



**HAL**  
open science

## Etude et réactivité des cations silyliums

Anthony Fernandes

► **To cite this version:**

Anthony Fernandes. Etude et réactivité des cations silyliums. Chimie organique. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0255 . tel-03092253

**HAL Id: tel-03092253**

**<https://theses.hal.science/tel-03092253>**

Submitted on 2 Jan 2021

**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 ANTHONY FERNANDES

**ETUDE ET RÉACTIVITÉ DES CATIONS SILYLIUMS**

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

Soutenue le 4 décembre 2018

Membre du jury :

M. PUCHEAULT Mathieu	Directeur de recherche, CNRS	Président
M. LEROUX Frédéric	Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
M. PARRAIN Jean-Luc	Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
M. BACEIREDO Antoine	Directeur de recherche, CNRS	Examineur
M. LANDAIS Yannick	Professeur, Université de Bordeaux	Examineur
M. ROBERT Frédéric	Chargé de recherche, CNRS	Examineur



Cette thèse a pour but d'étudier la chimie des silyliums. Ces espèces cationiques semblables aux carbocations sont dotées d'une forte réactivité même vis-à-vis d'espèces très peu nucléophiles, ce qui leur confère des propriétés remarquables en tant qu'acide de Lewis. Les objectifs de cette thèse relèvent d'une tentative de dompter cette grande réactivité, via des méthodes de stabilisation du silylium, en conservant un bon compromis réactivité/stabilité. Pour cela nous avons développé des silyliums stabilisés intramoléculairement par différentes bases de Lewis (pyridines, éthers, thioéthers). L'étude sur les silylpyridiniums nous a permis de mettre en évidence par différentes techniques (RMN, DRX, DFT), leurs modes de stabilisation intramoléculaires via un cycle tendu à 4 chaînons. Une étude sur les silyloxoniums basés sur un système biphenyle a permis d'illustrer l'importance des substituants portés par le silicium dans la géométrie de la molécule. Les silyloxoniums élaborés autour d'un système phényle adoptaient quant à eux des conformations pseudodimériques bien définies pour limiter les contraintes cycliques et stériques. Les  $\beta$ -silylsulfoniums ont eux formé des cycles tendus à 4 chaînons. Un second axe de recherche a visé l'application de ces silyliums en tant qu'acides de Lewis en catalyse asymétrique. Pour cela, une étude réalisée sur un pyridyl(méthyl)silane chiral nous a permis de démontrer la présence d'une mémoire de chiralité de ces silylpyridiniums, et donc leur potentiel en catalyse asymétrique. Finalement, une autre méthode d'obtention de silyliums stabilisés chiraux a été explorée en utilisant des allylsilanes et des acides de Brønsted chiraux pour conduire après protodésilylation à la formation d'un silylium porteur d'un anion chiral.

Mots clés : Silylium, Acide de Lewis, Silylpyridinium, Silyloxonium, Silylsulfonium

### **Study and reactivity of silylium cations**

The main objective of this thesis was to access a better understanding of the silylium chemistry. These cationic three-coordinate silicon species similar to carbeniums are extremely reactive against any nucleophiles and the extraordinarily high avidity of these cationic species for electron density makes them remarkable Lewis acids. In this context, our aim during this thesis was to tame the reactivity of silyliums by means of introducing stabilization at the cationic silicon center while preserving the best reactivity/stability compromise. We thus developed Lewis base-stabilized silyliums using different intramolecular pendant donor substituents (Pyridines, ethers, thioethers). Primarily, the study of silylpyridiniums through several techniques (NMR, XRD, DFT) highlighted an unambiguous strained stabilization via a 4-membered ring. Then the study of biphenyl-based silyloxonium revealed the contribution of the substituents of the silicon center on the geometry of the molecule. Phenyl-based silyloxoniums proved to adopt well-defined pseudodimeric conformations to expel steric and cyclic strains while phenyl-based silylsulfoniums have adopted a strained 4-membered ring stabilization mode. We also focused on developing asymmetric version of these stabilized silyliums to allow their future application in asymmetric processes. Thus introduction of the chirality was explored by different methods. Silicon-centered chirality was studied on a silylpyridinium, which exhibited chiral memory at silicon center and therefore may be used as chiral catalyst. Eventually, protodesilylation reactions of allylsilanes and chiral Brønsted acids were also probed toward the synthesis of new silyliums bearing chiral anions.

Key words : Silylium, Lewis acid, Silylpyridinium, Silyloxonium, Silylsulfonium



## CHAPITRE 1. ACIDITÉ DE LEWIS ET STABILISATION DES SILYLIUMS..... 9

<b>1. Définition de l'acidité de Lewis .....</b>	<b>9</b>
<b>2. Acidité de Lewis du silicium .....</b>	<b>10</b>
2.1. Généralité .....	10
2.2. Vers les ions silyliums .....	16
<b>3. Les silyliums .....</b>	<b>18</b>
3.1. Définition d'un ion silylium, nomenclature.....	18
3.2. Réactivité et stabilité - comparaison avec le carbone .....	19
3.3. Synthèse des silyliums .....	20
3.3.1. Par rupture de liaison Silicium-Hydrogène.....	20
3.3.2. Par rupture de liaison Silicium-Hétéroatome.....	21
3.3.3. Par rupture de liaison Silicium-Carbone.....	22
3.3.4. Par redistribution .....	24
3.4. Importance du choix du solvant.....	26
3.5. Importance du choix de l'anion .....	28
<b>4. Les silyliums stabilisés par une base de Lewis .....</b>	<b>32</b>
<b>5. Applications des silyliums en chimie de synthèse .....</b>	<b>37</b>
5.1. Réaction d'hydrosilylation .....	37
5.1.1. Hydrosilylation d'alcènes .....	37
5.1.2. Hydrosilylation de liaisons Carbone-Oxygène et Carbone-Azote .....	38
5.2. Activation de liaisons Carbone-Fluor .....	41
5.3. Réaction de Diels-Alder .....	49
5.4. Réaction de Sila-Friedel-Crafts .....	51
5.5. Les paires de Lewis frustrées.....	52

## CHAPITRE 2. SYNTHÈSE D'IONS SILYLIUMS STABILISÉS PAR UNE PYRIDINE . 57

<b>1. Etat de l'art.....</b>	<b>57</b>
<b>2. Synthèse de silyliums stabilisés par une pyridine .....</b>	<b>59</b>
2.1. Synthèse des pyridylméthylsilanes .....	60
2.2. Synthèse des silylpyridiniums .....	62
2.3. Evidences structurales .....	65
2.3.1. DOSY $^1H$ .....	66
2.3.2. RMN $^{15}N$ .....	67
2.3.3. Constante de couplage.....	68
2.3.4. Expérience d'homodécouplage $^1H$ - $^1H$ .....	69
2.3.5. Diffraction des Rayons X.....	71
<b>3. Utilisation des silylpyridiniums en catalyse.....</b>	<b>74</b>
3.1. Réactions d'hydroamination - Etat de l'art .....	74
3.2. Concept envisagé.....	77
3.3. Hydroamination catalysée par les silylpyridiniums .....	79
<b>4. Essai d'activation de petites molécules par les silylpyridiniums .....</b>	<b>88</b>
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>92</b>

## CHAPITRE 3. SYNTHÈSE D'IONS SILYLIUMS STABILISÉS PAR UN ÉTHER..... 95

<b>1. Etat de l'art.....</b>	<b>95</b>
<b>2. Concept envisagé .....</b>	<b>100</b>

<b>3. Etude des systèmes biphényles</b> .....	<b>101</b>
3.1. Silanes asymétriques .....	101
3.1.1. Synthèse des silanes.....	101
3.1.2. Synthèse des silyloxoniums et étude de leur géométrie par RMN.....	106
3.2. Silanes symétriques .....	111
3.2.1. Synthèse des silanes.....	111
3.2.2. Synthèse des silyloxoniums et étude de la topicité des groupements.....	111
<b>4. Acidité de Lewis</b> .....	<b>115</b>
4.1. Echelle de Müller .....	115
4.2. Réaction de piégeage.....	117
<b>5. Etude des systèmes phényléthers</b> .....	<b>118</b>
5.1. Synthèse des silanes .....	118
5.2. Synthèse des silyl-oxoniums et –sulfoniums. RMN et évidences structurales .....	122
5.3. Expérience DOSY <sup>1</sup> H, confirmation de structure.....	134
<b>6. Conclusion</b> .....	<b>136</b>
<b>CHAPITRE 4. VERS LA SYNTHÈSE DE SILYLIUMS CHIRAUX</b> .....	<b>139</b>
<b>1. Etat de l'art</b> .....	<b>139</b>
1.1. Chiralité portée par le cation .....	139
1.1.1. Chiralité portée par le squelette.....	139
1.1.2. Chiralité mixte.....	142
1.2. Chiralité portée par l'anion .....	145
<b>2. Concepts envisagés</b> .....	<b>148</b>
<b>3. Chiralité centrée sur le silicium</b> .....	<b>149</b>
3.1. Synthèse d'un silane énantiopur.....	149
3.1.1. Dédoublément de sels diastéréoisomériques .....	150
3.1.2. Dédoublément par séparation d'éthers de silyle diastéréoisomériques .....	152
3.2. Mémoire de chiralité .....	157
<b>4. Chiralité portée par l'anion</b> .....	<b>166</b>
4.1. Protodésilylation de dérivés allylsilanes .....	167
4.2. Utilisation des silanes.....	180
4.2.1. Abstraction d'hydrure de silane .....	180
4.2.2. Protonation de liaisons Si-H .....	182
<b>5. Exploration de nouveaux anions</b> .....	<b>184</b>
<b>6. Conclusion</b> .....	<b>186</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b> .....	<b>189</b>
<b>PERSPECTIVES</b> .....	<b>193</b>
<b>EXPERIMENTAL PART</b> .....	<b>195</b>
<b>General Information</b> .....	<b>197</b>
<b>General procedures</b> .....	<b>199</b>
General procedure for the silylation reactions.....	199
General procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums.....	199
General procedure B for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums .....	199
General procedure for the synthesis of nitriles .....	200
General procedure for the synthesis of amines.....	200

General procedure for the reductive amination .....	200
General procedure for the silylation of aryl bromides .....	201
General procedure for the silylation of aryl C-H bonds .....	201
General procedure A for the reduction of Lewis-base-stabilized silyliums .....	202
General procedure B for the reduction of Lewis-base-stabilized silyliums .....	202
General procedure for the Si-center inversion and reduction of Lewis-base-stabilized silyliums .....	202
General procedure for NMR e.e. determination .....	203
<b>Experimental part for chapter 2 .....</b>	<b>204</b>
Synthesis of pyridylsilanes .....	204
Synthesis of silylpyridiniums .....	210
Synthesis of amines .....	215
Hydroamination reaction .....	219
Other compounds.....	221
<b>Experimental part for chapter 3 .....</b>	<b>225</b>
Synthesis of biphenylsilanes.....	225
Synthesis of biphenyl-based silyloxoniums.....	230
Synthesis of phenylsilanes.....	233
Synthesis of phenyl-based silyl-oxoniums and –sulfoniums .....	241
<b>Experimental part for chapter 4 .....</b>	<b>248</b>
Synthesis of chiral pyridylsilanes and silylpyridiniums .....	248
Synthesis of allylsilanes .....	252
Synthesis of chiral acids .....	262
<b>ANNEXES.....</b>	<b>273</b>



## Liste des abréviations

Ac : Acétyle  
ACDC : *Asymmetric Counterion-Directed Catalysis*  
APCI : Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique  
ASAP : Atmospheric Solids Analysis Probe  
BSC : Bartlett-Condon-Schneider  
CI : Ionisation Chimique  
COSY : *CORrelation SpectroscopY*  
CSA : Acide CamphorSulfonique  
DIBAL-H : *DiIsoButylALuminium Hydride*  
DRX : Diffraction des Rayons X  
Duryle : 2,3,5,6-tétraméthylphényle  
e.e. : excès énantiomérique  
EI : Ionisation par Impact Electronique  
equiv. : équivalent  
ESI : *ElectroSpray Ionization*  
Et : Éthyle  
Et<sub>2</sub>O : Éther diéthylique  
FD : *Field Desorption*  
FI : *Field Ionization*  
FT-IR : Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier  
HDF : HydroDéFluoration  
HMBC : *Heteronuclear Multiple Bond Correlation*  
HRMS : *High Resolution Mass Spectrometry*  
HSQC : *Heteronuclear Single Quantum Coherence spectroscopy*  
*i*-Pr : *iso*-Propyle  
K : Kelvin  
LUMO : *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*  
Me : Méthyle  
Mes : Mésityle  
MOM : MéthOxyMéthyle  
MS : *Mass Spectroscopy*  
*n*-Bu : *normal*-Butyle  
NOESY : *Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY*  
O.P. : *Optical Purity*  
Pd-Np : Nanoparticules de Palladium  
Pemp : Pentaméthylphényle

Ph : Phényle  
r.d. : rapport diastéréoisomérique  
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire  
t.a : température ambiante  
*t*-Bu : *tert*-Butyle  
TBDMS : *Tert*-ButylDimethylSilyle  
Tf : Triflate  
Tipp : 2,4,6-triisopropylphényle  
TIPS : TriIsoPropylSilyle  
THF : TetraHydroFurane  
TMS : TriMethylSilyle  
TON : Turn-Over Number  
TFPB :bis[3,5(trifluorométhyl)phényl]borate  
TPFPB : Tétrakis(pentafluorophényl)borate

# **CHAPITRE 1**

## **Acidité de Lewis et stabilisation des silyliums**



## Chapitre 1. Acidité de Lewis et stabilisation des silyliums

### 1. Définition de l'acidité de Lewis

Les travaux de recherche réalisés sur la dissociation électrolytique par S. A. Arrhénius en 1884 alors qu'étudiant en doctorat, lui valurent le prix Nobel de Chimie en 1903. Ces travaux de pionnier conduiront T. Lowry<sup>1</sup>, J. Brønsted<sup>2</sup> et G. N. Lewis<sup>3</sup> à énoncer indépendamment leur théorie sur l'acidité en 1923. La théorie de Brønsted-Lowry, aujourd'hui principalement rencontrée sous le nom d'acidité de Brønsted, définit un acide (HA) comme une espèce ayant tendance à céder un ou plusieurs protons, et une base (B) comme une espèce ayant tendance à accepter un ou plusieurs protons (**Schéma 1**).

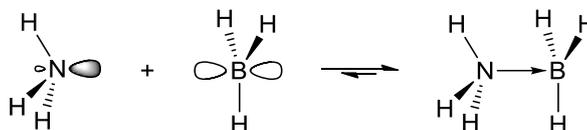


**Schéma 1** : Acidité de Brønsted

G. N. Lewis quant à lui, suggère que :

*“A basic molecule is one that has an electron-pair which may enter the valence shell of another atom to consummate the electron-pair bond ; an acid molecule is one which is capable of receiving such an electron-pair into the shell of one of its atoms.”<sup>4</sup>*

En établissant qu'un acide de Lewis est une espèce qui peut se lier à un doublet d'électron, et une base de Lewis est une espèce qui peuvent combler une lacune électronique, il étend le concept d'acidité à d'autres éléments que l'hydrogène et offre une meilleure représentation de nombreuses réactions chimiques. Par exemple, l'ammoniac peut engager son doublet non liant dans une liaison de coordination avec le borane pour conduire à un adduit de Lewis aminoborane (**Schéma 2**). La formation de cette liaison de coordination permet à l'acide de Lewis de compléter sa couche de valence et donne ainsi lieu à une stabilisation globale du système.



**Schéma 2** : Acidité de Lewis

Cependant, en 1942, H. C. Brown découvre que la présence d'une gêne stérique à proximité du centre acide et/ou basique de deux molécules pouvait mettre à mal la formation de cette liaison de coordination.<sup>5</sup> Son exemple, aujourd'hui célèbre, entre la 2,6-lutidine et le triméthylborane est représenté ci-dessous (**Schéma 3**).

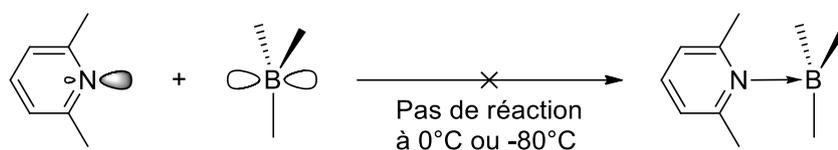
<sup>1</sup> T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, 42, 43-47.

<sup>2</sup> J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, 42, 718-728.

<sup>3</sup> G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Company, Incorporated, **1923**.

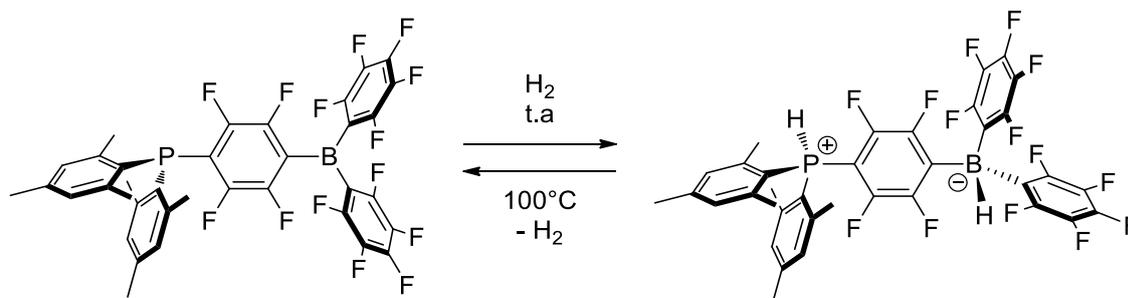
<sup>4</sup> G. N. Lewis, *Journal of the Franklin Institute* **1938**, 226, 293-313.

<sup>5</sup> H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 325-329.



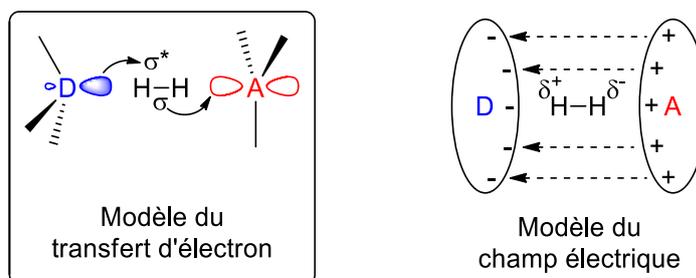
**Schéma 3 :** Première paire de Lewis frustrée de Brown

C'est D. W. Stephan qui en 2006 exploite le premier les propriétés d'une paire de Lewis frustrée (FLP) et découvre le potentiel de ce système dans l'activation du dihydrogène (**Schéma 4**).<sup>6</sup>



**Schéma 4 :** Activation du dihydrogène par une FLP

Une étude théorique conduite par I. Pápai a permis de montrer en 2013 qu'un transfert d'électrons était préférable à la considération d'un champ électrique présent au sein de la FLP (**Figure 1**).<sup>7</sup> Dans le premier mécanisme, la densité électronique du doublet non liant du donneur (base de Lewis) se déverse dans l'orbitale antiliante  $\sigma^*$  du dihydrogène et la densité électronique de l'orbitale liante  $\sigma$  du dihydrogène se déverse dans l'orbitale vacante de l'accepteur (acide de Lewis); cette activation du dihydrogène permet finalement la rupture de la liaison H-H.



**Figure 1 :** Modèles décrivant le mécanisme de clivage du dihydrogène

## 2. Acidité de Lewis du silicium

### 2.1. Généralité

Le silicium est l'élément chimique le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène, mais est contrairement très faiblement représenté dans le monde biologique. C'est le 14<sup>ème</sup> élément

<sup>6</sup> G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124.

<sup>7</sup> T. A. Rokob, I. Bakó, A. Stirling, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4425-4437.

du tableau périodique de Mendeleïev situé au croisement de la 3<sup>ème</sup> période et du 14<sup>ème</sup> groupe. Il est l'élément situé en dessous du carbone et possède une électronégativité de  $\chi(\text{Si}) = 1.90$  sur l'échelle de Pauling, plus faible que ce dernier  $\chi(\text{C}) = 2.55$ .<sup>8,9</sup>

Bien que le silicium soit de la même famille que le carbone, sa plus faible électronégativité et son plus grand rayon atomique ( $r_{\text{Si}} = 1.10 \text{ \AA} > r_{\text{C}} = 0.70 \text{ \AA}$ ) lui procure des propriétés bien différentes. Le silicium effectue des liaisons plus longues que le carbone et les forces de liaisons qu'il forme avec les autres éléments sont très différentes de celles observées chez le carbone (**Tableau 1**).<sup>10,11</sup> Nous pouvons en effet constater que le silicium effectue des liaisons extrêmement fortes avec les éléments les plus électronégatifs.

	Force de liaison (kcal.mol <sup>-1</sup> ) <sup>[a]</sup>		Longueur de liaison (\AA) <sup>[b]</sup>	
	-C	-Si	-C	-Si
Si-	89.6	76.7	1.87	2.32
C-	90.2	89.6	1.51	1.87
H-	105.0	91.7	1.09	1.48
N-	85.2	98.5	1.42	1.74 <sup>[c]</sup>
O-	95.3	132.6	1.40	1.63 <sup>[c]</sup>
F-	110.0	159.9	1.33	1.58
S-	74.7	92.7	1.81 <sup>[c]</sup>	2.15 <sup>[c]</sup>

[a] Énergies de dissociation de liaison issues de la référence 10.

[b] Longueurs issues de la base de donnée CCCBDB.

[c] Longueur issue de la référence 11.

**Tableau 1 :** Comparaison des forces et énergies de quelques liaisons

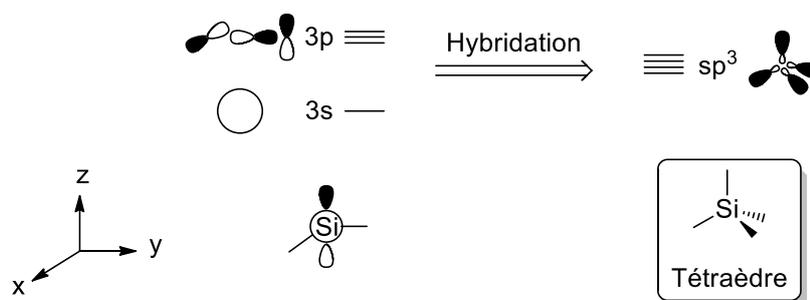
Le silicium possède une configuration électronique du type  $[\text{Ne}]^{10} 3s^2 3p^2$  et possède quatre électrons de valence. Ainsi, tout comme le carbone, il forme généralement quatre liaisons après hybridation de ses orbitales atomiques (OA) s et p en quatre OA  $sp^3$  dégénérées (**Schéma 5**).

<sup>8</sup> L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570-3582.

<sup>9</sup> A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 215-221.

<sup>10</sup> Y. R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, **2007**.

<sup>11</sup> F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.



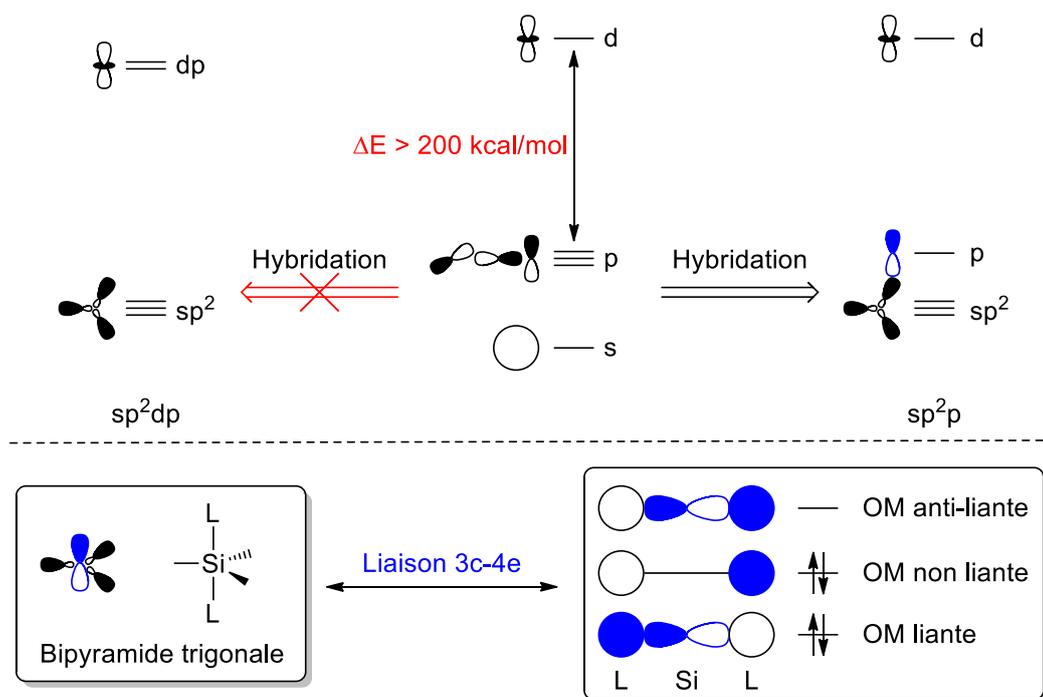
**Schéma 5 :** Hybridation de type  $sp^3$  des orbitales du silicium

Cependant les chimistes se sont aperçus que contrairement au carbone, le silicium pouvait assez facilement étendre sa valence vers la penta- ou hexa-coordination. Ils ont tout d'abord imaginé que la présence des orbitales 3d chez le silicium lui permettait d'accéder à l'hypervalence en réhybridant ses OA  $sp^3$  et d vers un système d'OA  $sp^2dp$  (**Figure 2**). La présence de trois orbitales  $sp^2$  plus basses en énergie que les deux orbitales dp semblait en effet parfaitement se corrélérer aux trois liaisons équatoriales fortes et aux deux liaisons apicales plus faibles des composés pentavalents.<sup>12</sup> Pourtant, l'écart énergétique considérable séparant les orbitales p et d du silicium rend cette hybridation très peu probable.<sup>13</sup> De nos jours, cette hypervalence est expliquée par une hybridation partielle des OA s et p formant un système d'OA  $sp^2p$  où l'OA p est engagée dans une liaison à trois centres et quatre électrons (3c-4e) avec deux ligands (L).<sup>14</sup> De cette liaison résultent trois orbitales moléculaires (OM), une liante, une non liante et une anti-liante, qui reflètent parfaitement les propriétés expérimentales des silicates ( $Si^V$ ). En effet l'OM non-liante, occupée par deux électrons, révèle une densité électronique présente sur les ligands en positions apicales. De plus, le silicium requiert la présence de ligands très électronégatifs tels que le fluor, l'oxygène ou le chlore pour stabiliser cette liaison riche en électron. Finalement, la présence de ces ligands électroattracteurs augmente la charge positive partielle de l'atome de silicium, ce qui le rend meilleur acide de Lewis.

<sup>12</sup> R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 21, 59-69.

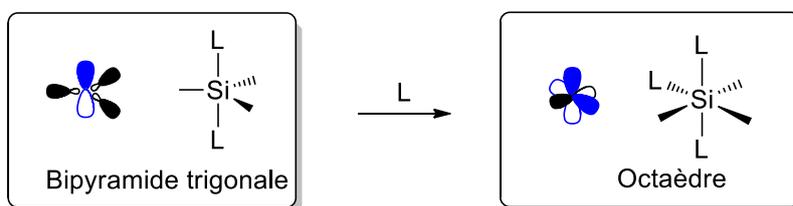
<sup>13</sup> E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7940-7951.

<sup>14</sup> C. A. Ramsden, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 111-118.



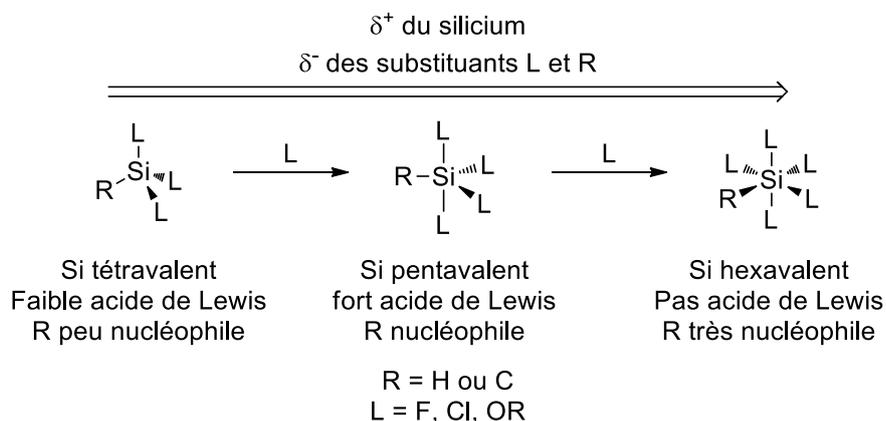
**Figure 2 :** Hybridation  $sp^2dp$  et  $sp^2p$ , et liaison 3c-4e

Cette augmentation de l'acidité de Lewis chez le silicium pentavalent lui permet d'augmenter une nouvelle fois sa valence afin d'accueillir un ligand supplémentaire (**Figure 3**). Ce silicium hexavalent participe à la formation de deux liaisons 3c-4e avec quatre ligands et se retrouve hybridé  $spp^2$ .



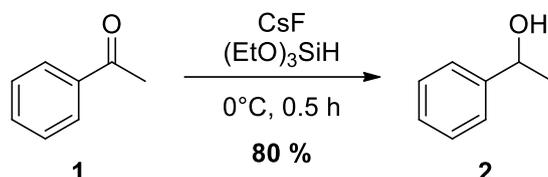
**Figure 3 :** Hybridation  $spp^2$  et hexavalence du silicium

En résumé, lorsque lié à des éléments très électronégatifs, la charge positive partielle présente sur le silicium lui permet d'accéder à la pentavalence (**Figure 4**). Il devient plus électrophile alors que ses substituants deviennent nucléophiles. Il peut alors accueillir un sixième ligand et perd son acidité de Lewis alors que ses substituants deviennent très nucléophiles.



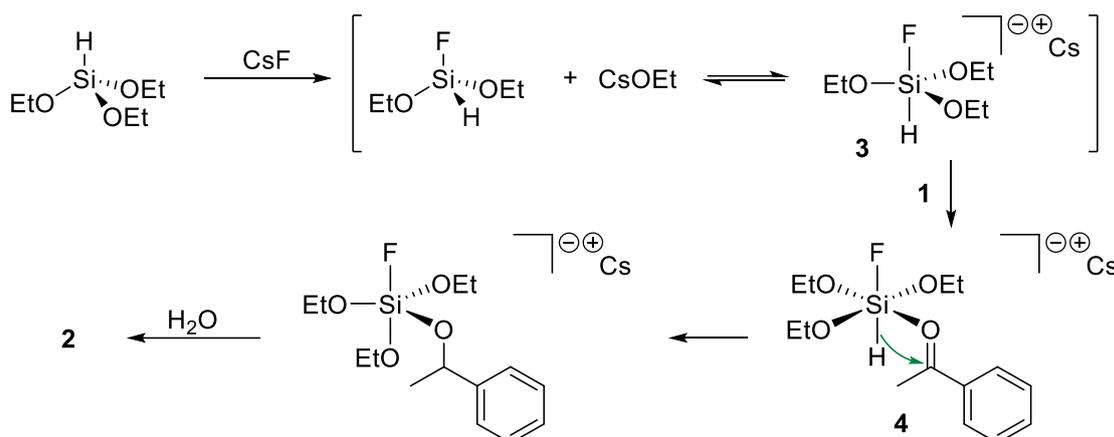
**Figure 4 :** Hypervalence du silicium

Ces propriétés d'acide de Lewis ont été illustrées par R. J. P. Corriu en 1981 lors de réductions de dérivés carbonyles avec des silanes simples activés par des fluorures (**Schéma 6**).<sup>15</sup> Il a observé par exemple que le triméthoxysilane activé par du fluorure de césium était un excellent réducteur de l'acétophénone.



**Schéma 6 :** Réduction de l'acétophénone par un intermédiaire hypervalent silylé

Un mécanisme faisant intervenir un silicium pentavalent puis hexavalent permet d'expliquer la formation du produit, avec une première étape consistant en la formation du pentacoordinat **3**.<sup>16</sup> Ce silicium pentavalent devient alors suffisamment acide de Lewis pour coordonner le carbonyle de l'acétophénone et conduire à l'espèce hexavalente **4**. L'activation du carbonyle conduit ensuite à un transfert d'hydrure intramoléculaire favorisé par la forte densité électronique présente sur les substituants du silicium. Le produit est ensuite obtenu lors du traitement aqueux de l'expérience (**Schéma 7**).



**Schéma 7 :** Mécanisme de la réduction de l'acétophénone

Un autre moyen d'activer un organosilane tétravalent et d'augmenter son acidité de Lewis consiste à introduire une tension de cycle. Ce phénomène mis en évidence par J.C. Martin,<sup>17,18</sup> permet au silicium d'accéder plus facilement à l'hypervalence car un relâchement de la contrainte de cycle à lieu lors du passage à un pentacoordinat. En effet dans un composé tétravalent hybridé  $sp^3$ , les angles de liaison sont d'environ  $109.5^\circ$ , et dans un composé pentavalent les angles sont d'environ  $90^\circ$  entre les substituants apicaux et équatoriaux, et d'environ  $120^\circ$  entre deux substituants équatoriaux. Ainsi si une tension de cycle est introduite dans un organosilane tétravalent, cette

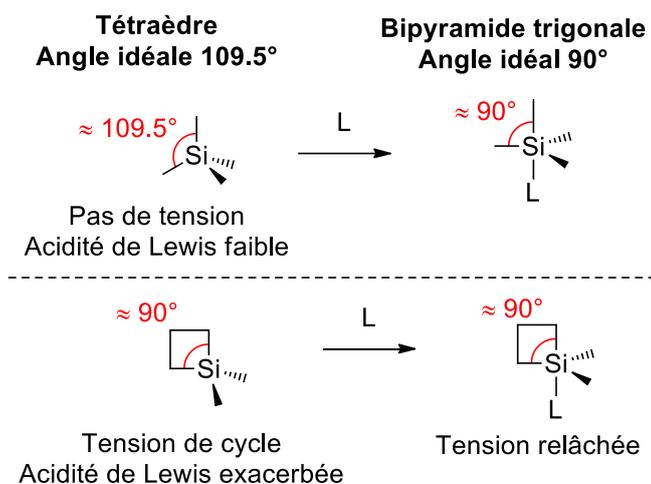
<sup>15</sup> J. Boyer, R. J. P. Corriu, R. Perz, C. Reye, *Tetrahedron* **1981**, 37, 2165-2171.

<sup>16</sup> C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1371-1448.

<sup>17</sup> E. F. Perozzi, R. S. Michalak, G. D. Figuly, W. H. Stevenson, D. Dess, M. R. Ross, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 1049-1053.

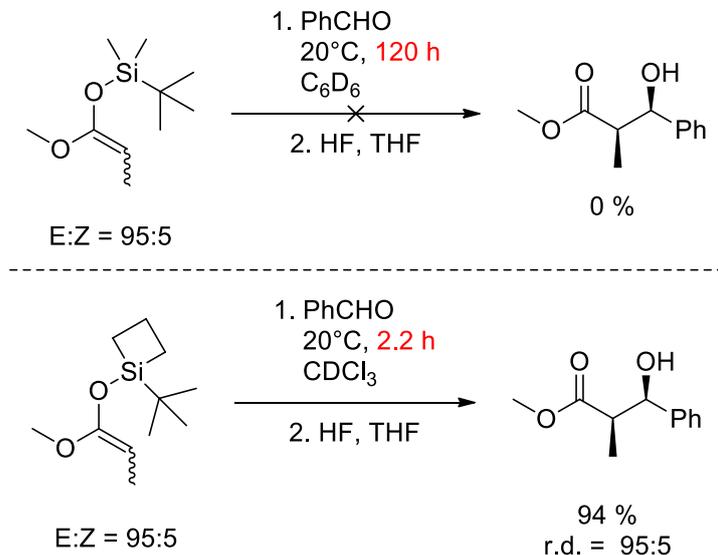
<sup>18</sup> W. H. Stevenson, S. Wilson, J. C. Martin, W. B. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6340-6352.

tension prédisposera le silicium à l'hypervalence car celle-ci sera relâchée en plaçant ces substituants en position axiale et équatoriale (**Figure 5**).



**Figure 5 :** *Tension de cycle et acidité de Lewis des organosilanes*

Un exemple très parlant est celui rapporté par S. E. Denmark au début des années 1990.<sup>19</sup> Alors que la réaction de Mukaiyama aldol entre un éther d'énol silylé acyclique et le benzaldéhyde ne conduisait à aucune formation de produit après 120 h, l'utilisation d'un éther d'énol silylé cyclique, avec l'introduction d'un silacyclobutane très tendu, conduisait à une réaction complète après un peu plus de 2 h de réaction (**Schéma 8**).



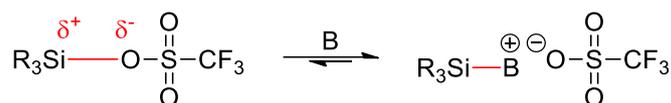
**Schéma 8 :** *Réactivité exacerbée des organosilanes à tension de cycle*

Cependant, malgré une acidité de Lewis présente chez le silicium pentavalent ou tétravalent, une acidité de Lewis bien plus prononcée peut être observée chez les dérivés silylés cationiques.

<sup>19</sup> S. E. Denmark, B. D. Griedel, D. M. Coe, M. E. Schnute, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7026-7043.

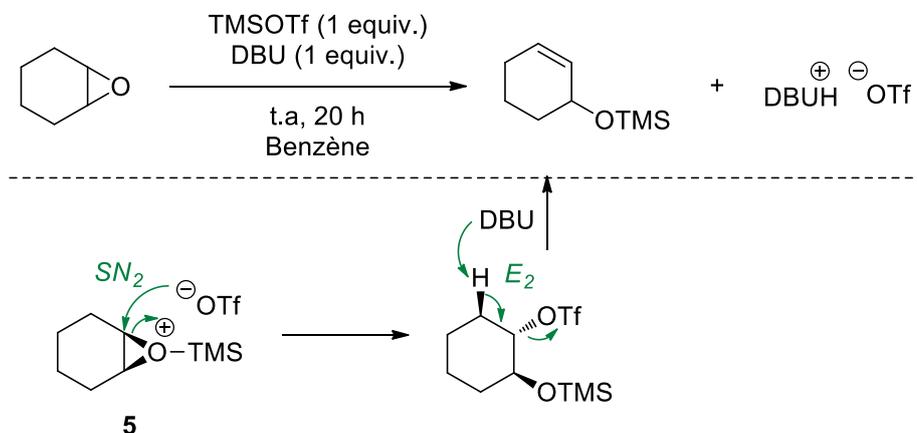
## 2.2. Vers les ions silyliums

L'acidité des dérivés silylés peut être exacerbée par la présence d'une liaison Si-X très polarisée et facilement rompue. Les triflates de silyle ( $R_3SiOTf$ ) sont de très bons exemples de cette famille d'acide de Lewis, et ont été synthétisés pour la première fois en 1970 par M. Schmei er.<sup>20</sup> Chez ces derniers, la forte polarisation de la liaison Si-O est liée à la très grande stabilité de l'anion triflate. Cet anion est très facilement substitué par des bases de Lewis et nucléophiles pour former une paire d'ions (**Schéma 9**).



**Schéma 9** : Acidité de Lewis des triflates de silyle

Utilisé en premier lieu comme agents de silylation,<sup>21</sup> ces triflates de silyle possèdent une incroyable réactivité. Ils sont par exemple près de  $10^9$  fois plus réactifs que les chlorosilanes dans la réaction de silylation de cétones.<sup>22</sup> Ce n'est qu'en 1979 que R. Noyori présente l'utilisation triflate de triméthylsilyle (TMSOTf) dans la conversion d'époxydes en éthers de silyle allyliques.<sup>23</sup> Dans cette réaction le TMSOTf se coordine tout d'abord à l'atome oxygène de l'époxyde, formant le triflate de silyloxonium **5**, puis l'anion triflate ouvre l'époxyde *via* une réaction de substitution nucléophile  $SN_2$ . La base arrache ensuite le proton en position antip riplanaire au groupement triflate, pour conduire à l'éther de silyle allylique *via* une élimination  $E_2$  (**Schéma 10**).



**Schéma 10** : Ouverture d'époxyde par le TMSOTf

R. Noyori publia la même année un travail sur la réduction des acétals en éthers par le triméthylsilane catalysée par le TMSOTf.<sup>24</sup> Comme précédemment, un triflate de silyloxonium **6** est formé par la réaction du TMSOTf sur l'acétal et du TMSOMe est éliminé, conduisant à la

<sup>20</sup> M. Schmei er, P. Sartori, B. Lippsmeier, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 868-879.

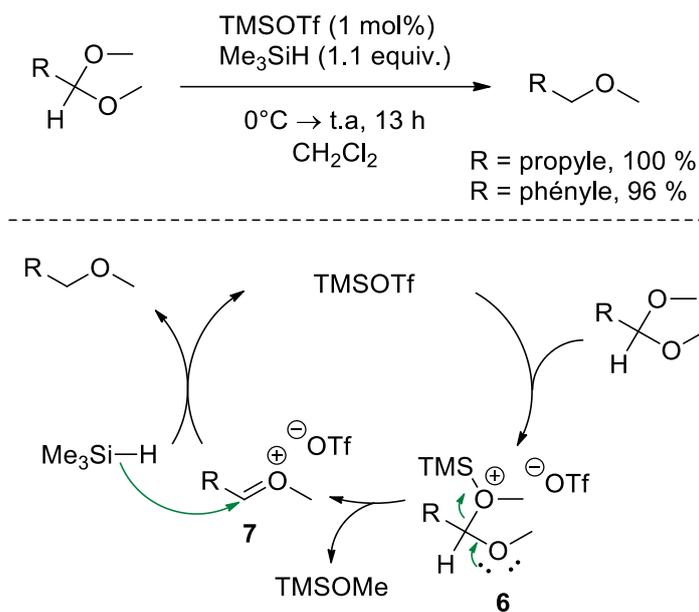
<sup>21</sup> H. Vorbrüggen, K. Krolikiewicz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 417.

<sup>22</sup> H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis* **1982**, *1982*, 1-26.

<sup>23</sup> S. Murata, M. Suzuki, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2738-2739.

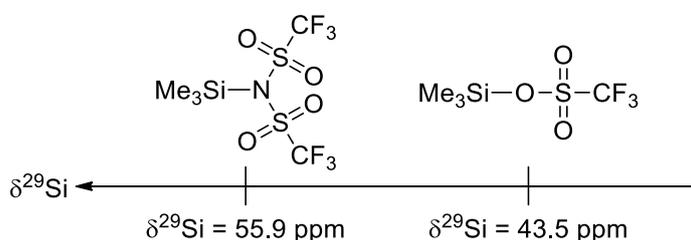
<sup>24</sup> T. Tsunoda, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 4679-4680.

formation d'un alkylidène-oxonium **7**. La réduction de ce dernier par le triméthylsilane conduit au produit et à la régénération du TMSOTf (**Schéma 11**).



**Schéma 11** : Réduction d'acétals catalysée par le TMSOTf

Nous avons vu que la grande réactivité des triflates de silyle résidait dans la très grande stabilité de l'anion triflate. Ainsi, l'utilisation d'anions encore plus stables, devrait conduire à des composés encore plus acides de Lewis. Partant de cette idée, L. Ghosez synthétise et illustre en 1997 la réactivité du triflimide de triméthylsilyle (TMSNTf<sub>2</sub>) dans des réactions de Diels-Alder.<sup>25</sup> Il effectue au préalable une étude par spectroscopie RMN de ce composé et compare la valeur de son déplacement chimique en RMN <sup>29</sup>Si ( $\delta^{29}\text{Si}$ ) par rapport au TMSOTf. En effet, l'observation de la valeur du  $\delta^{29}\text{Si}$  est une approche très efficace pour déterminer l'environnement du silicium. Plus le silicium est électrodéficient, plus son déplacement chimique est décalé vers les hautes fréquences (déblindé).<sup>26</sup> Il observe un déplacement chimique plus élevé pour TMSNTf<sub>2</sub> que pour TMSOTf (55.9 et 43.5 ppm respectivement) traduisant une plus grande acidité pour le dérivé triflimide (**Figure 6**).

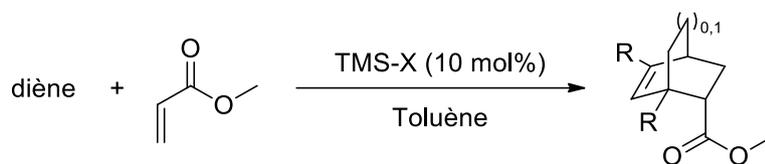


**Figure 6** : Déplacement chimique en RMN <sup>29</sup>Si du TMSNTf<sub>2</sub> et du TMSOTf

L. Ghosez utilisa le TMSNTf<sub>2</sub> dans la réaction de Diels-Alder entre l'acrylate de méthyle et divers diènes et confirma sa supériorité sur le TMSOTf en tant qu'acide de Lewis (**Tableau 2**).

<sup>25</sup> B. Mathieu, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5497-5500.

<sup>26</sup> G. A. Olah, L. D. Field, *Organometallics* **1982**, 1, 1485-1487.



Entrée	Diènes	Conditions	-X	Rdt	Endo/exo
1		0°C, 20 min	-OTf -NTf <sub>2</sub>	< 5 % 83 %	13.3:1 24:1
2		0°C, 1 h	-OTf -NTf <sub>2</sub>	0 % 92 %	-- 49:1
3		0°C, 1 h	-OTf -NTf <sub>2</sub>	0 % 76 %	-- 24:1
4		0°C, 1 h	-OTf -NTf <sub>2</sub>	0 % 91 %	-- > 99:1

**Tableau 2 :** Réactions de cycloaddition catalysées par le  $TMSNTf_2$

Malgré la très grande réactivité de ces dérivés triflate et triflimide de silyle, ces composés sont toujours dotés d'une liaison Si-O et Si-N covalente. Une marge de progression dans l'échelle d'acidité de Lewis est alors possible, en envisageant jusqu'à une dissociation totale du cation silyle et de son anion. Ainsi, réussir à ioniser complètement cette liaison silicium-anion conduirait à la formation d'acides de Lewis extrêmement forts: les silyliums.

### 3. Les silyliums

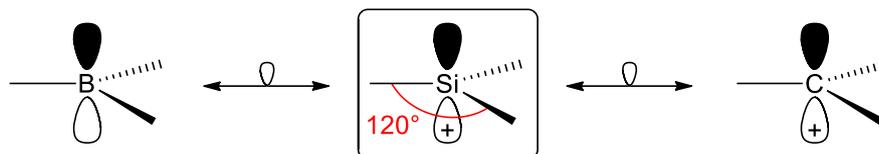
#### 3.1. Définition d'un ion silylium, nomenclature

En accord avec la nomenclature IUPAC,<sup>27</sup> "le cation produit par perte formelle d'un ion hydrure du parent hydrure est nommé en ajoutant le suffixe 'ylium' au nom du parent, [...]. Pour les noms silanes, [...], 'ylium' remplace le terme 'ane' du parent hydrure". Ainsi on appelle *silylium* le cation trivalent  $[R_3Si^+]$  formé à partir d'un *silane* tétravalent. Le terme *silanium* est quant à lui donné au cation pentavalent  $[R_5Si^+]$  formé à partir d'un *silane* tétravalent.

Le silicium monocationique possède une configuration électronique de type  $[Ne]^{10} 3s^2 3p^1$  et après hybridation de ses orbitales, dispose de 3 OA d'hybridation  $sp^2$  et d'une orbitale  $3p_z$ . Ainsi, les

<sup>27</sup> N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC recommendations 2005*, RSC Publishing/IUPAC, 2005.

silyliums adoptent une géométrie plane trigonale, avec des angles de liaison d'idéalement  $120^\circ$ , ce qui leur vaut d'être isolobaux et isostructuraux des boranes  $[R_3B]$  et des carbéniums  $[R_3C^+]$  (Figure 7).



**Figure 7 :** Structure et géométrie d'un silylium, similarité avec les boranes et carbéniums

Alors que le premier carbocation tropylium a été observé dès 1891 par G. Merling,<sup>28,29</sup> et que la structure du cation trityle a été confirmée dès le début du XX<sup>ème</sup> siècle par les travaux de J. F. Norris,<sup>30,31</sup> F. Kehrman,<sup>32</sup> et A. Baeyer et V. Villiger<sup>33,34</sup> le premier silylium a quant à lui été observé pour la première fois par J. B. Lambert en 1997,<sup>35</sup> accompagné par une preuve structurale en 2002 par J. B. Lambert et C. A. Reed.<sup>36</sup> Près de 100 ans séparent donc l'observation des carbocations et des silyliums, étant reflet de leur très grande réactivité qui les rend moins stables et plus difficiles à étudier.

Une description amusante mais très représentative des différences retrouvées entre la chimie des carbéniums et celle des silyliums a été donnée par C. A. Reed :

*"While the metaphor you can't get half pregnant may apply to carbenium ion chemistry, in silylium ion the important thing is being more than halfway through pregnancy" <sup>37</sup>*

### 3.2. Réactivité et stabilité - comparaison avec le carbone

Comme nous l'avons vu précédemment, le rayon atomique du silicium est plus grand que celui du carbone et son électronégativité est plus faible que celle du carbone. Ainsi, le silicium devrait pouvoir s'accommoder plus facilement d'une charge positive que le carbone et un silylium devrait être plus stable qu'un carbénium. Si l'on s'intéresse à cette question d'un point de vue purement thermodynamique, les silyliums sont effectivement les plus stables et des calculs théoriques ont permis de le mettre en évidence à travers la réaction isodesmique suivante, qui est bien en faveur

<sup>28</sup> G. Merling, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1891**, 24, 3108-3126.

<sup>29</sup> W. Von E.Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3203-3206.

<sup>30</sup> J. F. Norris, *Am. Chem. J.* **1901**, 25, 54.

<sup>31</sup> J. F. Norris, *Am. Chem. J.* **1901**, 25, 117.

<sup>32</sup> F. Kehrman, F. Wentzel, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1901**, 34, 3815-3819.

<sup>33</sup> A. Baeyer, V. Villiger, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1902**, 35, 1189-1201.

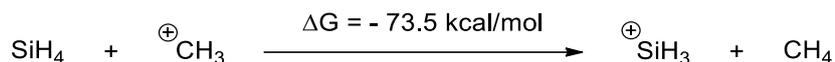
<sup>34</sup> A. Baeyer, V. Villiger, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1902**, 35, 3013-3033.

<sup>35</sup> J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 400-401.

<sup>36</sup> K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. I. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, 297, 825-827.

<sup>37</sup> L. Pauling, *Science* **1994**, 263, 983.

d'un silylium plus stable de 73.5 kcal.mol<sup>-1</sup> (estimé expérimentalement à 50 kcal.mol<sup>-1</sup>) par rapport au carbénium (**Schéma 12**).<sup>38</sup>



**Schéma 12** : Equation isodesmique du transfert d'hydrure

Cependant d'autres paramètres ne relevant pas de la thermodynamique entrent aussi en compte, et ces derniers ne jouent pas en faveur des silyliums. Tout d'abord, en raison de la différence d'électronégativité avec le carbone, les liaisons Si-C sont polarisées et la densité électronique est attirée au voisinage du carbone, laissant une charge partielle positive sur le silicium. Dans les silyliums, cette charge partielle s'ajoute à la charge positive présente dans l'orbitale p vacante et le silylium souffre alors d'une accumulation de charge positive. De plus les silyliums peuvent plus difficilement délocaliser leur charge positive par conjugaison- $\pi$  ou hyperconjugaison en raison des grandes longueurs de liaisons qu'ils effectuent et du mauvais recouvrement de leur orbitale 3p vacante avec les 2p $\pi$  ou autres orbitales hybrides des éléments de la deuxième période qui sont généralement présents comme substituants (C, N, O). La formation de liaisons longues éloigne ses substituants de son centre cationique et diminue sa protection stérique, le rendant accessible à n'importe quel nucléophile. Ces lacunes de stabilisation du centre cationique silylé contribuent largement à expliquer leur instabilité cinétique, mais aussi leur incroyable acidité de Lewis.

### 3.3. Synthèse des silyliums

A ce jour, différentes méthodes ont été utilisées pour conduire à la formation de silyliums. La rupture de liaisons faibles est cependant la plus classique et la plus utilisée. Cependant, choisir la méthode adaptée n'est pas gage de réussite, d'autres paramètres comme le choix de l'anion et le choix du solvant contribuent pleinement à l'obtention d'un silylium.

#### 3.3.1. Par rupture de liaison Silicium-Hydrogène

Initialement observée par P. Bartlett, F. Condon et A. Schneider en 1944,<sup>39</sup> la réaction de transfert d'hydrure entre un carbénium et un alcane a, par la suite, été adaptée par J. Y. Corey aux silanes pour conduire à un transfert d'hydrure du silane vers un carbénium (**Schéma 13**).<sup>40,41</sup> Cette réaction est généralement nommée réaction de Bartlett-Condon-Schneider (BSC), mais elle est aussi parfois appelé protocole ou méthode de J. Y. Corey.<sup>42</sup> Ainsi, en présence d'un acide de Lewis fort, la rupture d'une liaison Si-H est possible et conduit au silylium et à l'adduit de Lewis hydrogéné. L'acide de Lewis de choix pour cette réaction est le cation trityle en raison de la facilité à produire

<sup>38</sup> Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 4647-4650.

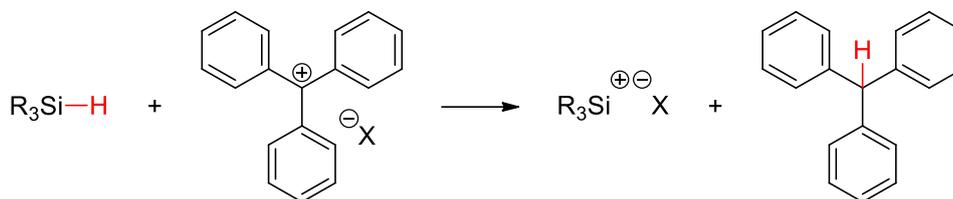
<sup>39</sup> P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1531-1539.

<sup>40</sup> J. Y. Corey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2430-2433.

<sup>41</sup> J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3237-3238.

<sup>42</sup> J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5001-5008.

des sels de trityle avec de nombreux anions très peu coordinants. Bien que le cation trityle soit bien plus stabilisé que le cation silyle cette réaction est rendue possible par la formation d'une liaison C-H plus forte que la liaison Si-H. Cette force motrice permet d'aboutir à une réaction exothermique d'environ 2-8 kcal.mol<sup>-1</sup>.<sup>43,44</sup>

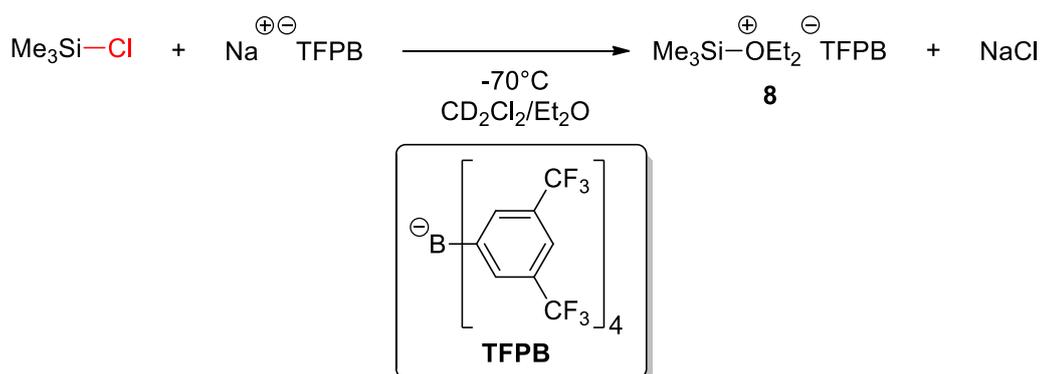


**Schéma 13 :** Transfert d'hydrure par la réaction de Bartlett-Condon-Schneider

Cette première méthode est aujourd'hui la méthode la plus couramment utilisée pour générer les silyliums. Cette réaction thermodynamiquement favorisée conduit généralement au silylium dans des temps de réaction très courts (quelques secondes à quelques minutes). Cependant, de par la taille du cation trityle, cette réaction est assez sensible à l'encombrement stérique, et devient très lente voire absente dans le cas de silanes très encombrés.

### 3.3.2. Par rupture de liaison Silicium-Hétéroatome

La rupture de liaison entre le silicium et des hétéroatomes est possible, mais la force de ces liaisons rend cette méthode moins générale et moins attrayante que la précédente. Cependant M. Kira et H. Sakurai réussirent à générer le silyloxonium **8** à partir d'un chlorosilane et d'un sel de tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate (TFPB) de sodium, la force ionique élevée ainsi que la grande constante de précipitation de NaCl jouent le rôle de forces motrices de la réaction (**Schéma 14**).<sup>45</sup>



**Schéma 14 :** Synthèse d'un silyloxonium par métathèse d'ions

K. Komatsu a aussi décrit la synthèse du silaimidazolium aromatique **10** par abstraction d'un anion chlorure issue de la réaction entre le chlorosilaimidazole **9** et le triéthylsilylbenzénium

<sup>43</sup> G. G. Hess, F. W. Lampe, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3174-3175.

<sup>44</sup> G. G. Hess, F. W. Lampe, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5327-5333.

<sup>45</sup> M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697-6700.

tétrakis(pentafluorophényl)borate (TPFPB) **11** (Schéma 15).<sup>46</sup> Ce composé **10** peut aussi être vu comme un carbocation bissilylé stabilisé par un silylène.

