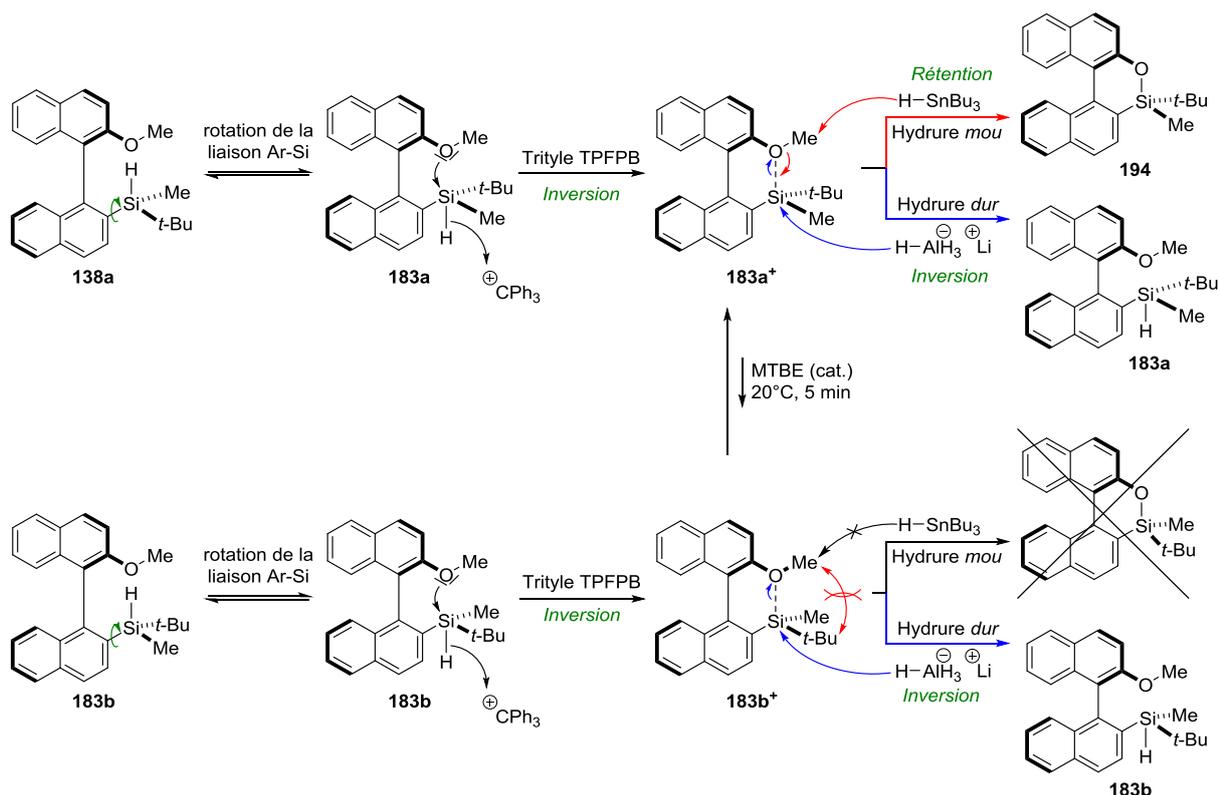


Schéma 119 : Stabilité configurationnelle du silylium issu du silane **183**

Nous pouvons résumer le bilan réactionnel pour le silane **184** de la même manière. Nous avons tout d'abord une rotation de la liaison Ar-Si puis l'abstraction de l'hydrure du silane pour conduire aux silyliums **184a⁺** et **184b⁺**. Ces derniers sont configurationnellement stables à basse température et redonnent le silane de départ après addition d'un hydrure. En revanche lorsque la température est augmentée une épimérisation a lieu spontanément et permet de convertir le silylium **184b⁺** en **184a⁺** (Schéma 120).

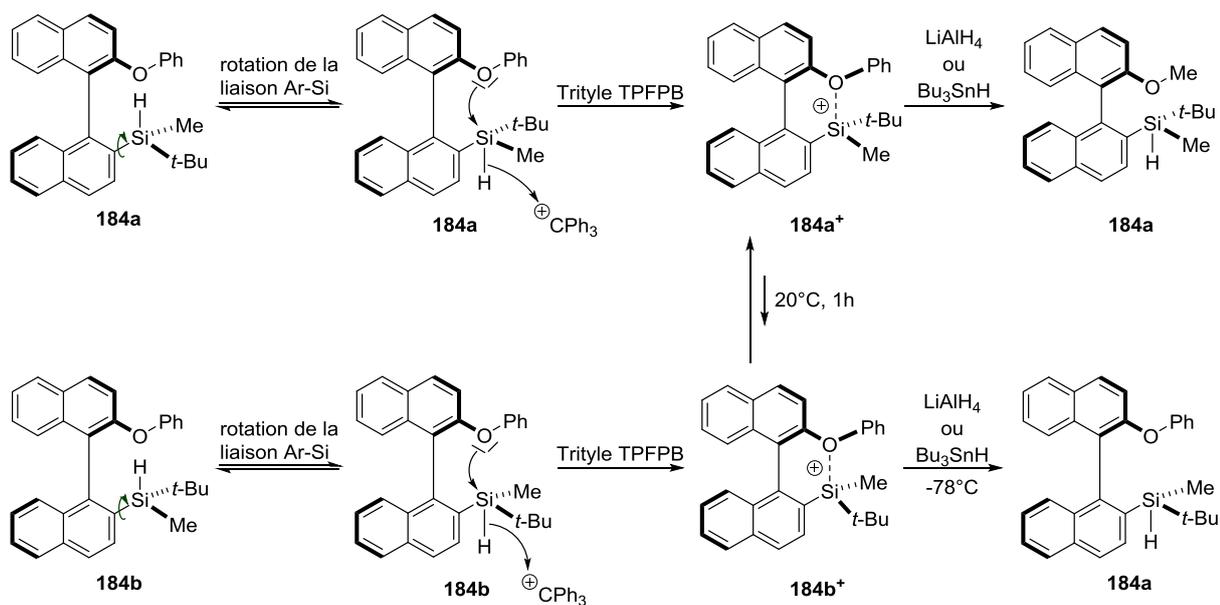


Schéma 120 : Stabilité configurationnelle du silylium issu du silane **184**

En conclusion, nous avons montré que selon le choix de la base de Lewis utilisée nous pouvons moduler le comportement du silylium afin d'obtenir soit une complète rétention de la configuration initiale soit une épimérisation avec transfert de la chiralité du squelette binaphtyle.

3.2.2 Binaphtyl-silyliums substitués par un aromatique

Après avoir montré l'importance de l'interaction de type σ sur la stabilité configurationnelle du silylium, nous avons voulu étendre ce concept à l'étude des interactions π . A partir du même modèle binaphtyle, la base de Lewis oxygénée a été remplacée par un motif aromatique, la variation de la demande électronique sur le noyau aromatique pouvant moduler la force de la coordination au silylium. Les silanes précurseurs des silyliums ont été obtenus par silylation d'un équivalent halogéné (Schéma 121).

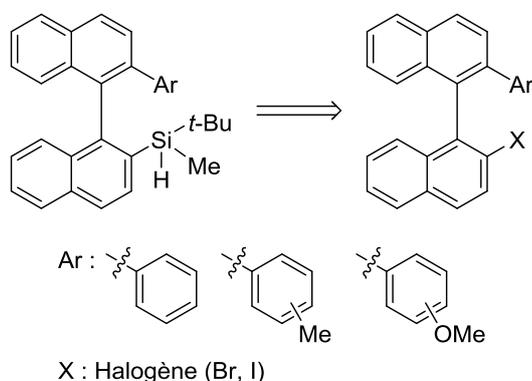


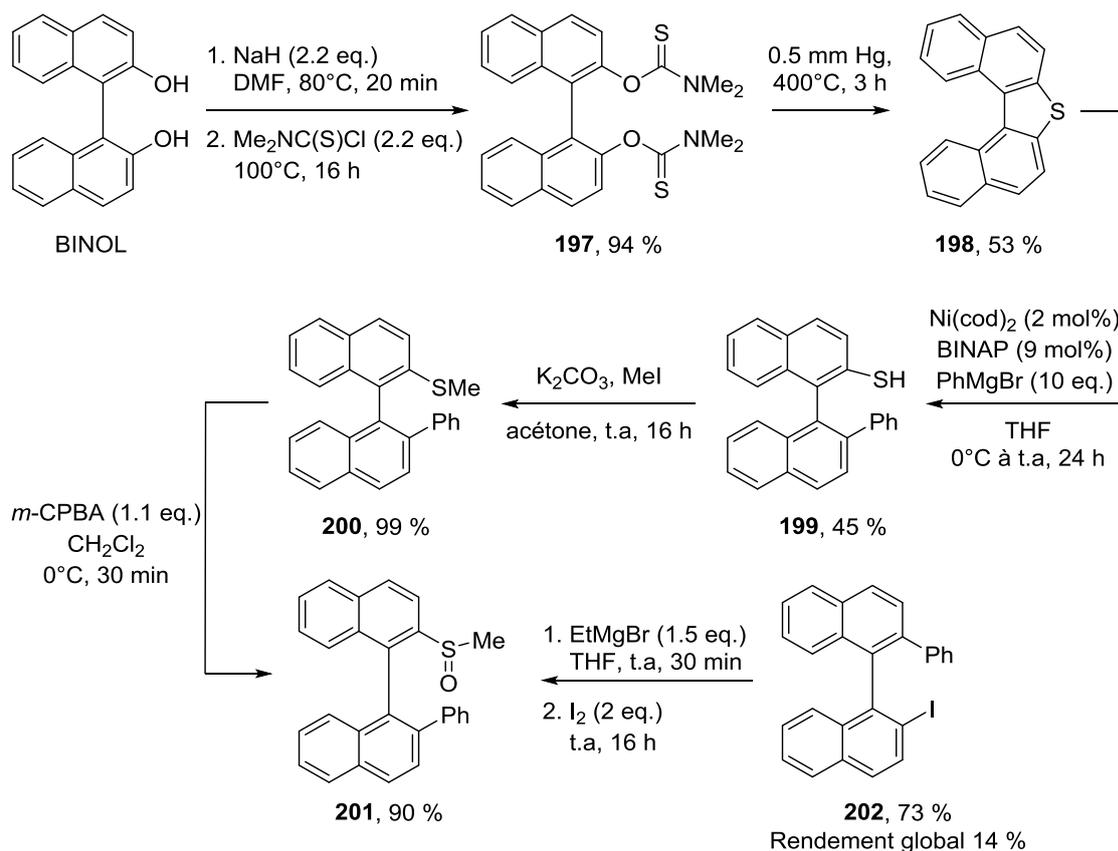
Schéma 121 : Binaphtylsilanes substitués par un motif aromatique

3.2.2.1 Synthèse des silanes

Le iodobinaphtyle **202**, précurseur de notre arylsilane, a été préparé selon une méthode décrite dans la littérature. La synthèse débute avec la transformation du BINOL en bis-thiocarbamate **197**. En chauffant ce dernier sous vide à 400°C pendant 3 h un réarrangement se produit pour conduire au binaphtothiophène **198**, équivalent soufré du binaphtofurane **189** utilisé précédemment.¹¹⁰ A partir de ce composé, Hayashi a décrit une réaction de couplage avec un réactif de Grignard catalysée au nickel et pouvant être énantiocontrôlée. Dans notre cas la réaction est utilisée en version racémique et conduit au thiol **199** avec un rendement moyen. Une séquence de réactions permet ensuite de convertir le thiol en halogène. Le composé **199** est tout d'abord méthylé pour former de thioéther **200**, lequel est oxydé en sulfoxyde **201**. Ce dernier peut être déplacé par addition d'un organomagnésien aliphatique, générant un aryl-magnésium, lequel piégé par de l'iode conduit à l'iodure d'aryle **202** avec un bon rendement (Schéma 122).¹¹¹

¹¹⁰ De Lucchi, O.; Fabbri, D.; Delogu, G. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1748-1750.

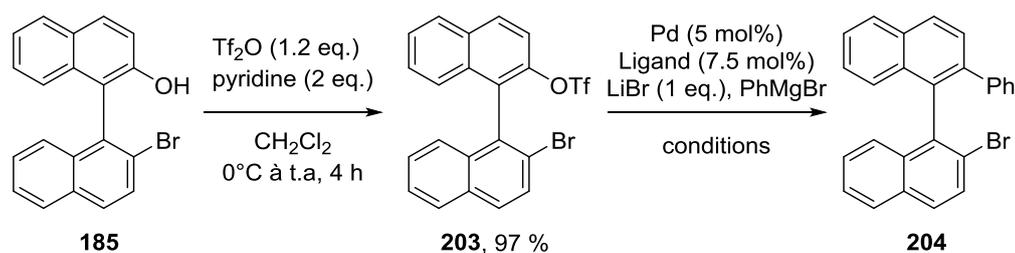
¹¹¹ Hayashi, T.; Shimada, T.; Cho, Y.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13396-13397.


 Schéma 122 : Synthèse de l'iodure d'aryle **202**

Cette première voie de synthèse nous a permis d'accéder au dérivé halogéné **202** utilisable pour la synthèse du silane désiré. La synthèse est cependant assez longue et peu efficace. Pour cette raison, nous avons développé par la suite une nouvelle voie permettant un accès plus rapide à l'halogénure d'aryle.

Tout d'abord à partir de l'alcool **185** synthétisé précédemment nous pouvons convertir la fonction alcool en triflate pour former **203** lequel, par un couplage métallocatalysé, a pu conduire au bromure d'aryle fonctionnalisé **204**. Le choix des conditions s'avère par contre assez subtil afin de permettre une différenciation des deux sites réactionnels (le triflate et le brome). Nous avons choisi d'utiliser un couplage de type Kumada-Corriu au palladium dont la cinétique d'addition oxydante sur le triflate est connue pour être supérieure à celle sur le brome.¹¹² Plusieurs sources de palladium et de ligands ont été testées mais seul le couple Pd₂dba₃/dppp a permis d'observer des traces du produit voulu. En optimisant les conditions de température et de quantité de l'organomagnésien nous avons pu obtenir un bon rendement du produit **204** (Table 20). Cependant cette réaction nous a posé des gros problèmes de reproductibilité dès lors que nous voulons augmenter l'échelle de la réaction (> 1 mmol).

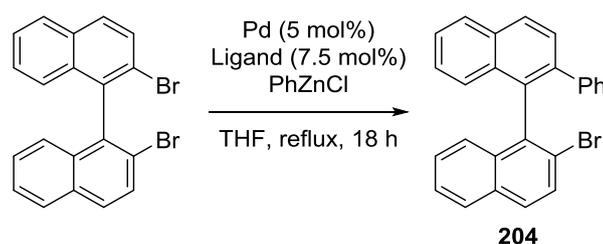
¹¹² Hayashi, T.; Kamikawa, T. *Synlett* **1997**, 1997, 163-164.



Entrée	Pd	Ligand	Quantité PhMgBr	Conditions	Rendement
1	PdCl ₂	dppp	2 eq.	THF, 60°C, 14 h	0 %
2	Pd(PPh ₃) ₄	-	2 eq.	THF, 70°C, 12 h	0 %
3	Pd ₂ dba ₃	BINAP	2 eq.	THF, 60°C, 6 h	0 %
4	Pd ₂ dba ₃	dppp	2 eq.	THF, 20°C, 16 h	<10 %
5	Pd ₂ dba ₃	dppp	2 eq.	THF, 70°C, 16 h	41 %
6	Pd ₂ dba ₃	dppp	2 eq.	Toluène, 70°C, 16 h	0 %
7	Pd ₂ dba ₃	dppp	2 eq.	THF, 55°C, 16 h	78 %
8	Pd ₂ dba ₃	dppp	6 eq.	THF, 55°C, 16 h	82 %

Table 20 : Synthèse de **204** par couplage de Kumada-Corriu

En parallèle, une dernière voie a été mise au point pour conduire au même halogénure **204** en réalisant directement un couplage sur le 2,2-dibromobinaphthyle. Dans ce cas nous avons choisi d'utiliser un couplage de Negishi qui favorise particulièrement l'addition sur la liaison aryl-brome. En utilisant le couple Pd₂dba₃/dppp comme précédemment la réaction ne fonctionne pas même en présence d'un excès d'organozincique. En revanche, dans les mêmes conditions avec le Pd(PPh₃)₄, la réaction conduit au produit de double addition en présence d'un excès d'organozincique. En ajustant la quantité à 1.5 équivalent d'organozincique, le produit **204** est alors obtenu avec un rendement satisfaisant et de façon reproductible, indépendamment de l'échelle de la réaction (> 1g) (Table 21).¹¹³



Entrée	Pd	Ligand	Quantité PhZnCl	Rendement
1	Pd ₂ dba ₃	dppp	6 eq.	0 %
2	Pd(PPh ₃) ₄	-	6 eq.	0 % ^a
3	Pd(PPh ₃) ₄	-	1.5 eq.	62 %

^a Traces de **204**, le produit de double addition est majoritaire

Table 21 : Synthèse de **204** par couplage de Negishi

¹¹³ Putala, M.; Mešková, M. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5379-5383.

Une fois ces composés synthétisés, nous avons pu préparer le silane **205** correspondant. Il est intéressant de noter que lors de la réaction de silylation, ce silane n'est obtenu que sous la forme d'un seul diastéréoisomère **205a**. Ce silane s'est révélé suffisamment cristallogène pour permettre une analyse par DRX laquelle montre que dans ce cas la stéréochimie du diastéréoisomère majoritaire est opposée à celle observée avec les précédents silanes (Schéma 123). Les calculs de modélisation moléculaire que nous avons réalisés confirment aussi cette stéréochimie qui est certainement due à la rigidité du motif aromatique, l'éther lui pouvant s'orienter de manière à limiter les interactions.

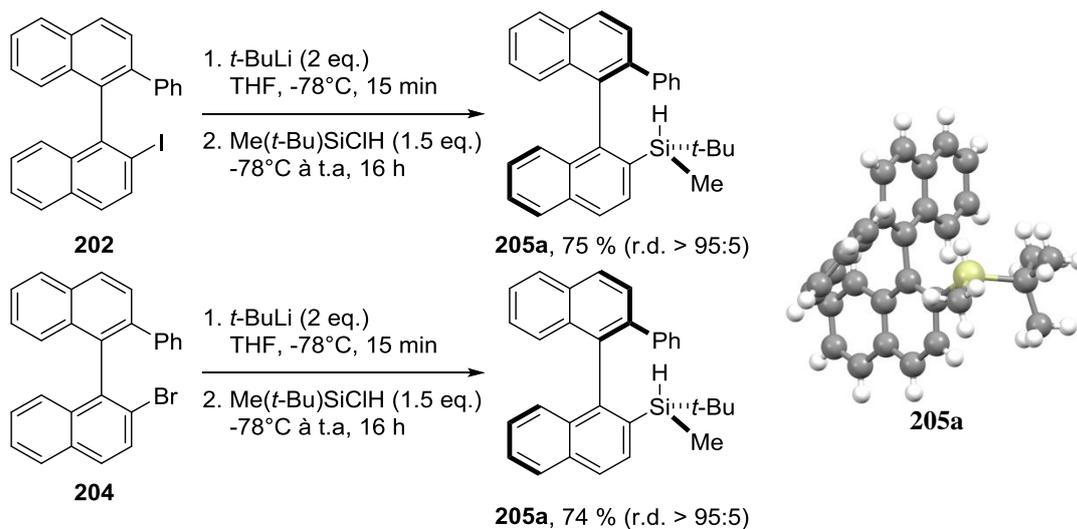


Schéma 123 : Synthèse du silane **205a**

Comme précédemment, pour l'étude de la stabilité stéréochimique du silylium il nous est apparu nécessaire d'accéder aussi à l'autre diastéréoisomère de ce silane. Nous avons donc appliqué la séquence réactionnelle de chloration/réduction qui s'était révélée très efficace avec les silanes oxygénés. La première étape de chloration avec le TCCA fonctionne quantitativement et conduit au chlorosilane **206a** avec une complète rétention de configuration. Cependant le traitement de ce chlorosilane avec l'hydru de lithium et d'aluminium ne redonne aucun silane et seul le silanol **207** est récupéré après traitement de la réaction. D'autres essais ont été réalisés soit en augmentant la température après ajout de l'hydru de lithium soit en ajoutant du triflate d'argent pour convertir le chlorosilane en triflate de silyle. Dans ces différents essais, aucune trace de silane **205b** n'est observé (Schéma 124). Ceci confirme l'encombrement présent autour du centre silylé.

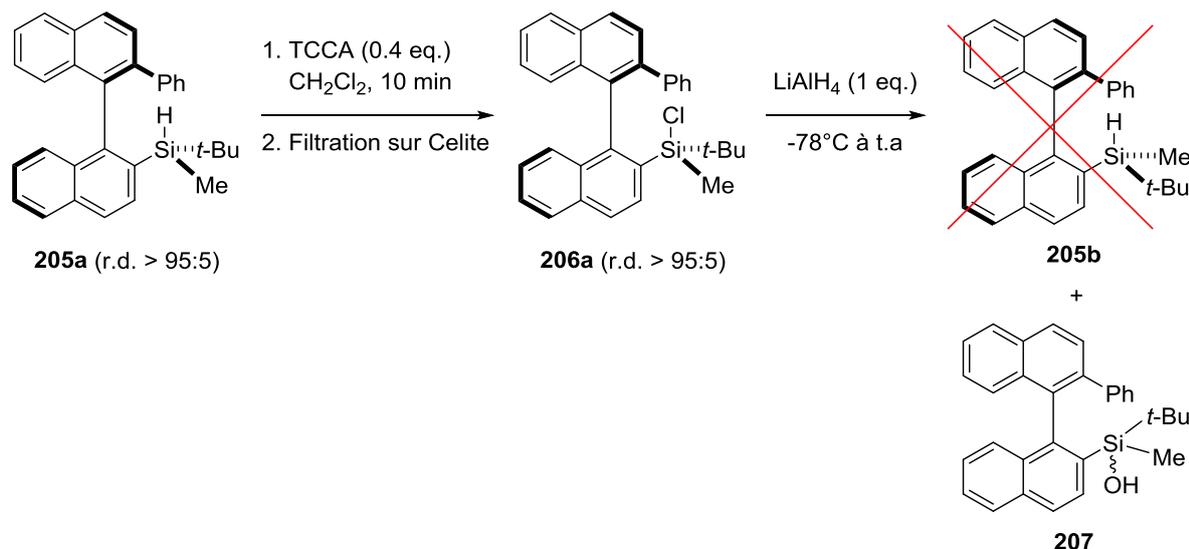
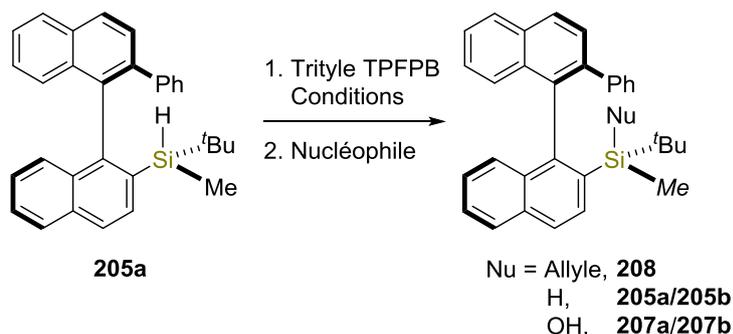


Schéma 124 : Tentative d'inversion de la stéréochimie du silane **205a**

Malgré de nombreux essais nous n'avons pas été en mesure d'obtenir le diastéréoisomère **205b** désiré, nous avons alors débuté l'étude du silylium à partir du silane **205a**.

3.2.2.2 Étude de la stabilité configurationnelle du silylium **205**

Tout d'abord le silylium issu du silane **205a** a été synthétisé et piégé par divers nucléophiles. Il apparaît que les réactifs stannylés tels que Bu_3SnH et l'allyltributylétain (AllylSnBu_3) ne conduisent à aucune réaction. De même, le borohydrure de sodium (NaBH_4) ne redonne pas le silane et conduit à un mélange de silanol **207** et de produits de dégradation. En revanche, le LAH réagit efficacement et permet de reformer quantitativement le silane **205** avec le même r.d. que le silane de départ. Afin de prouver que le silylium est bien formé dans ces conditions, le mélange réactionnel est piégé à basse température par de l'eau et conduit à la formation exclusive de silanol **207a/207b** (Table 22).



Nucléophile	Conditions	Rendement
AllylSnBu ₃	CH ₂ Cl ₂ , -78°C	208 , 0%
Bu ₃ SnH	CH ₂ Cl ₂ , -78°C	205a/205b , 0%
Bu ₃ SnH	1,2-DCB, -17°C	205a/205b , 0%
NaBH ₄	CH ₂ Cl ₂ , -78°C	205a/205b , 0%
LiAlH ₄	CH ₂ Cl ₂ , -78°C	205a/205b , 100% (r.d. >95:5)
H ₂ O	CH ₂ Cl ₂ , -78°C	207a/207b , 100% (r.d. 3:1)

Table 22 : Essais de piégeage du silylium **205⁺** par différents nucléophiles

Ces réactions nous permettent de montrer que le silylium **205⁺** est bien formé et est stable à basse température. De plus il semblerait que nous ayons une rétention de la configuration du silane au cours de la transformation. Pour le confirmer il serait nécessaire de pouvoir faire la même réaction à partir du diastéréoisomère **205b**.

Afin d'aller plus loin dans l'étude de ce silylium nous avons voulu l'étudier par RMN afin d'obtenir des informations sur le type de stabilisation, la stéréochimie du silylium **205a⁺** et sa stabilité configurationnelle. Cependant celui-ci s'est révélé complètement instable dès lors qu'il n'est plus à basse température, aussi bien dans le dichlorométhane que dans le 1,2-dichlorobenzène et aucune analyse RMN n'a pu être réalisée (Schéma 125).

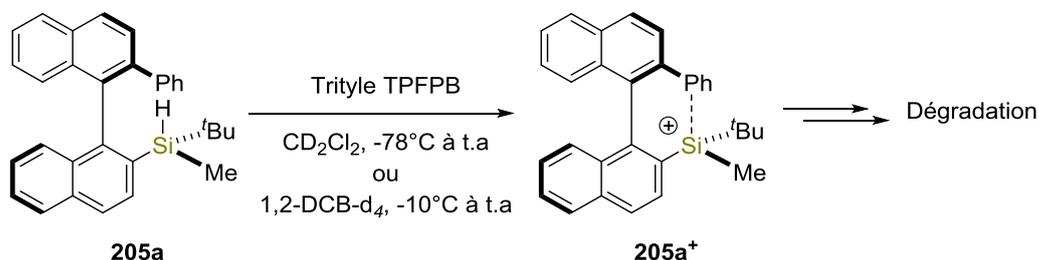


Schéma 125 : Tentatives d'analyse du silylium **205a⁺** par RMN

Afin de permettre d'obtenir tout de même quelques informations sur sa stéréochimie, nous avons alors envisagé de stabiliser le silylium **205⁺** en ajoutant un éther pour conduire à un silyloxonium intermédiaire. Pour ce faire, le silylium issu du silane **205a** a été synthétisé dans le dichlorométhane à basse température puis une quantité stœchiométrique d'éther diéthylique a été ajoutée, le mélange réactionnel a ensuite été ramené à température ambiante pour être analysé

par RMN. Nous observons la formation de deux diastéréoisomères ayant un déplacement chimique en RMN ^{29}Si de 53.0 et 51.9 ppm qui sont attribués aux silyloxoniums **205a⁺/205b⁺-OEt₂**. L'apparition du second diastéréoisomère montre que l'on peut de cette façon épimériser le silylium **205⁺**. A notre grande surprise l'addition de LAH sur ce mélange a permis de reformer la liaison Si-H pour conduire aux silanes **205a** et **205b** avec un r.d. de 29:71, le silane **205b** étant obtenu ici majoritairement alors que nous n'avons jamais été en mesure de l'observer par réduction du chlorosilane **206a** (Schéma 126).

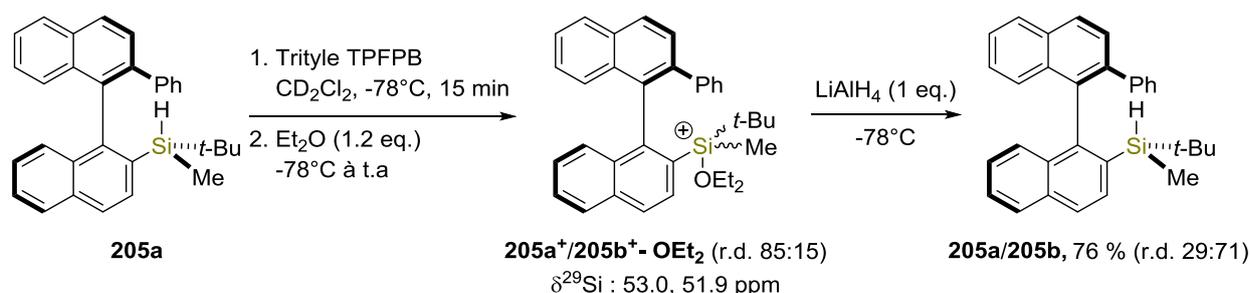


Schéma 126 : Stabilisation du silylium **205a⁺** par un éther et piégeage par le LAH

Afin d'investiguer un peu plus cette réaction nous avons réalisé une série de réactions en faisant varier la nature ou la quantité de l'éther utilisé. Il apparaît que des éthers plus encombrés tels que le MTBE ou le diphenyléther (Ph_2O) ne permettent pas de stabiliser le silylium et conduisent à sa dégradation. De même, lorsqu'une plus faible quantité d'éther diéthylique est utilisée (0.5 eq.) le silylium se dégrade rapidement. Un phénomène intéressant a ensuite été observé lorsque nous avons fait varier la quantité d'éther utilisée avant de piéger le silyloxonium. Tandis que l'addition d'un équivalent d'éther conduit à la formation du silane **205b** majoritairement, l'addition de 2 équivalents ou plus va inverser la stéréochimie du silane résultant pour reformer le silane initial **205a** (Schéma 127).

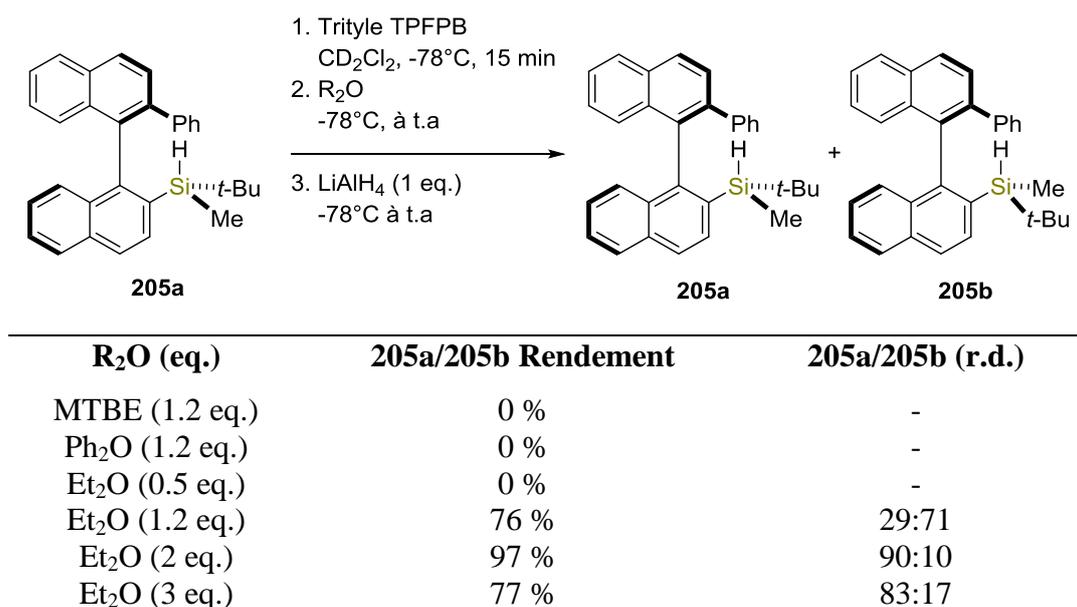


Schéma 127 : Influence de la nature et de la quantité d'éther sur l'épimérisation de **205a⁺**

Pour expliquer ce phénomène et en nous basant sur les résultats obtenus avec les silanes **183** et **184**, le mécanisme réactionnel suivant peut être envisagé. Partant du silane **205a**, la première étape consiste en une rotation autour de la liaison Ar-Si pour conduire au conformère **205a'**, lequel peut subir l'abstraction de l'hydrure pour former le silylium **205a⁺** avec inversion de configuration. L'addition d'un équivalent d'éther va permettre de stabiliser la totalité du silylium **205a⁺** pour former le silyloxonium **205a⁺-OEt₂** avec une deuxième inversion de configuration. L'addition de LAH sur ce composé va alors déplacer la molécule d'éther pour conduire au silane **205b** avec une dernière inversion. Dans le cas où nous utilisons plus d'un équivalent d'éther le silyloxonium **205a⁺-OEt₂** peut être en équilibre avec son diastéréoisomère **205b⁺-OEt₂**. Des calculs ont montré que ce second diastéréoisomère est thermodynamiquement plus stable, déplaçant l'équilibre vers la formation de **205b⁺-OEt₂**. Le piégeage de ce dernier par LAH reforme le silane **205a**. Il est important de noter qu'avec cette méthode, une fois l'éther ajouté, les silyliums **205a⁺** et **205b⁺** ne sont plus présents libre dans le milieu puisque la coordination π bien qu'intramoléculaire n'est pas suffisamment forte pour déplacer l'éther coordonné (Schéma 128).

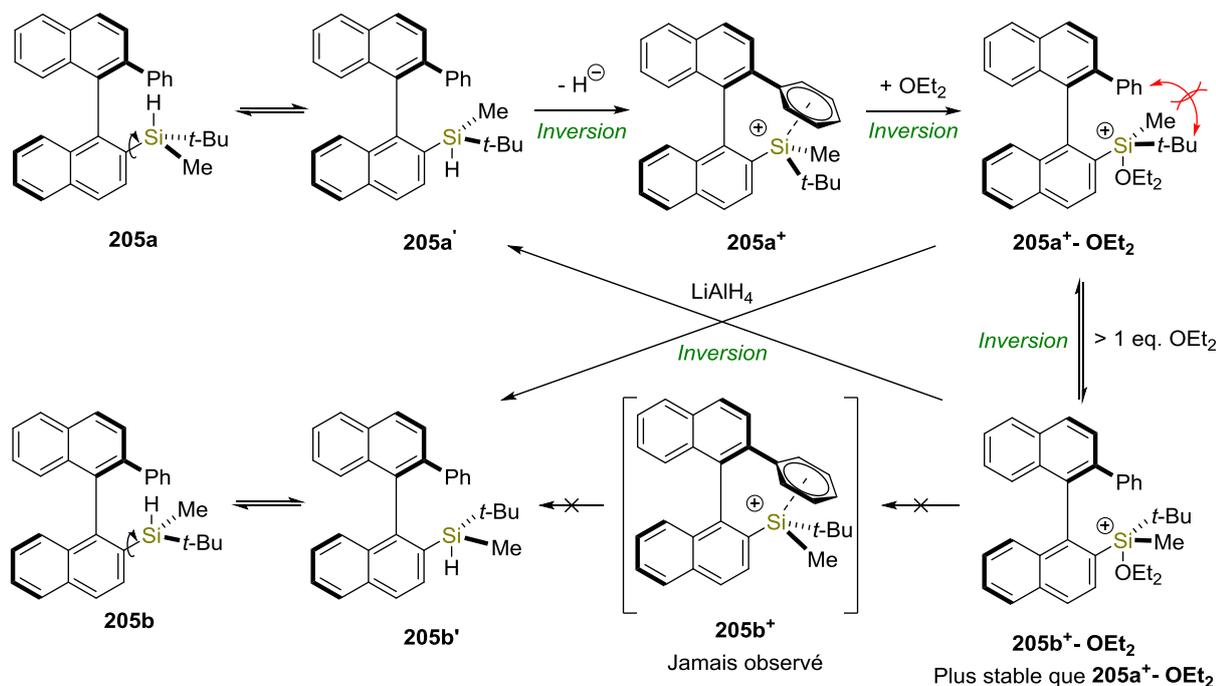


Schéma 128 : Mécanisme de l'épimérisation des silyliums **205⁺-OEt₂**

Grâce à cette approche nous avons accès au silane **205b**, lequel peut maintenant être étudié comme **205a** précédemment afin de vérifier la stabilité configurationnelle du silylium correspondant. Ainsi en réalisant la synthèse du silylium et le piégeage à basse température le silane est bien récupéré mais avec un r.d. de 94 :6 en faveur du silane **205a**, indiquant une épimérisation importante dans ce cas. Il n'y donc pas de rétention de la chiralité avec ces silanes. La stabilisation π n'est pas suffisamment forte pour empêcher la rotation autour de la liaison Ar-Si (Schéma 129).

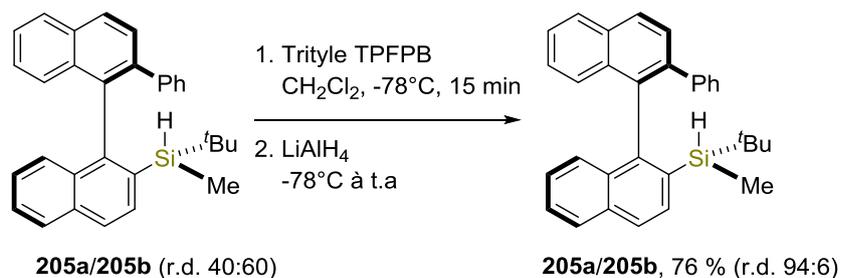


Schéma 129 : Synthèse et piégeage du silylium issu du silane **205b**

En conclusion nous avons pu montrer que ces interactions de type π ne sont pas suffisantes pour permettre une rétention de la configuration du silicium, l'épimérisation a lieu même à basse température. Nous avons cependant pu mettre en évidence un mécanisme d'épimérisation intéressant via l'utilisation d'un éther aliphatique, une modification de la quantité utilisée permettant de conduire à l'un ou l'autre diastéréoisomère du silane de départ.

3.3 Application en catalyse asymétrique

Grâce à l'étude que nous venons de réaliser nous avons pu montrer que nos silyliums sont configurationnellement bien définis. Nous avons voulu les utiliser dans une réaction de catalyse asymétrique similaire à celles utilisées par Oestreich afin de vérifier leur potentiel de stéréoinduction.

Pour cela il a été nécessaire de synthétiser ces silanes en version optiquement pure. Nos squelettes binaphtyliques à chiralité axiale étant racémiques, nous avons alors utilisé une méthode décrite par Clayden qui permet un dédoublement de ces derniers via l'utilisation d'un sulfoxide chiral.¹¹⁴ A partir du bromure d'aryle **185** que nous avons déjà en main, une substitution du brome par le *p*-toluènesulfinate de menthyle optiquement pur conduit à la formation du sulfoxide **208** qui se présente sous la forme de deux diastéréoisomères. Une séparation par chromatographie sur silice permet d'isoler le sulfoxide **208a** dont la stéréochimie du binaphtyle a déjà été déterminée par Clayden et coll. par DRX. Le sulfoxide peut ensuite être déplacé par ajout d'un organolithien pour former un aryllithien intermédiaire qui est finalement piégé par ajout d'un chlorosilane pour donner le silane **183a*** optiquement pur (Schéma 130).

¹¹⁴ Clayden, J.; Kubinski, P. M.; Sammiceli, F.; Helliwell, M.; Diorazio, L. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4387-4397.

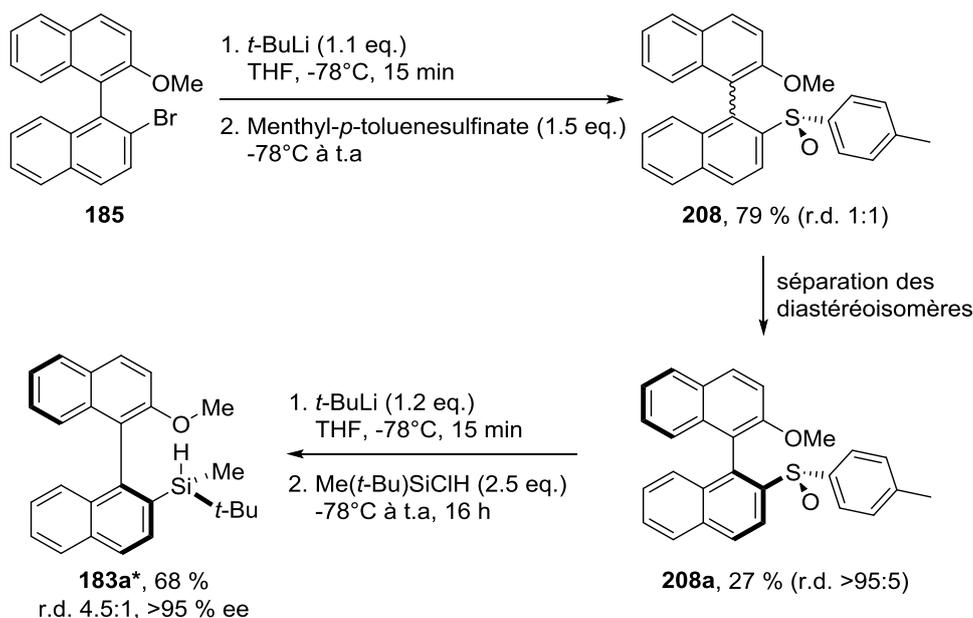


Schéma 130 : Synthèse du silane **183a*** énantiopur

Par la même méthode, le silane **184** a aussi été dédoublé pour conduire au silane **184a*** optiquement pur (Schéma 131).

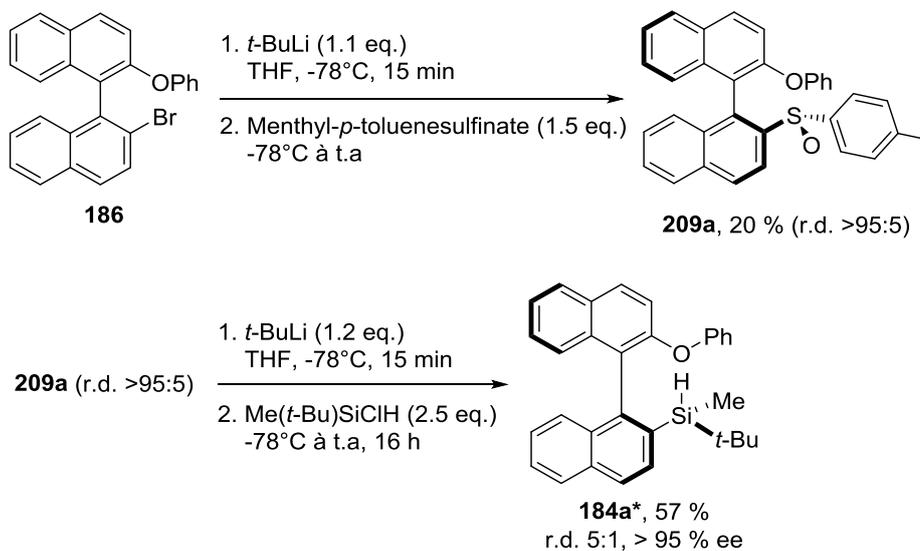
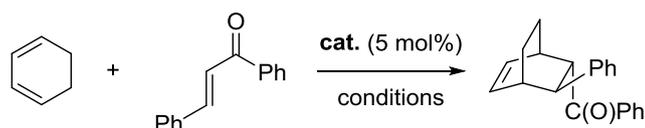


Schéma 131 : Synthèse du silane **184a*** énantiopur

Une fois ces silanes optiquement purs en main, nous les avons utilisés en tant que catalyseurs dans une réaction de Diels-Alder déjà décrite par Oestreich. Du point de vue de la réactivité, la réaction fonctionne très bien puisque nous obtenons le produit de cyclisation avec des rendements supérieurs à 80%. Malheureusement, aucun excès énantiomérique n'a pu être observé, peu importe la nature du substituant employé (méthyle ou phényle) (Table 23).



Conditions	Cat.	Rendement	ee
1,2-DCB, t.a, 3h	167	67 %	11 %
1,2-DCB, t.a, 3h	183a*	82 %	0 %
1,2-DCB, 0°C, 3h	184a*	87 %	0 %

Table 23 : Essais de réaction de Diels-Alder asymétriques catalysés par les silyliums

Cette absence de sélectivité est certainement due à la géométrie de notre catalyseur. En effet, le seul silylium conduisant à un excès énantiomérique est le composé **167** développé par Oestreich. Si l'on modélise l'approche du diénophile (la chalcone) sur ce dernier, nous observons l'apparition d'une coordination π entre les aromatiques de la chalcone et ceux du squelette naphthyle.¹¹⁵ Cette coordination permet d'apporter une différenciation faciale et ainsi conduire à une certaine énantiosélectivité (Schéma 132).

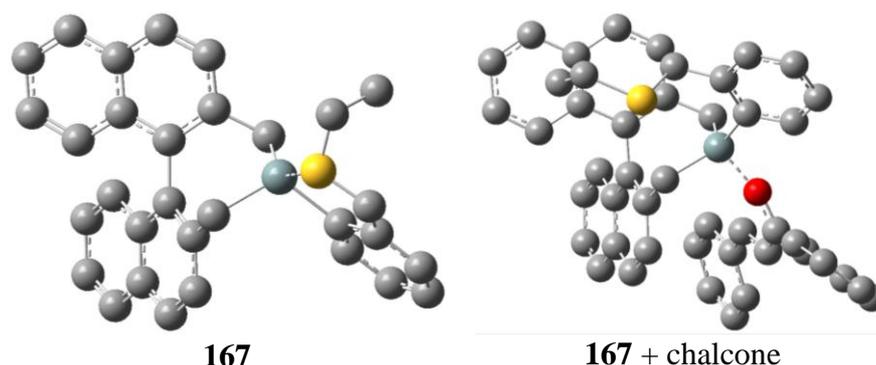


Schéma 132 : Modèle expliquant l'énantiosélectivité observée avec le silylium **167**

4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, notre objectif était de vérifier la stabilité configurationnelle de silyliums stabilisés par une base de Lewis. Nous avons développé un modèle basé sur l'utilisation d'un squelette binaphtyle à chiralité axiale comportant des substituants oxygénés (coordination par une paire libre) ou aromatique (coordination de type π).

L'étude des silyliums correspondants a permis de montrer qu'en faisant varier la nature de la base de Lewis et les conditions réactionnelles (température, solvant) nous pouvons observer différents scénarios. Une complète rétention de configuration a lieu avec une base de Lewis suffisamment coordinante pour empêcher la rotation autour de la liaison aryle-silicium, c'est le cas notamment avec les substituants oxygénés. Lorsque la coordination est moins forte, avec une

¹¹⁵ Calculs réalisés au niveau de calcul PM6

coordination de type π par exemple, une épimérisation au niveau du silicium se produit, et peut conduire à la formation d'un seul composé, après totale épimérisation.

Finalement, les silyliums conçus lors de cette étude ont pu être utilisés en tant que catalyseurs dans une réaction de Diels-Alder asymétrique. Cependant, aucun excès énantiomérique n'a été obtenu.

CHAPITRE 4

Stabilité configurationnelle dans les systèmes carbocationiques

Chapitre 4 : Stabilité configurationnelle dans les systèmes carbocationiques

Au cours de l'étude précédente nous avons développé de nouveaux binaphthyl-silyliums qui nous ont permis d'étudier la stabilité configurationnelle du centre silylé dans les cations silylés. Par extension nous avons envisagé de réutiliser ce même modèle en remplaçant le silicium par un carbone afin d'étudier la stabilité configurationnelle du centre carboné dans des carbocations stabilisés par coordination avec des bases de Lewis (Figure 27).

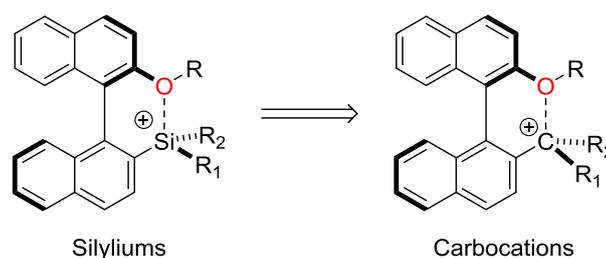


Figure 27 : Etudes des carbocations à chiralité axiale

1. Etat de l'art

Le phénomène de mémoire de chiralité dans les carbanions a été montré relativement tôt par Fuji à partir d'énolates développant une chiralité axiale.¹¹⁶ Ce concept a été repris et amélioré plus tard par Seebach et de nombreux exemples sont aujourd'hui présents dans la littérature (Schéma 133).¹¹⁷

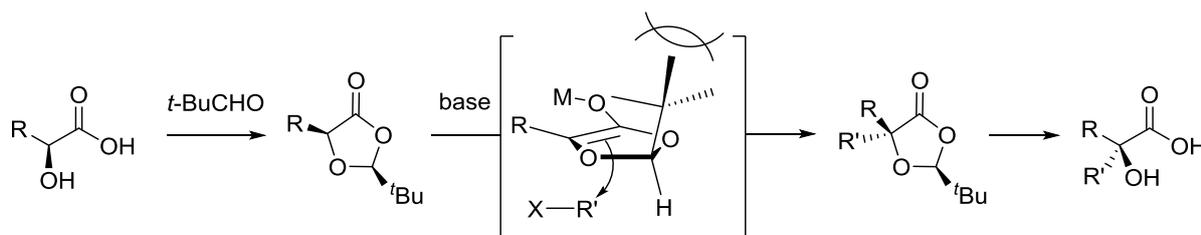


Schéma 133 : Mémoire de chiralité des énolates par Seebach

En revanche, très peu d'études ont été reportées à ce jour dans le domaine des carbocations. Le premier exemple a été apporté par Matsumura en 2000 dans lequel il observe une rétention de configuration sur les dérivés de la proline. Le carbocation est généré après élimination de l'acide carboxylique par oxydation électrochimique puis est piégé par du méthanolate de sodium pour

¹¹⁶ Fuji, K.; Kawabata, T.; Yahiro, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9694-9696.

¹¹⁷ a) Seebach, D.; Sting, A. R.; Hoffmann, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2708-2748. b) Kawabata, T.; Fuji, K. *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan* **2000**, *58*, 1095-1099.

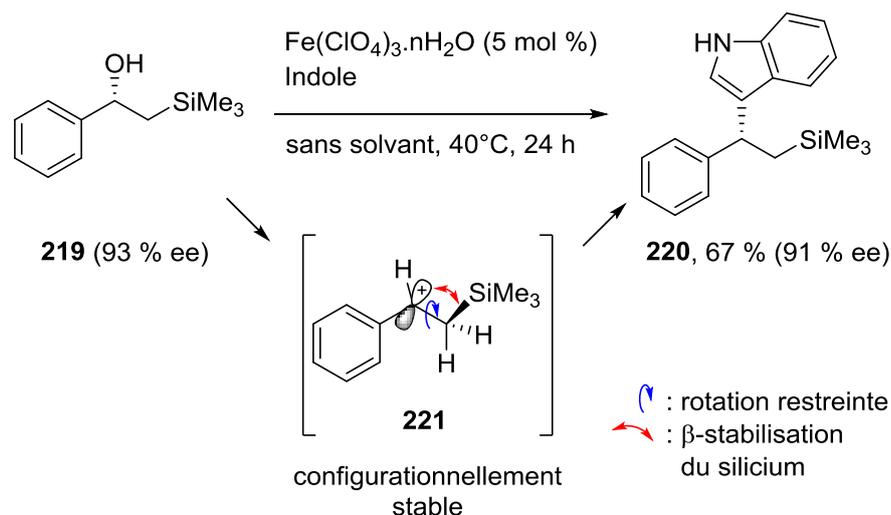


Schéma 136 : Mémoire de chiralité sur les carbocations β -silylés

Dans notre cas nous avons voulu utiliser le modèle binaphtyle substitué par une base de Lewis oxygénée. Pour permettre une bonne stéréo-différenciation, les substituants R^1 et R^2 portés par le carbocation doivent être de tailles suffisamment différentes. Afin d'étudier l'évolution de la stéréochimie au cours de la transformation nous avons utilisé la même méthodologie que pour les silyliums. A partir d'un alcool de stéréochimie (r.d.) connue, le carbocation correspondant a été généré puis piégé par un nucléophile pour redonner une espèce neutre, la détermination de la stéréochimie de cet adduit nous indiquant alors le type de processus en cours (Schéma 137).

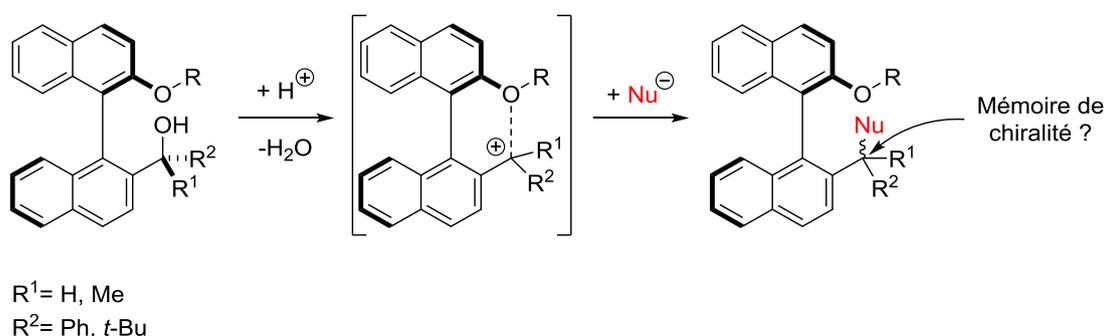


Schéma 137 : Modèle envisagé pour l'étude des carbocations à chiralité axiale

2. Résultats et discussion

2.1. Système méthyle/phényle

Dans un premier temps nous avons étudié la faisabilité de cette méthodologie à partir des alcools **222** et **223**. Ces derniers sont accessibles facilement par l'addition des bromures d'aryles **185** et **186** sur l'acétophénone, la réaction ne donne lieu toutefois à aucun diastérocontrôle (Schéma 138).

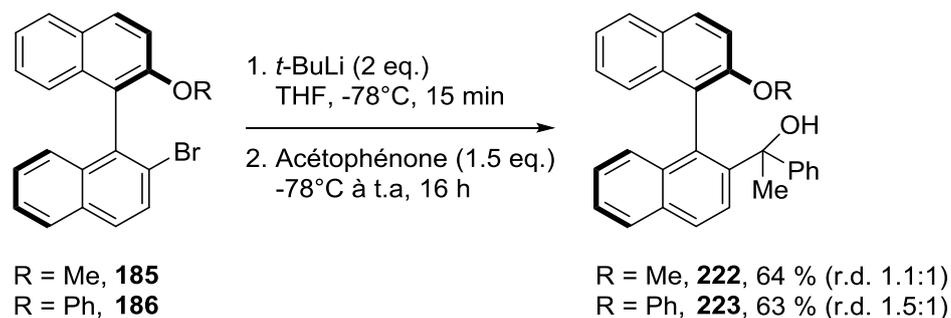


Schéma 138 : Synthèse des alcools méthyle/*t*-butyle par addition d'un binaphtyl-lithium sur l'acétophénone

Pour la suite de l'étude, il nous est apparu nécessaire d'avoir accès à des alcools présentant différents r.d. Cependant les diastéréoisomères n'étant pas séparables, nous avons donc mis au point une autre voie de synthèse pour accéder à ces mêmes alcools. Tout d'abord le bromure d'aryle est lithié puis ajouté sur un amide de Weinreb pour conduire aux cétones **224** et **225**. L'addition de bromure de méthylmagnésium à basse température fournit alors les alcools avec un meilleur stéréocontrôle que précédemment (Schéma 139).

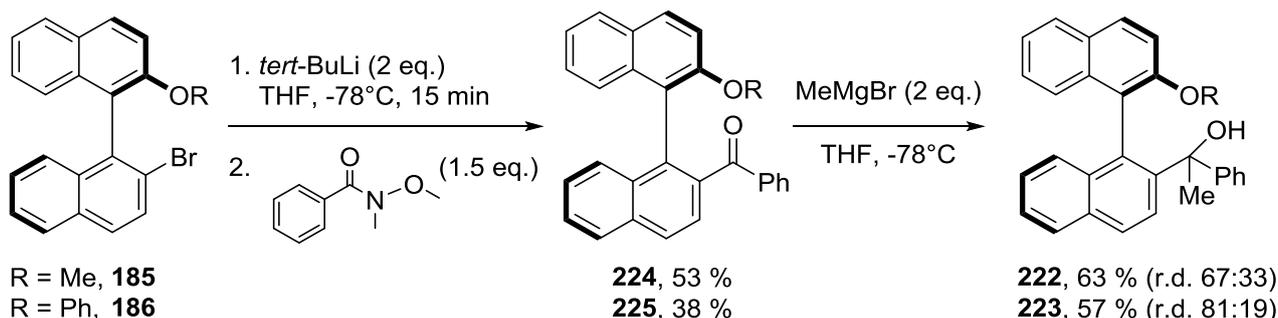
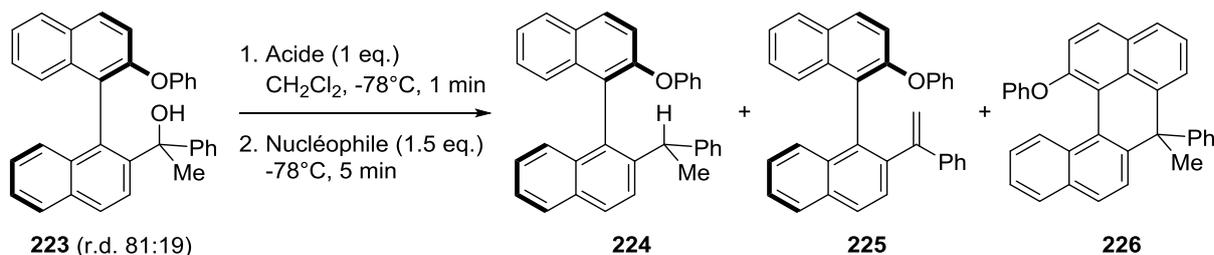


Schéma 139 : Synthèse des alcools méthyle/*t*-Butyle par méthylation d'une cétone

Une fois ces alcools en main nous avons pu commencer l'étude des carbocations correspondants. En nous inspirant des conditions utilisées par Bach et coll. nous avons opté pour l'utilisation de l'acide tétrafluoroborique (HBF₄) pour générer le carbocation.

La première séquence réactionnelle que nous avons utilisée consiste à générer le carbocation à basse température et à ajouter le nucléophile dans un second temps. Étonnamment, lorsque cette séquence a été réalisée avec le LAH ou le Bu₃SnH, le produit désiré **224** n'est pas observé mais nous obtenons un mélange de deux nouveaux produits **225** et **226** (entrées 1,2). En revanche lorsque nous utilisons le triéthylsilane (Et₃SiH) le produit **224** est obtenu mais toujours en mélange avec les sous-produits **225** et **226** (entrée 3). Nous avons ensuite modifié l'ordre d'ajout des réactifs en plaçant le triéthylsilane avant l'acide. Le composé **224** est alors obtenu majoritairement (entrée 4). Avec cette méthode et en augmentant aussi la quantité de triéthylsilane (3 eq. au lieu de 1.5) nous avons pu obtenir quasi-exclusivement le produit voulu **224** (Table 24-entrée 5).



Entrée	Acide	Nucléophile (eq.)	Ratio (%) ^a		
			224	225	226
1	HBF_4	LAH	0	89	11
2	HBF_4	Bu_3SnH	0	82	18
3	HBF_4	Et_3SiH	29	14	57
4	HBF_4	$\text{Et}_3\text{SiH}^{\text{b}}$	64	0	24
5	HBF_4	$\text{Et}_3\text{SiH}^{\text{b,c}}$	90	0	10

^a Ratio déterminé par RMN ^1H

^b Et_3SiH ajouté avant l'acide

^c 3 eq. de Et_3SiH

Table 24 : Optimisation de la séquence réactionnelle

La formation des trois produits **224**, **225** et **226** peut s'expliquer à partir de la formation du carbocation intermédiaire. Alors que la réduction par le triéthylsilane conduit au produit **224**, l'alcène **225** est issu de l'élimination d'un proton du substituant méthyle. L'obtention du produit **226** quant à lui est due à une cyclisation de Friedel-Craft intramoléculaire formant un nouveau cycle à 6 chaînons. Ces réactions secondaires indiquent une première différence de comportement entre les silyliums et les carbocations. La réaction d'élimination qui conduit à la formation de l'alcène **225** est impossible pour les silyliums et la cyclisation de Friedel-Craft qui a lieu spontanément ici nécessite l'ajout d'une base avec les équivalents silylés (Schéma 140).

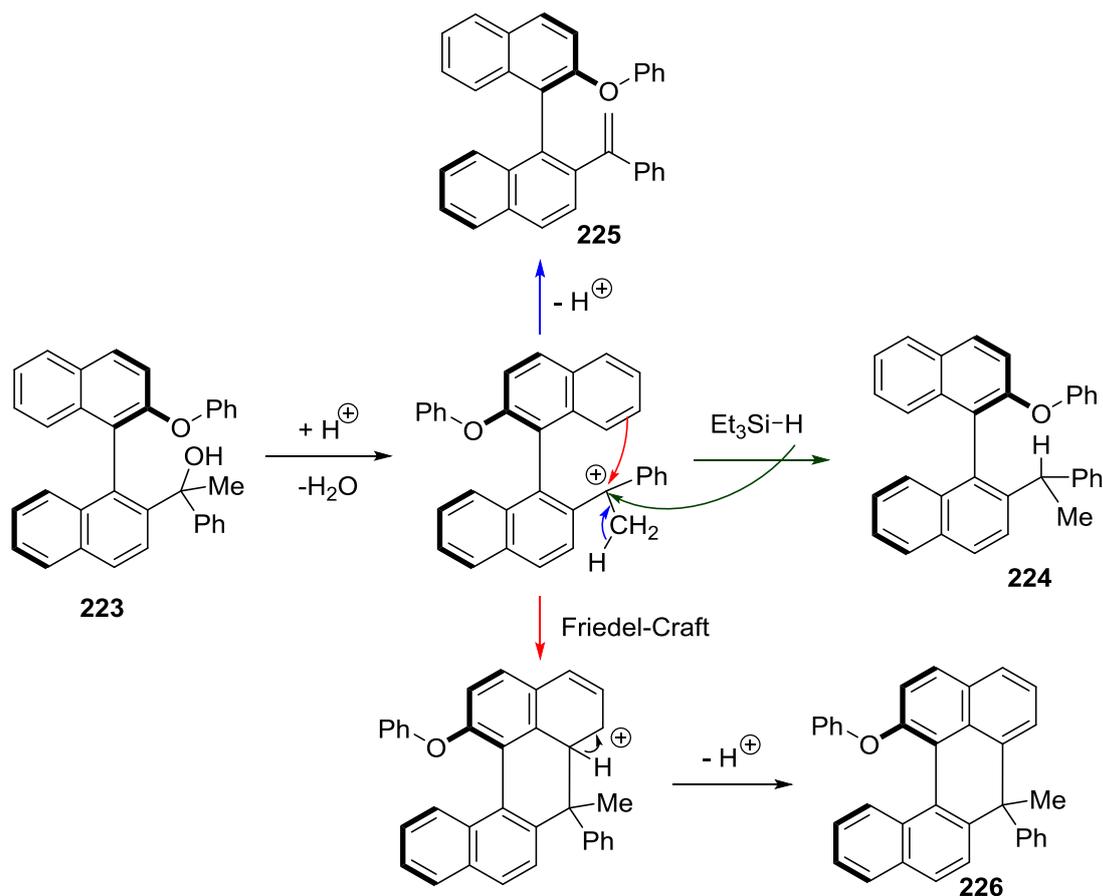
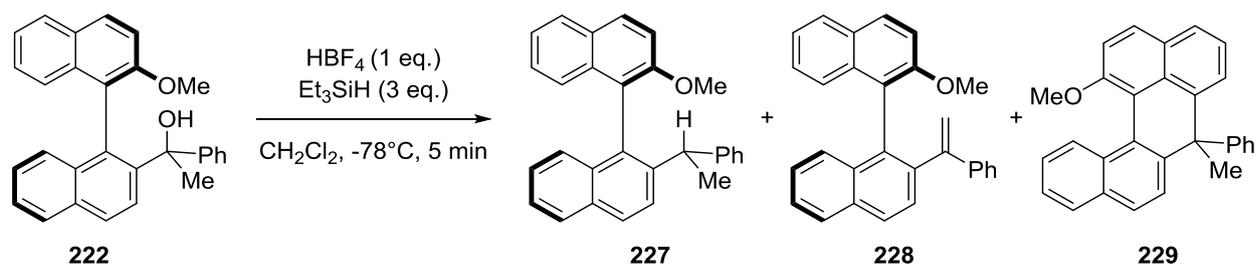


Schéma 140 : Mécanisme de formation des composés **224**, **225**, et **226**

Après avoir optimisé la séquence réactionnelle de piégeage des carbocations, nous avons étudié la variation de la stéréochimie au cours de celle-ci. Ainsi en partant de l'alcool **222** avec un r.d. de 52:48 le produit **227** est obtenu avec un r.d. similaire (entrée 1). Cependant lorsque la même réaction est appliquée à l'alcool de r.d. 67:33 le produit **227** est aussi obtenu avec un r.d. de 52:48 (entrée 2). Cette épimérisation pourrait s'expliquer par le fait que dans le milieu acide le carbocation est en équilibre rapide avec l'alcène **228**. Nous avons alors réalisé la réaction à partir de **22** et le produit de réduction **228** est bien obtenu avec le même r.d. (entrée 3). D'autres conditions ont été testées afin d'apporter d'autres éléments de réactivité. Ainsi lorsque le piégeage du carbocation est réalisé à $0^\circ C$ au lieu de $-78^\circ C$ la proportion entre les produits **227** et **229** s'inverse complètement pour favoriser la cyclisation (entrée 4). Cela peut s'expliquer par le fait que la cyclisation nécessite une barrière d'activation relativement haute mais conduit à un produit thermodynamiquement plus favorable.

Enfin lorsque la réaction est réalisée sans triéthylsilane et avec un excès d'acide pour consommer entièrement l'alcène **228**, le produit **229** est obtenu quantitativement (Table 25-entrée 5).

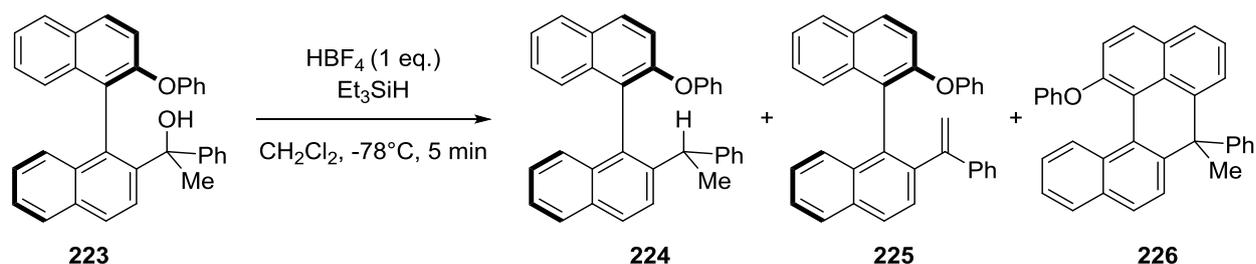


Entrée	222 (r.d.)	Ratio (%) ^a			Variation
		227 (r.d.)	228	229	
1	52:48	76 (52:48)	<1	24	Conditions classiques
2	67:33	72 (52:48)	18	10	r.d. 222 différent
3	-	65 (52:48)	0	35	A partir de 228
4	52:48	27 (52:48)	<1	73	Réaction à 0°C
5	52:48	0	0	100 ^b	Pas de triéthylsilane et 2 eq. HBF ₄ à 0°C

^a Ratio déterminé par RMN ¹H
^b Rendement isolé

Table 25 : Etude de l'alcool 222

La même étude a été réalisée pour l'alcool **223**. La réaction effectuée à partir de deux r.d. différents conduit aussi à la formation du produit de réduction avec perte du r.d. initial (entrées 1,2). Comme précédemment le traitement de l'alcool sans source d'hydrure conduit à la formation exclusive du produit de cyclisation **226** (Table 26-entrée 3). On notera que dans toutes ces expériences, le r.d. obtenu est toujours de 58:42, suggérant un contrôle thermodynamique de ces processus.



Entrée	223 (r.d.)	Ratio (%) ^a			Variation
		224 (dr)	225	226	
1	60:40	90 (58:42)	0	10	Conditions classiques
2	81:19	56 (58:42)	0	44	r.d. 223 différent
3	60:40	0	0	98 ^b	Pas de triéthylsilane et 2 eq. HBF ₄ à 0°C

^a Ratio déterminé par RMN ¹H
^b Rendement isolé

Table 26 : Etude de l'alcool 223

Afin d'éviter la réaction d'élimination, nous avons modifié l'alcool **222** afin de remplacer le méthyle par un substituant trifluorométhyle. L'alcool correspondant **230** a donc été synthétisé par addition du composé **185** sur la trifluoroacétophénone avec un très bon rendement mais aucun diastéréocontrôle (Schéma 141).

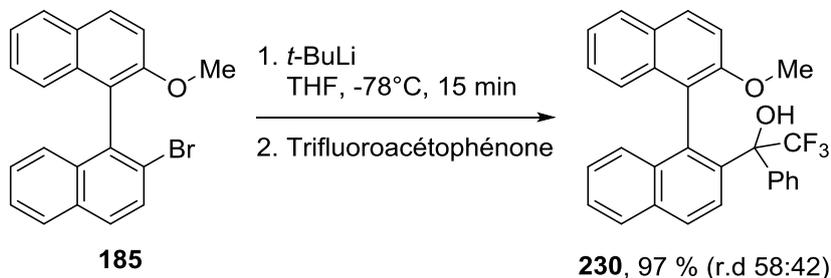
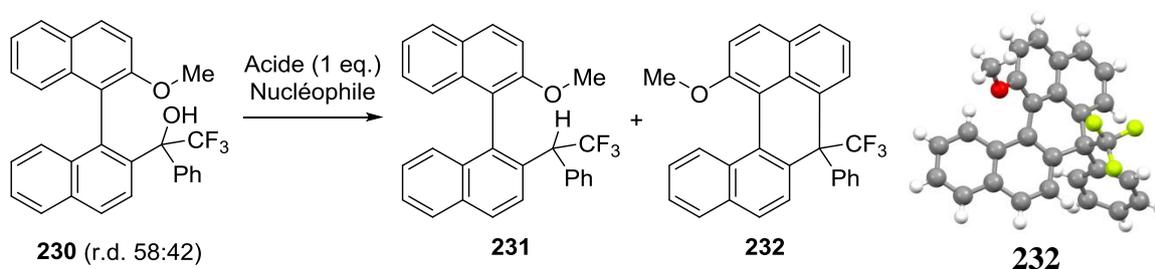


Schéma 141 : Synthèse de l'alcool 230

Nous avons ensuite utilisé cet alcool **230** dans la séquence réactionnelle de formation/piégeage du carbocation. Cependant nous nous sommes rapidement rendu compte que la réaction de déshydratation n'opère pas avec l'acide tétrafluoroborique et ce quelle que soit la température de réaction (entrées 1,2). En revanche en utilisant un acide beaucoup plus fort tel que l'acide triflique (TfOH), la réaction a lieu à 0°C et conduit en l'absence de nucléophile au produit de cyclisation **232** avec d'excellents rendements (entrées 3,4). Malheureusement les essais réalisés pour tenter de réduire le cation intermédiaire par un hydruire silylé n'ont pas fonctionné car l'acide triflique les dégrade avant de réagir sur l'alcool (Table 27-entrée 5).