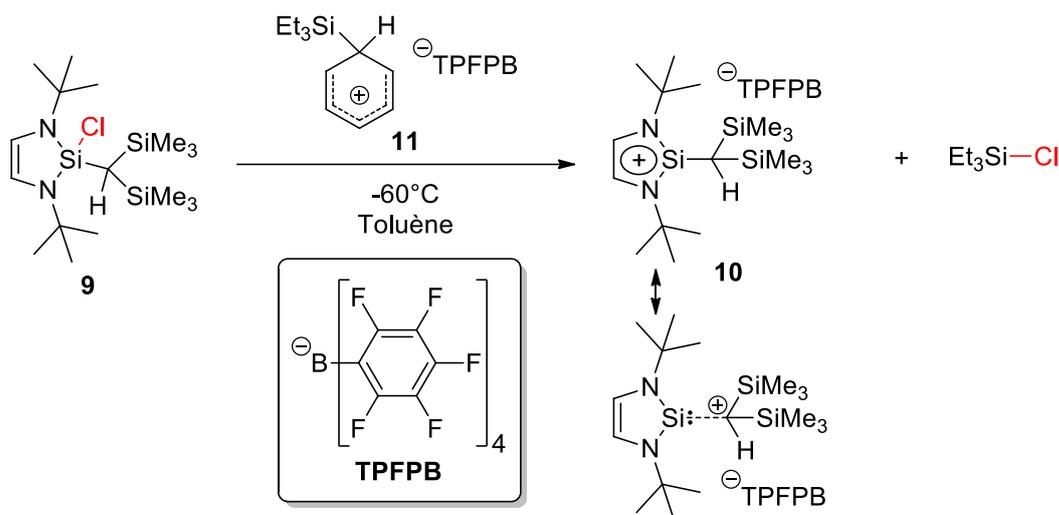


Schéma 15 : Synthèse d'un silylium aromatique par abstraction d'ion chlorure

### 3.3.3. Par rupture de liaison Silicium-Carbone

Nous avons vu précédemment que les liaisons Si-C étaient légèrement plus faibles que les liaisons C-C, et il a par exemple été calculé que la réaction d'abstraction de méthyle du tétraméthylsilane par le cation triméthyle carbénium était thermodynamiquement favorable de 7 kcal.mol<sup>-1</sup> (Schéma 16).<sup>44</sup>

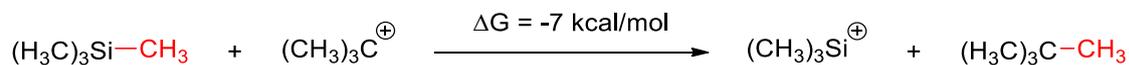


Schéma 16 : Equation isodesmique du transfert de méthyle

Dans les années 1990, J. B. Lambert a tenté de générer le trimésitylsilylium **13** à partir du trimésitylsilane **12** (Schéma 17). Cependant la gêne stérique présente au sein de ce silane était telle que l'abstraction d'hydrure par la réaction de BSC était inefficace.<sup>35,47</sup>

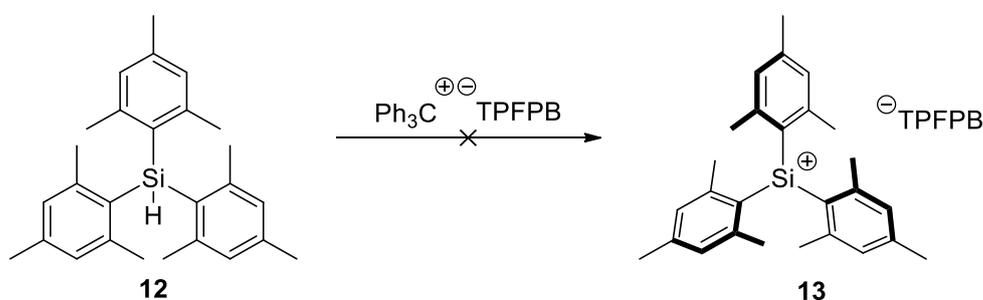
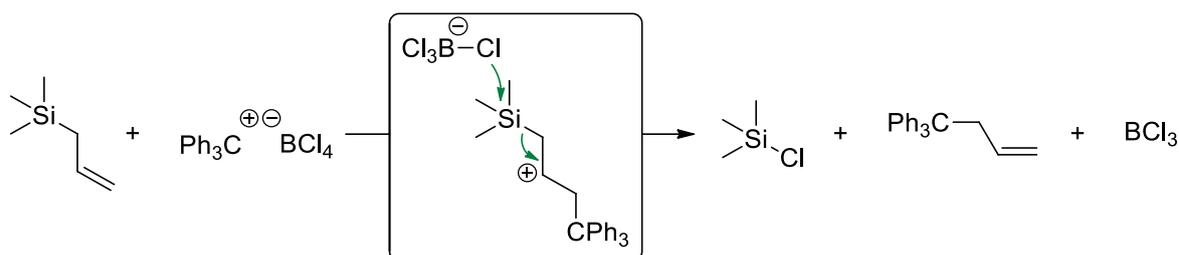


Schéma 17 : Premier essai de synthèse du trimésitylsilylium

<sup>46</sup> S. Ishida, T. Nishinaga, R. West, K. Komatsu, *Chem. Commun.* **2005**, 778-780.

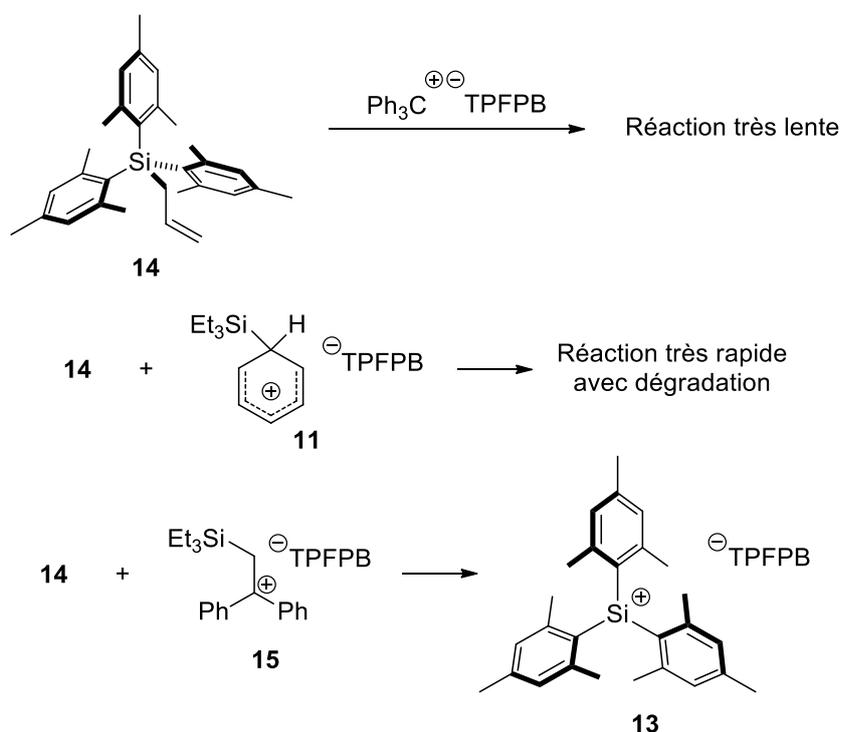
<sup>47</sup> J. B. Lambert, C. L. Stern, Y. Zhao, W. C. Tse, C. E. Shawl, K. T. Lentz, L. Kania, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 568, 21-31.

H. Mayr<sup>48</sup> avait quant à lui montré que le traitement d'un allylsilane par un acide de Lewis conduisait à la rupture de la liaison Si-C<sub>allyl</sub> (**Schéma 18**).



**Schéma 18** : Rupture de liaison silicium-carbone par un acide de Lewis

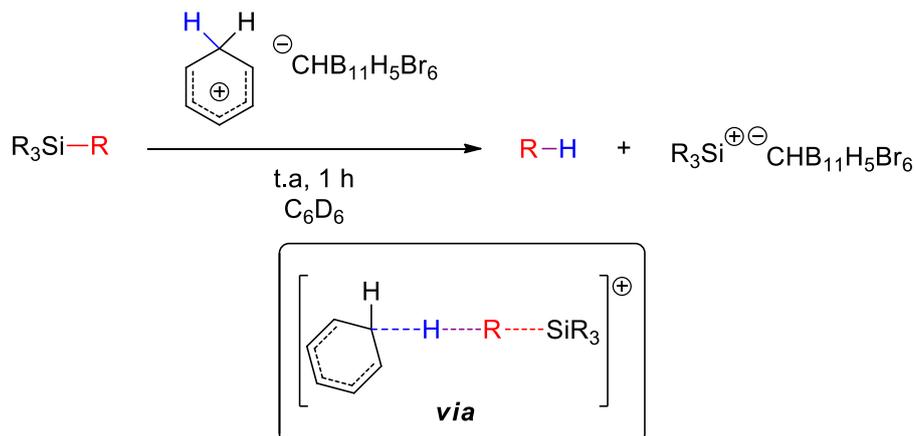
En s'appuyant sur les travaux réalisés par H. Mayr, J. B. Lambert remplace l'hydrogène par un fragment allyle.<sup>42</sup> En effet dans l'allyltrimésitylsilane, le centre réactif est éloigné des gênes stériques, et en misant sur la faiblesse de cette liaison Si-C, il espère ainsi pouvoir générer le trimésitylsilylium, en formant une liaison C-C plus forte, par traitement avec un acide de Lewis fort. La réaction entre l'allyltrimésitylsilane et le trityle TPFPB conduisant à une réaction très lente, il décide alors d'utiliser un acide de Lewis plus fort, le triéthylsilylbenzénium TPFPB **11**, lequel conduit à une réaction très rapide accompagnée de dégradation. Il utilise ensuite un acide de Lewis de réactivité intermédiaire, et le carbocation secondaire **15** conduit à la formation complète et propre du trimésitylsilylium TPFPB **13** (**Schéma 19**).



**Schéma 19** : Rupture de liaison silicium-carbone et synthèse du trimésitylsilylium

<sup>48</sup> C. Schade, H. Mayr, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1988**, 9, 477-482.

Très récemment, M. Oestreich a décrit la synthèse de nombreux silyliums par rupture de liaison Si-C (**Tableau 3**).<sup>49</sup> A l'aide d'un benzénium carborane, acide de Brønsted très fort décrit par C. A. Reed,<sup>50</sup> il réalise la protonation de liaison Si-C non-activée conduisant au silylium et à l'alcane correspondant. La réaction est hautement chimiosélective des alkyles primaires par rapport aux autres degrés de substitution ( $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ ) pour des raisons stériques. Accompagnée par une étude théorique sur le mécanisme, il propose que l'attaque du proton sur le groupement carboné s'effectue sur la face opposée au centre silylé. Ainsi ce mécanisme s'apparente à une substitution électrophile de type 2,  $SE_2$ , à l'image du mécanisme de  $SN_2$ .



Entrée	Silane	Alcane	Silylium	$\delta^{29}Si$
1	Me <sub>3</sub> Si-Me	Me-H	Me <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	93.5
2	Et <sub>3</sub> Si-Et	Et-H	Et <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	100.0
3	<i>n</i> -Bu <sub>3</sub> Si- <i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu-H	<i>n</i> -Bu <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	98.0
4	<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> MeSi-Me	Me-H	<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> MeSi <sup>+</sup>	100.9
5	<i>t</i> -BuMe <sub>2</sub> Si-Me	Me-H	<i>t</i> -BuMe <sub>2</sub> Si <sup>+</sup>	98.0

**Tableau 3 :** Rupture de liaison silicium-carbone par protonation de silanes

### 3.3.4. Par redistribution

Observée pour la première fois en 1987 par C. Eaborn,<sup>51</sup> la migration de substituants des silanes est connue. Mais ce n'est qu'à partir de 2011<sup>52,53</sup> que T. Müller utilisa ce phénomène de redistribution pour effectuer la synthèse de silyliums issus de silanes très encombrés qui ne

<sup>49</sup> Q. Wu, Z. W. Qu, L. Omann, E. Irran, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, 57, 9176-9179.

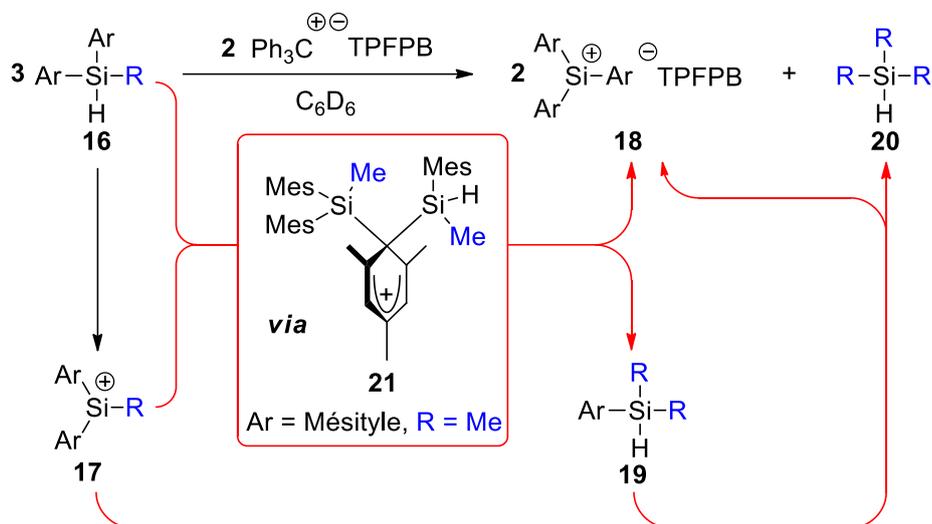
<sup>50</sup> C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1796-1804.

<sup>51</sup> C. Eaborn, P. D. Lickiss, S. T. Najim, W. A. Stańczyk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1461-1462.

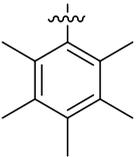
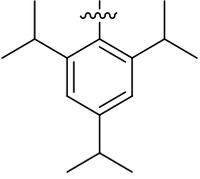
<sup>52</sup> A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12636-12638.

<sup>53</sup> A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, 32, 4713-4722.

pouvaient pas être obtenus directement par la réaction de BSC. Ainsi, alors que l'abstraction d'hydrure à partir du trimésitylsilane est impossible, la réaction de 3 équivalents de dimésitylméthylsilane avec 2 équivalents de trityl TFPFB, conduit quantitativement au trimésitylsilylium TFPFB **13** (**Tableau 4**). Cette méthode permet aussi l'accès aux dérivés xylyl-, duryl-, pentaméthylphényl- et triisopropylphényl- triarylsilylium à partir des dérivés diarylalkylsilanes, avec différents substituants alkyles possibles. Cette réaction procède tout d'abord par une réaction d'abstraction d'hydrure lente du diarylalkylsilane **16** par le cation trityl, puis en raison de l'absence de stabilisation du diarylalkylsilylium **17** généré, ce dernier réagit avec une autre molécule de silane **16**. Après échange de substituants, le triarylsilylium **18** et l'aryldialkylsilane **19** sont obtenus. Ce silane **19** est de nouveau disponible pour échanger son substituant aryle avec un silylium **17**, conduisant à la formation d'une deuxième molécule de triarylsilylium **18** et au trialkylsilane **20**. Le mécanisme de la redistribution de substituants est actuellement défini par un transfert intramoléculaire via la formation de l'arénium **21** (**Tableau 4**).



Entrée	Ar	R	Silylium	$\delta^{29}\text{Si}$
1		Me	Xylyl <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	229.9
2		Me, Et, <i>i</i> -Pr, <i>t</i> -Bu	Mes <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	225.3
4		Me	Duryl <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	226.5

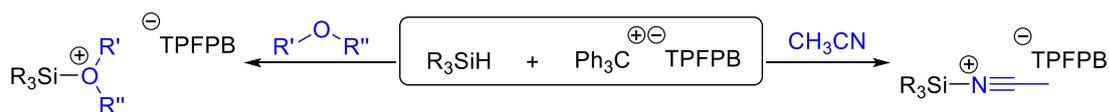
5		Me	Pemp <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	216.2
6		Me	Tipp <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	229.8

**Tableau 4 :** Synthèse de silyliums encombrés par redistribution

Cependant toute réaction a ses limitations, et ici l'encombrement stérique en devient une à partir de l'utilisation du Tipp<sub>2</sub>EtSiH, où la redistribution n'a plus lieu et seul le Tipp<sub>2</sub>EtSi<sup>+</sup> est observé, avec un  $\delta^{29}\text{Si} = 244.7$  ppm.

### 3.4. Importance du choix du solvant

Depuis le début des études réalisées sur les silyliums, le choix du solvant a toujours été déterminant dans leur stabilité et leur réactivité. Initialement, des solvants polaires aprotiques étaient envisagés afin de favoriser la formation de paires d'ions. Cependant les silyliums générés dans ces conditions se complexaient au solvant comme l'ont montré P. Boudjouk,<sup>54</sup> M. Kira et H. Sakurai<sup>55</sup> pour l'acétonitrile avec formation de silylnitriliums (**Schéma 20**). M. Kira et H. Sakurai ont aussi montré que les éthers, tel que le diéthyléther, pouvaient se complexer aux silyliums pour former les silyloxoniums correspondants.<sup>45</sup> Dans les deux cas, la formation de l'adduit de Lewis génère un silylium stabilisé plus stable qui a perdu une grande partie de sa réactivité.



**Schéma 20 :** Complexation des silyliums avec les solvants polaires

Par la suite, il s'est avéré que les solvants aromatiques tels que le benzène ou le toluène étaient de bons solvants pour la synthèse de ces cations silylés. Ces solvants aromatiques se complexent dans une moindre mesure au centre cationique silylé, formant un complexe de type intermédiaire de Wheland dont la liaison Si-Ar du silylarénium se situe entre une coordination  $\sigma$  et  $\pi$ , offrant une stabilisation aux silyliums tout en les maintenant très réactifs.

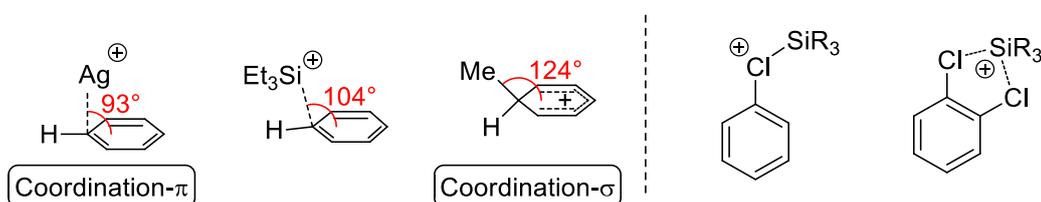
Il est intéressant de noter que dans ces solvants les sels de l'anion TPFPB donnent lieu à un système biphasique en raison de son système perfluoré. En effet, la phase dense inférieure est un clathrate (complexe d'inclusion) dont le comportement est proche de celui des liquides ioniques, et contient

<sup>54</sup> S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4514-4519.

<sup>55</sup> M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1993**, *22*, 153-156.

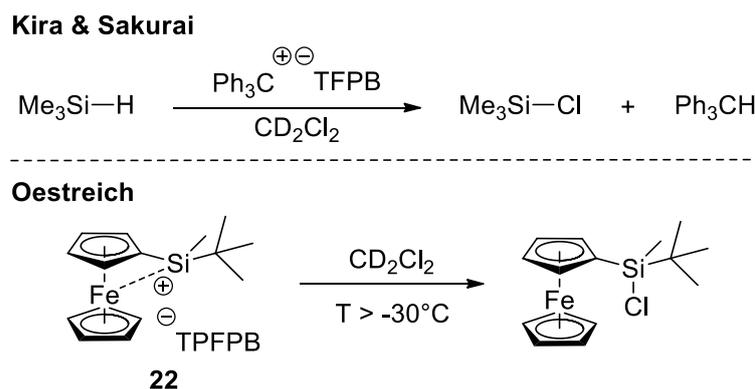
les espèces chargées telles que le trityl TFPFB ou les silyliums TFPFB. La phase supérieure quant à elle contient l'excès de solvant et les espèces neutres telles que le silane, le triphénylméthane et les sous-produits neutres. Après réaction, il est alors possible de séparer ces deux phases pour ne garder que la phase inférieure contenant le silylium.

Les solvants aromatiques halogénés tels que le fluorobenzène, le chlorobenzène et le dichlorobenzène sont aussi couramment utilisés. Ils possèdent un système aromatique moins riche ce qui les rend plus inerte vis-à-vis de réactions secondaires et se complexent généralement au silylium par leur hétéroatome (**Figure 8**). Dans ces solvants la réaction évolue en phase homogène ce qui peut s'avérer d'un grand intérêt pour des études RMN. Dans ce même contexte, le chlorobenzène-d5 est un solvant de choix puisque son point de fusion permet d'étudier des échantillons à des températures aussi faibles que -40°C.



**Figure 8** : Différents modes de stabilisation des silyliums par les solvants aromatiques

Le dichlorométhane est aussi un bon solvant car il produit une solution homogène et permet d'effectuer des réactions à très basse température (-95°C) ; le dichlorométhane-d2 est aussi meilleur marché que le chlorobenzène-d5. Son utilisation est toutefois contre-indiquée pour la synthèse de silyliums peu stabilisés. En effet en raison de force de liaison Si-Cl élevée, ces silyliums ont tendance à facilement abstraire un ion chlorure pour former le chlorosilane correspondant tel que l'ont montré M. Kira et H. Sakurai<sup>45</sup> ou encore M. Oestreich (**Schéma 21**).<sup>56</sup>

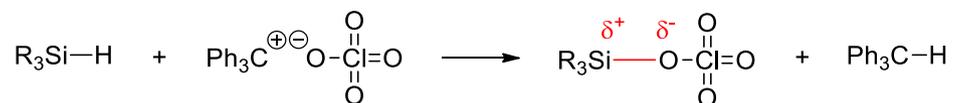


**Schéma 21** : Réaction d'abstraction d'ion chlorure du dichlorométhane par un silylium

<sup>56</sup> H. F. T. Klare, K. Bergander, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9077-9079.

### 3.5. Importance du choix de l'anion

La nature de l'anion s'est avérée être déterminante dans la synthèse des silyliums. Dans les premiers travaux, l'anion perchlorate était employé dans ces synthèses (**Schéma 22**). Cependant, alors que le perchlorate de trityle utilisé dans ces réactions est complètement ionisé en solution, G. A. Olah a montré que les perchlorates de silyles obtenus par la réaction de BSC étaient des composés neutres, où la liaison covalente Si-O était polarisée mais non ionisée.<sup>57,58,59</sup>



**Schéma 22** : Formation des silylperchlorates à liaison Si-O covalente polarisée

G. A. Olah, a aussi essayé de générer en présence de pentafluoroantimoine ( $\text{SbF}_5$ ) des silyliums hexafluoroantimonates ( $\text{R}_3\text{Si}^+\text{SbF}_6^-$ ) porteur de cet anion  $\text{SbF}_6^-$  très stable (**Schéma 23**). Cependant, alors que l'hexafluoroantimonate de diméthylfluorocarbénium **23** est obtenu dans ces conditions à partir du diméthylidifluorométhane,<sup>60</sup> seul l'adduit de Lewis **24** est formé dans le cas du diméthylidifluorosilane.<sup>61</sup> Lorsqu'un fluorosilane est traité dans un milieu  $\text{SbF}_5\text{-HF}$  encore plus acide, la protonation d'une liaison Si-C a lieu, formant du méthane et probablement l'hexafluoroantimonate de silylium **25**. Cependant ce dernier n'est pas observé et seul le diméthylidifluorosilane, produit de dégradation de **25**, est obtenu.<sup>61</sup> G. A. Olah a conclu plus tard qu'"en raison de la forte affinité du silicium pour l'oxygène et les halogènes [...] il est douteux que des cations trivalents silylés stables à longue durée de vie puissent être observés en solution avec les systèmes utilisés pour les carbocations".<sup>26</sup>

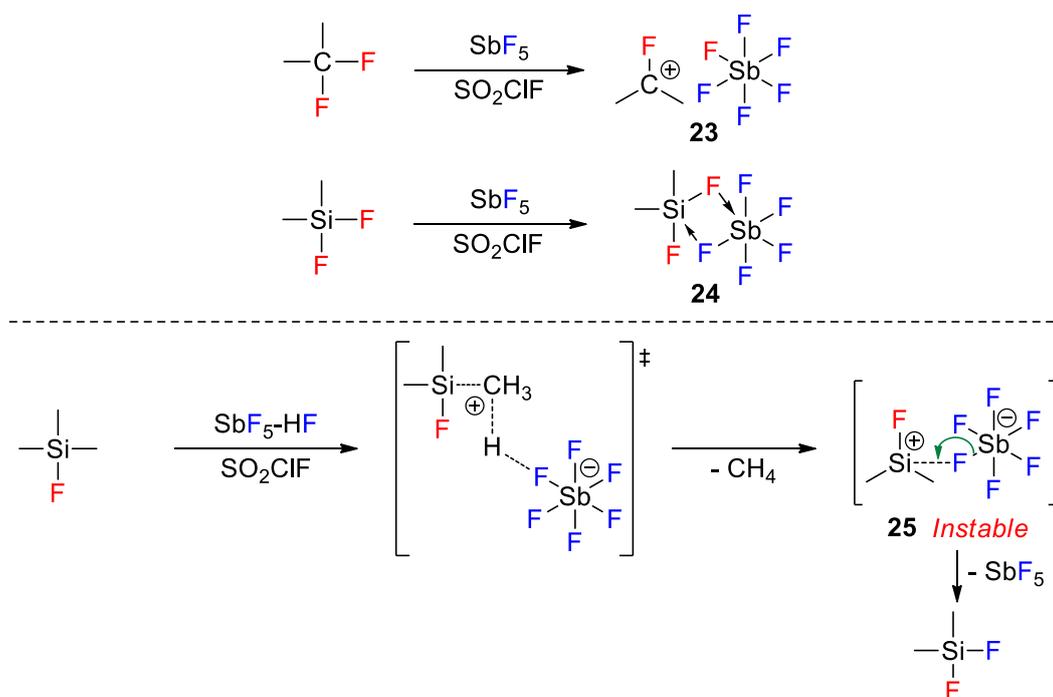
<sup>57</sup> J. B. Lambert, J. A. McConnell, W. J. Schulz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2482-2484.

<sup>58</sup> J. B. Lambert, J. A. McConnell, W. Schilf, W. J. Schulz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 455-456.

<sup>59</sup> G. K. S. Prakash, S. Keyaniyan, R. Aniszfeld, L. Heiliger, G. A. Olah, R. C. Stevens, H. K. Choi, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5123-5126.

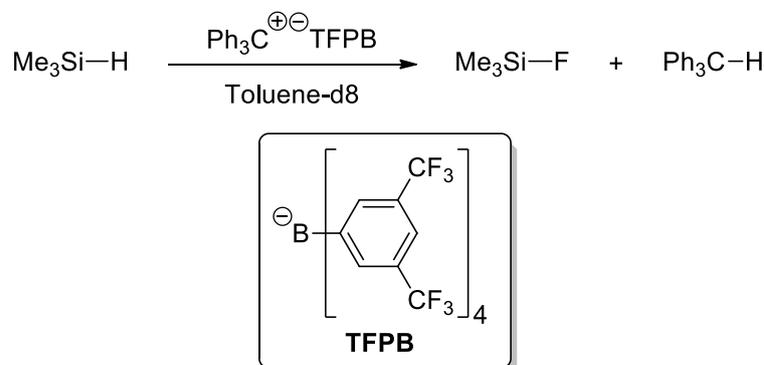
<sup>60</sup> G. A. Olah, M. B. Comisarow, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2955-2961.

<sup>61</sup> G. A. Olah, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4942-4943.



**Schéma 23 :** Comportement des halogénosilanes en présence de  $\text{SbF}_5$

L'arrivée des borates très peu coordinants avec les travaux de M. Yoshimura sur l'anion tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate (TFPB) a permis de montrer la grande stabilité de ce dernier.<sup>62</sup> Cependant dans certains cas, les silyliums trop réactifs réagissent avec l'anion par abstraction d'un ion fluorure pour conduire à la formation du fluorosilane correspondant (**Schéma 24**).<sup>45</sup>



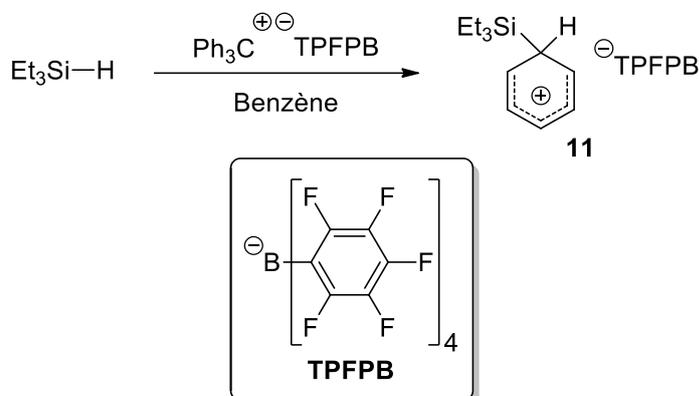
**Schéma 24 :** Abstraction d'un ion fluorure du TFPB par un silylium

Les travaux de J. Chien sur le développement de l'anion TFPB ont par la suite permis l'accès à de nombreux silyliums à l'aide de cet anion très peu coordinant et extrêmement stable.<sup>63</sup> Sa stabilité est liée à la présence de son squelette perfluoré: les fluors, substituants possédant un effet inductif électroattracteur très fort, participent à la délocalisation de la charge négative portée par l'atome de bore à travers l'ensemble du squelette sigma. Ainsi, la réactivité des liaisons bore-carbone au sein de l'anion sont considérablement diminuées. De plus l'effet mésomère donneur

<sup>62</sup> H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1984**, 57, 2600-2604.

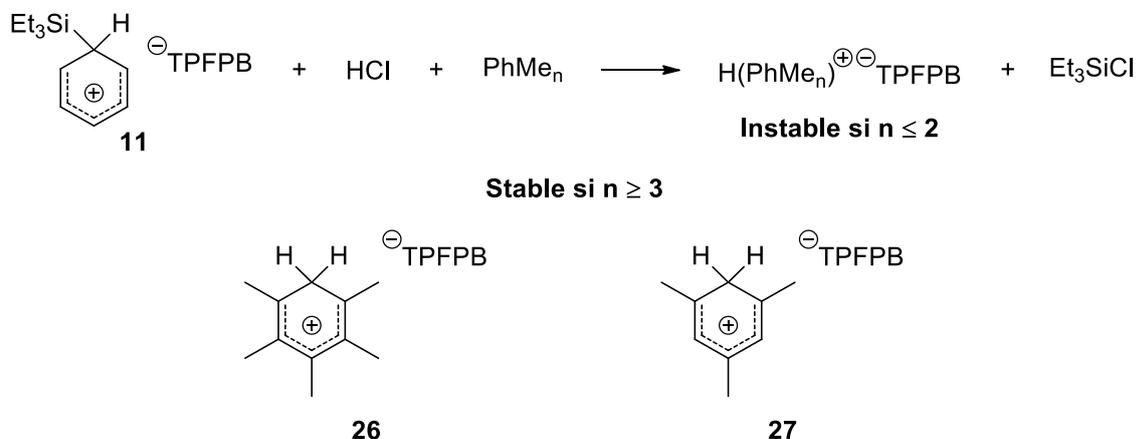
<sup>63</sup> J. C. W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8570-8571.

du fluor engage les doublets électroniques de ces derniers dans les cycles aromatiques ( $C=F^+$ ) et réduit considérablement sa nucléophilie.<sup>64</sup> Depuis son développement, cet anion a permis l'obtention de nombreux silyliums tel que le triéthylsilylbenzénium TFPFB **11** de J. B. Lambert (**Schéma 25**).<sup>65</sup> Il est aujourd'hui l'anion de choix et permet l'accès à de nombreux silyliums à partir de son sel de trityle commercial.



**Schéma 25 :** Utilisation du trityle TFPFB dans la synthèse des silyliums

Cependant, C. A. Reed rapporte en 1999 les limites de la stabilité de cet anion TFPFB avec la synthèse d'aromatiques protonés.<sup>66,50</sup> En effet, l'anion est stable face aux cations pentaméthylbenzénium **26** et mesitylénium **27** mais se dégrade face aux aromatiques protonés de moindre substitution, e.g. cation xylénium (**Schéma 26**).



**Schéma 26 :** Limite de stabilité de l'anion TFPFB

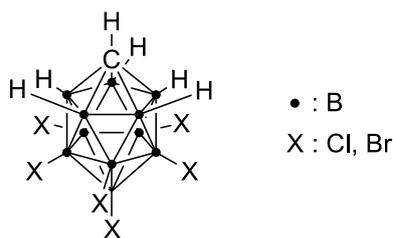
Finalement, dans les années 1990, C. A. Reed se lance dans l'étude d'anions très peu coordinants : les carboranes. Ainsi il dérive l'anion carborane  $CB_{11}H_{12}$ , anion encore sensible révélant une

<sup>64</sup> J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430-2443.

<sup>65</sup> J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917.

<sup>66</sup> C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, P. D. W. Boyd, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6314-6315.

instabilité même vis-à-vis du cation trityle,<sup>67</sup> en carborane halogéné  $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6$  beaucoup plus inerte et stable vis-à-vis des silyliums (**Figure 9**).<sup>68</sup>



**Figure 9** : Structure générale des carboranes

Cette inertie des carboranes est principalement issue de l'aromaticité  $\sigma$  présente au sein du cœur icosaédrique  $\text{CB}_{11}$ . Celle-ci fait notamment de ces anions de véritables analogues tridimensionnel du benzène.<sup>67</sup> Aussi la présence des substituants halogénés permet d'écranter la charge négative centrale et contribue à l'inertie de l'anion. La basicité de l'anion décroît dans l'ordre  $\text{X} = \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ , ce qui peut être attribué à la plus faible polarisabilité de l'halogène.<sup>69</sup> C. A. Reed a montré que la basicité diminuait en augmentant la substitution en halogène, avec par exemple le undecachlorocarborane qui est l'un des anions les moins coordinants. Enfin, au-delà des propriétés chimiques, ces anions carboranes ont une très bonne aptitude à la cristallisation comparés au TPFPB, lequel a tendance à former des huiles au lieu de cristalliser en raison de son squelette perfluoré.

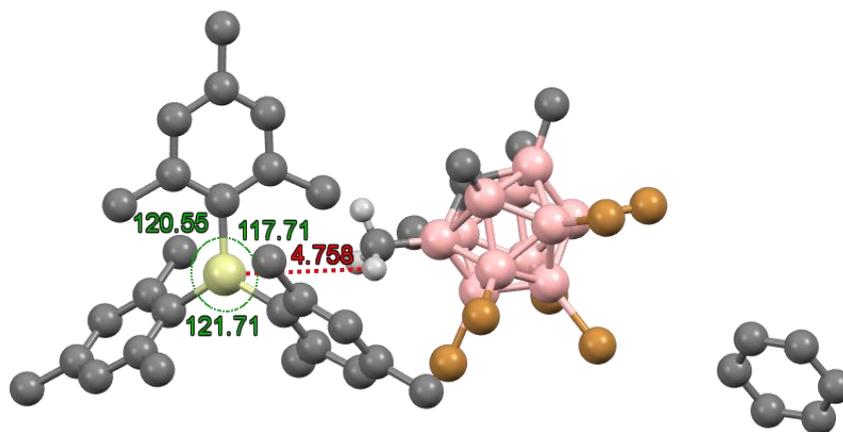
Les propriétés des carboranes ont permis à C. A. Reed d'obtenir de nombreux clichés de structures de silyliums à travers l'analyse par diffraction des rayons X de leurs monocristaux, dont notamment ceux du premier silylium parfaitement plan lors d'une collaboration avec J. B. Lambert : le trimésitylsilylium (**Figure 10**).<sup>36</sup> En effet la planéarité est confirmée par la somme des angles des liaisons formées par le silicium de  $\Sigma\alpha(\text{Si}) = 360.0^\circ$ , valeur attendue pour une structure plane trigonale qui par définition possède des angles de  $120^\circ$ . L'absence d'interaction du silylium avec le carborane est confirmée par la présence de la distance cation-anion la plus courte ( $d_{\text{Si-H}} = 4.758 \text{ \AA}$ ) bien supérieure à la somme de leur rayon de van der Waals ( $\Sigma r_{\text{vdW, Si/H}} = 3.30 \text{ \AA}$ , avec  $r_{\text{vdW, Si}} = 2.10 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{vdW, H}} = 1.10 \text{ \AA}$ ).<sup>70</sup>

<sup>67</sup> T. Jelinek, P. Baldwin, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1982-1990.

<sup>68</sup> C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, 262, 402.

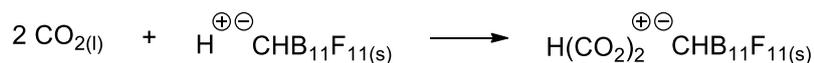
<sup>69</sup> C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 121-128.

<sup>70</sup> M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806-5812.



**Figure 10 :** Structure DRX du trimésitylsilylium carborane  $\text{Mes}_3\text{Si}^+\text{CHBMe}_5\text{Br}_6$ , co-cristallisée avec une molécule de benzène

Par la suite, C. A. Reed illustre davantage l'incroyable stabilité de ces carboranes en synthétisant des benzéniums carboranes, cations jusque-là inaccessibles avec l'anion TFPFB, un phényle carborane<sup>71</sup> puis des acides carborane.<sup>69</sup> Plus récemment, il a synthétisé l'acide le plus fort jamais isolé, l'acide carborane  $\text{H}^+\text{CHB}_{11}\text{F}_{11}$ , qui s'est montré capable de protoner des bases extrêmement faibles telles que le dioxyde de carbone (**Schéma 27**).<sup>72</sup>



**Schéma 27 :** Stabilité du carborane  $\text{CHB}_{11}\text{F}_{11}$  vis-à-vis de l'acide conjugué du dioxyde de carbone

Ainsi, à ce jour, les anions carboranes sont les anions les plus inertes jamais observés et dont la limite de stabilité n'est toujours pas connue.

#### 4. Les silyliums stabilisés par une base de Lewis

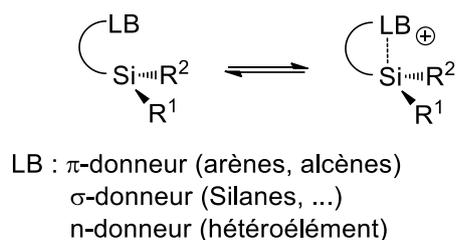
Les silyliums sont des acides de Lewis extrêmement fort, ils réagissent rapidement avec toutes espèces présentant une forte densité électronique et se coordinent facilement aux bases de Lewis les plus faibles. Comme nous l'avons vu précédemment, la présence d'un encombrement stérique important à proximité du centre cationique silylé et la présence d'un anion très peu coordinant peut néanmoins conduire à la formation de silyliums véritablement plan, comme c'est le cas du trimésitylsilylium de J. B. Lambert et C. A. Reed<sup>36</sup> et des triarylsilyliums de T. Müller.<sup>53</sup> Cependant, bien que la présence d'un tel encombrement stérique empêche la complexation du silylium avec son anion ou des bases de Lewis externes, elle limite aussi l'approche des réactifs

<sup>71</sup> S. Duttwyler, C. Douvris, N. L. P. Fackler, F. S. Tham, C. A. Reed, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7519-7522.

<sup>72</sup> S. Cummings, H. P. Hratchian, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1382-1386.

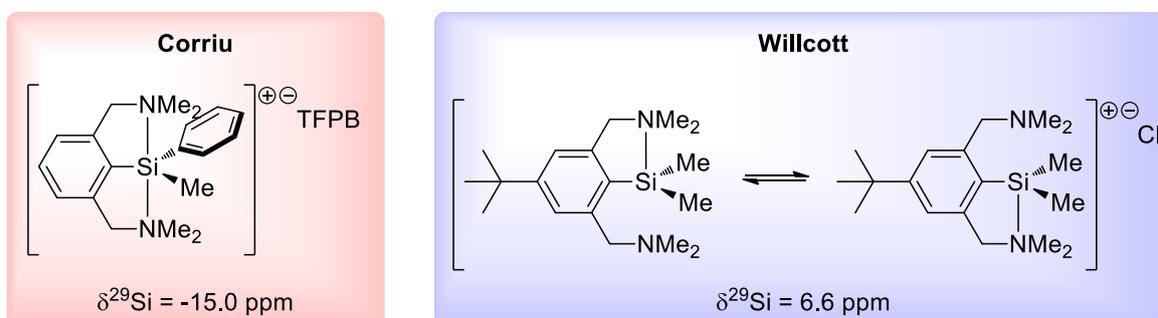
lorsque l'on souhaite les utiliser en catalyse. Ainsi, il convient de développer de nouveaux acides de Lewis silylés, où le silylium est stabilisé et conserve sa grande réactivité.

Afin d'éviter les interactions intermoléculaires entre les silyliums à la recherche de stabilisation et des donneurs d'électrons, une stratégie consistant à introduire une base de Lewis sur le squelette silylé a été adoptée (**Figure 11**). La stabilisation intramoléculaire, entropiquement plus favorable, du silylium avec cette base de Lewis permet ainsi d'atténuer ces interactions intermoléculaires. Aussi, en faisant varier la nature de la base de Lewis ( $\pi$ -,  $\sigma$ - ou encore n-donneur) et la distance de celle-ci avec le centre silylé, il est possible de réguler la force de cette stabilisation intramoléculaire et d'ainsi réguler la réactivité du silylium.



**Figure 11** : Stabilisation intramoléculaire d'un silylium par une base de Lewis pendante

R. J. P. Corriu s'est intéressé de près aux silyliums stabilisés par des dérivés azotés. Il a proposé en 1993, une structure pentavalente pour les silaniums<sup>73</sup> générée par la réaction de BSC à partir des silanes eux-mêmes pentavalents (**Schéma 28**).<sup>74</sup> En effet, l'ensemble des données RMN collectées à température ambiante et à basse température étaient en parfaite adéquation avec une organisation pentavalente attendue pour un silanium. Une étude réalisée par M. R. Willcott l'année suivante sur un dérivé similaire a montré que, dans ce cas, le silylium était stabilisé par un seul groupement amine à basse température via une structure tétravalente, et qu'une rapide interconversion des groupements avait lieu à température ambiante conduisant à une observation moyennée d'un silanium. Il a ainsi mesuré une barrière énergétique du processus de l'ordre de 10 kcal.mol<sup>-1</sup> avec une température de coalescence de 220°K dans le chloroforme.<sup>75</sup> Suite à ces observations, il suggère que ce processus d'interconversion soit vu comme le mode de stabilisation général pour les silyliums stabilisés de cette façon.



**Schéma 28** : Silyliums stabilisé par deux amines tertiaires

<sup>73</sup> C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1311-1313.

<sup>74</sup> J. Boyer, C. Brelrière, F. Carré, R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, J. C. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 43-51.

<sup>75</sup> V. A. Benin, J. C. Martin, M. R. Willcott, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2133-2136.

Par la suite, plusieurs travaux illustrant ce concept ont vu le jour (c.f. Frise chronologique). Dans le début des années 2000, T. Müller a décrit différents systèmes dans lesquels le silylium est stabilisé par une liaison Si-H (**28** et **30**) ou un atome de fluor (**31**).<sup>76,77</sup> Ainsi en se référant aux déplacements chimiques  $\delta^{29}\text{Si}$  on peut noter que la liaison Si-H d'un silane est un meilleur donneur que la liaison Si-F d'un fluorosilane. En 2007, G. I. Nikonov pousse le concept et décrit un silylium stabilisé par de multiples liaisons Si-H (**33**).<sup>78</sup> T. Müller a aussi décrit un cation silanorbornyle **29** dans lequel le silylium est stabilisé par une double liaison C=C; à noter que ce composé peut aussi être vu comme un cycle homoaromatique à 3 centres et 2 électrons.<sup>79</sup> La stabilisation du silylium par une insaturation lui confère un déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si}$  similaire aux silylaréniums. J. Yoshida observe en 2007 le silylpyridinium (**32**) généré par coupure d'une liaison Si-Si par électrochimie.<sup>80</sup> Par la suite, de nombreuses autres bases de Lewis ont été utilisées pour stabiliser des silyliums et T. Müller a notamment contribué à la compréhension du comportement des silyliums stabilisés par des pnictogènes (**39-44**)<sup>81</sup> et des chalcogènes (**48-54**).<sup>82</sup> M. Oestreich a quant à lui étudié la stabilisation des silyliums par l'atome de fer d'un squelette ferrocène pour lesquelles des déplacements chimiques élevés sont observés (**35**),<sup>56,83</sup> mais aussi d'autres hétéroéléments avec l'atome de soufre (**38, 45 et 57**) pour sa stéréogénicité dans les sulfoniums (voir chapitre 4) ou l'azote des oxazolines (**37**).<sup>84,85,86</sup>

---

<sup>76</sup> T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3033-3036.

<sup>77</sup> R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676-9682.

<sup>78</sup> A. Y. Khalimon, Z. H. Lin, R. Simionescu, S. F. Vyboishchikov, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4530-4533.

<sup>79</sup> T. Müller, C. Bauch, M. Ostermeier, M. Bolte, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2158-2168.

<sup>80</sup> T. Nokami, R. Soma, Y. Yamamoto, T. Kamei, K. Itami, J. Yoshida, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, No. 7.

<sup>81</sup> M. Reißmann, A. Schäfer, R. Panisch, M. Schmidtmann, M. Bolte, T. Müller, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2393-2402.

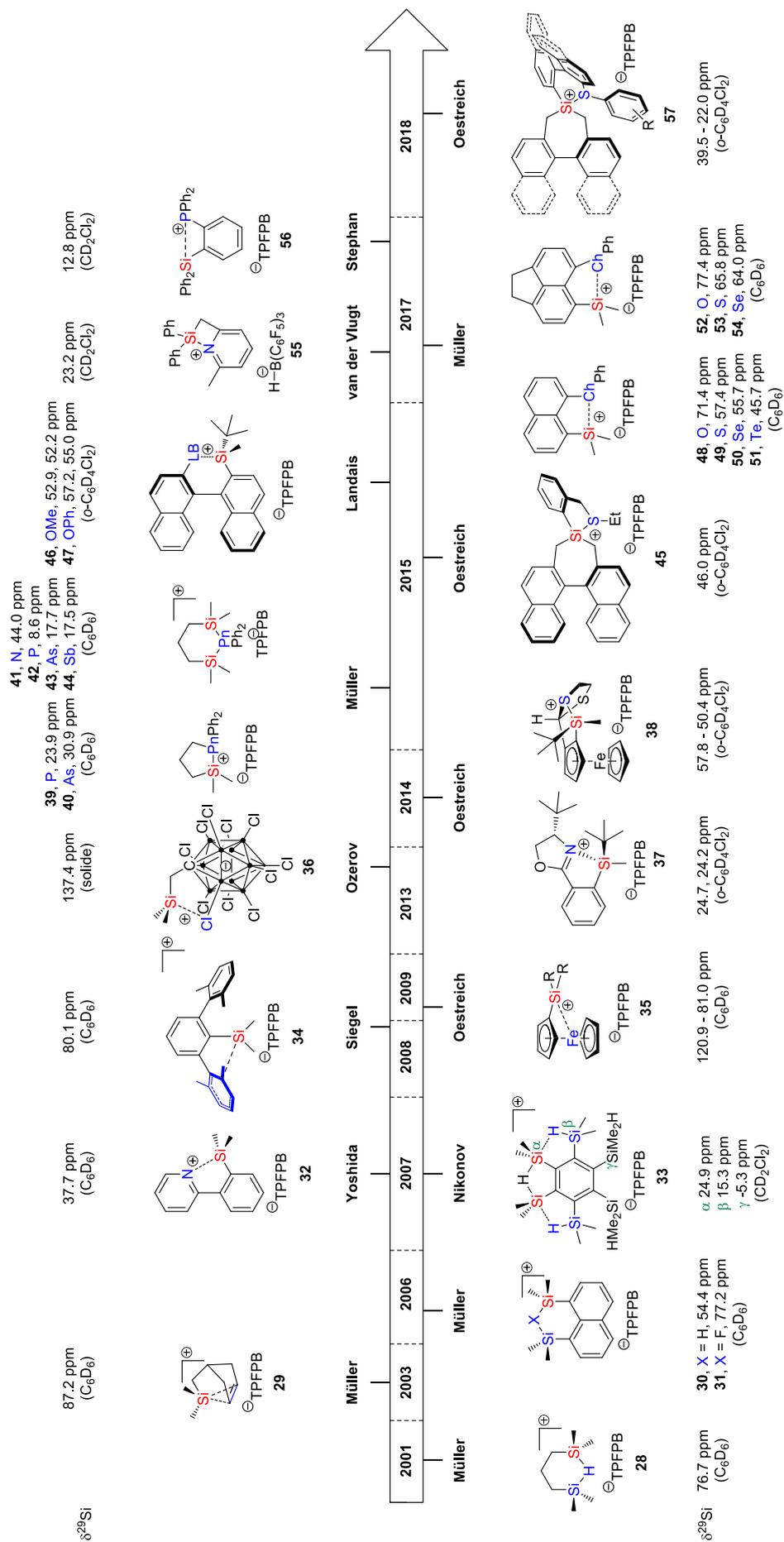
<sup>82</sup> N. Kordts, S. Kunzler, S. Rathjen, T. Sieling, H. Grossekapfenberg, M. Schmidtmann, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10068-10079.

<sup>83</sup> K. Müther, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, M. Kaupp, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16579-16594.

<sup>84</sup> V. H. G. Rohde, P. Pommerening, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 3618-3628.

<sup>85</sup> V. H. G. Rohde, M. F. Müller, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 3358-3373.

<sup>86</sup> P. Shaykhtudinova, S. Kemper, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 2896-2901.



Y. Landais a étudié la stabilisation des silyliums par des éthers (**46** et **47**) dans lesquels l'oxygène tricoordiné devient aussi élément de chiralité, montrant aussi qu'une mémoire de chiralité centrée sur le silicium existait chez ces silyliums.<sup>87</sup> D. W. Stephan a récemment rapporté la formation du silylphosphonium **56** possédant un cycle tendu à 4 chaînons.<sup>88</sup> Aussi, un exemple assez original a été reporté par O. V. Ozerov avec le zwitterion silylium carborane **36**.<sup>89</sup> Finalement, au cours de ces travaux de thèse, J. I. van der Vlugt a publié un travail sur des silylpyridiniums (**55**) similaires à ceux que nous avons développés.<sup>90</sup>

Une attention particulière est portée ici aux travaux de J. S. Siegel (**Figure 12**). Il a étudié des silyliums substitués par un squelette terphényle qui offre une bonne protection stérique au cation silylé et a montré qu'en faisant varier la nature des cycles aromatiques (degrés de substitution, présence d'halogènes), différents comportements étaient observés chez le silylium. Lorsque deux aromatiques xylyles sont présents, le silylium **34** est stabilisé par  $\pi$ -donation ( $\delta^{29}\text{Si} = 80.1$  ppm) d'une manière tout à fait similaire aux silylaréniums.<sup>91</sup> En revanche lorsque deux aromatiques 2,6-difluorophényles sont présents, l'appauvrissement du système  $\pi$  par ces atomes de fluor conduit le silylium **58** à se stabiliser par n-donation d'un atome de fluor de chacun des deux aromatiques. Le déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si} = 88.6$  ppm alors observé signifie que l'interaction Si---F est moins stabilisante que l'interaction Si---Ar des terphényles substitués par des xylyles. Finalement, en introduisant un substituant aromatique 2,6-difluoré et en faisant varier le nombre de substitutants méthyle du second, il observe que le silylium est préférentiellement stabilisé par un atome de fluor comme dans **59** ou **60**, mais que la tendance s'inverse dans le cas d'aromatiques tels que **61** ou **62** plus riches. Ainsi, en raison de la fluorophilie du silicium, le silylium " préfère " se coordonner à un atome de fluor plutôt qu'à un cycle aromatique.

---

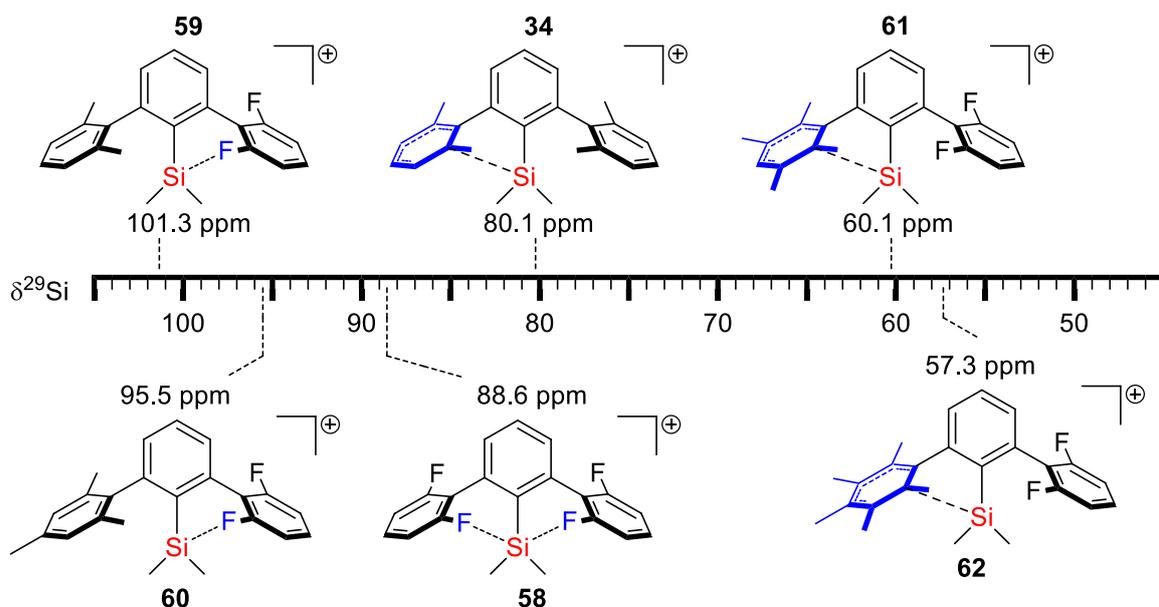
<sup>87</sup> P. Ducos, V. Liautard, F. Robert, Y. Landais, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11573-11578.

<sup>88</sup> I. Mallov, A. Ruddy, H. Zhu, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17692-17696.

<sup>89</sup> R. Ramírez-Contreras, N. Bhuvanesh, J. Zhou, O. V. Ozerov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10313-10315.

<sup>90</sup> M. Devillard, B. de Bruin, M. A. Siegler, J. I. van der Vlugt, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13628-13632.

<sup>91</sup> S. Duttwyler, Q.-Q. Do, A. Linden, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1719-1722.



**Figure 12 :** Différentes préférences de stabilisation des terphénylsilyliums (anion omis pour plus de clarté)

Ce travail indique que lorsque l'on souhaite stabiliser un silylium, la nature de la base de Lewis utilisée joue un rôle primordial dans la stabilisation et la réactivité du silylium résultant.

## 5. Applications des silyliums en chimie de synthèse

Après des années passées à tenter d'observer puis d'isoler ces silyliums, les chimistes ont fini par réussir à dompter ces espèces très réactives. Il leur a alors été possible de les utiliser en chimie de synthèse et différentes applications de ces silyliums sont aujourd'hui établies.

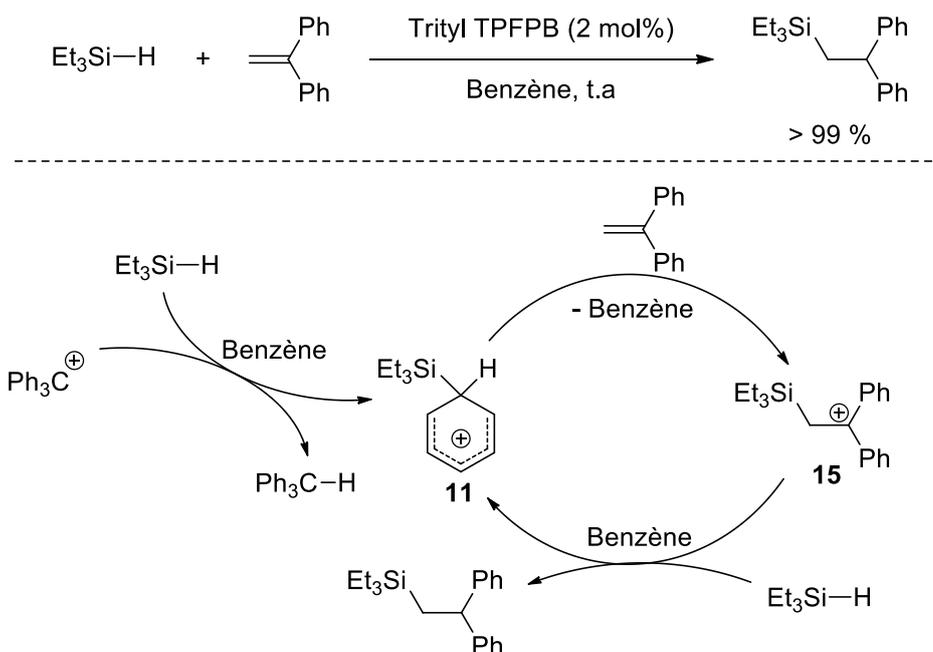
### 5.1. Réaction d'hydrosilylation

#### 5.1.1. Hydrosilylation d'alcènes

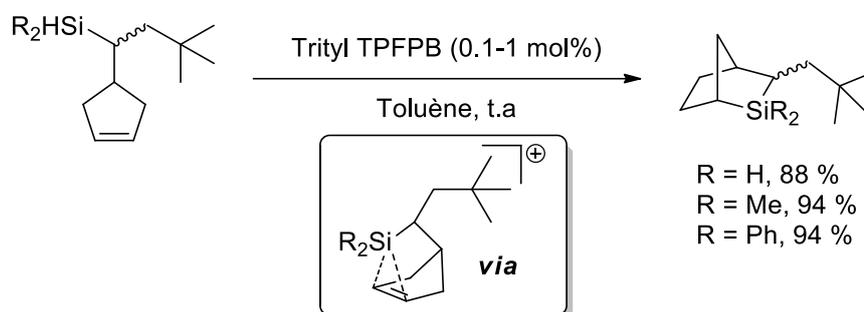
La première réaction d'hydrosilylation d'alcènes catalysée par les silyliums a été décrite par J. B. Lambert et fait suite à son travail concluant l'obtention d'un carbocation  $\beta$ -silylé stable.<sup>92</sup> Le carbocation secondaire **15** est obtenu par réaction du triéthylsilylbenzénium TFPFB **11** sur le 1,1-diphényléthylène et peut être réduit par le triéthylsilane. Ainsi, l'introduction d'une quantité catalytique de trityle TFPFB permet d'amorcer la réaction en générant le triéthylsilylium qui catalyse ensuite la réaction d'hydrosilylation (**Schéma 29**).<sup>93</sup>

<sup>92</sup> J. B. Lambert, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7867-7868.

<sup>93</sup> J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2729-2736.



Une version intramoléculaire de cette réaction a aussi permis la formation de différents silanorbornanes via la formation du cation homoaromatique silanorbornyle (**Schéma 30**).<sup>94</sup>



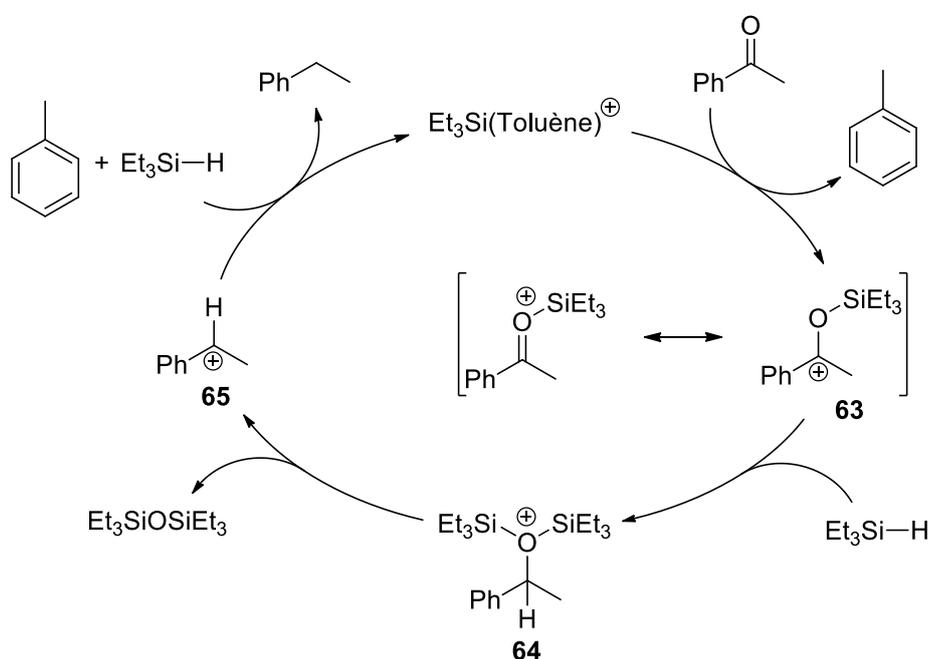
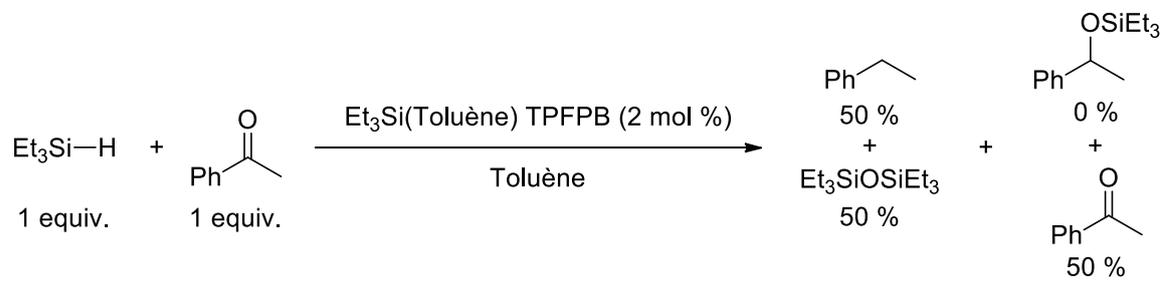
### 5.1.2. Hydrosilylation de liaisons Carbone-Oxygène et Carbone-Azote

En 2000, dans le but de mieux comprendre le mécanisme de la réaction de réduction des cétones par les silanes catalysée par le tris(pentafluorophényl)borane  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , W. E. Piers effectue la réaction catalysée par le triéthylsilylium(toluène) TFPFB. En partant d'un équivalent d'acétophénone et de triéthylsilane, il obtient 0.5 équivalent d'hexaéthylsiloxane et 0.5 équivalent d'éthylbenzène alors que seulement 0.5 équivalent d'acétophénone était consommé (**Schéma 31**).<sup>95</sup> Il montre que le mécanisme de cette réaction catalysée par les silyliums commence par la formation d'un adduit avec la cétone conduisant à la formation d'un silyloxycarbénium **63**. Ce

<sup>94</sup> H.-U. Steinberger, C. Bauch, T. Müller, N. Auner, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1223-1227.

<sup>95</sup> D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090-3098.

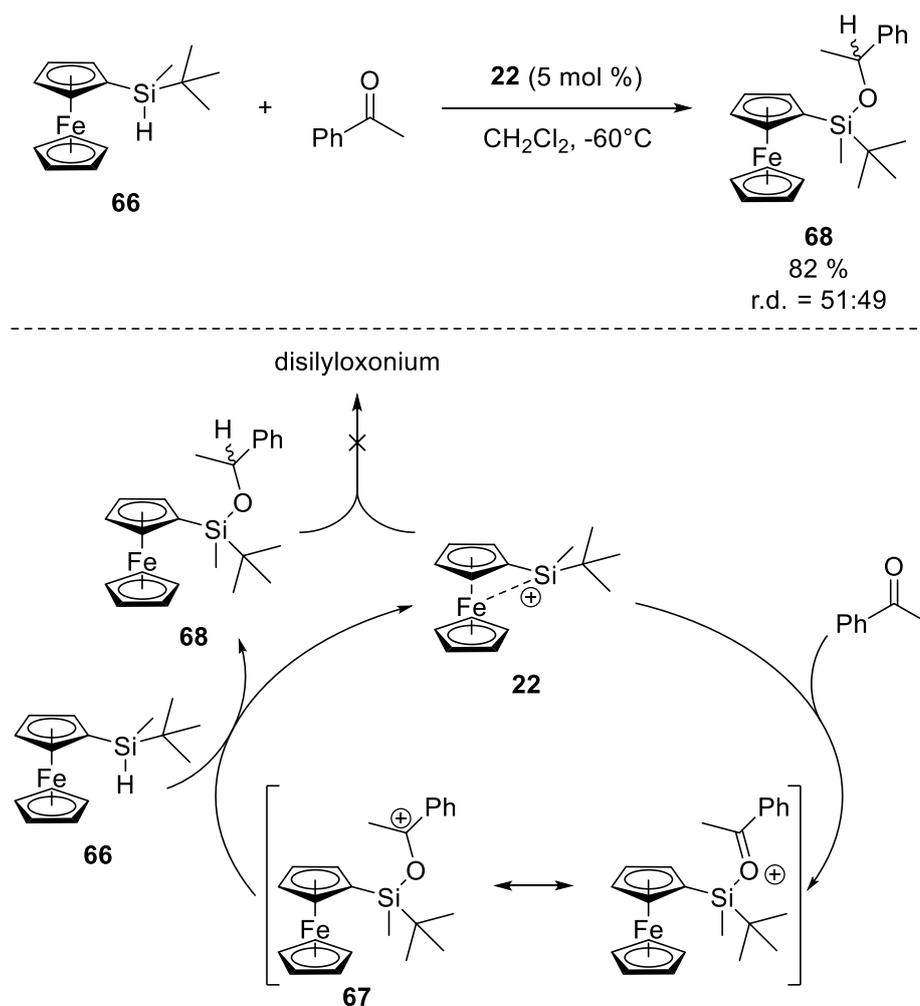
carbocation est ensuite réduit par une molécule de silane et forme le ditriéthylsilyloxonium **64**. Il propose ensuite que la dissociation rapide de l'hexaéthylsiloxane génère le carbocation **65** qui est immédiatement réduit par une 2<sup>ème</sup> molécule de silane, formant l'éthylbenzène et régénérant le silylium. Cette proposition mécanistique explique notamment l'absence de l'éther silylé en fin de réaction.



**Schéma 31** : Désoxygénation de cétones catalysée par les silyliums

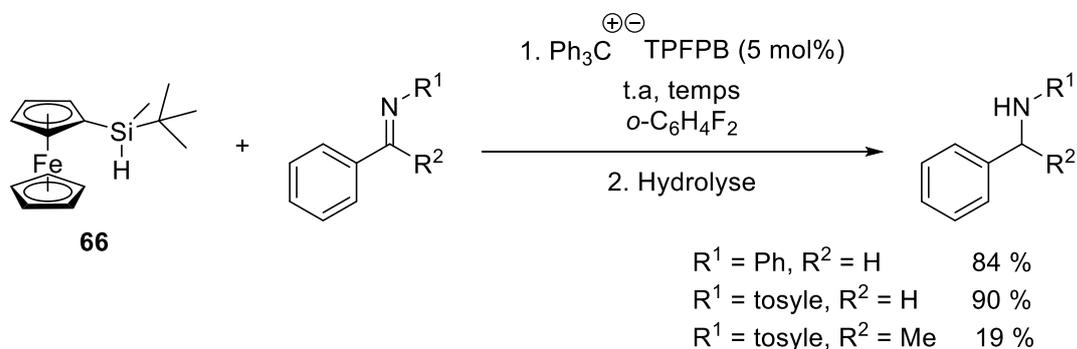
Plus récemment, M. Oestreich a montré qu'il était possible de s'arrêter à la formation de l'éther de silyle (**Schéma 32**).<sup>96</sup> Ainsi, en utilisant le silane **66** et une quantité catalytique de trityle TPFPB, il génère le silylium **22** stabilisé intramoléculairement par l'atome de fer, et après formation du silyloxycarbenium **67** par compléxation du silylium à l'acétophénone, ce dernier est réduit par le silane **66**. Dans ce cas, l'éther de silyle **68** est formé et le silylium **22** est régénéré, probablement en raison de l'encombrement stérique autour du silylium combiné à une stabilisation intramoléculaire.

<sup>96</sup> K. Muther, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 334-336.



**Schéma 32** : Réduction de l'acétophénone catalysée par le silylium **22**

En 2013, M. Oestreich décrit des réactions de réduction d'imines catalysées par le même silylium **22** (**Schéma 33**).<sup>97</sup> Le mécanisme est comparable à celui illustré précédemment pour la réduction de cétones (**Schéma 32**), mais conduit à l'amine silylée. Celle-ci est hydrolysée pendant le traitement de la réaction pour conduire exclusivement à l'amine désirée.



**Schéma 33** : Réduction d'imines par les silyliums

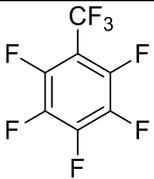
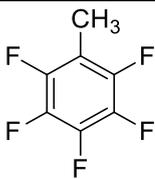
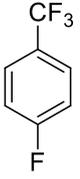
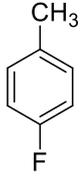
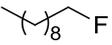
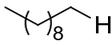
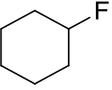
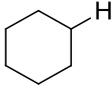
<sup>97</sup> K. Müther, J. Mohr, M. Oestreich, *Organometallics* **2013**, *32*, 6643-6646.

Les silyliums ont aussi été utilisés en polymérisation cationique,<sup>98</sup> ou encore dans des processus utilisant les silyliums comme espèces intermédiaires mais non catalysés par ces derniers. Dans cette deuxième catégorie, on peut notamment citer les exemples décrit par M. R. Gagné sur des réductions chimiosélectives d'esters  $\alpha,\beta$ -insaturés, hémiacétals, amides et autres ruptures de liaisons C-O catalysées par des boranes polyfluorés en présence de silanes.<sup>99</sup>

## 5.2. Activation de liaisons Carbone-Fluor

De par les liaisons fortes que le silicium effectue avec le fluor, l'activation de liaisons Carbone-Fluor est un domaine de prédilection des silyliums. O. V. Ozerov rapporte en 2008 une réaction d'hydrodéfluoruration (HDF) de liaisons  $C_{sp^3}$ -F en position benzylique ou aliphatique, amorcée par le trityle et catalysée par les silyliums (**Tableau 5**).<sup>100</sup>

$$R-F \xrightarrow[\substack{\text{t.a, 72 h} \\ o-C_6D_4Cl_2}]{\substack{\text{Trityl [CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6] \text{ (cat.)} \\ Et_3SiH \text{ (1.1 equiv./F)}}} R-H$$

Entrée	Cat. (mol %)	R-F	Produit	Rdt	TON <sup>101</sup>
1 <sup>[a]</sup>	0.08			> 97 %	2700
2 <sup>[a]</sup>	0.072			48 %	1380
3 <sup>[b]</sup>	0.17			78 %	600
4 <sup>[b]</sup>	0.11			58 %	900

**Tableau 5** : Réaction de HDF catalysée par les silyliums

Du point de vue du mécanisme (**Schéma 34**), ces réactions de HDF commencent par l'abstraction d'un ion fluorure par le silylium, conduisant à la formation du fluorosilane correspondant et à un carbocation. Ce carbocation est ensuite réduit par une molécule de silane, donnant alors le produit

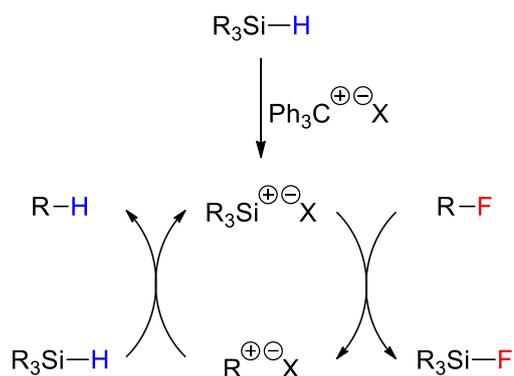
<sup>98</sup> Y. Zhang, E. Y. X. Chen, *Macromolecules* **2008**, *41*, 36-42.

<sup>99</sup> T. A. Bender, P. R. Payne, M. R. Gagné, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 85-90.

<sup>100</sup> C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188.

<sup>101</sup> TON (Turnover number) : Nombre de cycles catalytiques effectués par le catalyseur avant de s'inactiver.

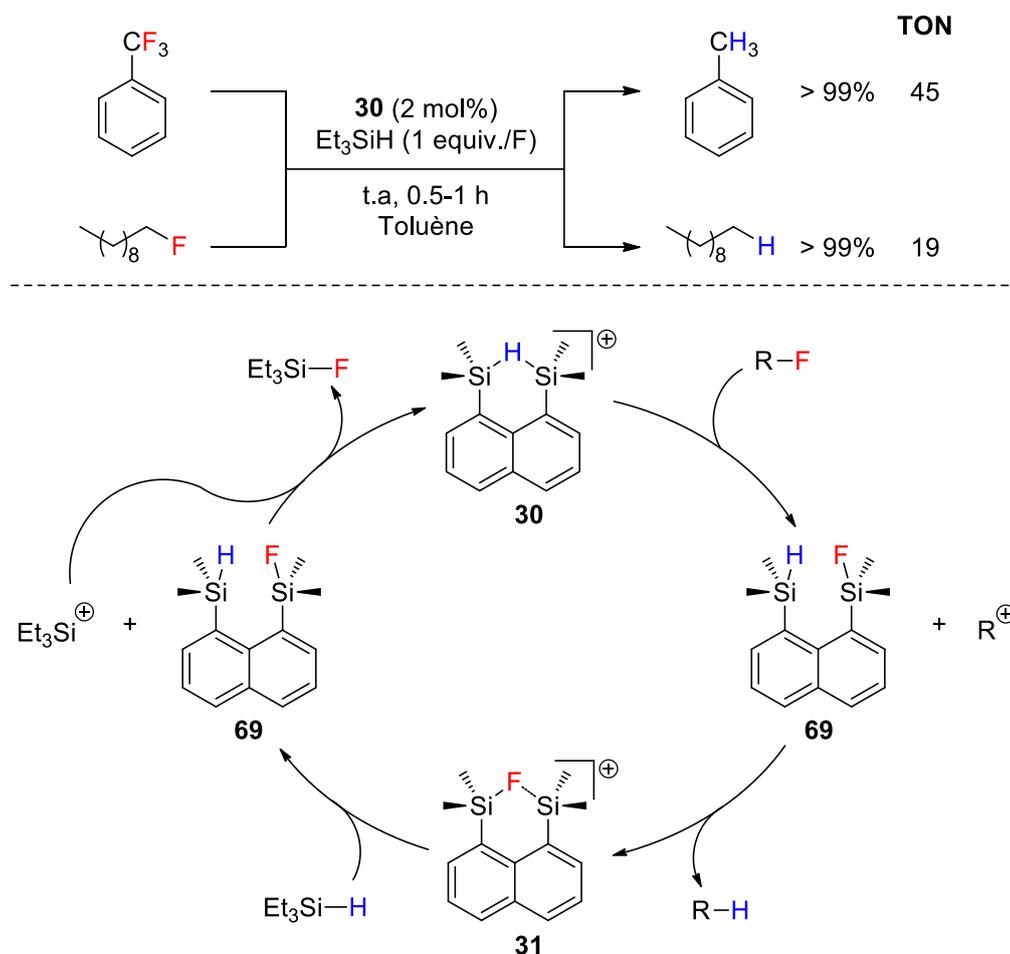
hydrogéné et générant à nouveau le silylium.<sup>102</sup> La formation de liaisons Si-F et C-H plus fortes que les liaisons Si-H et C-F constituent la force motrice de cette réaction.



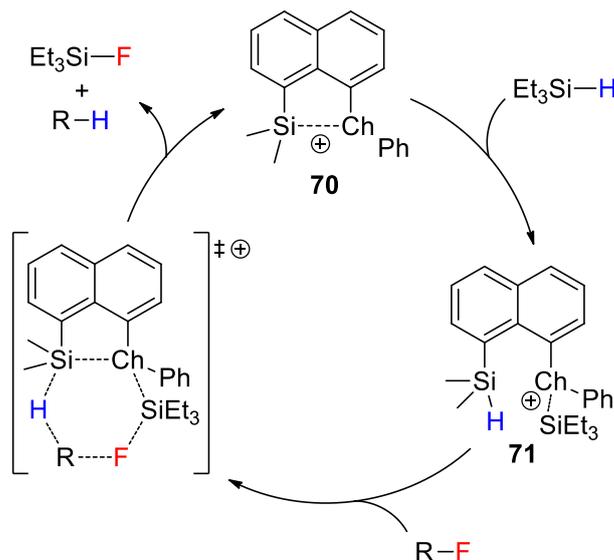
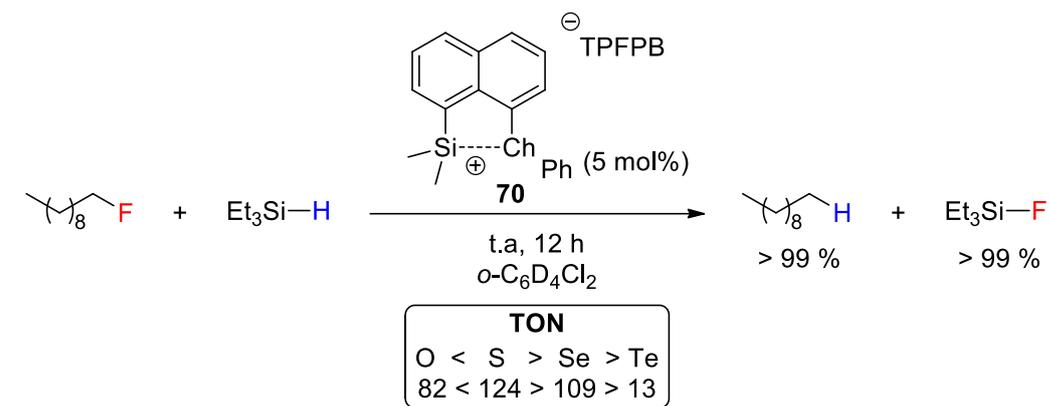
**Schéma 34** : Mécanisme général de la réaction de HDF

T. Müller a aussi effectué des réactions de HDF en utilisant le silylium **30** stabilisé intramoléculairement par une liaison Si-H (**Schéma 35**).<sup>77</sup> Il propose un mécanisme en accord avec les observations expérimentales commençant comme précédemment, par l'abstraction d'un ion fluorure par le silylium **30** conduisant au fluorosilane **69** et à un carbocation. Ce carbocation abstrait ensuite un hydruure du composé **69** pour fournir le produit hydrogéné et le bis-silylfluoronium **31**. Le catalyseur **30** est ensuite reformé par la réaction de **31** avec une molécule de triéthylsilane, formant **69** et le cation "Et<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>", suivi d'une abstraction d'ion fluorure par ce dernier pour reformer le catalyseur **30** et produire du triéthylfluorosilane.

<sup>102</sup> T. Müller, in *Functional Molecular Silicon Compounds I: Regular Oxidation States* (Ed.: D. Scheschkewitz), Springer International Publishing, 2014, pp. 107-162.

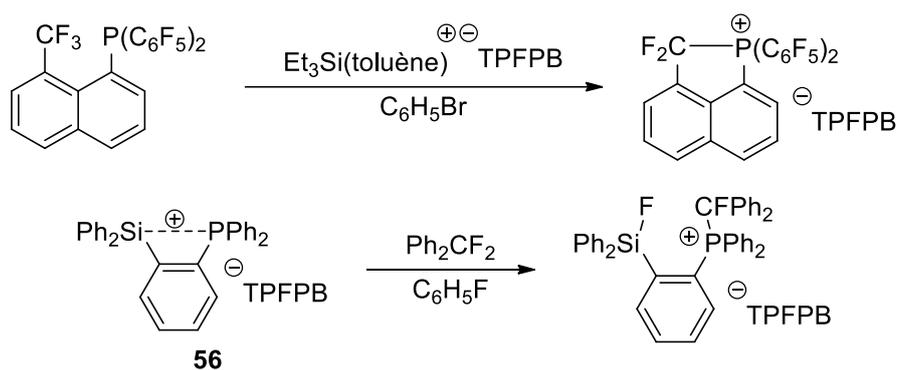
Schéma 35 : Réaction de HDF catalysée par le silylium **30**

Plus récemment, il a montré que les silylchalconiums étaient de bons catalyseurs des réactions de HDF, et que les activités catalytiques de ces derniers étaient étroitement liées à la basicité de Lewis du chalcogène ( $\text{O} < \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ ).<sup>82</sup> Ces variations d'activités catalytiques lui permettent de suggérer un mécanisme où le chalcogène exprime sa basicité et influence l'activité catalytique. Ce dernier débute par la réaction du silylchalconium cyclique **70** avec le triéthylsilane, la formation d'un silylchalconium **71** dénué de contrainte de cycle pouvant constituer la force motrice de cette première étape (Schéma 36). Une plus grande basicité du chalcogène facilite en outre la formation de **71**. Cette nouvelle espèce de type donneur (Si-H) accepteur ( $\text{Et}_3\text{Si}^+$ ) peut alors activer la liaison C-F du *n*-fluorodécane, probablement via une métathèse de liaison- $\sigma$  concertée. Ce mécanisme concerté est supporté par la formation exclusive du *n*-décane linéaire. En effet, le passage par un carbocation primaire conduirait à des réactions de réarrangement et donc à un mélange d'isomères du décane.



**Schéma 36** : Réaction de HDF catalysée par les silylchalconiums

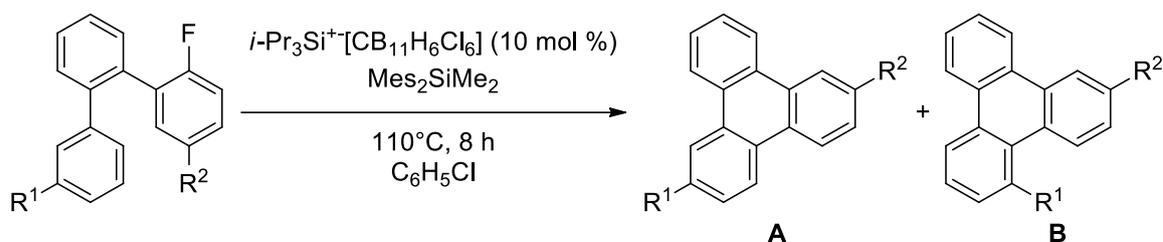
Non catalytique mais toutefois intéressante, D. W. Stephan a récemment observé une activation de liaison  $\text{sp}^3$  C-F par des silylphosphoniums acycliques ou cycliques (**Schéma 37**).<sup>88</sup>



**Schéma 37** : Activation de liaison C-F par les silylphosphoniums

En 2011, J. S. Siegel a développé une méthode permettant l'activation de liaison  $\text{sp}^2$  C-F par les silyliums conduisant à une réaction de Friedel-Crafts (**Tableau 6**).<sup>103</sup>

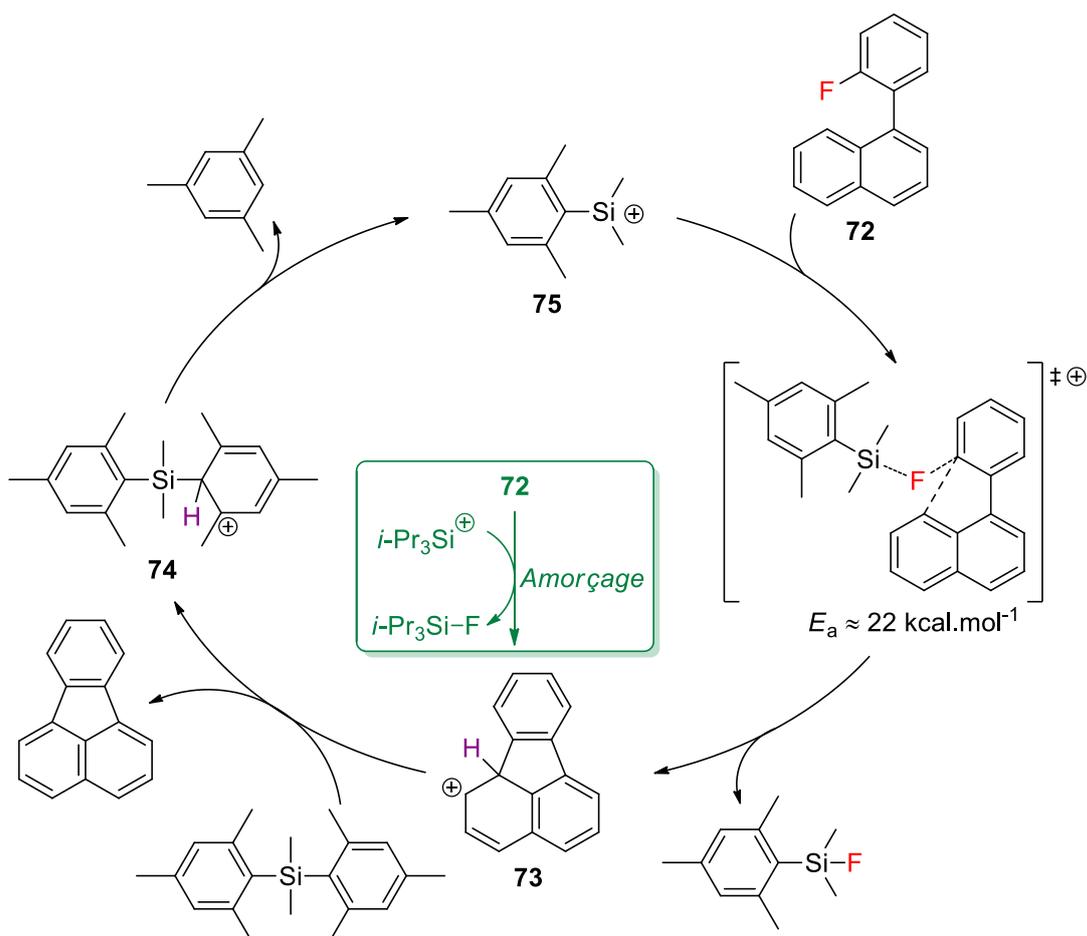
<sup>103</sup> O. Allemann, S. Duttwyler, P. Romanato, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Science* **2011**, 332, 574-577.



Entrée	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Produit	Rdt
1	H	H	<b>A</b>	97 %
2	Me	H	<b>A</b>	99 %
3	H	Me	<b>A + B</b>	99 %
4	Me	Me	<b>A + B</b>	98 %

**Tableau 6 :** Réaction de Friedel-Crafts catalysée par les silyliums

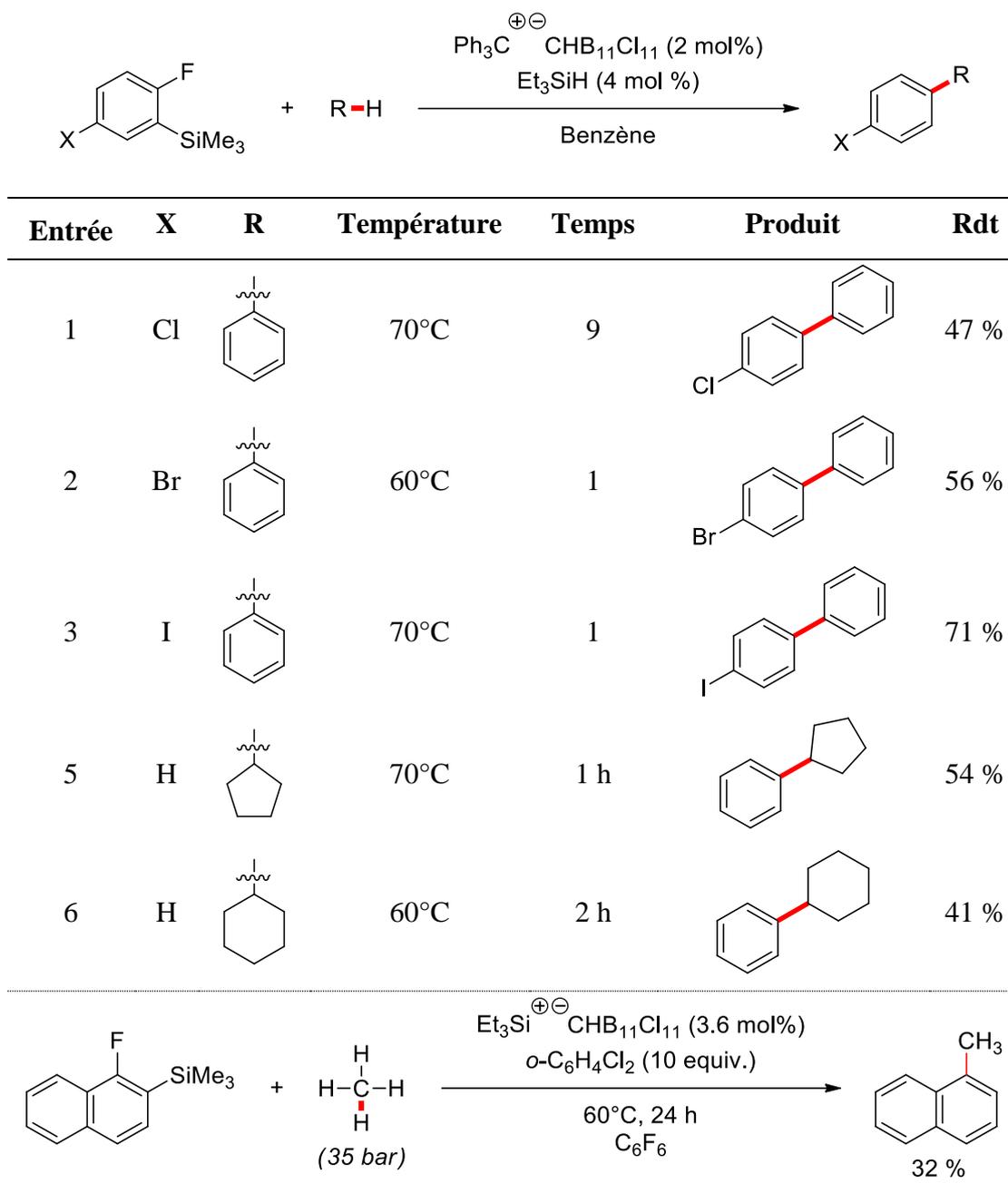
Dans cette réaction, le mécanisme débute par une abstraction d'un ion fluorure de **72** par le triisopropylsilylium (la barrière d'activation pour cette abstraction a été calculée à 21.6 kcal.mol<sup>-1</sup> en utilisant le triméthylsilylium) via un état de transition où le centre carboné est coordonné à la fois au fluor et au cycle aromatique (**Schéma 38**). Le départ du fluor est accompagné par l'approche du cycle aromatique pour conduire à la formation du triisopropylfluorosilane et au carbocation **73**. Le dimésityldiméthylsilane joue alors le rôle de base et sa protonation conduit au carbocation β-silylé **74** et au produit de Friedel-Crafts. Après protodésilylation, du mésitylène est formé comme sous-produit de réaction et le véritable catalyseur de la réaction, le mésityldiméthylsilylium **75**, est généré.



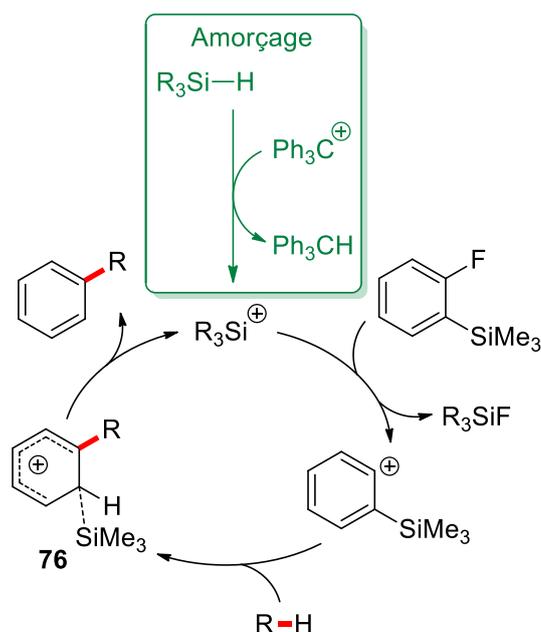
**Schéma 38** : Mécanisme de la réaction de Friedel-Crafts catalysée par les silyliums

Faisant suite aux travaux de C. A. Reed sur le phénylcarborane,<sup>71</sup> B. Shao et A. L. Bagdasarian<sup>104</sup> ont rapporté récemment des travaux sur l'activation de liaison C-F par les silyliums, permettant une activation C-H ultérieure de différents squelettes carbonés tels que des arènes ou des alcanes (**Tableau 7**). On peut constater que les rendements obtenus diminuent avec la présence d'un halogène, avec des rendements plus faibles pour les halogènes plus électro-négatifs, ceci pourrait s'expliquer par la présence d'une réaction moins chimiosélective en raison des liaisons fortes que forme le silicium avec ces halogènes ( $\text{Si-F} > \text{Si-Cl} > \text{Si-Br} > \text{Si-I}$ ). Finalement, l'activation C-H du méthane est également possible dans des conditions légèrement remaniées.

<sup>104</sup> B. Shao, A. L. Bagdasarian, S. Popov, H. M. Nelson, *Science* **2017**, 355, 1403.

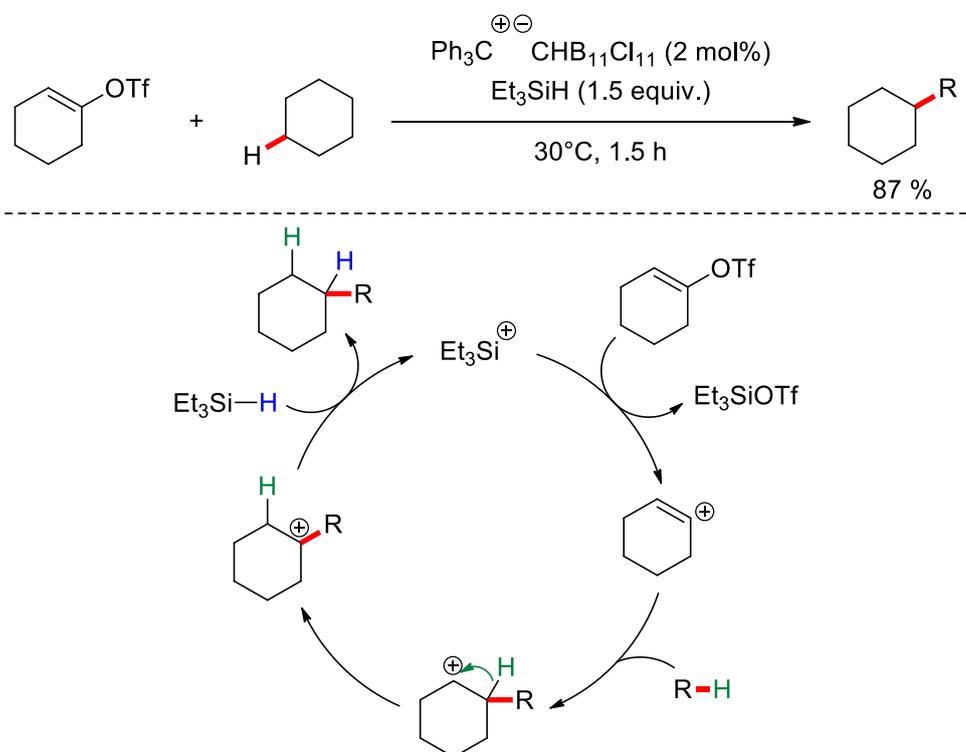

**Tableau 7 : Activation de liaison C-H médiée par les silyliums**

En accord avec l'ensemble des résultats expérimentaux, les auteurs proposent un mécanisme faisant intervenir un cation phényle  $\beta$ -silylé après abstraction d'un ion fluorure par le silylium (Schéma 39). L'insertion de la liaison R-H conduit alors au silylarénium **76**, qui par désilylation forme le produit et régénère un silylium.



**Schéma 39** : Mécanisme de la réaction d'arylation d'arènes et d'alcanes catalysée par les silyliums

Finalement, cette année Z. Yang a étendu le champ d'application de cette réaction en utilisant des triflates de vinyle, avec désormais la formation d'un cation vinyle intermédiaire, grâce à une activation C-O par le silylium (**Schéma 40**).<sup>105</sup>



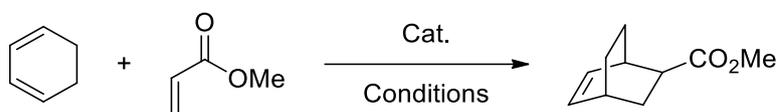
**Schéma 40** : Activation de liaisons C-H médiée par les silyliums

<sup>105</sup> S. Popov, B. Shao, A. L. Bagdasarian, T. R. Benton, L. Zou, Z. Yang, K. N. Houk, H. M. Nelson, *Science* **2018**, *361*, 381-387.

## 5.3. Réaction de Diels-Alder

En tant qu'acides de Lewis, les silyliums ont aussi été utilisés dans des réactions de cyclisation de Diels-Alder. Aussi, il est apparu que cette réaction était un bon moyen de comparer les acidités de Lewis des catalyseurs silylés.

Différentes sources d'acides de Lewis silylés ont été engagées dans la réaction impliquant le 1,3-cyclohexadiène, environ 500 fois moins réactif que le cyclopentadiène,<sup>106</sup> et l'acrylate de méthyle, afin de comparer leur réactivité. On constate que les acides de Lewis silylés neutres sont peu réactifs, avec par exemple aucune réactivité pour le TMSOTf (**Tableau 8**, entrée 1).<sup>25</sup> En revanche les acides de Lewis silylés ionisés apparaissent comme de bien meilleurs catalyseurs.<sup>107</sup> Le silylium **77** décrit par P. Ducos<sup>108</sup> (**Tableau 8**, entrée 4) ainsi que le silylferrocénium **22** (**Tableau 8**, entrée 5) décrit par M. Oestreich démontrent par exemple une excellente réactivité à basse température.<sup>56,109</sup>



Entrée	Cat.	mol %	Conditions	Endo/exo	Rdt
1	TMSOTf	10	Toluène, 0°C, 1 h	-	0 %
2	TMSNTf2	10	Toluène, 0°C, 1 h	98:2	92 %
		1	Toluène, 0°C, 1 h	98:2	6 %
3		1	Toluène, 0°C, 1 h	98:2	97 %
4		5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78°C, 3 h	> 99 :1	73 %
5		5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78°C, 3 h	99:1	95 %
		1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -78°C, 16 h	> 99:1	95 %

**Tableau 8** : Réaction de Diels-Alder catalysée par les acides de Lewis silylés

La très grande acidité de Lewis des silyliums leur confère la possibilité d'activer des diénophiles particulièrement peu réactifs. M. Oestreich a démontré l'activité du silylferrocénium **22** dans des

<sup>106</sup> H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9176-9184.

<sup>107</sup> K. Hara, R. Akiyama, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, 7, 5621-5623.

<sup>108</sup> P. Ducos, Synthesis of new silylated Lewis acids for organocatalysis. Université de Bordeaux, **2015**.

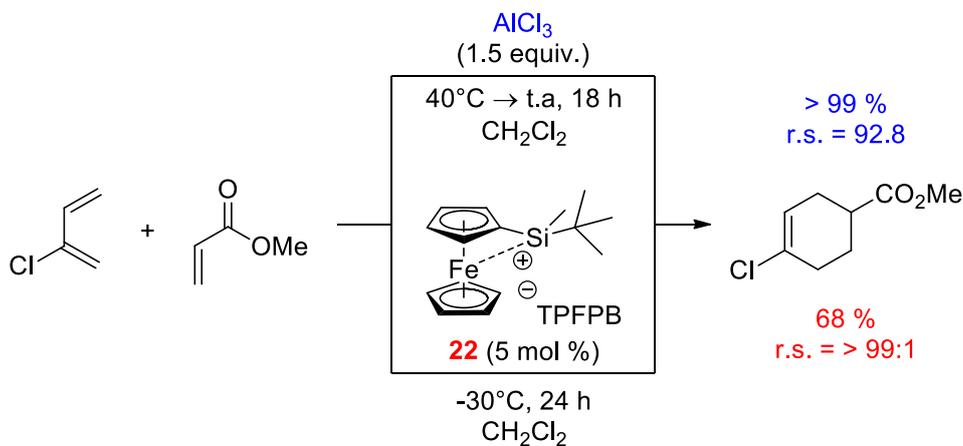
<sup>109</sup> A. R. Nödling, K. Mütter, V. H. G. Rohde, G. Hilt, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, 33, 302-308.

réactions de Diels-Alder plus difficiles en utilisant par exemple le cyclohexadiène et la cyclohexanone (**Tableau 9**). P. Ducos a montré que le silylium **77** pouvait aussi catalyser cette réaction.

Entrée	Cat.	mol %	Endo/exo	Rdt
1	 <b>77</b> TPFPB	5	n.d.	55 %
2	 TPFPB	5	99:1	80 %

**Tableau 9** : Réaction de Diels-Alder catalysée par les silyliums **77** et **22**

Enfin, M. Oestreich a aussi utilisé le chloroprène qui est environ 10 000 fois moins réactif que le cyclopentadiène (**Schéma 41**).<sup>106</sup> Alors que l'un des rares exemples dans la littérature décrit, à travers un brevet, la réaction de ce diène désactivé avec l'acrylate de méthyle et nécessite une quantité surstœchiométrique de trichlorure d'aluminium et une température modérément élevée, le silylferrocénium **22** quant à lui réalise cette transformation à basse température, en quantité catalytique et avec une meilleure régiosélectivité.<sup>106</sup>

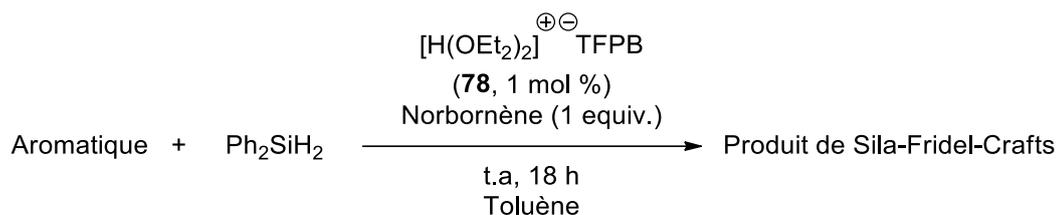


**Schéma 41** : Réaction de Diels-Alder difficile catalysée par le silylium **22**

## 5.4. Réaction de Sila-Friedel-Crafts

Analogue aux réactions de Friedel-Crafts, ces réactions consistent en l'introduction d'un groupement silylé électrophile sur un cycle aromatique ou hétéroaromatique en présence d'un acide de Lewis (bien souvent le silylium).

En 2016, M. Oestreich décrit une réaction de Sila-Friedel-Crafts sur des dérivés hétéroaromatiques azotés ou des arènes riches, amorcée par l'acide de Brookhart **78** (Tableau 10).<sup>110</sup> Ces réactions sont régiosélectives, et la silylation a lieu majoritairement en position C3 pour les dérivés indoles (> 95:5) et pyrroles (87:13), et en position para pour les arènes riches (> 95:5).



Entrée	Aromatique	Produit	Rdt
1			R = H, Me, F, Cl, Br > 94 % <sup>[a]</sup>
2			58 % <sup>[a],[b]</sup>
3			67 % <sup>[c]</sup>
4			66 % <sup>[b],[c]</sup>

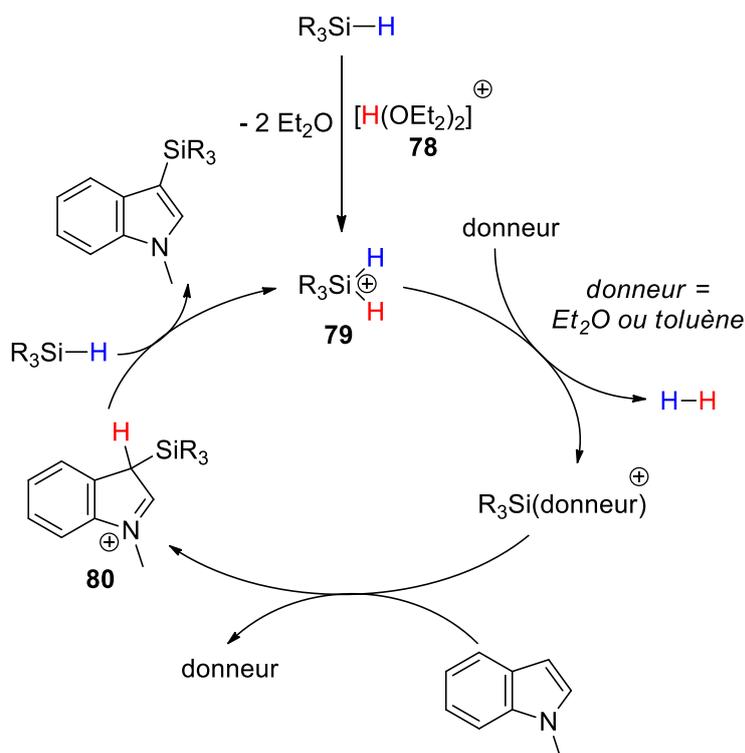
[a] Aromatique (2 equiv.), Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> (1 equiv.). [b] 80°C.

[c] Aromatique (1 equiv.), Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> (2 equiv.)

**Tableau 10** : Réaction de Sila-Friedel-Crafts d'aromatiques

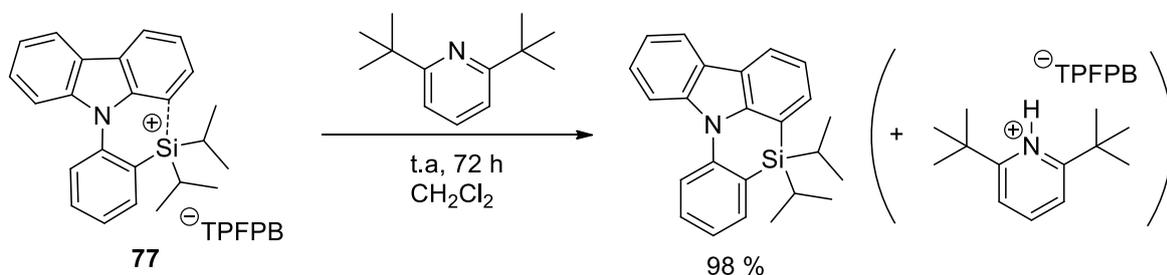
Le mécanisme proposé pour cette réaction commence par la protonation du silane par l'acide de Brookhart **78** conduisant au silanium **79** (Schéma 42). Après perte de dihydrogène, le silylium stabilisé par un donneur (éther ou solvant) réagit sur l'indole via une réaction de substitution électrophile aromatique (SE<sub>Ar</sub>). L'intermédiaire de Wheland **80** généré est un acide fort et protone une molécule de silane en formant le produit de Sila-Friedel-Crafts. La perte de H<sub>2</sub> du silanium régénère alors le silylium qui catalyse la réaction.

<sup>110</sup> Q.-A. Chen, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7868-7871.



**Schéma 42** : Mécanisme de la réaction de Sila-Friedel-Crafts

P. Ducos a aussi décrit une réaction de Sila-Fridel-Crafts intramoléculaire.<sup>108</sup> Lorsque le silylium **77** est traité par une base, le produit de Sila-Fridel-Crafts correspondant est obtenu avec un excellent rendement (**Schéma 43**).



**Schéma 43** : Réaction de Sila-Fridel-Crafts intramoléculaire

### 5.5. Les paires de Lewis frustrées

La possibilité de former des paires de Lewis frustrées avec les silyliums très encombrés a été testée par T. Müller.<sup>111</sup> En utilisant le tris(pentaméthylphényle)silylium TPFPPB **81** et différentes posphines encombrées, il observe la formation d'adduit de Lewis (PEt<sub>3</sub>), de la décomposition (PPh<sub>3</sub>) et la formation de paires de Lewis frustrées (P(*t*-Bu)<sub>3</sub>, P(*o*-Tol)<sub>3</sub> et P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) (**Schéma 44**). La formation de paires de Lewis frustrées est confirmée par l'observation de déplacements chimiques en RMN <sup>29</sup>Si et <sup>31</sup>P du mélange, identiques à ceux des substrats de départ seuls.

<sup>111</sup> M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736-6744.

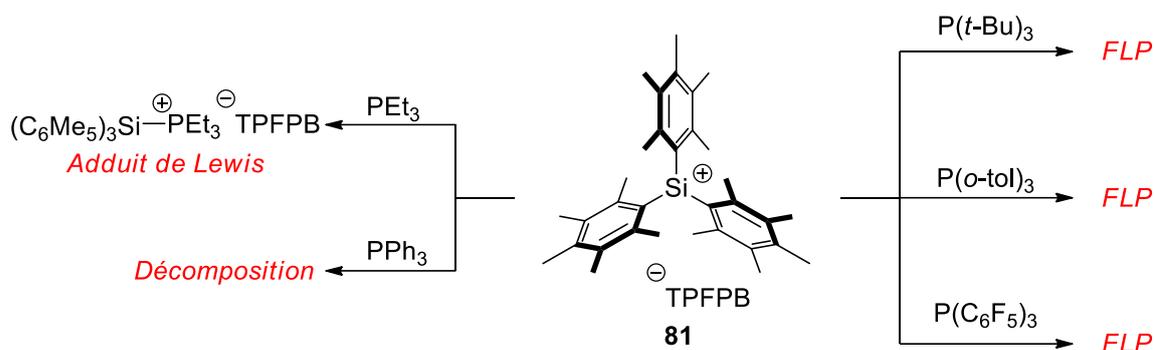


Schéma 44 : Formation de paires de Lewis frustrées avec les silyliums

Il étudie alors la capacité de ces paires de Lewis frustrées à activer des petites molécules organiques telles que le dihydrogène ou le dioxyde de carbone. Effectivement, ces FLPs se montrent extrêmement réactives et clivent le dihydrogène à température ambiante sous une pression de seulement 1 atmosphère, formant le tris(pentaméthylphényl)silane **82** et le trimésitylphosphonium TFPFB **83**. Aussi, lorsqu'une pression d'1 atmosphère de dioxyde de carbone est appliquée, l'acylphosphonium silylé **84** est obtenu (Schéma 45).

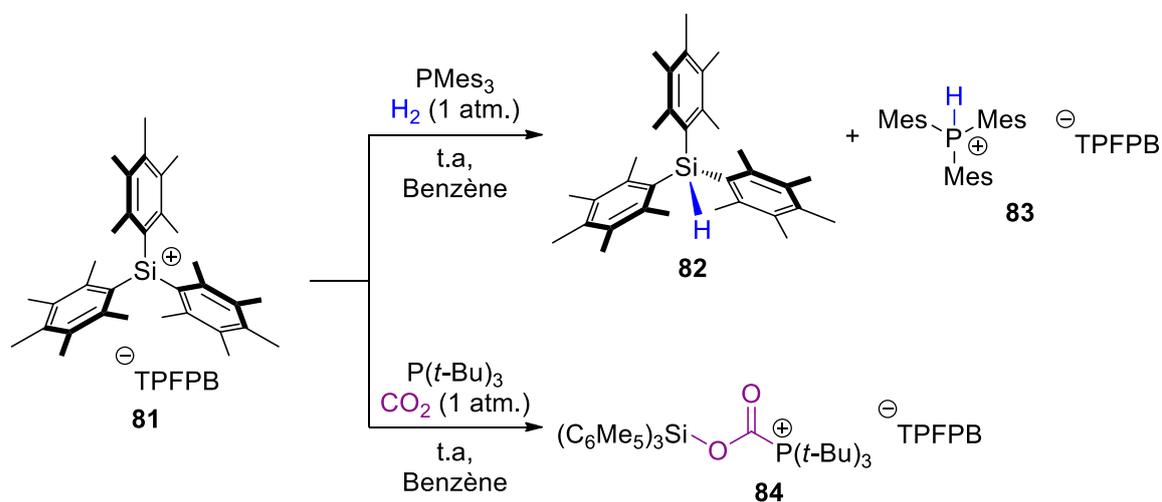


Schéma 45 : Activation de petites molécules avec des FLPs silylium/phosphine

Comme nous venons de le voir, les silyliums possèdent une électrophilie exacerbée qui les conduit à interagir avec les bases de Lewis les plus faibles. Afin de tempérer cette réactivité, la méthode de choix consiste à les stabiliser avec une base de Lewis pendante ; la nature de la base et sa distance d'avec le centre cationique silylé prédéfiniront la force de l'interaction et ainsi la réactivité du silylium.

Dans ce contexte, les travaux réalisés au cours de cette thèse ont pour objectif de développer de nouveaux silyliums stabilisés qui puissent être utilisés en catalyse organique, en considérant des bases de Lewis de différentes natures et des squelettes carbonés différents (chapitres 2 et 3). La chiralité des silyliums est aussi abordé (chapitre 4), dans l'optique de les utiliser ultérieurement en catalyse asymétrique.



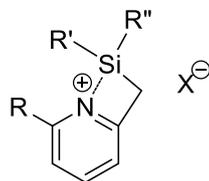
## **CHAPITRE 2**

### **Synthèse d'ions silyliums stabilisés par une pyridine**



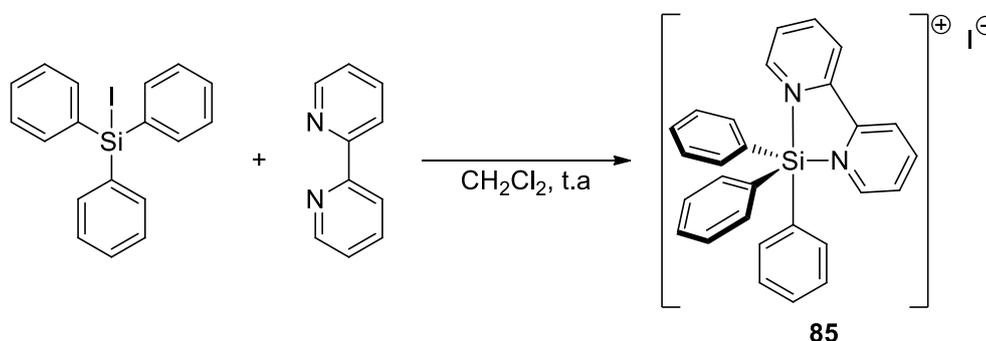
## Chapitre 2. Synthèse d'ions silyliums stabilisés par une pyridine

L'objectif de cette première partie a été de développer de nouveaux silylpyridiniums à contrainte de cycle et d'apprécier leur réactivité en catalyse.



### 1. Etat de l'art

Depuis quelques années, il est apparu nécessaire de stabiliser les silyliums par une base de Lewis afin de maîtriser leur réactivité et rendre possible leur utilisation en catalyse. Cela peut paraître contradictoire lorsque l'on sait que l'introduction de ces mêmes bases de Lewis a été nécessaire à l'observation du premier silicium chargé positivement. En effet, c'est en 1963 que J. Y. Corey et R. West ont isolé le premier silanium **85**, ou silylium pentavalent, par la réaction équimolaire entre le triphényliodosilane et la 2,2-bipyridine (**Schéma 46**).<sup>112</sup> Des analyses de spectrophotométrie et de conductivité avaient permis de justifier la géométrie et le caractère ionique de ce complexe.



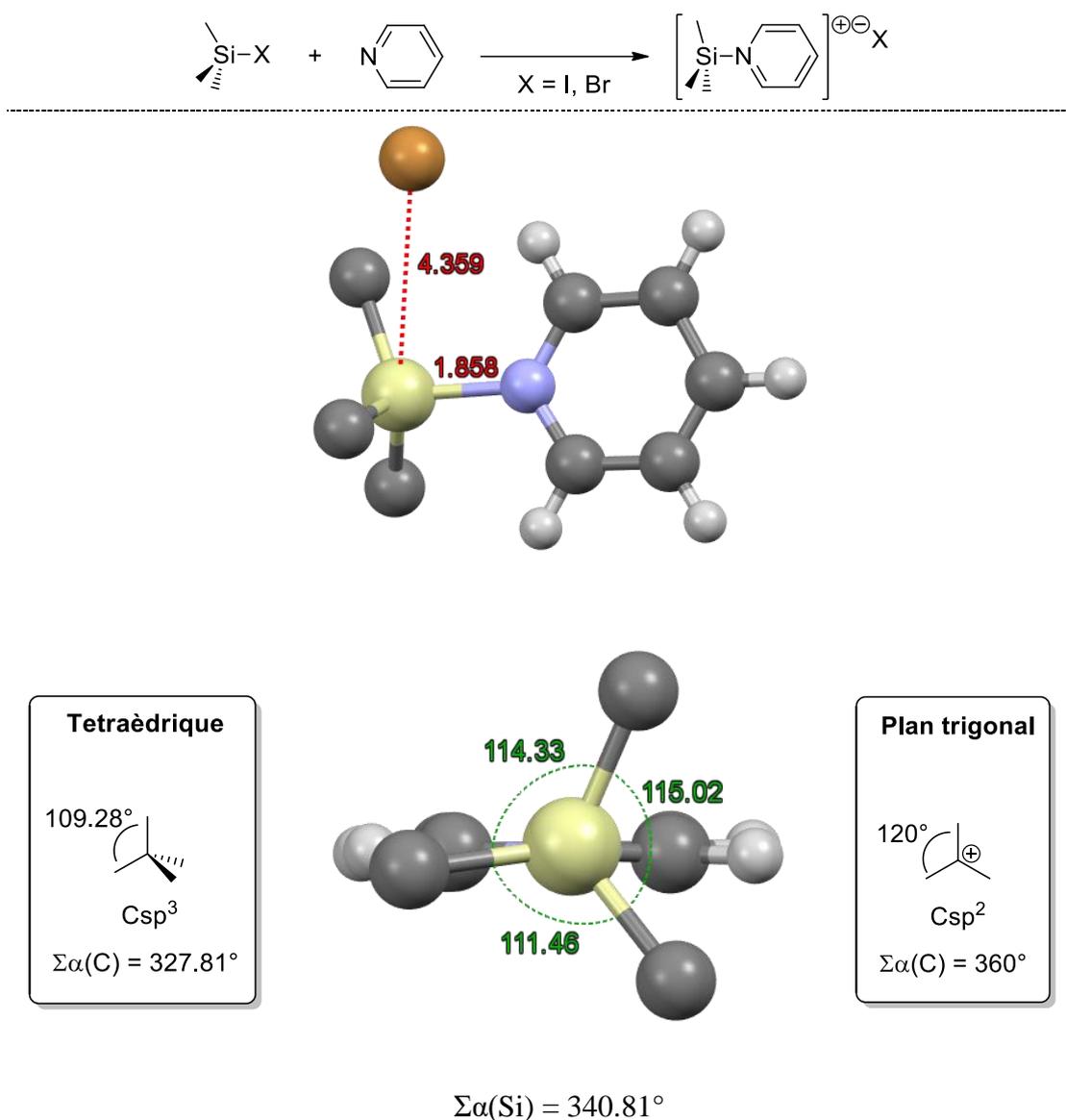
**Schéma 46** : Synthèse du premier silanium

Quelques années plus tard, le chimiste et cristallographe G. Klebe et ses collaborateurs publièrent la première structure par diffraction des rayons X d'un cation silyle tétravalent stabilisé par une pyridine et complètement dissocié de son anion (iodure et bromure) (**Figure 13**).<sup>113</sup> Ils remarquèrent la considérable élongation de la liaison N-Si (1.858 Å) par rapport aux distances généralement observées dans d'autres composés silylés tétravalent (1.75 Å). Ils soulignèrent aussi la distorsion de la pyramide trigonale formée par les quatre atomes liés au silicium. Ceci est dû au caractère  $sp^2$  résiduel du silylium, atténué par la coordination de la pyridine, donnant lieu à une somme des angles entre le silicium et les atomes de la base de la pyramide trigonale de  $\Sigma\alpha(\text{Si}) =$

<sup>112</sup> J. Y. Corey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 4034-4035.