Entrée	Acide	Nucléophile	Conditions	Rendement	
				231	232
1	HBF ₄	Et ₃ SiH (3 eq.)	-78°C, 10 min	pas de réaction	
2	HBF ₄	-	0°C, 1 h	pas de réaction	
3	TfOH	-	0°C, 10 min	0 %	49 %
4	TfOH	-	0°C, 2 h	0 %	92 %
5	TfOH	Et ₃ SiH (3 eq.)	0°C, 1 h	pas de réaction	

Table 27 : Etude de l'alcool 230

Les résultats obtenus dans ce premier système méthyle/phényle montrent que le carbocation est en équilibre rapide avec le produit d'élimination, engendrant une perte de l'information chirale initiale. Ce système ne nous permettra donc pas d'évaluer une possible mémoire de chiralité sur

les carbocations mais nous a apporté quelques éléments intéressants de réactivité à mettre en comparaison avec les silyliums.

2.2. Système hydrogène/phényle

Dans ce deuxième système nous avons remplacé le substituant méthyle qui posait des problèmes de réactions secondaires par un hydrogène. Les alcools correspondants ont été synthétisés d'une manière analogue à la précédente en additionnant le bromure d'aryle sur le benzaldéhyde. L'alcool **233** substitué par méthyléther est obtenu sous la forme de deux diastéréoisomères avec un r.d. de 1.2:1 qui ont pu être séparés par chromatographie sur silice. L'alcool **234** substitué par un phényléther est obtenu sous la forme d'un seul diastéréoisomère et sa stéréochimie qui a pu être déterminée par DRX est identique à celle observée avec nos silanes précédemment (Schéma 142).

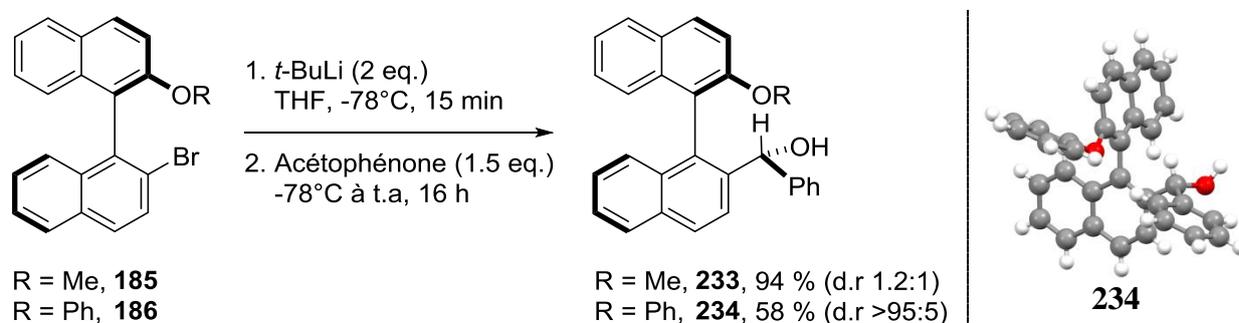
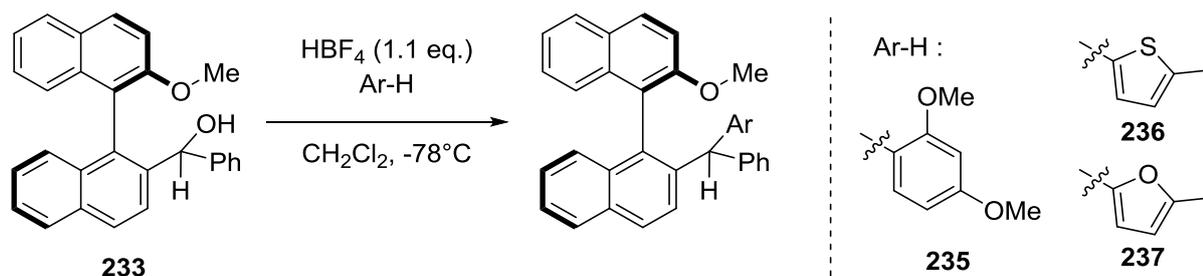


Schéma 142 : Synthèse des alcools hydrogène/phényle

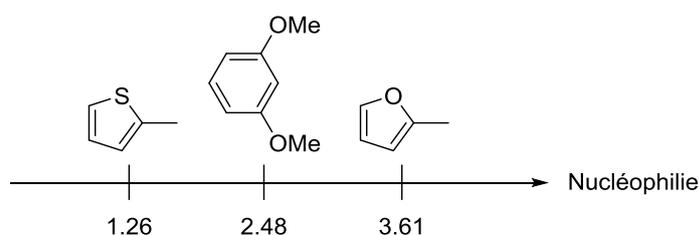
A partir de ces alcools nous avons commencé l'étude des carbocations correspondants. Il a cependant été nécessaire de modifier la nature du nucléophile utilisé car l'utilisation de triéthylsilane conduit à la formation d'un carbone non stéréogène (entrée 1). Nous avons alors envisagé d'utiliser des aromatiques riches tels que le 1,3-diméthoxybenzène (1,3-DMB), le 2-méthylthiophène (2-MeThiophène) et le 2-méthylfuran (2-MeFuran) pouvant s'additionner par une réaction de Friedel-Crafts. Ces aromatiques sont effectivement réactifs et fournissent le produit d'addition avec d'excellents rendements. Cependant, quel que soit le r.d. de l'alcool de départ, nous observons toujours le même r.d. pour l'adduit final (Table 28-entrées 2,8).



Entrée	Nucléophile (eq.)	233 (r.d.)	Produit (r.d.)	Rendement
1	Et ₃ SiH	56 :44	-	89 %
3	1,3-DMB (3)	80:20	65:35	94%
4	1,3-DMB (3)	>95:5	69:31	92%
5	2-MeFuran (5)	>95:5	64:36	93%
6	2-MeFuran (5)	64:36	64:36	100%
7	2-MeThiophène (5)	>95:5	78:22	91%
8	2-MeThiophène (5)	64:36	78:22	84%
9	1,3-DMB (3)		61:39	50% ^a
	+ 2-MeFuran (3)	64:36	64:36	50% ^a
	+ 2-MeThiophène (3)		-	0% ^a
10	-	64:36	-	dégradation

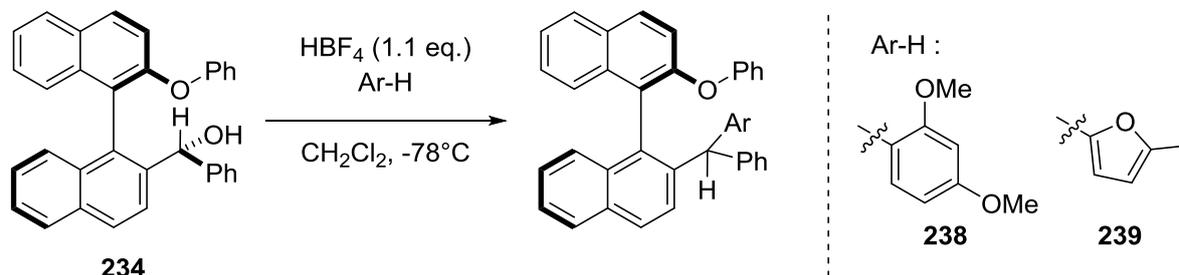
^a Mesuré par RMN ¹H**Table 28** : Etude de l'alcool **233**

Une expérience de compétition nucléophile a aussi été réalisée en ajoutant sur le carbocation une quantité équimolaire des trois aromatiques (Table 28-entrée 9). Nous observons seulement la formation des adduits du 1,3-DMB et du 2-MeFuran dans un rapport 1:1, en accord avec l'échelle de nucléophilie décrite par Mayr. Le chemin réactionnel de l'addition du 2-MeThiophène doit présenter une barrière d'activation plus élevée que les deux autres aromatiques, l'état de transition plus haut en énergie explique ainsi le meilleur diastéréocontrôle observé pour ce dernier.¹²¹

**Figure 28** : Echelle de Nucléophilie

¹²¹ a) Mayr, H.; Ofial, A. R. *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 584-595. b) Mayr, H.; Lakhdar, S.; Maji, B.; Ofial, A. R. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1458-1478.

Une séquence similaire a été réalisée avec l'alcool **234** porteur d'une base de Lewis plus encombrée. Cependant dans ce cas aussi nous observons une perte de l'information chirale portée initialement (Table 29).



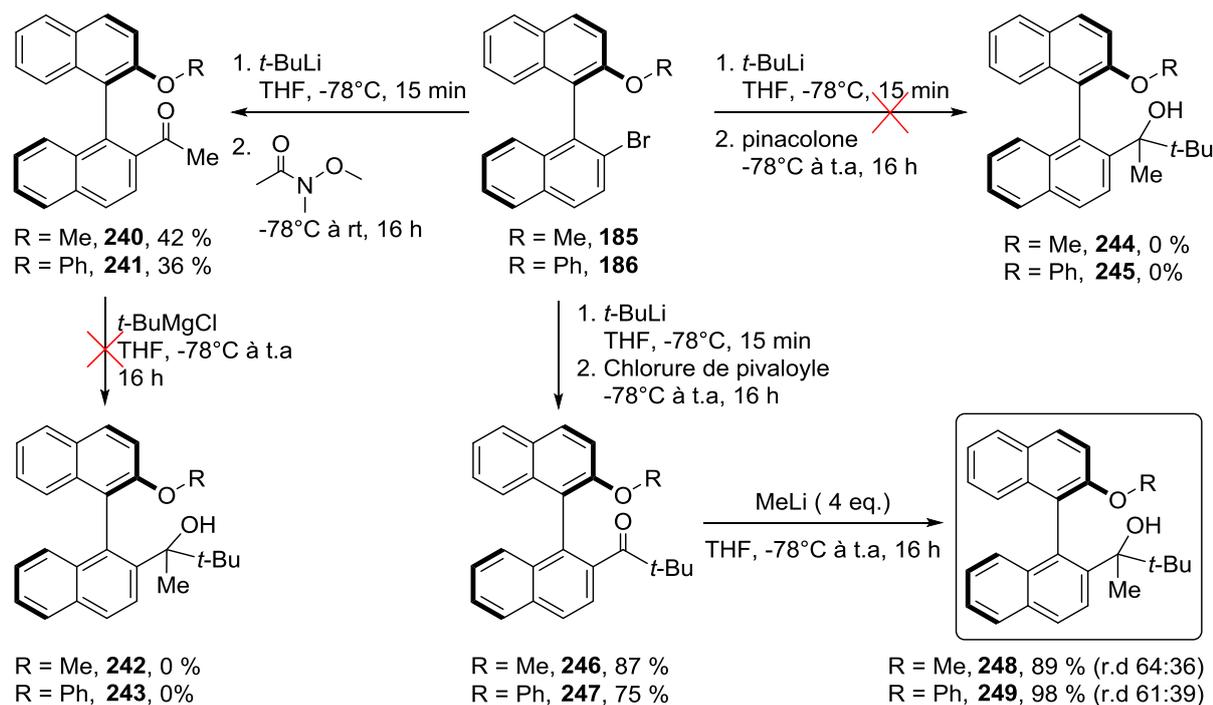
Entrée	Nucléophile (eq.)	234 (r.d.)	Produit (r.d.)	Rendement
1	1,3-DMB	>95:5	58:42	97%
2	2-Me-furan	>95:5	55:45	100%

Table 29 : Etude de l'alcool **234**

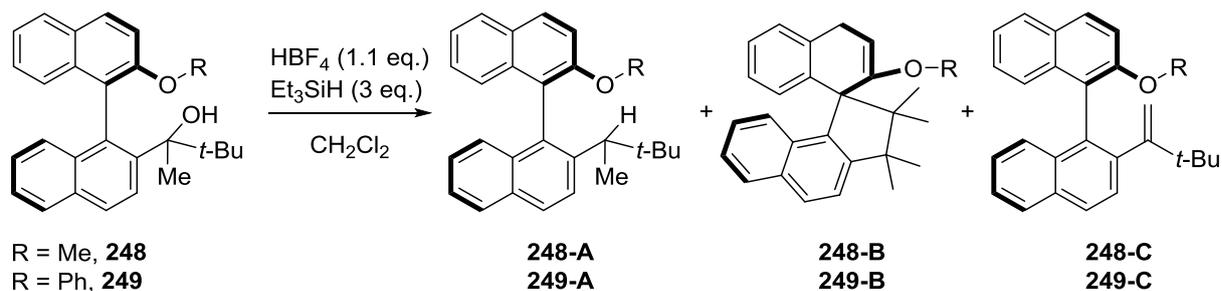
Du point de vue de la réactivité ce modèle conduit bien aux produits attendus, en l'absence de réaction secondaire et permet d'obtenir des informations intéressantes sur la stabilité configurationnelle de ces substrats. Nous n'observons pas ici non plus de mémoire de chiralité sur le centre benzylique porteur de la fonction alcool. Quelle que soit la cinétique d'addition du nucléophile, le r.d. observé pour l'adduit ne traduit que le diastéréocontrôle induit par le squelette binaphthyle.

2.3. Système méthyle/*t*-butyle

Nous avons enfin testé un dernier système présentant un alcool benzylique tertiaire substitué par des groupements méthyle/*t*-butyle. Ce dernier est idéal pour établir une comparaison avec nos silyliums. Les alcools désirés ont été synthétisés selon plusieurs voies de synthèse. La méthode "classique" qui consiste à additionner le bromure d'aryle lithié sur la pinacolone (méthyle *tert*-butyle cétone) ne conduisant pas au produit attendu (produit d'hydrolyse du lithien obtenu), nous avons donc synthétisé les cétones **240** et **241** par une addition sur l'acétamide de Weinreb. Mais l'étape suivante d'addition d'un réactif *tert*-butyle n'a conduit à aucune conversion. Finalement les cétones *tert*-butyles **246** et **247** ont été synthétisées par addition du bromure d'aryle sur le chlorure de pivaloyle suivie d'une addition de méthyllithium, nous permettant d'obtenir les alcools correspondants **248** et **249** (Schéma 143).


 Schéma 143 : Synthèse des alcools méthyle/*t*-butyle

L'étude des carbocations a ensuite été envisagée à partir de ces alcools méthyle/*t*-butyle. Ainsi lorsque la réaction est réalisée à -78°C nous n'observons aucune conversion et le produit de départ est récupéré (entrée 1). En augmentant la température, nous obtenons alors deux nouveaux produits **B** et **C** (inséparables par chromatographie) et aucune trace du produit désiré **A** (entrées 2 à 4). Comme nous l'avons vu précédemment, l'alcène **C** issu d'une réaction d'élimination peut être consommé complètement en ajoutant une plus grande quantité d'acide (2 équivalents au lieu de 1.1), afin de conduire quantitativement au produit **B** (Table 30-entrée 5).



Entrée	Alcool (r.d.)	Conditions	Ratio (%) ^a		
			A	B	C
1	248 (64:36)	-78°C, 10 min	Pas de réaction		
2	248 (64:36)	0°C, 1 h	0	75	25
3	249 (61:39)	-78°C à t.a	0	84 ^d	16 ^d
4	249 (61:39)	0°C, 1 h	0	80	20
5	249 (61:39)	0°C, 1 h ^b	0	54 ^c	0

^a Mesuré par RMN ¹H, ^b 2 eq. de HBF₄, ^c Rendement isolé, ^d Rendement A+B : 96 %

Table 30 : Etude des alcools méthyle/*tert*-butyle

Le composé **C** minoritaire correspond à l'élimination d'un proton du substituant méthyle en α du carbocation **250a**. L'obtention du composé **B** dont la structure a pu être déterminée par DRX peut être rationalisée par un processus cationique en cascade. La première étape consiste en une migration-1,2 d'un méthyle du substituant *tert*-butyle vers le carbocation benzylique pour conduire au carbocation secondaire **250b**. Ce cation subit ensuite une substitution *ipso* en ortho du substituant OR pour conduire au cation **250c**. La cinétique de cette réaction est certainement favorisée par l'effet Thorpe-Ingold du gem-diméthyle adjacent. Le piégeage par le triéthylsilane du cation benzylique et allylique **250d** conduit enfin à **B** (Schéma 144).

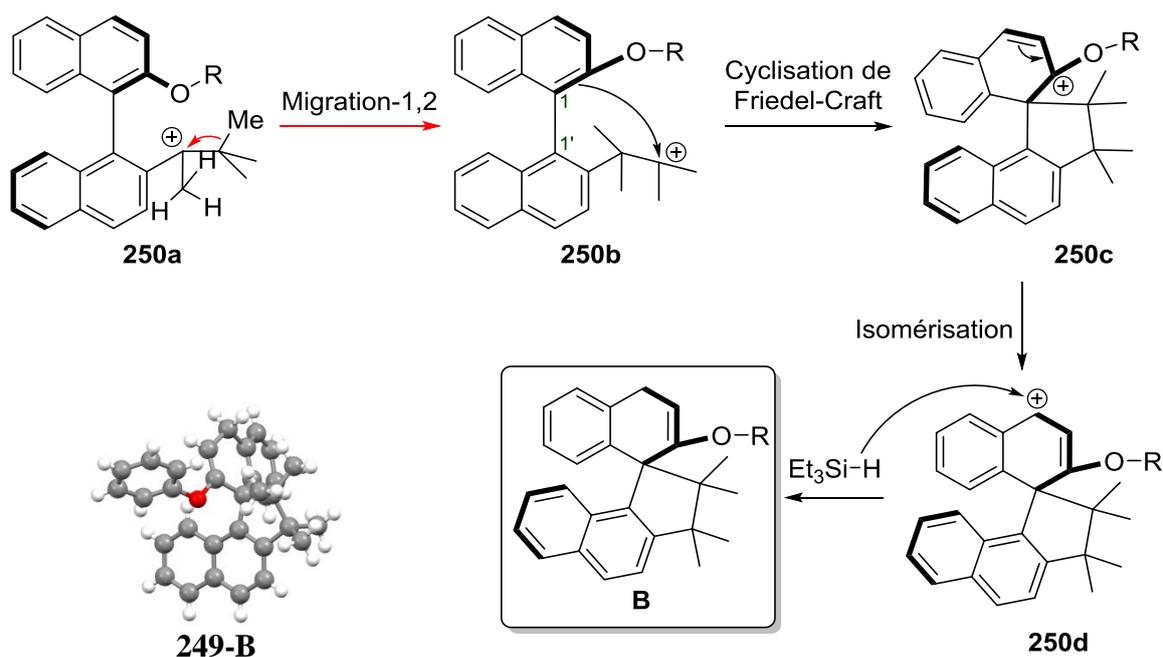


Schéma 144 : Mécanisme de formation du composé **B**

Ce réarrangement a aussi été étudié dans le groupe par calculs théoriques. Il est ressorti de cette étude que le produit observé provient bien du carbocation **250d** le plus stable. Il est notamment bien plus stable que les 2 carbocations possibles **FC1** et **FC2** (deux diastéréoisomères) issus d'une cyclisation de Friedel-Crafts intramoléculaire sur la partie naphthalène comme observés pour nos autres systèmes (Tables 1, 2, 3 et 4), et les états de transition pour y accéder sont aussi bien plus favorables. Il est aussi étonnant de voir que le cation **250b** issu de la migration d'un méthyle est plus stable que le carbocation de départ **250a** qui est conjugué avec le noyau aromatique (Schéma 145).

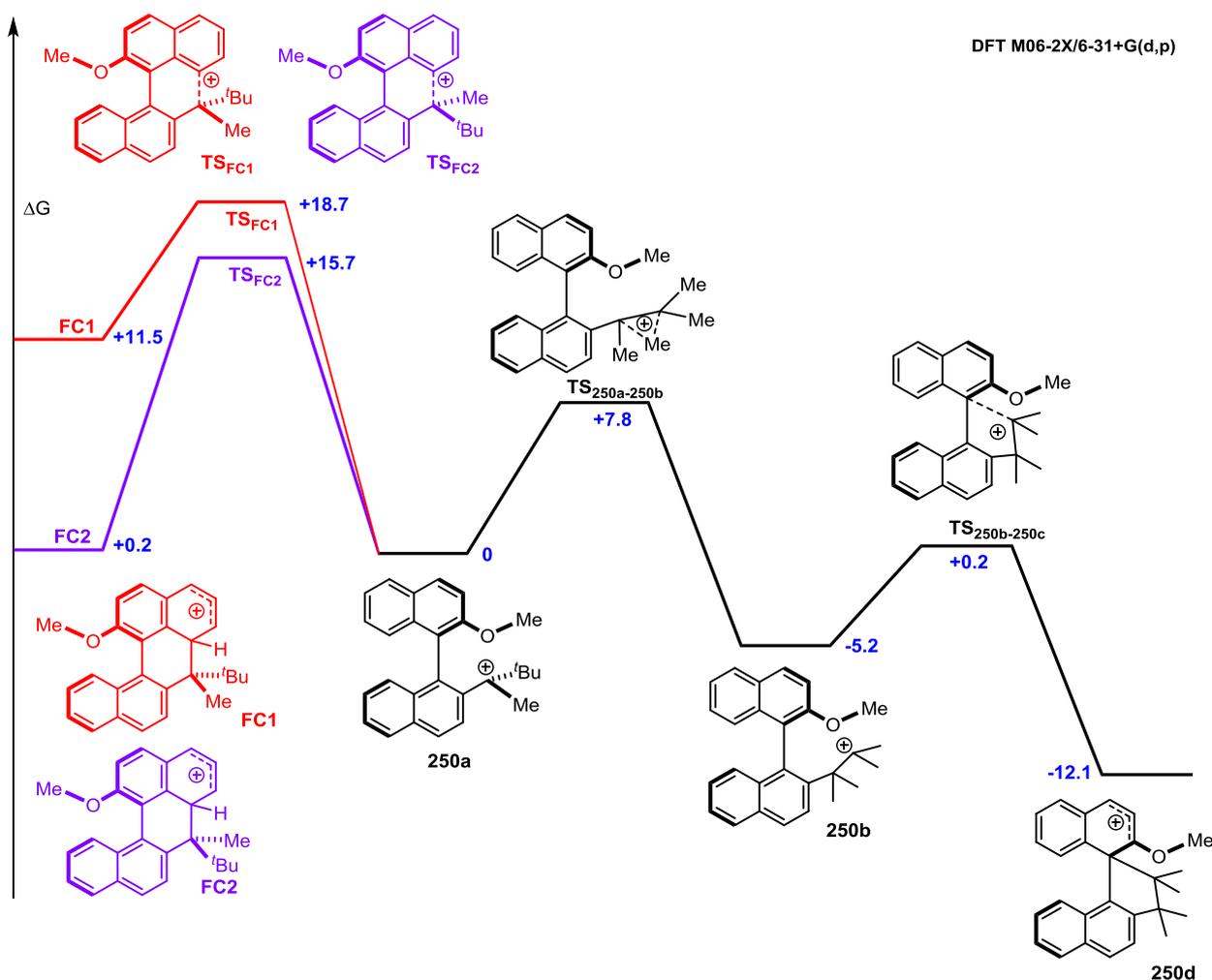


Schéma 145 : Etude théorique du réarrangement du carbocation **250a**

Ainsi du fait d'une réaction secondaire prépondérante, ces alcools méthyle/*t*-butyle ne nous ont pas permis de réaliser l'étude sur la mémoire de chiralité des carbocations correspondants. En revanche l'observation de ces nouveaux produits secondaires indique que les réactions de migration et de cyclisation sont beaucoup plus rapides que le piégeage intermoléculaire du cation par le triéthylsilane.

3. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous réalisons une étude de la réactivité de nouveaux dérivés carbocationiques pouvant être comparés avec les équivalents silylés préalablement synthétisés. L'objectif était l'étude du phénomène de mémoire ou de transfert de chiralité dans les carbocations. Pour cela nous avons utilisé un modèle binaphtyle porteur d'une chiralité axiale et substitué par différentes bases de Lewis oxygénées.

Le problème majeur lors du passage des silyliums aux carbocations est l'apparition de plusieurs réactions secondaires (élimination, migration, cyclisation). Celles-ci sont dues au fait que le recouvrement orbitalaire entre l'orbitale vacante du cation et le système aromatique adjacent est très favorable pour les liaisons C-C alors qu'il est quasi inexistant pour les liaisons C-Si. Ainsi les silyliums permettent plus facilement la substitution et les études stéréochimiques sur le silicium, les processus d'élimination étant totalement absents.

Pour ce qui est de la mémoire de chiralité, aucun des systèmes utilisés au cours de cette étude n'a permis de montrer ce phénomène. Ceci peut s'expliquer par le fait que contrairement aux silyliums, les carbocations sont suffisamment stabilisés (hyperconjugaison, π -conjugaison) pour pouvoir exister sous forme trivalente. La coordination à la base de Lewis intramoléculaire doit donc être assez faible sur ces systèmes binaphtyliques. Ceci est corroboré par les études théoriques qui montrent, pour tous les carbocations étudiés, que les 2 naphthalènes ont un angle dièdre de quasi 90° et que le carbocation est quasi plan avec un très fort recouvrement avec l'aromatique voisin. Ainsi il est illusoire d'espérer un quelconque transfert de chiralité avec ces carbocations et cela démontre que même si les silyliums sont les analogues des carbocations, les règles qui régissent leur stabilité respective sont assez différentes.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion

Le travail de ma thèse s'est concentré sur le développement de nouveaux organocatalyseurs pouvant remplacer les composés métalliques dans la chimie de synthèse, ce qui est aujourd'hui un domaine de recherche très en vogue. Dans ce contexte, notre étude s'est portée sur l'utilisation du silicium, notamment au travers de ses propriétés d'acidité de Lewis.

Une première famille de composés a été réalisée à partir d'organosilanes tétravalents substitués par des groupements électroattracteurs et/ou porteurs d'une contrainte cyclique. L'acidité de Lewis de ces dérivés silylés a été évaluée sur une réaction modèle (ène-réaction du citronellal), cependant aucune réactivité n'a pu être observée. En revanche, nous avons pu montrer que le silane **1** forme une paire de Lewis frustrée lorsqu'il est mis en présence d'un carbène encombré. La réactivité de cet adduit vis-à-vis d'un aldéhyde nous a permis de mettre en évidence la formation d'un intermédiaire de type zwitterionique (Schéma 146).

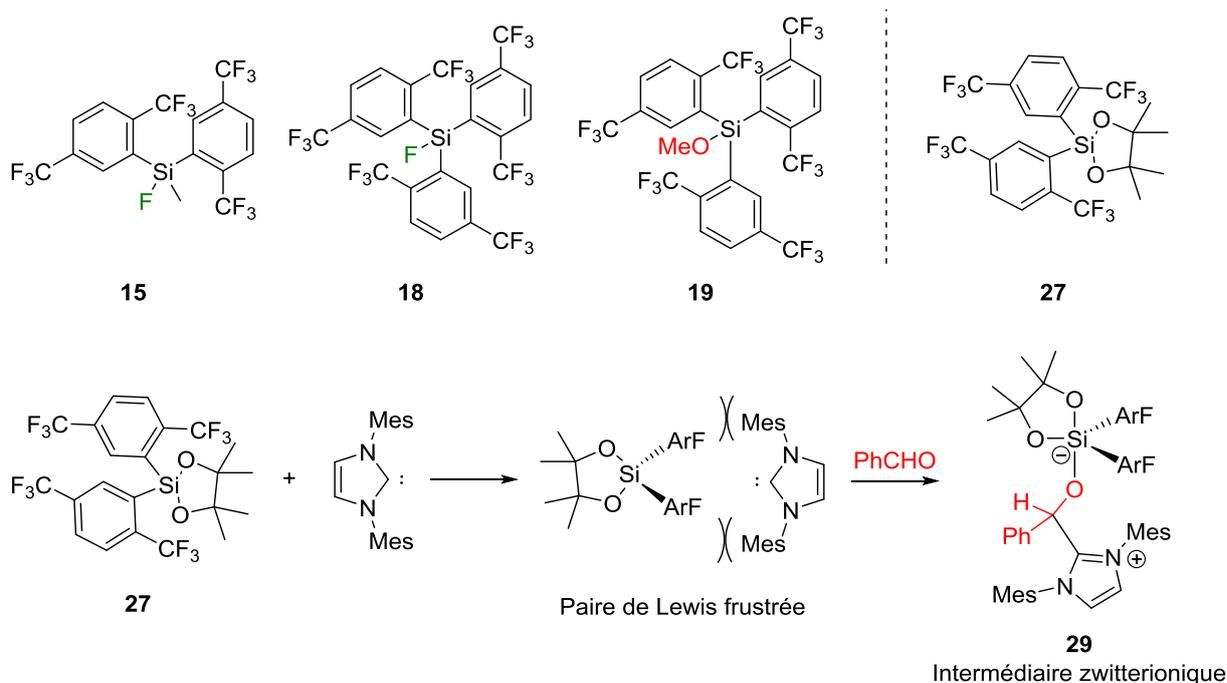


Schéma 146 : Etude de l'acidité de Lewis des organosilanes tétravalents

Afin d'accéder à des composés silylés possédant une plus grande acidité de Lewis, nous nous sommes tournés vers la synthèse de cations silylés (silyliums). Ces silyliums sont des espèces extrêmement électrophiles et cinétiquement instables qui nécessitent d'être stabilisées afin de pouvoir être manipulées. Dans une première étude, nous avons envisagé d'utiliser des dérivés azotés en tant que base de Lewis pour se coordiner sur le centre cationique silylé.

En faisant varier la nature du dérivé azoté, nous avons ainsi constitué une famille de nouveaux silyliums possédant une large gamme d'acidité de Lewis (Schéma 147).

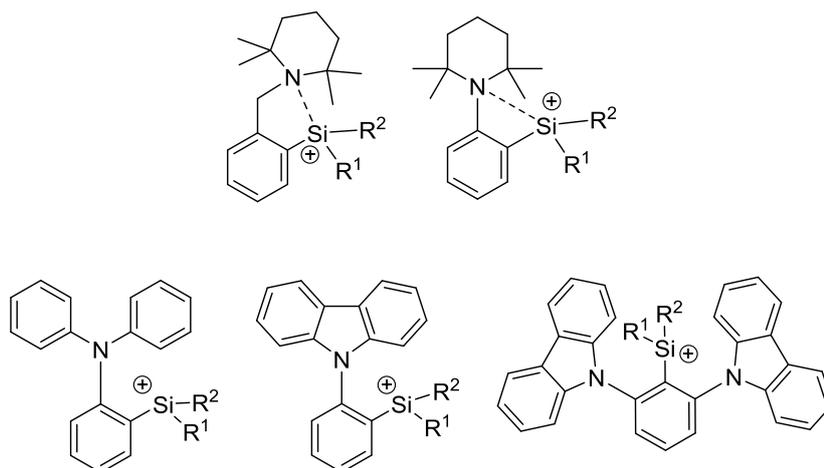


Schéma 147 : *Silyliums stabilisés par des dérivés azotés*

Ces composés ont été utilisés en tant que catalyseurs dans plusieurs réactions (ène-réaction du citronellal, réarrangement d'époxyde), et les plus acides d'entre eux se sont révélés suffisamment actifs pour catalyser des réactions de Diels-Alder peu réactives (Schéma 148).

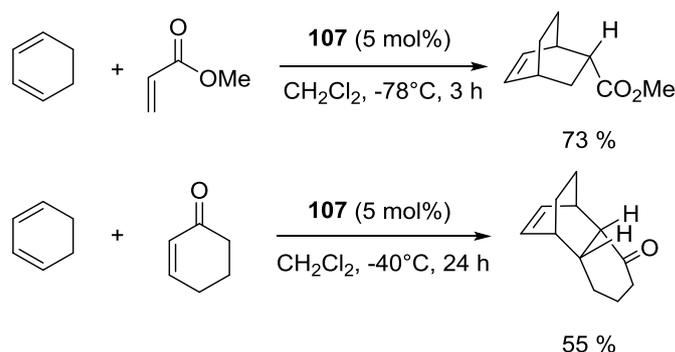


Schéma 148 : *Réaction de Diels-Alder catalysée par les silyliums*

Par la suite, nous avons réalisé de nouveaux silyliums chiraux basés sur l'utilisation d'un squelette binaphtylique. Dans ce cas, la chiralité du centre silylé a pu être contrôlée par la présence d'une base de Lewis intramoléculaire. Une étude de la stabilité stéréochimique de ces systèmes a été réalisée et nous avons alors montré qu'en faisant varier la force de cette interaction silylium/base de Lewis, plusieurs comportements pouvaient émerger. Lorsque l'interaction est assez forte, la chiralité centrée sur le silicium est maintenue. En revanche, une base de Lewis moins forte va conduire à une complète épimérisation guidée par un transfert de la chiralité du binaphtyle vers le silicium (Schéma 149).

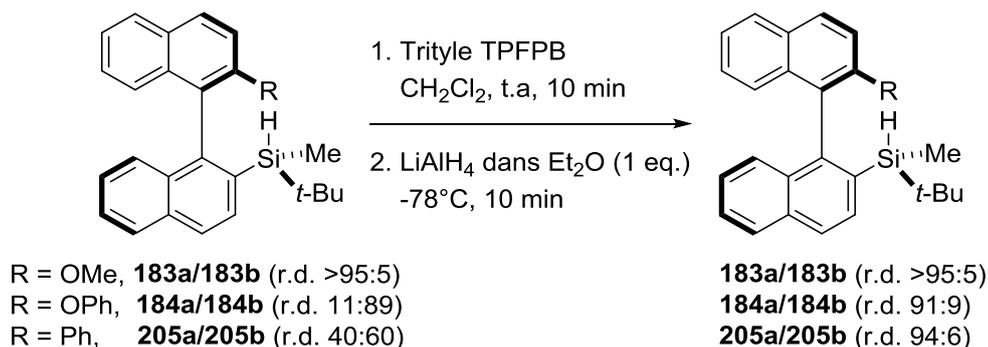


Schéma 149 : Etude de la chiralité des silyliums

Finalement, cette étude a été étendue à des analogues carbocationiques afin de vérifier si un comportement similaire pouvait être observé. Plusieurs modèles de carbocations ont été réalisés mais aucune mémoire de chiralité n'a pu être mise en évidence. Les interactions orbitales étant bien plus favorables pour ces dérivés carbonés, nous avons observé une réactivité très différente de celle des silyliums, ce qui a conduit à la synthèse de nouveaux composés assez originaux (Schéma 150).