<sup>113</sup> K. Hensen, T. Zengerly, P. Pickel, G. Klebe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 725-726.

340.81°, soit une valeur comprise entre celle attendue pour une géométrie tétraédrique et celle d'un plan trigonal.



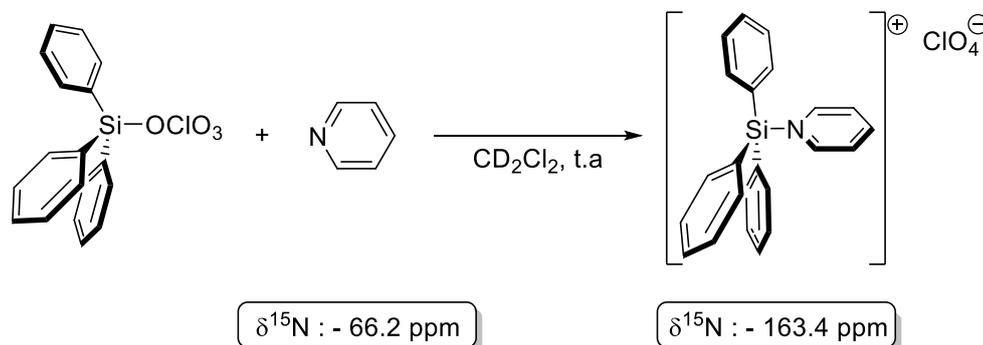
**Figure 13 :** Structure DRX du iodure de triméthylsilylpyridinium<sup>114</sup>

Un peu plus tard, l'équipe de J. B. Lambert a contribué à l'amélioration des connaissances sur les silylpyridiniums en apportant des données spectroscopiques sur la formation du perchlorate de triphénylsilylpyridinium en solution.<sup>57,115</sup> Ainsi il observa que similairement à l'exemple de G. Klebe, la pyridine pouvait déplacer le groupement perchlorate pour former le silylpyridinium correspondant (**Schéma 47**). Bien que les signaux aromatiques en RMN <sup>13</sup>C des phényles portés par le silicium ne variaient que de seulement 1 ppm environ par rapport au perchlorate de silyle, ceux de la pyridine étaient sujets à davantage de variation avec environ + 12 ppm d'écart pour le carbone en position para, par rapport à la pyridine libre. Il observa aussi l'évolution du déplacement chimique en RMN <sup>15</sup>N et nota une variation d'environ -100 ppm (ce qui revient à un

<sup>114</sup> Structure DRX issu de la Cambridge Structural Database (deposition number 1120553)

<sup>115</sup> J. B. Lambert, W. J. Schulz, J. A. McConnell, W. Schilf, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2201-2210.

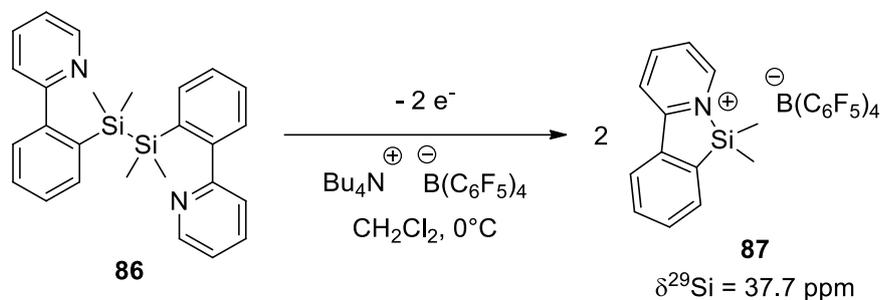
déblindage en RMN  $^{15}\text{N}$ , l'échelle des déplacements chimiques étant inversée en raison de son rapport gyromagnétique négatif). Ces informations spectroscopiques lui permirent alors de conclure à la formation d'un complexe via la quaternisation de la pyridine.



**Schéma 47 :** Synthèse et données spectrales caractéristiques du perchlorate de triphénylsilylpyridinium\*

\*(Les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  ci-dessus sont référencées par rapport à MeNO<sub>2</sub> en accord avec les recommandations IUPAC, donc différentes de celles données dans la publication).<sup>116</sup>

Un autre exemple plus récent de silylpyridinium est celui apporté par J.-I. Yoshida en 2007.<sup>80</sup> Le mode d'obtention de ce cation silylé **87** est néanmoins très exotique par rapport à l'ensemble de la littérature puisqu'il est généré à partir de l'oxydation du disilane **86** par voie électrochimique (Schéma 48).



**Schéma 48 :** Production d'un silylpyridinium par électrochimie

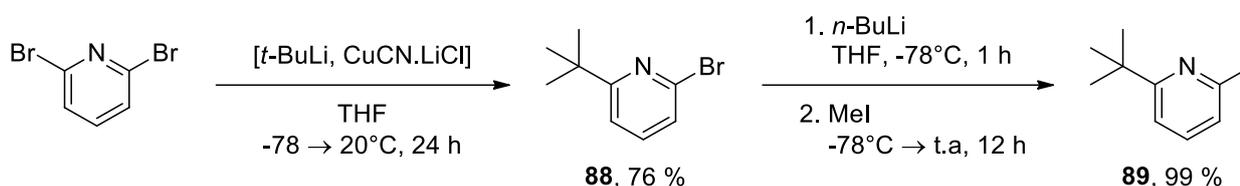
## 2. Synthèse de silyliums stabilisés par une pyridine

L'objectif de cette première partie a été de développer de nouveaux silylpyridiniums à contrainte de cycle. Pour cela, différents substituants ont été envisagés à la fois sur le squelette de la pyridine mais aussi sur l'atome de silicium afin de conserver un silylium avec une bonne stabilité et une bonne réactivité.

<sup>116</sup> R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Concepts in Magnetic Resonance* **2002**, *14*, 326-346.

## 2.1. Synthèse des pyridylméthylsilanes

Différents dérivés pyridines ont été utilisés afin de synthétiser des pyridylméthylsilanes possédant des encombrements stériques différents au voisinage de l'azote et du silicium. Ainsi, l'*o*-picoline, la 2,6-lutidine et la 2-(*tert*-butyl)-6-méthylpyridine **89** ont été utilisées. Cette dernière possède l'avantage d'introduire une très grande gêne stérique en position ortho de la pyridine et pourrait s'avérer très intéressante dans notre étude sur les silyliums. Bien que non commercialisée, elle est facilement synthétisée en deux étapes à partir de la 2,6-dibromopyridine. En suivant un protocole décrit par J.-L. Renaud,<sup>117</sup> la première étape consiste en l'introduction d'un groupement *tert*-butyle par un cuprate via une réaction de substitution nucléophile aromatique. La deuxième étape, décrite par N. W. Mitzel,<sup>118</sup> consiste en une réaction d'échange halogène/lithium, suivie d'une substitution nucléophile de l'aryllithium sur l'iodure de méthyle (**Schéma 49**).

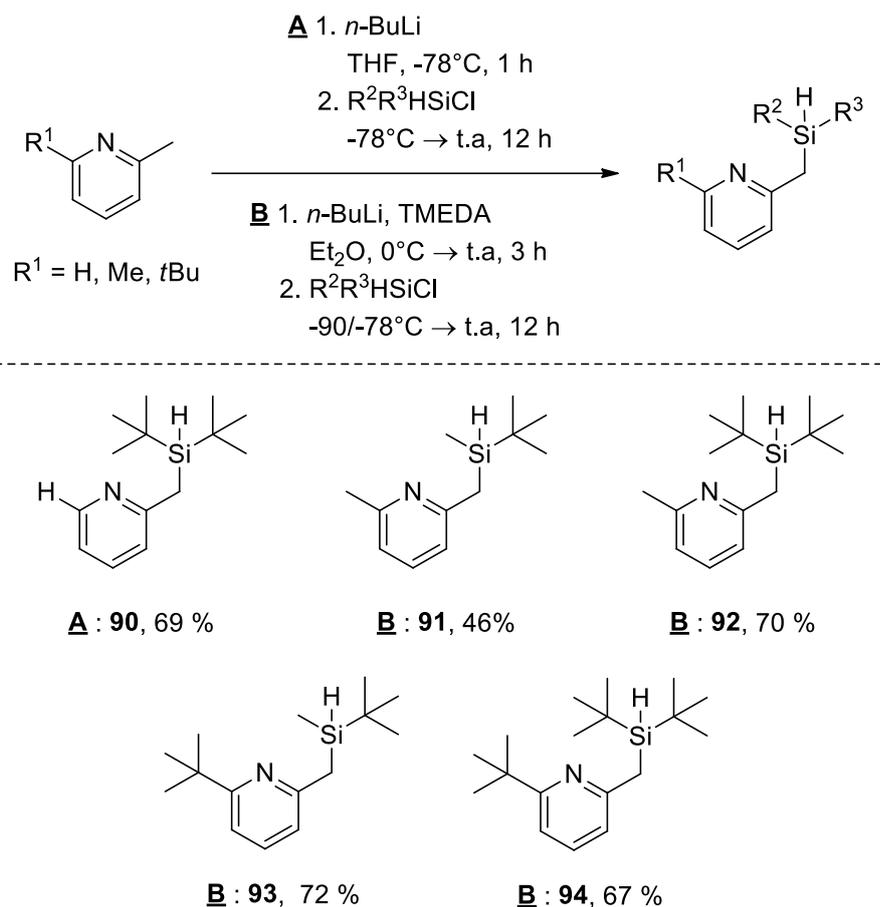


**Schéma 49** : Synthèse de la 2-(*tert*-butyl)-6-méthylpyridine **89**

La synthèse des pyridylméthylsilanes a été ensuite effectuée par déprotonation de ces dérivés pyridines, suivie du piégeage de l'espèce lithiée formée par divers chlorosilanes.<sup>117,118</sup> Ainsi le très encombré di-*tert*-butylchlorosilane a été engagé comme électrophile, mais aussi le diisopropylchlorosilane et le *tert*-butylchloro(méthyle)silane moins volumineux (**Schéma 50**).

<sup>117</sup> Z. Zheng, M. K. Elmekdem, C. Fischmeister, T. Roisnel, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier, J.-L. Renaud, *New J. Chem.* **2008**, 32, 2150-2158.

<sup>118</sup> L. A. Korte, R. Warner, Y. V. Vishnevskiy, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 9992-10002.

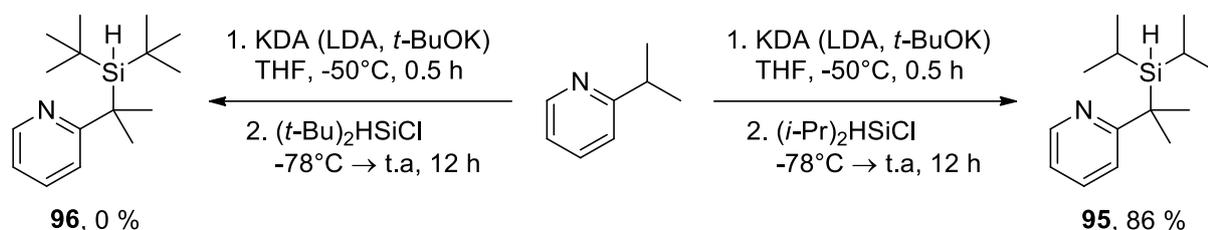


**Schéma 50** : Synthèse des pyridylméthylsilanes

Afin de mettre en évidence l'influence de la tension du cycle à 4 chaînons dans la stabilisation du silylium, un pyridylméthylsilane possédant un gem-diméthyle sur le pont méthylène a également été synthétisé. L'effet Thorpe-Ingold<sup>119</sup> ainsi généré devrait alors conduire à une meilleure stabilisation du silylium. Le silane a été synthétisé à partir de l'isopropylpyridine en utilisant un mélange LDA/*t*-BuOK en tant que superbases, comme décrit par G. Quéguiner.<sup>120</sup> En effet, celle-ci permet la formation du carbanion tertiaire, qui est très difficilement généré avec les bases fortes ou superbases communément utilisées (e.g., *t*-BuLi, LiCKOR). G. Quéguiner a illustré la pertinence de l'utilisation de cette base à travers la fonctionnalisation de l'isopropylpyridine par une large gamme d'électrophiles (halogénure d'alkyles, aldéhydes, cétones, ...). Bien que les chlorosilanes ne fassent pas partie de cette liste, nous avons pu constater que l'utilisation du diisopropylchlorosilane conduisait au produit désiré **95** avec un très bon rendement (**Schéma 51**). En revanche, celle du di-*tert*-butylchlorosilane n'a pas permis l'obtention du produit **96**, très probablement en raison de l'encombrement trop important dans ce dernier cas.

<sup>119</sup> R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc., Trans.* **1915**, 107, 1080-1106.

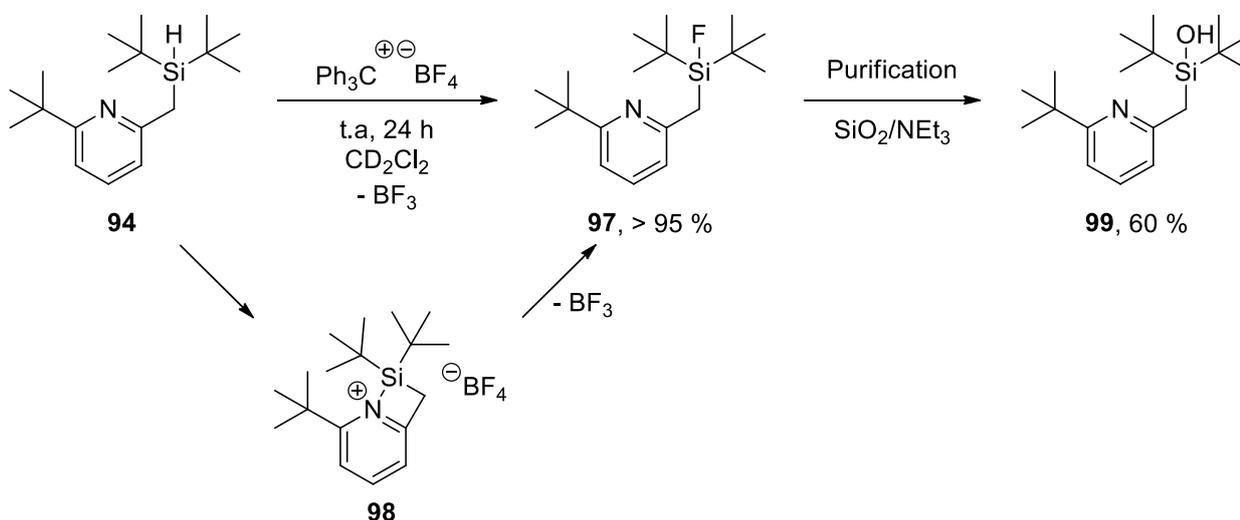
<sup>120</sup> E. Pasquinet, P. Rocca, F. Marsais, A. Godard, G. Quéguiner, *Tetrahedron* **1998**, 54, 8771-8782.



**Schéma 51** : Synthèse du silane **95**

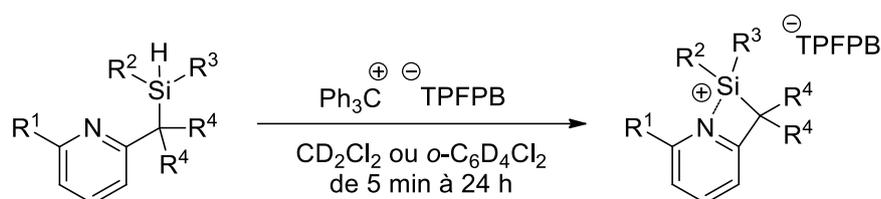
## 2.2. Synthèse des silylpyridiniums

Les différents silanes en mains, nous avons alors tenté de produire les silyliums correspondant en utilisant la réaction de BSC. Dans un premier temps, le trityl tétrafluoroborate a été utilisé mais seul le fluorosilane **97** a pu être obtenu, ce dernier résultant très probablement de l'instabilité du silylpyridinium tétrafluoroborate **98** intermédiaire (**Schéma 52**).



**Schéma 52** : Tentative de formation du tétrafluoroborate de silylpyridinium **98**

Par la suite, l'introduction d'un anion très peu coordonnant via l'utilisation du trityl tétrakis(pentafluorophényl)borate (trityl TFPFB), a conduit aux silylpyridinium borates correspondants (. Pour la majorité des silanes utilisés, cette réaction est extrêmement rapide (< 5 min). En revanche la présence de deux groupements *tert*-butyle sur le silicium (**100**, **102** et **104**) induit une gêne stérique telle qu'un temps de réaction d'environ 20 h a été nécessaire afin d'observer une conversion complète (**Schéma 53**).



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Rdt (RMN)
<b>90</b>	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	H	<b>100</b> 64 %
<b>91</b>	Me	Me	<i>t</i> -Bu	H	<b>101</b> 60 %
<b>92</b>	Me	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	H	<b>102</b> 72 %
(±)- <b>93</b>	<i>t</i> -Bu	Me	<i>t</i> -Bu	H	<b>103</b> 90 %
<b>94</b>	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	H	<b>104</b> > 95 %
<b>95</b>	H	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Me	<b>105</b> > 95 %

**Schéma 53** : Schéma général pour la synthèse des silylpyridiniums borates

Les silylpyridiniums ont ensuite été caractérisés par spectroscopie RMN multinucléaire, notamment par RMN <sup>29</sup>Si qui renseigne de manière précise sur l'environnement électronique du silicium. Les déplacements chimiques sont observés entre 51.7 et 61.0 ppm et sont environ 10 ppm plus élevés que ce qui est attendu pour un silylpyridinium (**Figure 14**). En effet, J. B. Lambert a observé un déplacement chimique de 44.3 ppm pour le silylpyridinium **107**.<sup>64</sup> Aussi, nous avons observé un déplacement chimique de 43.4 ppm pour le composé **106**. Cette élévation du déplacement chimique est l'illustration de la tension de cycle à 4 chaînons présente dans nos systèmes. En effet, dans le cas du composé gem-diméthyle silylpyridinium **105**, un déplacement chimique plus faible est observé. Il est aussi intéressant de noter que plus la pyridine est encombrée, plus la gêne stérique des substituants portés par le silicium a d'influence sur le déplacement chimique en RMN <sup>29</sup>Si. Si l'on se réfère aux A-values,<sup>121,122</sup> échelle permettant d'évaluer l'encombrement stérique d'un substituant avec pour référence l'hydrogène qui possède une valeur de 0 ; le méthyle possède une A-value de 1.7, l'*iso*-propyle de 2.15 et le *tert*-butyle une valeur supérieure à 4.5. Il est par conséquent surprenant de constater qu'une variation de substituants SiMe/Si*t*-Bu ne conduit à pratiquement aucune variation du déplacement chimique du silylpyridinium ( $\Delta\delta = -0.3$  ppm de **101** vers **102**). En revanche, si cette variation de substituants a lieu sur la pyridine (MePyridine/*t*-BuPyridine), une très grande différence est observée ( $\Delta\delta = 6.8$  ppm de **102** vers **104**). Néanmoins une différence modérée est notée pour une variation HPyridine/MePyridine. ( $\Delta\delta = 1.5$  ppm de **100** vers **102**). Ces résultats peuvent s'expliquer de la manière suivante : le silicium est un atome volumineux qui forme des liaisons longues, ainsi le centre cationique silylé peut interagir facilement avec une pyridine modérément encombrée indépendamment de la taille des substituants qu'il porte (**100-102**, 54.5 ppm >  $\delta$  > 52.7 ppm). En

<sup>121</sup> S. Winstein, N. J. Holness, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 5562-5578.

<sup>122</sup> H. J. Reich, *A-Values*, <https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/a-values/a-values.htm> (accessed July 2018).

revanche, la présence d'un fort encombrement sur la pyridine rend le doublet de l'azote beaucoup moins accessible et de ce fait affaiblit l'interaction avec le silylium (**103** et **104**, 61.0 ppm >  $\delta$  > 57.9 ppm). Ces variations de déplacements chimiques en RMN  $^{29}\text{Si}$  sous l'effet de l'encombrement stérique autour de l'azote de la pyridine sont aussi en parfaite cohérence avec les observations indépendantes de H. C. Brown<sup>123</sup> et E. J. Corey<sup>124</sup> sur la basicité des pyridines encombrées. H. C. Brown a en effet montré que la 2,6-di-*tert*-butylpyridine était une base plus faible (pKa = 3.58 dans une solution aqueuse composé à 50 % d'éthanol) que la pyridine (pKa = 4.38 dans une solution aqueuse composé à 50 % d'éthanol) en raison de l'apparition d'une répulsion stérique entre les groupements *tert*-butyle et le proton dans la forme protonée.

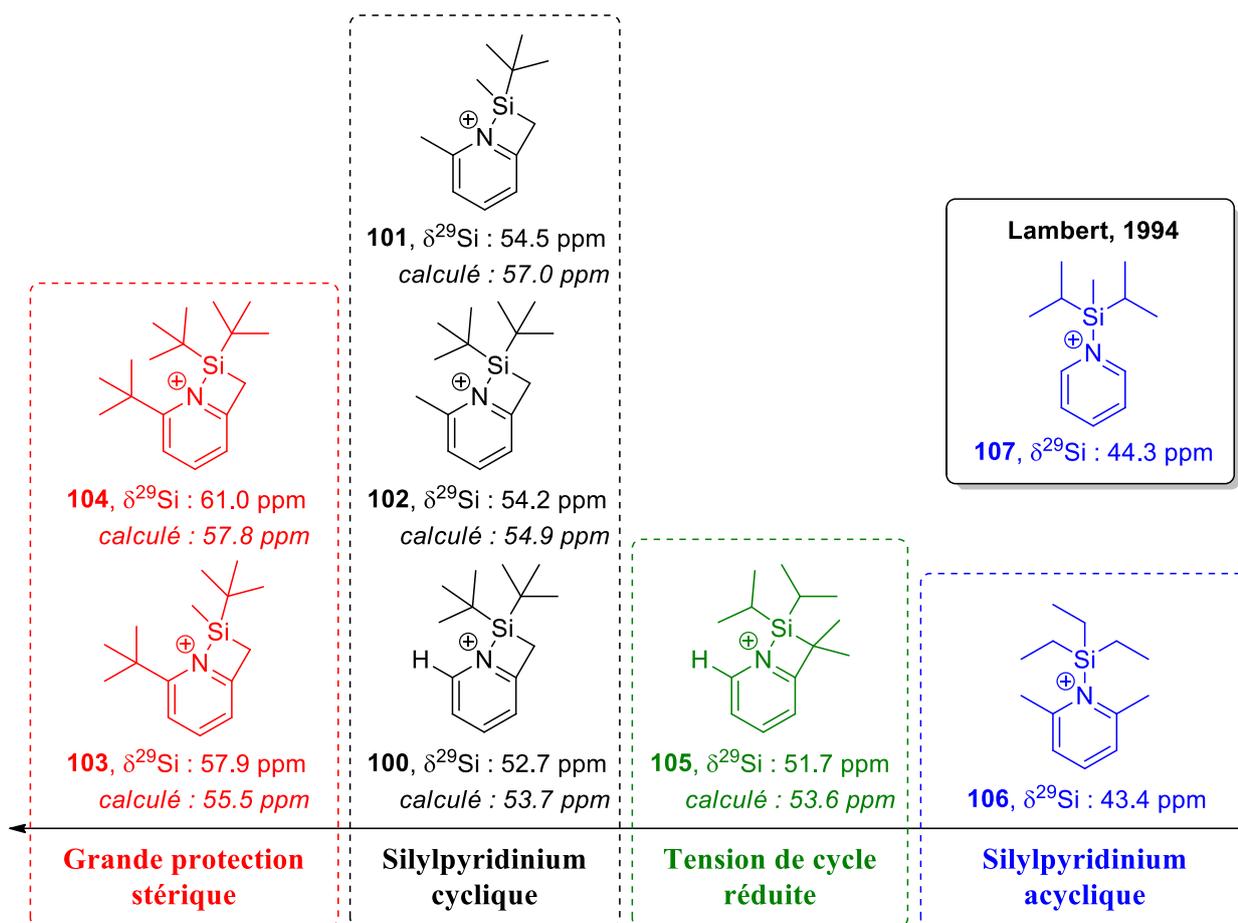


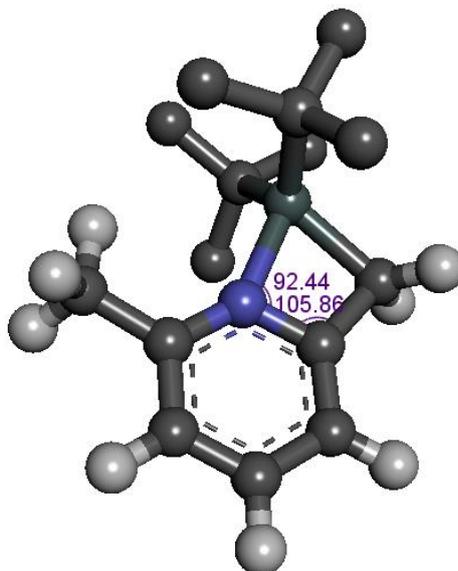
Figure 14 : Classification des silylpyridiniums (anion TFPB omis pour plus de clarté)

En parallèle à la synthèse de ces silylpyridiniums, une étude théorique a été réalisée au sein de notre équipe afin de tenter d'obtenir plus d'informations sur ces derniers. Les déplacements chimiques en RMN  $^{29}\text{Si}$  ont ainsi été calculés, ces derniers nécessitant au préalable le calcul de la géométrie de ces silylpyridiniums à un très haut niveau de calcul DFT (GIAO M06L/def2-TZVPP//M06-2X/def2-TZVPP). Nous avons constaté une très bonne corrélation des valeurs théoriques avec celles obtenues par l'expérience, reflétant un très bon indice de confiance de la géométrie calculée pour ces silylpyridiniums. Ainsi il apparait par le calcul que ces composés

<sup>123</sup> H. C. Brown, B. Kanner, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3865-3865.

<sup>124</sup> E. J. Corey, G. Z. Zheng, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6151-6154.

cationiques seraient stabilisés intramoléculairement par l'azote de la pyridine, en accord avec les structures proposées. Néanmoins, la géométrie de ces silylpyridiniums apparaît relativement contrainte. Par exemple, pour le silylium **102**, la molécule semble distordue avec des angles Si-N-C et N-C-C sur la pyridine de 92.44° et 105.86° respectivement au lieu des 120° attendus. La liaison N-Si de 1.871Å est aussi bien en accord avec les observations de la littérature (**Figure 15**).



**Figure 15** : Structure du silylium **102** calculé en DFT (les hydrogènes du *t*-Bu ont été masqués pour plus de clarté)

Cependant, bien que les calculs rendent des informations très proches des observations empiriques, ces derniers ne peuvent pas être considérés comme une preuve irréfutable de leur structure. Dans ce contexte, nous avons souhaité approfondir les caractérisations de ces silylpyridiniums.

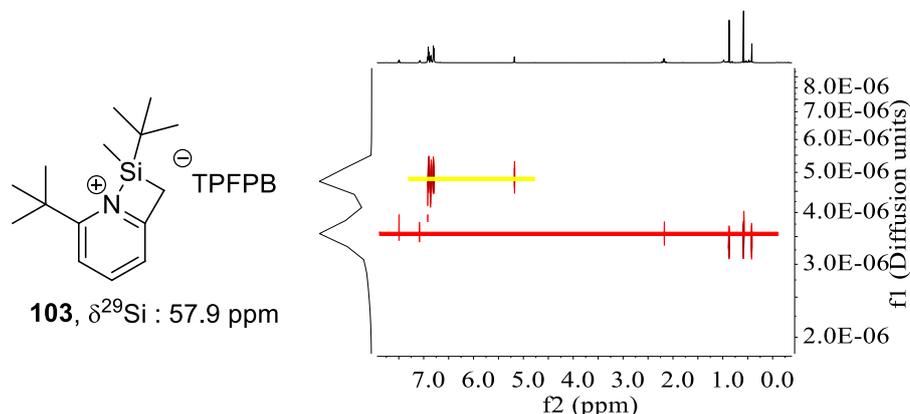
### 2.3. Evidences structurales

Du fait de leur instabilité inhérente, les silyliums ne peuvent être isolés, hormis si la chance (et la ténacité !) permettent l'obtention d'une structure DRX. De ce fait toutes les analyses classiques telles que la spectrométrie de masse, l'infrarouge ou l'analyse élémentaire sont difficilement applicables à ces espèces fragiles et nécessitent l'utilisation d'appareillages spécifiques onéreux et des conditions d'analyses très particulières. Ceci limite l'obtention d'informations sur la structure réelle des composés et les éventuelles agrégations (les silyliums pourraient être sous la forme de monomères, dimères voire même d'agrégats). Des analyses RMN approfondies de ces silylpyridiniums ont donc été réalisées afin de confirmer leur structure.

2.3.1. DOSY  $^1\text{H}$ 

Dans un premier temps, il paraissait primordial de confirmer la présence d'une stabilisation intramoléculaire. A ce stade, nous n'avions que les déplacements chimiques en RMN  $^{29}\text{Si}$  élevés pour prétendre à la présence de ce mode de stabilisation. En effet, une stabilisation intermoléculaire via la formation de dimères aurait conduit à l'obtention de déplacements chimiques plus faibles en raison de l'absence de la tension de cycle.

Une expérience DOSY  $^1\text{H}$  (Diffusion Ordered SpectroscopY) du silylpyridinium **103** a été effectuée (**Figure 16**). Cette expérience RMN peut être vue comme une CCM au laboratoire. Lors d'une expérience DOSY, deux composés diffusent différemment en raison de leur relaxation différente, relaxation très dépendante du poids moléculaire et de la forme tridimensionnelle. On peut ainsi obtenir une information qui est propre à chaque composé : le coefficient de diffusion ( $D$ ), qui dépend aussi de la concentration, de la viscosité du solvant et de la température. La mesure de ce coefficient donne une bonne idée de la masse molaire des composés et permet de faire la différence entre les espèces monomériques et dimériques.

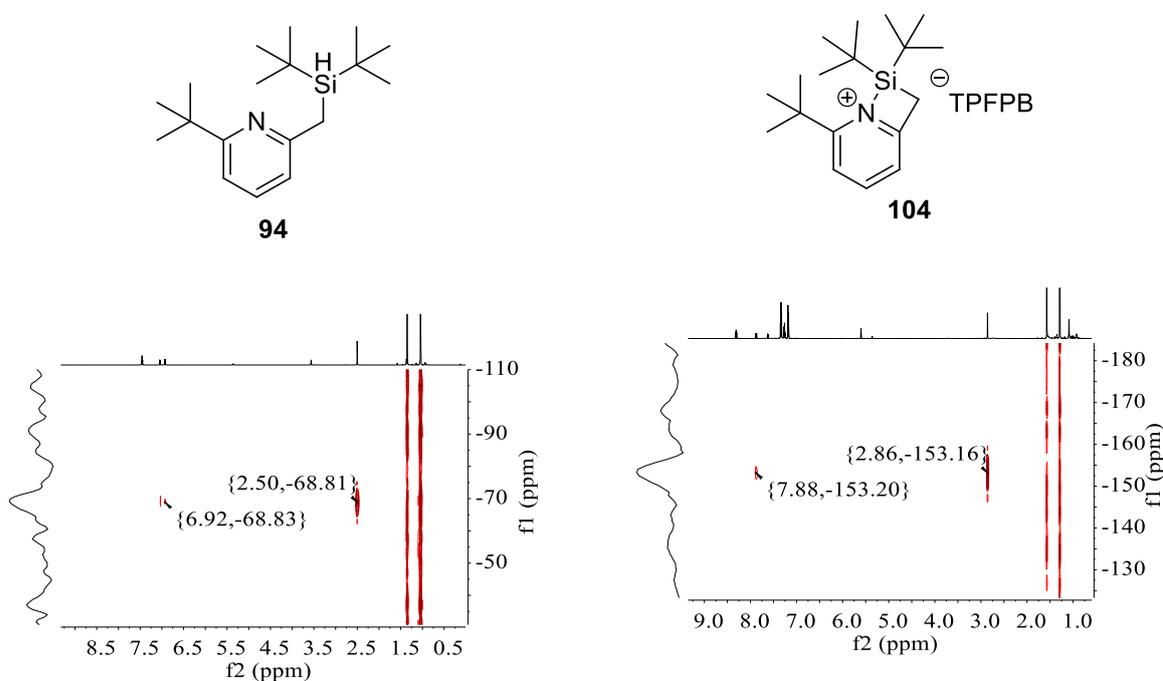


**Figure 16** : DOSY  $^1\text{H}$  du silylpyridinium **103**

Comme attendu cette expérience nous montre la présence de deux produits : notre silylpyridinium **103** (trait rouge) et le triphénylméthane qui est le sous-produit de la réaction (trait jaune). Après retraitement, les valeurs des coefficients de diffusion obtenues sont  $D_{\text{Ph}_3\text{CH}} = 4.60 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  pour le triphénylméthane (de masse molaire  $M_{\text{Ph}_3\text{CH}} = 244.330 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $D_{\text{103}} = 3.47 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  pour le silylpyridinium ( $M_{\text{103}} = 927.495 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Cette dernière valeur est très similaire à celle obtenue pour le trityl tétrakis(pentafluorophényl)borate de masse molaire  $M_{\text{Ph}_3\text{C}^+\text{-TFPFB}} = 922.358 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $D_{\text{Ph}_3\text{C}^+\text{-TFPFB}} = 3.69 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Notre silylium possédant un poids moléculaire très similaire à celui du trityl borate, l'obtention d'un coefficient de diffusion comparable au trityl borate implique que notre silylpyridinium est très probablement présent sous la forme d'un monomère. En effet la présence d'un dimère aurait par définition une masse double et un coefficient de diffusion très différent, plus faible, aurait été obtenu.

2.3.2. RMN  $^{15}\text{N}$ 

Nous avons aussi tiré partie de la présence d'un atome d'azote dans nos silylpyridiniums pour effectuer des études RMN  $^{15}\text{N}$ . Contrairement à la plupart des noyaux, le rapport gyromagnétique de l'azote est négatif, se traduisant par un mouvement de précession dans le sens inverse de celui des noyaux habituellement observés par RMN. Il en résulte alors une échelle des déplacements chimiques inversée, avec les basses fréquences vers les valeurs positives et les hautes fréquences vers les valeurs négatives. De ce fait, un atome d'azote subissant un déblindage verra son déplacement chimique diminué, contrairement au  $^1\text{H}$  ou  $^{29}\text{Si}$  par exemple. L'azote  $^{15}\text{N}$  est de plus un isotope très peu abondant (0.4 %), obligeant l'utilisation d'expériences RMN à transfert d'aimantation tel que la  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC. Grâce à cette technique d'analyse, des déplacements chimiques  $^{15}\text{N}$  de -68.8 ppm et -153.2 ppm ont été obtenus respectivement pour le pyridylméthylsilane **94** et le silylium **104** correspondant (**Figure 17**).



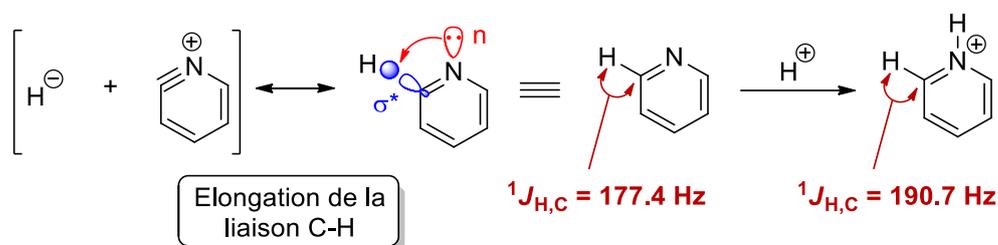
**Figure 17** : Carte  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC du silane **94** (gauche) et du silylpyridinium **104** (droite)

La transformation du silane en silylpyridinium s'accompagne donc d'un déplacement de  $\Delta\delta = -84.4$  ppm en RMN  $^{15}\text{N}$ , traduisant un déblindage, ce qui est cohérent avec la formation d'un ion pyridinium. Des résultats similaires ont été décrit par Moore<sup>125</sup> dans le cadre de la formation d'un pyridinium-trifluoroborate, avec un passage de la pyridine libre ( $\delta^{15}\text{N}$  : -67.7 ppm) vers la formation de l'adduit de Lewis ( $\delta^{15}\text{N} = -143.3$  ppm) avec un déplacement de  $\Delta\delta = -75.6$  ppm.

<sup>125</sup> E. Chénard, A. Sutrisno, L. Zhu, R. S. Assary, J. A. Kowalski, J. L. Barton, J. A. Bertke, D. L. Gray, F. R. Brushett, L. A. Curtiss, J. S. Moore, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 8461-8471.

### 2.3.3. Constante de couplage

Nous nous sommes aussi intéressés aux constantes de couplages présentes dans ces silylpyridiniums. En effet, la valeur d'une constante de couplage peut apporter des informations précieuses sur la géométrie d'une molécule. Les constantes de couplage sont issues d'une interaction nucléaire spin-spin qui se propage à travers les liaisons grâce aux électrons, leur valeur dépendant majoritairement de la contribution des orbitales s dans ces liaisons (contribution Fermi-contact)<sup>126</sup>. Il a été montré que la présence d'un doublet non liant sur un atome affectait notamment la géométrie de ce dernier, l'ionicité des liaisons voisines ainsi que la densité des orbitales s de son noyau ; la combinaison de ces altérations conduisant alors à une modification de la valeur des constantes de couplage.<sup>127</sup> Dans le cas de la pyridine, il a été noté que le doublet non liant apportait une contribution positive à la constante de couplage  $^1J_{\text{H,C}}$  en position ortho avec  $^1J_{\text{pyridine}} = 177.4$  Hz supérieur à  $^1J_{\text{benzene}} = 159$  Hz et que la "suppression" de ce doublet non liant conduisait à une augmentation de cette constante de couplage avec  $^1J_{\text{H,C}} = 190.7$  Hz dans le cas d'une protonation. Ce phénomène peut aussi s'expliquer par une vision plus orbitale grâce au principe d'hyperconjugaison négative illustré ci-dessous (**Schéma 54**). En effet le doublet non liant de l'azote, orbitale  $n$  d'hybridation  $sp^2$ , transmet de sa densité électronique dans l'orbitale antiliante  $\sigma^*_{\text{C-H}}$  provoquant une élévation de cette liaison (ce qui affaiblie celle-ci). Nous savons que la force de liaison et la valeur de la constante de couplage sont directement corrélées à la contribution des orbitales s dans la liaison C-H. De ce fait, un affaiblissement de la liaison conduira à l'observation d'une constante de couplage plus petite. Ce phénomène n'étant plus présent dans le pyridinium, la constante de couplage  $^1J_{\text{H,C}}$  est alors plus grande.

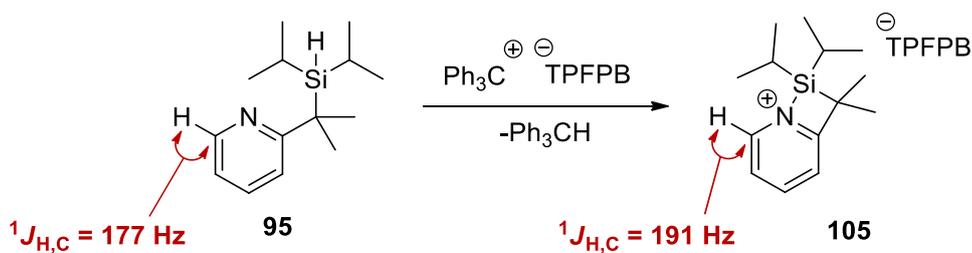


**Schéma 54** : Phénomène d'hyperconjugaison négative au sein de la pyridine

Nous avons ainsi mesuré les constantes de couplage  $^1J_{\text{H,C}}$  en ortho de la pyridine dans le silane **95** et le silylpyridinium correspondant **105** (**Schéma 55**). Les valeurs obtenues  $^1J_{\text{H,C}} = 177$  Hz et  $^1J_{\text{H,C}} = 191$  Hz pour **95** et **105** respectivement, corroborent bien celles introduites précédemment, issues du "lone pair effect", ainsi que les observations réalisées par Moore<sup>125</sup> sur les pyridiniums-trifluoroborates.

<sup>126</sup> S. A. Joyce, J. R. Yates, C. J. Pickard, F. Mauri, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 204107.

<sup>127</sup> V. M. S. Gil, W. Von Philipsborn, *Mag. Res. Chem.* **1989**, *27*, 409-430.

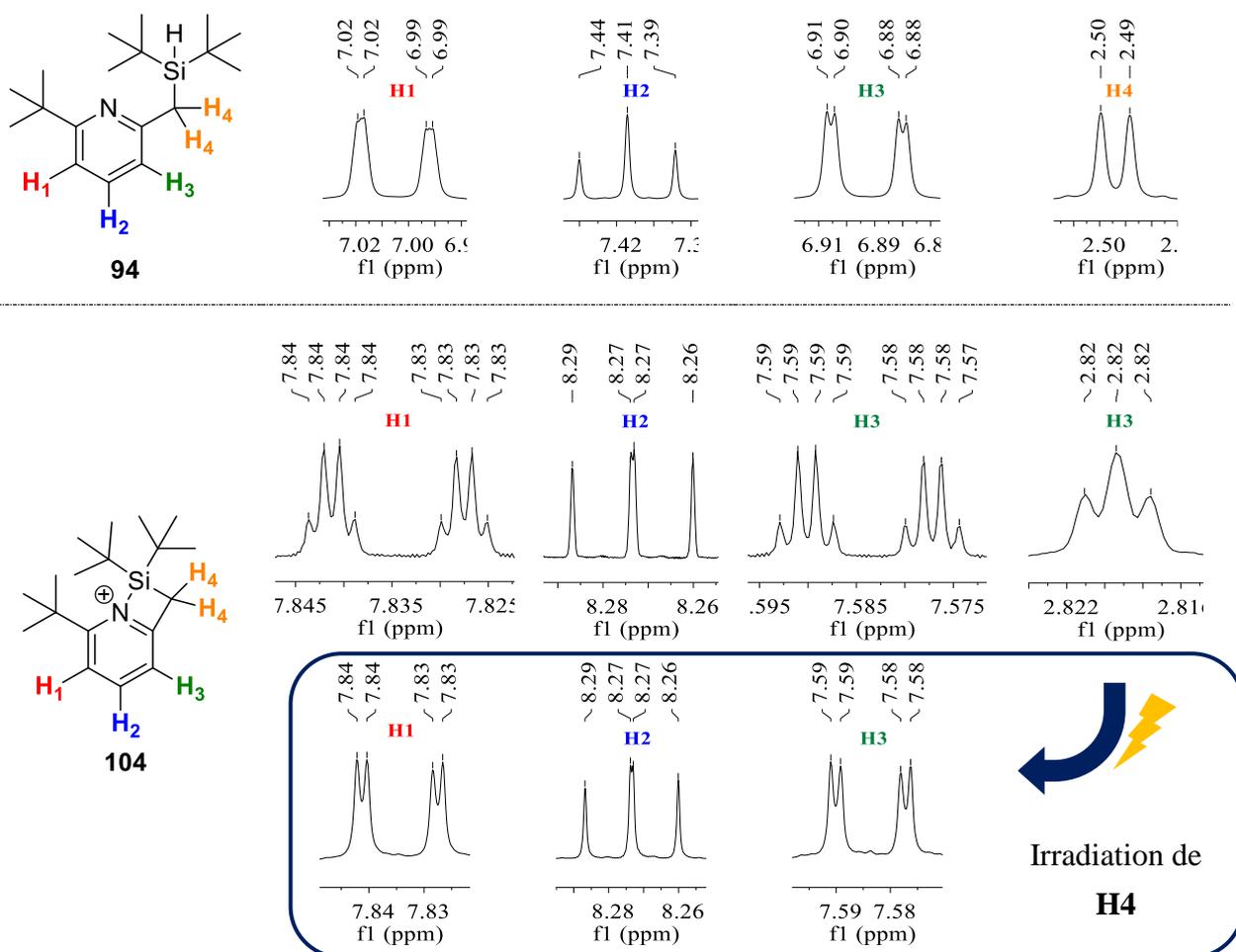
Schéma 55 : Variation des constantes de couplage  ${}^1J_{\text{H,C}}^{\text{ortho}}$ 

Ces variations de la constante de couplage ainsi que du déplacement chimique en RMN  ${}^{15}\text{N}$  permettent de confirmer la formation d'un ion pyridinium et donc que la stabilisation du silylium s'effectue par coordination de la pyridine. Ces observations révèlent une interaction N-Si très forte, entre l'azote de la pyridine et le silylium.

### 2.3.4. Expérience d'homodécouplage ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$

Enfin nous nous sommes intéressés de près aux spectres RMN  ${}^1\text{H}$  du silane **94** et de son silylium **104**. Si on regarde le spectre du silane, les signaux des différents protons **H1**, **H2**, **H3** et **H4** ont les multiplicités attendues : le proton **H4** apparaît sous la forme d'un doublet en raison du couplage en  ${}^3J$  avec le proton porté par le silicium (**Figure 18**). Les protons en position meta **H1** et **H3** apparaissent sous la forme de doublets dédoublés, en raison du couplage en  ${}^3J$  avec le proton **H2** en position para et de la présence de la faible constante de couplage  ${}^4J$  avec le deuxième proton en meta. Le proton **H3** apparaît comme un triplet en raison du couplage avec les protons **H1** et **H3** via une valeur de constante de couplage similaire. Lorsque l'on forme le silylium, l'hydrogène porté par le silicium a été abstrait et de ce fait on s'attend à voir apparaître le signal **H4** sous la forme d'un singulet. L'expérience montre néanmoins que ce n'est pas le cas avec désormais l'apparition d'un triplet pour ce signal. Aussi, les signaux **H1** et **H3** ont été détriplé produisant des doublets dédoublés détriplés. Très peu de modification est observée pour le proton **H2**, si ce n'est l'observation d'un doublet dédoublé dû aux constantes de couplage différentes avec **H1** et **H3**, désormais légèrement différentes.

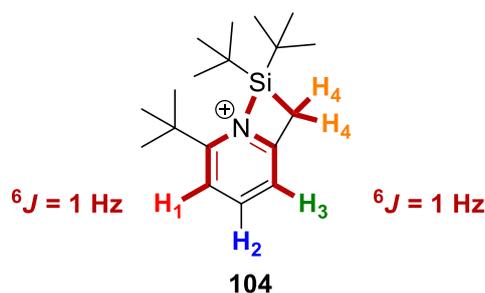
Afin d'expliquer cette complexification du spectre, une expérience RMN d'homodécouplage  ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$  a été effectuée. Son but est simple : on détermine un signal à irradier, son irradiation empêchera sa relaxation et de ce fait, ce signal ne sera plus observé sur le spectre  ${}^1\text{H}$ . En plus de la disparition de ce signal, les couplages (scalaires et spatiaux) dans lesquels était engagé ce noyau disparaîtront aussi, simplifiant alors la multiplicité des signaux des protons couplant avec lui (**Figure 18**, encadré). L'irradiation des protons **H4** a conduit à la simplification des signaux des protons **H1** et **H3** qui ne sont plus détriplés, et a permis de mettre en évidence la présence d'une constante de couplage de 1 Hz entre ces protons.



**Figure 18 :** Expérience RMN d'homodécouplage  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (anion TPFPB omis pour plus de clarté)

La présence d'un couplage scalaire de même valeur entre les protons **H4** et **H1** ainsi que **H4** et **H3** est très surprenante. En effet, quatre liaisons séparent les protons **H4** et **H3** et une valeur de  $^4J_{\text{H,H}} = 1$  Hz est tout à fait cohérente (**Figure 19**). En revanche, six liaisons séparent les protons **H4** et **H1** et bien qu'il soit déjà surprenant d'observer ce couplage scalaire à une telle distance, il est d'autant plus étonnant qu'elle possède la même valeur qu'une constante  $^4J$ . De plus, aucun couplage n'est observé entre les protons **H4** et **H2** alors que ce dernier est plus proche du proton **H4**. En tenant compte de ces remarques et du fait que le couplage entre **H4** et **H3** n'avait pas lieu dans le silane **94**, on peut supposer que leur apparition résulte de la formation d'une liaison N-Si. En effet, en considérant désormais cette interaction comme une liaison, il est possible d'envisager une propagation des interactions nucléaires spin-spin à travers celle-ci. Ceci laisserait envisager un couplage scalaire à travers six liaisons pour les protons **H4** et **H1** ainsi que **H4** et **H3**. Cette considération expliquerait ainsi l'observation des deux constantes de couplage  $^6J$  de même valeur, ainsi que l'absence de couplage entre **H4** et **H2** en raison d'une trop longue distance de sept liaisons. La géométrie de la molécule joue aussi un rôle important dans l'observation des constantes de couplage à longue distance. Notamment l'alignement des liaisons en forme de W (zigzag) ou la présence d'une forte tension de cycle sont des facteurs qui favorisent l'observation

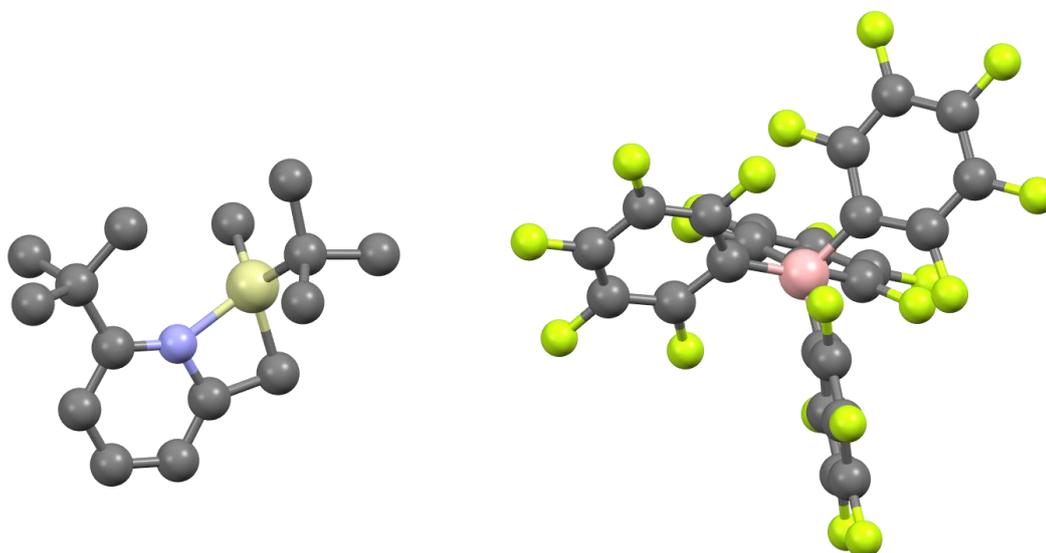
de ce genre de couplage.<sup>128</sup> La présence de ces deux facteurs dans le silylpyridinium explique l'observation de ces couplages à longues distances.



**Figure 19** : Représentations des couplages scalaires observés

### 2.3.5. Diffraction des Rayons X

Finalement, bien que ces silylpyridiniums borates se présentent généralement sous la forme d'huiles brunes dû à la faible cristallinité de l'anion borate, nous sommes parvenus à obtenir des monocristaux par recristallisation du silylpyridinium borate **103** dans le toluène/pentane à  $-18^{\circ}\text{C}$ , permettant ainsi l'élucidation par diffraction des rayons X de sa structure et de sa géométrie. Nous observons qu'au sein du cristal, le silylium est effectivement stabilisé par la pyridine via un cycle à quatre chaînons (**Figure 20**).

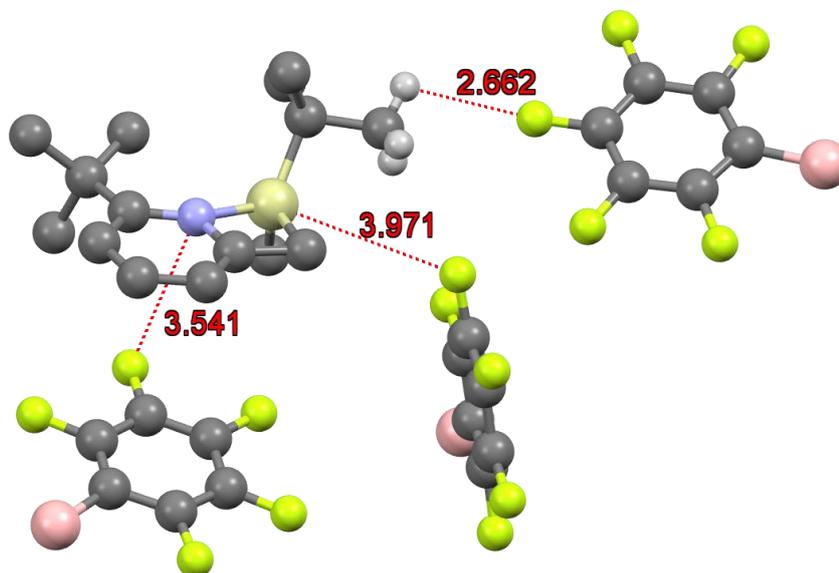


**Figure 20** : Structure obtenue par DRX du silylpyridinium borate **103** (H omis pour plus de clarté)

Nous pouvons constater que le silylpyridinium est bien détaché des anions borates l'environnant au sein du cristal avec les distances ( $d_{\text{Si-F}} = 3.971 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{N-F}} = 3.549 \text{ \AA}$  et  $d_{\text{H-F}} = 2.662 \text{ \AA}$ ) les plus courtes bien supérieures à leur somme des rayons de van der Waals respectifs ( $\Sigma r_{\text{vdW, Si/F}} = 3.57 \text{ \AA}$ ,

<sup>128</sup> K. B. Wiberg, D. S. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4437-4441.

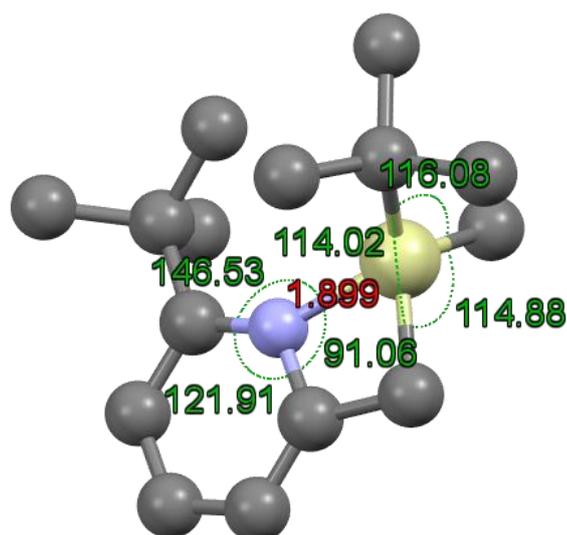
$\Sigma r_{vdW,N/F} = 3.02 \text{ \AA}$  et  $\Sigma r_{vdW,H/F} = 2.57 \text{ \AA}$  avec  $r_{vdW,H} = 1.10 \text{ \AA}$ ,  $r_{vdW,F} = 1.47 \text{ \AA}$ ,  $r_{vdW,N} = 1.55 \text{ \AA}$  et  $r_{vdW,Si} = 2.10 \text{ \AA}$ <sup>70</sup>. Il peut être intéressant de noter que ces distances cation/anion les plus courtes se font via la face la plus dégagée du silylpyridinium, à l'opposé du groupement *tert*-butyle porté par le silicium (**Figure 21**).



**Figure 21** : Principales distances cation-anion au sein du cristal (Seule une partie des anions est des H sont représentées pour plus de clarté)

La longueur de la liaison N-Si est mesurée à  $d_{N-Si} = 1.899 \text{ \AA}$  (**Figure 22**), légèrement plus longue que ce qui a été reporté pour l'analogie acyclique, l'iodure de triméthylsilylpyridinium ( $1.858 \text{ \AA}$ )<sup>113</sup> et bien plus longue que ce qui est généralement attendu pour une liaison N-Si ( $1.74 \text{ \AA}$ ).<sup>11,129</sup> Celle-ci est donc considérablement allongée et traduit bien la présence d'une liaison fortement polarisée. La pyramidalisation du silylium est aussi un paramètre important donnant des informations sur l'interaction du centre cationique silylé avec sa base de Lewis. J. B. Lambert et C. A. Reed ont par exemple montré par DRX que le triméthylsilylium possède une somme des angles autour du silicium de  $\Sigma\alpha(Si) = 360^\circ$ , en parfait accord avec une géométrie  $sp^2$  (*vide infra*) traduisant une parfaite planéarité du silylium indéniablement "libre".<sup>36</sup> Ici, nous pouvons constater que  $\Sigma\alpha(Si) = 344.98^\circ$  et de ce fait le silylpyridinium possède une géométrie intermédiaire, entre tétraédrique et plane. Cette distorsion de la forme tétraédrique vers une géométrie aplanie est davantage prononcée que dans le cas de l'iodure de triméthylsilylpyridinium ( $\Sigma\alpha(Si) = 340.8^\circ$ ).<sup>113</sup> Une déformation conséquente des angles de liaison formés avec l'azote dévoile les importantes contraintes résultant de la formation de ce cycle à quatre chaînons, avec un angle exocyclique de  $146.53^\circ$  (au lieu de  $120^\circ$ ), un angle endocyclique de  $91.06^\circ$ , et un angle de  $121.91^\circ$  au sein du noyau aromatique conduisant à une somme des angles autour de l'azote de  $\Sigma\alpha(N) = 359.50^\circ$ , très proche de la valeur idéale.