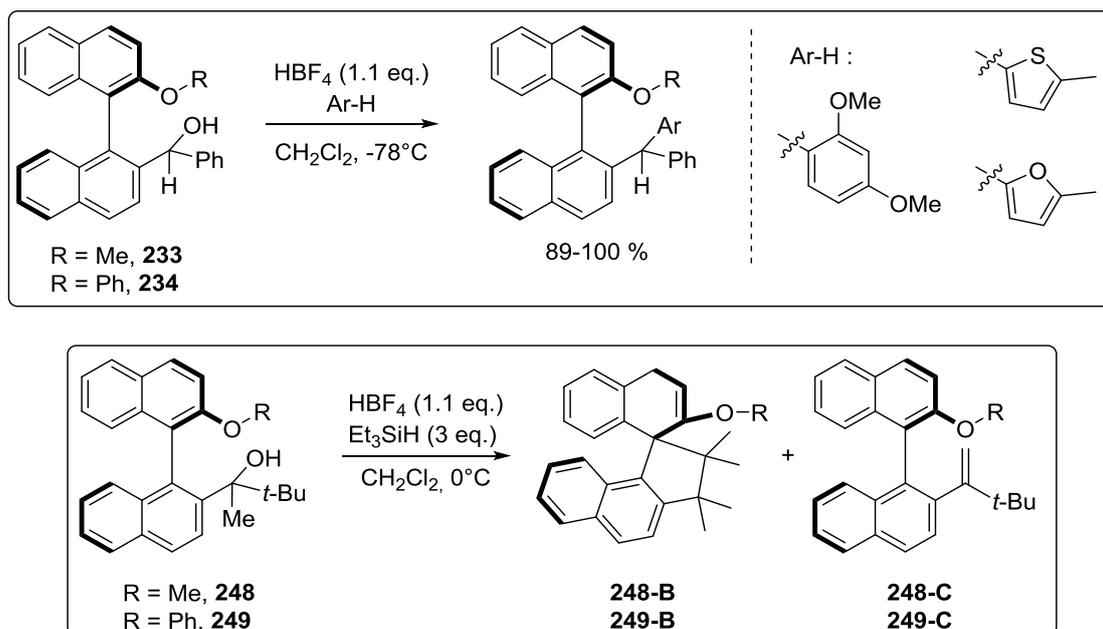


Schéma 150 : Etude de la mémoire de chiralité des carbocations

Perspectives

Nous avons pu montrer que l'utilisation de dérivés azotés était une méthode viable pour la synthèse de silyliums stabilisés. Du point de vue de la réactivité, ils peuvent être considérés comme un système dual, puisqu'ils contiennent en leur sein un acide de Lewis (le silylium) et une base de Lewis (le dérivé azoté). Dans les exemples que nous avons développés au cours de notre étude, le doublet non-liant de l'azote était soit trop encombré pour être accessible par un électrophile (tétraméthylpipéridine), soit indisponible car délocalisé sur le système π (carbazole). C'est pourquoi l'utilisation de dérivés de type pyridines où l'atome d'azote reste assez nucléophile pourrait offrir une réactivité intéressante (Schéma 151).

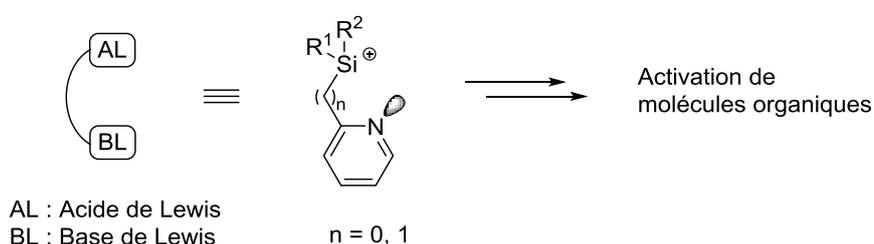


Schéma 151 : *Silyliums substitués par une pyridine*

Au début de nos travaux sur la chiralité des silyliums, nous avons voulu utiliser un squelette de type aryl-carbazole possédant une chiralité axiale. Les voies de synthèses envisagées alors, ont consisté à coupler un carbazole substitué avec un motif naphthyle. Cependant, cette méthodologie s'est révélée très peu efficace.

Une autre solution pourrait être de construire le squelette du carbazole autour de la naphtylamine, par couplage d'un bi-phényle bis-triflate¹²² catalysé par un métal (Schéma 152).

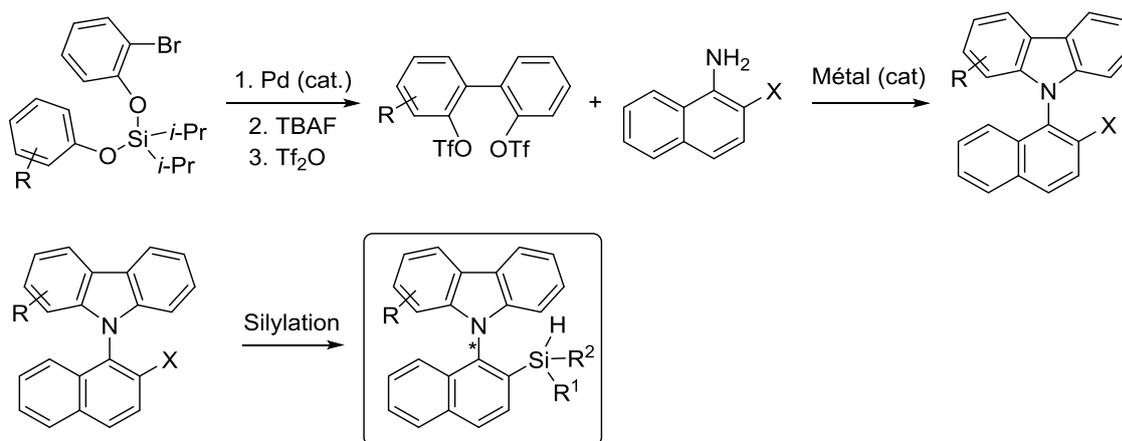


Schéma 152 : *Synthèse des silanes aryl-carbazoles*

¹²² Gevorgyan, V.; Huang, C. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2442-2445.

Partie expérimentale

Experimental part

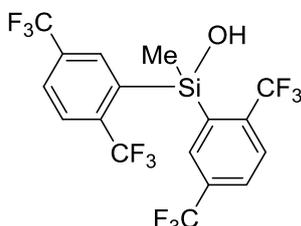
General information

All reactions were carried out using an argon filled glovebox or conventional Schlenk techniques under a static pressure of argon or nitrogen with dry solvents unless otherwise noted. Dichloromethane, THF, diethyl ether and toluene were dried over activated alumina columns on MBraun Solvent Purification System (SPS-800). 1,2-dichlorobenzene was distilled from CaH₂. CD₂Cl₂ and 1,2-dichlorobenzene-d₄ were stored over activated 4Å molecular sieves. All commercial reagents were used as received without further purification unless otherwise stated. Trityl tetrakis-(pentafluorophenyl)borate ([Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻) was purchased from Strem Chemicals.

¹H, ¹³C and ²⁹Si NMR were recorded on a Brüker DPX 200 (¹H: 200 MHz, ¹³C: 50 MHz) or a Brüker Avance 300 (¹H: 300 MHz, ¹³C: 75.46 MHz) using the corresponding solvent as internal reference. The chemical shifts (δ) and coupling constants (*J*) are expressed in ppm and Hz respectively. The following abbreviations were used to explain the multiplicities: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet. FT-IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrum 100 using a ZnSe crystal ATR accessory. HRMS were recorded with a Waters Q-TOF 2 spectrometer in the electrospray ionization (ESI) mode. Analytical thin layer chromatography was performed using silica gel 60 F254 pre-coated plates (Merck) with visualization by ultraviolet light, potassium permanganate. Fluka silica gel 60 (230-400 mesh) was used for flash chromatography.

Experimental part for chapter 1

bis(2,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)(methyl)silanol (16)

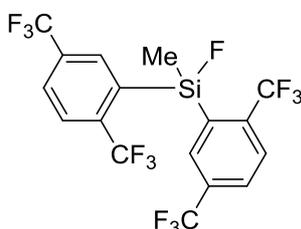


Chemical Formula: C₁₇H₁₀F₁₂OSi
Molecular Weight: 486,33184

In a dry flask was added 1,4 bis(trifluoromethyl) benzene (5 mL, 32.23 mmol) in Et₂O (30 mL). The reaction mixture was cooled to -78°C and *n*-BuLi (13.28 mL, 27.62 mmol) was added at -78°C. The orange reaction mixture was allowed to reach room temperature and was stirred stirring for 4 h. Methyltrichlorosilane (1.08 mL, 9.2 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was then stirred for 3 h at room temperature and at reflux for 25 h. H₂O (50 mL) was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with Et₂O (25 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. Purification by flash chromatography over silica gel (PE/EtOAc 10:0 to 9:1) afforded the desired compound as a yellow oil (3.22 g, 72 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.13 (s, 2 H, H_{Ar}), 7.83 (s, 4 H, H_{Ar}), 2.67 (s, 1 H, SiOH), 0.85 (s, 3 H, SiCH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 138.8 (q, *J*=22.1 Hz, C_q), 136.4 (C_q), 133.6 (q, *J*= 32.4 Hz, C_q), 133.2 (q, *J*= 2.8 Hz, CH_{Ar}), 127.5 (d, *J*= 3.3 Hz, CH_{Ar}), 127.0 (d, *J*= 4.8 Hz, CH_{Ar}), 124.2 (q, *J*= 272.9 Hz, CF₃), 123.6 (q, *J*= 271.3 Hz, CF₃), 0.6 (SiCH₃); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = -59.4, -64.3; ²⁹Si NMR (80 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = -4.5; HRMS Calcd. for C₁₇H₁₀F₁₂OSi [M+H]⁺ = 487.03876, found = 487.0399.

bis(2,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)fluoro(methyl)silane (17)



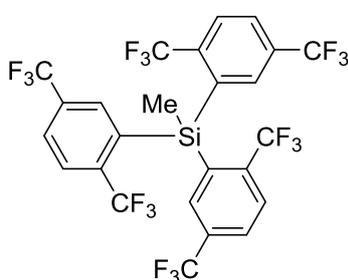
Chemical Formula: C₁₇H₉F₁₃Si
Molecular Weight: 488,32324

In a dry flask was added bis(2,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)(methyl)silanol (1.19 g, 2.44 mmol) in CH₂Cl₂ (14 mL). The reaction mixture was cooled to -78°C and BF₃.OEt₂ (0.37 mL, 2.93 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 15 min at -78°C and was

allowed to stand room temperature for 16 h. A saturated aqueous solution of NaHCO_3 (10 mL) was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with CH_2Cl_2 (40 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 and the solvent was evaporated under reduced pressure. Purification by flash chromatography over silica gel (PE/EtOAc 10:0 to 95:5) afforded the desired compound as a white solid (350 mg, 29 %).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.14 (s, 2 H, H_{Ar}), 7.19 (s, 4 H, H_{Ar}), 0.55 (s, 3 H, SiCH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 137.6 (q, $J = 32$ Hz, CH_{Ar}), 133.3 (q, $J = 32.5$ Hz, CH_{Ar}), 132.6 (Cq), 127.9-127.4 (m, Cq), 126.8 (d, $J = 4.5$ Hz, CH_{Ar}), 123.9 (q, $J = 272.69$ Hz, CF_3), 123.5 (q, $J = 271.3$ Hz, CF_3), -1.7 (d, $J = 15$ Hz, SiCH_3); $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = -59.9, -64.3; $^{29}\text{Si NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 4.8.

tris(2,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)(methyl)silane (20)

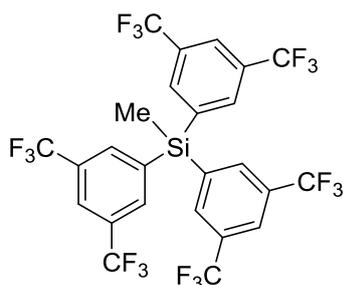


Chemical Formula: $\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{F}_{18}\text{Si}$
Molecular Weight: 682,42726

In a dry flask was added 1,4 bis(trifluoromethyl) benzene (5 mL, 32.23 mmol) in Et_2O (30 mL). The reaction mixture was cooled to -78°C and $n\text{-BuLi}$ (13.28 mL, 27.62 mmol) was added at -78°C . The orange reaction mixture was allowed to reach room temperature and was stirred for 4 h. Methyltrichlorosilane (1.08 mL, 9.2 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was then stirred for 3 h at room temperature and at reflux for 25h. H_2O (50 mL) was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with Et_2O (25 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 and the solvent was evaporated under reduced pressure. Purification by flash chromatography over silica gel (PE/EtOAc 10/0 to 9/1) afforded the desired compound as a white powder. Recrystallization in hexane afforded colorless crystals (0.48 g, 8 %).

mp 121°C (Hexane); **R_f** = 0.49 (Petroleum ether/EtOAc 9:1); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.95 (d, $J=8.4$ Hz, 3 H, H_{Ar}), 7.87 (d, $J=8.4$ Hz, 3 H, H_{Ar}), 7.42 (s, 3 H, H_{Ar}), 1.17-1.13 (m, 3 H, SiCH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 138.8 (q, $J=31.9$ Hz, Cq), 134.95 (q, $J=2.7$ Hz, CH_{Ar}), 134.6 (Cq), 133.3 (q, $J=32.8$ Hz, Cq), 121.8-127.3 (2 CH_{Ar}), 124.0 (q, $J=271.9$ Hz CF_3), 123.2 (q, $J=271.4$ Hz, CF_3), 0.0 (SiCH_3); $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = -58.5, -64.8; $^{29}\text{Si NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 1.8; **HRMS** Calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{F}_{18}\text{Si}$ [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$ = 667.01861, found = 667.0179.

tris(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)(methyl)silane (22)

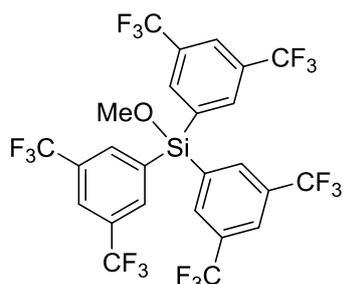
Chemical Formula: $C_{25}H_{12}F_{18}Si$

Molecular Weight: 682,42726

In a dry flask was added 3,5-bis(trifluoromethyl)-bromobenzene (4.2 mL, 24.51 mmol) in THF (12 mL) to activated magnesium (834 mg, 34.32 mmol). The reaction mixture was for 2h at room temperature and methyltrichlorosilane (0.96 mL, 8.2 mmol) in THF (12 mL) was added dropwise. The reaction mixture was refluxed for 4 h. Dimethyldichlorosilane (1.28 mL, 10.1 mmol) was added dropwise. The liquid layer was poured into a cold saturated solution of ammonium chloride in water. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with hexane. The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. Recrystallization from MeOH/Et₂O 1:1 afforded the desired compound as a pale yellow solid (4.12 g, 74 %).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 8.02 (s, 3 H, H_{Ar}), 7.89 (s, 6 H, H_{Ar}), 1.09 (s, 3 H, $SiCH_3$); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 136.0 (Cq), 134.8 (CH_{Ar}), 132.2 (q, $J = 33$ Hz, Cq), 125.0 (q, $J = 3.3$ Hz, CH_{Ar}), 123.2 (q, $J = 271.4$ Hz, CF_3), -3.6; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = -64.2; ^{29}Si NMR (80 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = -8.5

tris(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)(methoxy)silane (21)

Chemical Formula: $C_{25}H_{12}F_{18}OSi$

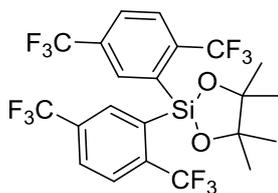
Molecular Weight: 698,42626

In a dry flask was added 3,5-bis(trifluoromethyl)-bromobenzene (4.2 mL, 24.51 mmol) in THF (12 mL) to activated magnesium (596 mg, 24.51 mmol). The reaction mixture was for 2h at room temperature and tetrachlorosilane (0.94 mL, 8.2 mmol) in THF (12 mL) was added dropwise. The reaction mixture was refluxed for 4 h. Dimethyldichlorosilane (1.28 mL, 10.1 mmol) was added dropwise. The liquid layer was poured into a cold saturated solution of ammonium chloride in water. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with hexane. The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed

under reduced pressure. Recrystallization from MeOH afforded the desired compound as a white solid (3.54 g, 61 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.07 (s, 3 H, H_{Ar}), 8.00 (s, 6 H, H_{Ar}), 3.72 (m, 3 H, SiOCH₃); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 134.8 (CH_{Ar}), 134.1 (Cq), 132.3 (q, *J* = 33 Hz, Cq), 125.5 (CH_{Ar}), 123.2 (q, *J* = 273.1 Hz, CF₃), 52.6 (SiOCH₃); **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = -64.0; **²⁹Si NMR** (80 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = -16.0

2,2-bis(2,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxasilolane (27)

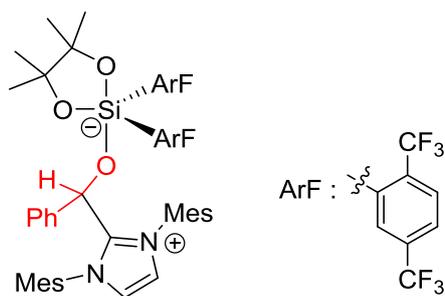


Chemical Formula: C₂₂H₁₈F₁₂O₂Si
Molecular Weight: 570,44984

In a dry flask was added 1,4-bis(trifluoromethyl)benzene (2.9 mL, 18.68 mmol) in Et₂O (15 mL). The reaction mixture was cooled to -78°C and *n*-BuLi (8.3 mL, 16.98 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature for 4 h and was then canulated onto a solution of tetrachlorosilane (0.97 mL, 8.49 mmol) in Et₂O (6 mL) at room temperature for 5 h. In a separate flask was added pinacol (0.98 g, 8.37 mmol) and NaH (0.4 g, 16.81 mmol) in toluene (6 mL) at 0°C. The first reaction mixture was canulated onto the pinacolate solution at 0°C and the resulting mixture was stirred for 48 h at room temperature. The solution was poured into a cold saturated solution of ammonium chloride in water. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with hexane. The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Recrystallization from hexane afforded the desired compound as a white solid (468 mg, 10 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.53 (s, 2 H, H_{Ar}), 7.84 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.73 (m, 2 H, H_{Ar}), 1.26 (s, 12 H, CH₃); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 138.2 (q, *J* = 31.9 Hz, Cq), 134.1 (CH_{Ar}), 127.9 (CF₃), 126.5 (CF₃), 83.4 (Cq), 25.9 (CH₃); **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = -59.7, -64.2; **²⁹Si NMR** (80 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = -18.0

Zwitterionic intermediate (29)

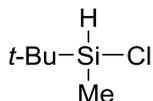


In an argon flushed glovebox, to a dry J. Young NMR tube was added 2,2-bis(2,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxasilolane (**27**, 100 mg, 0.17 mmol) and 4-methoxybenzaldehyde (21 μ L, 0.17 mmol) in dry THF- d_8 at room temperature. 1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene (NHC-Mes, 53 mg, 0.1753 mmol) was added, the tube was sealed and shaken to yield the desired compound.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.91 (s, 4 H, H_{Ar}), 7.82 (s, 2 H, H_{Ar}), 7.26 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.02 (s, 4 H, H_{Ar}), 6.88 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.77 (m, 1 H, H_{Ar}), 2.35 (s, 6 H, CH_3), 1.95 (s, 12 H, CH_3), 1.38-0.77 (m, 12 H, CH_3); $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = -66.83; $^{29}\text{Si NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = -96.4

Experimental part for chapter 2

tert-butylchloro(methyl)silane

Chemical Formula: C₅H₁₃ClSi

Molecular Weight: 136,69400

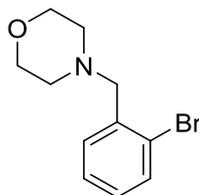
In a dry 500 mL flask equipped with a magnetic stirrer was added dichloromethylsilane (16 mL, 153 mmol) in distilled pentane (100 mL). The solution was cooled to 0°C and *t*-BuLi (1.53 M in pentane, 100 mL, 153 mmol) was canulated dropwise. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The white precipitate was removed by filtration under argon atmosphere. Purification by distillation (80°C, 2 mm Hg) afforded the desired compound as a colorless liquid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 4.55 (q, *J* = 3.1 Hz, 1 H, SiH), 1.01 (s, 9 H, 3 CH₃), 0.44 (d, *J* = 3.1 Hz, 3 H, CH₃).

General procedure for the silylation reactions

In a dry flask equipped with a magnetic stirrer was added the aryl bromide (1 eq.) in dry THF (0.1 M). The solution was cooled to -78°C and *t*-BuLi (2 eq.) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 20 min at -78°C and the appropriate silane (1.5 eq.) was added neat in one portion. The solution was stirred for 20 min. at -78°C, then allowed to warm to room temperature and stirred for 16h at room temperature. NaHCO₃ was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with EtOAc. Combined organic layers were dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was concentrated under vacuum. The desired compound was obtained after purification by flash chromatography on silica gel.

4-(2-bromobenzyl)morpholine (71)

Chemical Formula: C₁₁H₁₄BrNO

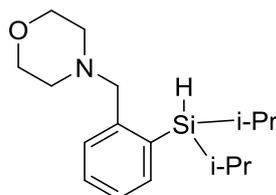
Molecular Weight: 256,14300

In a dry two-neck flask equipped with a magnetic stirrer and a condenser was added 2-bromobenzyl bromide (2 g, 8 mmol), morpholine (0.7 mL, 8 mmol), K₂CO₃ (1.3 g, 9.28 mmol) and potassium iodide (0.13 g, 0.8 mmol) in acetonitrile (14 mL). The reaction mixture was

stirred at reflux for 16 h. The heterogeneous mixture was filtered over a small pad of celite and washed with Et₂O. The solvent was removed under reduced pressure to afford the desired compound as a light brown oil.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.58-7.40 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.33-7.19 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.15-7.02 (m, 1 H, H_{Ar}), 3.76-3.66 (m, 4 H, 2 CH₂), 3.59 (s, 2 H, CH₂), 2.56-2.46 (m, 4 H, 2 CH₂).

4-(2-(diisopropylsilyl)benzyl)morpholine (**73**)

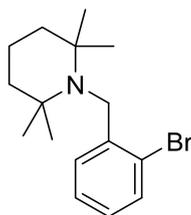


Chemical Formula: C₁₇H₂₉NOSi
Molecular Weight: 291,510

Following the general procedure for silylation, silane **73** was prepared from 1-(2-Bromobenzyl)-morpholine (512 mg, 2 mmol), THF (20 mL), *t*-BuLi (1.84 M in pentane, 1 mL, 2 mmol) and chlorodiisopropylsilane (0.34 mL, 2 mmol). Purification by flash chromatography over silica gel (Petroleum ether/EtOAc 9:1) afforded the desired product as a pale yellow oil (150 mg, 26 %).

R_f = 0.4 (Petroleum ether/EtOAc 50:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.48 (d, *J* = 7.0 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.19-7.34 (m, 3 H, H_{Ar}), 4.07 (t, *J* = 3.2 Hz, 1 H, SiH), 3.77 – 3.60 (m, 4 H, 2 CH₂), 3.52 (s, 2 H, CH₂), 2.44 (d, *J* = 3.8 Hz, 4 H, 2 CH₂), 1.41 – 1.20 (m, 2 H, 2 CH), 1.10 (d, *J* = 7.1 Hz, 6 H, 2 CH₃), 0.98 (d, *J* = 7.3 Hz, 6 H, 2 CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 136.0 (C_q), 129.8 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 126.3 (C_q), 67.1 (CH₂), 63.9 (CH₂), 53.4 (CH₂), 19.5 (CH), 19.2 (CH), 17.3 (CH₃), 17.1 (CH₃), 12.8 (CH₃), 11.8 (CH₃); ²⁹Si NMR (60 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 13.4; IR (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) = 2938, 2861, 2806, 2119, 1456, 1348, 1117, 1005, 866, 836, 785, 748; HRMS (ESI) Calcd. for C₁₇H₂₉NOSi [M+H]⁺ = 292.20967, found = 292.2094.

1-(2-bromobenzyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (**72**)



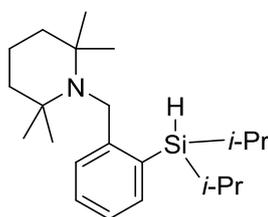
Chemical Formula: C₁₆H₂₄BrN
Molecular Weight: 310,27900

In a dry flask equipped with a magnetic stirrer was added 2-bromobenzyl bromide (9 g, 36.01 mmol), 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (6.13 mL, 36.01 mmol), K₂CO₃ (5.77 g, 41.77 mmol) and potassium iodide (0.6 g, 3.60 mmol) in acetonitrile (63 mL). The reaction mixture was heated at

reflux for 16 h. The precipitate was removed by filtration and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in Et₂O (100 mL) and extracted twice with a 0.2 M aqueous solution of HCl. The aqueous solution was basified to pH 12 with KOH pellets and extracted twice with CH₂Cl₂ (100 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure to afford the desired compound as a white solid (10.2 g, 91 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.89 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.46 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.28 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.04 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H, H_{Ar}), 3.75 (s, 2 H, CH₂), 1.65 (s, 2 H, CH₂), 1.56 (s, 4 H, CH₂), 1.01 (s, 12 H, CH₃).

1-(2-(diisopropylsilyl)benzyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (76)

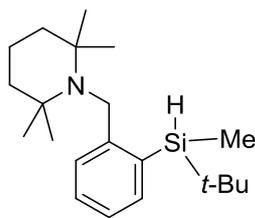


Chemical Formula: C₂₂H₃₉NSi
Molecular Weight: 345,646

Following the general procedure for silylation, silane **76** was prepared from 1-[(2-bromophenyl)methyl]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (1 g, 3.223 mmol), THF (32 mL), *t*-BuLi (1.85 M in pentane, 3.5 mL, 6.607 mmol) and diisopropylchlorosilane (0.82 mL, 4.834 mmol). Purification by flash chromatography over silica gel (Petroleum ether/EtOAc 99:1 + 1% MeOH) afforded the desired product as a white solid (1.05 g, 94 %).

R_f = 0.25 (Petroleum ether/EtOAc 100:1); **mp** 53°C (CH₂Cl₂); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.98 (dd, *J* = 7.8, 0.6 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.44 – 7.32 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.18 – 7.10 (m, 1 H, H_{Ar}), 4.18 (t, *J* = 3.7 Hz, 1 H, SiH), 3.87 (s, 2 H, CH₂), 1.82 – 1.64 (m, 1 H, CH₂), 1.63 – 1.46 (m, 5 H, CH₂), 1.37 – 1.23 (m, 2 H, CH), 1.12 (s, 6 H, CH₃), 1.09 (d, *J* = 7.4, 6 H, SiCH₃), 1.00 (d, *J* = 7.3, 6 H, SiCH₃), 0.89 (s, 6 H, CH₃); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 152.0 (Cq), 135.7 (CH_{ar}), 130.6 (CH_{Ar}), 128.9 (Cq), 127.5 (CH_{Ar}), 124.6 (CH_{Ar}), 55.0 (CH₂), 49.1 (Cq), 41.5 (CH₂), 33.5 (Cq), 21.8 (CH₂), 19.4 (CH₃), 19.2 (CH₃), 18.1 (CH), 11.5 (CH); ²⁹Si NMR (79 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 1.1; **IR** (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) = 2928, 2863, 2104, 1589, 1459, 1381, 1261, 1132, 1105, 1001, 878, 827, 788, 746; **HRMS** (ESI) Calcd. for C₂₂H₃₉NSi [M+H]⁺ = 346.2930, found = 346.2929.

1-(2-(tert-butyl(methyl)silyl)benzyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (77)

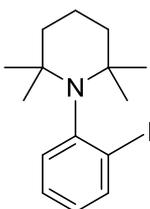


Chemical Formula: $C_{21}H_{37}NSi$
Molecular Weight: 331,619

Following the general procedure for silylation, silane **77** was prepared from 1-[(2-bromophenyl)methyl]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (1 g, 3.223 mmol), THF (32 mL), *t*-BuLi (1.85 M in pentane, 3.5 mL, 6.607 mmol) and tert-butyl(chloro)methylsilane (0.74 mL, 4.834 mmol). Purification by flash chromatography over silica gel (Petroleum ether/EtOAc 99:1 + 1% MeOH) afforded the desired product as a white solid (0.92 g, 86 %).

R_f = 0.8 (Petroleum ether/EtOAc 99:1); **mp** 65°C (CH_2Cl_2); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.99 (d, J = 7.7 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.44 – 7.31 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.18 – 7.11 (m, 1 H, H_{Ar}), 4.47 (q, J = 3.8 Hz, 1 H, SiH), 4.02 (d, J = 18.4 Hz, 1 H, CH_2), 3.84 (d, J = 18.5 Hz, 1 H, CH_2), 1.81 – 1.68 (m, 1 H, CH_2), 1.63 – 1.45 (m, 5 H, CH_2), 1.11 (s, 3 H, CH_3), 1.09 (s, 3 H, CH_3), 1.01 (s, 9 H, Si-*t*-Bu), 0.93 (s, 3 H, CH_3), 0.88 (s, 3 H, CH_3), 0.38 (d, J = 3.8 Hz, 3 H, $SiCH_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 151.8 (Cq), 135.2 (CH_{Ar}), 131.4 (Cq), 128.8 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 124.5 (CH_{Ar}), 54.9 (CH_2), 54.8 (CH_2), 49.0 (Cq), 41.4 (Cq), 33.5 (CH_3), 33.4 (CH_3), 27.6 (Si-*t*-Bu), 21.8 (CH_3), 21.6 (CH_3), 17.9 (CH_2), 17.7 (Cq), -7.0 ($SiCH_3$); ^{29}Si NMR (60 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = -9.6; **IR** (ATR) ν_{max} (cm^{-1}) = 2927, 2148, 822, 740, 707; **HRMS** (ESI) Calcd. for $C_{21}H_{37}NSi$ $[M+OH]^+$ = 348,27227, found = 332.2713.

1-(2-iodophenyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (**87**)



Chemical Formula: $C_{15}H_{22}IN$
Molecular Weight: 343,25247

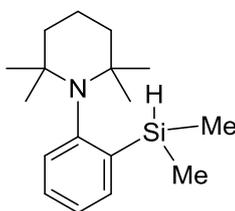
Compound **87** was prepared with a modified reported procedure.¹²³ In a dry flask equipped with a magnetic stirrer was added 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (4 mL, 23.5 mmol) in dry THF (35 mL). The solution was cooled to -40°C and *n*-butyllithium (2.2 M in hexane, 10.6 mL, 23.5 mmol) was dropwise. The reaction mixture was allowed to warm to -20°C and was stirred for 20 min. The temperature was cooled to -50 °C and iodobenzene (5.26 mL, 47.01 mmol) in THF (10 mL) was added. The reaction mixture was stirred at -40°C for 1 h and was allowed to warm to room temperature for 16 h. A saturated aqueous solution of ammonium chloride (20 mL) was

¹²³ Repo, T.; Chernichenko, K.; Nieger, M.; Markku, L. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9029-9032

added followed by hexane (25 mL). The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with hexane (10 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The crude oil was purified by flash chromatography over silica gel (petroleum ether/EtOAc 50:1) and the first fraction (R_f = 0.85) was let at 1mm Hg at 45°C for 3h to remove the remaining iodobenzene and afford the desired compound as a colorless oil (3.15 g, 39 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.94 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.42 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.30 (t, *J* = 7.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 6.89 (t, *J* = 7.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 1.95-1.80 (m, 2 H, CH₂), 1.70-1.50 (m, 4 H, CH₂), 1.30 (s, 6 H, CH₃), 0.92 (s, 6 H, CH₃).

1-(2-(dimethylsilyl)phenyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (**88**)

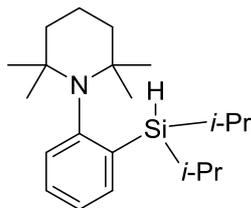


Chemical Formula: C₁₇H₂₉NSi
Molecular Weight: 275,511

Following the general procedure for silylation, silane **88** was prepared from 1-(2-iodophenyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (250 mg, 0.7283 mmol), THF (7 mL), *t*-BuLi (1.5 M in pentane, 1 mL, 1.457 mmol) and chlorodimethylsilane (0.12 mL, 1.093 mmol). Purification by flash chromatography over silica gel (Petroleum ether/EtOAc 50:1) afforded the desired product as a white solid (178 mg, 89 %).

R_f = 0.8 (Petroleum ether/EtOAc 50:1); mp 68°C (Petroleum ether/EtOAc); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.46 (dd, *J* = 7.1, 2.0 Hz, 3 H, H_{Ar}), 7.39 – 7.34 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.31 – 7.25 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.25 – 7.18 (m, 1 H, H_{Ar}), 4.92 (hept, *J* = 3.7 Hz, 1 H, SiH), 1.98 – 1.84 (m, 1 H, CH₂), 1.75 – 1.51 (m, 5 H, CH₂), 1.32 (s, 6 H, CH₃), 0.76 (s, 6 H, CH₃), 0.28 (d, *J* = 3.7 Hz, 6 H, SiCH₃); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 151.9 (C_q), 144.7 (CH_{Ar}), 134.5 (C_q), 131.9 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 125.2 (CH_{Ar}), 54.8 (C_q), 41.4 (C_q), 33.3 (CH₂), 25.8 (CH₂), 18.7 (CH₃), -1.9 (SiCH₃); ²⁹Si NMR (60 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = -22.8; IR (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) = 2969, 2930, 2158, 1467, 1427, 1276, 1246, 1128, 1033, 894, 870, 835, 749, 735; HRMS (ESI) Calcd. for C₁₇H₂₉NSi [M+OH]⁺ = 292,2097, found = 292.2094.

1-(2-(diisopropylsilyl)phenyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (**89**)

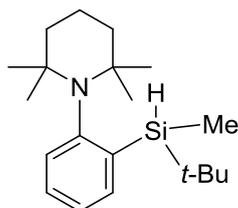


Chemical Formula: C₂₁H₃₇NSi
Molecular Weight: 331,619

Following the general procedure for silylation, silane **89** was prepared from 1-(2-iodophenyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (260 mg, 0.7575 mmol), THF (7 mL), *t*-BuLi (2.2 M in pentane, 0.69 mL, 1.515 mmol) and diisopropylchlorosilane (0.19 mL, 1.136 mmol). Purification by flash chromatography over silica gel (Petroleum ether/EtOAc 50:1) afforded the desired product as a white solid (163 mg, 65 %).

R_f = 0.7 (Petroleum ether/EtOAc 97:3); **mp** 60°C (Petroleum ether/EtOAc); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.45 (dd, *J* = 7.3, 1.9 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.41 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.33 – 7.26 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.22 – 7.16 (m, 1 H, H_{Ar}), 4.58 (t, *J* = 2.5 Hz, 1 H, SiH), 1.97 – 1.81 (m, 1 H, CH₂), 1.74 – 1.51 (m, 5 H, CH₂), 1.31 (s, 6 H, CH₃), 1.17 (d, *J* = 5.8 Hz, 6 H, SiCH₃), 1.04 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H, SiCH₃), 0.80 (s, 6 H, CH₃); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 152.9 (Cq), 142.4 (CH_{Ar}), 135.4 (Cq), 132.4 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 124.6 (CH_{Ar}), 54.9 (Cq), 41.7 (Cq), 34.0 (CH₂), 25.9 (CH₂), 20.7 (CH₃), 19.5, 18.8 (CH₃), 12.4 (CH); **²⁹Si NMR** (60 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = -3.8; **IR** (ATR) ν_{\max} (cm⁻¹) = 2929, 2865, 2136, 1578, 1466, 1362, 1273, 1175, 1130, 1029, 1003, 881, 800, 750; **HRMS** (ESI) Calcd. for C₂₁H₃₇NSi [M+H]⁺ = 332.27735, found = 332.2770.