<sup>129</sup> L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542-553.



**Figure 22 :** Géométrie et angles de liaisons

Le silaazacyclobutane est pratiquement plan avec un angle dièdre  $\text{C}_{\text{H}_2}\text{C}_{\text{Ar}}\text{NSi}$  de  $2.90^\circ$ , très différent des angles dièdres déterminés pour le cyclobutane ou le silacyclobutane avec  $25^\circ$ <sup>130</sup> et  $33.5^\circ$ <sup>131</sup> respectivement. Enfin ce cycle à quatre chaînons et le noyau pyridine ne sont pas coplanaires, l'atome de silicium étant situé hors du plan de la pyridine d'environ  $11.2^\circ$ .

Il est intéressant de noter que l'ensemble de ces données expérimentales sont très bien retrouvées dans la géométrie calculée par DFT (**Tableau 11**).

Paramètres	Valeurs expérimentales	Valeurs calculées
$d_{\text{N-Si}}$	1.899 Å	1.886 Å
$\Sigma\alpha(\text{Si})$	344.98°	345.82°
	(116.08°, 114.88°, 114.02°)	(117.19°, 114.65°, 113.98°)
$\Sigma\alpha(\text{N})$	359.50°	359.99°
	(146.53°, 91.06°, 121.91°)	(146.05°, 91.27°, 122.67°)
$\text{C}_{\text{H}_2}\text{C}_{\text{Ar}}\text{NSi}$	$2.90^\circ$	$2.12^\circ$
$\delta^{29}\text{Si}$	57.9 ppm	55.5 ppm

**Tableau 11 :** Comparaison des valeurs expérimentales et calculées pour certains paramètres

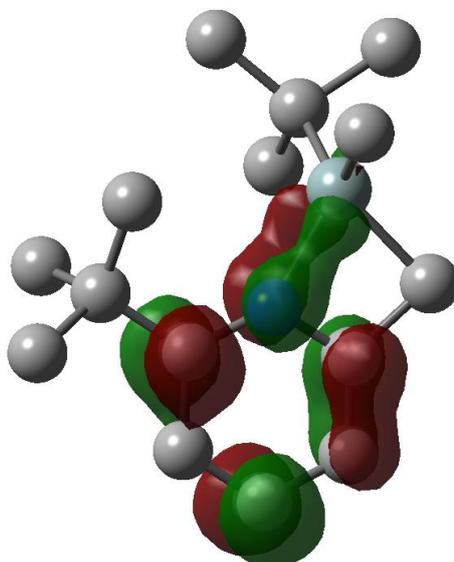
D'après la définition mathématique de l'ordre de liaison de Pauling ( $d_n = d_1 - 0.60 \log n$ ) avec  $n$  l'ordre de liaison,  $d_n$  la longueur de liaison observée et  $d_1$  la longueur de liaison de référence,<sup>132</sup> il est possible de calculer un ordre de liaison  $n = 0.54$  (avec  $d_n = 1.899$  Å et  $d_1 = 1.74$  Å). Cela signifie que cette interaction Si-N correspond approximativement à 54 % d'une liaison covalente. Ainsi, le centre silylé est efficacement stabilisé par la pyridine, et cette valeur supérieure à 50 % traduit une délocalisation de la charge positive plus prononcée sur la pyridine que sur le silicium, démontrant un caractère de pyridinium légèrement plus prononcé que de silylium.

<sup>130</sup> Z. Rappoport, J. F. Liebman, *The Chemistry of Cyclobutanes*, Wiley, **2005**.

<sup>131</sup> V. P. Novikov, M. Dakkouri, L. V. Vilkov, *J. Mol. Struct.* **2006**, 800, 146-153.

<sup>132</sup> L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Cornell, NY, ed. 3, **1960**.

Cette délocalisation de la charge positive au sein du noyau pyridine est illustrée ci-dessous au travers de la représentation de la LUMO. Cette orbitale moléculaire révèle effectivement une accumulation de charge positive principalement au niveau des positions ortho et para de la pyridine, ainsi que sur le long de la liaison N-Si (**Figure 23**).



**Figure 23** : Représentation de la LUMO du silylpyridinium **103**

L'ensemble des analyses RMN ainsi que la DRX et les calculs DFT témoignent d'une stabilisation du silylium via une liaison N-Si intramoléculaire. La géométrie autour du silicium et le déplacement chimique élevé en RMN  $^{29}\text{Si}$  traduisent une délocalisation de la charge positive sur le silicium ainsi que sur la pyridine et laisse entrevoir un silicium très électrophile et probablement très réactif qui pourraient s'avérer utiles en catalyse. De plus, le silylpyridinium **104** devrait aussi être un bon candidat pour agir en tant que FLP du fait de son encombrement stérique.

### 3. Utilisation des silylpyridiniums en catalyse

Parmi les réactions catalysées par des acides forts, nous avons remarqué que les réactions d'hydroamination d'oléfines pouvaient se révéler intéressantes pour nos catalyseurs.

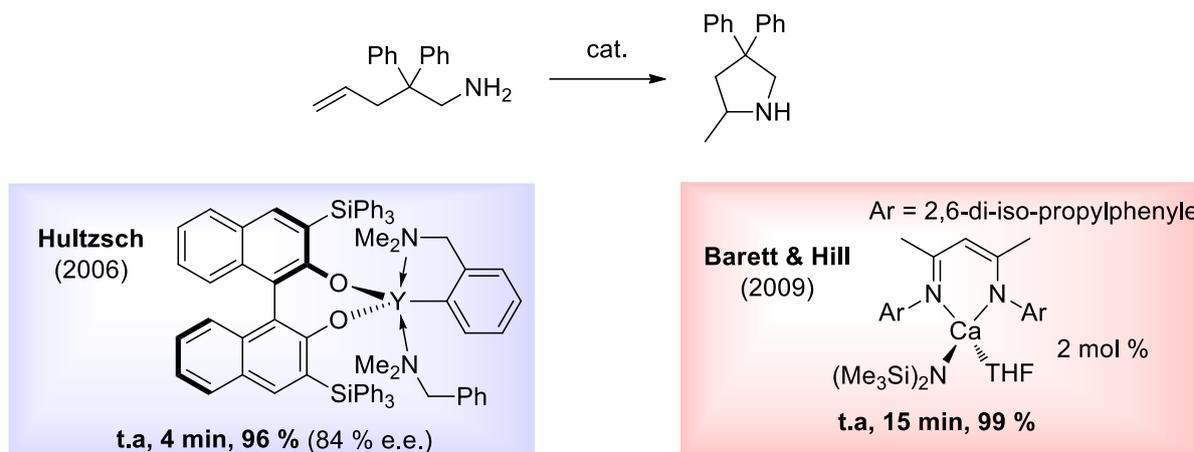
#### 3.1. Réactions d'hydroamination - Etat de l'art

La réaction d'hydroamination, économique en termes d'atome puisque l'ensemble des atomes de l'amine de départ se retrouve dans le produit final, permet l'obtention de composés azotés fonctionnalisés qui sont très représentés parmi les substances bioactives.<sup>133</sup> Bien que cette réaction soit facilitée par l'utilisation de très nombreux complexes métalliques, il n'existe pas encore de catalyseur organique aussi efficace que certains métaux (notamment lanthanides et alcalino-

---

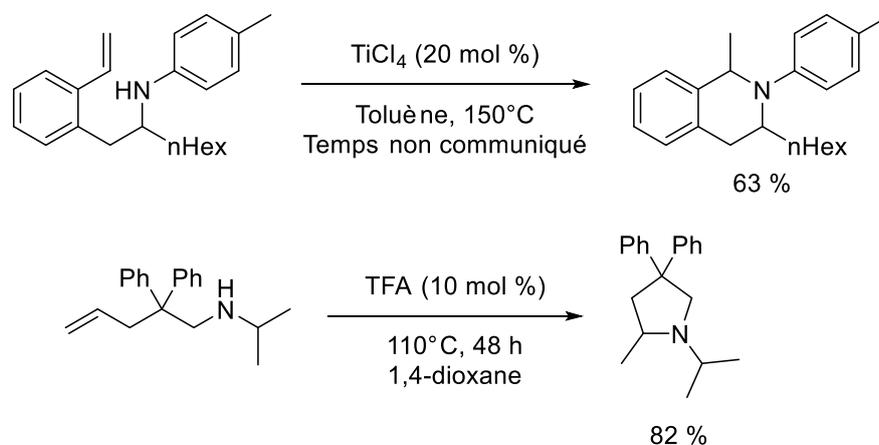
<sup>133</sup> T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675-704.

terreux), lesquels permettent l'obtention des produits de cyclisation dans des conditions douces, à température ambiante et dans des temps de réactions très courts (**Schéma 56**).<sup>134,135</sup>



**Schéma 56** : Réaction d'hydroamination catalysée par les métaux

La réaction d'hydroamination peut aussi être catalysée par les acides de Brønsted (i.e. HI et TFA)<sup>136,137</sup> ou des acides de Lewis forts ( $\text{TiCl}_4$ )<sup>138</sup>, mais ces derniers ne sont vraiment efficaces qu'à des températures très élevées et des temps de réaction très longs. Ceci est dû au fait que l'amine a un effet tampon sur l'acidité du milieu puisqu'elle réagit avec l'acide pour conduire à un ammonium. La réactivité intrinsèque de l'ammonium est alors le paramètre prédominant dans la réaction d'hydroamination.



**Schéma 57** : Réaction d'hydroamination catalysée par les acides

Bergman a mis en évidence que dans un milieu apolaire aprotique, la réactivité de l'ammonium peut être modulée par la nature de l'anion.<sup>139</sup> En effet l'utilisation d'anions très peu coordonnant ( $^- \text{TPFPB} > ^- \text{NTf}_2 > ^- \text{OTf} > ^- \text{BPh}_4$ ) exacerbe considérablement la réactivité intrinsèque de

<sup>134</sup> D. V. Gribkov, K. C. Hultzs, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3748-3759.

<sup>135</sup> M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9670-9685.

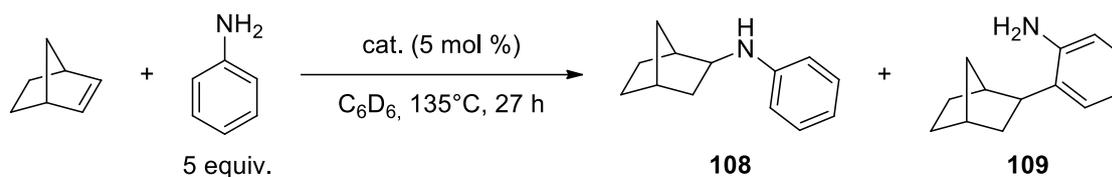
<sup>136</sup> K. Marcseková, S. Doye, *Synthesis* **2007**, *2007*, 145-154.

<sup>137</sup> G.-Q. Liu, B. Cui, H. Sun, Y.-M. Li, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 5696-5703.

<sup>138</sup> L. T. Kaspar, B. Fingerhut, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5972-5974.

<sup>139</sup> L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14542-14543.

l'ammonium et améliore l'efficacité de la réaction d'hydroamination, conduite ici avec une aniline très peu nucléophile/basique (**Tableau 12**).

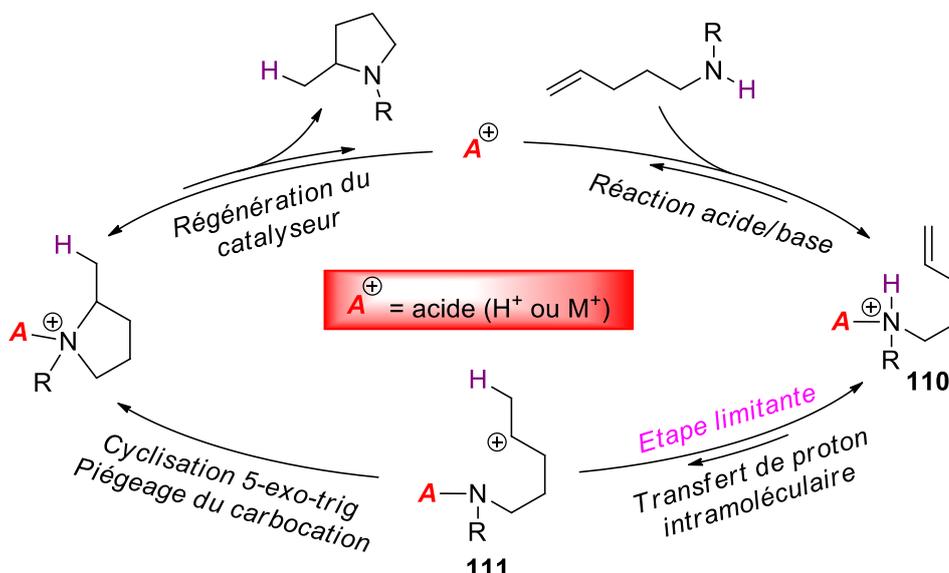


Entrée	Cat.	Rdt (%) <sup>[a]</sup>	108:109 <sup>[b]</sup>
1	Ph <sub>3</sub> C <sup>+</sup> TFPFB	58	1 : 1
2	PhNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> TFPFB·Et <sub>2</sub> O	60	1 : 1
3	H(Et <sub>2</sub> O) <sub>2.5</sub> <sup>+</sup> TFPFB	33	1 : 1
4	HNTf <sub>2</sub>	35	1 : 1
5	PhNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> OTf	19	1 : 1
6	HOTf	13	1 : 1
7	PhNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> BPh <sub>4</sub>	0	1 : 1

[a] Rendement **108** + **109** déterminé par GC. [b] Ratio des produits déterminé par GC.

**Tableau 12** : Effet d'anion dans la réaction d'hydroamination

Le mécanisme d'hydroamination actuellement proposé dans la littérature pour une catalyse par un acide est illustré ci-dessous (**Schéma 58**). La réaction acide/base donne lieu à la formation d'un ammonium **110** en équilibre avec le carbocation secondaire **111** généré par la protonation de l'oléfine (étape limitante). Ce carbocation est ensuite piégé par l'amine pour conduire au produit cyclique correspondant. Un mécanisme bimoléculaire peut aussi être envisagé, où un ammonium protone l'oléfine d'une autre molécule.

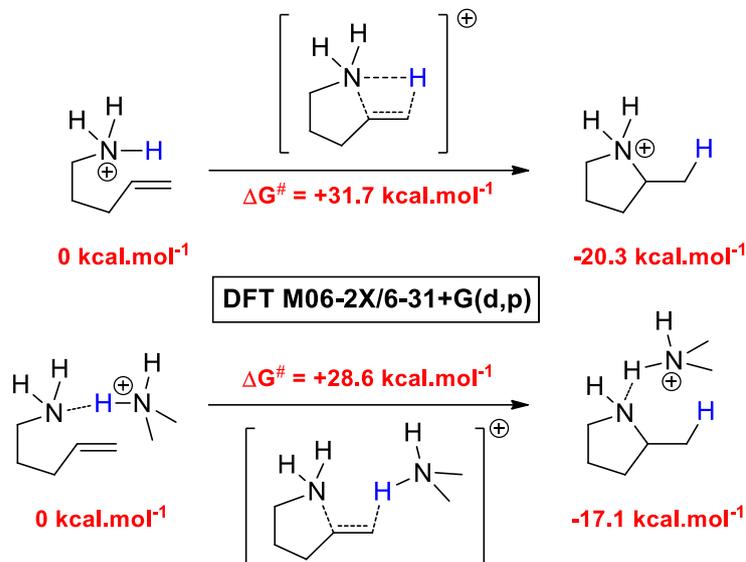


**Schéma 58** : Mécanisme de la réaction d'hydroamination catalysé par un acide<sup>137,140</sup>

Des calculs DFT réalisés dans l'équipe ont permis d'apprécier les profils énergétiques de ces deux voies d'hydroamination possibles. Le transfert de proton intramoléculaire devrait conduire à une

<sup>140</sup> K. Miura, T. Hondo, T. Nakagawa, T. Takahashi, A. Hosomi, *Org. Lett.* **2000**, 2, 385-388.

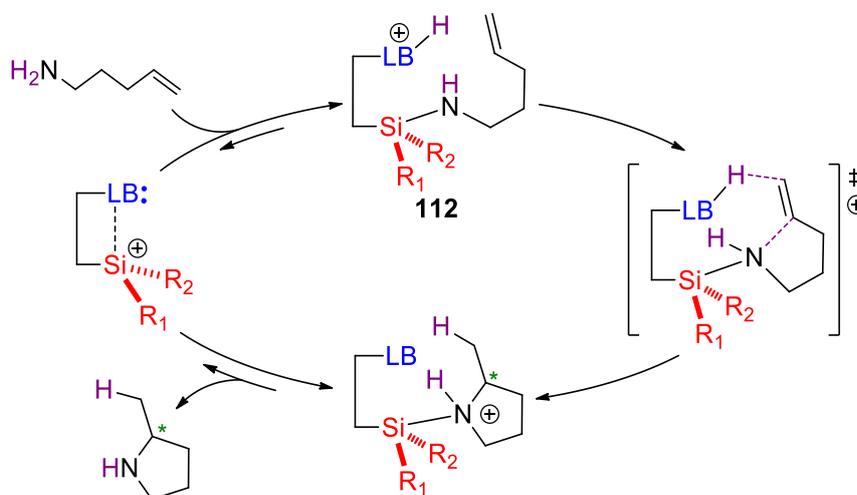
barrière relativement haute ( $\approx 32 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), supérieure en tout cas à celle d'une réaction bimoléculaire où le proton serait délivré par un ammonium ( $\approx 28 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Cette réaction intermoléculaire serait donc *a priori* privilégiée (**Schéma 59**).



**Schéma 59** : Energies calculées associées aux espèces intermédiaires pour un transfert de proton intramoléculaire (haut) et intermoléculaire (bas)

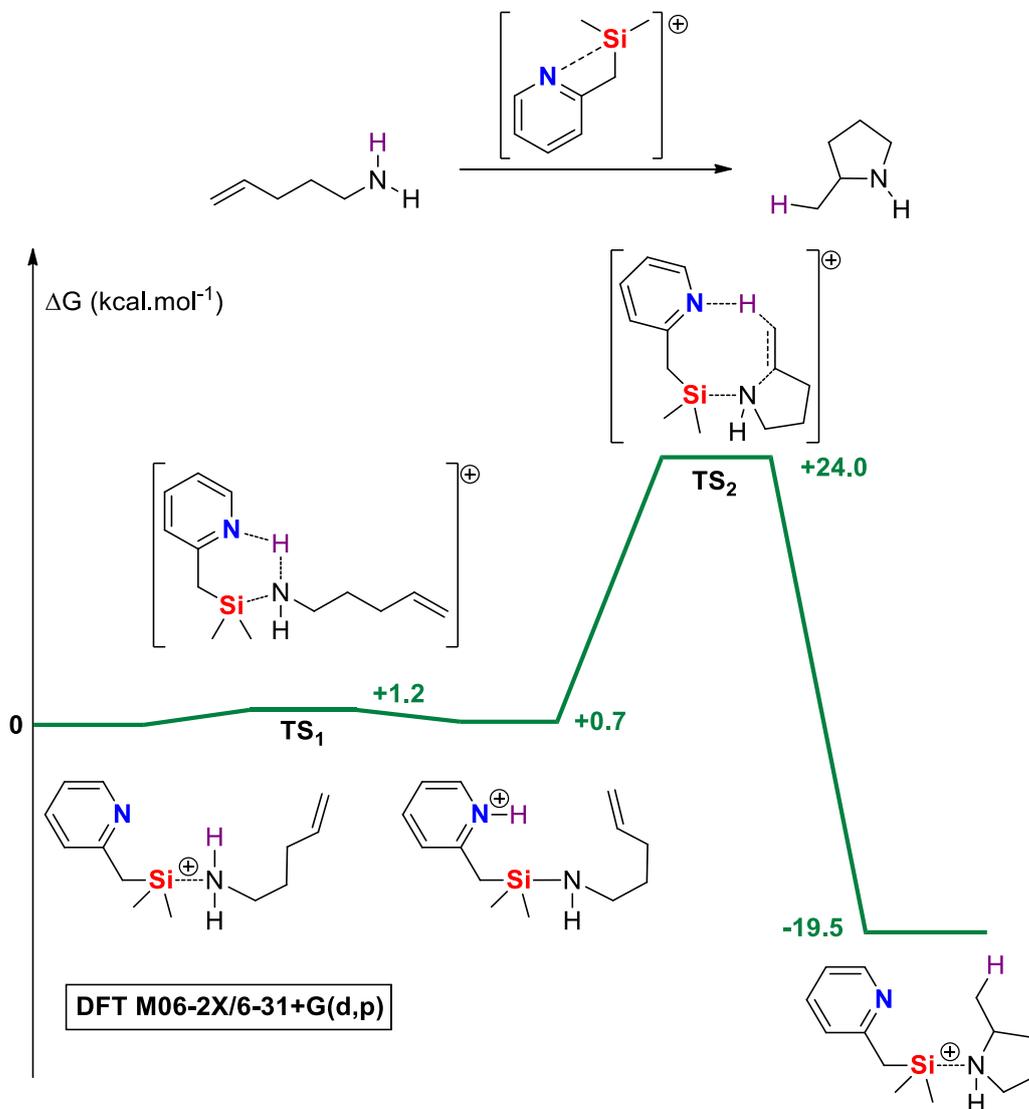
### 3.2. Concept envisagé

Il a été imaginé dans l'équipe qu'un silylium portant une base de Lewis pendante pouvait être un bon catalyseur pour ces réactions d'hydroamination, et nos silylpyridiniums en seraient de parfaits exemples. En effet, l'amine devrait réagir avec le silylium pour donner une espèce silylamine-pyridinium **112**. Le pyridinium serait alors idéalement placé pour réaliser le transfert de proton sur l'alcène et créer un carbocation qui serait piégé par la silylamine pour donner le produit cyclisé désiré et régénérer le silylium (**Figure 24**).



**Figure 24** : Proposition du cycle catalytique pour une réaction d'hydroamination catalysée par un silylium stabilisé par une base de Lewis

Des calculs théoriques au sein de notre laboratoire ont permis d'obtenir le profil énergétique de la réaction et ainsi montrer que la barrière d'activation associée à l'étape limitante pouvait être abaissée grâce à la présence de la pyridine dans nos silylpyridiniums. En effet une barrière d'activation de  $\Delta G = 24.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$  a été calculée (**Figure 25**, TS<sub>2</sub>), contre  $\Delta G = 28.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour la réaction catalysée par un proton.



**Figure 25 :** Profil énergétique calculé pour la réaction d'hydroamination catalysée par un silylpyridinium

Cet abaissement de la barrière d'activation peut être expliqué par la présence d'un système de type push-pull qui favorise la polarisation de la double liaison avec d'un côté une assistance électrophile par le pyridinium, et de l'autre côté une assistance nucléophile par l'amine. Notons aussi la présence dans ce cas d'une silylamine, dont la nucléophilie serait supérieure à celle d'une simple amine.

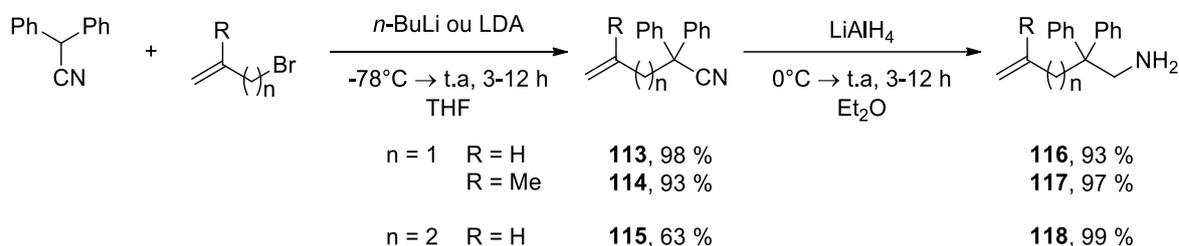
En accord avec une première approche théorique de la réaction, nous avons anticipé que la très grande électrophilie des cations silyles ainsi qu'un transfert de proton favorisé par l'introduction d'une base de Lewis intramoléculaire pourrait agir en synergie pour conduire à une réaction

facilité et que ce genre de système méritait donc d'être étudié expérimentalement. Ainsi, au cours de cette étude, des silylpyridiniums porteurs de substituants de différentes tailles ont été synthétisés, dans le but d'obtenir le meilleur compromis entre stabilité et réactivité du silylpyridinium.

### 3.3. Hydroamination catalysée par les silylpyridiniums

Nous avons étudié la réactivité de ces silylpyridiniums en catalyse et avons envisagé l'hydroamination intramoléculaire de substrats de type diphénylaminoalcènes comme point de départ. En effet, ces derniers sont très représentés dans la littérature sur l'hydroamination en raison de l'effet Thorpe-Ingold très prononcé facilitant la réaction, faisant de ces substrats de bons modèles.<sup>137,141,142,143,144,145</sup> Ainsi, nous avons considéré des dérivés possédant une oléfine ou une amine substituée ou encore une chaîne carbonée allongée. Les aminoalcènes utilisés dans cette étude ont été synthétisés par des méthodes décrites dans la littérature avec parfois de légères modifications.<sup>145,146</sup>

La réaction de substitution nucléophile du diphénylacétonitrile sur différents bromures d'allyles en présence d'une base a conduit aux dérivés alcènes-nitrile correspondants (**Schéma 60**). Une réduction de la fonction nitrile par l'aluminohydrure de lithium a permis l'obtention des amines primaires avec d'excellents rendements.



**Schéma 60** : Synthèse des aminoalcènes primaires

Les amines secondaires ont ensuite été obtenues par réaction d'amination réductrice en présence d'un léger excès d'acétone dans le méthanol et à l'aide du borohydrure de sodium comme décrit dans la littérature (**méthode A**). Nous avons, par la suite, constaté que l'utilisation du cyanoborohydrure de sodium, accompagnée d'une quantité équimolaire d'acide acétique glacial (**méthode B**), conduisait aux produits désirés avec de meilleurs rendements (**Schéma 61**).

<sup>141</sup> C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1070-1071.

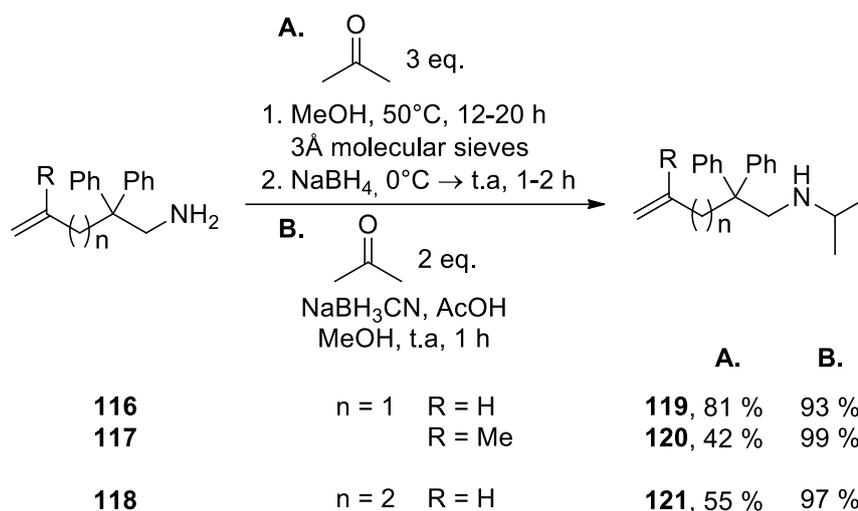
<sup>142</sup> J. A. Bexrud, J. D. Beard, D. C. Leitch, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1959-1962.

<sup>143</sup> C. Müller, C. Loos, N. Schulenberg, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 2499-2503.

<sup>144</sup> B. D. Stubbert, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4253-4271.

<sup>145</sup> E. B. Bauer, G. T. S. Andavan, T. K. Hollis, R. J. Rubio, J. Cho, G. R. Kuchenbeiser, T. R. Helgert, C. S. Letko, F. S. Tham, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1175-1178.

<sup>146</sup> S. Hong, S. Tian, M. V. Metz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14768-14783.



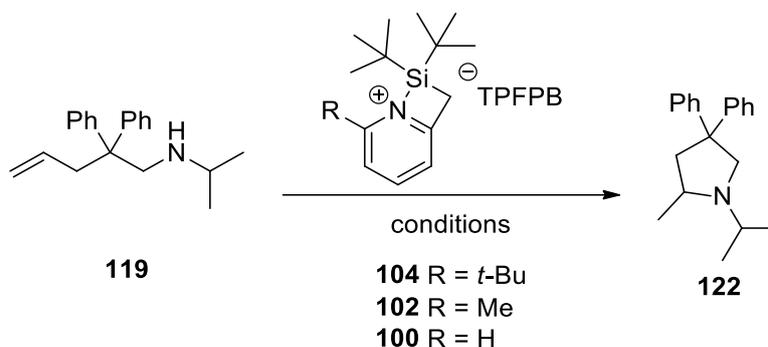
**Schéma 61** : Synthèse des aminoalcènes secondaires

Les différents aminoalcènes en main, nous avons alors débuté notre étude avec la réaction entre l'amine primaire **116** et le silylpyridinium **104**, dans le dichlorométhane, à température ambiante mais nous n'avons observé aucune réaction. Il a donc été décidé de se concentrer sur les amines secondaires dont les cyclisations ne sont pas (ou très peu) décrites dans la littérature, la plupart des catalyseurs n'étant efficace que sur des amines primaires.

Un mélange équimolaire de l'amine **119** et de silylpyridinium **104** a donc été mis en réaction dans le dichlorométhane, à température ambiante (**Tableau 13**, entrée 1). Dans ces conditions, comme dans le cas des amines primaires, aucune réaction n'a pu être observée après 24 h, seul le produit de départ était présent par CCM. Nous avons alors effectué la réaction en tube RMN dans le dichlorométhane deutéré et nous avons pu observer qu'à température ambiante le complexe silylamine-pyridinium n'était pas formé, seul le silylpyridinium **104** et l'amine **119** étaient présents. Après 15 h de chauffage à 40°C (**Tableau 13**, entrée 2), la conversion de l'amine était néanmoins totale, traduisant probablement la formation du complexe à cette température plus élevée et que ce chauffage est nécessaire pour outrepasser l'encombrement stérique présent au sein du silylpyridinium. Après traitement de la réaction et purification, la pyrrolidine **122** a pu être obtenue avec un rendement quantitatif. La quantité de silylpyridinium a alors été abaissée à 25 mol% (**Tableau 13**, entrée 3), et une conversion totale de l'amine de départ était observée après 18 h de réaction. Une réaction avec une quantité de 10 mol% en silylpyridinium révéla une réaction difficile avec cette plus faible charge catalytique (**Tableau 13**, entrée 4). En effet après 18 h de réaction, seulement 47 % de conversion a pu être mesuré par RMN, après 48 h, 73 % de conversion puis finalement la réaction a été arrêtée après 110 h avec une conversion de 93 %. Avec une charge catalytique encore plus faible de 5 mol%, une conversion encore plus lente a été observée avec 75 % après 70 h (**Tableau 13**, entrée 5).

Nous avons ensuite testé les silylpyridiniums **102** et **100** possédant un groupement moins volumineux en position ortho de la pyridine avec respectivement un méthyle et un hydrogène. Nous avons suivi l'évolution de la réaction et avons constaté que la conversion de l'amine était

d'autant plus lente que le groupement en ortho de la pyridine était petit. En effets si l'on compare l'activité catalytique de ces trois silylpyridiniums après environ 40 h de réaction, on constate que **104** converti 73 % de l'amine de départ (**Tableau 13**, entrée 4), **102** 58 % (**Tableau 13**, entrée 6) et **100** 47 % (**Tableau 13**, entrée 7). Cette différence d'activité catalytique est cohérente avec la réactivité accrue d'un silylpyridinium moins stabilisé par une pyridine encombrée. Ainsi il semblerait que l'acidité de Lewis du silylpyridinium soit l'une des composantes majoritairement responsable de l'activité catalytique.



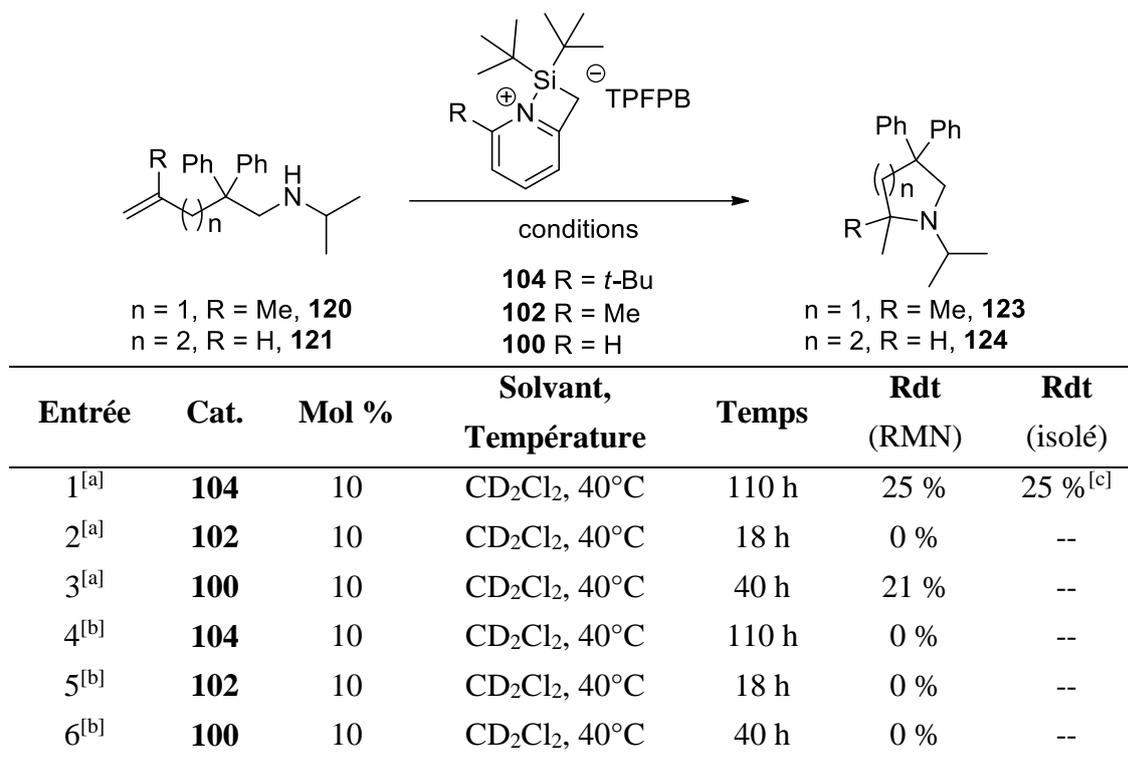
Entrée	Cat.	Mol %	Solvant, Température	Temps	Rdt (RMN)	Rdt (isolé)
1	<b>104</b>	100	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20°C	24 h	N.R. <sup>[a]</sup>	--
2	<b>104</b>	100	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 40°C	15 h	> 95 %	99 %
3	<b>104</b>	25	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 40°C	18 h	> 95 %	98 %
4	<b>104</b>	10	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 40°C	18 h	47 %	
				48 h	73 %	
				110 h	93 %	90 %
5	<b>104</b>	5	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 40°C	70 h	75 %	--
6	<b>102</b>	10	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 40°C	18 h	30 %	
				45 h	58 %	--
7	<b>100</b>	10	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 40°C	16 h	24 %	
				40 h	47 %	--

[a] Pas de réaction, réaction monitorée par CCM.

**Tableau 13** : Résultats de l'hydroamination de **119** catalysée par les silylpyridiniums

Nous avons ensuite testé l'hydroamination des aminoalcènes **120** et **121** et comme anticipées, ces cyclisations se sont avérées bien plus difficiles que pour le substrat **119**. Dans des conditions identiques à celles utilisées précédemment (i.e., CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 40°C, 10 mol% du silylpyridinium **104**), après 110 h la conversion de l'amine **120** en pyrrolidine **123** était de 25 % (**Tableau 14**, entrée 1). Le silylpyridinium **102** quant à lui, n'a pas permis la formation du produit après 18 h de réaction (**Tableau 14**, entrée 2), alors que nous avons pu mesurer une conversion de 21 % après 40 h pour le silylpyridinium **100** (**Tableau 14**, entrée 3). Les résultats obtenus sont cohérents puisque des conversions plus faibles sont attendues dans le cas de l'utilisation d'un alcène substitué.<sup>135</sup> La meilleure activité catalytique est obtenue pour le silylpyridinium le moins encombré **100**,

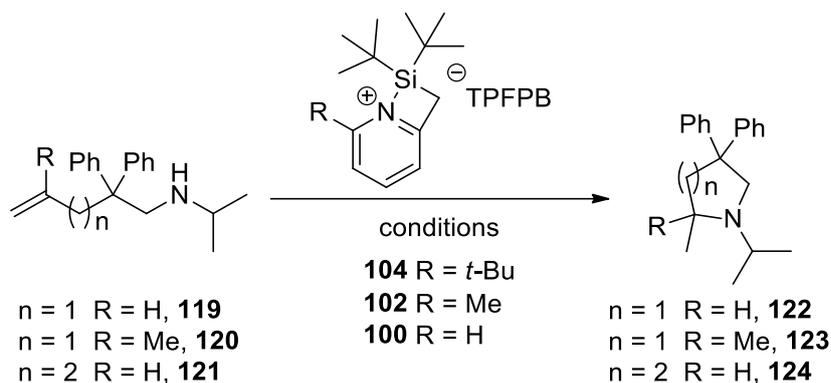
probablement car l'approche du pyridinium avec l'oléfine est facilitée. L'augmentation de l'encombrement stérique de la pyridine inhibe complètement l'activité catalytique, comme observé dans le cas du silylpyridinium **102**. Étonnamment, une activité catalytique, faible mais présente, est observée avec le silylpyridinium **104**, probablement en raison de sa plus forte acidité de Lewis qui contrebalance avec son encombrement stérique. Les essais d'hydroamination sur l'aminoalcène **121** (Tableau 14, entrées 4, 5 et 6) dont la cyclisation est encore plus difficile que pour le substrat précédent, n'ont pas permis la formation de la pipéridine **124**.



[a] En utilisant l'aminoalcène **120** [b] En utilisant l'aminoalcène **121** [c] brsm = 83 %

**Tableau 14 :** Résultats de l'hydroamination d'aminoalcènes secondaires par les silylpyridiniums

Devant le caractère substrat-dépendant prononcé de la réaction, nous avons choisi d'utiliser des conditions plus dures en utilisant l'*o*-dichlorobenzène deutéré comme solvant, nous permettant d'apporter plus d'énergie par un chauffage plus important. Comme anticipé, la réaction est plus rapide dans ces conditions, avec la pyrrolidine **122** désormais obtenue de manière quantitative en moins de 10 h de réaction avec seulement 5 mol % de silylpyridinium (Tableau 15, entrées 1-3). Néanmoins l'obtention de la pyrrolidine **123** est toujours difficile et nécessite une charge stœchiométrique de silylpyridinium et un chauffage prolongé (Tableau 15, entrée 4). La pipéridine **124** quant à elle n'est observée qu'à l'état de traces dans ces mêmes conditions (Tableau 15, entrée 5). Une augmentation de la température à 130°C a permis néanmoins la formation du produit désiré (Tableau 15, entrée 6).

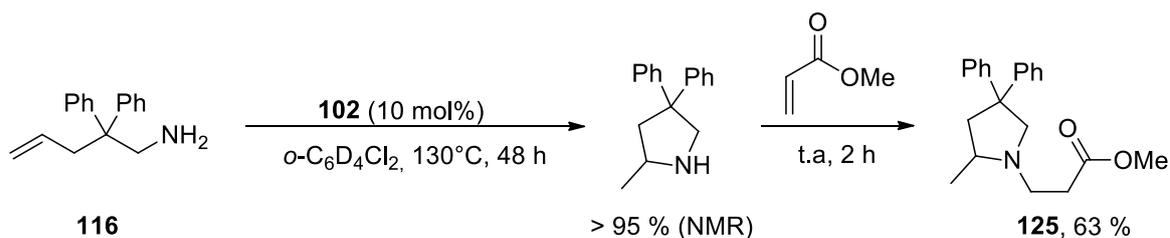


Entrée	Cat.	Mol %	Solvant, Température	Temps	Rdt (RMN)	Rdt (isolé)
1 <sup>[a]</sup>	<b>104</b>	5	<i>o</i> -C <sub>6</sub> D <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 90°C	1 h	39 %	--
				4.5 h	86 %	--
				7 h	> 95 %	98 %
2 <sup>[a]</sup>	<b>102</b>	5	<i>o</i> -C <sub>6</sub> D <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 90°C	1 h	33 %	--
				2.5 h	55 %	--
				8 h	> 95 %	--
3 <sup>[a]</sup>	<b>100</b>	5	<i>o</i> -C <sub>6</sub> D <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 90°C	1 h	29 %	--
				4.5 h	75 %	--
				10 h	> 95 %	--
4 <sup>[b]</sup>	<b>104</b>	20	<i>o</i> -C <sub>6</sub> D <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 90°C	87 h	50 %	--
5 <sup>[c]</sup>	<b>104</b>	20	<i>o</i> -C <sub>6</sub> D <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 90°C	87 h	traces	--
6 <sup>[c]</sup>	<b>102</b>	5	<i>o</i> -C <sub>6</sub> D <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 90°C	17 h	0 %	--
			puis 130°C	60 h	45 %	35 %

[a] En utilisant l'aminoalcène **119** [b] En utilisant l'aminoalcène **120** [c] En utilisant l'aminoalcène **121**

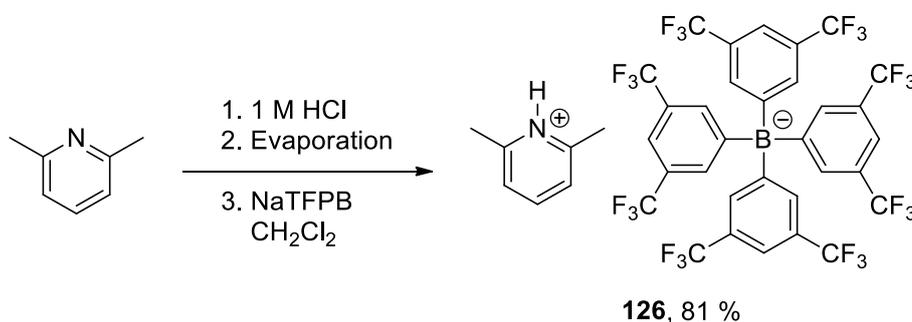
**Tableau 15 :** Réaction d'hydroamination catalysée par les silylpyridiniums dans l'*o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>

Avec ces nouvelles conditions, nous avons retenté l'hydroamination d'amines primaires en utilisant l'amine **116**. La conversion complète du produit de départ en pyrrolidine a été cette fois observée après 48 h à 130°C. Avec l'optique de réaliser des réactions en cascade, l'acrylate de méthyle a été ajoutée au milieu réactionnel à température ambiante, pour conduire au produit d'addition de Michael (**Schéma 62**).



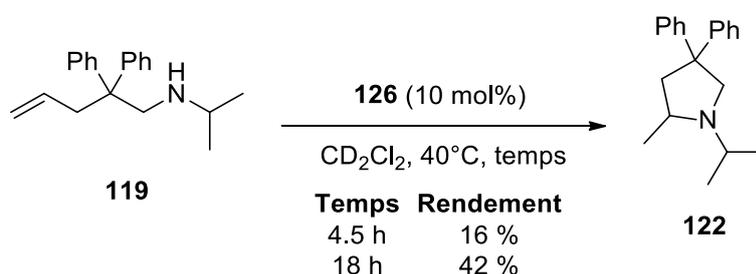
**Schéma 62 :** Hydroamination d'amine primaire et obtention sous la forme d'un adduit de Michael

La température a une grande influence sur cette transformation, confirmant la présence d'une barrière énergétique très importante. Cependant, nous savons qu'à des températures aussi élevées il n'est plus possible de négliger l'éventuelle catalyse de la réaction par un proton. De plus, à cette température, il est possible que nos silylpyridiniums se dégradent pour générer le très acide  $H^+$  TFPB. Afin d'écartier la possibilité d'une catalyse par un tel proton, nous avons synthétisé un pyridinium avec un autre anion peu coordinant, le tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate TFPB (aussi communément appelé BARF), dont le sel de sodium est bien moins onéreux que celui du tétrakis(pentafluorophényl)borate (TPFPB). Cet acide de Brønsted **126**, basé sur la lutidine, serait de structure similaire à l'acide qui pourrait se former au cours de la réaction. Ce dernier a donc été synthétisé par une méthode décrite par Ooi,<sup>147</sup> en formant tout d'abord la 2,6-lutidine.HCl par une réaction acide/base, suivie d'une métathèse d'anion à l'aide du NaTFPB (**Schéma 63**).



**Schéma 63 :** Synthèse de la 2,6-Lutidine.HTFPB

Cet acide de Brønsted a ensuite été utilisé dans la réaction d'hydroamination de l'aminoalcène **119** et nous avons alors été forcés de constater que la réaction fonctionnait avec des cinétiques assez similaires aux silylpyridiniums. En effet, dans le dichlorométhane deutéré à 40°C, la conversion après 18 h (42 %, **Schéma 64**) était légèrement inférieure à celle obtenue lors de l'utilisation du silylpyridinium **104** (47 %, **Tableau 13**, entrée 4), mais était supérieure à celles obtenues avec **102** (30%, **Tableau 13**, entrée 6) et **100** (24 %, **Tableau 13**, entrée 7).

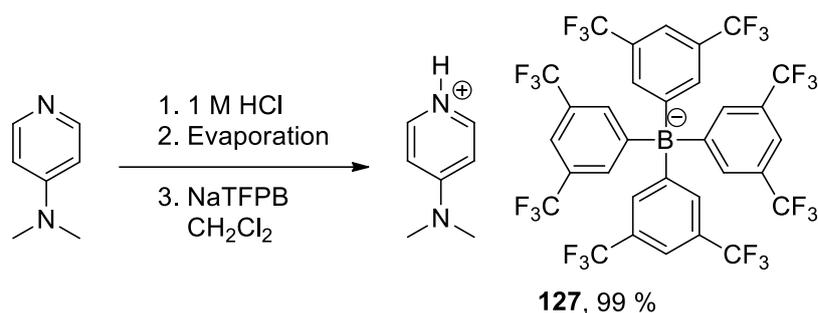


**Schéma 64 :** Hydroamination catalysé par **126**

Face à ce résultat, nous avons décidé d'approfondir la question afin d'essayer d'éliminer la possibilité d'une catalyse par un proton dans nos réactions avec les silylpyridiniums. Ainsi, diverses expériences ont été réalisées et nous avons commencé par la synthèse d'un acide de Brønsted moins fort avec la DMAP.HTFPB **127**, afin de mettre en évidence le rôle de la base dans

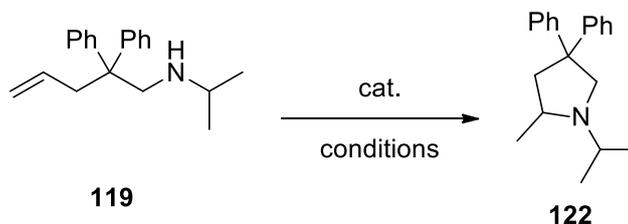
<sup>147</sup> D. Uraguchi, N. Kinoshita, T. Kizu, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13768-13771.

cette réaction. Cette dernière a été obtenue par la même méthode que le composé **126** (Schéma 65).



**Schéma 65** : Synthèse de la DMAP.HTFPB

Engagée dans la réaction d'hydroamination de **119**, nous avons pu constater que l'acide **127** permettait lui aussi l'obtention du produit désiré (Tableau 16, entrée 1), cependant avec une vitesse de réaction plus lente qu'avec l'acide **126** (Tableau 16, entrée 2).

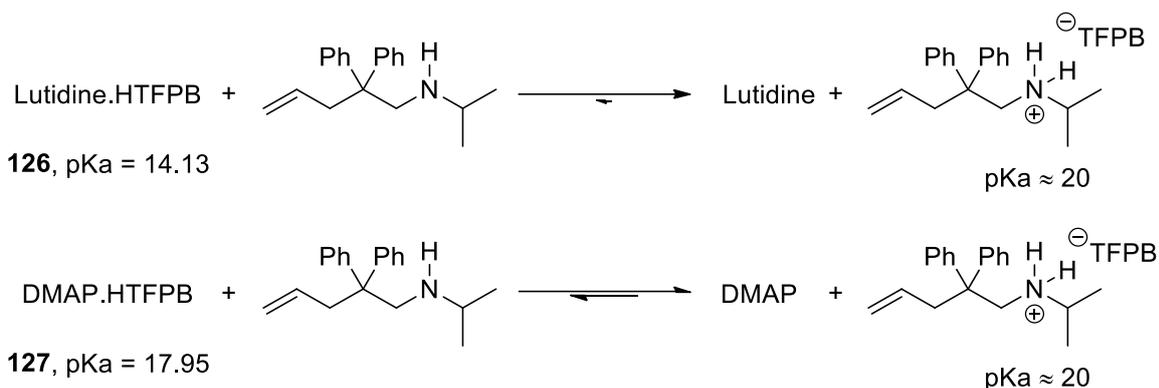


Entrée	Cat.	Mol %	Solvant, Température	Temps	Rdt (RMN)	Rdt (isolé)
1	<b>127</b>	10	<i>o</i> -C <sub>6</sub> D <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 90°C	4 h	50 %	--
				20 h	88 %	85 %
2	<b>126</b>	10	<i>o</i> -C <sub>6</sub> D <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 90°C	4.5 h	> 95 %	99 %

**Tableau 16** : Comparaison de l'activité catalytique entre **127** et **126**

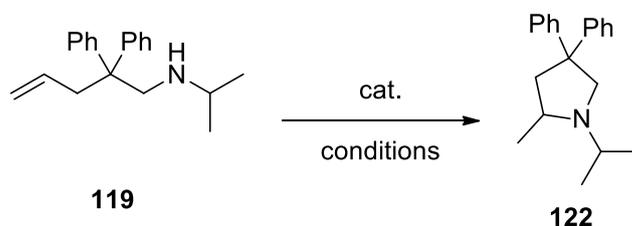
La différence de réactivité entre **126** et **127** s'explique parfaitement par leur différence de pKa, la 2,6-lutidine.H<sup>+</sup> ayant un pKa de 14.13 et la DMAP.H<sup>+</sup> de 17.95 dans l'acétonitrile.<sup>148</sup> En effet, la différence d'environ 6 unités de pKa entre **126** et l'amine **119** (pKa ≈ 20 dans l'acétonitrile)<sup>148</sup> signifie que l'équilibre de la réaction acide/base entre ces deux espèces est complètement déplacé vers la protonation de l'amine **119** (Schéma 66). En revanche, seulement 2 unités de pKa séparent **127** et l'amine **119**, l'équilibre est déplacé en faveur de la protonation de **119** mais de manière moins prononcée. De ce fait, la réaction d'hydroamination est plus rapide avec **126** puisqu'en plus d'être en présence d'un acide plus fort, si une plus grande quantité d'amine se retrouve protonée, davantage de produit sera susceptible de se former.

<sup>148</sup> I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019-1028.



**Schéma 66** : Comparaison des équilibres acide/bases avec **126** et **127**

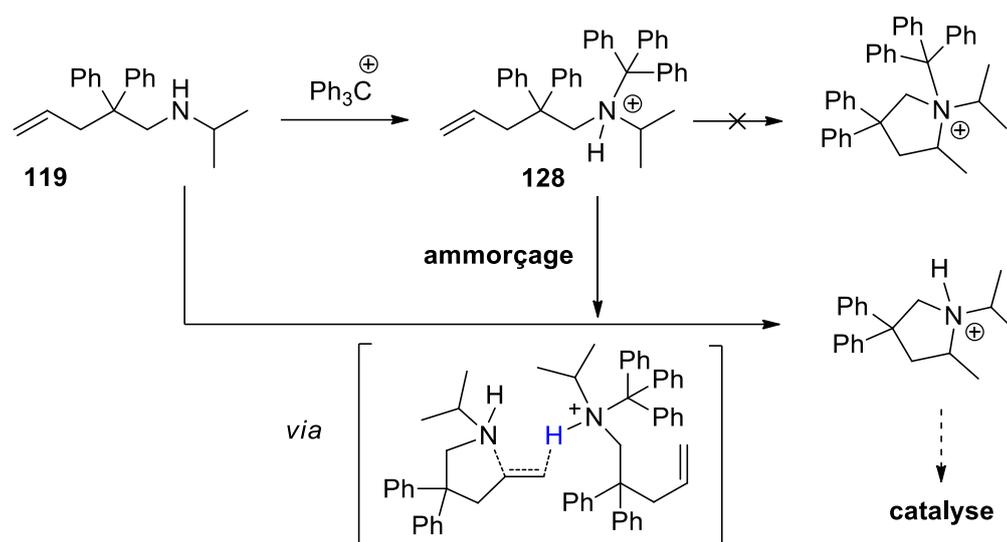
Une réaction avec une quantité équimolaire de trityle TFPFB, utilisé pour générer nos silylpyridiniums, a été effectuée mais celle-ci n'a conduit à aucune réaction (**Tableau 17**, entrée 1), alors qu'une quantité catalytique de 10 mol%, a permis l'obtention du produit désiré (**Tableau 17**, entrée 2).



Entrée	Cat.	Mol %	Solvant, Température	Temps	Rdt (RMN)	Rdt (isolé)
1	Trityl TFPFB	100	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 40°C	24 h	0 %	--
2	Trityl TFPFB	10	<i>o</i> -C <sub>6</sub> D <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 90°C	1 h	39 %	--
				2 h	58 %	--
				4 h	86 %	--
				7 h	> 95 %	95 %

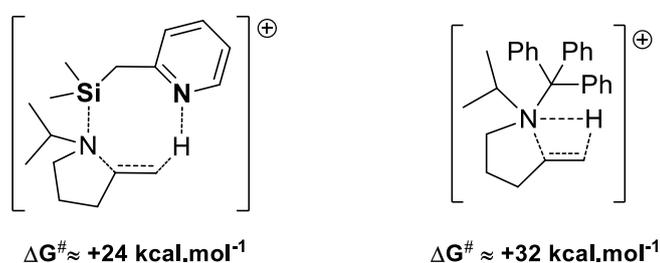
**Tableau 17** : Hydroamination amorcée par le trityle TFPFB

Il est possible que le trityle TFPFB réagisse ici avec l'amine pour former un ammonium, ou un adduit amine-trityl **128** (**Schéma 67**). Dans la réaction stœchiométrique, l'adduit amine-trityl formé ne pourrait pas réaliser la cyclisation ce qui expliquerait l'absence de réaction. En revanche, en quantité catalytique, cet adduit pourrait servir de donneur de proton dans une réaction bimoléculaire comme mentionnée plus haut et servir d'amorceur et non de catalyseur. Cela expliquerait aussi le ralentissement de la vitesse de réaction autour de 90 % de conversion.



**Schéma 67** : Réaction d'hydroamination amorcée par le trityle TFPFB (anions omis pour plus de clarté)

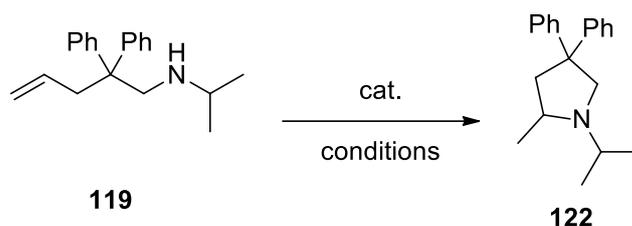
Il est intéressant de rappeler le résultat obtenu avec l'utilisation d'une quantité équimolaire de silylpyridinium (**Tableau 13**, entrée 2). En effet la réaction était complète en quelques heures, alors qu'aucune réaction n'est observée dans les mêmes conditions avec le trityle TFPFB (**Tableau 17**, entrée 1). Nous pouvons interpréter cette différence par le transfert intramoléculaire qui serait possible avec le silylpyridinium dont la barrière d'activation est bien plus basse que pour un transfert de proton depuis l'ammonium (**Schéma 68**). Ceci est un argument supplémentaire pour une hydroamination catalysée par le proton qui serait bimoléculaire.



**Schéma 68** : Etats de transition de réactions d'hydroamination en quantité stœchiométrique (anions omis pour plus de clarté)

Nous avons aussi effectué la réaction en utilisant le TFA dans nos conditions de réaction (**Tableau 18**, entrée 1) afin de pouvoir les comparer à celles de Liu (82 %, dioxane, 110°C, 48 h). Nous avons pu confirmer que dans nos conditions plus douce le TFA catalysait difficilement la réaction et nous avons ainsi pu mettre en évidence la très grande réactivité de nos composés porteur d'un anion très peu coordonnant. En effet l'influence de l'anion a été contrôlée en mettant en jeu la 2,6-Lutidine.HBF<sub>4</sub> qui n'a permis qu'une conversion très lente du produit de départ (**Tableau 18**, entrée 2) par rapport à la 2,6-Lutidine.HTFPB (**Tableau 16**, entrée 2). Il a déjà été remarqué que la présence d'un anion très peu coordonnant (i.e., TFPFB, TFPB) exacerbait la réactivité du cation en raison de l'absence quasi-totale de stabilisation avec ce dernier.<sup>139</sup> Comme attendu, lorsque la

réaction est effectuée dans un solvant polaire tel que le DMSO stabilisant bien les charges et donc le cation ammonium, celle-ci est complètement inhibée (**Tableau 18**, entrée 4).



Entrée	Cat.	Mol %	Solvant, Température	Temps	Rdt (RMN)
1	TFA	20	<i>o</i> -C <sub>6</sub> D <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 90°C	22 h	15 %
2	2,6-Lutidine.HBF <sub>4</sub>	10	<i>o</i> -C <sub>6</sub> D <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 90°C	55 h	9 %
3	DMAP.HTFPB	10	<i>o</i> -C <sub>6</sub> D <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 90°C	20 h	88 %
4	DMAP.HTFPB	10	DMSO, 90°C	2 h	0 %

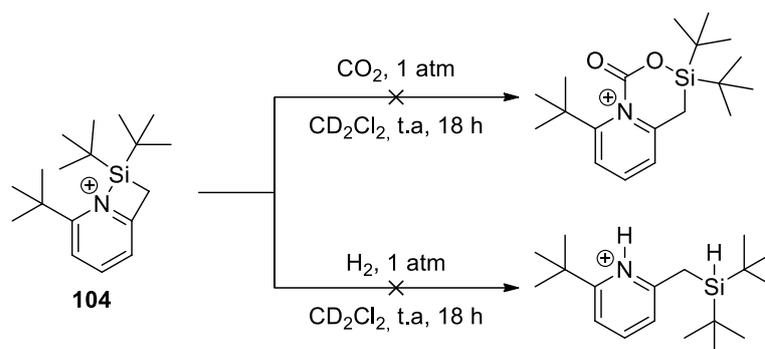
**Tableau 18** : Expériences de contrôle pour l'hydroamination

Ainsi, au cours de cette étude, nous avons pu remarquer que nos silyliums étaient actifs vis-à-vis de la réaction d'hydroamination. Les données expérimentales montrent que la vitesse de la réaction dépend de l'acidité du proton généré. Ainsi les silylpyridiniums porteurs d'une pyridine fortement encombrée donc moins basique et produisant un acide conjugué plus fort (en accord avec les travaux de H. C. Brown<sup>123</sup>) se sont révélés être les plus actifs dans cette réaction. Néanmoins, celle-ci est aussi efficacement catalysée par des acides de Brønsted possédant un anion très peu coordonnant. Ainsi, même si les états de transition pour le transfert de proton, l'étape limitante, sont différents, l'utilisation d'un silylpyridinium pour la catalyse de réaction d'hydroamination n'a pas permis d'accéder à une réactivité nettement supérieure à celle de tels acides.

#### 4. Essai d'activation de petites molécules par les silylpyridiniums

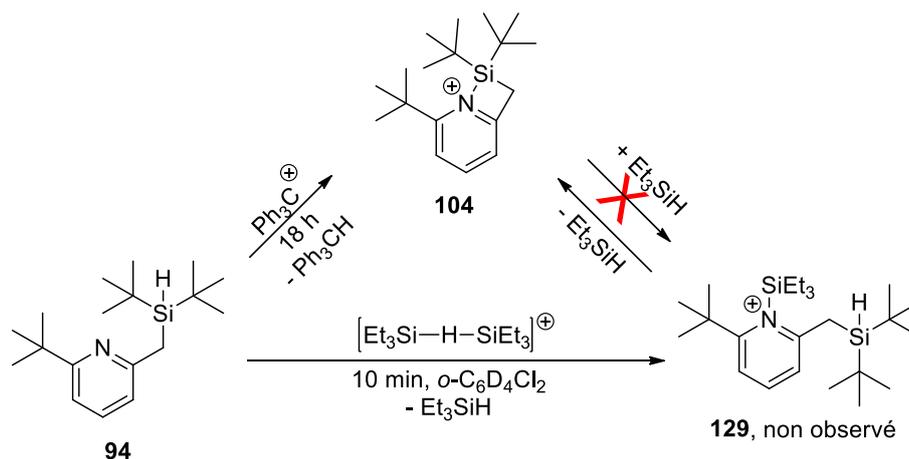
Nous avons souhaité tester la réactivité du silylpyridinium **104** vis-à-vis de petites molécules et avons entamé ces études avec des gaz tels que le dihydrogène et le dioxyde de carbone.<sup>111,149</sup> Cependant, l'application d'une pression atmosphérique de ces gaz à une solution de silylpyridinium n'a conduit à aucune réaction et le laboratoire n'étant pas équipé pour réaliser des essais sous haute pression, nous n'avons pas pu explorer d'avantage cette voie (**Schéma 69**).

<sup>149</sup> A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660-10661.



**Schéma 69** : Tentatives d'activation de petites molécules par **104** (anion TPFPB omis pour plus de clarté)

Nous nous sommes aussi intéressés à l'activation d'autres fonctions chimiques, telle que l'activation de liaisons Si-H. La réaction équimolaire entre le silylpyridinium **104** et le triéthylsilane n'a conduit à aucune réaction (**Schéma 70**). Cependant, la réaction du triéthylsilylium (présent sous la forme  $[\text{Et}_3\text{Si-H-SiEt}_3]^+$  dans les solvants peu nucléophiles)<sup>150,151</sup> avec **94** n'a pas conduit à l'adduit de Lewis **129** normalement attendu, mais a donné lieu à une réaction d'abstraction d'hydrure rapide pour conduire au silylium **104** et au triéthylsilane.

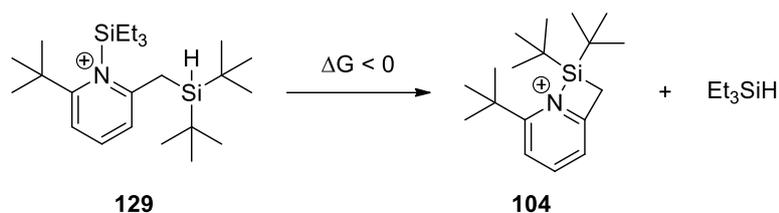


**Schéma 70** : Tentative d'activation d'un silane dans l' $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$  (anion TPFPB omis pour plus de clarté)

Ce résultat est intéressant puisqu'il montre que la réaction isodesmique illustrée ci-dessous (**Schéma 71**) est clairement en faveur de la formation de **104** bien qu'un cycle tendu soit généré. Cela traduit que la force de liaison intramoléculaire N-Si formée (entropiquement favorable) est vraisemblablement plus forte que celle rompue, rendant la réaction énergétiquement favorable grâce à la formation du cation silyle le plus stable. L'augmentation du paramètre entropique par la libération d'une molécule de triéthylsilane fait aussi probablement partie de la force motrice de cette réaction. Des observations similaires avaient été effectuées par R. J. P. Corriu lors de la génération d'un silanium par le TMSOTf.<sup>73</sup>

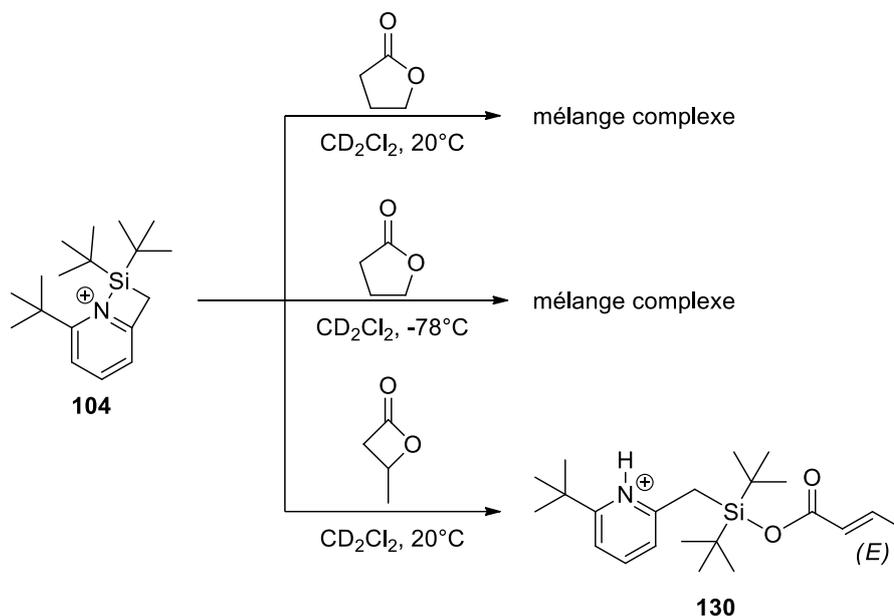
<sup>150</sup> M. Nava, C. A. Reed, *Organometallics* **2011**, *30*, 4798-4800.

<sup>151</sup> S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478-7481.



**Schéma 71** : Réaction isodesmique en faveur du silylpyridinium **104** (anion TPFPB omis pour plus de clarté)

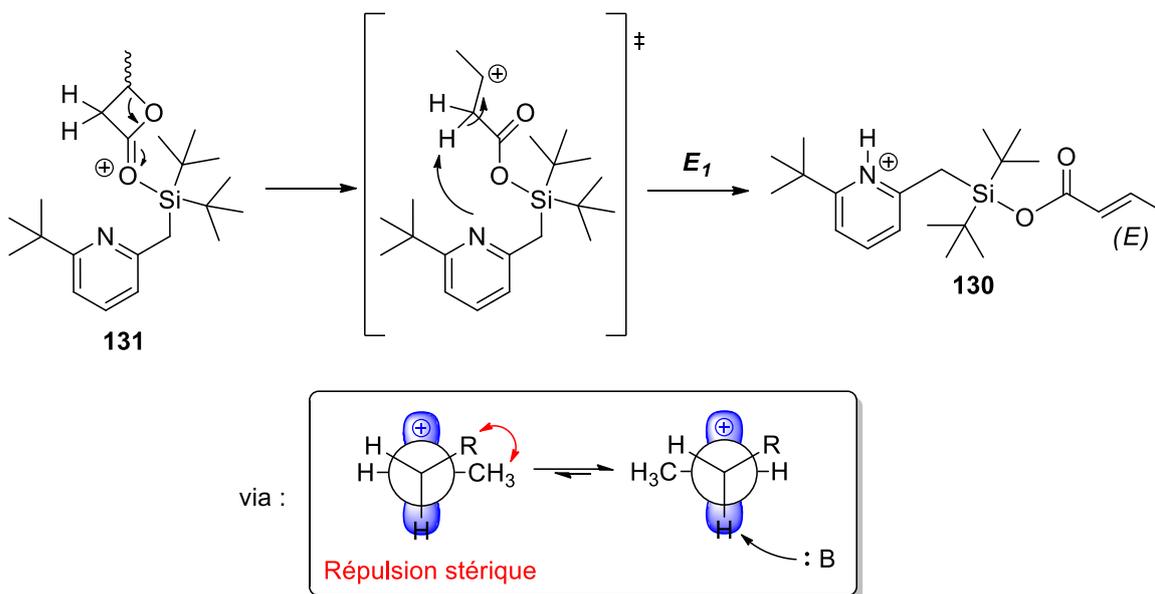
Nous nous sommes ensuite tournés vers l'activation de lactones pour la synthèse des polyesters par polymérisation cationique par ouverture de cycle. Nous avons tout d'abord testé la réaction entre une quantité équimolaire de **104** et de  $\gamma$ -butyrolactone à température ambiante (**Schéma 72**). A cette température, nous avons observé par  $^1\text{H}$  RMN la formation d'un mélange très complexe. La réaction a été alors effectuée à plus basse température mais aucune amélioration n'a pu être observée. Nous nous sommes ensuite intéressés à la réaction avec la  $\beta$ -butyrolactone, en anticipant que la présence d'un cycle plus tendu pourrait conduire qu'à davantage de dégradation. Nous avons été surpris d'observer la formation du produit **130** par analyse  $^1\text{H}$  RMN, traduisant une réaction plutôt propre. Seul l'isomère *E* est observé et facilement identifié grâce à sa grande constance de couplage  $^3J_{\text{H,Htrans}} = 15.4$  Hz.



**Schéma 72** : Tentatives d'activation de lactones par **104** (anion TPFPB omis pour plus de clarté)

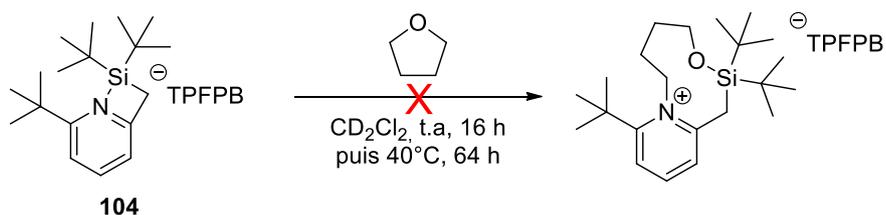
L'obtention de l'isomère *E* le plus stable en partant d'une  $\beta$ -butyrolactone racémique donne une information précieuse sur le mécanisme menant à la formation de l'ester de silyle. Ce dernier est présenté ci-dessous (**Schéma 73**) et débute par la formation de l'adduit de Lewis **131**. L'ouverture du cycle conduit ensuite à la formation d'un carbocation secondaire avec libre rotation autour de la liaison C-C, permettant de conduire à un état de transition minimisant les répulsions stériques

et maximisant le recouvrement orbitalaire pour stabiliser la charge positive. Le proton retrouvé en position périplanaire par rapport à l'orbitale vacante est ensuite arraché par le doublet de la pyridine pour former une double liaison de géométrie *E*.



**Schéma 73** : Mécanisme proposé pour la formation de l'ester de silyle **130** (anion TPFPB omis pour plus de clarté)

L'activation d'éthers cycliques a aussi été testée (**Schéma 74**). Un mélange équimolaire du silylpyridinium **104** avec le tétrahydrofurane (THF) n'a cependant conduit à aucune réaction. En effet les signaux caractéristiques du THF et du silylpyridinium sont toujours observable par RMN  $^1\text{H}$ . De plus, aucune altération du déplacement chimique en RMN  $^{29}\text{Si}$  n'est présente, justifiant de l'absence d'interaction avec le THF. Après un chauffage prolongé, seule une dégradation très lente est observée.



**Schéma 74** : Tentative d'activation du THF par **104**

## 5. Conclusion

Au cours de cette étude, différents aspects de la réactivité des silyliums stabilisés par une pyridine ont été étudiés. Tout d'abord, leurs précurseurs ont été synthétisés rapidement grâce à des produits de départ pour la plupart disponibles commercialement. La réaction de BSC, consistant en une abstraction d'hydrure du silicium vers le carbone, a permis l'obtention de silylpyridiniums porteurs de substituants de tailles différentes, dont la structure et la géométrie ont pu être élucidées sans équivoque par RMN multinucléaire et par diffraction des rayons X. Ces silylpyridiniums se sont avérés être des catalyseurs actifs vis-à-vis de la réaction d'hydroamination, bien que cette dernière a aussi été efficacement catalysée par des acides de Brønsted forts. Ils ont aussi permis l'activation de la  $\beta$ -butyrolactone par ouverture de cycle pour conduire à l'ester de silyle  $\alpha,\beta$ -insaturé **130**. Finalement, une abstraction d'hydrure du silicium vers le silicium a aussi été présentée, à travers la formation du silylpyridinium **104** par le (triéthylsilylium)triéthylsilane.

## **CHAPITRE 3**

### **Synthèse d'ions silyliums stabilisés par un éther**

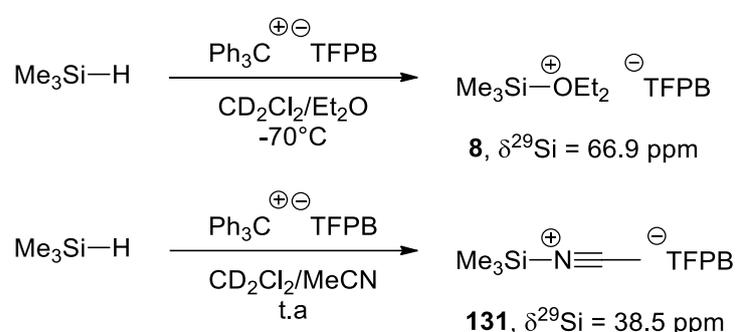


## Chapitre 3. Synthèse d'ions silyliums stabilisés par un éther

### 1. Etat de l'art

Les scientifiques ont depuis toujours tentés de dépasser les limites de leur discipline. C'est dans cette logique que les chimistes en quête du "vrai" silylium, après avoir réussi à isoler le premier silanium stabilisé par une bipyridine grâce aux contributions de J. Y. Corey et R. West en 1963,<sup>112</sup> ont tenté générer des cations silyles encore moins stabilisés via l'introduction de base de Lewis encore plus faibles.

En 1992, M. Kira et H. Sakurai explorèrent la possibilité de produire des cations silyles stabilisés par des éthers.<sup>45</sup> Grâce à la découverte par H. Kobayashi du caractère très peu coordinant de l'anion TFPB quelques années auparavant,<sup>62</sup> ils réussirent à produire des silyloxoniums à partir de différents silanes par réaction d'abstraction d'hydrure par le trityl TFPB en utilisant la réaction de BSC. Un déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si} = 66.9$  ppm a été observé pour le triméthylsilyldiéthylxonium borate **8**, cette valeur étant bien plus élevée que pour son analogue silylnitrilium **131**, traduisant une plus faible stabilisation du cation silyle par l'éther (**Schéma 75**). Cette plus faible stabilisation s'accompagne d'une plus grande réactivité chez ces silyloxoniums ce qui nécessite de les générer à basse température, ceux-ci se dégradant au-dessus de  $-30^\circ\text{C}$ .



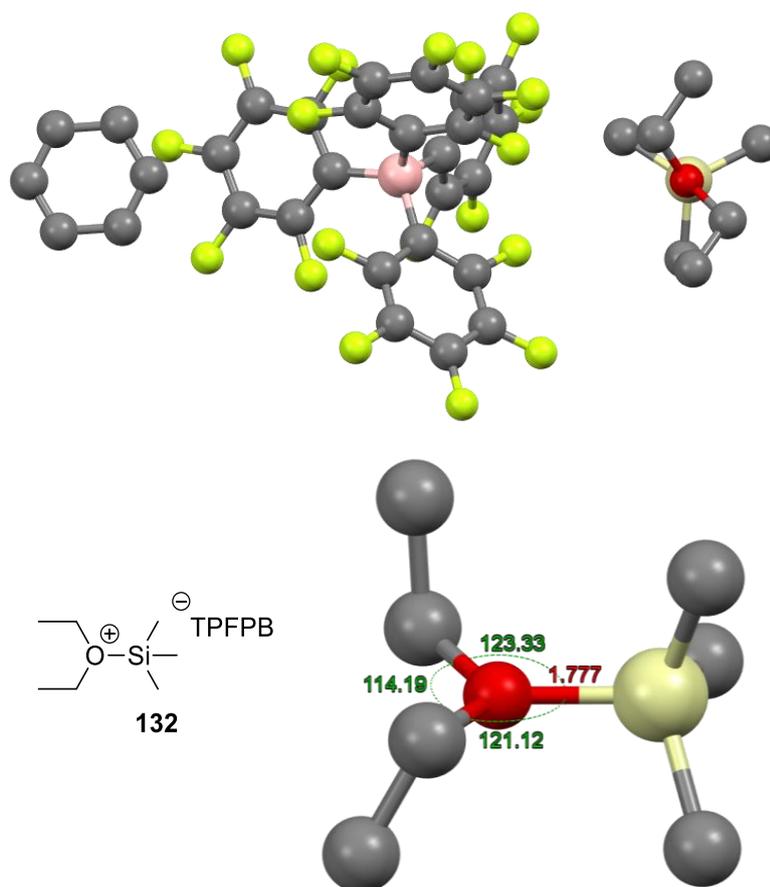
**Schéma 75** : Synthèse des silyloxonium et silylnitrilium TFPB

Pratiquement une décennie plus tard, et grâce à la découverte par J. C. W. Chien de l'anion TFPFB ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ) et de sa remarquable stabilité vis-à-vis des acides de Lewis les plus forts dont les silyliums,<sup>63,152</sup> les travaux de M. Driess et son équipe ont conduit en 2001 à l'obtention d'une structure DRX du triméthylsilyldiéthylxonium TFPFB (**Figure 26**).<sup>153</sup> Ils notèrent au sein du cation une longueur de liaison  $d_{\text{Si-O}} = 1.777$  Å significativement plus longue que pour des composés neutres ( $d_{\text{Si-O}} = 1.63$  Å),<sup>11</sup> ainsi que la présence d'un atome d'oxygène de géométrie plane trigonale ( $\Sigma\alpha(\text{O}) = 359^\circ$ ). Cette dernière observation est très surprenante car elle montre un

<sup>152</sup> J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 383-384.

<sup>153</sup> M. Driess, R. Barmeyer, C. Monsé, K. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2308-2310.

atome d'oxygène trivalent d'hybridation  $sp^2$  bien que toujours en possession de son deuxième doublet non liant.



**Figure 26 :** Structure DRX du triméthylsilyldiéthylloxonium TPFPB **132** co-cristallisé avec une molécule de benzène (Haut) et vue agrandie du cation (bas)

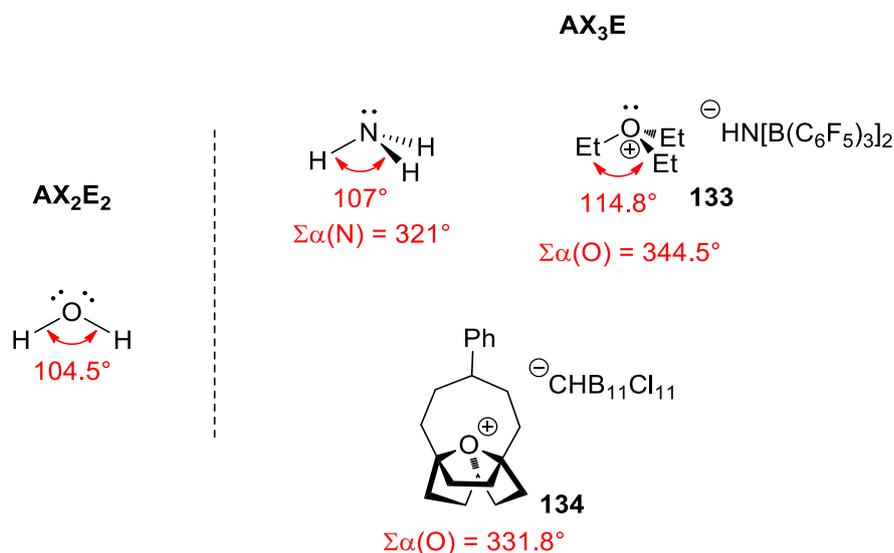
L'observation empirique de ce silyloxonium de géométrie trigonale plane déroge donc à la théorie de Gillespie. En effet, selon le modèle VSEPR (Valence Shell Electron Pairs Repulsion), l'oxygène possède une description du type  $AX_3E$  dont résulterait une figure de répulsion pyramide trigonale (**Figure 27**).<sup>154</sup> Cette théorie décrit généralement très bien l'organisation spatiale des doublets liants et non liants autour d'un atome central dans le cas de molécules simple ( $H_2O$ ,  $NH_3$ , etc) mais aussi dans le cas de molécules plus complexes comme le cation triéthylloxonium **133**, de structure similaire à un silyloxonium, qui possède effectivement une géométrie pyramide trigonale.<sup>155</sup> Un autre exemple d'oxonium cyclique de géométrie tétraédrique a été décrit plus récemment par l'équipe de C. A. Reed (**134**).<sup>156</sup> La théorie de Gillespie a cependant montré quelques limitations lorsque confrontée à certains complexes de métaux de transition ou atomes

<sup>154</sup> Avec **A** l'atome central, **X** le nombre de doublets liants et **E** le nombre de doublets non liants.

<sup>155</sup> Y. Sarazin, J. A. Wright, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5680-5687.

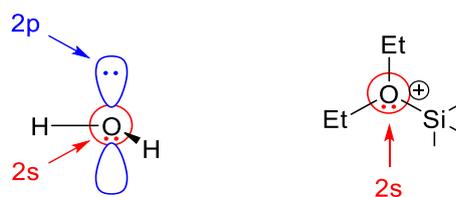
<sup>156</sup> E. S. Stoyanov, G. Gunbas, N. Hafezi, M. Mascal, I. V. Stoyanova, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 707-714.

lourds.<sup>157</sup> De plus, comme son nom l'indique elle ne tient compte que de la répulsion des paires d'électrons de la couche de valence et néglige notamment les répulsions stériques des substituants. Ces répulsions stériques sont vraisemblablement la raison de l'observation d'un angle plus grand dans le triéthylxonium que dans l'ammoniac, en raison d'une plus forte répulsion stérique des substituants éthyles. Ainsi l'utilisation de ce modèle simple ne permet pas l'interprétation de la géométrie plane trigonale de l'oxygène dans les silyloxoniums.



**Figure 27 :** Description par le modèle VSEPR

Bien des années auparavant, en 1931, L. Pauling formulait une interprétation de la liaison chimique et établissait les principes de base de l'hybridation des orbitales à partir des équations de la mécanique quantique.<sup>158</sup> Il proposait néanmoins que dans le cas d'un atome d'oxygène divalent tel que dans  $\text{H}_2\text{O}$ , l'énergie des liaisons de la molécule n'est pas suffisante pour permettre cette hybridation et que les doublets non liants seraient alors localisés dans des orbitales 2s et 2p d'énergies et de géométries différentes, l'orbitales 2p tendant à être perpendiculaire au plan de la molécule (**Figure 28**). Il prit en considération la répulsion stérique des substituants H qui a pour effet d'agrandir l'angle H-O-H déterminé initialement à  $90^\circ$  par les précédentes équations, jusqu'à un angle plus élevé, que nous savons aujourd'hui être de  $104.5^\circ$ . Ainsi en suivant les traces de L. Pauling et en considérant des orbitales non hybridées pour l'oxygène, il est possible de comprendre la formation d'un ion oxonium de géométrie plane par la présence du dernier doublet non liant dans une orbitale sphérique 2s ne rentrant pas en conflit stériquement avec les substituants.

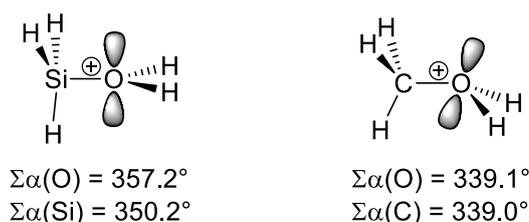


**Figure 28 :** Organisation orbitale de l'atome d'oxygène d'après l'approche de Pauling

<sup>157</sup> M. A. Guino-o, J. S. Alexander, M. L. McKee, H. Hope, U. B. English, K. Ruhlandt-Senge, *Chemistry* **2009**, *15*, 11842-11852.

<sup>158</sup> L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367-1400.

Une étude très récente réalisée par l'équipe d'O. Dopfer a éclairci quelque peu la situation de la liaison Si-O dans les silyloxoniums.<sup>159</sup> L'isolation du cation  $\text{H}_3\text{SiOH}_2^+$  en phase gaz, et la caractérisation spectroscopique (spectre IR) de ce dernier leur a permis de mettre en évidence la relation étroite entre les données expérimentales et les données théoriques obtenues par calculs DFT. L'ensemble des données convergent vers une même proposition : la liaison Si-O dans les silyloxoniums est mieux représentée sous la forme d'une liaison de coordination. Cette liaison  $\sigma_{\text{Si-O}}$  serait issue d'une contribution majoritaire de 89 % de l'orbitale  $2p_z(\text{O})$  de  $\text{H}_2\text{O}$  contenant le doublet non liant, et d'une contribution minoritaire de 11 % de l'orbitale vacante  $3p_z(\text{Si})$  du  $\text{H}_3\text{Si}^+$ . Ils ont aussi montré que cette liaison dative Si-O était plus faible ( $E_{\text{Si-O}} = 52.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) que la liaison C-O de son analogue carboné ( $E_{\text{C-O}} = 64.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), en raison de la différence d'énergie plus grande entre l'orbitale  $3p_z(\text{Si})$  et  $2p_z(\text{O})$ , comparé à la  $2p_z(\text{C})$  et la  $2p_z(\text{O})$ . En effet un meilleur recouvrement orbitalaire entre  $2p_z(\text{O})$  et  $2p_z(\text{C})$  a été calculé avec une contribution respective de 75 % et 25 %. La faible pyramidalisation de l'oxygène dans le silyloxonium a aussi été retrouvée (contrairement au carboxonium pyramidalisé), mais n'a pas été discutée. Dans cette étude, la géométrie de l'orbitale contenant le deuxième doublet non liant de l'oxygène a aussi été calculée et le doublet semble être orthogonal au plan Si-O-H (**Figure 29**).

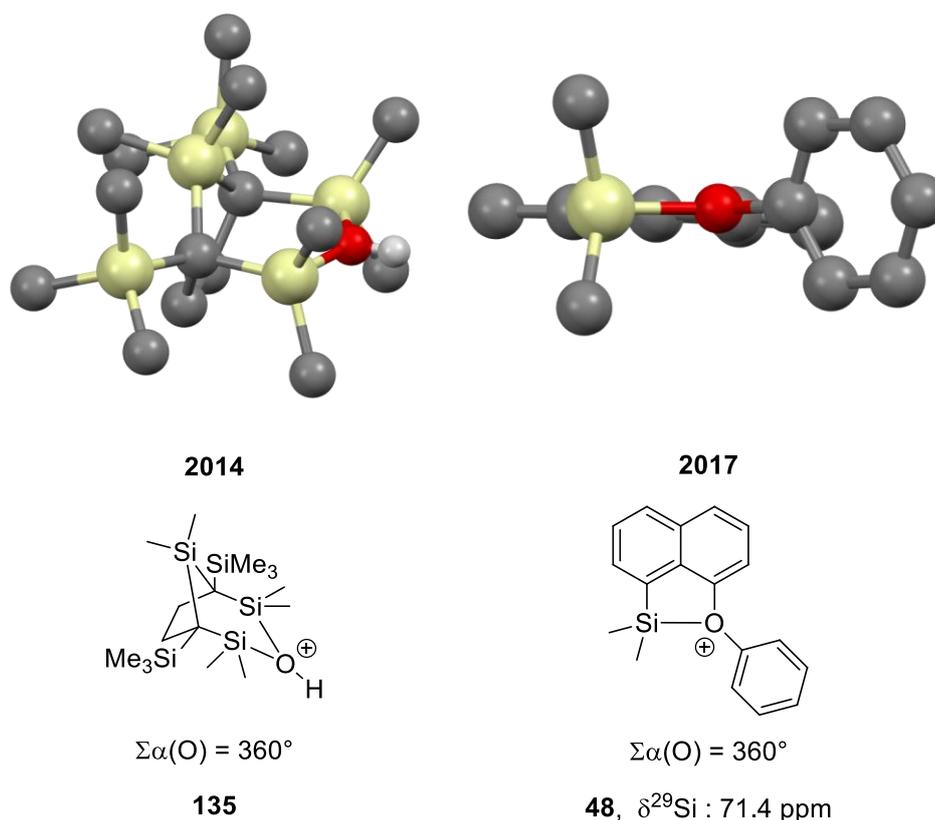


**Figure 29** : Comparaison entre silyloxonium et carboxonium

En 2014 puis en 2017, T. Müller a publié deux nouvelles structures DRX de silyloxoniums au sein desquelles un oxygène de géométrie plane trigonale était identifié (**Figure 30**).<sup>82,160</sup> Le silyloxonium **48** a pu être minutieusement caractérisé par RMN multinucléaire et exhibe notamment un déplacement  $\delta^{29}\text{Si}$  de 71.4 ppm, les calculs DFT ont également confirmé cette géométrie ( $\Sigma\alpha(\text{O}) = 359.4^\circ$ ). Finalement, les travaux de T. Müller confirment les observations de Driess, montrant que l'oxygène au sein des silyloxoniums semble adopter par défaut une géométrie plane trigonale.

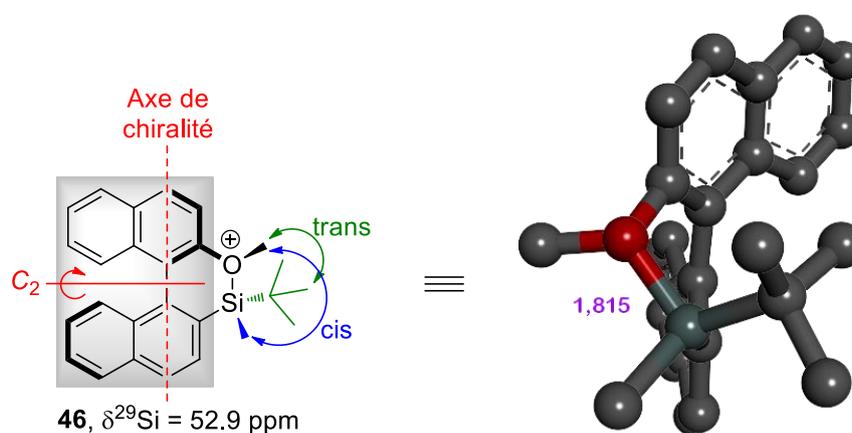
<sup>159</sup> M. A. R. George, N. X. Truong, M. Savoca, O. Dopfer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 2919-2923.

<sup>160</sup> A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9381-9386.



**Figure 30** : Structure DRX des silyloxoniums de Müller (anion et H omis pour plus de clarté)

Cependant, au cours du développement d'un nouveau silyloxonium **46** à chiralité axiale au sein de notre équipe par P. Ducos,<sup>87,108</sup> les données spectroscopiques issues d'une RMN NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  révélaient une pyramidalisation de l'atome d'oxygène, qui devenait de ce fait un élément de chiralité supplémentaire du système (en plus des chiralités axiales et Si-centrée) (**Figure 31**). Des calculs de géométrie au sein de ce cation effectués au niveau DFT sont en accord avec les observations expérimentales, avec une somme des angles autour de l'oxygène calculé de  $\Sigma\alpha(\text{O}) = 348^\circ$ . Différentes possibilités peuvent permettre d'expliquer cette pyramidalisation, telles que l'utilisation du squelette binaphthyle de symétrie  $C_2$  ou encore l'introduction de substituants stériquement différents sur l'atome de silicium.



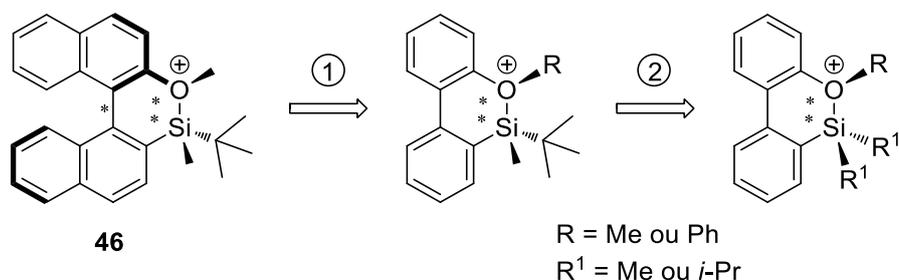
**Figure 31** : Hypothèse de l'influence du binaphthyle et de l'effet stérique des substituants

Or dans l'optique d'une génération de silyliums chiraux coordonnés intramoléculairement par des éthers, il semblait important de comprendre les paramètres influençant la géométrie de l'atome d'oxygène puisque celui-ci, en cas de pyramidalisation, deviendrait un élément de chiralité qui pourrait contribuer (ou empêcher) un éventuel transfert de chiralité. Donc, afin de tenter de comprendre l'origine de la différence de géométrie entre le cation **46** et ceux de T. Müller et M. Driess, nous avons choisi d'explorer plus en détail le système développé précédemment dans notre équipe.

## 2. Concept envisagé

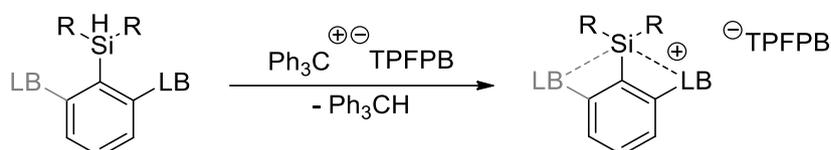
Au cours de cette étude, nous avons choisi de disséquer le silyloxoniums **46** en retirant progressivement des fragments clés, jugés comme facteurs potentiel de la pyramidalisation (**Figure 32**). Ainsi, il a été envisagé de remplacer le squelette binaphtyle par un squelette biphényle puis de vérifier à l'aide d'une expérience NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  si l'oxygène maintenait sa géométrie pyramidalisée. Si l'oxygène devenait plan, cela signifierait que sa géométrie était bien influencée par le squelette binaphtyle. Au contraire si l'oxygène était toujours pyramidalisé, cela nous conduirait à vérifier l'influence de la présence des substituants sur le silicium. Dans cette deuxième éventualité, des silanes porteurs de substituants identiques sur le silicium seraient alors synthétisés, et la pyramidalisation de l'atome d'oxygène étudiée à travers l'observation par RMN de la relation de topicité entre les deux substituants du silicium. Alors que la présence de signaux différents pour ces substituants permettrait de conclure à une pyramidalisation de l'oxygène, l'observation d'un unique signal ne permettrait pas une conclusion franche et laisserait place à la formulation de deux hypothèses :

- L'oxygène possède une géométrie plane trigonale et les substituants sont effectivement équivalents.
- L'oxygène est pyramidalisé et les deux groupements sont différents, mais la barrière énergétique d'inversion de l'oxygène est suffisamment faible pour permettre une inversion rapide à l'échelle de temps de la RMN et les signaux des deux isopropyles sont moyennés pour conduire à l'observation d'un seul signal.



**Figure 32** : Modification prévue du silyloxonium **46** au cours de l'étude

Afin d'essayer d'aller plus loin encore dans la compréhension de la géométrie dans les silyloxoniums, nous avons décidé d'étudier un système encore plus simple basé sur un squelette phényle en utilisant une méthodologie similaire à celle présentée pour les biphényles (**Schéma 76**). Nous avons envisagé la synthèse de différents silanes afin d'étudier leur cation silyle stabilisés par un éther introduit en position 2, ou potentiellement stabilisés par deux éthers via leur introduction en position 2 et 6 du cycle aromatique.



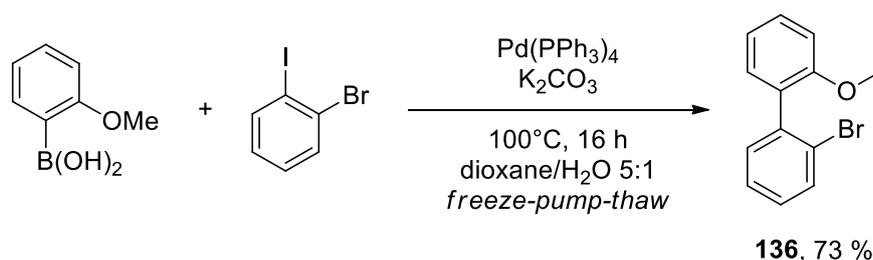
**Schéma 76** : Concept général envisagé

### 3. Etude des systèmes biphényles

#### 3.1. Silanes asymétriques

##### 3.1.1. Synthèse des silanes

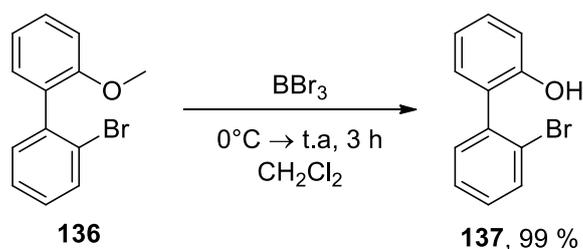
Les silanes porteurs d'un fragment biphényles peuvent être obtenus facilement à partir du bromure d'aryle et du chlorosilane correspondant. Nous avons démarré cette étude par la synthèse de silanes porteurs de deux substituants différents et d'un fragment biphényle substitué en 2' par un méthoxy ou un phénoxy. Le dérivé biphényle 2-bromo-2'-méthoxy **136** a été obtenu en une étape par une méthode décrite par R. Shintani et T. Hayashi utilisant un couplage de Suzuki entre le 1-bromo-2-iodobenzène et l'acide 2-méthoxyphénylboronique (**Schéma 77**).<sup>161</sup>



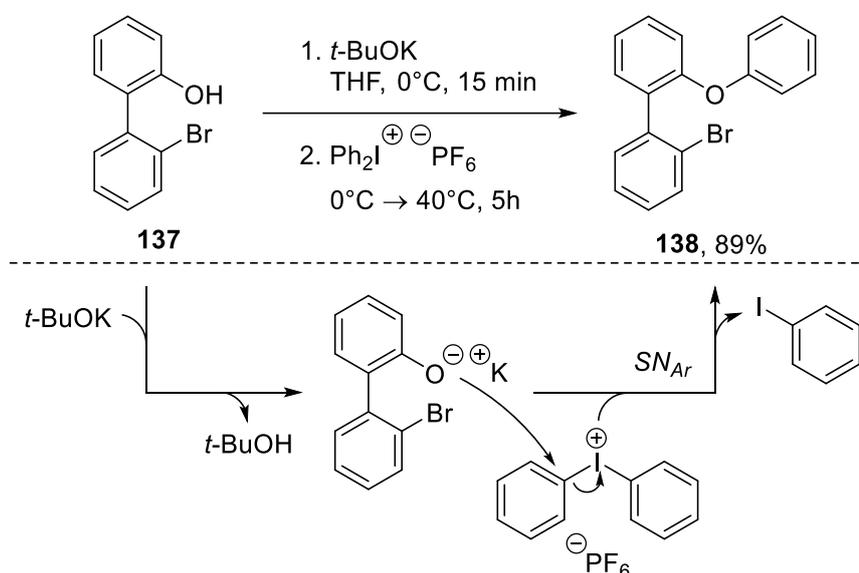
**Schéma 77** : Synthèse du bromure d'aryle **136**

Le dérivé 2-bromo-2'-phénoxy **138** est obtenu en deux étapes à partir de **136**. La première étape consiste en la déprotection du groupement méthoxy à 0°C par du tribromure de bore en solution dans le dichlorométhane pour conduire au phénol correspondant **137** (**Schéma 78**).

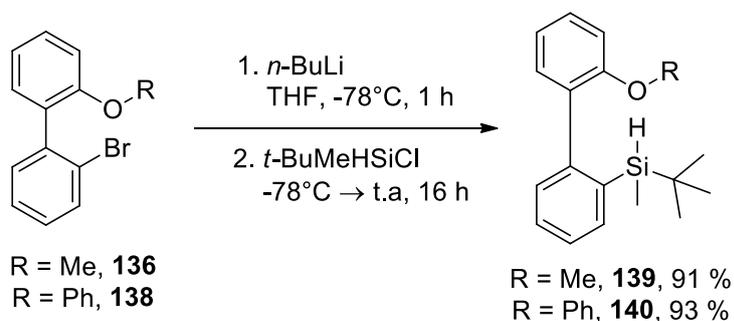
<sup>161</sup> R. Shintani, E. E. Maciver, F. Tamakuni, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16955-16958.


**Schéma 78 : Synthèse du phénol 137**

L'introduction du phényle est ensuite réalisée avec l'hexafluorophosphate de diphenyliodonium en présence de *tert*-butanolate de potassium en suivant un protocole décrit par B. Olofsson dans le cadre de l'utilisation de dérivés phénoliques de structure similaire au notre (**Schéma 79**).<sup>162</sup> Il a pu apporter des arguments permettant d'écarter la possibilité d'un mécanisme radicalaire ; le mécanisme proposé, par voie ionique donc, est illustré ci-dessous et consiste en une substitution nucléophile du phénolate sur le diphenyliodonium.

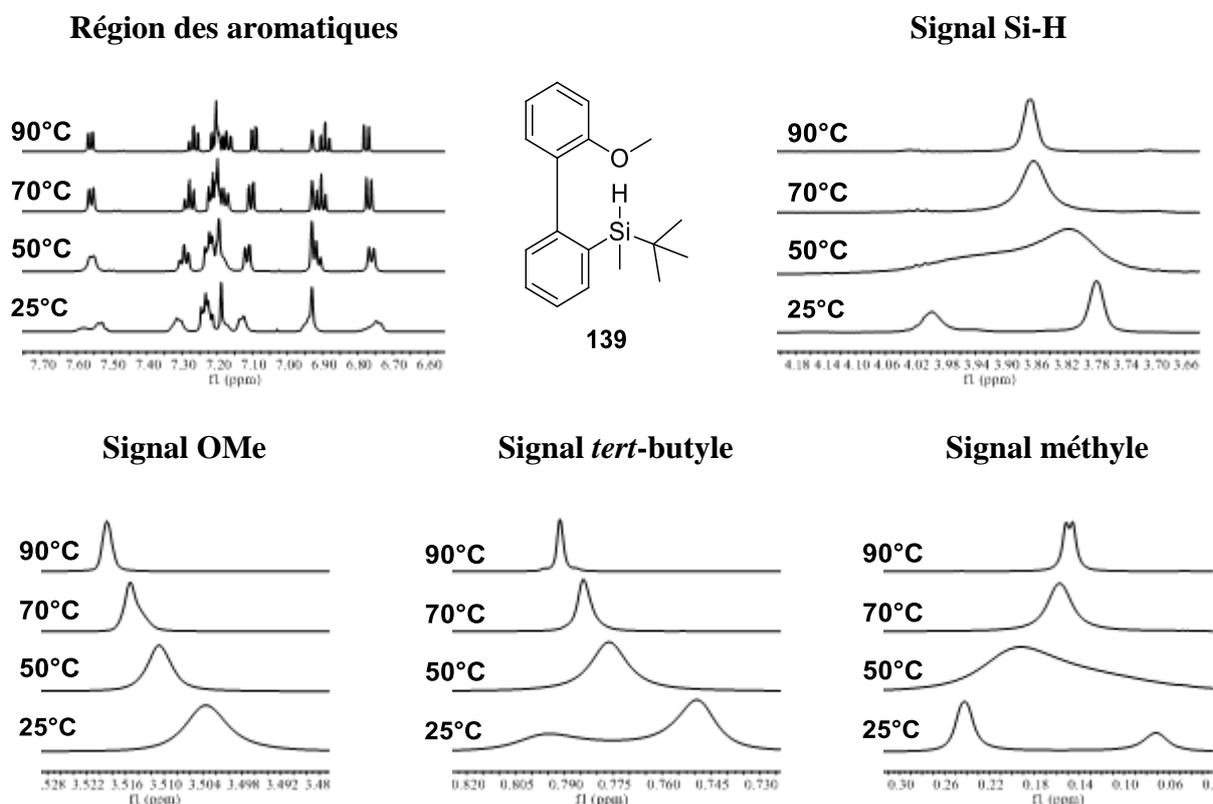

**Schéma 79 : Synthèse du bromure d'aryle 138**

Les composés **139** et **140** ont été obtenus respectivement par la réaction d'échange halogène-lithium entre le bromure d'aryle **136** ou **138** et du *n*-BuLi, puis par piégeage de l'organolithien par le *tert*-butylchloro(méthyl)silane (**Schéma 80**).


**Schéma 80 : Synthèse des silanes 139 et 140**

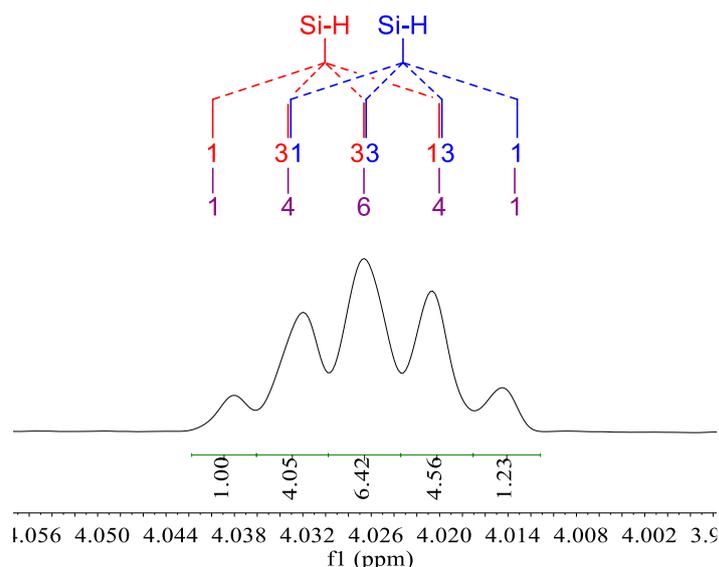
<sup>162</sup> N. Jalalian, T. B. Petersen, B. Olofsson, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14140-14149.

De manière inattendue, la RMN de ces silanes à température ambiante a révélé des signaux élargis avec certains signaux dédoublés (**Figure 33**). En effet le composé **139** exhibe des signaux dédoublés notamment pour les substituants portés par le silicium (H, Me et *t*-Bu) avec un ratio d'environ 1:2. En montant en température, ces signaux progressivement se rapprochent et coïncident à une température de coalescence d'environ 50°C. A 90°C, des signaux plus étroits sont obtenus, révélant désormais la présence d'un seul signal moyen pour ces substituants du silicium. Ces observations révèlent la présence de rotamères à température ambiante issus probablement d'une rotation restreinte des liaisons C<sub>Ar</sub>-C<sub>Ar</sub> du système biphényle et C<sub>Ar</sub>-Si en raison de la présence de substituants volumineux, mais qu'une libre rotation de ces liaisons est néanmoins permise au-delà de 50°C.



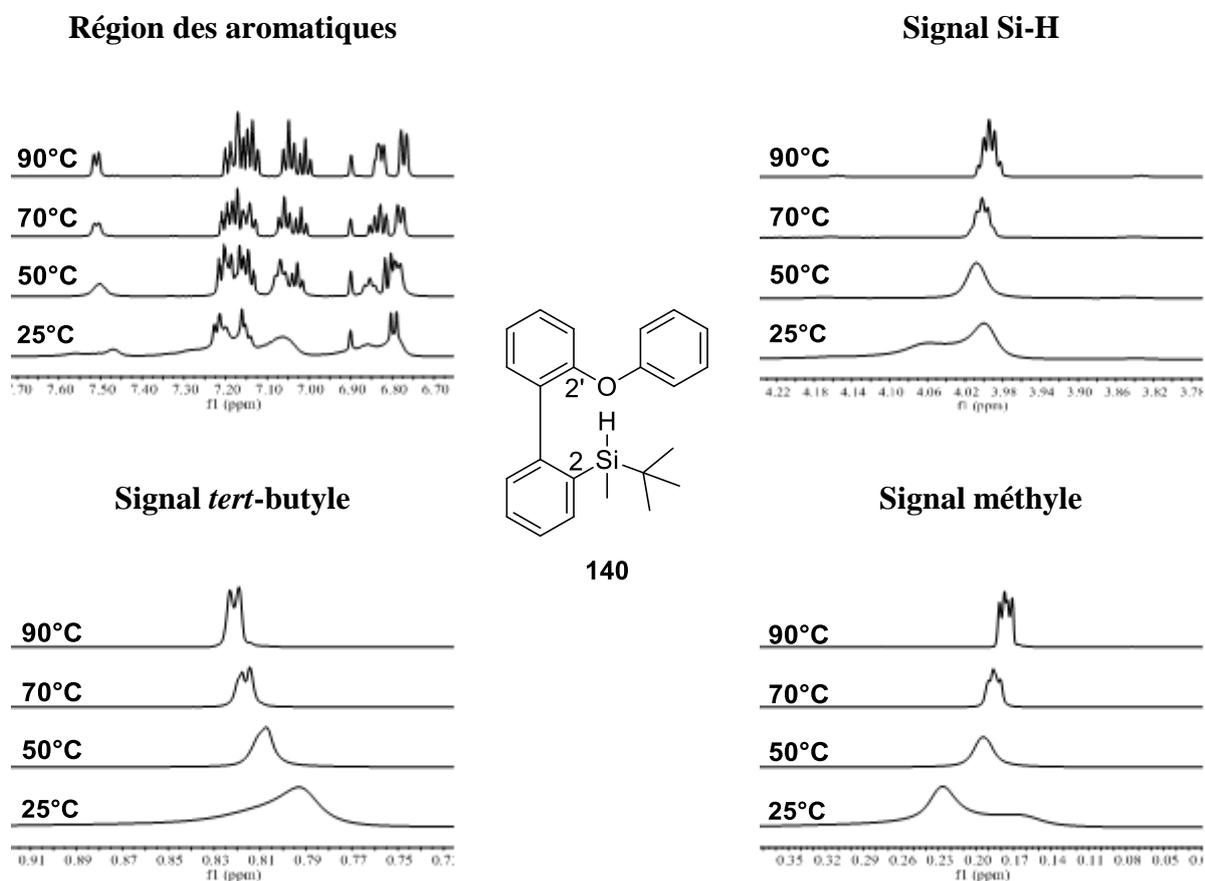
**Figure 33** : Spectres RMN <sup>1</sup>H du silane **139** en fonction de la température

Le silane **140** présente un comportement similaire, avec des signaux très élargis et dédoublés à température ambiante, avec une température de coalescence observée également autour de 50°C. Néanmoins, à 90°C, les signaux étroits obtenus montrent clairement la présence de deux atropoisomères. En effet, les deux signaux du Si-H sont superposés et forment un quintuplet apparent (intensité 1:4:6:4:1), ce dernier résultant de la superposition des deux quadruplets (intensité 1:3:3:1) comme illustré ci-dessous (**Figure 34**).



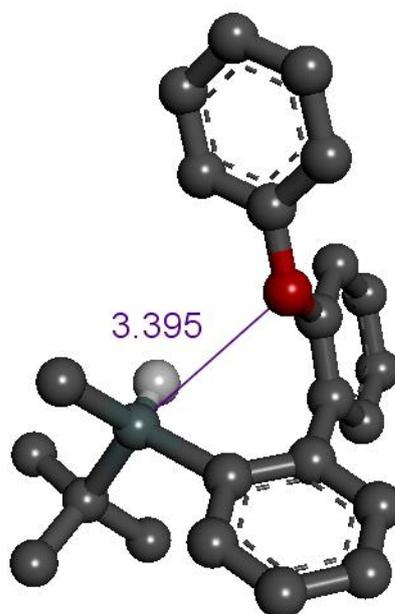
**Figure 34 :** Multiplicité du signal Si-H dans le composé 140

Aussi, deux singulets et deux doublets sont respectivement obtenus pour les *tert*-butyles et les méthyles (**Figure 35**). Il semblerait donc que la présence d'un groupement phénoxy par rapport à un méthoxy, induise suffisamment de gêne stérique pour restreindre la rotation de la liaison  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$  biphenyle et permettre la présence d'atropoisomères stables même à 90°C. La présence de signaux élargis à température ambiante dans ce cas résulte plus probablement de rotamères autour de la liaison C-Si dû à l'introduction d'un groupement phénoxy plus volumineux.



**Figure 35 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  du silane 140 en fonction de la température

Face à ces comportements, nous avons souhaité observer plus précisément la gêne stérique présente au sein de ces systèmes. Ainsi, le silane **140** a été recristallisé à  $-20^{\circ}\text{C}$  à partir d'une solution saturée dans l'hexane et les cristaux ont pu être analysés par DRX. Étonnante est la présence des deux groupements en 2 et 2' (silyl et phénoxy) pointant dans la même direction malgré leur encombrement stérique (**Figure 36**). L'explication réside très probablement dans la valeur de la distance Si-O au sein du cristal, mesurée à  $d_{\text{Si-O}} = 3.395 \text{ \AA}$ . En effet, la somme des rayons de van der Waals entre ces deux atomes est de  $\Sigma r_{\text{vdW, Si/O}} = 3.62 \text{ \AA}$ ,<sup>70</sup> la distance Si-O dans le cristal est donc  $0.22 \text{ \AA}$  plus petite que la valeur limite de non-interaction entre ces deux atomes, bien que très loin derrière la distance d'une liaison covalente  $d_{\text{Si-O}} = 1.63 \text{ \AA}$ .<sup>11</sup> Une telle interaction Si-O intramoléculaire au sein d'un cristal a déjà été rapportée dans la littérature et a été observé par DRX.<sup>163</sup> Il semblerait donc qu'une faible interaction Si-O soit présente au sein du cristal, expliquant la proximité spatiale de ces substituants en 2 et 2' du biphenyle. En raison de l'encombrement stérique intrinsèque au phénoxy et au *tert*-butyle, ces deux groupements se retrouvent placés les plus éloignés possible afin de diminuer les répulsions stériques.

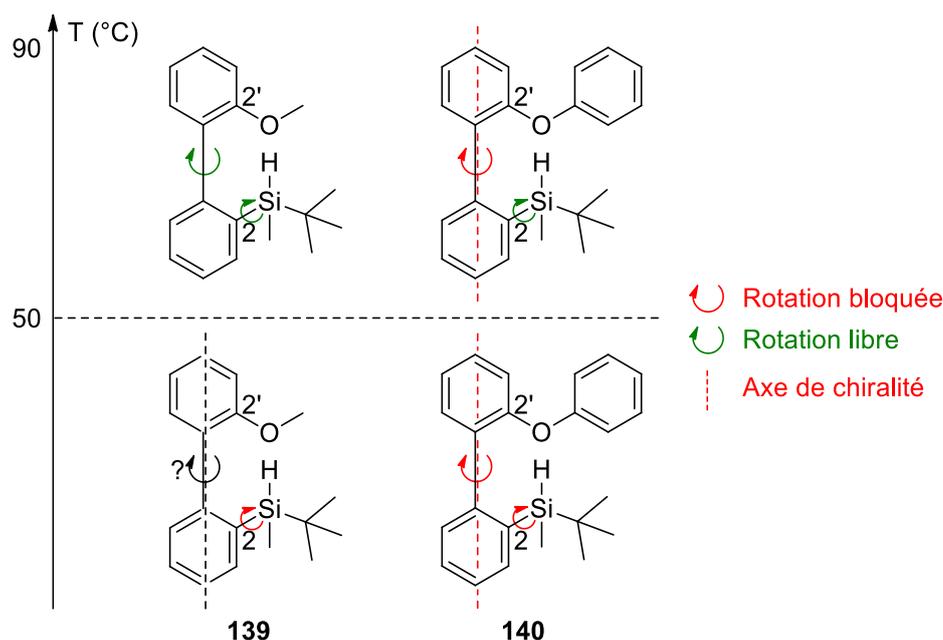


**Figure 36** : Structure par DRX du silane **140** (les atomes d'hydrogènes ont été masqués pour plus de clarté)

Des calculs par DFT des deux conformères possibles traduisent fidèlement cette interaction. Sur ces deux conformères, l'un est très majoritaire (de  $2.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et sa géométrie correspond à celle retrouvée par DRX. La distance  $d_{\text{Si-O}}$ , pour ce conformère majoritaire, est même légèrement plus petite puisque calculée à  $3.346 \text{ \AA}$  et traduit bien la présence d'une interaction de type acide-base de Lewis. Un bon degré de confiance peut être accordé aux calculs puisque le déplacement RMN du silicium est aussi très bien reproduit ( $-5.6 \text{ ppm}$  contre  $-5.7$  expérimentalement).

<sup>163</sup> J. Braddock-Wilking, Y. Levchinsky, N. P. Rath, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 588, 51-59.