1-(2-(tert-butyl(methyl)silyl)phenyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (**90**)



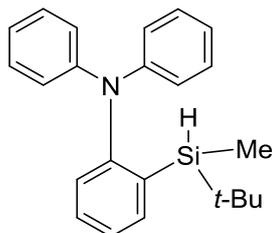
Chemical Formula: C₂₀H₃₅NSi
Molecular Weight: 317,592

Following the general procedure for silylation, silane **90** was prepared from 1-(2-iodophenyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (250 mg, 0.7283 mmol), THF (7 mL), *t*-BuLi (1.5 M in pentane, 0.97 mL, 1.457 mmol) and tert-butyl(chloro)methylsilane (0.17 mL, 1.093 mmol). Purification by flash chromatography over silica gel (Petroleum ether/EtOAc 50:1) afforded the desired product as a colorless oil (115 mg, 50 %).

R_f = 0.8 (Petroleum ether/EtOAc 99:1); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.51 (dd, *J* = 7.3, 1.8 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.40 – 7.36 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.30 – 7.24 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.20 – 7.13 (m, 1 H, H_{Ar}), 4.67 (q, *J* = 3.6 Hz, 1 H, SiH), 1.96 – 1.79 (m, 1 H, CH₂), 1.74 – 1.49 (m, 5 H CH₂), 1.32 (s, 3 H,

CH₃), 1.25 (s, 3 H, CH₃), 1.02 (s, 9 H, Si*t*-Bu), 0.84 (s, 3 H, CH₃), 0.71 (s, 3 H, CH₃), 0.21 (d, *J* = 3.7 Hz, 3 H, SiCH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 152.9 (Cq), 143.1 (Cq), 135.0 (CH_{Ar}), 132.5 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 124.6 (CH_{Ar}), 55.0 (Cq), 54.9 (Cq), 41.8 (CH₃), 41.6 (CH₃), 34.0 (CH₂), 33.9 (CH₂), 29.1 (CH₃), 26.0 (CH₃), 25.5 (CH₃), 18.7 (CH₂), 18.2 (Cq), -4.8 (SiCH₃); ²⁹Si NMR (60 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = -11.6; IR (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) = 2924, 2121, 881, 831, 742, 727.

2-(tert-butyl(methyl)silyl)-N,N-diphenylaniline (95)



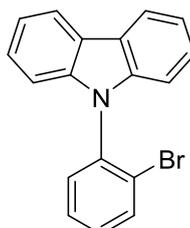
Chemical Formula: C₂₃H₂₇NSi

Molecular Weight: 345,561

Following the general procedure for silylation, silane **95** was prepared from 2-bromo-N,N-diphenylaniline (900 mg, 2.776 mmol), THF (27 mL), *t*-BuLi (1.5 M in pentane, 3.7 mL, 5.552 mmol) and tert-butyl(chloro)methylsilane (0.64 mL, 4.164 mmol). Purification by flash chromatography over silica gel (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 97:3) afforded the desired product as a colorless oil (656 mg, 68 %).

R_f = 0.43 (Petroleum ether/EtoAc 97:3); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.61 (dd, *J* = 7.4, 1.7 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.44 – 7.36 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.29 – 7.11 (m, 6 H, H_{Ar}), 7.02 – 6.96 (m, 4 H, H_{Ar}), 6.94 – 6.87 (m, 2 H, H_{Ar}), 3.98 (q, *J* = 3.8 Hz, 1 H, SiH), 0.88 (s, 9 H, CH₃), -0.01 (d, *J* = 3.9 Hz, 3 H, SiCH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 153.0 (Cq), 148.8 (CH_{Ar}), 137.2 (Cq), 136.7 (Cq), 131.1 (CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 125.4 (Cq), 122.3 (CH_{Ar}), 121.4 (CH_{Ar}), 27.7 (CH₃), 17.2 (Cq), -7.2 (SiCH₃); ²⁹Si NMR (60 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = -8.33; IR (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) = 2926, 2854, 2155, 1587, 1490, 1470, 1254, 824, 736, 692; HRMS (ESI) Calcd. for C₂₃H₂₇NSi [M+H]⁺ = 346,56900, found = 346.1993.

9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole (103)



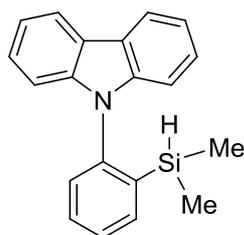
Chemical Formula: C₁₈H₁₂BrN

Molecular Weight: 322,20500

Compound **103** was prepared according to a reported procedure.¹²⁴ In a dry flask equipped with a magnetic stirrer was added carbazole (3.46 g, 20.73 mmol), 1,2-dibromobenzene (5 mL, 41.46 mmol), copper(I) oxide (0.6 g, 4.15 mmol), N,N'-dimethylethylenediamine (0.89 mL, 8.29 mmol) and anhydrous potassium phosphate (9.68 g, 45.6 mmol) in dry toluene (20 mL). The reaction mixture was heated at 120°C for 3 days. A 1 M aqueous solution of ammonium hydroxide (20 mL) was added followed by H₂O (20 mL) and CH₂Cl₂ (40 mL). The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with CH₂Cl₂ (50 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by flash chromatography on silica gel (petroleum ether/CH₂Cl₂ 99:1 to 95:5) afforded the desired compound as a white solid (2.08 g, 31 %).

$R_f = 0.25$ (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 97:3); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.18 (d, $J = 7.6$ Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.88 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.58 – 7.48 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.47 – 7.39 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.35 – 7.28 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.09 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, H_{Ar}).

9-(2-(dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole (104)



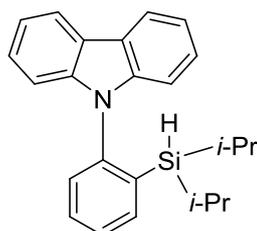
Chemical Formula: C₂₀H₁₉NSi
Molecular Weight: 301,464

Following the general procedure for silylation, silane **104** was prepared from 9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole (322 mg, 1 mmol), THF (10 mL), *t*-BuLi (1.4 M in pentane, 1.4 mL, 2 mmol) and chlorodimethylsilane (0.16 mL, 1.5 mmol). Purification by flash chromatography over silica gel (Petroleum ether/EtOAc 50:1) afforded the desired product as a white solid (163 mg, 65 %). In some cases when the product is not perfectly pure, a recrystallization from pentane can be done.

$R_f = 0.77$ (Petroleum ether/EtOAc 97:3); mp 94°C (Pentane); ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.19 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.87 – 7.83 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.66 – 7.55 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.47 – 7.38 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.36 – 7.27 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.07 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, H_{Ar}), 3.96 (hept, $J = 3.8$ Hz, 1 H, SiH), -0.07 (d, $J = 3.9$ Hz, 6 H, SiCH₃); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 142.8 (Cq), 142.5 (Cq), 139.0 (Cq), 136.5 (CH_{Ar}), 131.4 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 123.0 (Cq), 120.3 (CH_{Ar}), 119.7 (CH_{Ar}), -3.7 (SiCH₃); ²⁹Si NMR (60 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = -19.4; IR (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) = 3051, 2958, 2136, 1596, 1453, 1315, 1233, 883, 749, 724; HRMS (ESI) Calcd. for C₂₀H₁₉NSi [M+H]⁺ = 302.13650, found = 302.1360.

9-(2-(diisopropylsilyl)phenyl)-9H-carbazole (105)

¹²⁴ Yee Kwong, F.; Chun To, S. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5079-5081

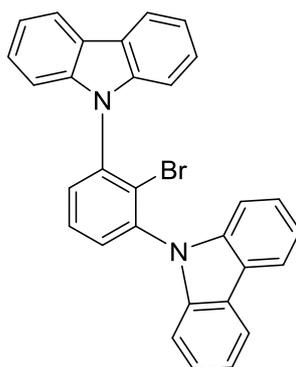
Chemical Formula: C₂₄H₂₇NSi

Molecular Weight: 357,572

Following the general procedure for silylation, silane **105** was prepared from 9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole (1 g, 3.104 mmol), THF (30 mL), *t*-BuLi (1.5 M in pentane, 2.17 mL, 3.259 mmol) and chlorodiisopropylsilane (0.79 mL, 4.655 mmol). Purification by recrystallization in hexane at -20°C afforded the desired product as a white solid (310 mg, 28 %).

R_f = 0.78 (Petroleum ether/ CH₂Cl₂ 97:3); **mp** 67°C (Hexane); **¹H NMR** (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.18 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.77 (dd, *J* = 7.1, 1.8 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.64 – 7.52 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.42 – 7.35 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.32 – 7.25 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.08 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, H_{Ar}), 3.00 (t, *J* = 3.3 Hz, 1 H, SiH), 1.11 – 1.00 (m, 2 H, CH), 0.93 (d, *J* = 7.1 Hz, 6 H, CH₃), 0.84 (d, *J* = 7.1 Hz, 6 H, CH₃).; **¹³C NMR** (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 143.6 (Cq), 142.7 (Cq), 136.8 (CH_{Ar}), 131.1 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 122.9 (Cq), 120.2 (CH_{Ar}), 119.5 (CH_{Ar}), 110.6 (CH_{Ar}), 19.1, (CH₃), 18.8 (CH₃), 11.0 (CH); **²⁹Si NMR** (60 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = -2.6; **IR** (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) = 2941, 2863, 2140, 1452, 748; **HRMS** (ESI) Calcd. for C₂₄H₂₇NSi [M+Na]⁺ = 380.18105, found = 380.1803.

9,9'-(2-bromo-1,3-phenylene)bis(9H-carbazole) (**111**)

Chemical Formula: C₃₀H₁₉BrN₂

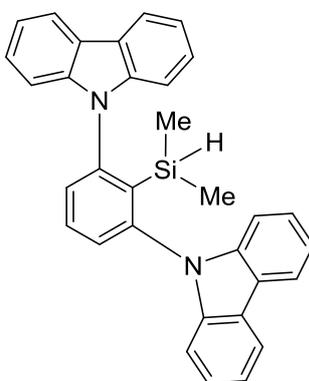
Molecular Weight: 487,400

In a dry 50 mL flask equipped with a magnetic stirrer and condenser was added carbazole (8.66 g, 51.82 mmol), dimethylimidazolidinone (30 mL) and potassium tert-butoxyde (6.1 g, 54.41 mmol). The reaction mixture was heated at 120°C for 10 min and 1-bromo-2,6-difluorobenzene was added neat in one portion. The reaction mixture was heated at 140°C for 2h. H₂O was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with EtOAc. Combined organic layers were dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was concentrated

under vacuum. Ethanol was added to precipitate a white solid which was filtered off and washed with another portion of ethanol. The white solid was then dried under vacuum to afford the desired product (6.94 g, 55 %).

mp 216°C (Ethanol); **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.20 (d, *J* = 7.6 Hz, 4 H, H_{Ar}), 7.78 – 7.69 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.50 (dd, *J* = 11.2, 4.0 Hz, 4 H, H_{Ar}), 7.36 (t, *J* = 7.1 Hz, 4 H, H_{Ar}), 7.24 (d, *J* = 8.1 Hz, 4 H, H_{Ar}); **¹³C NMR** (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 140.9 (CH_{Ar}), 139.4 (Cq), 131.4 (CH_{Ar}), 129.(Cq), 126.3 (CH_{Ar}), 126.2, (CH_{Ar}), 123.6 (Cq), 120.7, (CH_{Ar}), 120.5, (CH_{Ar}), 110.1, (CH_{Ar}); **IR** (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) = 1470, 1313, 1230, 743, 721; **HRMS** (ESI) Calcd. for C₃₀H₁₉BrN₂ [M+Na]⁺ = 509.06293, found = 509.0626.

9,9'-(2-(dimethylsilyl)-1,3-phenylene)bis(9H-carbazole) (**112**)

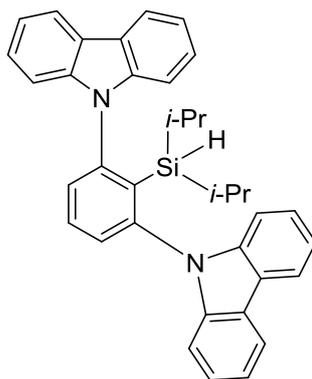


Chemical Formula: C₃₂H₂₆N₂Si
Molecular Weight: 466,659

Following the general procedure for silylation, silane **112** was prepared from 9,9'-(2-bromo-1,3-phenylene)bis(9H-carbazole) (1 g, 2.052 mmol), THF (7 mL), *n*-BuLi (1.7 M in hexane, 1.27 mL, 2.154 mmol) and chlorodimethylsilane (0.27 mL, 2.462 mmol). Purification by precipitation and washing in hexane afforded the desired product as a white solid (741 mg, 77 %).

mp 223°C (Hexane); **¹H NMR** (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.22 – 8.15 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.79 (dd, *J* = 8.3, 7.3 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.54 – 7.44 (m, 6 H, H_{Ar}), 7.38 – 7.28 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.26 – 7.19 (m, 4 H, H_{Ar}), 3.30 (hept, *J* = 4.0 Hz, 1 H, SiH), -0.63 (d, *J* = 4.0 Hz, 6 H, SiCH₃); **¹³C NMR** (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 145.1 (Cq), 142.7 (CH_{Ar}), 141.0 (Cq), 133.0 (Cq), 130.6 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 123.3 (Cq), 120.5 (CH_{Ar}), 120.1 (CH_{Ar}), 110.4 (CH_{Ar}), -3.3 (SiCH₃); **²⁹Si NMR** (60 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = -22.5; **IR** (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) = 2165, 1452; **HRMS** (ESI) Calcd. for C₃₆H₃₄N₂Si [M]⁺ = 466.18652, found = 466.18858.

9,9'-(2-(diisopropylsilyl)-1,3-phenylene)bis(9H-carbazole) (**113**)

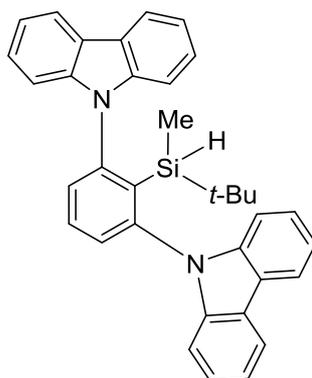


Chemical Formula: $C_{36}H_{34}N_2Si$
Molecular Weight: 522,767

Following the general procedure for silylation, silane **113** was prepared from 9,9'-(2-bromo-1,3-phenylene)bis(9H-carbazole) (2.5 g, 5.129 mmol), THF (25 mL), *n*-BuLi (2.25 M in hexane, 2.4 mL, 5.386 mmol) and chlorodiisopropylsilane (1 mL, 6.155 mmol). Purification by precipitation and washing in hexane afforded the desired product as a white solid (1.86 g, 69 %).

mp 203°C (hexane); **¹H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 8.18 (d, $J = 7.3$ Hz, 4 H, H_{Ar}), 7.73 (dd, $J = 8.1, 7.6$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.49 – 7.42 (m, 6 H, H_{Ar}), 7.35 – 7.30 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.23 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, H_{Ar}), 2.49 (t, $J = 4.0$ Hz, 1 H, SiH), 0.63 – 0.54 (m, 2 H, CH), 0.49 (d, $J = 7.2$ Hz, 6 H, CH_3), 0.16 (d, $J = 7.1$ Hz, 6 H, CH_3); **¹³C NMR** (50 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 145.6 (Cq), 143.2 (CH_{Ar}), 132.7 (Cq), 130.5, (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 123.5 (Cq), 120.5 (CH_{Ar}), 120.1 (CH_{Ar}), 110.6 (CH_{Ar}), 21.4 (CH_3), 18.0 (CH_3), 10.6 (CH); **²⁹Si NMR** (80 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = -22.44; **IR** (ATR) ν_{max} (cm^{-1}) = 3056, 2943, 2866, 2154, 1450, 1231, 750; **HRMS** (ESI) Calcd. for $C_{36}H_{34}N_2Si$ [$M+Na$] $^+$ = 545.23890, found = 545.2385.

9,9'-(2-(tert-butyl(methyl)silyl)-1,3-phenylene)bis(9H-carbazole) (**114**)



Chemical Formula: $C_{35}H_{32}N_2Si$
Molecular Weight: 508,740

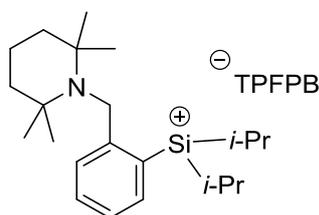
Following the general procedure for silylation, silane **114** was prepared from 9,9'-(2-bromo-1,3-phenylene)bis(9H-carbazole) (1 g, 2.052 mmol), THF (7 mL), *n*-BuLi (2.25 M in hexane, 0.96 mL, 2.154 mmol) and tert-butyl(chloro)methylsilane (0.38 mL, 2.462 mmol). Purification by precipitation and washing in hexane afforded the desired product as a white solid (350 mg, 34 %).

mp 178°C (hexane); **¹H NMR** (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.22 – 8.15 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.72 (dd, *J* = 8.3, 7.3 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.58 – 7.44 (m, 6 H, H_{Ar}), 7.42 – 7.37 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.36 – 7.29 (m, 6 H, H_{Ar}), 3.08 (q, *J* = 4.3 Hz, 1 H, SiH), 0.34 (s, 9 H, CH₃), -0.38 (d, *J* = 4.3 Hz, 3 H, SiCH₃); **¹³C NMR** (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 146.0 (Cq), 143.3 (CH_{Ar}), 143.2 (CH_{Ar}), 139.0 (CH_{Ar}), 132.9 (Cq), 130.4 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 123.7 (CH_{Ar}), 123.6 (Cq), 120.6 (CH_{Ar}), 120.5 (CH_{Ar}), 120.2 (CH_{Ar}), 111.1 (CH_{Ar}), 111.0 (CH_{Ar}), 27.9 (CH₃), 17.3 (Cq), -6.2 (SiCH₃); **²⁹Si NMR** (60 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = -6.9; **IR** (ATR) *v*_{max} (cm⁻¹) = 2165, 1452; **HRMS** (ESI) Calcd. for C₃₆H₃₄N₂Si [M]⁺ = 508.23347, found = 508.23193.

General procedure for the synthesis and analysis of silylium ions

In a dry Schlenk tube equipped with a magnetic stirrer was added the silane (1 eq.). The tube was put under vacuum for 1h, flushed with Argon and transferred into an Argon filled glovebox. The appropriate solvent (0.25 mL) was added, followed by a solution of trityl BArF (1 eq.) in the same solvent (0.25 mL). The reaction mixture was stirred at the desired temperature for a certain time. The reaction mixture was then transferred into a J. Young NMR tube, the tube was sealed and subjected to NMR analysis.

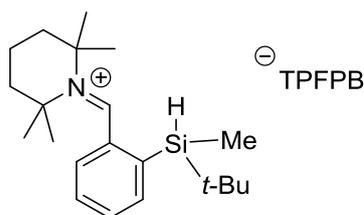
Silylium 81



Following the general procedure for silylium synthesis, the silylium **81** was obtained from 1-(2-(diisopropylsilyl)benzyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (17.3 mg, 0.05 mmol), trityl TPFPB (46 mg, 0.05 mmol) and 1,2-DCB-d₄ (0.5 mL).

¹H NMR (200 MHz, 1,2-DCB-d₄) δ (ppm) = 7.62-7.55 (m, 1 H), 7.49-7.44 (m, 1 H), 7.35-7.30 (m, 2 H), 4.48 (d, *J* = 3.9 Hz, 2 H), 1.49-1.38 (m, 6 H), 1.30 (s, 6 H), 1.13 (s, 6 H), 1.01 (d, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 0.90 (d, *J* = 7.3 Hz, 6 H); **¹³C NMR** (75 MHz NMR, C₆D₆) δ (ppm) = 151.5, 149.1, 144.3, 143.3, 141.3, 140.7, 139.5, 138.8, 137.0, 131.4, 74.0, 70.4, 40.0, 32.4, 32.0, 31.5, 20.9, 19.5, 19.3, 14.2, 3, 12.2; **²⁹Si NMR** (60 MHz, 1,2-DCB-d₄) δ (ppm) = -3.4; **¹¹B NMR** (96 MHz, 1,2-DCB-d₄) δ (ppm) = -16.8.

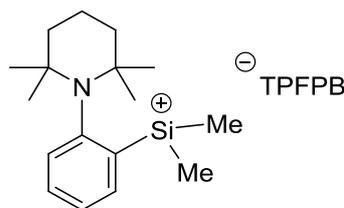
Iminium 82



Following the general procedure for silylium synthesis, the iminium **82** was obtained from 1-(2-(tert-butyl(methyl)silyl)benzyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (16.6 mg, 0.05 mmol), trityl TFPFB (46 mg, 0.05 mmol) and 1,2-DCB-d₄ (0.5 mL).

¹H NMR (200 MHz, 1,2-DCB-d₄) δ (ppm) = 9.25 (s, 1 H), 7.50-7.39 (m, 1 H), 7.38-7.28 (m, 2 H), 3.93 (q, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 1.79-1.53 (m, 6 H), 1.45 (s, 3 H), 1.40 (s, 3 H), 1.30 (s, 3 H), 0.94 (s, 3 H), 0.83 (s, 9 H), 0.23 (d, *J* = 3.7 Hz, 3 H); ¹³C NMR (75 MHz, 1,2-DCB-d₄) δ (ppm) = 177.5, 136.9, 136.5, 130.1, 32.6, 31.8, 31.3, 30.9, 26.1, 25.3, 21.0, 20.6.

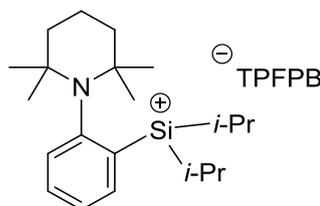
Silylium 91



Following the general procedure for silylium synthesis, the silylium **91** was prepared from 1-[2-(dimethylsilyl)phenyl]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (20 mg, 0.073 mmol), trityl TFPFB (67 mg, 0.073 mmol) and benzene-d₆ (0.5 mL).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 7.31-7.21 (m, 1 H), 7.09-6.99 (m, 1 H), 6.55-6.49 (m, 2 H), 1.44-1.07 (m, 6 H), 0.78-0.70 (m, 6 H), 0.28-0.23 (m, 6 H), 0.21 (s, 3 H); ²⁹Si NMR (60 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 61.2.

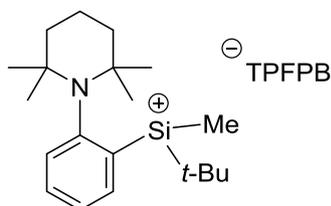
Silylium 92



Following the general procedure for silylium synthesis, the silylium **92** was prepared from 1-(2-(diisopropylsilyl)phenyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (20 mg, 0.06 mmol), trityl TFPFB (55 mg, 0.06 mmol) and 1,2-DCB-d₄ (0.5 mL).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, 1,2-DCB- d_4) δ (ppm) = 7.37-7.29 (m, 3 H), 7.26-7.24 (m, 1 H), 1.72-1.53 (m, 6 H), 1.30 (s, 6 H), 1.10-1.03 (m, 6 H), 0.65 (s, 6 H); $^{29}\text{Si NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 65.3.

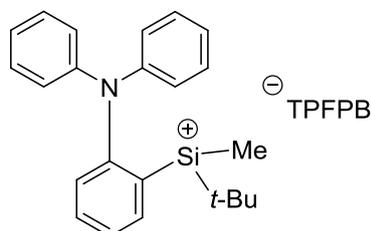
Silylium **93**



Following the general procedure for silylium synthesis, the silylium **93** was prepared from 1-{2-[tert-butyl(methyl)silyl]phenyl}-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (15.9 mg, 0.05 mmol), trityl TFPFB (46 mg, 0.05 mmol) and 1,2-DCB- d_4 (0.5 mL).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, 1,2-DCB- d_4) δ (ppm) = 7.43-7.29 (m, 4 H), 1.48 (s, 3 H), 1.44 (s, 3 H), 1.13 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H), 0.89-0.75 (m, 9 H), 0.72 (s, 9 H); $^{29}\text{Si NMR}$ (60 MHz, 1,2-DCB- d_4) δ (ppm) = 55.9.

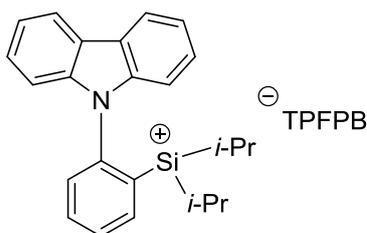
Silylium **96**



Following the general procedure for silylium synthesis, the silylium **96** was prepared from 2-[tert-butyl(methyl)silyl]-N,N-diphenylaniline (19 mg, 0.055 mmol), trityl TFPFB (51 mg, 0.055 mmol) and 1,2-DCB- d_4 (0.5 mL).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, 1,2-DCB- d_4) δ (ppm) = 7.48-7.18 (m, 7 H), 6.78-6.71 (m, 1 H), 6.66-6.59 (m, 1 H), 6.48-6.42 (m, 1 H), 6.36-6.30 (m, 1 H), 0.60 (s, 9 H), 0.57 (s, 3 H), 0.51 (s, 9 H), 0.35 (s, 3 H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, 1,2-DCB- d_4) δ (ppm) = 173.1, 152.0, 150.4, 147.2, 146.2, 144.1, 143.2, 142.4, 139.6, 139.3, 138.4, 137.0, 135.1, 133.1, 132.9, 131.1, 130.9, 130.3, 129.4, 128.0, 126.2, 25.7, 24.7, 21.1, -7.7; $^{29}\text{Si NMR}$ (60 MHz, 1,2-DCB- d_4) δ (ppm) = 19.9, 12.6.

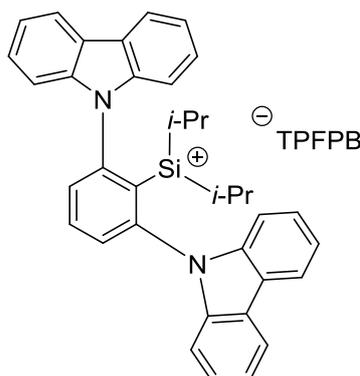
Silylium **107**



Following the general procedure for silylium synthesis, the silylium **107** was prepared from 9-{2-[bis(propan-2-yl)silyl]phenyl}-9H-carbazole (17.9 mg, 0.05 mmol), trityl TFPFB (46 mg, 0.05 mmol) and CD₂Cl₂ (0.5 mL).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) = 9.07-9.03 (m, 1 H), 8.37-8.32 (m, 1 H), 8.17-8.11 (m, 1 H), 7.97-7.91 (m, 2 H), 7.82-7.71 (m, 7 H), 2.12-1.98 (m, 2 H), 1.46 (d, *J* = 7.4 Hz, 6 H); ²⁹Si NMR (60 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) = 133.1

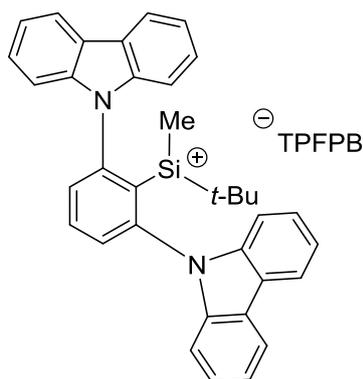
Silylium 117



Following the general procedure for silylium synthesis, the silylium **117** was prepared from 9,9'-(2-(diisopropylsilyl)-1,3-phenylene)bis(9H-carbazole) (26 mg, 0.05 mmol), trityl TFPFB (46 mg, 0.05 mmol) and CD₂Cl₂ (0.5 mL).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) = 8.31-8.13 (m, 9 H), 7.92-7.81 (m, 7 H), 7.70-7.62 (m, 8 H), 7.56-7.23 (m, 13 H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 145.58, 143.23, 132.73, 130.56, 125.99, 123.54, 120.48, 120.11, 110.57, 21.36, 17.96, 10.57; ²⁹Si NMR (60 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 133.1.

Silylium 116



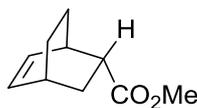
Following the general procedure for silylium synthesis, the silylium **116** was prepared from 9,9'-(2-(tert-butyl(methyl)silyl)-1,3-phenylene)bis(9H-carbazole) (26 mg, 0.05 mmol), trityl TFPFB (46 mg, 0.05 mmol) and CD_2Cl_2 (0.5 mL).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) = 8.33-8.12 (m, 9 H), 7.94-7.82 (m, 7 H), 7.71-7.64 (m, 8 H), 7.61-7.24 (m, 13 H), 0.46 (s, 9 H), -0.15 (s, 3 H); $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) = 145.58, 143.23, 132.73, 130.56, 125.99, 123.54, 120.48, 120.11, 110.57, 21.36, 17.96, 10.57; $^{29}\text{Si NMR}$ (60 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) = 132.3

General procedure for the silylium catalyzed Diels-Alder reactions

To solution of silylium (5 mol %) was added a solution of 1,3-cyclohexadiene (2 eq.) and dienophile (1 eq.) and the reaction mixture was stirred for an appropriate time. NaHCO_3 was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with CH_2Cl_2 . The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by flash chromatography on silica gel afforded the desired compound.

Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-ylethanone



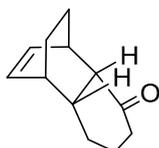
Chemical Formula: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$
Molecular Weight: 166,22000

Following the general procedure for silylium catalyzed Diels-Alder reactions, the compound was prepared from 1,3-cyclohexadiene and methyl acrylate. The reaction was conducted at -78°C for 3 h.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 6.24 (dd, $J = 7.9, 6.7$ Hz, 1 H, CH_{vinyl}), 6.08 (dd, $J = 7.7, 6.6$ Hz, 1 H, CH_{vinyl}), 2.84–2.90 (m, 1 H, CH), 2.64 (ddd, $J = 8.7, 6.8, 2.1$ Hz, 1 H, CH), 2.54–2.61 (m, 1 H, CH), 2.08 (s, 3 H, OCH_3), 1.54–1.65 (m, 3 H), 1.43–1.51 (m, 1 H), 1.17–1.34 (m, 2 H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 175.9 (CO), 135.2 (CH_{vinyl}), 131.4 (CH_{vinyl}), 51.6

(OCH₃), 42.7 (CH), 32.5 (CH), 29.9 (CH), 29.4(CH), 25.4 (CH₂), 24.4 (CH); **HRMS** (ESI) Calcd. for C₁₀H₁₄O₂ [M]⁺ = 166.0994, found = 166.10013.

4,4a,6,7,8,8a-hexahydro-1,4-ethanonaphthalen-5(1H)-one



Chemical Formula: C₁₂H₁₆O
Molecular Weight: 176,25900

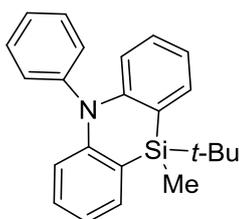
Following the general procedure for silylium catalyzed Diels-Alder reactions, the compound was prepared from 1,3-cyclohexadiene and 2-cyclohexenone. The reaction was conducted at -40°C for 24 h.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 6.30 – 6.20 (m, 1 H, CH_{vinyl}), 6.0.7-6.15 (m, 1 H, CH_{vinyl}), 3.14 – 3.02 (m, 1 H, CH), 2.55 – 2.27 (m, 4 H), 2.16 – 1.95 (m, 1 H), 1.85 – 1.67 (m, 3 H), 1.59 – 1.47 (m, 2 H), 1.33 – 1.22 (m, 2 H), 1.00 – 0.81 (m, 1 H, CH); **¹³C NMR** (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 214.6 (CO), 134.5 (CH_{vinyl}), 133.2 (CH_{vinyl}), 53.0 (CH), 42.3 (CH₂), 38.9 (CH), 36.0 (CH), 31.3 (CH), 29.7 (CH₂), 26.1 (CH₂), 24.1 (CH₂), 20.9 (CH₂); **IR** (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) = 2936, 1702; **HRMS** (ESI) Calcd. for C₁₂H₁₆O [M]⁺ = 176.1201, found = 176.11946.

General procedure for the sila-Friedel-Craft reactions

To the desired silylium solution (1 eq.) (Cf general procedure for silylium synthesis) was added 2,6-di-tert-butylpyridine (1 eq.) at room temperature under argon atmosphere. The resulting solution was stirred for 15 min at room temperature. A saturated aqueous solution of NaHCO₃ was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic layers were dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by flash chromatography over silica gel afforded the desired product.

10,10-diisopropyl-5-phenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline (97)

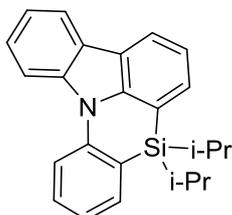


Chemical Formula: C₂₃H₂₅NSi
Molecular Weight: 343,54500

Following the general procedure for the sila-Friedel-Craft reactions, the compound **97** was prepared from silylium **96** (0.055 mmol) and 2,6-di-tert-butylpyridine (12.5 μ L, 0.055 mmol). Purification by flash chromatography over silica gel (Petroleum ether/ CH_2Cl_2 95:5 to 9:1) afforded the desired compound as a white solid (14 mg, 74 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.69-7.63 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.61-7.51 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.28-7.23 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.21-7.14 (m, 3 H, H_{Ar}), 6.99 (td, $J = 7.2, 0.9$ Hz, 2 H, H_{Ar}), 6.43 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H, H_{Ar}), 0.93 (s, 9 H, CH_3), 0.72 (s, 3 H, CH_3).

5,5-diisopropyl-5H-benzo[5,6][1,4]azasilino[3,2,1-jk]carbazole (**110**)



Chemical Formula: $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NSi}$
Molecular Weight: 355,55600

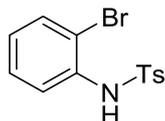
Following the general procedure for the sila-Friedel-Craft reactions, the compound **110** was prepared from silylium **107** (0.043 mmol) and 2,6-di-tert-butylpyridine (9.7 μ L, 0.043 mmol). Purification by flash chromatography over silica gel (Petroleum ether/ CH_2Cl_2 9:1) afforded the desired compound as a white solid (15 mg, 98 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.27-8.18 (m, 2 H, H_{Ar}), 8.17-8.10 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.76-7.66 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.58-7.45 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.44-7.28 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.25-7.15 (m, 1 H, H_{Ar}), 1.53-1.34 (m, 2 H, CH), 1.07-0.99 (m, 12 H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 145.7 (Cq), 145.3 (Cq), 139.3 (Cq), 135.7 (CH_{Ar}), 131.8 (CH_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 122.7 (CH_{Ar}), 122.6 (CH_{Ar}), 122.1 (CH_{Ar}), 121.5 (CH_{Ar}), 121.1 (CH_{Ar}), 120.9 (CH_{Ar}), 120.7 (CH_{Ar}), 117.2 (CH_{Ar}), 114.8 (CH_{Ar}), 114.3 (Cq), 18.2 (CH_3), 18.1 (CH_3), 12.8 (CH); $^{29}\text{Si NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = -15.1; ; **IR** (ATR) ν_{max} (cm^{-1}) = 2936, 1702; **HRMS** (ESI) Calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NSi}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ = 356,18345, found = 356.1993.

Experimental part for chapter 3

Aryl-carbazole template silyliums

N-(2-bromophenyl)-4-methylbenzenesulfonamide (173)

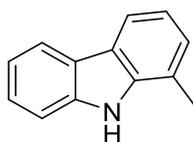
Chemical Formula: C₁₃H₁₂BrNO₂S

Molecular Weight: 326,20800

In a dry flask equipped a magnetic stirrer was added 2-bromoaniline (10.2 g, 59.2 mmol) in dry CH₂Cl₂ (120 mL). Tosyl chloride (22.8 g, 120 mmol) and pyridine (34.5 mL, 427 mmol) were added. The solution was stirred under argon for 20 h at room temperature. H₂O was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic layers were washed with a 1M aqueous solution of HCl and then with brine. The organic layer was dried over Na₂SO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure to afford the desired product as a white solid (18.7 g, 97 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.68-7.64 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.42 (dd, *J* = 1.3, 8.0 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.29-7.21 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.00-6.93 (m, 2 H, H_{Ar}), 2.39 (s, 3 H, CH₃).