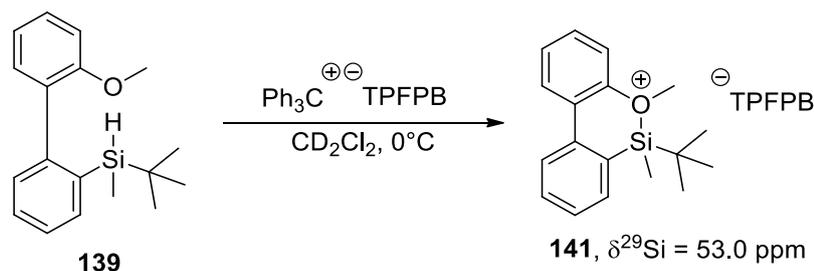
D'après la définition mathématique de l'ordre de liaison de Pauling ( $d_n = d_1 - 0.60 \log n$ ) il est possible de calculer un ordre de liaison  $n = 0.001$  (avec  $d_n = 3.395 \text{ \AA}$  et  $d_1 = 1.63 \text{ \AA}$ ). Cela signifie que cette interaction Si-O observée au sein du cristal et retrouvée par DFT, ne correspond qu'à 0.1 % d'une liaison covalente, et que par extension son énergie est très faible (environ  $0.15 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Il est donc peu probable que cette interaction persiste en solution et soit à l'origine de la présence des rotamères observés à température ambiante. On peut donc penser que la gêne stérique des substituants en 2 et 2' bloque la rotation de la liaison C<sub>Ar</sub>-Si et conduise à la présence des rotamères observés en dessous de 50°C. Ces observations et conclusions sont illustrées dans la figure ci-dessous (**Figure 37**).



**Figure 37** : Illustration du comportement des silanes **139** et **140** en fonction de la température

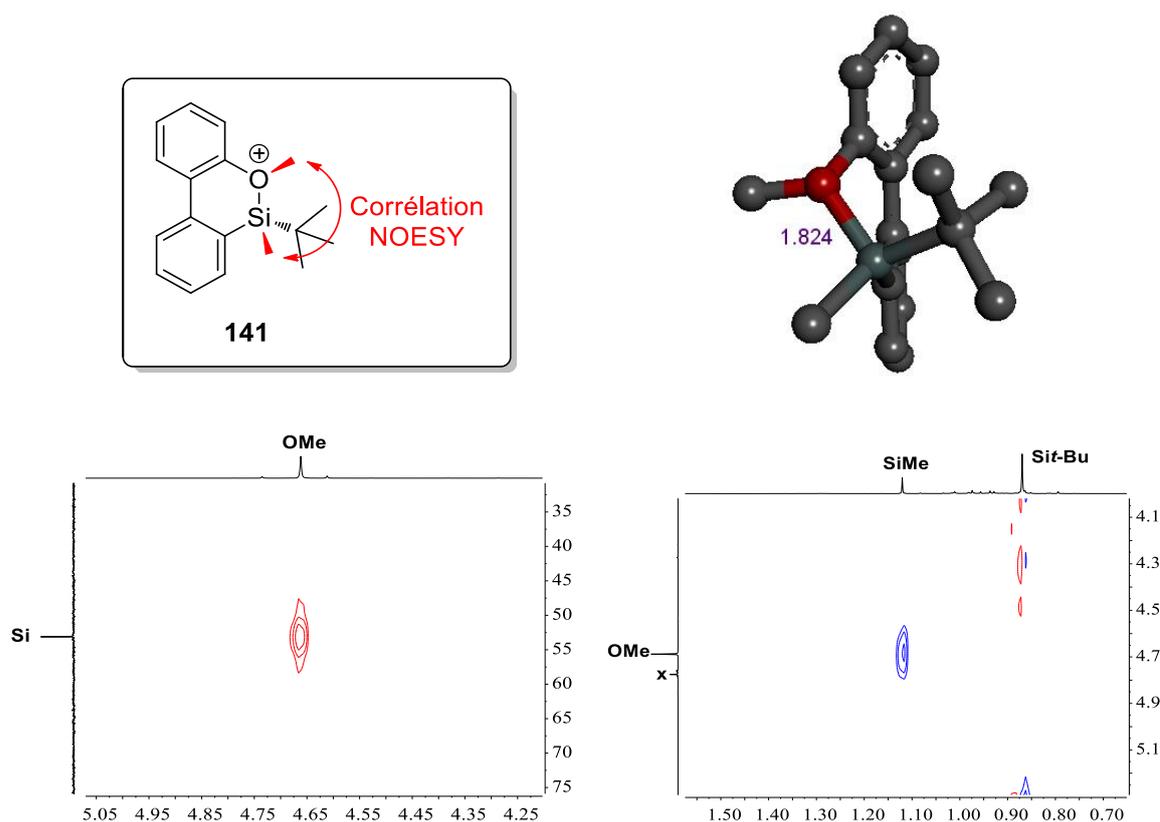
### 3.1.2. Synthèse des silyloxoniums et étude de leur géométrie par RMN

Le silane **139** a été traité par une quantité stœchiométrique de tétrakis(pentafluorophényl)borate de trityle. Cependant, une instabilité thermique du silyloxonium **141** a été observée par RMN, ce dernier se dégradant progressivement à température ambiante. La formation et l'analyse par RMN de ce silyloxonium ont donc été effectuées à basse température, ce qui a permis de confirmer la présence du silyloxonium sous la forme d'un unique signal  $\delta^{29}\text{Si} = 53.0 \text{ ppm}$  (**Schéma 81**).



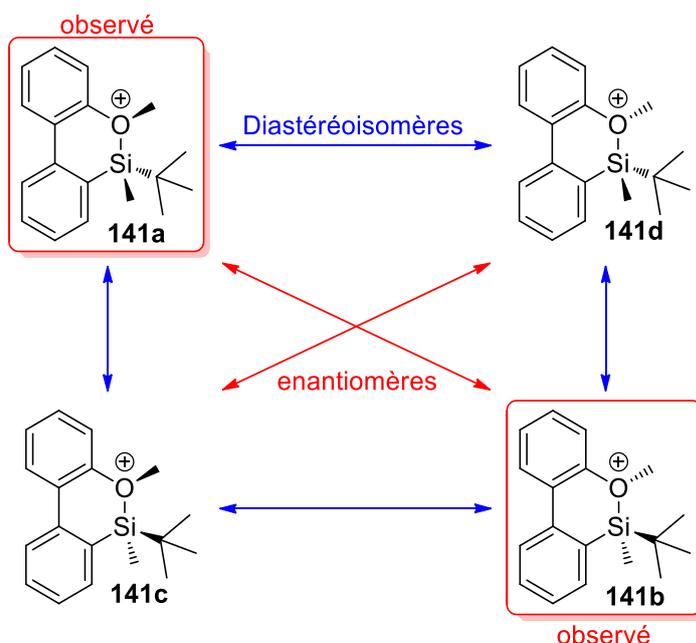
**Schéma 81** : Formation du silyloxonium **141** à 0°C

Une tâche de corrélation a été observée sur la carte 2D HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  entre l'atome de silicium et les protons du groupement méthoxy, révélant ainsi la présence d'une liaison Si-O (**Figure 38**, gauche). Une expérience NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  a révélé une tâche de corrélation entre les protons du -OMe et les protons du -SiMe, mettant en évidence la proximité spatiale de ces deux groupements (**Figure 38**, droite), tout comme l'avait observé P. Ducos pour les systèmes binaphtyles.<sup>87</sup> De plus, aucune tâche de corrélation n'a été observée entre le -OMe et le -Si*t*-Bu rejetant alors la possibilité d'une inversion rapide de l'oxygène à l'échelle de temps de la RMN.



**Figure 38** : Cartes RMN 2D HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  (gauche) et NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (droite) du silyloxonium **141**. (NOESY effectuée à 25°C, *x* correspond au produit de dégradation)

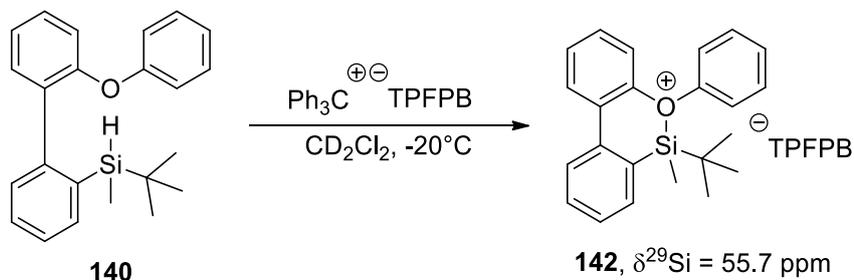
Le silyloxonium observé ne résulte donc pas de signaux moyennés par un échange rapide à l'échelle de temps de la RMN entre deux diastéréoisomères via inversion du centre silylé ou oxygéné où le groupement -OMe "verrait" les groupements -SiMe et -Si*t*-Bu (**141a** et **141c** ou **141a** et **141d**), mais correspond plus probablement à un mélange de deux énantiomères où le -OMe ne "voit" que le -SiMe (**141a** et **141b**) (**Figure 39**).



**Figure 39 :** Enantiomères du silyloxonium **141** observés en solution

En DFT, l'adduit minoritaire (**Figure 39, 141c-d**) est situé  $1.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$  plus haut que le majoritaire (**Figure 39, 141a-b**), différence suffisante pour n'observer qu'un seul diastéréoisomère en RMN (une différence de  $1.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$  correspond à un pourcentage de population de 94 % pour le conformère majoritaire, selon l'équation statistique de Maxwell-Boltzmann). Le déplacement  $^{29}\text{Si}$  calculé est aussi en meilleur accord avec le diastéréoisomère majoritaire (53.4 ppm) qu'avec le minoritaire (50.0 ppm) par rapport au déplacement observé (53.0 ppm). Finalement, une pyramidalisation de l'atome d'oxygène est observé avec une somme des angles  $\Sigma\alpha(\text{O}) = 341.6^\circ$ , traduisant la présence de l'oxygène comme élément de chiralité au sein du silyloxonium **141**.

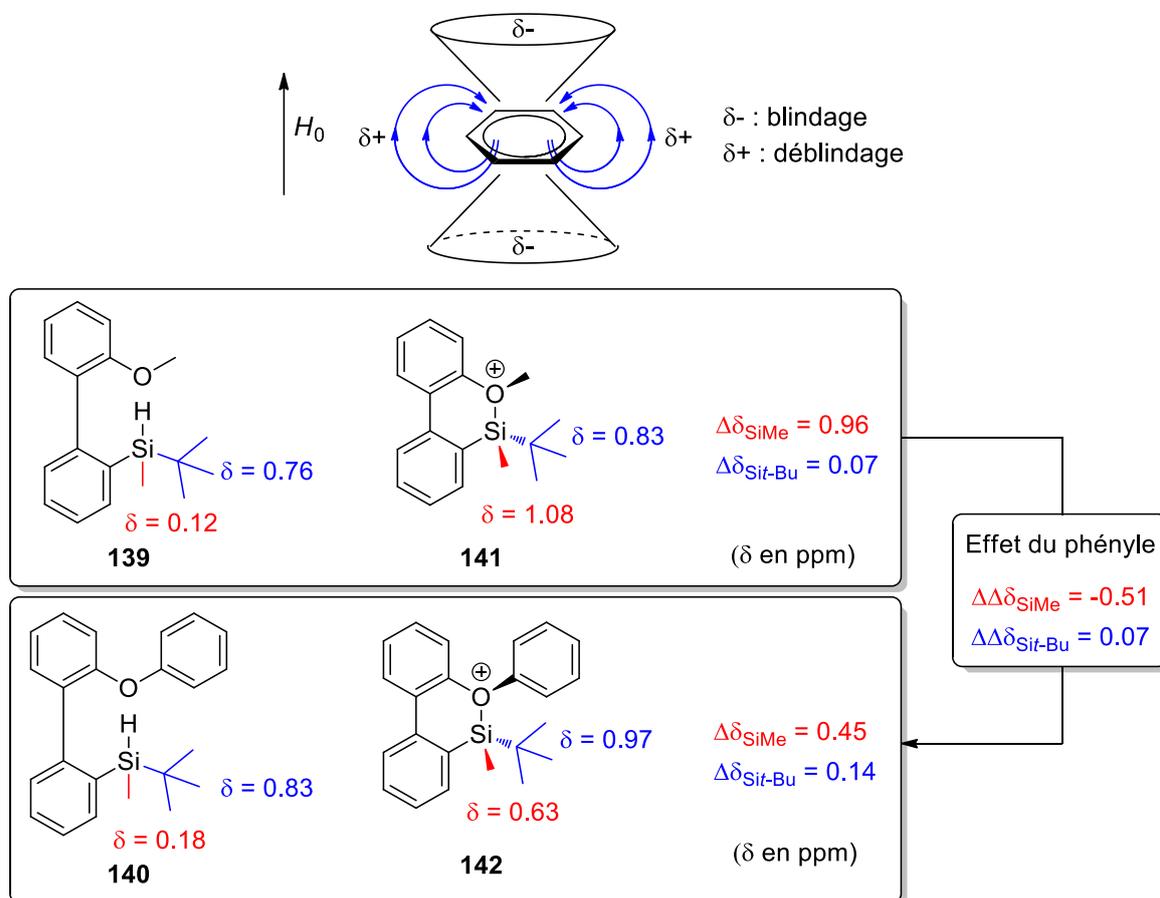
Le même processus a ensuite été effectué sur le silane **140**. Le silyloxonium **142** a pu à son tour être observé avec un déplacement en RMN  $^{29}\text{Si}$  de  $\delta = 55.7 \text{ ppm}$  (**Schéma 82**). Malheureusement, dans ce cas l'expérience de NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  s'est révélée infructueuse et n'a pas permis d'observer de tâche de corrélation entre le groupement phénoxy et les substituants méthyle ou *tert*-butyle du silicium.



**Schéma 82 :** Formation du silyloxonium **142** à  $-20^\circ\text{C}$

Dans une première approche, l'exploitation des valeurs de déplacements chimiques peut éventuellement permettre une interprétation de la conformation du silyloxonium (**Figure 40**). En

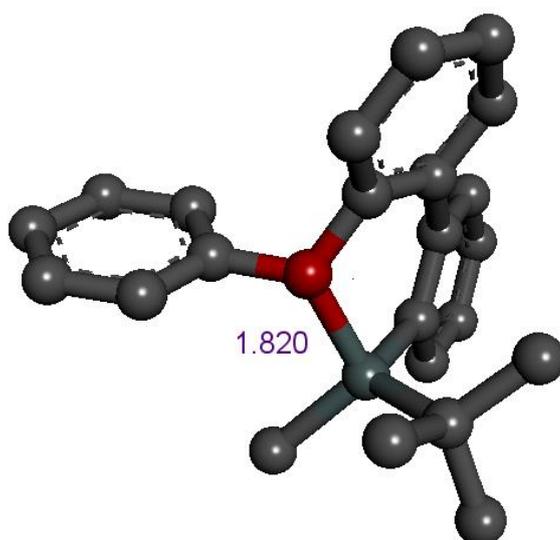
effet si l'on compare les variations de déplacement chimique  $^1\text{H}$  des substituants  $-\text{SiMe}$  et  $-\text{Si}t\text{-Bu}$  entre les silanes et leur cation, on constate que dans le cas de la présence du groupement phénoxy par rapport au méthoxy, une plus petite variation de déplacement chimique du groupement  $-\text{SiMe}$  est observée, contrastée avec une plus grande variation pour le groupement  $-\text{Si}t\text{-Bu}$  ( $\Delta\delta_{\text{SiMe}} = 0.96$  et  $0.45$ ,  $\Delta\delta_{\text{Si}t\text{-Bu}} = 0.07$  et  $0.14$  pour **141** et **142** respectivement). Aussi, la substitution du méthoxy par un phénoxy, formellement de **141** vers **142**, entraîne une variation négative du déplacement chimique associé au groupement méthyle  $\Delta\Delta\delta_{\text{SiMe}} = -0.51$ , et une variation positive associée au groupement *tert*-butyle  $\Delta\Delta\delta_{\text{Si}t\text{-Bu}} = 0.07$ . Ces variations de déplacements chimiques permettent d'établir approximativement la position et l'orientation moyennes pour le groupement phényle, avec le cône de blindage en direction du méthyle et le cône de déblindage en direction du *tert*-butyle. L'effet d'anisotropie magnétique du groupement phényle sur le méthyle étant considérablement plus important que sur le *tert*-butyle, on peut alors supposer que le phényle est spatialement plus proche du méthyle.



**Figure 40 :** Influence de l'anisotropie magnétique du phényle et géométrie dans les déplacements chimiques  $^1\text{H}$  des silanes et silyliums correspondants

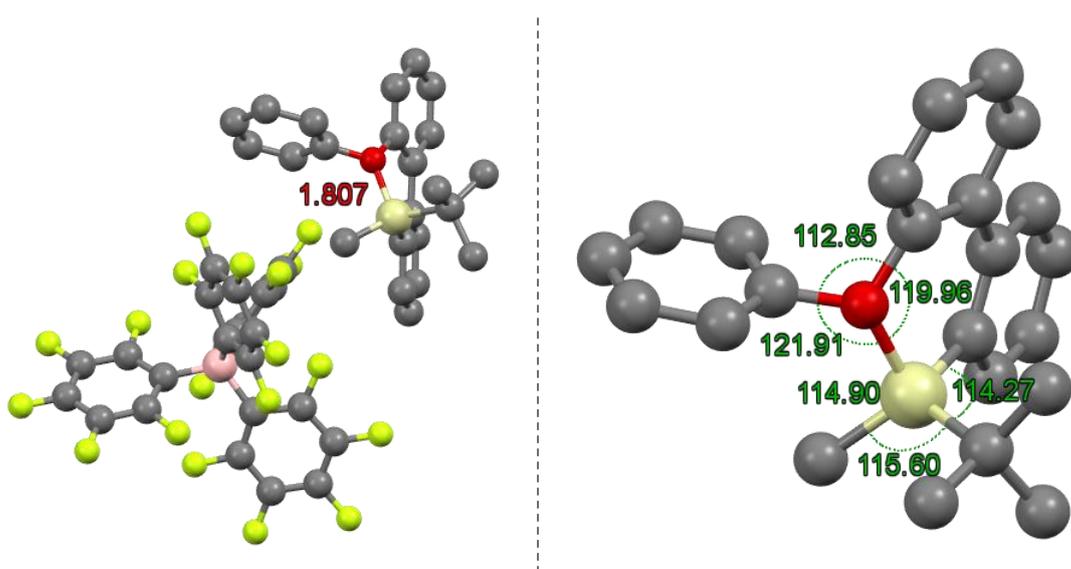
Là encore la DFT a bien corroboré l'ensemble de ces résultats expérimentaux puisque presque 4 kcal.mol<sup>-1</sup> séparent les deux diastéréoisomères, le majoritaire possédant bien le phényle en position cis par rapport au méthyle. Son déplacement  $^{29}\text{Si}$  calculé est aussi parfaitement reproduit (55.7 ppm expérimentalement et par le calcul). La géométrie calculée corrobore aussi parfaitement avec les observations empiriques, le groupement méthyle étant partiellement placé dans le cône de

blindage de l'aromatique (**Figure 41**). Le groupement *tert*-butyle est quant à lui bien éloigné de cette scène, en position trans par rapport au phényle mais est partiellement placé dans le cône de déblindage de l'aromatique, expliquant le faible effet déblindant observé. Enfin, la géométrie calculée illustre une pyramidalisation de l'atome d'oxygène dans ce silyloxonium **142** avec une somme des angles  $\Sigma\alpha(\text{O}) = 355.2^\circ$ , faisant de cet atome un élément de chiralité. Néanmoins il est à noter que la pyramidalisation pour le composé OPh est bien moins prononcée que pour le composé OMe ( $355.2$  vs  $341.6^\circ$ ).



**Figure 41** : Géométrie calculé par DFT pour le silyloxonium **142**

Finalement, l'obtention de monocristaux de ce silyloxonium **142** à partir d'une solution de toluène/pentane à  $-18^\circ\text{C}$  a permis de confirmer l'ensemble des observations RMN. La géométrie calculée est aussi très fidèle à la structure observée au sein du cristal avec des distances et angles de liaisons très similaires (**Figure 42**).



$$\Sigma\alpha(\text{O}) = 354.72^\circ, \Sigma\alpha(\text{Si}) = 344.77^\circ$$

**Figure 42** : Structure DRX du silyloxonium **142** (hydrogènes omis pour plus de clarté)

Dans cette première partie sur l'étude des systèmes biphenyles, et plus précisément dans les silyloxoniums asymétriques porteurs d'un groupement méthyle et *tert*-butyle sur le silicium, nous avons pu voir que le substituant porté par l'oxygène (méthyle ou phényle) se plaçait préférentiellement en position *cis* par rapport au méthyle et en *trans* par rapport au *tert*-butyle, très probablement pour des raisons stériques. L'obtention de ces premiers résultats nous a ensuite conduit à étudier les systèmes biphenyles porteurs de silanes symétriques.

### 3.2. Silanes symétriques

#### 3.2.1. Synthèse des silanes

Dans cette deuxième partie, des silanes symétriques ont été étudiés. Par analogie avec la synthèse des silanes asymétriques décrite précédemment, la réaction d'échange halogène/lithium des bromures d'aryles **136** et **138** suivie de l'ajout d'un chlorosilane a conduit à la formation des différents silanes **143**, **144** et **145** (Schéma 83). Il est aussi intéressant de noter que dans le cas d'une substitution par deux groupements isopropyles (i.e., silanes **143** et **145**), les signaux RMN  $^1\text{H}$  des isopropyles apparaissent considérablement élargis, traduisant la présence d'une rotation gênée de la liaison C-C biaryle en raison de l'encombrement stérique au sein de ces composés.

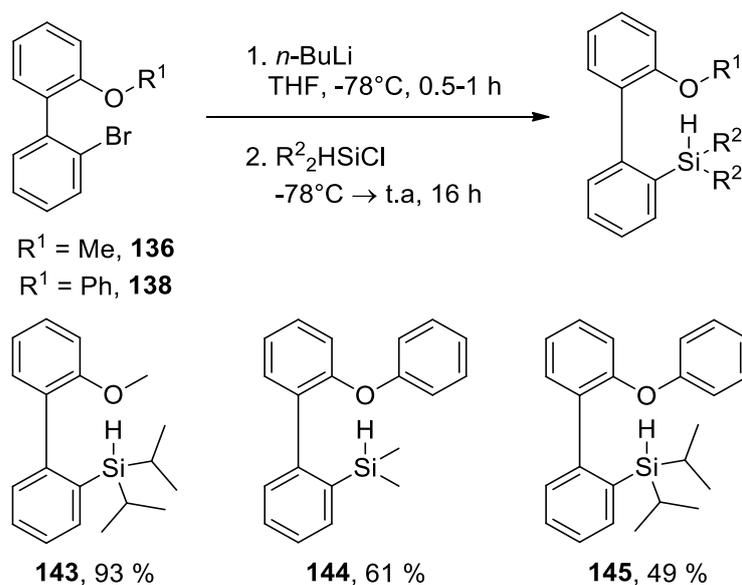
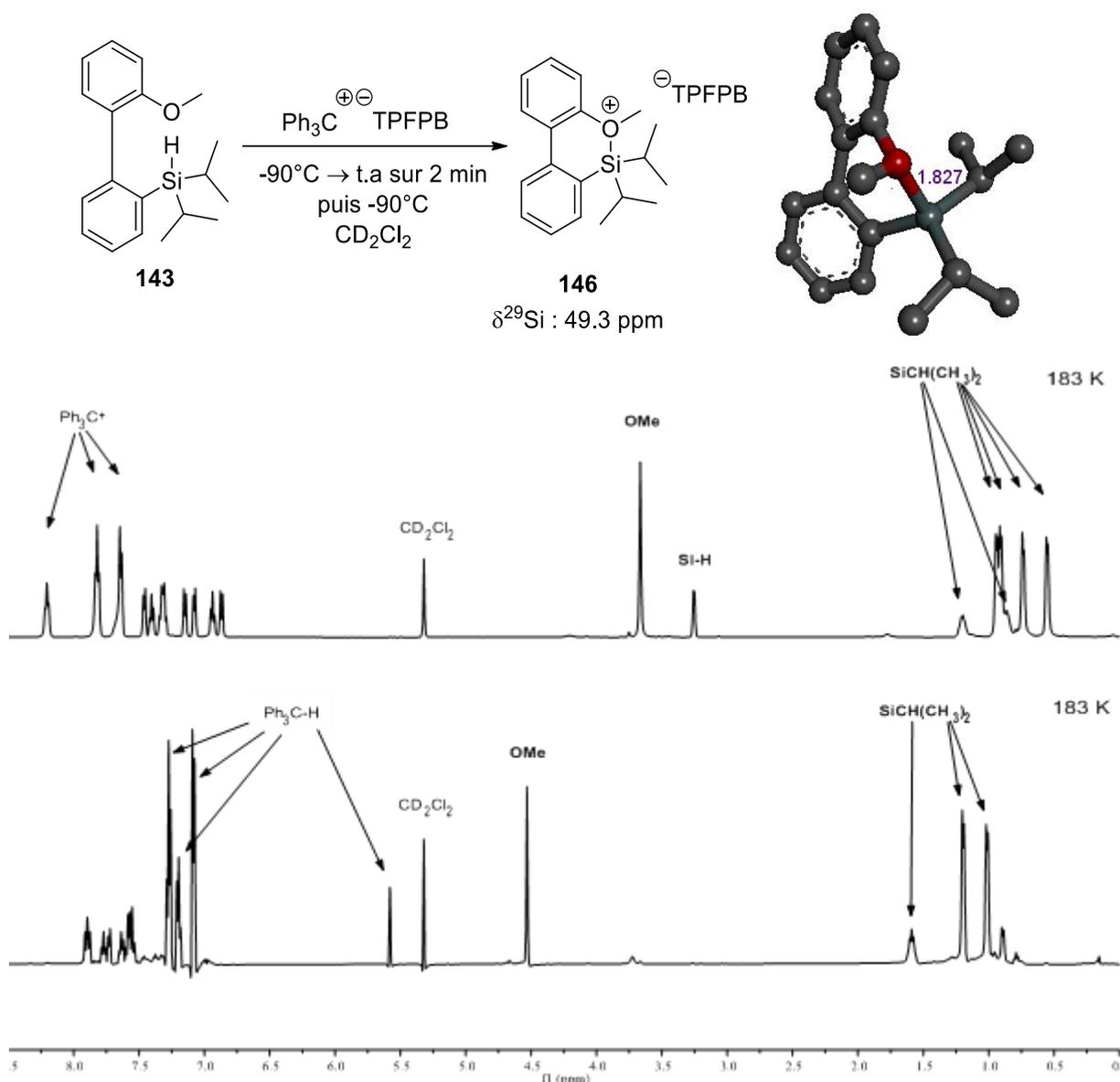


Schéma 83 : Synthèse des silanes **143**, **144** et **145**

#### 3.2.2. Synthèse des silyloxoniums et étude de la topicité des groupements

Les silyloxoniums ont été générés par la réaction de BSC à l'aide du tétrakis(pentafluorophényle)borate de trityle. Dans un premier temps, nous nous sommes penchés sur le silyloxonium **146** mais ce dernier s'est avéré instable à température ambiante. N'étant pas en mesure d'effectuer de spectres RMN à basse température à cette période-là, nous avons transmis un échantillon du silane **143** à l'équipe du Prof. T. Müller à Oldenburg (Allemagne). Ms S. Künzler, doctorante au sein de son laboratoire, a alors effectué cette réaction à  $-90^\circ\text{C}$  et à cette

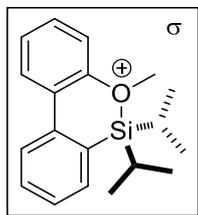
température seuls les deux réactifs étaient présents sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  (**Figure 43**, spectre haut). Sur ce spectre il est aussi possible de noter la présence de signaux isopropyle diastéréotopes, ce qui résulte probablement d'une rotation bloquée de la liaison C-C biaryle à cette basse température. Lorsque le tube RMN est ensuite lentement réchauffé pendant environ deux minutes jusqu'à atteindre pratiquement la température ambiante puis refroidi de nouveau à  $-90^\circ\text{C}$ , une réaction complète (des traces du silane de départ sont néanmoins présentes) est observée, laissant place à un spectre RMN  $^1\text{H}$  révélant la présence du silyloxonium et du triphénylméthane (**Figure 43**, spectre bas). Le silyloxonium possède un déplacement chimique en RMN  $^{29}\text{Si}$  de 49.3 ppm, cohérent avec la présence d'un cation silyle davantage stabilisé que **48** ( $\delta^{29}\text{Si} = 71.4$  ppm) et similaire à **46** ( $\delta^{29}\text{Si} = 52.9$  ppm). Aussi, la carte 2D de l'expérience HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  montre une tâche de corrélation entre l'atome de silicium et les protons du méthoxy, ce qui démontre la présence d'une liaison Si-O et valide la formation du silyloxonium.



**Figure 43** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la formation du silyloxonium **146** à basse température, avant (haut) et après (bas) réaction

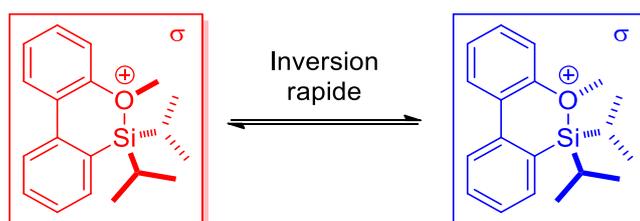
Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (**Figure 43**, spectre bas) montre clairement la présence de signaux équivalents pour les deux groupements isopropyles à  $-90^\circ\text{C}$  et permet d'émettre deux hypothèses, soit :

- L'oxygène a une géométrie plane trigonale, un plan de symétrie  $\sigma$  échange alors les deux groupements isopropyles ce qui les rend équivalents (**Figure 44**).



**Figure 44** : Hypothèse d'un oxygène plan

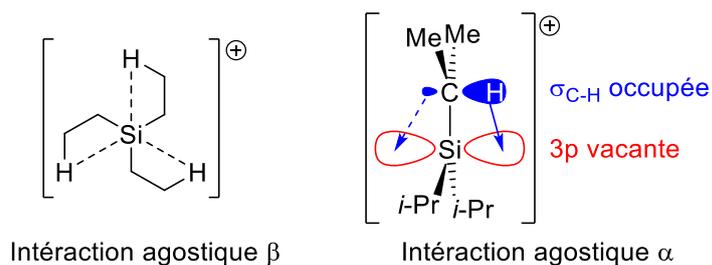
- L'oxygène est pyramidalisé et les deux groupements isopropyle sont donc diastéréotopes, mais la barrière énergétique d'inversion de l'oxygène est suffisamment faible pour permettre une inversion rapide (même à  $-90^\circ\text{C}$ ) à l'échelle de temps de la RMN. Les signaux des deux isopropyles sont moyennés, pour conduire à l'observation d'un seul signal, le conformère possédant l'oxygène à géométrie plane trigonale étant l'état de transition entre les deux conformères stables (**Figure 45**).



**Figure 45** : Hypothèse d'une inversion rapide d'un oxygène pyramidalisé

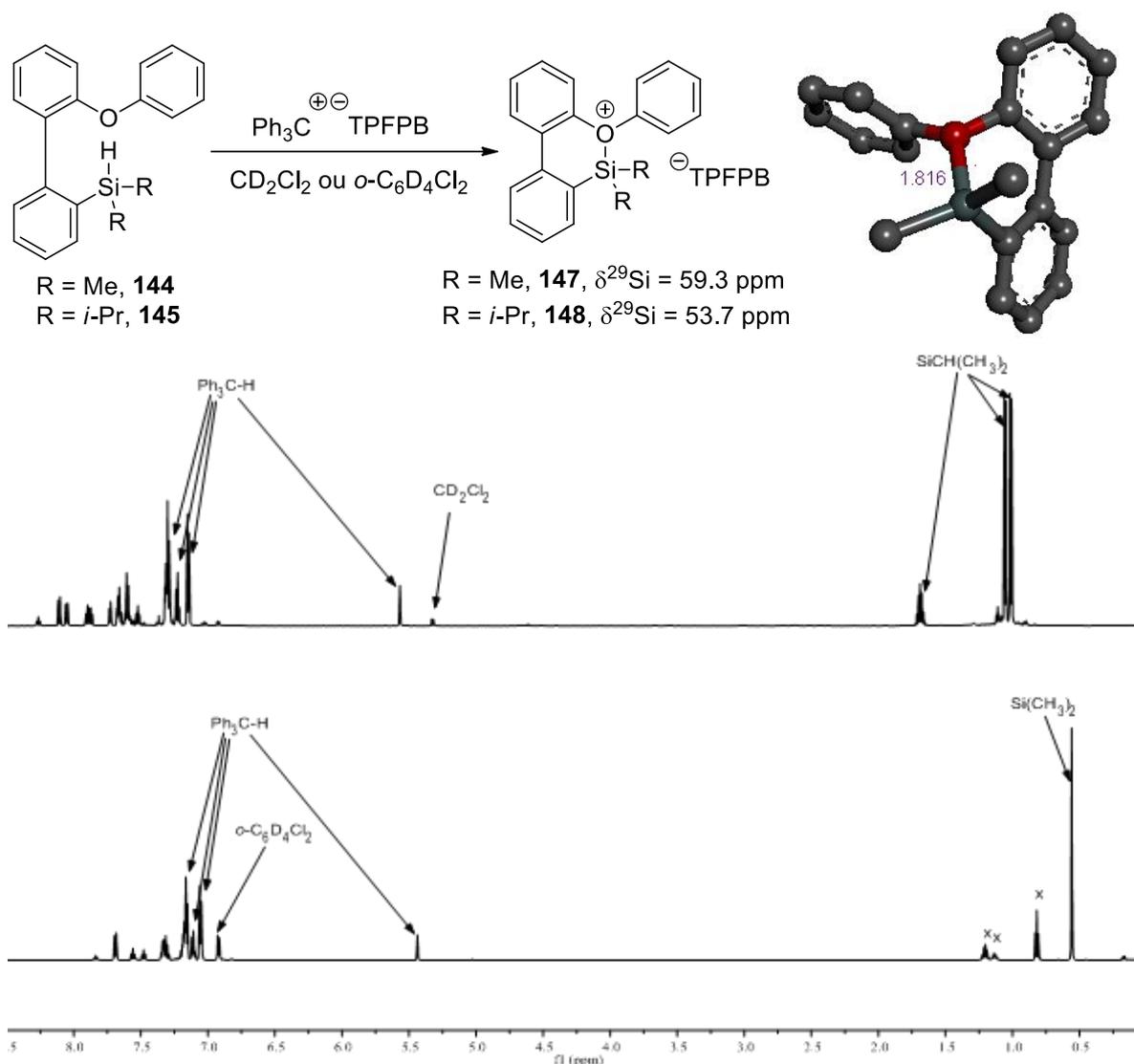
Dans le but d'obtenir d'avantage d'informations, nous nous sommes ensuite tournés vers la formation des silyloxoniums porteurs d'un groupement phénoxy (**Figure 47**). Une élévation du déplacement chimique en  $^{29}\text{Si}$  est observée par rapport aux dérivés méthoxy, probablement due au caractère moins basique des dérivés phénoxy (en raison de la délocalisation des doublets électronique de l'oxygène dans le système  $\pi$  du phényle) ainsi qu'à une augmentation de la gêne stérique apportée par le cycle aromatique. Il est cependant étonnant d'observer un déplacement chimique en RMN  $^{29}\text{Si}$  plus élevé pour **147** que **148** ( $\delta^{29}\text{Si} = 59.3$  et  $\delta^{29}\text{Si} = 53.7$  ppm respectivement). On pourrait s'attendre en effet à ce que le groupement méthyle moins volumineux que l'isopropyle facilite l'approche de la base de Lewis, favorisant l'interaction Si-O et diminuant le déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si}$ . J. B. Lambert propose la présence d'interactions agostiques entre le cation silyle et les hydrogènes en position  $\beta$  pour expliquer cette différence de variation de  $\delta^{29}\text{Si}$  entre des substituants méthyles et les autres alkyles (**Figure 46**, à gauche).<sup>152</sup> Aussi, C. A. Reed a constaté à travers un cliché DRX d'un carborane de triisopropylsilylium, une interaction agostique

$\alpha$  (ou hyperconjugaison) entre l'orbitale  $\sigma_{C-H}$  d'un substituant isopropyle et l'orbitale 3p vacante du silylium (**Figure 46**, à droite).<sup>164</sup>



**Figure 46** : Représentation des interactions agostiques  $\beta$  et  $\alpha$

Dans ces deux cations silyles, les deux substituants méthyles ou isopropyles sont équivalents en RMN  $^1H$ , un seul signal étant observé pour ces derniers (**Figure 47**). Comme dans le cas précédent la topicité des substituants n'a pas permis d'apporter d'informations catégoriques sur la géométrie de l'oxygène au sein du silyloxonium.



**Figure 47** : Spectre RMN  $^1H$  des silyloxoniums **148** (Haut) et **147** (Bas). (x = pentane résiduel)

<sup>164</sup> Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, *14*, 3933-3941.

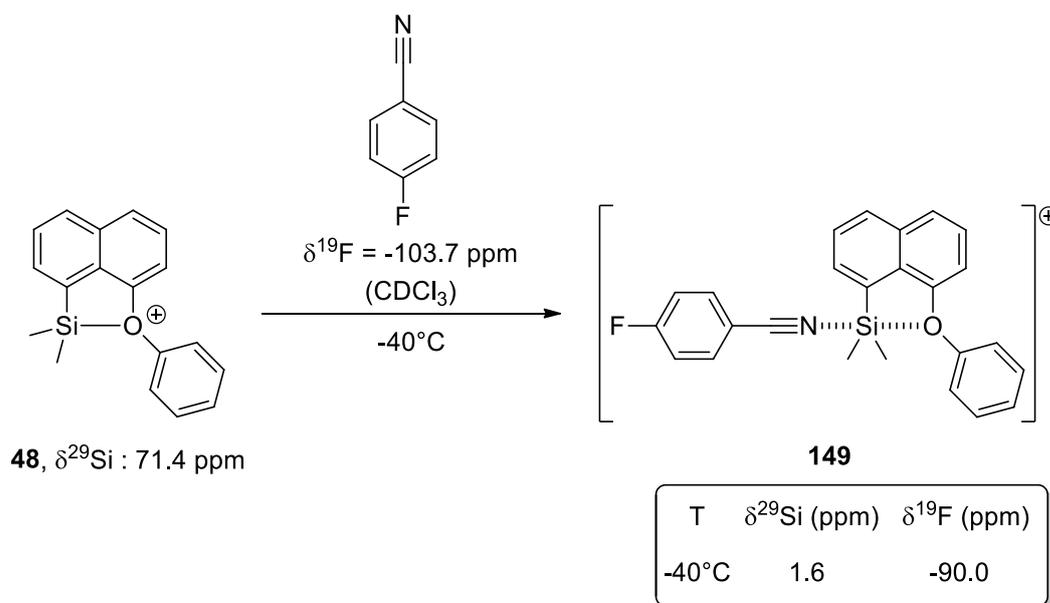
Les calculs DFT des deux composés ont cependant montré des oxygènes moyennement pyramidalisés avec des sommes d'angles  $\Sigma\alpha(\text{O}) = 353.0^\circ$  pour **147** et  $\Sigma\alpha(\text{O}) = 353.7^\circ$  pour **148** avec des déplacements RMN  $^{29}\text{Si}$  bien reproduits (58.7 et 52.7 ppm respectivement).

Dans cette deuxième partie de l'étude sur les systèmes biphényles porteurs de groupements silyles symétriques, la pyramidalisation de l'oxygène des silyloxoniums n'a pu être démontrée avec certitude puisque l'on observe par RMN  $^1\text{H}$  des molécules toujours symétriques même à  $-90^\circ\text{C}$ . Cette étude a néanmoins permis de mettre en évidence l'importance des effets stériques des substituants du centre silylé sur l'organisation spatiale des substituants de l'oxygène.

## 4. Acidité de Lewis

### 4.1. Echelle de Müller

Dans le cadre d'une collaboration, T. Müller a montré lors d'une communication privée (travaux non publiés) que le p-fluorobenzonitrile était un bon candidat pour sonder l'acidité de Lewis des silyliums. Ce dernier possède une base de Lewis (le nitrile) et un hétéroélément dont le déplacement chimique est très sensible aux altérations stéréoelectroniques (le fluor). Il a ainsi établi une échelle d'acidité basée sur le déplacement chimique en RMN  $^{19}\text{F}$ , avec pour référence le p-fluorobenzonitrile possédant un  $\delta^{19}\text{F} = -103.7$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ). Il a ainsi montré, par exemple, que le silyloxonium **48** se complexait au p-fluorobenzonitrile pour former l'adduit de Lewis **149** (Schéma 84). Alors que ce complexe est à l'équilibre avec la forme dissociée à température ambiante, ce dernier est observable à  $-40^\circ\text{C}$  et se caractérise par une  $\delta^{19}\text{F} = -90.0$  ppm et un  $\delta^{29}\text{Si} = 1.6$  ppm. Il a aussi observé que l'évolution du déplacement chimique en RMN  $^{19}\text{F}$  était cohérente avec l'évolution de la basicité de la base de Lewis intramoléculaire dans les silylchalconiums, avec un  $\delta^{19}\text{F}$  plus déblindé pour les bases les moins fortes. Il en a donc déduit que la base de Lewis intramoléculaire intervenait dans le complexe avec le p-fluorobenzonitrile, et propose une géométrie pentavalente pour le silanium **149**.

Schéma 84 : Formation du complexe **149**

Afin de comparer l'acidité de Lewis de nos silyloxoniums basés sur un système biphenyle à celle des systèmes naphthalène, nous avons étudié le complexe formé par le silyloxonium **147** et le p-fluorobenzonitrile, possédant les mêmes substituants que **48**. Les  $\delta^{29}\text{Si}$  de ces deux cations permettent déjà d'anticiper une acidité de Lewis plus prononcée du silyloxonium **48** et ceci a été confirmé par l'observation à température ambiante d'un  $\delta^{19}\text{F} = -92.3 \text{ ppm}$  moins déblindé pour le complexe **150** (Schéma 85). Il est néanmoins important de prendre en considération qu'un équilibre est présent à température ambiante entre la forme adduit de Lewis **150** et la forme dissociée **147** + p-fluorobenzonitrile, tout comme l'avait observé T. Müller pour le complexe **149**. En effet, cette valeur  $\delta^{19}\text{F} = -92.3 \text{ ppm}$  reflète une moyenne du déplacement chimique de l'état d'équilibre à température ambiante, on devrait donc s'attendre à observer un déplacement chimique  $^{19}\text{F}$  davantage déblindé lorsque l'équilibre sera entièrement déplacé vers la formation de **150**. Le spectromètre au sein de notre centre de recherche permettant d'effectuer des analyses RMN à basses températures ne pouvant pas être réglé sur le fluor  $^{19}\text{F}$ , une RMN  $^{19}\text{F}$  à  $-40^\circ\text{C}$  n'a pas pu être effectuée. Une variation de  $\delta^{29}\text{Si}$  a cependant été observée lors de la descente en température, ce dernier déplacé vers les basses fréquences et reflétant la formation du complexe **150** pentavalent.

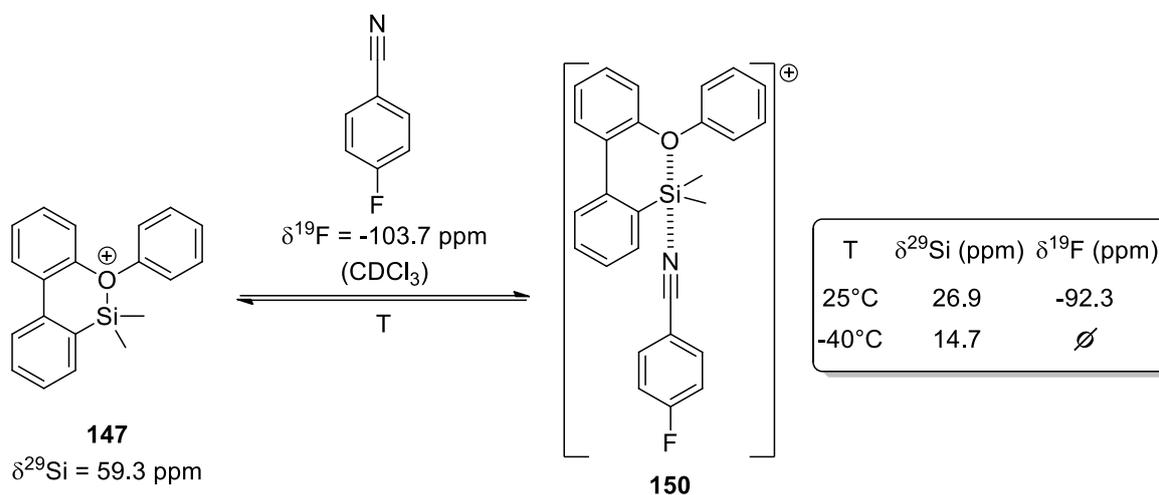


Schéma 85 : Formation du complexe 150

#### 4.2. Réaction de piégeage

Une réaction de piégeage du silyloxonium **141** a été effectuée par ajout d'une solution de tétrafluoroborate de tetrabutylammonium à basse température, agissant comme une source d'ions fluorures  $\text{F}^-$  latents. Cette réaction a conduit majoritairement à la formation du fluorosilane, présent sous la forme de deux rotamères, dans un rapport 1:1, dans le milieu réactionnel à température ambiante (**Schéma 86**). Ainsi, le cation silyle abstrait un ion fluorure de l'anion tétrafluoroborate, pour former le produit désiré et du trifluorure de bore comme sous-produit de la réaction. En accord avec les observations spectroscopiques révélant un signal élargit à  $\delta^{11}\text{B} = 6.2$  ppm (compris entre  $\delta^{11}\text{B}_{\text{BF}_3} = 9.4$  ppm et  $\delta^{11}\text{B}_{\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2} = 0$  ppm)<sup>165</sup> et à  $\delta^{19}\text{F} = -136.8$  (compris entre  $\delta^{19}\text{F}_{\text{BF}_3} = -127$  ppm et  $\delta^{19}\text{F}_{\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2} = -153$  ppm)<sup>166</sup>, le  $\text{BF}_3$  est coordonné à une base de Lewis, très probablement au méthoxy qui est la base de Lewis la plus forte présente dans le milieu réactionnel.

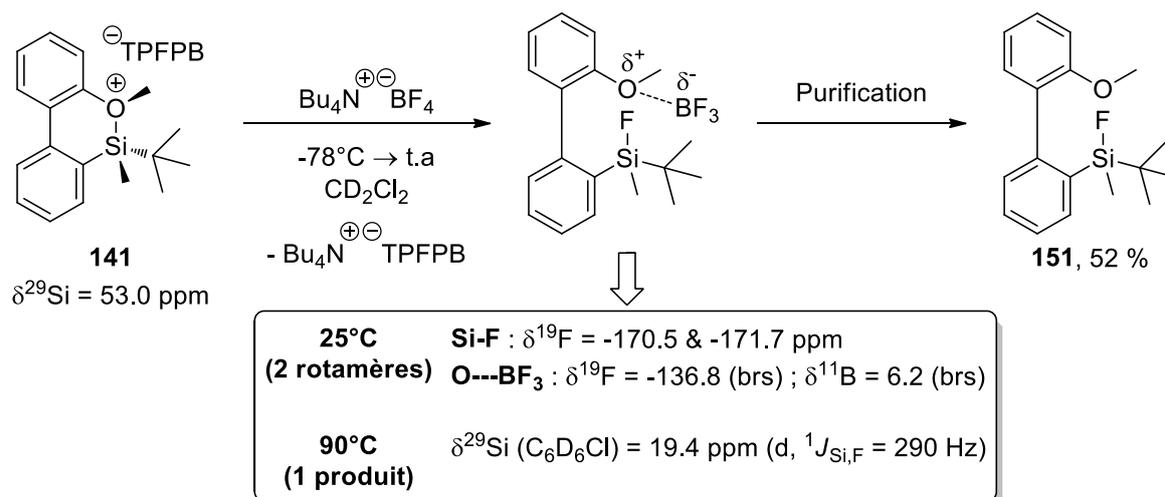
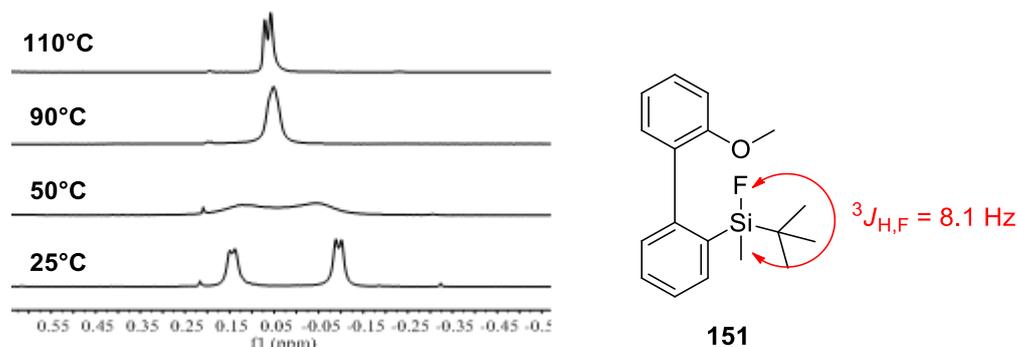


Schéma 86 : Réaction de piégeage du silyloxonium 141

<sup>165</sup> C. D. Good, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1162-1166.

<sup>166</sup> H. J. Reich, *19F NMR Table*, <https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/11-f-data.htm> (accessed October 2018).

Après traitement basique et purification, le fluorosilane **151** a pu être isolé. Tout comme nous l'avons observé pour le silane **139**, le silane **151** est présent sous la forme de deux rotamères (rotation contrainte autour de la liaison C<sub>Ar</sub>-Si probablement) à température ambiante dans un rapport 1:1 (**Figure 48**). Il exhibe des signaux moyennés au-delà de la température de coalescence  $50^{\circ}\text{C} < T_c < 90^{\circ}\text{C}$  et des signaux étroits à  $110^{\circ}\text{C}$ , affichant notamment une constante de couplage  ${}^3J_{\text{H,F}} = 8.1 \text{ Hz}$  typique des fluorosilanes.

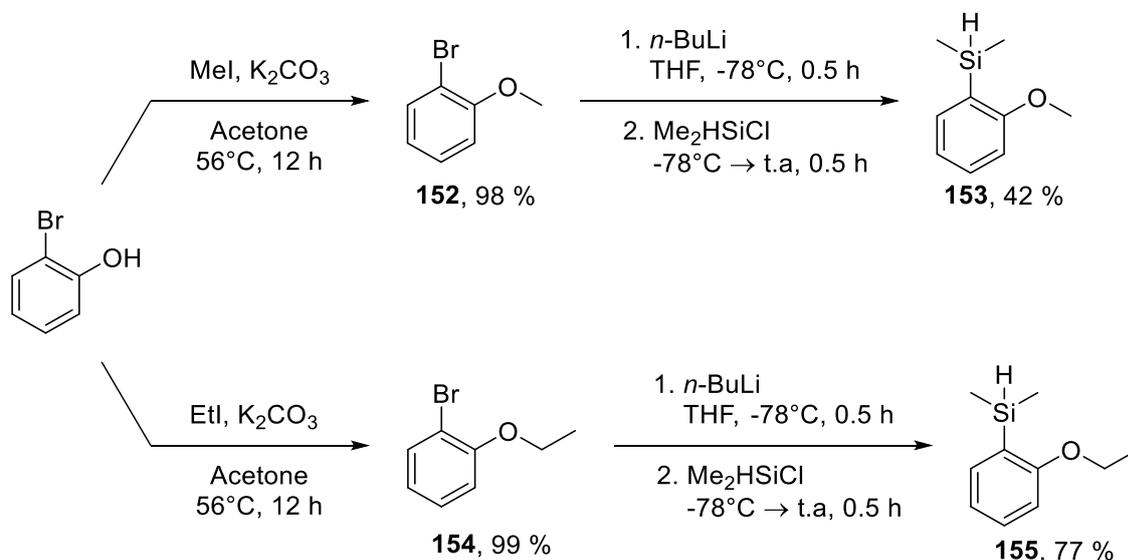


**Figure 48** : Signal SiMe du fluorosilane **151** en fonction de la température

## 5. Etude des systèmes phényléthers

### 5.1. Synthèse des silanes

Nous avons commencé l'étude par la synthèse des silanes possédant un centre silylé porteur de groupements méthyle et d'une base de Lewis méthoxy ou éthoxy. Ces silanes **153** et **155** ont été obtenus par réaction entre le diméthylchlorosilane, et l'organolithien formé par réaction d'échange halogène-lithium à partir des bromures d'aryles **152** et **154** respectivement (**Schéma 87**). Ces derniers sont préalablement obtenus par réaction de substitution nucléophile entre le 2-bromophénol et l'iodure de méthyle ou iodure d'éthyle.



**Schéma 87** : Synthèse des silanes **153** et **155**

Un dérivé silane porteur d'un substituant phénoxy a été obtenu par une autre voie de synthèse, à partir du diphenyléther en exploitant un protocole décrit par H. Gilman et K. Oita.<sup>167</sup> La réaction de lithiation du diphenyléther par le *n*-butyllithium, suivie par le traitement de cet organolithien avec le diméthylchlorosilane a conduit au produit désiré **156** (Schéma 88). Un sous-produit a pu aussi être isolé suite à cette réaction : le composé **157** résultant d'une disilylation du diphenyléther.

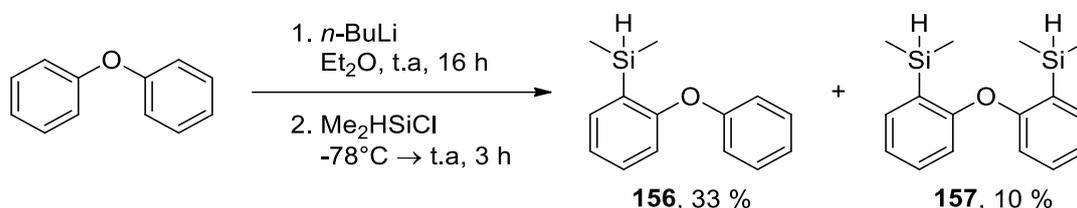


Schéma 88 : Synthèse du silane **156**

Nous nous sommes aussi intéressés aux dérivés disubstitués, avec le 1,3-diméthoxybenzène disponible commercialement et le 1,3-diéthoxybenzène, facilement obtenu par réaction de substitution nucléophile entre le résorcinol et l'iodure d'éthyle (Schéma 89). Les silanes **159** et **160** ont ensuite été obtenus par piégeage de l'aryle de lithium avec le diméthylchlorosilane.

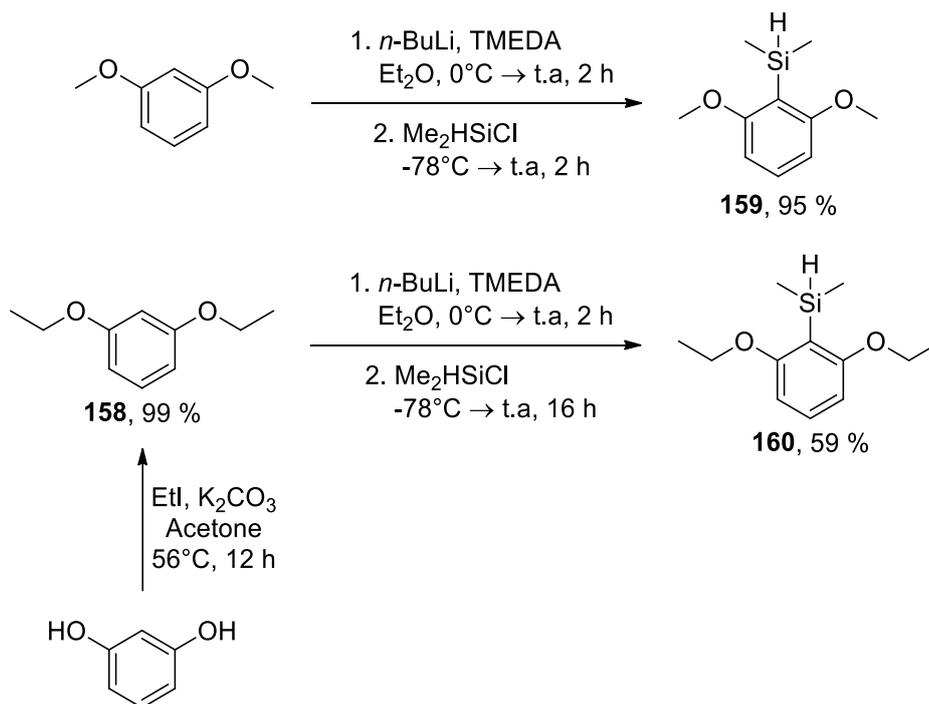
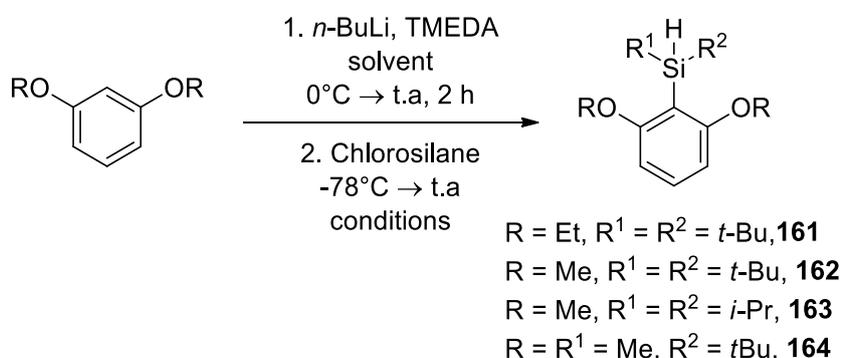


Schéma 89 : Synthèse des silanes **159** et **160**

Pour finir, la synthèse de silanes encombrés a été considérée avec tout d'abord l'introduction d'un fragment di-*tert*-butylsilane sur le 1,3-diéthoxybenzène **158**. Dans les conditions de réaction utilisées précédemment (Tableau 19, entrée 1), la conversion des produits de départ est lente et une RMN du produit brut après réaction n'a pas permis de confirmer la présence du produit désiré

<sup>167</sup> K. Oita, H. Gilman, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1009-1012.

au sein du mélange de produits obtenus. Lorsque la réaction est effectuée avec le 1,3-diméthoxybenzène dans le THF à température ambiante pendant quatre jours (**Tableau 19**, entrée 2), un mélange complexe est alors obtenu. Le 1,3-diméthoxybenzène a ensuite été engagé dans une réaction avec le di-*tert*-butylchlorosilane au reflux d'éther pendant deux jours (**Tableau 19**, entrée 3), conduisant à un mélange complexe. Seul du disiloxane *t*-Bu<sub>2</sub>HSi-O-SiH*t*-Bu<sub>2</sub> a pu être isolé du mélange,<sup>168</sup> ce dernier étant issu de la réaction de condensation du silanol, produit d'hydrolyse du chlorosilane. Finalement, un chauffage à reflux dans l'heptane est effectué (**Tableau 19**, entrée 4), en envisageant une possible thermolyse du silane comme décrit par l'équipe de P. T. Wolczanski.<sup>169</sup> Cependant le produit désiré n'est pas non plus obtenu dans ces conditions. Des silanes d'encombrement stérique moindre ont alors été utilisés, tels que le diisopropylchlorosilane ou le *tert*-butylchloro(méthyl)silane ; ces derniers ont permis l'obtention des produits désirés, dans les conditions réactionnelles générales utilisées pour les autres silanes, et avec d'excellents rendements.