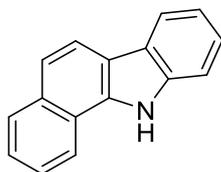
1-methyl-9-(toluene-4-sulfonyl)-9H-carbazole (174)

Chemical Formula: C₁₃H₁₁N

Molecular Weight: 181,23800

A Schlenk-type flask equipped with a magnetic stirrer was charged under argon with Pd(OAc)₂ (60 mg, 0.27 mmol), triphenylphosphine (62 mg, 0.24 mmol), norbornene (309 mg, 3.3 mmol), 2-iodotoluene (0.55 mL, 4.3 mmol), N-(2-bromophenyl)-4-methylbenzenesulfonamide (1.0 g, 3.0 mmol) and K₂CO₃ (962 mg, 7.4 mmol) in DMF (30 mL). The resulting mixture was heated to 110 °C for 93 h under stirring. H₂O was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with EtOAc. The combined organic layers were washed with brine, dried over Na₂SO₄ and evaporated under vacuum. Purification by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/EtOAc 100:0 to 95:5) afforded the desired compound as a white solid (870 mg, 82 %).

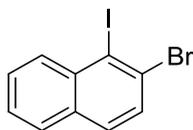
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.09-7.92 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.50-7.37 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.28-7.17 (m, 3 H, H_{Ar}), 2.58 (s, 3 H, CH₃).

11H-benzo[a]carbazole (176)

Chemical Formula: C₁₆H₁₁N
Molecular Weight: 217,27100

In a dry two-necked flask equipped with a magnetic stirrer was added 5,6-dihydro-11H-benzo[a]carbazole (2.2 g, 9.9 mmol) in dry *p*-xylene (45 mL). Palladium on carbon (10 wt. %, 1.4 g) was added and the reaction mixture was refluxed for 6 h. After cooling, the reaction mixture was filtered through Celite and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by recrystallization from petroleum ether to afford the desired compound as a white solid (2.1 g, 97 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.77 (br s, 1 H, H_{Ar}), 8.17-8.13 (m, 3 H, H_{Ar}), 8.01 (d, *J* = 1.1 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.67 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.64-7.52 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.45 (ddd, *J* = 8.1, 8.0, 1.2 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.32 (ddd, *J* = 8.1, 8.0, 0.9 Hz, 1 H, H_{Ar}).

2-bromo-1-iodonaphthylene (177)

Chemical Formula: C₁₀H₆BrI
Molecular Weight: 332,96647

A dry 250 mL bottom flask equipped with a magnetic stirrer was charged with 2-bromonaphthalen-1-ylamine (0.93 g, 4.1 mmol) and concentrated sulfuric acid (1.2 mL) in H₂O (45 mL). Sodium nitrite (0.50 g, 7.2 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for 30 minutes at room temperature. Potassium iodide (2.5 g, 15 mmol) was added and the solution was stirred at room temperature for 16 h. A saturated aqueous solution of sodium thiosulfate was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with hexane. The combined organic layers were washed with brine, dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/EtOAc 95:5) afforded the desired compound as a yellow solid (750 mg, 55 %).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.24 (dd, *J* = 8.2, 0.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.77-7.74 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.69 (d, *J* = 1.0 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.60-7.47 (m, 2 H, H_{Ar})

2-bromo-1-fluoronaphthylene

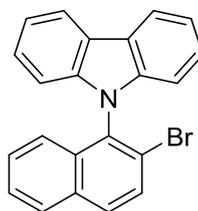
Chemical Formula: C₁₀H₆BrF

Molecular Weight: 225,06040

In a dry flask equipped with a magnetic stirrer was added sec-butyllithium (100 mL, 120 mmol) to a solution of dry THF (180 mL) and dry hexane (120 mL) at -78 °C. 1-fluoronaphthalene (13.1 mL, 120 mmol) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 2 h at -78 °C. Bromine (6.17 mL, 120 mmol) in dry hexane (120 mL) was added dropwise. The solution was stirred for 1 h at -78 °C and for 16 h at room temperature. A 10 % aqueous solution of sodium sulfite was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with EtOAc. The combined organic layers were washed with brine, dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The orange oil was purified by distillation under reduced pressure (93 °C, 0.1 Torr) to afford the desired compound as a colorless oil (13.3 g, 50 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.09-8.06 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.83-7.80 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.57-7.48 (m, 4 H, H_{Ar}).

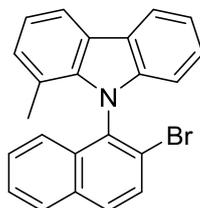
9-(2-bromonaphthalen-1-yl)-9H-carbazole

Chemical Formula: C₂₂H₁₄BrN

Molecular Weight: 372,26500

In a sealed flask equipped with a magnetic stirrer was added carbazole (1.06 g, 6.3 mmol), 2-bromo-1-fluoronaphthalene (1.5 g, 6.7 mmol) and *t*-BuOK (740 mg, 6.6 mmol) in dry DMI (11 mL). The reaction mixture was heated at 120 °C for 24 h. H₂O was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with EtOAc. The combined organic layers were washed with brine, dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/EtOAc 95:5) afforded the desired compound as a white solid (2.08 g, 88 %).

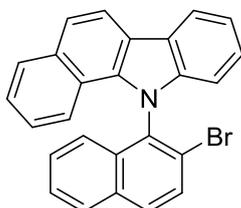
mp 145 °C (Pentane); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.26-8.24 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.98 (dd, *J* = 9.0, 11.4 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.89 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.58-7.52 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.40-7.30 (m, 5 H, H_{Ar}), 7.11 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 6.89 (dd, *J* = 1.8, 8.1 Hz, 2 H, H_{Ar}); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.0, 133.6, 132.9, 132.6, 130.6, 130.4, 128.5, 128.2, 127.1, 126.2, 123.7, 123.4, 123.1, 120.6, 120.2, 110.2; IR (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) 3053, 1597, 1582, 1473, 1465, 1451, 1263, 1232, 749; HRMS (FD) Calcd. for C₂₂H₁₄BrN [M]⁺: 371.03096, found. 371.02950.

9-(2-bromonaphthalen-1-yl)-1-methyl-9H-carbazole (178)

Chemical Formula: $C_{23}H_{16}BrN$
Molecular Weight: 386,29200

In a sealed flask equipped with a magnetic stirrer was added 1-methyl-9H-carbazole (**174**, 97 mg, 0.53 mmol), 2-bromo-1-fluoronaphthalene (135 mg, 0.60 mmol), *t*-BuOK (70 mg, 0.62 mmol) and 18-Crown-6 (27 mg, 0.10 mmol) in dry DMI (1 mL). The reaction mixture was heated at 200 °C for 1 h under microwave irradiation. H₂O was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with EtOAc. The combined organic layers were washed with brine, dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/EtOAc 95:5) afforded the desired compound as a yellow oil (45 mg, 21 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.21-8.17 (m, 1 H, H_{Ar}), 8.10 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.95 (dd, *J* = 7.2, 8.4 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.83 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.58-7.50 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.38-7.27 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.21 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.12 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, H_{Ar}), 6.75-6.70 (m, 1 H, H_{Ar}), 1.76 (s, 3 H, CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.4, 139.5, 135.1, 134.0, 133.0, 130.5, 129.7, 128.6, 128.5, 128.4, 127.1, 127.0, 126.2, 126.1, 124.0, 123.7, 121.5, 120.3, 120.3, 120.2, 118.5, 110.1, 17.9; IR (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) 3054, 2954, 1582, 1458, 1414, 1223, 749; HRMS (FD) Calcd. for C₂₃H₁₇BrN [M]⁺ 386.05444, found. 386.05560.

11-(2-bromonaphthalen-1-yl)-11H-benzo[a]carbazole (179)

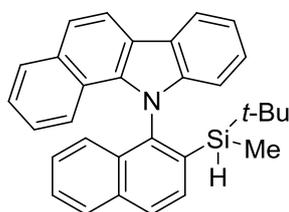
Chemical Formula: $C_{26}H_{16}BrN$
Molecular Weight: 422,32500

In a sealed flask equipped with a magnetic stirrer was added benzo[a]carbazole (**176**, 800 mg, 4.4 mmol), 2-bromo-1-fluoronaphthalene (850 mg, 3.8 mmol), *t*-BuOK (540 mg, 4.8 mmol) and 18-Crown-6 (160 mg, 0.6 mmol) in dry DMI (5 mL). The reaction mixture was heated at 180 °C for 48 h, under argon. H₂O was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with EtOAc. The combined organic layers were washed with brine, dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by flash

chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 95:5) afforded the desired compound as a white solid (240 mg, 17 %).

m.p. 90 °C (Pentane); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.38-8.30 (m, 2 H, H_{Ar}), 8.06 (dd, *J* = 3.7, 8.0 Hz, 3 H, H_{Ar}), 7.97 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.81 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.61-7.53 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.42-7.26 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.16-7.07 (m, 2 H, H_{Ar}); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 140.6, 135.3, 133.5, 133.4, 133.2, 130.9, 130.3, 129.2, 128.6, 128.5, 127.4, 125.7, 125.4, 124.9, 123.8, 123.7, 123.5, 122.3, 121.6, 120.9, 120.8, 119.8, 119.6, 119.4, 110.5; **IR** (ATR) *v*_{max} (cm⁻¹) 3055, 1582, 1466, 1411, 1372, 1263, 1223, 809, 737; **HRMS** (FD) Calcd. for C₂₆H₁₆BrN [M]⁺ 421.04661, found. 421.04671.

11-[2-(*tert*butylmethylsilyl)-naphthalen-1-yl]-11*H*-benzo[*a*]carbazole (180)



Chemical Formula: C₃₁H₂₉NSi

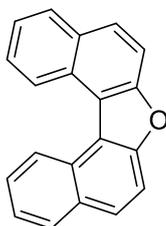
Molecular Weight: 443,66500

In a flask equipped with a magnetic stirrer was added 11-(2-bromonaphthalen-1-yl)-11*H*-benzo[*a*]carbazole (**179**, 50 mg, 0.12 mmol) in dry THF (1 mL). The solution was cooled to -78°C and *t*-BuLi (1.25 M in pentane, 0.19 mL, 0.24 mmol) was added dropwise. After 30 minutes at -78°C, *tert*-butylmethylchlorosilane (35 μL, 0.23 mmol) was added dropwise. The solution was stirred for 1 h to -78°C and 16 h at room temperature. A saturated aqueous solution of NaHCO₃ was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with EtOAc. The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1) afforded the desired compound as a colorless oil (30 mg, 55 %, d.r 1:1).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, H_{Ar}), 8.29-8.26 (m, 2 H, H_{Ar}), 8.14 (dd, *J* = 3.0, 8.2 Hz, 2 H, H_{Ar}), 8.04-7.86 (m, 6 H, H_{Ar}), 7.75 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.55-7.47 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.37-7.14 (m, 8 H, H_{Ar}), 7.08-6.91 (m, 6 H, H_{Ar}), 6.87-6.82 (m, 2 H, H_{Ar}), 3.04 (q, *J* = 3.9 Hz, 1 H, SiH), 2.92 (q, *J* = 3.9 Hz, 1 H, SiH), 0.73 (s, 9 H, CH₃), 0.68 (s, 9 H, CH₃), 0.00 (d, *J* = 3.9 Hz, 3 H, SiCH₃), -0.16 (d, *J* = 3.9 Hz, 3 H, SiCH₃); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 142.6, 142.5, 142.2, 136.7, 136.3, 136.3, 135.3, 135.2, 133.5, 133.5, 132.2, 132.0, 131.5, 131.3, 129.1, 128.9, 128.6, 128.6, 128.2, 127.8, 127.7, 127.6, 125.0, 124.8, 124.7, 124.2, 123.8, 123.1, 122.4, 122.3, 121.9, 121.1, 121.0, 120.3, 120.2, 119.6, 119.6, 119.4, 119.4, 118.9, 111.6, 110.8, 27.6, 17.4, 17.0, -6.9, -7.4; **²⁹Si NMR** (79 MHz, CDCl₃): δ = -8.1, -8.7; **IR** (ATR) *v*_{max} (cm⁻¹) 3060, 2952, 2928, 2878, 2854, 2152, 1464, 1407, 1367, 1224, 880, 817, 792, 743.

Binaphthyl templated silyliums

Binaphthofuran (189)

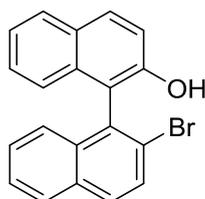


Chemical Formula: C₂₀H₁₂O
Molecular Weight: 268,31500

Compound **189** was prepared following a reported procedure.¹²⁵ In a 250 mL flask equipped with a magnetic stirrer, zeolite (7 g) was heated in a sand bath at 400°C under vacuum for 16 h. After cooling to room temperature, rac-BINOL (12g, 41.91 mmol) and freshly distilled 1,2-dichlorobenzene (70 mL) were added. The reaction mixture was then stirred for 5 h at 180°C. The deep blue resulting suspension was filtered on celite to give an orange solution. The solvent was evaporated under vacuum to afford a pale orange solid which was used in further step without purification (11 g, 98 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 9.17 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, H_{Ar}), 8.08 (dd, *J* = 8.2, 1.4 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.97 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.85 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.76 (ddd, *J* = 8.4, 6.8, 1.4 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.60 (ddd, *J* = 8.0, 6.9, 1.1 Hz, 1 H, H_{Ar}).

2'-Bromo-1,1'-binaphthyl-2-ol (190)



Chemical Formula: C₂₀H₁₃BrO
Molecular Weight: 349,22700

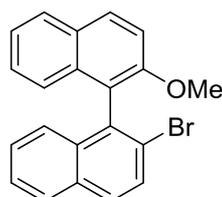
Compound **190** was prepared following a reported procedure.¹⁰² In a dry 250 mL two necked flask equipped with a magnetic stirrer was added lithium (1.3 g, 185 mmol) to a solution of binaphthofuran (5 g, 18.5 mmol) in dry toluene (70 mL) and dry diethyl ether (70 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h. The deep red solution was then canulated into a dry 250 mL two neck flask equipped with a magnetic stirrer. The solution was cooled to -30°C and 1,1,2,2-tetrabromoethane (2.4 mL, 20.35 mmol) was added dropwise. The solution was stirred for 2 h at -30°C and 16 h at room temperature. The reaction mixture was acidified with 1 M HCl (140 mL), the organic layer was separated and the aqueous layer extracted three times with EtOAc. Combined organic layers were dried over Na₂SO₄, filtered and

¹²⁵ Börner, A.; Shuklov, I. A.; Dubrovina, N. V.; Jiao, H.; Spannenberg, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1669-1680.

solvent concentrated under vacuum. Purification by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/EtOAc 95:5) afforded the desired product as a pale yellow solid (5.6 g, 87 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.99-7.84 (m, 5 H, H_{Ar}), 7.53 (ddd, $J = 8.1, 6.7, 1.4$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.39 – 7.31 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.30 – 7.24 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.0 – 6.95 (m, 1 H, H_{Ar}), 4.73 (s, 1 H, OH).

2-Bromo-2'-methoxy-1,1'-binaphthalene (185)

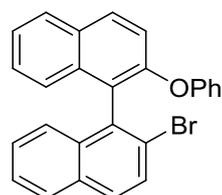


Chemical Formula: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{BrO}$
Molecular Weight: 363,25400

Compound **185** was prepared following a reported procedure.¹¹⁴ In a dry 25 mL flask equipped with a magnetic stirrer and a condenser was added 2'-bromo-1,1'-binaphthyl-2-ol **B** (1.5 g, 4.295 mmol) in acetone (9 mL). K_2CO_3 (1.78 g, 12.89 mmol) and iodomethane (0.8 mL, 12.89 mmol) were added and the suspension was refluxed for 16 h. After cooling to room temperature, the suspension was filtered and washed with acetone. The filtrate was concentrated under vacuum to afford the desired product as a white solid (1.27 g, 82 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8.03 (d, $J = 9$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.93-7.87 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.82 (s, 2 H, H_{Ar}), 7.50-7.43 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.38-7.31 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.30-7.22 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.21-7.16 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.03-6.98 (m, 1 H, H_{Ar}), 3.81 (s, 3 H, OCH_3).

2-bromo-2'-phenoxy-1,1'-binaphthalene (186)



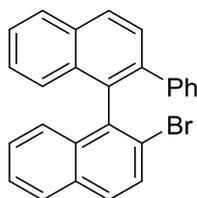
Chemical Formula: $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{BrO}$
Molecular Weight: 425,32500

In a dry 25 mL flask equipped with a magnetic stirrer was added 2'-bromo-1,1'-binaphthyl-2-ol (1.5 g, 4.295 mmol) in dry THF (6 mL). The solution was cooled to 0°C , then sodium *tert*-butoxide (454 mg, 4.725 mmol) was added and the resulting mixture stirred for 15 min. Diphenyliodonium hexafluorophosphate (2.2 g, 5.154 mmol) was added in one portion and after 5 min. at 0°C , the reaction mixture was heated to 40°C for 5 h. After cooling to room temperature, H_2O was added, the aqueous layer was separated and the organic layer was extracted twice with EtOAc. Combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , filtered and

concentrated under vacuum. Purification by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/EtOAc 95:5) afforded the desired product as a white solid (1.46 g, 80%).

R_f = 0.5 (Petroleum ether/EtOAc 95:5); **mp** 168°C (Pentane); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.98-7.85 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.82 – 7.74 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.50 – 7.40 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.35 – 7.26 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.24 – 7.16 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.15-7.10 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.02-6.91 (m, 3 H, H_{Ar}); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 157.2 (Cq), 152.5 (Cq), 134.3 (CH_{Ar}), 134.2 (CH_{Ar}), 133.5 (CH_{Ar}), 132.5 (CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 125.3 (Cq), 125.0 (CH_{Ar}), 123.5 (Cq), 123.2 (CH_{Ar}), 119.5 (CH_{Ar}), 119.2 (CH_{Ar}); **IR** (ATR) ν_{\max} (cm⁻¹) 3060, 1588, 1489, 1236, 973, 808, 746; **HRMS** (FD) Calcd. for C₂₆H₁₇BrO [M]⁺ 424.04628, found 424.04466.

2-Bromo-2'-phenyl-1,1'-binaphthalene (204)



Chemical Formula: C₂₆H₁₇Br
Molecular Weight: 409,32600

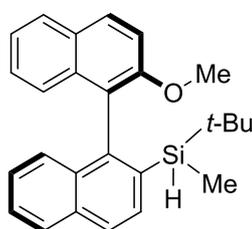
In a dry 25 mL flask equipped with a magnetic stirrer was added bromobenzene (0.35 mL, 3.312 mmol) in dry THF (6.5 mL). The solution was cooled to -78°C and a solution of *n*-BuLi (2.0 M in hexane, 2.5 mL, 4.968 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at -78°C for 1 h and a solution of ZnBr₂ (1.5 M in THF, 4.4 mL, 6.624 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 1 h at -78°C and then allowed to warm to room temperature. The resulting colorless solution was canulated to a solution of 2,2'-dibromo-1,1'-binaphthalene (910 mg, 2.208 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (128 mg, 0.11 mmol) in THF (4.5 mL) in a dry 50 mL flask at room temperature. After complete addition, the reaction mixture was stirred for 19 h at reflux. A 1M aqueous solution of HCl was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with EtOAc. Combined organic layers were dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent concentrated under vacuum. Purification by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1) afforded the desired product as a white solid (475 mg, 53%).

R_f = 0.5 (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1); **mp** 150°C (Pentane); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.07 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.98 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.80 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.71 – 7.60 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.52 – 7.46 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.44 – 7.38 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.34 – 7.27 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.27 – 7.22 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.21 – 7.12 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.07 – 7.00 (m, 3 H, H_{Ar}); **¹³C NMR** (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 141.5 (Cq), 139.6 (Cq), 137.1 (Cq), 134.7 (CH_{Ar}), 134.4 (Cq), 132.8 (CH_{Ar}), 132.2 (CH_{Ar}), 132.0 (CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.3 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.8 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 123.9 (Cq); **IR** (ATR) ν_{\max} (cm⁻¹) 3053, 1581, 1503, 810, 762, 745, 700; **HRMS** (FD) Calcd. for C₂₆H₁₇Br [M]⁺ 408,05136, found 408.05151.

General procedure for the silylation

In a dry 25 mL flask equipped with a magnetic stirrer was added the aryl bromide (1 eq.) in dry THF (0.1 M). The solution was cooled to -78°C and *t*-BuLi (2 eq.) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 20 min. at -78°C and *t*-butylchloro(methyl)silane (1.5 eq.) was added neat in one portion. The solution was stirred for 20 min. at -78°C , then allowed to warm to room temperature and stirred for 16 h at room temperature. NaHCO_3 was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with EtOAc. Combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent was concentrated under vacuum. The desired compound was obtained after purification by flash chromatography on silica gel.

tert-Butyl(2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)(methyl)silane (**183**)



Chemical Formula: $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{OSi}$

Molecular Weight: 384,59400

Following the above general procedure for silylation, silanes **183a/183b** were prepared from 2-bromo-1-(2-methoxynaphthalen-1-yl)naphthalene (206 mg, 0.5671 mmol), THF (5 mL), *t*-BuLi (1.5M in pentane, 0.79 mL, 1.191 mmol), *t*-butylchloro(methyl)silane (176 mg, 0.85 mmol). Purification by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/ CH_2Cl_2 7:3) afforded the desired product as a white solid (181 mg, 82%, d.r. 3:1).

Major diastereoisomer (**183a**)

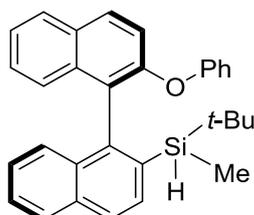
R_f = 0.65 (Petroleum ether/ CH_2Cl_2 7:3); $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.99 (d, J = 9.0 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.95 – 7.82 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.75 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.50 – 7.36 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.34 – 7.14 (m, 4 H, H_{Ar}), 6.97 (d, J = 7.8 Hz, 1 H, H_{Ar}), 3.73 (s, 3 H, OCH_3), 3.11 (q, J = 3.7 Hz, 1 H, SiH), 0.84 (s, 9 H, CH_3), 0.03 (d, J = 3.8 Hz, 3 H, SiCH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 154.6, 142.5, 135.6, 135.0, 134.0, 133.0, 131.2, 129.5, 128.6, 128.1, 127.9, 126.8, 126.5, 126.4, 126.3, 126.0, 125.4, 123.4, 112.5, 55.7 (OCH_3), 27.5 (CH_3), 17.2 (Cq), -6.7 (SiCH_3); $^{29}\text{Si NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) δ (ppm) -6.8; **IR** (ATR) ν_{max} (cm^{-1}) 3052, 2929, 2855, 2143, 1267, 882, 815, 742; **HRMS** (ESI) Calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{OSi}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 407.18071, found 407.1806.

Minor diastereoisomer (**183b**)

R_f = 0.62 (Petroleum ether/ CH_2Cl_2 7:3); $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8.03 – 7.75 (m, 5 H, H_{Ar}), 7.49 – 7.37 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.33 – 7.24 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.22 – 7.11 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.02 – 6.94 (m, 1 H, H_{Ar}), 3.76 (s, 3 H, OCH_3), 3.43 (q, J = 3.8 Hz, 1 H, SiH), 0.73 (s, 9 H, CH_3), 0.07

(d, $J = 3.9$ Hz, 3 H, SiCH₃); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 154.8, 142.0, 135.2, 134.6, 134.0, 133.0, 131.4, 129.5, 128.8, 128.1, 127.8, 126.8, 126.4, 126.3, 126.3, 126.2, 126.0, 123.6, 123.4, 113.0, 56.1 (OCH₃), 27.7 (CH₃), 17.1 (Cq), -6.9 (SiCH₃); ²⁹Si NMR (80 MHz, CDCl₃) δ (ppm) -5.7.

tert-Butyl(methyl)(2'-phenoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)silane (184)



Chemical Formula: C₃₁H₃₀OSi
Molecular Weight: 446,66500

Following the above general procedure for silylation, silanes **184a/184b** were prepared from 1-(2-bromonaphthalen-1-yl)-2-phenoxy-naphthalene (100 mg, 0.2351 mmol), THF (2 mL), *t*-BuLi (1.5 M in pentane, 0.31 mL, 0.4702 mmol) and *t*-butylchloro(methyl)silane (48 mg, 0.3527 mmol). Purification by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 8:2) afforded the desired product as a white solid (100 mg, 95 %, d.r. 5:1).

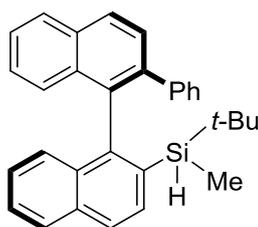
Major diastereoisomer (184a)

$R_f = 0.65$ (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 8:2); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.94 – 7.84 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.80 – 7.76 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.46 – 7.34 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.29 – 7.16 (m, 5 H, H_{Ar}), 7.09 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.03 – 6.96 (m, 1 H, H_{Ar}), 6.94 – 6.87 (m, 2 H, H_{Ar}), 3.28 (q, $J = 3.8$ Hz, 1 H, SiH), 0.94 (s, 9 H, CH₃), 0.08 (d, $J = 3.8$ Hz, 3 H, SiCH₃); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 156.7, 152.8, 141.5, 135.5, 135.4, 134.0, 132.9, 131.0, 129.8, 129.6, 129.5, 129.3, 128.1, 128.1, 126.7, 126.6, 126.4, 126.3, 126.0, 125.9, 124.5, 123.3, 119.9, 117.8, 27.9 (CH₃), 17.2 (Cq), -6.5 (SiCH₃); ²⁹Si NMR (60 MHz, CDCl₃) δ (ppm) -6.9; IR (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) 2927, 2854, 2144, 1588, 1489, 1236, 883, 815, 744; HRMS (FD) Calcd. for C₃₁H₃₀OSi [M+Na]⁺ 446,20659, found 446.20833.

Minor diastereoisomer (184b)

$R_f = 0.60$ (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 8:2); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.93 – 7.82 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.74 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.45 – 7.34 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.30 – 7.10 (m, 7 H, H_{Ar}), 6.96 – 6.89 (m, 1 H, H_{Ar}), 6.87 – 6.82 (m, 2 H, H_{Ar}), 3.57 (q, $J = 3.8$ Hz, 1 H, SiH), 0.77 (s, $J = 3.0$ Hz, 9 H, CH₃), 0.16 (d, $J = 3.8$ Hz, 3 H, SiCH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 157.2, 152.6, 141.0, 135.6, 134.8, 133.9, 132.9, 131.0, 130.1, 129.6, 129.5, 129.4, 128.1, 127.9, 127.0, 126.9, 126.7, 126.4, 126.2, 126.0, 124.6, 123.0, 119.2, 118.8, 27.8 (CH₃), 17.1 (Cq), -6.7 (SiCH₃); ²⁹Si NMR (60 MHz, CDCl₃) δ (ppm) -6.2.

tert-butyl(methyl)(2'-phenyl-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)silane (205)



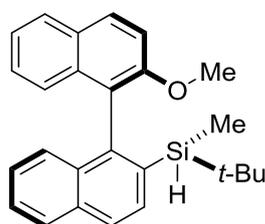
Chemical Formula: C₃₁H₃₀Si
Molecular Weight: 430,66600

Following the above general procedure for silylation, silane **205** was prepared from 1-(2-bromonaphthalen-1-yl)-2-phenylnaphthalene (120 mg, 0.2932 mmol), THF (2.5 mL), *t*-BuLi (1.5 M in pentane, 0.4 mL, 0.5863 mmol) and *t*-butylchloro(methyl)silane (68 μ L, 0.4398 mmol). Purification by flash chromatography on silica gel (petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1) afforded the desired product as a white foam (93 mg, 74 %, d.r. >95:5). Monocrystals suitable for X-Ray diffraction analysis were grown by evaporation in EtOAc.

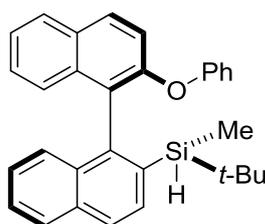
R_f = 0.5 (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1); **mp** 181°C (CHCl₃); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.05 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.95 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.91 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.81 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.67 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.54 – 7.40 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.36 – 7.30 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.22 – 7.18 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.06 – 6.94 (m, 5 H, H_{Ar}), 3.19 (q, J = 3.7 Hz, 1 H, SiH), 0.59 (s, 9 H, CH₃), -0.29 (d, J = 3.7 Hz, 3 H, SiCH₃); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 144.6, 142.0, 139.6, 136.4, 134.7, 134.6, 133.6, 133.3, 132.6, 130.9, 129.6, 128.4, 128.2, 127.8, 127.5, 126.4, 126.4, 126.2, 125.9, 125.7, 27.6 (CH₃), 16.8 (Cq), -7.4 (SiCH₃); **²⁹Si NMR** (80 MHz, CDCl₃) δ (ppm) -7.6; **IR** (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) 3049, 2925, 2145, 1469, 1250, 881, 814, 724; **HRMS** (ESI) Calcd. for C₃₁H₃₀Si [M+H]⁺ 431,21950, found 431.2189.

General procedure for the inversion of configuration on the silicon center in silanes

In a dry flask equipped with a magnetic stirrer was added the silane (1 eq.) and trichloroisocyanuric acid (TCCA) (0.4 eq.) in CH_2Cl_2 . The flask was maintained under ultrasonic irradiation for 30 min. at room temperature. In a separate flask, LiAlH_4 (1 eq.) was suspended in dry diethyl ether and was cooled to 0°C . The chlorosilane solution was filtered over celite and added dropwise into the LiAlH_4 suspension at 0°C . After 30 min. stirring at 0°C , the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 16h. Aluminium salts were precipitated using H_2O (x mL for x g of LiAlH_4), followed by 15% NaOH solution (3x mL for x g of LiAlH_4), H_2O (3x mL for x g of LiAlH_4) and MgSO_4 . The suspension was filtered over a small pad of celite and washed with CH_2Cl_2 . Solvent was evaporated under vacuum and the residue was purified by flash chromatography on silica gel.

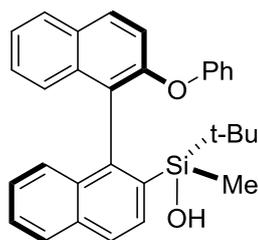


Following the above general procedure for the inversion of configuration of silanes, silanes **3a-b** were prepared from *tert*-butyl(2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)(methyl)silane (150 mg, 0.39 mmol, d.r. >95:5), TCCA (36 mg, 0.156 mmol), CH_2Cl_2 (4 mL) and LiAlH_4 (15 mg, 0.39 mmol). Purification by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/ CH_2Cl_2 9:1) afforded the desired product as a white solid (100 mg, 67 %, d.r. <5:95).



Following the above general procedure for the inversion of configuration of silanes, silanes **4a-b** were prepared from *tert*-butyl(methyl)(2'-phenoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)silane (180 mg, 0.403 mmol, d.r. 5:1), TCCA (33 mg, 0.141 mmol), CH_2Cl_2 (3 mL) and LiAlH_4 (46 mg, 1.209 mmol). Purification by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/ CH_2Cl_2 9:1) afforded the desired product as a white solid (180 mg, 100 %, d.r. 1:8).

tert-butyl(methyl)(2'-phenoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)silanol (**193a**)

Chemical Formula: C₃₁H₃₀O₂Si

Molecular Weight: 462,66400

In a dry 25 mL flask equipped with a magnetic stirrer was added *tert*-butyl(methyl)(2'-phenoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)silane **184a/b** (200 mg, 0.4478 mmol, d.r. 6:1). A cooled (0°C) solution of freshly prepared¹²⁶ dimethyldioxirane (DMDO) (0.06M in acetone, 9.7 mL, 1.3 eq.) was added and the reaction mixture was stirred for 1 h at 0°C. The solvent was concentrated under vacuum. Purification by flash chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 9:1) afforded the desired silanol as a white solid (197 mg, 95%, d.r. 9:1) Monocrystals suitable for X-Ray diffraction analysis were grown by diffusion of hexane in chloroform.

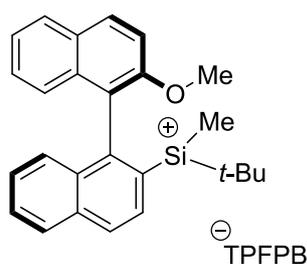
R_f = 0.25 (Petroleum ether/EtOAc 95:5); **mp** 101°C (EtOAc); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.94 - 7.82 (m, 5 H, H_{Ar}), 7.46 - 7.36 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.35 - 7.31 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.30 - 7.14 (m, 6 H, H_{Ar}), 7.03 - 6.97 (m, 1 H, H_{Ar}), 6.93 - 6.88 (m, 2 H, H_{Ar}), 0.97 (s, 9 H, CH₃, major dia.), 0.85 (s, 9 H, CH₃, minor dia.), 0.06 (s, 3 H, SiCH₃, major dia.), 0.04 (s, 3 H, SiCH₃, minor dia.); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 156.5, 153.0, 140.4, 136.0, 134.9, 134.0, 133.0, 131.2, 129.9, 129.8, 129.7, 128.2, 128.1, 127.1, 126.6, 126.5, 126.3, 126.2, 126.1, 126.0, 125.0, 123.7, 119.9, 118.2, 26.9 (CH₃), 19.5 (Cq), -2.9 (SiCH₃); **²⁹Si NMR** (60 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.2 (major dia.), 8.8 (minor dia.); **IR** (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) 3642, 3055, 2931, 2856, 1587, 1488, 1231, 816, 735; **HRMS** (ESI) Calcd. for C₃₁H₃₀O₂Si [M]⁺ 462.20151, found 462.20160.

¹²⁶ Taber, D. F.; DeMatteo, P. W.; Hassan, R. A. *Org. Synth.* **2013**, *90*, 350-357

General procedure for the preparation of silylium ions

In a dry J. Young NMR tube was added the silane (1 eq.). The solid was dried under vacuum for 1 h, flushed with argon and transferred into a glovebox filled with argon. Deuterated solvent (0.25 mL) was added, followed by a solution of $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (1 eq.) in the same deuterated solvent (0.25 mL). The tube was sealed and subjected to NMR measurements.

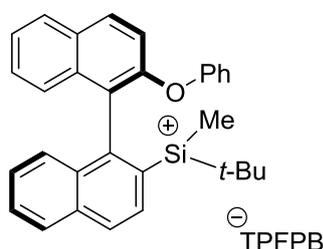
Tert-butyl(2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)(methyl)silylium (**183**⁺)



Following the above general procedure for analysis of silyliums ions, silylium ions **183**⁺ were prepared from *tert*-butyl(2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)(methyl)silane (20 mg, 0.052 mmol), $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (50 mg, 0.052 mmol) and dichloromethane-*d*₂.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) 8.32-8.22 (m, 2.7 H, H_{Ar}), 8.14 – 8.08 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.97 (d, *J* = 8.2 Hz, 0.5 H, H_{Ar}), 7.92 – 7.85 (m, 1.7 H, H_{Ar}), 7.80 (d, *J* = 8.1 Hz, 0.5 H, H_{Ar}), 7.76 – 7.64 (m, 4.5 H, H_{Ar}), 7.52 – 7.40 (m, 4.2 H, H_{Ar}), 7.34 – 7.19 (8.9 H, H_{Ar}), 7.18-7.12 (m, 5.8 H, H_{Ar}), 4.61 (s, 1.4 H, OCH₃), 4.57 (s, 1.3 H, OCH₃), 1.48 (s, 4.1 H, CH₃), 1.07 (s, 1.6 H, SiCH₃), 0.75 (s, 4.4 H, CH₃), 0.35 (s, 1.4 H, SiCH₃); ¹³C NMR (50 MHz, 1,2-DCB *d*-4) δ (ppm) 151.3, 148.4, 148.3, 146.5, 143.3, 142.5, 139.7, 136.2, 134.8, 115.7, 115.5, 72.6, 72.4, 25.5, , 24.2, 20.1, 18.9, -6.6, -7.3; ²⁹Si NMR (60 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) 53.3 (**3a**⁺) 52.5 (**3b**⁺); ¹¹B NMR (96 MHz, 1,2-DCB *d*-4) δ (ppm) -16.8; ¹⁹F NMR (188 MHz, 1,2-DCB *d*-4) δ (ppm) -131.7, -162.2, -166.0.

tert-butyl(methyl)(2'-phenoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)silylium (**184**⁺)

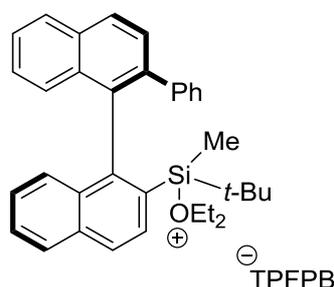


Following the above general procedure for analysis of silyliums ions, silylium ions **184**⁺ were prepared from *tert*-butyl[1-(2-phenoxy-naphthalen-1-yl)naphthalen-2-yl]methylsilane (19.5 mg, 0.04337 mmol), $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (40 mg, 0.04337 mmol) and 1,2-dichlorobenzene-*d*₄.

¹H NMR (600 MHz, 1,2-DCB *d*-4) δ (ppm) 7.95 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.86-7.82 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.76 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.52 – 7.46 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.45 – 7.39 (m, 2.5 H, H_{Ar}), 7.36 –

7.30 (3.5 H, H_{Ar}), 7.28 – 7.22 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.90 – 6.85 (m, 2 H, H_{Ar}), 0.66 (s, 9 H, CH₃), 0.48 (s, 3 H, SiCH₃) ¹³C NMR (150 MHz, 1,2-DCB d-4) δ (ppm) 154.2, 149.7, 149.6, 148.1, 143.3, 142.5, 139.7, 139.5, 137.9, 137.6, 136.2, 136.0, 135.5, 133.8, 133.5, 132.1, 131.8, 131.3, 131.1, 131.0, 130.5, 130.4, 129.4, 129.2, 129.1, 129.0, 128.8, 128.5, 128.4, 128.3, 128.0, 127.6, 126.8, 120.0, 116.3, 24.5 (CH₃), 20.5 (Cq), -5.9 (SiCH₃); ²⁹Si NMR (60 MHz, 1,2-DCB d-4) δ (ppm) 57.0 (4a⁺), 55.0 (4b⁺); ¹¹B NMR (128 MHz, 1,2-DCB d-4) δ (ppm) -16.2; ¹⁹F NMR (376 MHz, 1,2-DCB d-4) δ (ppm) -132.7, -163.3, -167.0

***tert*-butyl(methyl)(2'-phenyl-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)silylium-diethyl ether complex (205⁺-OEt₂)**



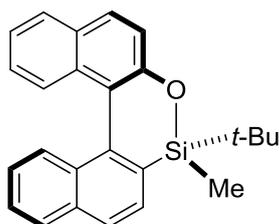
In a dry J. Young NMR tube was added *tert*-butyl(methyl)(2'-phenyl-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)silane (21 mg, 0.04876 mmol), diethyl ether (6 μL, 0.0585 mmol) and dichloromethane-d₂ (0.25 mL). The solution was cooled to -78°C and a solution of Ph₃C⁺B⁻(C₆F₅)₄ (45 mg, 0.0488 mmol) in dichloromethane-d₂ (0.25 mL) was cannulated. After 5 min. at -78°C, the tube was allowed to warm to room temperature and was subjected to NMR experiments.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) 8.29 – 8.19 (m, 2 H, H_{Ar}), 8.13-8.04 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.91-7.83 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.75-7.64 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.58-7.45 (m, 5 H, H_{Ar}), 6.85-6.80 (m, 1 H, H_{Ar}), 4.25 (q, *J* = 7.1 Hz, 3.5 H, OCH₂), 4.10 (q, *J* = 7.2 Hz, 3.3 H, OCH₂), 1.44 (t, *J* = 7.2 Hz, 5 H, O(CH₂)CH₃), 1.22 (t, *J* = 7.1 Hz, 6.1 H, O(CH₂)CH₃), 0.91 (s, 1.2 H, CH₃), 0.80 (s, 7.9 H, CH₃), -0.27 (s, 0.4 H, SiCH₃), -0.37 (s, 2.6 H, SiCH₃); ²⁹Si NMR (60 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) 53.0, 51.9.

General procedure for reaction of silylium ions with Bu₃SnH

In a dry Schlenk tube equipped with a magnetic stirrer was added the silane (1 eq.) in dry CH₂Cl₂. The solution was cooled to -78°C and a solution of Ph₃C⁺B⁻(C₆F₅)₄ in CH₂Cl₂ was added. The resulting solution was stirred at -78°C for 10 min. Bu₃SnH was added and the resulting solution was stirred for 30 min. at -78°C. A saturated aqueous solution of NaHCO₃ was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with CH₂Cl₂. Combined organic layers were dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was concentrated under vacuum. The residue was then purified by flash chromatography on silica gel.

4-(*tert*-butyl)-4-methyl-4H-dinaphtho[2,1-c:1',2'-e][1,2]oxasiline (194)

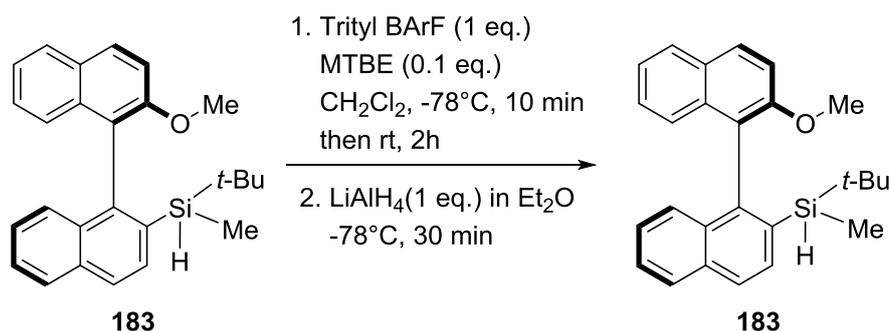
Chemical Formula: C₂₅H₂₄OSi

Molecular Weight: 368,55100

Following the above general procedure for reaction of silylium ions with Bu₃SnH, siloxane **194** was prepared from *tert*-butyl[1-(2-methoxynaphthalen-1-yl)naphthalen-2-yl]methylsilane (55 mg, 0.143 mmol, d.r >95:5), CH₂Cl₂ (0.7 mL), Ph₃C⁺B⁻(C₆F₅)₄ (138 mg, 0.1502 mmol) in CH₂Cl₂ (0.7 mL) and Bu₃SnH (38 μL, 0.143 mmol). Purification by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1) afforded the desired siloxane as a white solid (49 mg, 93%). Monocrystals suitable for X-Ray diffraction analysis were grown by diffusion of acetonitrile in CH₂Cl₂.

R_f = 0.6 (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 7:3); **mp** 191°C (CH₃CN/CH₂Cl₂); **¹H NMR** (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.95-7.89 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.88-7.81 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.68 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.54 – 7.40 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.38 – 7.28 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.27 – 7.11 (m, 2 H, H_{Ar}), 0.79 (s, 9 H, CH₃), 0.57 (s, 3 H, SiCH₃); **¹³C NMR** (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 153.1 (Cq), 139.1 (Cq), 135.0 (CH_{Ar}), 134.3 (CH_{Ar}), 132.8 (Cq), 131.0 (Cq), 130.0 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 125.2 (CH_{Ar}), 123.6 (CH_{Ar}), 121.6 (CH_{Ar}), 121.5 (CH_{Ar}), 25.7 (CH₃), 20.0 (Cq), -5.8 (SiCH₃); **²⁹Si NMR** (80 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 11.1; **IR** (ATR) ν_{\max} (cm⁻¹) 2928, 1347, 1235, 978, 841, 815, 746, 732; **HRMS** (ESI) Calcd. for C₂₅H₂₄OSi [M+H]⁺ 369,16747, found 369.1675.

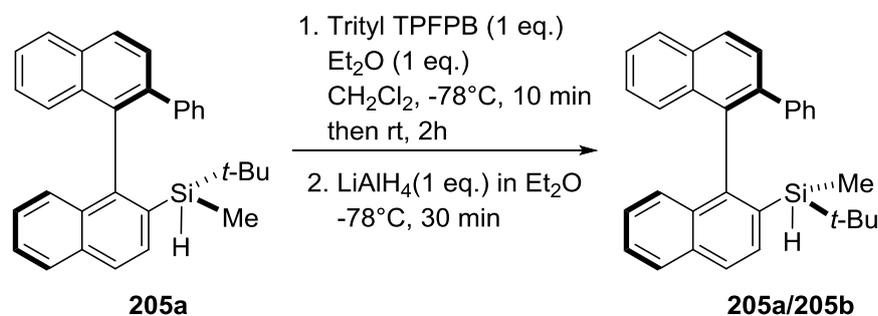
General procedure for the epimerization of silylium ion **183**⁺ with ether



In a dry Schlenk tube equipped with a magnetic stirrer was added *tert*-butyl[1-(2-methoxynaphthalen-1-yl)naphthalen-2-yl]methylsilane (1 eq.) and *t*-butyl methyl ether (0.1 eq.) in dry CH₂Cl₂. The solution was cooled to -78°C and a solution of Ph₃C⁺B⁻(C₆F₅)₄ (1 eq.) in CH₂Cl₂ was added. The resulting solution was stirred at -78°C for 10 min. and if necessary warmed to 20°C for 2h. The solution was cooled to -78°C and LiAlH₄ in suspension in Et₂O was added. The resulting solution was stirred for 30 min. at -78°C. A saturated aqueous solution of NaHCO₃ was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice

with CH_2Cl_2 . Combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent was concentrated under vacuum. The residue was then purified by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/ CH_2Cl_2 9:1) to afford silanes **183**.

General procedure for the epimerization of silane **205** with ether



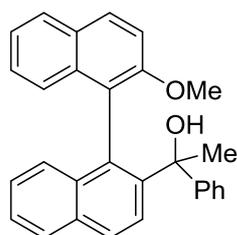
In a dry Schlenk tube equipped with a magnetic stirrer was added *tert*-butyl(methyl)[1-(2-phenylnaphthalen-1-yl)naphthalen-2-yl]silane (d.r. >98:2) (1 eq.) and the appropriate amount of freshly distilled diethyl ether in dry CH_2Cl_2 . The solution was cooled to -78°C and a solution of $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (1 eq.) in CH_2Cl_2 was added. The resulting solution was stirred at -78°C for 10 min and if necessary warmed to 20°C for 2h. The solution was cooled to -78°C and LiAlH_4 in suspension in Et_2O was added. The resulting solution was stirred for 30 min. at -78°C . A saturated aqueous solution of NaHCO_3 was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with CH_2Cl_2 . Combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent was concentrated under vacuum. The residue was then purified by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/ CH_2Cl_2 9:1) to afford silanes **205a/205b**.

Experimental part for chapter 4

General procedure for alcohol synthesis

In a dry flask equipped with a magnetic stirrer was added the aryl bromide (1 eq.) in dry THF (0.1 M). The solution was cooled to -78°C and *t*-BuLi (2 eq.) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 20 min at -78°C and the appropriate electrophile (acetophenone, Trifluoroacetophenone, benzaldehyde or pivaloyl chloride) (1.3 eq.) was added in one portion. The solution was stirred for 20 min. at -78°C , then allowed to warm to room temperature and stirred for 16h at room temperature. A saturated aqueous solution of NaHCO_3 was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with EtOAc. The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent was concentrated under vacuum. The desired compound was obtained after purification by flash chromatography on silica gel.

(2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)(phenyl)methanol (**222**)



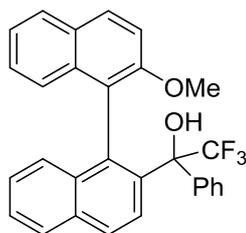
Chemical Formula: $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_2$
Molecular Weight: 404,509

Following the above general procedure for alcohol synthesis, alcohol **222** was prepared from 2-bromo-1-(2-methoxynaphthalen-1-yl)naphthalene (330 mg, 0.7759 mmol), THF (7.5 mL), *t*-BuLi (1.5 M in pentane, 1.05 mL, 1.591 mmol) and acetophenone (0.14 mL, 1.164 mmol). Purification over silica gel (Petroleum ether/EtOAc 95:5 to 9:1) afforded the desired product as a white solid (229 mg, 63 %, d.r. 1:1).

R_f = 0.25 (Petroleum ether/EtOAc 9:1); **mp** 138°C (EtOAc); $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8.11 – 8.00 (m, 1.2 H, H_{Ar}), 7.96 – 7.88 (m, 1.7 H, H_{Ar}), 7.87 – 7.80 (m, 1.2 H, H_{Ar}), 7.73 (d, J = 8.8 Hz, 0.4 H, H_{Ar}), 7.60 (d, J = 8.1 Hz, 0.6 H, H_{Ar}), 7.44 – 7.37 (m, 1.1 H, H_{Ar}), 7.34 – 7.27 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.24 – 7.07 (m, 4.6 H, H_{Ar}), 7.02 – 6.97 (m, 0.4 H, H_{Ar}), 6.95 – 6.90 (m, 0.4 H, H_{Ar}), 6.89 – 6.79 (m, 2.3 H, H_{Ar}), 6.62 – 6.47 (m, 1.7 H, H_{Ar}), 6.38 – 6.32 (m, 0.6 H, H_{Ar}), 4.27 (s, 0.5 H, OH), 3.78 (s, 1.7 H, OCH_3), 3.41 (s, 1.3 H, OCH_3), 2.67 (s, 0.4 H, OH), 1.90 (s, 1.7 H, CH_3), 1.75 (s, 1.3 H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 154.4 (Cq), 153.6 (Cq), 149.0 (Cq), 147.8 (Cq), 143.8 (Cq), 143.6 (Cq), 134.2 (Cq), 134.2 (Cq), 133.9 (Cq), 133.6 (Cq), 133.0 (Cq), 132.8 (Cq), 132.1 (Cq), 131.4 (Cq), 130.2 (CH_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 129.0 (Cq), 128.9 (Cq), 128.2 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}),

125.2 (CH_{Ar}), 124.8 (CH_{Ar}), 124.5 (CH_{Ar}), 123.8 (CH_{Ar}), 123.6 (CH_{Ar}), 122.9 (CH_{Ar}), 121.4 (CH_{Ar}), 113.0 (CH_{Ar}), 112.8 (CH_{Ar}), 78.1 (Cq), 77.0 (Cq), 56.7 (OCH₃), 55.7 (OCH₃), 32.7 (CH₃), 31.7 (CH₃); **IR** (ATR) ν_{\max} (cm⁻¹) 3558, 3467, 3057, 2839, 1507, 1249, 1075, 809, 736; **HRMS** (FD) Calcd. for C₂₉H₂₄O₂[M]⁺ 404.17763, found 404.1788.

2,2,2-trifluoro-1-(2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-1-phenylethan-1-ol (230)

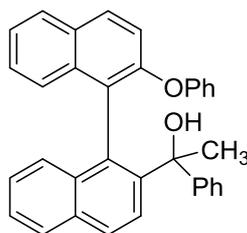


Chemical Formula: C₂₉H₂₁F₃O₂
Molecular Weight: 458,48021

Following the above general procedure for alcohol synthesis, alcohol **230** was prepared from 2-bromo-1-(2-methoxynaphthalen-1-yl)naphthalene (200 mg, 0.5506 mmol), THF (5.5 mL), t-BuLi (1.5 M in pentane, 0.75 mL, 1.129 mmol) and trifluoroacetophenone (0.10 mL, 0.7158 mmol) (d.r. crude material 1.4:1). Purification over silica gel (Petroleum ether/EtOAc 9:1) afforded the desired product as a white solid (245 mg, 97 %, d.r. 1.1:1).

R_f = 0.45 (Petroleum ether/EtOAc 9:1); **mp** 147°C (Petroleum ether/EtOAc); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.32-7.88 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.68-7.09 (m, 7 H, H_{Ar}), 7.06-6.90 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.85-6.61 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.21(d, *J* = 8.5 Hz, 0.5 H, OH), 5.46 (s, 0.5 H, OH), 3.89 (s, 1.5 H, OCH₃), 3.29 (s, 1.5 H, OCH₃); **¹³C NMR** (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 154.5 (Cq), 153.4 (Cq), 139.5, 137.6, 137.5, 135.6 (Cq), 134.3, 134.0 (Cq), 133.9 (Cq), 133.7 (Cq), 133.2 (CH_{Ar}), 133.1 (CH_{Ar}), 133.0 (CH_{Ar}), 130.7 (CH_{Ar}), 130.5 (CH_{Ar}), 128.8 (Cq), 128.6 (Cq), 128.3 (Cq), 128.3 (Cq), 127.9 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.8 (CH_{Ar}), 126.8 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 124.9 (CH_{Ar}), 124.6 (q, *J* = 4.2 Hz, Cq), 123.9 (CH_{Ar}), 123.5 (CH_{Ar}), 122.0 (Cq), 119.0 (Cq), 112.7 (CH_{Ar}), 112.3 (CH_{Ar}), 82.0 (q, *J* = 27.3 Hz, CF₃), 80.4 (q, *J* = 27.2 Hz, CF₃), 56.7 (OCH₃), 55.2 (OCH₃); **IR** (ATR) ν_{\max} (cm⁻¹) 3491, 2921, 1509, 1251, 1162, 1059, 815, 747, 722; **HRMS** (FD) Calcd. for C₂₉H₂₁F₃O₂ [M]⁺ 458,14936, found 458.15087.

1-(2'-phenoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-1-phenylethan-1-ol (223)

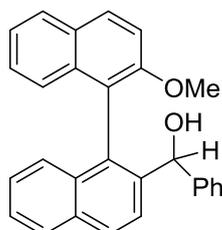
Chemical Formula: $C_{34}H_{26}O_2$

Molecular Weight: 466,5800

Following the above general procedure for alcohol synthesis, alcohol **223** was prepared from 2-bromo-1-(2-phenoxy-naphthalen-1-yl)naphthalene (250 mg, 0.6882 mmol), THF (7 mL), t-BuLi (1.5 M in pentane, 0.94 mL, 1.411 mmol) and acetophenone (0.1 mL, 0.8556 mmol). Purification over silica gel (Petroleum ether/EtOAc 9:1) afforded the desired product as a white solid (229 mg, 63 %, d.r. 1.5:1).

R_f = 0.73 (Petroleum ether/EtOAc 8:2); **mp** 140°C (EtOAc); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 8.08 – 7.98 (m, 1H D1 + 1H D2, H_{Ar}), 7.94 – 7.79 (m, 3H D1 + 3H D2, H_{Ar}), 7.70 (dd, J = 8.3, 1.3 Hz, 1H D2, H_{Ar}), 7.61 (d, J = 8.9 Hz, 1H D1, H_{Ar}), 7.47 – 7.37 (m, 3H D1 + 3H D2, H_{Ar}), 7.11 – 7.32 (m, 8H D1 + 8H D2, H_{Ar}), 7.09 – 6.95 (m, 3H D1 + 3H D2, H_{Ar}), 6.92 – 6.87 (m, 1H D1 + 1H D2, H_{Ar}), 6.80 – 6.72 (m, 1H D1 + 1H D2, H_{Ar}), 6.72 – 6.63 (m, 1H D1 + 1H D2, H_{Ar}), 4.15 (s, 1H D2, OH), 2.58 (s, 1H D1, OH), 2.04 (s, 3H D2, CH_3), 1.91 (s, 3H D1, CH_3); ^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 156.7 (Cq), 156.3 (Cq), 152.5 (Cq), 151.9 (Cq), 148.6 (Cq), 147.9 (Cq), 144.2 (Cq), 143.9 (Cq), 134.4 (Cq), 133.9 (Cq), 133.9 (Cq), 133.7 (Cq), 132.9 (Cq), 132.6 (Cq), 131.2 (Cq), 130.1 (Cq), 130.0 (Cq), 129.9 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.8 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 125.2 (CH_{Ar}), 124.8 (CH_{Ar}), 124.8 (CH_{Ar}), 124.5 (CH_{Ar}), 123.7 (CH_{Ar}), 123.4 (CH_{Ar}), 119.6 (CH_{Ar}), 119.4 (CH_{Ar}), 118.4 (CH_{Ar}), 118.2 (CH_{Ar}), 78.6 (Cq), 77.4 (Cq), 32.7 (CH_3), 31.0 (CH_3); **IR** (ATR) ν_{max} (cm^{-1}) 3573, 3061, 1587, 1489, 1230, 822, 746, 699; **HRMS** (ESI) Calcd. for $C_{34}H_{26}O_2$ $[M+Na]^+$ 489.1825, found 489.1827.

(2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)(phenyl)methanol (**233**)

Chemical Formula: $C_{28}H_{22}O_2$

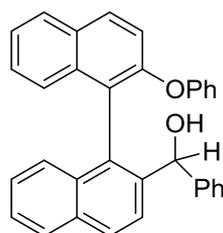
Molecular Weight: 390,482

Following the above general procedure for alcohol synthesis, alcohol **233** was prepared from 2-bromo-1-(2-methoxynaphthalen-1-yl)naphthalene (500 mg, 1.376 mmol), THF (14 mL), t-BuLi

(1.5 M in pentane, 1.8 mL, 2.822 mmol) and benzaldehyde (0.18 mL, 1.789 mmol). Purification over silica gel (Petroleum ether/EtOAc 9:1) afforded the desired product as a white solid (506 mg, 94 %, d.r. 1.2:1).

R_f = 0.25 (Petroleum ether/EtOAc 9:1); **mp** 178°C (EtOAc); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.99 (t, *J* = 9.0 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.93 – 7.88 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.75 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.45 (ddd, *J* = 8.1, 6.4, 1.6 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.39 – 7.32 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.30 – 7.15 (m, 8 H, H_{Ar}), 7.12 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H, H_{Ar}), 5.54 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H, OH), 3.53 (s, 3 H, OCH₃), 2.02 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H, CH); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 155.0 (Cq), 143.6 (CH_{Ar}), 140.3 (CH_{Ar}), 134.1 (CH_{Ar}), 133.3 (CH_{Ar}), 133.0 (Cq), 132.6 (Cq), 130.1 (CH_{Ar}), 129.1 (Cq), 128.6 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.1 (CH_{Ar}), 124.7 (CH_{Ar}), 123.9 (CH_{Ar}), 120.1 (CH_{Ar}), 113.0 (CH_{Ar}), 73.4 (Cq), 55.8 (OCH₃); **IR** (ATR) *v*_{max} (cm⁻¹) 3442, 3054, 2922, 1265, 727; **HRMS** (ESI) Calcd. for C₂₈H₂₂O₂ [M+Na]⁺ 413.1512, found 413.1514.

(2'-phenoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)(phenyl)methanol (**234**)

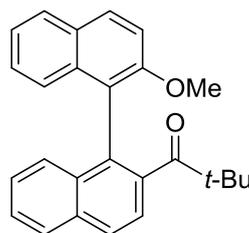


Chemical Formula: C₃₃H₂₄O₂
Molecular Weight: 452,553

Following the above general procedure for alcohol synthesis, alcohol **234** was prepared from 2-bromo-1-(2-phenoxy-naphthalen-1-yl)naphthalene (500 mg, 1.176 mmol), THF (24 mL), t-BuLi (1.5 M in pentane, 1.6 mL, 2.41 mmol) and benzaldehyde (0.15 mL, 1.528 mmol). Purification over silica gel (Petroleum ether/EtOAc 9:1) afforded the desired product as a white solid (310 mg, 58 %, d.r. >95:5).

R_f = 0.2 (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1); **mp** 75°C (EtOAc); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.96 – 7.85 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.63 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.43 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.38 – 7.27 (m, 5 H, H_{Ar}), 7.25 – 7.13 (m, 7 H, H_{Ar}), 7.02 – 6.95 (m, 1 H, H_{Ar}), 6.79 – 6.73 (m, 2 H, H_{Ar}), 5.74 (d, *J* = 3.8 Hz, 1 H, OH), 2.04 (d, *J* = 3.8 Hz, 1 H, CH); **¹³C NMR** (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 156.4 (Cq), 153.1 (Cq), 143.4, 140.6, 134.5, 133.3, 132.9 (Cq), 132.0 (Cq), 130.2 (CH_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.8 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 125.2 (CH_{Ar}), 125.0 (CH_{Ar}), 123.6 (CH_{Ar}), 123.1 (Cq), 119.7 (CH_{Ar}), 118.1 (CH_{Ar}), 73.3 (Cq); **IR** (ATR) *v*_{max} (cm⁻¹) 3566, 3440, 3058, 1587, 1489, 1235, 974, 814, 735, 696; **HRMS** (ESI) Calcd. for C₃₃H₂₄O₂ [M+Na]⁺ 475.16685, found 475.1666.

1-(2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-2,2-dimethylpropan-1-one (**246**)

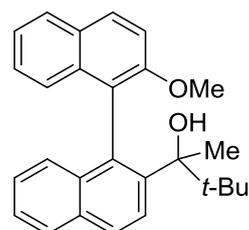
Chemical Formula: $C_{26}H_{24}O_2$

Molecular Weight: 368,476

Following the above general procedure for alcohol synthesis, ketone **246** was prepared from 2-bromo-1-(2-methoxynaphthalen-1-yl)naphthalene (200 mg, 0.5506 mmol), THF (5 mL), t-BuLi (1.5 M in pentane, 0.75 mL, 1.129 mmol) and pivaloyl chloride (88 μ L, 0.7158 mmol). Purification over silica gel (Pentane/EtOAc 9:1) afforded the desired product as a white solid (177 mg, 87 %).

R_f = 0.55 (Petroleum ether/EtOAc 9:1); **mp** 146°C (Pentane/EtOAc); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.99-7.92 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.85-7.81 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.53-7.46 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.41-7.36 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.34-7.21 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.14-7.08 (m, 1 H, H_{Ar}), 3.80 (s, 3 H, OCH_3), 0.99 (s, 9 H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 213.9 (CO), 154.9 (Cq), 140.2 (Cq), 134.5 (CH_{Ar}), 133.4 (CH_{Ar}), 133.2 (CH_{Ar}), 131.0 (CH_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 123.7 (Cq), 122.8 (CH_{Ar}), 120.3 (CH_{Ar}), 112.9 (CH_{Ar}), 56.2 (OCH_3), 44.3 (Cq), 28.1 (CH_3); **IR** (ATR) ν_{max} (cm^{-1}) 2964, 1685, 1509, 1475, 1250, 1086, 807; **HRMS** (FD) Calcd. for $C_{26}H_{24}O_2$ $[M]^+$ 368,17763, found 368.17822 .

2-(2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ol (**248**)

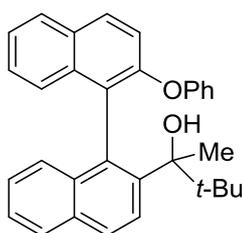
Chemical Formula: $C_{27}H_{28}O_2$

Molecular Weight: 384,519

In a dry 5 mL flask was added 1-(2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-2,2-dimethylpropan-1-one **248** (30 mg, 0.08142 mmol) in dry THF at -78°C. Methyl lithium (1 M solution in Et_2O , 0.32 mL, 0.3257 mmol) was added dropwise and the solution was stirred for 1h at -78°C. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. H_2O was slowly added at 0°C, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with EtOAc. The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent was concentrated under vacuum. Purification on silica gel (Pentane/EtOAc 9:1) afforded the desired product (28 mg, 89%, d.r. 1.8:1).

R_f = 0.45 (Petroleum ether/EtOAc 9:1); **mp** 114°C (Pentane/EtOAc); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8.02-7.96 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.90-7.82 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.70 (d, J = 9.0 Hz, 0.4 H, H_{Ar}), 7.64 (d, J = 9.0 Hz, 0.6 H, H_{Ar}), 7.45-7.36 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.33-7.27 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.25-7.10 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.10-7.04 (m, 1 H, H_{Ar}), 6.95 (dd, J = 8.6, 1.0 Hz, 0.6 H, H_{Ar}), 6.84 (dd, J = 8.6, 1.0 Hz, 0.4 H, H_{Ar}), 3.80 (s, 1 H, OCH_3), 3.74 (s, 2 H, OCH_3), 2.07 (s, 0.4 H, OH), 1.83 (s, 0.6 H, OH), 1.63 (s, 1.1 H, CH_3), 1.89 (s, 1.9 H, CH_3), 1.01 (s, 5.7 H, CH_3), 0.90 (s, 3.3 H, CH_3); **HRMS** (FD) Calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$ 384,20893, found 384.20884.

3,3-dimethyl-2-(2'-phenoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)butan-2-ol (**249**)



Chemical Formula: $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_2$
Molecular Weight: 446,590

In a dry 10 mL flask equipped with a magnetic stirrer was added 2,2-dimethyl-1-(2'-phenoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)propan-1-one **249** (152 mg, 0.353 mmol) in dry THF (3.5 mL) at -78°C . Methyl lithium (1M in Et_2O , 1.4 mL, 1.412 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 1h at -78°C and overnight at room temperature. H_2O was slowly added at 0°C , the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with EtOAc. The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent concentrated under vacuum. The desired product was obtained as a white solid and used without further purification (154 mg, 98%, d.r. 1.5:1)

mp 98°C (EtOAc); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.93-7.76 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.66 (d, J = 3.8 Hz, 0.6 H, H_{Ar}), 7.62 (d, J = 3.9 Hz, 0.4 H, H_{Ar}), 7.43-7.28 (m, 2.5 H, H_{Ar}), 7.25-7.08 (m, 6 H, H_{Ar}), 7.07-6.83 (m, 3.5 H, H_{Ar}), 2.23 (s, 0.6 H, OH), 1.71 (s, 0.4 H, OH), 1.69 (s, 1.7 H, CH_3), 1.63 (s, 1.2 H, CH_3), 1.08 (s, 3.4 H, CH_3), 0.92 (s, 5.4 H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 156.9 (Cq), 155.8 (Cq), 152.3 (Cq), 151.9 (Cq), 144.2 (CH_{Ar}), 143.7 (CH_{Ar}), 135.5 (CH_{Ar}), 134.0 (Cq), 133.9 (Cq), 133.7 (CH_{Ar}), 132.4 (CH_{Ar}), 132.2 (CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 130.3 (CH_{Ar}), 129.8 (Cq), 129.6 (Cq), 129.5 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.8 (CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 124.6 (CH_{Ar}), 124.6 (CH_{Ar}), 123.9 (CH_{Ar}), 123.1 (CH_{Ar}), 120.5 (CH_{Ar}), 119.3 (CH_{Ar}), 118.7 (CH_{Ar}), 116.8 (CH_{Ar}), 82.3 (Cq), 82.2 (Cq), 40.7 (CH_3), 40.7 (CH_3), 27.3 (CH_3), 27.0 (CH_3), 26.9 (Cq), 26.8 (Cq); **IR** (ATR) ν_{max} (cm^{-1}) 3589, 2955, 1587, 1488, 1231, 734; **HRMS** (ESI) Calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 469,21435, found 469,2143.

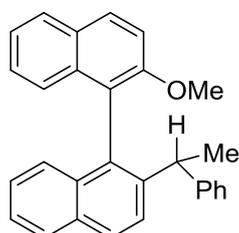
General procedure for carbocation reactions

Method 1 : Addition of nucleophile after cation formation

In a dry Schlenk tube equipped with a magnetic stirrer was added the alcohol (1 eq.) in CH₂Cl₂ (0.1 M). The reaction mixture was cooled to -78°C and HBF₄.OEt₂ (1.1 eq.) was added. The resulting mixture was stirred at -78°C for 5 min and the nucleophile (1 to 5 eq.) was added neat in one portion. The reaction mixture was stirred for 30 min at -78°C. A saturated aqueous solution of NaHCO₃ was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic layers were dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was concentrated under vacuum. Purification by flash chromatography over silica gel afforded the desired product.

Method 2 : Internal quench of carbocation with the nucleophile

In a dry Schlenk tube equipped with a magnetic stirrer was added the alcohol (1 eq.) and the nucleophile in CH₂Cl₂ (0.1 M). The reaction mixture was cooled to -78°C and HBF₄.OEt₂ (1.1 eq.) was added. The resulting mixture was stirred for 30 min at -78°C. A saturated aqueous solution of NaHCO₃ was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic layers were dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was concentrated under vacuum. Purification by flash chromatography over silica gel afforded the desired product.

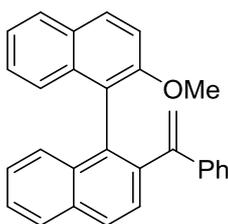
2-methoxy-2'-(1-phenylethyl)-1,1'-binaphthalene (227)

Chemical Formula: C₂₉H₂₄O
Molecular Weight: 388,510

Following the general procedure for carbocation reactions, product **227** was prepared from 1-(2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-1-phenylethanol (**222**, 20 mg, 0.05122 mmol), HBF₄.OEt₂ (7.6 μL, 0.05634 mmol), triethylsilane (25 μL, 0.1537 mmol) and CH₂Cl₂ (0.5 mL). Purification by flash chromatography over silica gel (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1) afforded the desired product (d.r. 1.2:1) in inseparable mixture with 20 % of **228** (17 mg, 89%).

R_f = 0.25 (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1); ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.05 (d, *J* = 4.4 Hz, 1 H D2, H_{Ar}), 8.01 (d, *J* = 4.4 Hz, 1 H D1, H_{Ar}), 7.96-7.73 (m, 3 H D1 + 3 H D2, H_{Ar}), 7.57-7.31 (m, 4 H D1 + 4 H D2, H_{Ar}), 7.26-6.95 (m, 8 H D1 + 8 H D2, H_{Ar}), 4.05 – 3.84 (m, 1 H D1 + 1H D2, CH), 3.84 (s, 3 H D2, OCH₃), 3.60 (s, 3 H D1, OCH₃), 1.59 (d, *J* = 7.2 Hz, 3 H D2, CH₃), 1.41 (d, *J* = 7.2 Hz, 3 H D1, CH₃).

2-methoxy-2'-(1-phenylvinyl)-1,1'-binaphthalene (228)

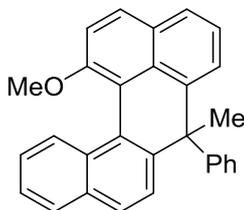


Chemical Formula: C₂₉H₂₂O
Molecular Weight: 386,494

Alkene **228** was obtained as a by-product in carbocation reactions but could be isolated pure by another method. In a 5 mL flask equipped with a magnetic stirrer was added 1-(2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-1-phenylethanol (**222**, 15 mg, 0.03708 mmol), tosyl chloride (10.6 mg, 0.05562 mmol) and pyridine (9 μ L, 0.1112 mmol) in dry CH₂Cl₂ (0.5 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 48h. H₂O was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic layers were dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was concentrated under vacuum. Purification by flash chromatography over silica gel (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1) afforded the desired product as a white foam (14 mg, 98%)

R_f = 0.25 (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1); **mp** 124°C (CH₂Cl₂); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.99-7.91 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.80 (d, J = 9.0 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.76 (d, J = 8.1 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.57 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.49-7.41 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.29-7.21 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.19-7.13 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.10 (d, J = 9.1 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.06-6.99 (m, 4 H, H_{Ar}), 6.92 – 6.97 (m, 2 H, H_{Ar}), 5.20 (d, J = 1.5 Hz, 1 H, CH₂_{vinyl}), 5.01 (d, J = 1.4 Hz, 1 H, CH₂_{vinyl}), 3.48 (s, 3 H, OCH₃); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 154.3 (Cq), 149.6, 141.6, 140.3, 134.3, 133.4, 133.1, 132.9, 129.4, 128.6, 128.6, 128.1, 127.8, 127.6, 127.5, 127.1, 126.9, 126.7, 126.3, 126.2, 125.9, 125.8, 123.2, 121.4, 115.8, 112.5, 55.6 (OCH₃); **IR** (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) 3052, 2932, 2837, 1593, 1267, 1082, 694; **HRMS** (FD) Calcd. for C₂₉H₂₂O [M]⁺: 386.16706, found 386.16679.

1-methoxy-7-methyl-7-phenyl-7H-benzo[no]tetraphene (**229**)



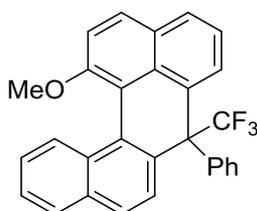
Chemical Formula: C₂₉H₂₂O
Molecular Weight: 386,494

In a dry Schlenk tube equipped with a magnetic stirred was added 1-(2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-1-phenylethanol (**222**, 15 mg, 0.03674 mmol) in CH₂Cl₂ (0.5 mL). The solution was cooled to 0°C and HBF₄.OEt₂ (10 μ L, 0.07349 mmol) was added. The resulting solution was stirred for 30 min at 0°C. The reaction was subsequently quenched with a saturated

aqueous solution of NaHCO_3 . The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with CH_2Cl_2 . The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent was concentrated under vacuum. Purification by flash chromatography over silica gel (petroleum ether/ CH_2Cl_2 9:1) afforded the desired product as a colorless solid (14.2 mg, 100%).

R_f = 0.25 (Petroleum ether/ CH_2Cl_2 9:1); **mp** 138°C (EtOAc); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.92-7.82 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.79-7.72 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.70-7.64, 7.58 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.51-7.29 (m, 8 H, H_{Ar}), 7.28-7.18 (m, 1 H, H_{Ar}), 6.95 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 6.74 (dd, J = 7.2, 1.2 Hz, 1 H, H_{Ar}), 3.76 (s, 3 H, OCH_3), 1.81 (s, 3 H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 154.1 (Cq), 149.3, 144.9, 143.9, 132.6, 130.5, 129.2, 128.8, 128.3, 128.0, 127.7, 127.5, 127.2, 126.6, 126.5, 125.8, 125.2, 125.1, 124.4, 116.1, 115.0, 56.2 (OCH_3), 50.7 (Cq), 32.1 (CH_3); **IR** (ATR) ν_{max} (cm^{-1}) 3052, 2968, 1501, 1256, 1044, 740; **HRMS** (FD) Calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}$ $[\text{M}]^+$ 386.16707, found 386.16628.

1-methoxy-7-phenyl-7-(trifluoromethyl)-7H-benzo[no]tetraphene (232)

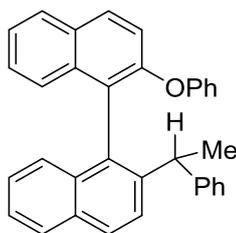


Chemical Formula: $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}$
Molecular Weight: 440,465

In a dry Schlenk tube equipped with a magnetic stirred was added 2,2,2-trifluoro-1-(2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-1-phenylethan-1-ol (**230**, 28 mg, 0.06142 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL). The solution was cooled to 0°C and TfOH (6 μL , 0.06757 mmol) was added. The resulting solution was stirred for 2h at 0°C. The reaction was quenched with a saturated aqueous solution of NaHCO_3 . The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with CH_2Cl_2 . The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent was concentrated under vacuum. Purification by flash chromatography over silica gel (petroleum ether/EtOAc 95:5) afforded the desired product as a white solid (25 mg, 92%).

R_f = 0.55 (Petroleum ether/EtOAc 9:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8.10-7.99 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.96-7.87 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.85-7.76 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.64 (d, J = 8.6 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.58-7.44 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.43-7.28 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.20-7.07 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.99 (d, J = 7.4 Hz, 1 H, H_{Ar}), 6.75-6.95 (m, 1 H, H_{Ar}), 3.68 (s, 3 H, OCH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 155.0 (Cq), 143.9, 135.0, 133.5, 133.3, 132.7, 132.0, 130.9, 130.6, 129.6, 128.9, 128.8, 128.7, 128.5, 127.7, 127.7, 127.3, 127.2, 126.2, 124.8, 123.9, 117.3, 115.6, 60.0 (q, J = 24.5 Hz, CF_3), 56.8 (Cq).

2-phenoxy-2'-(1-phenylethyl)-1,1'-binaphthalene (224)

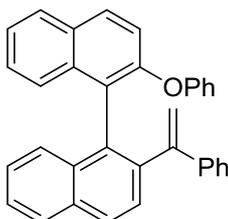
Chemical Formula: C₃₄H₂₆O

Molecular Weight: 450,581

Following the general procedure for carbocation reactions, product **224** was prepared from 1-(2'-phenoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-1-phenylethanol (**223**, 20 mg, 0.04287 mmol), HBF₄.OEt₂ (6.4 μL, 0.04715 mmol), triethylsilane (21 μL, 0.1286 mmol) and CH₂Cl₂ (0.5 mL). Purification by flash chromatography over silica gel (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1) afforded the desired product as a colorless foam (17 mg, 88%, d.r. 1.1:1).

R_f = 0.35 (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.97 – 7.78 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.52 – 7.46 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.44 – 7.30 (m, 5 H, H_{Ar}), 7.28 – 7.14 (m, 6 H, H_{Ar}), 7.11 – 7.03 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.03 – 6.90 (m, 3 H, H_{Ar}), 6.84 – 6.79 (m, 1 H, H_{Ar}), 4.20 – 4.08 (m, 1 H, CH), 1.68 (d, *J* = 7.1 Hz, 1.7 H, CH₃), 1.45 (d, *J* = 7.1 Hz, 1.3 H, CH₃); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 157.1 (Cq), 156.7 (Cq), 152.8 (Cq), 152.7 (Cq), 145.9, 145.7, 144.1, 143.9, 134.7, 134.6, 133.2, 133.2, 132.3, 132.3, 131.2, 130.7, 130.4, 130.3, 129.6, 129.6, 128.5, 128.3, 128.0, 128.0, 127.8, 126.8, 126.6, 126.5, 126.4, 126.1, 126.0, 125.8, 125.6, 125.3, 125.2, 124.9, 124.8, 124.3, 123.4, 123.2, 119.7, 119.3, 118.9, 118.4, 41.8 (CH), 41.3 (CH), 21.5 (CH₃), 21.3 (CH₃); IR (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) 3053, 2965, 1592, 1506, 1461, 1266, 1081, 812, 741, 706.

2-phenoxy-2'-(1-phenylvinyl)-1,1'-binaphthalene (**225**)

Chemical Formula: C₃₄H₂₄O

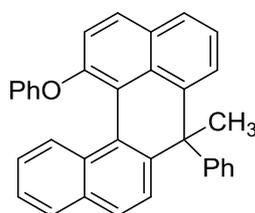
Molecular Weight: 448,565

In a dry Schlenk tube equipped with a magnetic stirred was added 1-(2'-phenoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-1-phenylethanol (**223**, 54 mg, 0.1176 mmol) in CH₂Cl₂ (2.5 mL). The solution was cooled to -78°C and HBF₄.OEt₂ (20 μL, 0.147 mmol) was added. The resulting pink solution was stirred for 5 min at -78°C before LiAlH₄ (4.5 mg, 0.1176 mmol) in suspension in Et₂O (1 mL) was added. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and was subsequently quenched with a saturated aqueous solution of NaHCO₃. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic layers were dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under vacuum. Purification by flash

chromatography over silica gel (petroleum ether/CH₂Cl₂9:1) afforded the desired product as a white foam (46 mg, 88%).

R_f = 0.35 (Petroleum ether/CH₂Cl₂9:1); **¹H NMR** (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.98-7.90 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.85-7.73 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.58-7.52 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.50-7.41 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.38-7.27 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.26-7.03 (m, 10 H, H_{Ar}), 7.01-6.91 (m, 1 H, H_{Ar}), 6.82-6.75 (m, 1 H, H_{Ar}), 5.38 (d, *J* = 1.3 Hz, 1 H, CH₂^{Vinyl}), 5.10 (d, *J* = 1.3 Hz, 1 H (CH₂^{Vinyl}); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 156.9 (Cq), 152.4 (Cq), 149.1, 141.4, 140.5, 134.9, 133.4, 133.0, 132.0, 130.1, 129.8, 129.4, 129.3, 128.9, 128.5, 128.1, 127.9, 127.6, 127.5, 127.1, 126.9, 126.5, 126.4, 126.2, 125.8, 124.8, 124.3, 123.1, 119.6, 118.3, 116.9, 116.0; **IR** (ATR) *v*_{max} (cm⁻¹) 3051, 1587, 1488, 1231, 785, 693; **HRMS** (FD) Calcd. for C₃₄H₂₄O [M]⁺ 448,18272, found 448.1817.

7-methyl-1-phenoxy-7-phenyl-7H-benzo[no]tetraphene (226)



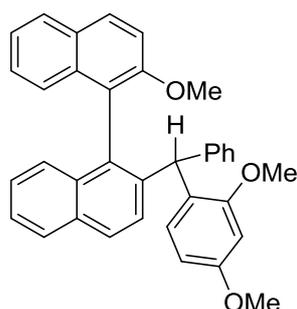
Chemical Formula: C₃₄H₂₄O

Molecular Weight: 448,565

In a dry Schlenk tube equipped with a magnetic stirred was added 1-(2'-phenoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-1-phenylethanol (**223**, 23 mg, 0.05 mmol) in CH₂Cl₂ (0.5 mL). The solution was cooled to -78°C and HBF₄·OEt₂ (13.6 μL, 0.1 mmol) was added. The resulting solution was stirred for 5 min at -78°C. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and was subsequently quenched with a saturated aqueous solution of NaHCO₃. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic layers were dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was concentrated under vacuum. Purification by flash chromatography over silica gel (petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1) afforded the desired product as a colorless solid (22 mg, 98%).

R_f = 0.35 (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1); **¹H NMR** (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.18 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.74 (dd, *J* = 0.9, 8.1 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.70 (dd, *J* = 0.9, 6.9 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.75-7.40 (m, 5 H, H_{Ar}), 7.39-7.28 (m, 5 H, H_{Ar}), 6.96-6.89 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.87-6.79 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.78-6.72 (m, 1 H, H_{Ar}), 6.44-6.38 (m, 2 H, H_{Ar}), 1.79 (s, 3 H, CH₃); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 157.3 (Cq), 150.1 (Cq), 149.1, 144.7, 144.5, 132.6, 130.6, 130.4, 129.4, 129.2, 128.9, 128.6, 128.0, 128.0, 127.4, 126.6, 126.3, 126.2, 125.9, 125.5, 125.3, 124.8, 122.5, 122.1, 118.9, 116.9, 50.6 (Cq), 32.8 (CH₃); **IR** (ATR) *v*_{max} (cm⁻¹) 2924, 1587, 1459, 1206, 774, 715; **HRMS** (FD) Calcd. for C₃₄H₂₄O [M]⁺ 448.18175, found 448.18271.

2-((2,4-dimethoxyphenyl)(phenyl)methyl)-2'-methoxy-1,1'-binaphthalene (235)



Chemical Formula: $C_{36}H_{30}O_3$
Molecular Weight: 510,633

Following the above general procedure for carbocation synthesis, product **235** was prepared from [1-(2-methoxynaphthalen-1-yl)naphthalen-2-yl](phenyl)methanol (**233**, 20 mg, 0.05122 mmol, d.r. 4 : 1), CH_2Cl_2 (0.5 mL), $HBF_4 \cdot OEt_2$ (7.6 μ L, 0.05634 mmol) and 1,3-dimethoxybenzene (20 μ L, 0.1537 mmol). Purification by flash chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 9:1) afforded separately the two diastereoisomers of the desired product (24.6 mg, 94%, d.r. 65:35).

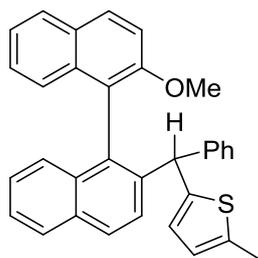
Analysis for major diastereoisomer :

R_f = 0.3 (Petroleum ether/EtOAc 9:1); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.93 (d, J = 9.0 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.90 – 7.82 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.43 – 7.28 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.24 – 7.04 (m, 7 H, H_{Ar}), 6.97 – 6.85 (m, 3 H, H_{Ar}), 6.38 (dd, J = 8.4, 2.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 6.27 (d, J = 2.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 5.48 (s, 1 H, CH), 3.77 (s, 3 H, OCH_3), 3.22 (s, 3 H, OCH_3), 3.09 (s, 3 H, OCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 159.1 (Cq), 158.1 (Cq), 155.1 (Cq), 144.6, 141.7, 134.1, 133.7, 133.6, 132.3, 131.6, 129.4, 129.1, 128.4, 128.0, 128.0, 127.3, 126.7, 126.6, 126.0, 125.8, 125.4, 125.1, 124.1, 123.5, 120.9, 112.7, 103.7 (CH_{Ar}), 98.4 (CH), 55.5 (OCH_3), 55.3 (OCH_3), 55.3 (OCH_3), 46.2 (OCH_3); IR (ATR) ν_{max} (cm^{-1}) = 1587, 1503, 1265, 907, 732; HRMS (ESI) Calcd. for $C_{36}H_{30}O_3$ $[M+Na]^+$ = 533.20871, found = 533.2089.

Analysis for minor diastereoisomer :

R_f = 0.3 (Petroleum ether/EtOAc 9:1); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 7.93 (d, J = 9.0 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.91 – 7.88 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.80 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.41 - 7.28 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.24 – 7.08 (m, 6 H, H_{Ar}), 6.97 – 6.91 (m, 3 H, H_{Ar}), 6.80 – 6.75 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.29 (dd, J = 8.5, 2.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 6.02 (d, J = 2.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 5.56 (s, 1 H, CH), 3.71 (s, 3 H, OCH_3), 3.40 (s, 3 H, OCH_3), 3.10 (s, 3 H, OCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 159.2 (Cq), 157.8 (Cq), 154.2 (Cq), 144.0, 141.7, 134.0, 133.6, 133.6, 132.4, 131.3, 129.6, 129.3, 128.9, 128.0, 127.9, 127.6, 127.4, 127.3, 126.5, 126.2, 125.9, 125.6, 125.5, 125.2, 124.3, 123.2, 121.2, 112.8, 103.8 (CH_{Ar}), 98.0 (CH), 55.6 (OCH_3), 55.4 (OCH_3), 54.7 (OCH_3), 46.4 (OCH_3).

2-((2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)(phenyl)methyl)-5-methylthiophene (236)

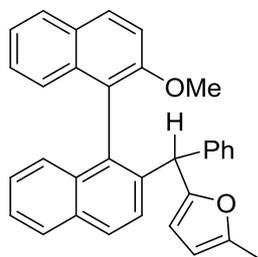


Chemical Formula: $C_{33}H_{26}OS$
Molecular Weight: 470,630

Following the above general procedure for carbocation synthesis, product **236** was prepared from [1-(2-methoxynaphthalen-1-yl)naphthalen-2-yl](phenyl)methanol (**233**, 19 mg, 0.04899 mmol, d.r. >95:5), CH_2Cl_2 (0.5 mL), $HBF_4 \cdot OEt_2$ (8 μL , 0.05879 mmol) and 2-methylthiophene (19 μL , 0.196 mmol). Purification by flash chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 9:1) afforded the desired product (21 mg, 91%, d.r. 78:22).

R_f = 0.6 (Petroleum ether/EtOAc 9:1); **mp** 148°C (Pentane/EtOAc); 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 8.03 – 7.96 (m, 1.2 H, H_{Ar}), 7.95 – 7.84 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.63 (d, J = 8.6 Hz, 0.3 H, H_{Ar}), 7.58 (d, J = 8.6 Hz, 0.8 H, H_{Ar}), 7.46 – 7.32 (m, 2.2 H, H_{Ar}), 7.31 – 7.14 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.10 – 7.00 (m, 3.9 H, H_{Ar}), 6.9 – 6.82 (m, 2.4 H, H_{Ar}), 6.54 (dd, J = 3.4, 1.3 Hz, 0.8 H, H_{Ar}), 6.40 (dd, J = 3.4, 1.3 Hz, 0.2 H, H_{Ar}), 6.35 (dd, J = 3.4, 1.1 Hz, 0.8 H, H_{Ar}), 6.11 (dd, J = 3.4, 1.0 Hz, 0.2 H, H_{Ar}), 5.31 (s, 0.8 H, CH), 5.27 (s, 0.2 H, CH), 3.54 (s, 2.3 H, OCH_3), 3.26 (s, 0.7 H, OCH_3), 2.41 (s, 2.3 H, CH_3), 2.34 (s, 0.7 H, CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 155.0 (Cq), 154.9 (Cq), 145.8, 145.5, 143.6, 143.5, 140.7, 140.5, 138.8, 138.5, 134.1, 134.0, 133.3, 133.2, 133.0, 132.6, 132.6, 129.8, 129.8, 129.0, 128.9, 128.8, 128.1, 128.0, 128.0, 127.9, 127.3, 127.0, 126.7, 126.6, 126.4, 126.2, 126.2, 125.6, 125.4, 125.2, 124.3, 124.3, 123.7, 123.6, 120.6, 120.5, 113.1 (CH_{Ar}), 112.9 (CH_{Ar}), 55.8 (CH), 55.5 (CH), 49.4 (OCH_3), 49.3 (OCH_3), 15.5 (CH_3), 15.4 (CH_3); **IR** (ATR) ν_{max} (cm^{-1}) 3053, 1592, 1507, 1264, 1082, 807, 733, 699; **HRMS** (FD) Calcd. for $C_{33}H_{26}OS$ $[M]^+$ 470,17044, found 470.17162.

2-((2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)(phenyl)methyl)-5-methylfuran (**237**)



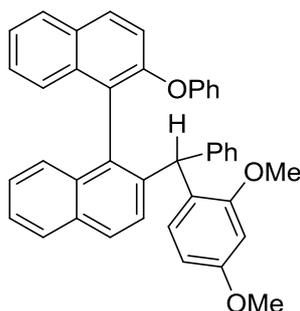
Chemical Formula: $C_{33}H_{26}O_2$
Molecular Weight: 454,569

Following the above general procedure for carbocation synthesis, product **237** was prepared from [1-(2-methoxynaphthalen-1-yl)naphthalen-2-yl](phenyl)methanol (**233**, 14 mg, 0.03674 mmol, d.r. 64:36), CH_2Cl_2 (0.5 mL), $HBF_4 \cdot OEt_2$ (6 μL , 0.04409 mmol) and 2-methylfuran (17 μL ,

0.1837 mmol). Purification by flash chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 9:1) afforded the desired product (16.7 mg, 100%, d.r. 64:36).

R_f = 0.6 (Petroleum ether/EtOAc 9:1); **mp** 106°C (Pentane/EtOAc); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8.02 – 7.96 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.93 – 7.83 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.57 – 7.51 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.44 – 7.37 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.34 – 7.25 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.24 – 7.13 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.10 – 6.97 (m, 4 H, H_{Ar}), 6.87 (dd, J = 8.5, 1.1 Hz, 0.7 H, H_{Ar}), 6.81 – 6.76 (m, 1.3 H, H_{Ar}), 5.86 (dd, J = 3.0, 1.3 Hz, 0.7 H, CH), 5.74 – 5.71 (m, 1 H, CH), 5.50 (d, J = 3.0 Hz, 0.3 H, CH), 5.15 (s, 0.6 H, CH), 5.11 (s, 0.3 H, CH), 3.59 (s, 1.9 H, OCH_3), 3.38 (s, 1.1 H, OCH_3), 2.21 (s, 1.9 H, CH_3), 2.12 (s, 1.1 H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 155.2 (Cq), 154.8 (Cq), 154.8 (Cq), 154.7 (Cq), 151.1 (Cq), 151.0 (Cq), 142.3, 142.2, 138.9, 134.1, 134.1, 133.4, 133.4, 133.2, 132.9, 132.6, 132.6, 129.9, 129.8, 129.0, 129.0, 128.7, 128.0, 128.0, 127.9, 127.8, 127.2, 126.7, 126.5, 126.4, 126.2, 125.6, 125.5, 123.7, 123.6, 120.7, 113.4, 113.0, 109.1, 109.0, 105.9 (CH_{Ar}), 105.8 (CH_{Ar}), 56.2 (OCH_3), 55.7 (OCH_3), 48.0 (CH), 13.8 (CH_3), 13.7 (CH_3); **IR** (ATR) ν_{max} (cm^{-1}) 2947, 1508, 1264, 730; **HRMS** (FD) Calcd. for $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{O}_2$ [$\text{M}]^+$ 454.19328, found 454.19399 .

2-((2,4-dimethoxyphenyl)(phenyl)methyl)-2'-phenoxy-1,1'-binaphthalene (238)



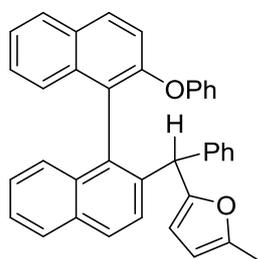
Chemical Formula: $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{O}_3$
Molecular Weight: 572,704

Following the above general procedure for carbocation synthesis, product **238** was prepared from [1-(2-phenoxy-naphthalen-1-yl)naphthalen-2-yl](phenyl)methanol (**234**, 30 mg, 0.06629 mmol, d.r. >95:5), CH_2Cl_2 (0.6 mL), $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (10 μL , 0.07292 mmol) and 1,3-dimethoxybenzene (26 μL , 0.1989 mmol). Purification by flash chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 9:1) afforded the desired product (37 mg, 97%, d.r. 58:42).

R_f = 0.4 (Petroleum ether/ CH_2Cl_2 9:1); **mp** 144°C (Pentane/EtOAc); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.91 – 7.76 (m, 4.3 H, H_{Ar}), 7.44 – 7.34 (m, 3.1 H, H_{Ar}), 7.32 – 7.07 (m, 9 H, H_{Ar}), 7.06 – 7.00 (m, 1.6 H, H_{Ar}), 6.99 – 6.81 (m, 4.3 H, H_{Ar}), 6.62 – 6.56 (m, 0.4 H, H_{Ar}), 6.52 – 6.46 (m, 1.1 H, H_{Ar}), 6.36 (d, J = 2.4 Hz, 0.6 H, H_{Ar}), 6.31 (dt, J = 8.4, 2.3 Hz, 1 H, H_{Ar}), 5.94 (s, 0.4 H, CH), 5.88 (d, J = 2.4 Hz, 0.4 H, H_{Ar}), 5.55 (s, 0.6 H, CH), 3.77 (s, 1.7 H, OCH_3), 3.70 (s, 1.3 H, OCH_3), 3.32 (s, 1.7 H, OCH_3), 3.03 (s, 1.3 H, OCH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 159.4 (Cq), 159.1 (Cq), 158.3 (Cq), 157.6 (Cq), 157.2 (Cq), 156.4 (Cq), 153.4 (Cq), 152.2 (Cq), 144.6 (CH_{Ar}), 144.4 (CH_{Ar}), 142.7 (CH_{Ar}), 142.0 (CH_{Ar}), 134.4 (CH_{Ar}), 134.3 (CH_{Ar}),

133.5 (CH_{Ar}), 133.4 (CH_{Ar}), 132.7 (CH_{Ar}), 132.3 (CH_{Ar}), 132.3 (CH_{Ar}), 131.6 (CH_{Ar}), 131.4 (CH_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 129.3 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.8 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 125.3 (CH_{Ar}), 124.9 (Cq), 124.5 (CH_{Ar}), 124.3 (CH_{Ar}), 124.2 (CH_{Ar}), 123.5 (CH_{Ar}), 123.5 (CH_{Ar}), 123.1 (CH_{Ar}), 123.0 (CH_{Ar}), 120.0 (CH_{Ar}), 119.3 (CH_{Ar}), 118.7 (Cq), 117.5 (Cq), 104.1 (CH_{Ar}), 103.7 (CH_{Ar}), 98.7 (CH_{Ar}), 97.7 (CH_{Ar}), 55.4 (OCH₃), 55.3 (CH), 54.6 (OCH₃), 46.7 (OCH₃), 45.6 (OCH₃); **IR** (ATR) ν_{max} (cm⁻¹) 1586, 1489, 1207, 1235, 905, 725; **HRMS** (FD) Calcd. for C₄₁H₃₂O₃[M]⁺ 572,23514, found 572.23653.

2-methyl-5-((2'-phenoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)(phenyl)methyl)furan (**239**)



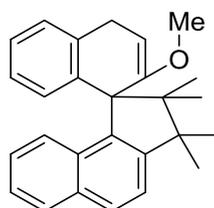
Chemical Formula: C₃₈H₂₈O₂
Molecular Weight: 516,640

Following the above general procedure for carbocation synthesis, product **239** was prepared from [1-(2-phoxynaphthalen-1-yl)naphthalen-2-yl](phenyl)methanol (**234**, 22 mg, 0.04899 mmol, d.r. >95:5), CH₂Cl₂ (0.5 mL), HBF₄.OEt₂ (8 μ L, 0.05879 mmol) and 2-methylfuran (22 μ L, 0.245 mmol). Purification by flash chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 9:1) afforded the desired product (24.5 mg, 97%, d.r. 55:45).

R_f = 0.6 (Petroleum ether/EtOAc 9:1); ; **mp** 94°C (Pentane/EtOAc); **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.94 – 7.83 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.58 (d, *J* = 2.9 Hz, 0.5 H, H_{Ar}), 7.56 (d, *J* = 2.8 Hz, 0.5 H, H_{Ar}), 7.43 – 7.31 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.29 – 7.22 (m, 2.6 H, H_{Ar}), 7.21 – 7.07 (m, 7 H, H_{Ar}), 7.06 – 7.01 (m, 1.6 H, H_{Ar}), 6.99 – 6.93 (m, 1.2 H, H_{Ar}), 6.91 (d, *J* = 8.5 Hz, 0.5 H, H_{Ar}), 6.85 – 6.76 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.70 – 6.64 (m, 1 H, H_{Ar}), 5.81 – 5.78 (m, 0.5 H, H_{Ar}), 5.75 – 5.72 (m, 1 H), 5.55 (d, *J* = 3.0 Hz, 0.5 H, H_{Ar}), 5.39 (s, 0.5 H, CH), 5.35 (s, 0.5 H, CH), 2.21 (s, 1.5 H, CH₃), 2.12 (s, 1.5 H, CH₃); **¹³C NMR** (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 156.8 (Cq), 156.5 (Cq), 154.6 (Cq), 154.4 (Cq), 152.9 (Cq), 151.1 (Cq), 151.0 (Cq), 142.2 (CH_{Ar}), 142.1 (CH_{Ar}), 139.2 (CH_{Ar}), 139.1 (CH_{Ar}), 134.4 (CH_{Ar}), 134.4 (CH_{Ar}), 133.3 (CH_{Ar}), 132.6 (CH_{Ar}), 132.5 (CH_{Ar}), 132.4 (CH_{Ar}), 132.1 (CH_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 124.7 (CH_{Ar}), 124.6 (CH_{Ar}), 123.7 (Cq), 123.6 (Cq), 123.3 (CH_{Ar}), 123.0 (CH_{Ar}), 119.7 (CH_{Ar}), 119.6 (CH_{Ar}), 118.4 (CH_{Ar}), 118.0 (CH_{Ar}), 109.7 (CH_{Ar}), 109.1 (CH_{Ar}), 106.1 (CH_{Ar}), 105.8 (CH_{Ar}), 48.4 (CH), 47.9 (CH),

13.8 (CH₃), 13.7 (CH₃); **IR** (ATR) ν_{\max} (cm⁻¹) 3053, 1587, 1489, 1233, 731; **HRMS** (FD) Calcd. for C₃₈H₂₈O₂ [M]⁺ 516,20893, found 516.20833.

2'-methoxy-2,2,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-4'H-spiro[cyclopenta[a]naphthalene-1,1'-naphthalene] (248-B)

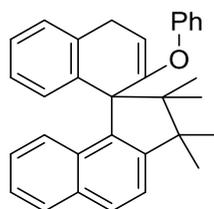


Chemical Formula: C₂₇H₂₈O
Molecular Weight: 368,520

Following the above general procedure for carbocation synthesis, product **248-B** was prepared from 2-[1-(2-methoxynaphthalen-1-yl)naphthalen-2-yl]-3,3-dimethylbutan-2-ol (**248**, 21 mg, 0.05461 mmol, d.r. 1.7:1), CH₂Cl₂ (0.5 mL), HBF₄·OEt₂ (8 μ L, 0.06008 mmol) and triethylsilane (26 μ L, 0.1638 mmol). Purification by flash chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 9:1) afforded the desired product in a 3:1 ratio mixture with product **248-C**.

R_f = 0.2 (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1); **¹H NMR** (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.92-7.78 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.43 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.39-7.28 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.24-7.06 (m, 3 H, H_{Ar}), 6.82-6.72 (m, 1 H, H_{Ar}), 6.23 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H, H_{Ar}) 5.21 (dd, *J* = 6.4, 2.0 Hz, 1 H, CH_{vinyl}), 3.80 (d, *J* = 20.3 Hz, 1 H, CH₂), 3.49 (dd, *J* = 20.1, 6.4 Hz, 1 H, CH₂), 3.36 (s, 3 H, OCH₃), 1.32 (s, 3 H, CH₃), 1.18 (s, 3 H, CH₃), 1.15 (s, 3 H, CH₃), 0.65 (s, 3 H, CH₃); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 159.1 (Cq), 149.6 (Cq), 141.5 (CH_{Ar}), 137.4 (CH_{Ar}), 136.8 (Cq), 133.2 (CH_{Ar}), 131.0 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 125.2 (CH_{Ar}), 125.0 (CH_{Ar}), 124.4 (CH_{Ar}), 124.0 (CH_{Ar}), 121.0 (CH_{Ar}), 92.7 (CH_{vinyl}), 64.2, (Cq) 54.9 (OCH₃), 53.6 (Cq), 48.2 (Cq), 31.4 (CH₂), 27.8 (CH₃), 26.4 (CH₃), 25.1 (CH₃), 23.6 (CH₃).

2,2,3,3-tetramethyl-2'-phenoxy-2,3-dihydro-4'H-spiro[cyclopenta[a]naphthalene-1,1'-naphthalene] (249-B)



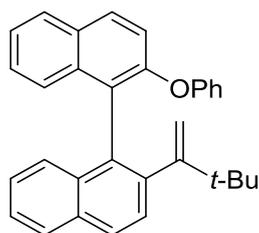
Chemical Formula: C₃₂H₃₀O
Molecular Weight: 430,591

Following the above general procedure for carbocation synthesis, product **249-B** was prepared from 3,3-dimethyl-2-[1-(2-phoxynaphthalen-1-yl)naphthalen-2-yl]butan-2-ol (**249**, 25 mg,

0.04598 mmol, d.r. 1.7:1), CH₂Cl₂ (1 mL), HBF₄·OEt₂ (15 μL, 0.112 mmol) and triethylsilane (27 μL, 0.1679 mmol). Purification by flash chromatography on silica gel (Pentane/CH₂Cl₂ 9:1) afforded the desired product as a foam (15 mg, 62 %).

R_f = 0.3 (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1); **mp** 87°C (Petroleum ether/CH₂Cl₂); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.89-7.81 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.66 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.46 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.39-7.28 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.25-7.18 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.14-7.03 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.89-6.82 (m, 3 H, H_{Ar}), 6.39 (dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 1 H, H_{Ar}) 4.99 (dd, *J* = 6.5, 2.0 Hz, 1 H, CH_{vinyl}), 3.72 (d, *J* = 20.2 Hz, 1 H), 3.36 (dd, *J* = 20.3, 6.5 Hz, 1H), 1.46 (s, 3 H), 1.43 (s, 3 H), 1.27 (s, 3 H), 0.69 (s, 3 H); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 160.3 (Cq), 154.8 (Cq), 150.4 (Cq), 141.6 (CH_{Ar}), 137.3 (Cq), 136.5 (CH_{Ar}), 133.7 (CH_{Ar}), 131.1 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 124.9 (CH_{Ar}), 124.5 (CH_{Ar}), 122.5 (CH_{Ar}), 121.5 (CH_{Ar}), 97.7 (CH_{vinyl}), 64.1 (Cq), 55.4 (Cq), 48.8 (Cq), 31.1 (CH₂), 30.7 (CH₂), 27.9 (CH₃), 27.2 (CH₃), 25.8 (CH₃), 25.0 (CH₃); **IR** (ATR) *v*_{max} (cm⁻¹) 2923, 1592, 1486, 1210, 733; **HRMS** (ESI) Calcd. for C₂₆H₁₇Br [M+Na]⁺ 453,21944, found 453.2182.

2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-2'-phenoxy-1,1'-binaphthalene (249-C)



Chemical Formula: C₃₂H₂₈O
Molecular Weight: 428,5750

Compound **249-C** was obtained from a modified procedure. In a dry 5 mL flask was added 3,3-dimethyl-2-[1-(2-phenoxy-naphthalen-1-yl)naphthalen-2-yl]butan-2-ol (19 mg, 0.04255 mmol) in CH₂Cl₂ (0.6 mL) at 0°C. HBF₄ (1 eq.) was added and the resulting mixture was stirred for 1 min at 0°C. Et₃SiH (3 eq.) was added and the reaction stirred for additional 10 min at room temperature. A saturated aqueous solution of NaHCO₃ was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic layers were dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was concentrated under vacuum. Purification by flash chromatography on silica gel (Petroleum ether/CH₂Cl₂ 9:1) afforded the desired product as a colorless foam (9 mg, 49 %).

R_f = 0.45 (Petroleum ether/EtOAc 85:15); **¹H NMR** (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.91-7.79 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.45 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.41-7.33 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.31-7.26 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.25-7.11 (m, 6 H, H_{Ar}), 7.02-6.95 (m, 1 H, H_{Ar}), 6.92-6.86 (m, 2 H, H_{Ar}), 5.17-4.82 (m, 2 H, CH₂_{vinyl}), 1.00 (s, 9 H, CH₃); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 157.9 (Cq), 156.9 (Cq), 152.7 (Cq), 142.3 (Cq), 135.2 (CH_{Ar}), 133.4 (CH_{Ar}), 132.3 (CH_{Ar}), 130.7 (CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 125.3 (CH_{Ar}), 124.4 (CH_{Ar}), 123.3 (CH_{Ar}),

119.7 (CH_{Ar}), 118.3 (CH_{Ar}), 114.4 (C_q_{vinyl}), 36.3 (C_q), 32.0 (CH₃); **IR** (ATR) ν_{\max} (cm⁻¹) 2919, 1590, 1489, 1221, 745; **HRMS** (FD) Calcd. for C₃₂H₂₈O [M]⁺ 428.2140, found 428.5750.