Entrée	-R	Solvant	Conditions	Chlorosilane	Produit	Rdt
1	-Et	Et <sub>2</sub> O	t.a, 12 h	<i>t</i> -Bu <sub>2</sub> HSiCl	<b>161</b>	0 %
2	-Me	THF	t.a, 96 h	<i>t</i> -Bu <sub>2</sub> HSiCl	<b>162</b>	0 %
3	-Me	Et <sub>2</sub> O	35°C, 48 h	<i>t</i> -Bu <sub>2</sub> HSiCl	<b>162</b>	0 %
4	-Me	Heptane	98°C, 12 h	<i>t</i> -Bu <sub>2</sub> HSiCl	<b>162</b>	0 %
5	-Me	Et <sub>2</sub> O	t.a, 3 h	<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> HSiCl	<b>163</b>	96 %
6	-Me	Et <sub>2</sub> O	t.a, 12 h	<i>t</i> -BuMeHSiCl	<b>164</b>	92 %

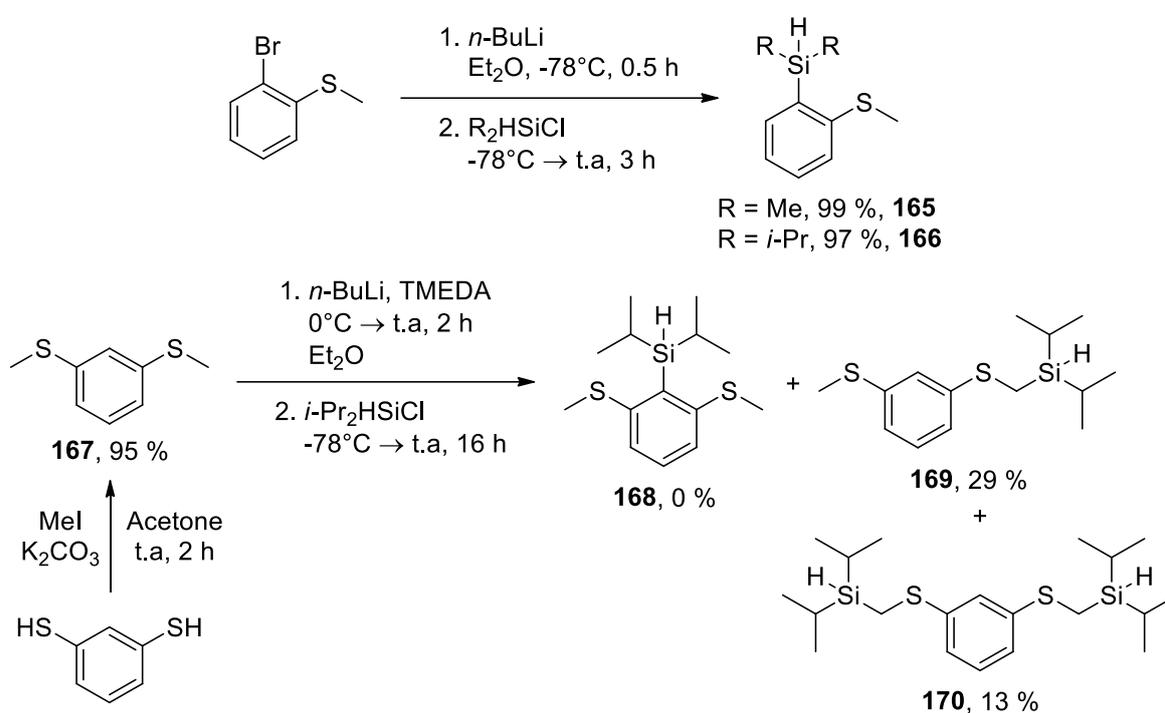
**Tableau 19** : Conditions réactionnelles pour la formation de silanes encombrés

Une étude récente de T. Müller sur l'influence des bases de Lewis de la famille des chalcogènes, sur la stabilisation d'un cation silyle, a montré une différence prononcée de cette stabilisation dans le cas de l'oxygène par rapport aux autres chalcogènes étudiés (S, Se, Te).<sup>82</sup> Dans ce contexte, nous avons souhaité étendre cette étude aux bases soufrées, afin de les comparer aux dérivés oxygénés. Les silanes **165** et **166** ont été obtenus à partir du 2-bromothioanisole disponible

<sup>168</sup> H. W. Lerner, S. Scholz, N. Wiberg, K. Polborn, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1863-1870.

<sup>169</sup> A. R. Chadeayne, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3421-3432.

commercialement (**Schéma 90**). Après l'étape d'échange halogène-lithium, l'organolithien est piégé par le diméthylchlorosilane ou le diisopropylchlorosilane pour conduire au produit désiré avec un excellent rendement. La synthèse d'un dérivé porteur de deux motifs soufrés en ortho du groupement silylé a été tentée. La diméthylation du benzène-1,3-dithiol a permis l'isolation du composé disubstitué **167**. La lithiation de ce dernier, suivie de l'ajout du diisopropylchlorosilane n'a cependant pas conduit au produit désiré **168**, mais à deux produits majoritaire **169** et **170**, isolés après purification, ces derniers résultant respectivement d'une mono- et d'une di-silylation. Ceci est probablement le résultat d'une ortholithiation moins favorisée avec des groupements thioéthers par rapport à leurs analogues oxygénés, ainsi que d'une acidité des protons méthyle en alpha du soufre désormais supérieure à celle du proton aromatique en raison d'une stabilisation de l'anion formé via hyperconjugaison négative dans l'orbitale antiliante  $\sigma^*$  de la liaison  $C_{Ar}-S$ .<sup>170,171</sup>



**Schéma 90** : Synthèse de silanes porteurs d'un ou deux groupements thioéther

Le passage par un bromure d'aryle semblait donc nécessaire pour pouvoir générer l'aryllithium désiré, cependant dans un souci d'économie de temps, nous avons préféré poursuivre cette étude avec les silanes synthétisés auparavant.

<sup>170</sup> Valeur de pKa utilisées : PhOMe = 49, PhSMe = 42. H. J. Reich, *Bordwell pKa Table*, <https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/> (accessed October 2018).

<sup>171</sup> Valeur de pKa utilisée : PhH = 43. D. H. Ripin, D. A. Evans, *Evans pKa Table*, [http://evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans\\_pKa\\_table.pdf](http://evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans_pKa_table.pdf) (accessed October 2018).

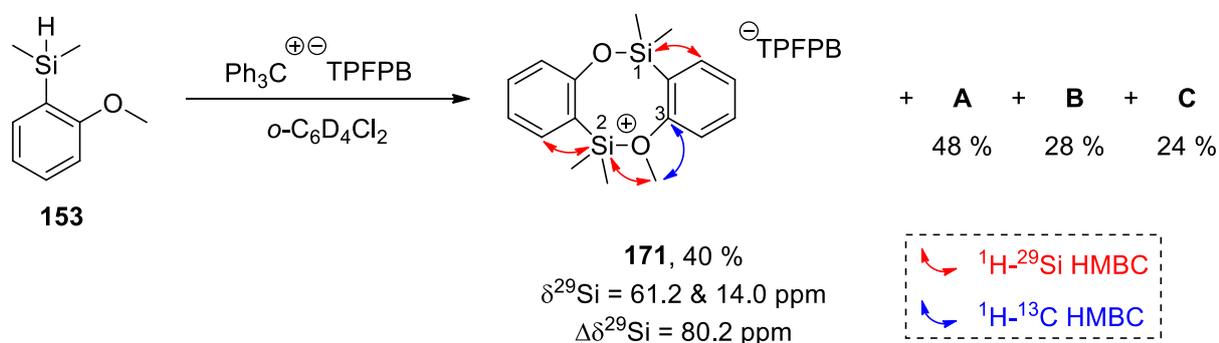
## 5.2. Synthèse des silyl-oxoniums et –sulfoniums. RMN et évidences structurales

Les dérivés arylsilanes en mains, nous nous sommes alors penchés sur la formation de leur cation silyle par la réaction de BSC. Nous avons constaté que cette réaction a bien lieu pour l'ensemble des silanes testés, le signal Si-H disparaissant totalement en laissant apparaître le C-H du triphénylméthane. Cependant dans chaque cas, cette réaction n'est pas complète puisqu'une grande quantité de trityl borate est toujours présente en solution, et la réaction conduit à un mélange de plusieurs produits dont les composés majoritaires ont pu être identifiés. Par exemple, lorsque le silane **153** réagit avec une quantité stœchiométrique de trityl borate, le milieu réactionnel consiste alors en un mélange de trityl borate (**A**), de triphénylméthane (**B**), de diphenylméthane (**C**) et d'un cation silyle dont les données RMN ne coïncident pas avec la structure du silyloxonium envisagé. En effet, l'ensemble des observations convergent vers la formation du pseudodimère monocationique **171**, avec ses huit signaux aromatiques et ses quatre signaux pour les groupements SiMe chimiquement inéquivalents et son unique signal, déblindé, pour le méthoxonium. Les cartographies 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  ont aussi permis de mettre en évidence la présence de tâches de corrélation confortant la présence d'une telle structure (

**Schéma 91**) :

- une tâche de corrélation est présente entre le silicium 2 à  $\delta = 61.2$  ppm (déblindé, partageant une charge positive) et les protons du méthoxonium, traduisant la formation d'une liaison Si-O.
- une tâche de corrélation est présente entre les protons du méthoxonium et le carbone 3 en position ipso (ce dernier appartenant au cycle aromatique lié au silicium 1 à  $\delta = 14.0$  ppm)

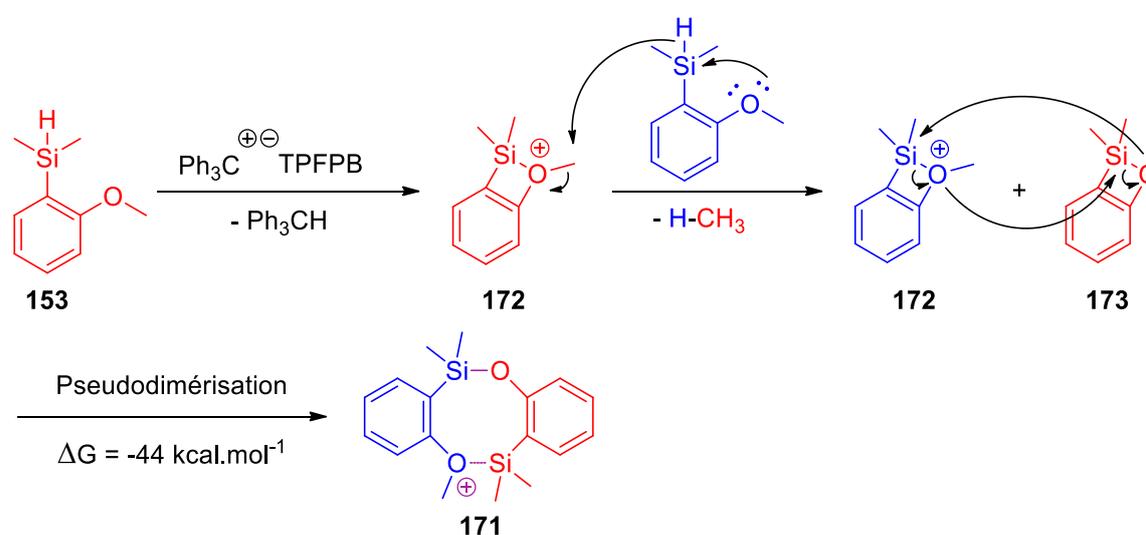
Au sein même du milieu réactionnel, ces quatre composés ont pu être quantifiés par RMN  $^1\text{H}$  en considérant comme étalons internes les composés **A**, **B** et **C**, ces deux derniers étant issus de **A** et sont donc porteurs de l'information de sa quantité initiale ( $\text{A} + \text{B} + \text{C} = 100\%$ ). Par cette méthode, un rendement RMN de 40 % pour **171** a été obtenu, traduisant donc la transformation de 80 % du silane de départ en ce pseudodimère.



**Schéma 91** : Formation du silyloxonium **171**

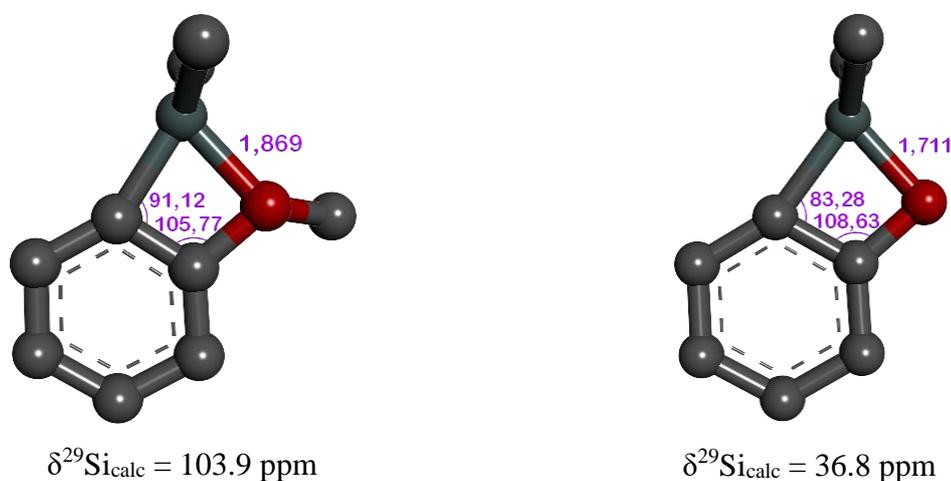
Une proposition mécanistique à la formation de ce pseudodimère **171** est illustrée ci-dessous (**Schéma 92**). Dans un premier temps, une abstraction d'hydrure du silicium pourrait conduire à la formation de triphénylméthane et du silyloxonium **172** stabilisé intramoléculairement *via* un

cycle à 4 chaînons d'une manière analogue aux silylpyridiniums du chapitre 2. Mais ce silyloxonium **172** ne semble pas être présent en solution car son déplacement RMN  $^{29}\text{Si}$  a été calculé à 103.9 ppm, très loin du déplacement à 61.2 ppm observé. Ce cation très réactif réagirait ensuite avec une molécule de silane, ce dernier attaquant le méthyle du silyloxonium, libérant du méthane et produisant un éther de silyle cyclique **173**. Un nouveau silyloxonium **172** stabilisé intramoléculairement serait alors généré via cette perte d'hydrure du silane. Ce processus de réduction d'un silyloxonium par son silane a déjà été rencontré dans la littérature.<sup>82</sup> Ces deux composés cycliques réagiraient ensuite ensemble afin de libérer leur contrainte de cycle tout en permettant une meilleure stabilisation du cation silyle. Les calculs DFT sur les espèces silylium **172** et éther de silyle **173** montrent bien que la pseudodimérisation serait très favorable puisqu'elle permettrait au système de gagner 44 kcal.mol<sup>-1</sup>.



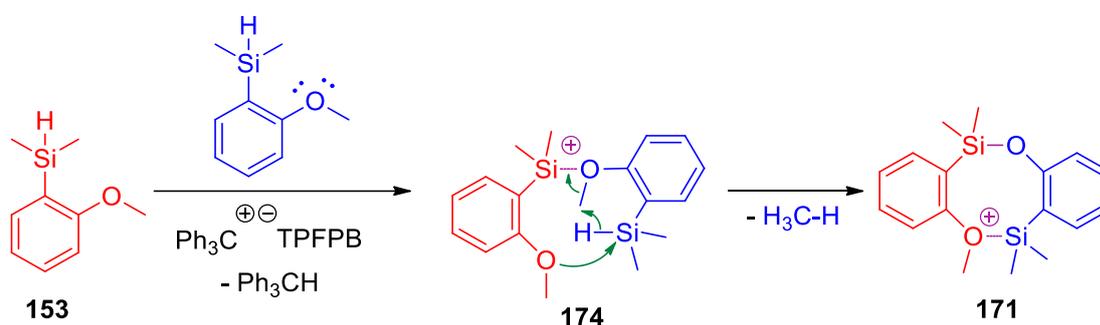
**Schéma 92** : Proposition mécanistique pour la formation du silyloxonium **171**

Néanmoins ces deux entités **172** et **173** semblent bien contraintes, en particulier l'éther de silyle qui aurait une liaison Si-C-C de 83.3° vraiment très éloignée des 120° attendus pour un carbone hybridé sp<sup>2</sup> (**Figure 49**).



**Figure 49** : Structures calculées du silylium **172** (gauche) et de l'éther de silyle **173** (droite)

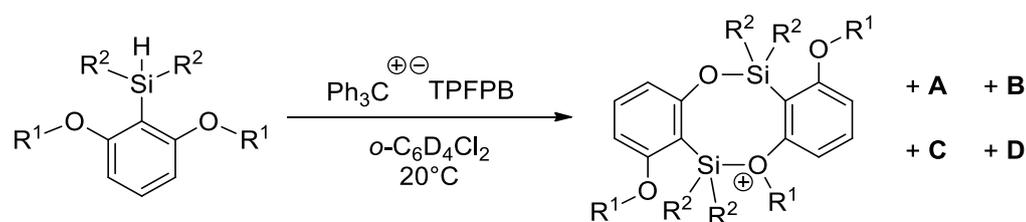
Un autre mécanisme pourrait alors être envisagé en invoquant la formation préalable d'un adduit dimérique **174**, puis la réduction intramoléculaire du méthyle du silyloxonium engendrant la formation de méthane (**Schéma 93**).



**Schéma 93** : Réduction intramoléculaire pour la formation du silyloxonium **171**

Les silyloxoniums issus des autres silanes ont par la suite été formés, et des observations tout à fait similaires ont été notées. En effet, les cations silyle issus des silanes **159**, **160**, **163** et **164** ont conduit aux silyloxoniums pseudodimériques **175**, **176**, **177** et **178** correspondants, en mélange avec les mêmes composés **A**, **B**, **C** ainsi qu'un nouveau sous-produit, nommé **D**. Les variations de déplacements chimiques en RMN  $^{29}\text{Si}$  sont dans la même gamme que ceux observés dans **171**, révélant que l'introduction d'une seconde base de Lewis en position ortho ne permet pas une meilleure stabilisation du silyloxonium formé. L'utilisation de groupements éthoxy (**Tableau 20**, entrée 2) a conduit à une variation de déplacement chimique du  $^{29}\text{Si}$  plus faible que pour des méthoxy (**Tableau 20**, entrée 1). Comme vu précédemment, ce comportement peut résulter d'une meilleure stabilisation du cation silyle par la présence d'interaction agostique avec les protons en position  $\beta$ . On peut aussi remarquer un effet notable des substituants dans le cas de groupements isopropyle (**Tableau 20**, entrée 3) avec leur effet inductif +I plus prononcé que pour des groupements éthyle et qui se conclue finalement avec une différence de près de 20 ppm par rapport à **175**. Une variation similaire mais plus faible est observée dans le cas de l'introduction d'un seul groupement *tert*-butyle (**Tableau 20**, entrée 4).<sup>172</sup>

<sup>172</sup> Effet des substituants sur les  $\Delta\delta^{29}\text{Si}$  : J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430-2443.

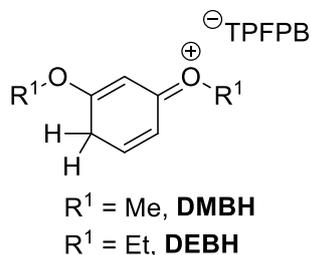


Entrée	Silane	Silyloxonium	$\Delta\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) <sup>[a]</sup>	Autres
1	<p><b>159</b> <math>\delta^{29}\text{Si} = -27.5</math> ppm</p>	<p><b>175</b>, 50 % <math>\delta^{29}\text{Si} = 53.7</math> &amp; <math>9.5</math> ppm</p>	81.2	<p><b>A</b> 47 % <b>B</b> 25 % <b>C</b> 26 % <b>D</b> 10 %</p>
2 <sup>[b]</sup>	<p><b>160</b> <math>\delta^{29}\text{Si} = -27.3</math> ppm</p>	<p><b>176</b>, 29 % <math>\delta^{29}\text{Si} = 51.2</math> &amp; <math>9.3</math> ppm</p>	78.5	<p><b>A</b> 19 % <b>B</b> 66 % <b>C</b> 15 % <b>D</b> 43 %</p>
3	<p><b>163</b> <math>\delta^{29}\text{Si} = -3.4</math> ppm</p>	<p><b>177</b>, 37 % <math>\delta^{29}\text{Si} = 59.2</math> &amp; <math>11.8</math> ppm</p>	62.6	<p><b>A</b> 37 % <b>B</b> 52 % <b>C</b> 12 % <b>D</b> 14 %</p>
4	<p><b>164</b> <math>\delta^{29}\text{Si} = -12.4</math> ppm</p>	<p><b>178</b>, 33 % <math>\delta^{29}\text{Si} = 62.1</math> &amp; <math>13.0</math> ppm</p>	74.5	<p><b>A</b> 33 % <b>B</b> 59 % <b>C</b> 8 % <b>D</b> 10 %</p>

[a]  $\Delta\delta^{29}\text{Si} = \delta^{29}\text{Si}(\text{Si}^+) - \delta^{29}\text{Si}(\text{Si-H})$  [b] Cation **176** produit dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  à  $-78^\circ\text{C}$

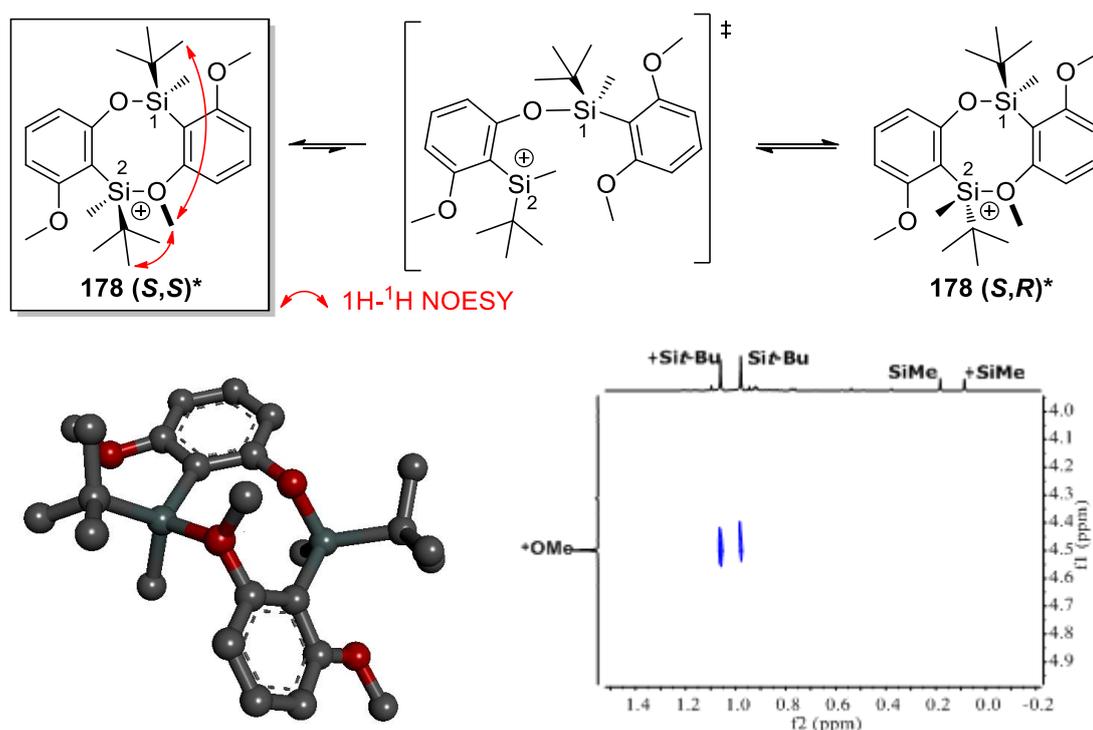
**Tableau 20 :** Formation des silyloxoniums pseudodimériques dans l' $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$  (anion TFPB omis pour plus de clarté)

Les données spectroscopiques ont permis d'établir la structure du composé **D**, caractérisé comme le diméthoxybenzénium (**DMBH**) et diéthoxybenzénium (**DEBH**) selon les substituants porté par les oxygènes. Ce dernier correspondrait à la forme protonée du produit de protodésilylation des silanes (**Figure 50**).



**Figure 50** : Structure du composé **D**

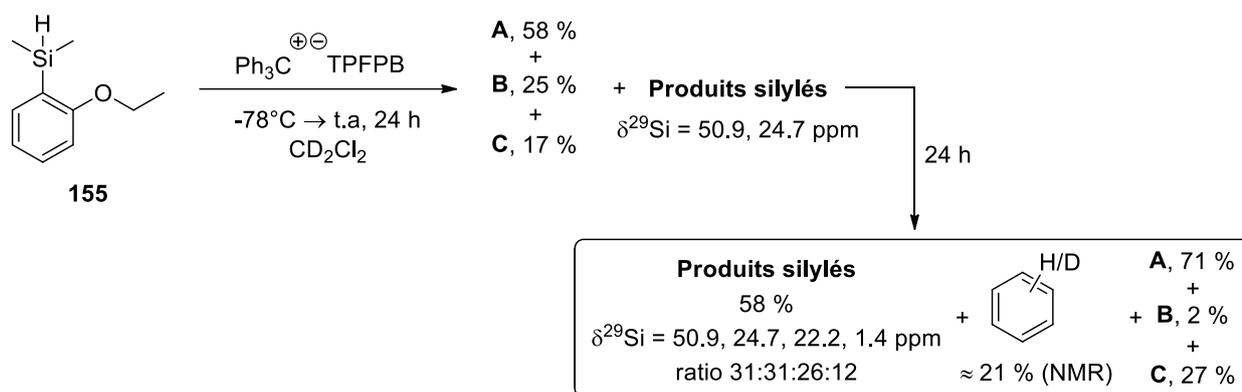
Il est aussi intéressant de noter que **178** n'est pas présent sous la forme de diastéréoisomères malgré la présence de centres silylés asymétriques. La chiralité portée par le silicium 1 de l'éther de silyle pourrait avoir été transférée au silicium 2 à travers la rupture de la liaison Si-O générant transitoirement l'accès à un silylium (**Figure 51**, haut). Une induction de chiralité similaire a déjà été observée par M. Oestreich chez un silylsulfonium.<sup>84</sup> En envisageant un tel processus, seul le couple d'énantiomères le plus stable serait formé, ce qui corroborerait avec nos observations d'un unique composé par RMN. De plus, une expérience NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  a révélé la présence de tâches de corrélations entre les protons du  $^+\text{OMe}$  et les  $^+\text{Si}t\text{-Bu}$  et  $\text{Si}t\text{-Bu}$ , sans aucune tâche avec les  $^+\text{SiMe}$  et  $\text{SiMe}$  (**Figure 51**, bas). Ceci décrit donc une structure du composé **178** où le méthoxonium est orienté sur la même face que les groupements *tert*-butyles, et nous permet de proposer l'obtention du stéréoisomère (*S,S*)\* en solution. Ce résultat contraste avec les observations précédentes réalisées sur les systèmes biphényles, où le groupement méthyle de l'oxygène était à proximité du groupement méthyle du silicium, repoussé par la gêne stérique générée par le groupement *tert*-butyle. On peut supposer qu'ici une contrainte plus importante est apportée par la présence du cycle à huit chaînons, imposant aux substituants *tert*-butyles de se positionner en position équatoriale, pour conduire au conformère le plus stable.



**Figure 51** : Proposition du mode d'épimérisation (haut) et carte NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (bas) du silyloxonium **178**

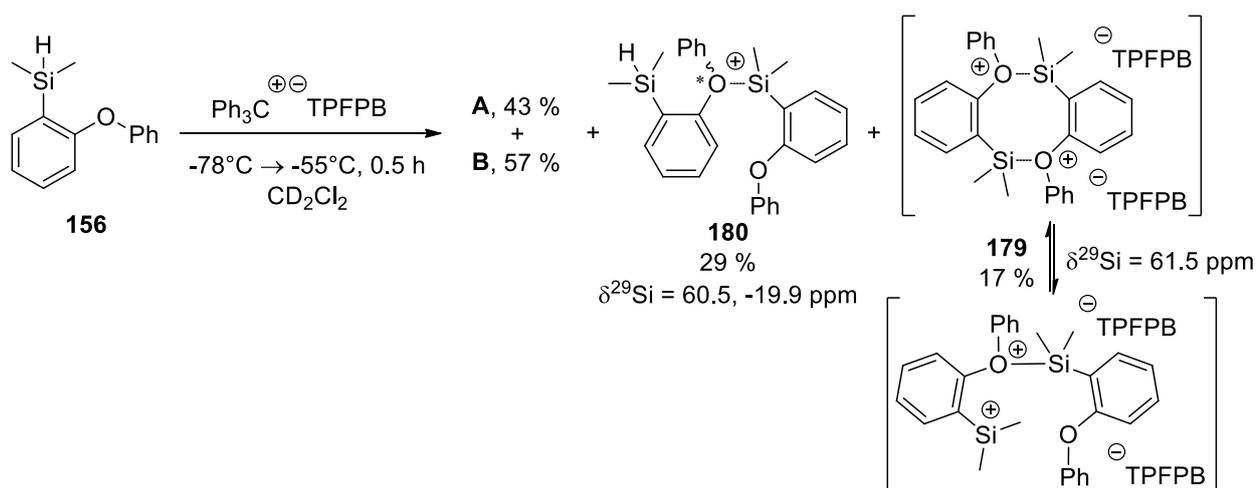
Un cas de figure différent a été observé pour les silyliums avec un oxygène porteur de substituants éthyle et phényle (**155** et **156**). Pour une raison encore inconnue, les silyloxoniums produits à température ambiante à partir des silanes **155** et **156** ont conduit à un mélange complexe. Puis, lorsque la réaction avec le silane **155** est conduite à basse température, un mélange de **A**, **B**, **C** et de deux produits silylés non identifiés est observé (**Schéma 94**). Le fait de laisser la première réaction évoluer 24 h à température ambiante a conduit à un spectre RMN plus propre, révélant au passage la disparition du signal du groupement éthyle et la présence de **A**, de **B**, de **C**, de benzène, ainsi que de quatre produits silylés non identifiés. L'apparition de benzène est inattendue, mais ce dernier a été parfaitement caractérisé par son signal en RMN  $^1\text{H}$  (singulet,  $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 7.36$  ppm) et son unique signal en RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 128.7$  ppm).<sup>173</sup> Par RMN  $^{19}\text{F}$  il a aussi été possible d'observer la dégradation lente de l'anion TPFPB, illustrant ainsi une décomposition assez globale du milieu réactionnel.

<sup>173</sup> G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.



**Schéma 94** : Réactions produisant du benzène et un mélange de produits silylés

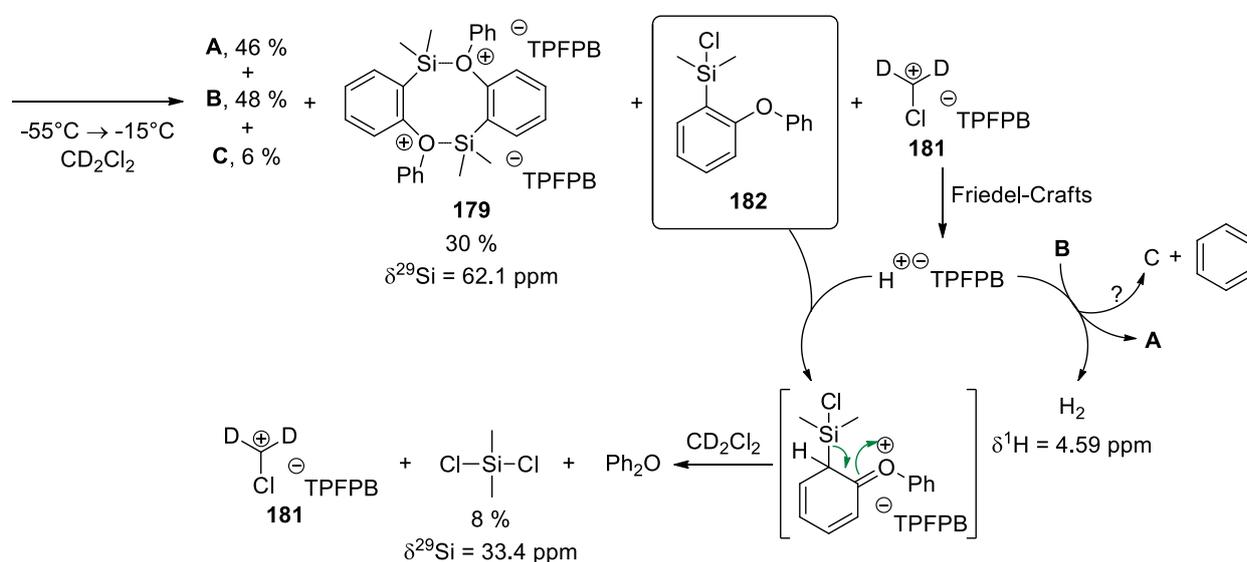
Un comportement assez similaire a été observé en utilisant le silane **156**, nous avons alors tenté de mieux comprendre ce phénomène de dégradation en effectuant un suivi de la réaction à basse température (**Schéma 95**). Après 30 minutes à  $-55^\circ\text{C}$ , la réaction n'est pas complète et est constituée d'un mélange de **A** et **B** ainsi que trois produits silylés majoritaires  $\delta^{29}\text{Si} = 60.5 \text{ ppm}$  (29 %),  $\delta^{29}\text{Si} = 61.5 \text{ ppm}$  (17 %) et  $\delta^{29}\text{Si} = -19.9 \text{ ppm}$  (29 %), ce dernier signal correspondant au silane de départ **156**. Les deux premières espèces silylés possédant des signaux déblindés en RMN  $^{29}\text{Si}$  ; elles pourraient tout à fait correspondre à des silyloxoniums. Le signal minoritaire à 61.5 ppm exhibe des méthyles équivalents pour le  $\text{SiMe}_2$  et pourrait correspondre au silyloxonium dimérique **179**. L'observation d'un unique signal méthyle pour les  $\text{SiMe}_2$  serait due à la présence d'un équilibre rapide à l'échelle de temps de la RMN avec sa forme ouverte. L'observation de signaux méthyles différents pour le  $\text{SiMe}_2$  du silane **156** laisse penser à la formation d'un adduit silyloxonium-silane **180** dans un rapport 1:1 où la chiralité présente sur l'oxygène rendrait alors les méthyles diastéréoisotopes.



**Schéma 95** : Proposition de formation des silyloxoniums **179** et **180** à basse températures

Réchauffer progressivement le milieu réactionnel à  $-15^\circ\text{C}$  conduit à une conversion complète du silane et à un mélange de **A**, **B** et **C**, accompagné de deux composés silylés et d'autres produits minoritaires (**Schéma 96**). Le composé majoritaire correspondrait au silyloxonium dimérique **179** dont la faible variation du déplacement chimique ( $\Delta = 0.6 \text{ ppm}$ ) serait due à la différence de

température. Le composé minoritaire (33.4 ppm) semble correspondre au diméthylchlorosilane en accord avec les données spectroscopiques  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$  rapportées dans la littérature.<sup>174,175</sup> Ce dernier serait issu de la réaction d'abstraction d'ion chlorure des silyloxoniums avec le dichlorométhane-d<sub>2</sub>. Le carbocation **181** généré réagit ultérieurement (via une réaction de Friedel-Crafts) en libérant un proton. Ce dernier conduit à une protodésilylation de l'arylsilyloxonium intermédiaire **182**, produisant du diphenyléther et un nouveau silylium, lequel va à son tour abstraire un chlorure du solvant et conduire à la formation du diméthylchlorosilane. L'apparition d'un signal à 4.59 ppm en RMN  $^1\text{H}$  caractéristique de la formation de dihydrogène est également observé, indiquant que le proton pourrait aussi réagir avec un hydruure (**B** par exemple) pour former un carbocation plus stable (**A**). La consommation de **B** et la production de **A** au cours du réchauffement de la solution corrobore cette suggestion. Le produit **C** observé à ce moment de la réaction pourrait être issu d'une réaction secondaire de **B** avec le proton, engendrant la formation de benzène.



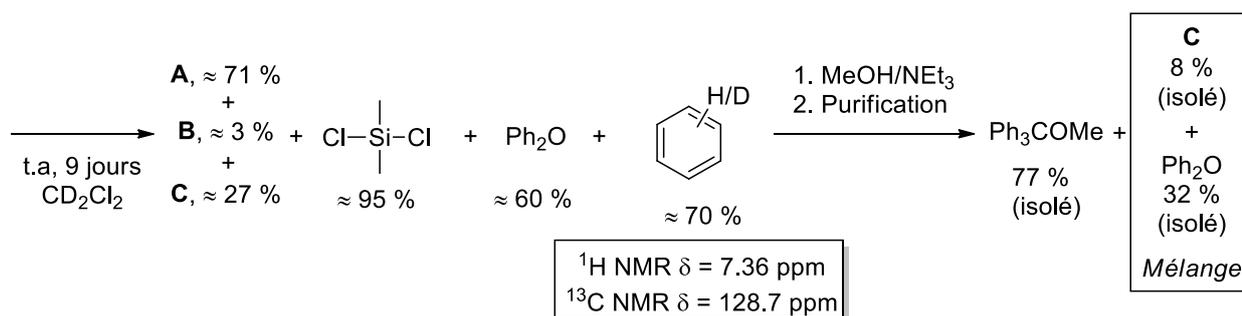
**Schéma 96** : Evolution de la réaction à -15°C

En remontant progressivement à température ambiante, le silyloxonium dimérique **179** réagit lentement avec le solvant pour former le diméthylchlorosilane (**Schéma 97**). En laissant la réaction évoluer 9 jours à température ambiante, bien que la dégradation observée et rende les intégrations en RMN  $^1\text{H}$  moins précises, **179** est totalement consommé au profit de la formation du diméthylchlorosilane, le spectre indiquant une quasi-disparition des signaux de **B**, alors qu'une plus grande quantité de **A** et **C** est présente. La région des aromatiques en RMN  $^1\text{H}$  désormais dégagée permet d'observer le diphenyléther et le benzène, dont les présences ont aussi été confirmées par RMN  $^{13}\text{C}$ . Après traitement de cette solution par un mélange méthanol/triéthylamine puis purification, le (triphénylméthyl)méthyléther résultant du piégeage de

<sup>174</sup> T. A. Blinka, B. J. Helmer, R. West, in *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 23 (Eds.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, 1984, pp. 193-218.

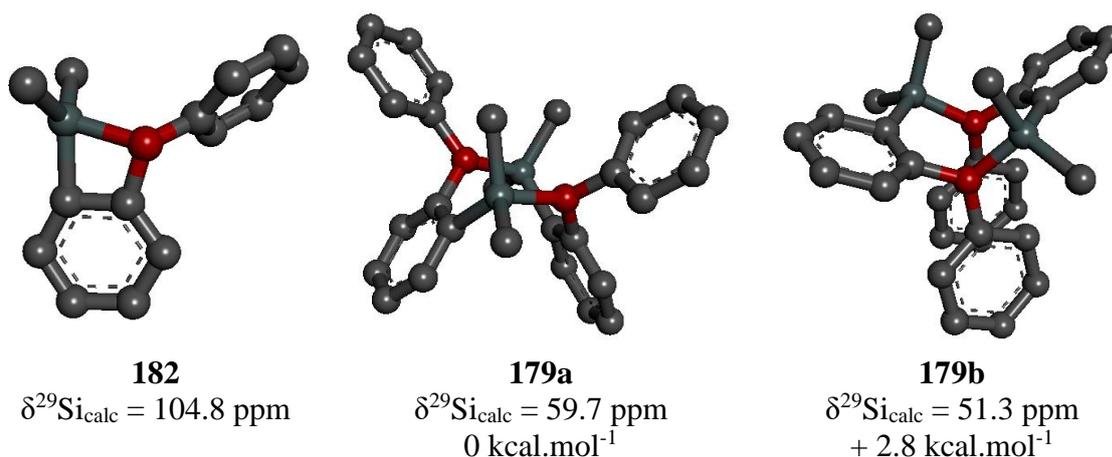
<sup>175</sup> Sigma-Aldrich®, Merck : CAS Number 75-78-5

**A** est obtenu avec 77 % de rendement, et le diphenyléther isolé en mélange avec du diphenylméthane. Aucun sous-produit silylé n'a cependant pu être isolé.



**Schéma 97** : Evolution de la réaction après 9 jours à 25°C

D'un point de vue théorique, la formation du dimère **179** paraît raisonnable puisque le déplacement RMN  $^{29}\text{Si}$  du complexe dimérique de plus basse énergie (**179a**) possède un  $\delta^{29}\text{Si}_{\text{calc}}$  de 60 ppm environ, proche de la valeur observée en solution (61.5 ppm) (**Figure 52**). Comme précédemment, le silyloxonium **182** stabilisé intramoléculairement via la formation d'un cycle à 4 chaînons n'est pas observé en solution, son déplacement chimique en RMN  $^{29}\text{Si}$  ayant été calculé à plus de 100 ppm.



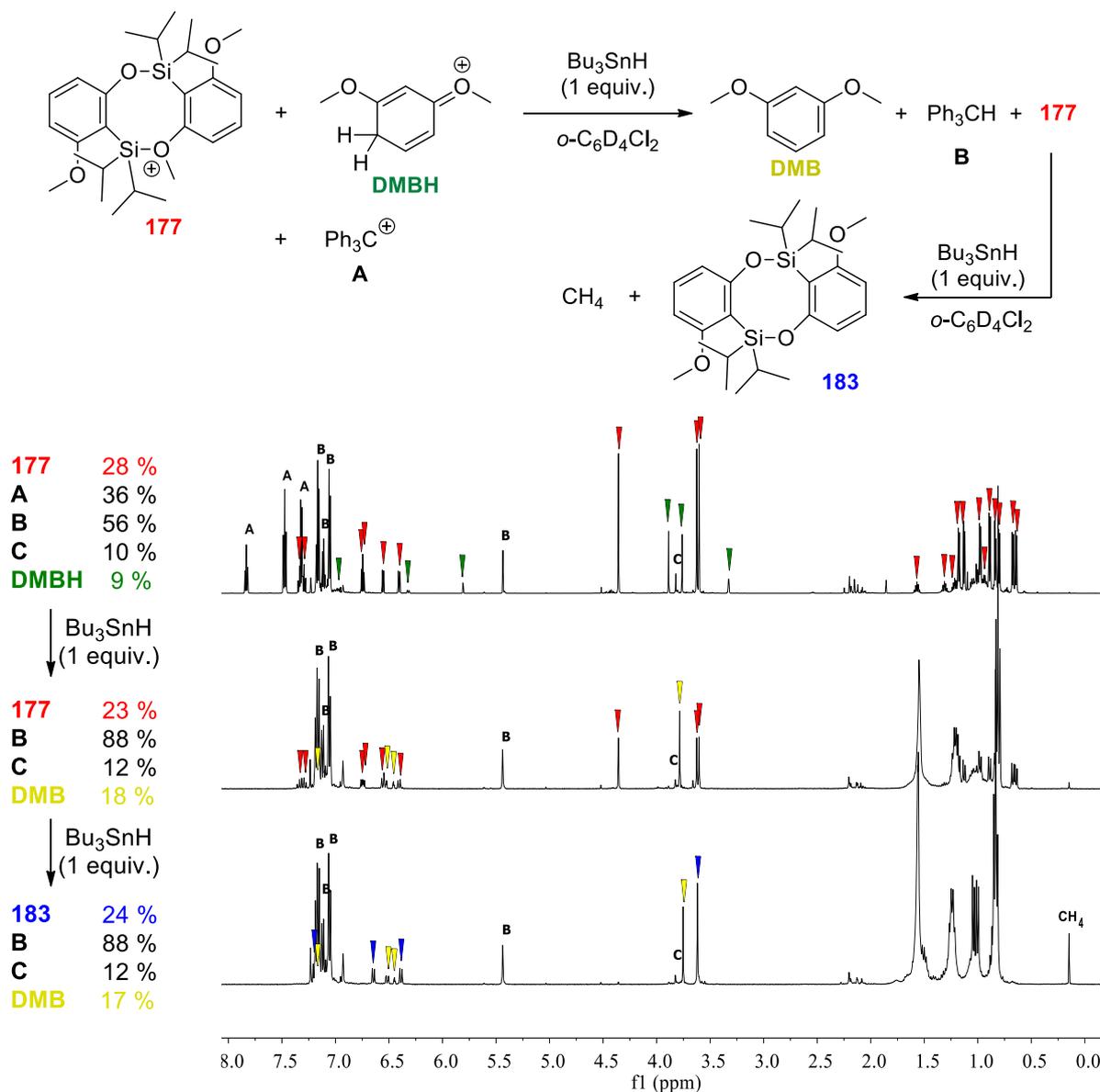
**Figure 52** : Déplacements chimiques calculés du silyloxonium monomérique **182** et dimérique **179**

Finalement ces observations ne nous permettent pas de comprendre l'origine de l'instabilité de ces silyloxoniums par rapport aux précédents. Cependant l'origine du diphenylméthane et du benzène observé en cours de réaction a été en partie éclaircie. Ces derniers semblent être issus de la décomposition du triphénylméthane par les protons générés *in situ* lors de la dégradation des silyliums (Sila-Friedel-Crafts) ou carbocations (Friedel-Crafts). Ces propositions mécanistiques sont appuyées par les résultats obtenus par T. Ohta, qui a montré qu'en présence d'acide triflique, le tétraphénylméthane pouvait se décomposer en benzène et cation trityle.<sup>176</sup> On pourrait donc envisager qu'un comportement similaire se produise sur le triphénylméthane en présence de

<sup>176</sup> T. Ohta, K. Shudo, T. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 71-74.

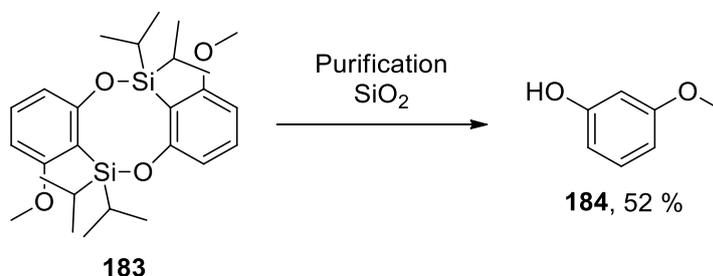
l'acide fort HTPFPB, avec formation de benzène et de diphenylméthylum, lequel serait finalement converti en diphenylméthane dans notre réaction via un processus encore indéterminé.

Comme nous l'avons observé précédemment et comme décrit dans la littérature,<sup>82</sup> les silylméthoxoniums sont très sensibles à la réduction et conduisent aisément au silyléther correspondant. Aussi, nous avons décidé d'exploiter davantage cette réactivité avec le silyloxonium **177** (**Figure 53**). Lorsque le milieu réactionnel du silyloxonium **177** est traité avec 1 équivalent d'hydrure de tributylétain, seules les réductions du cation trityle (**A**) et du **DMBH** en triphénylméthane (**B**) et diméthoxybenzène (**DMB**) sont observées. Néanmoins l'ajout d'un second équivalent d'hydrure de tributylétain conduit à la disparition du signal méthyle de l'oxonium, jusque-là observé à  $\delta = 4.36$  ppm ainsi que des signaux aromatiques de **177**, accompagnée par la formation de méthane et l'apparition des signaux du bis-silyléther **183**, composé désormais symétrique. Un déplacement chimique en RMN <sup>29</sup>Si pour **183** relevé à  $\delta^{29}\text{Si} = 11.2$  ppm corrobore aussi la formation de ce dernier.



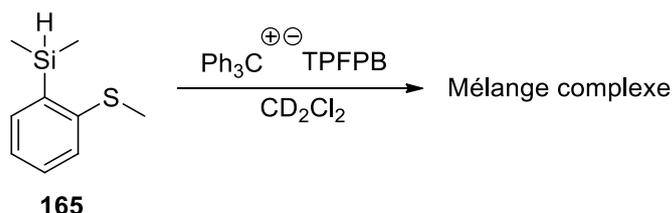
**Figure 53** : Réduction du silyloxonium **177** par l'hydrure de tributylétain. (**A** =  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{TPFPB}$ , **B** =  $\text{Ph}_3\text{CH}$ , **C** =  $\text{Ph}_2\text{CH}_2$ ,  $\blacktriangledown$  = **177**,  $\blacktriangledown$  = **DMBH**,  $\blacktriangledown$  = **DMB**,  $\blacktriangledown$  = **183**)

Après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice désactivée ( $\text{NEt}_3$ ), le bis-silyléther **183** observé en solution n'est pas obtenu, mais du 3-méthoxyphenol **184** a pu être isolé (**Schéma 98**). Ce dernier provient probablement de la dégradation du silyléther sur la silice en raison de la tendance qu'ont les dérivés 2,6-diméthoxyphénylsilyles à la protodésilylation.<sup>177,178</sup> De plus, ce composé est obtenu avec un rendement de 52 %, semblable aux  $24 \times 2 = 48$  % mesurés par RMN.



**Schéma 98** : Tentative d'isolation du bis-silyléther **183**

Nous avons ensuite continué l'étude avec les dérivés soufrés. L'abstraction d'hydrure du silane **165** a conduit à un mélange complexe (**Schéma 99**).



**Schéma 99** : Tentative d'abstraction d'hydrure du silane **165**

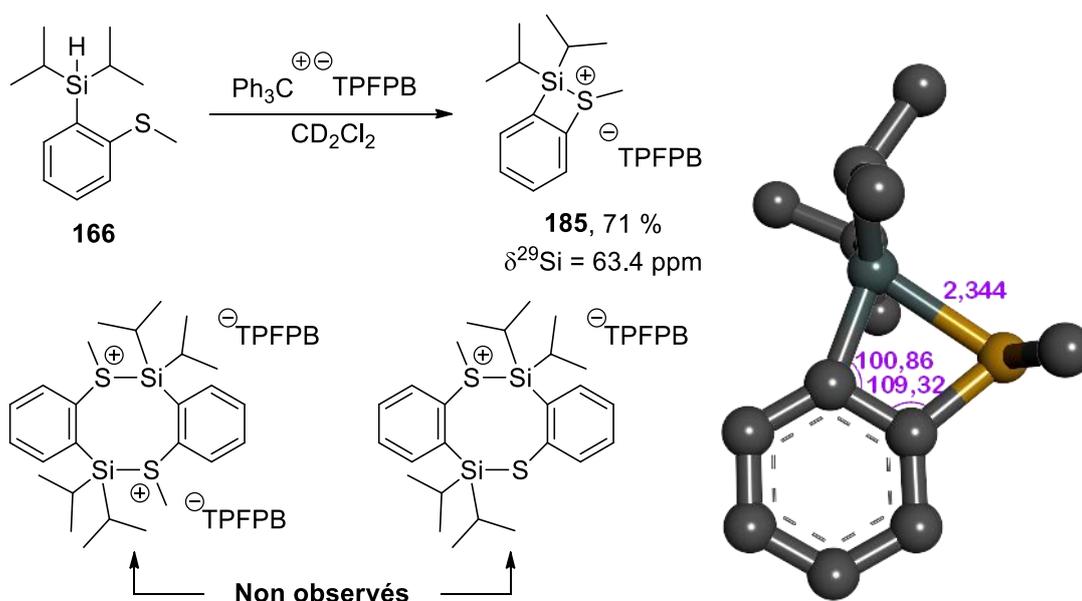
En revanche, le traitement du silane **166** par une quantité équimolaire de trityl borate dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  à température ambiante a permis l'observation du silylsulfonium **185** possédant un  $\delta^{29}\text{Si} = 63.4$  ppm (**Schéma 100**). Sa structure ne correspond cependant pas à celle d'un dimère du silylium ni à un pseudodimère déméthylé comme observé pour les dérivés silyloxoniums. Le silylsulfonium **185** formé correspond ici à une forme monomérique, issue de la formation d'une liaison Si-S intramoléculaire stabilisant le cation silyle, et d'un cycle tendu à quatre chaînons. Le déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si}$  assez élevé corrobore cette proposition. En effet, des exemples de déplacements chimiques  $\delta^{29}\text{Si}$  inférieurs à 40 ppm sont donnés pour des silylsulfoniums cycliques à six chaînons (**57**) possédant donc des contraintes de cycle faibles.<sup>86</sup> Ceci permet donc d'écartier la possibilité d'une dimérisation du silylsulfonium qui aurait dû conduire à la formation d'un cycle à huit chaînons et possédant donc un  $\delta^{29}\text{Si}$  proche de ceux décrit dans la littérature.

Le déplacement  $\delta^{29}\text{Si}$  calculé en DFT de 68.2 ppm est relativement proche, quoique légèrement moins précis que pour les dérivés oxygénés en raison de la présence de l'atome de soufre qui engendre une dérive des calculs (comme lorsque les molécules contiennent du brome et à une

<sup>177</sup> C. S. Q. Lew, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11516-11520.

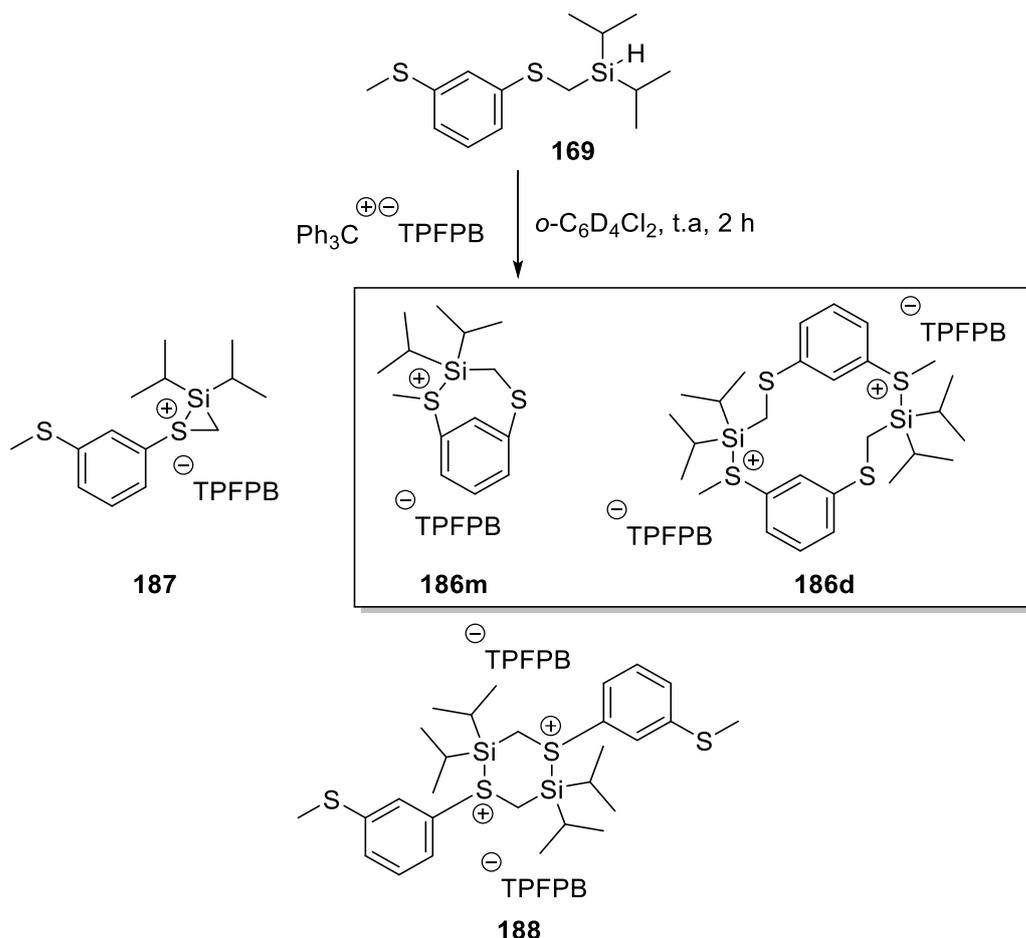
<sup>178</sup> S. Werle, F. Robert, H. Bouas-Laurent, Y. Landais, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8909-8913.

moindre mesure du chlore). Les angles de liaison (**Schéma 100**), bien que très éloignés des  $120^\circ$  attendus pour un carbone  $sp^2$ , sont supérieurs à ceux calculés précédemment pour le silyloxonium **172** (**Figure 49**, gauche). Cette diminution de la contrainte angulaire cyclique provient de la présence d'une liaison  $d_{\text{Si-S}} = 2.344 \text{ \AA}$  considérablement plus longue que la liaison  $d_{\text{Si-O}} = 1.869 \text{ \AA}$ . Considérant une longueur de liaison de référence  $d_{\text{ref,Si-S}} = 2.145 \text{ \AA}$ ,<sup>11</sup> l'ordre de liaison calculé est  $n = 0.47$  pour **185** (contre  $n = 0.40$  pour **172**), reflétant effectivement une meilleure stabilisation du silylium dans le cas du soufre.



**Schéma 100** : Formation du silylsulfonium **185** et géométrie DFT

Bien qu'hors contexte car sa structure est assez éloignée de celle des autres composés de cette étude, le silane **169** est intéressant puisque le cation silyle produit par la réaction de BSC peut être stabilisé de multiple façon. En effet, deux bases de Lewis non-équivalentes sont présentes dans cet exemple, et la stabilisation pourrait s'effectuer via la formation d'un cycle à 3 ou 7 chaînons pour une forme monomérique, et 6 ou 14 chaînons pour une forme dimérique. La réaction entre ce silane et le trityl borate dans l' $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$  à température ambiante a conduit à la formation d'un produit unique (**Schéma 101**). Le silylsulfonium formé exhibe un déplacement chimique en RMN  $^{29}\text{Si}$  bien plus bas que celui obtenu précédemment pour **185** avec  $\delta^{29}\text{Si} = 46.5 \text{ ppm}$ . Cette valeur très similaire à celles décrites dans la littérature laisse penser que la liaison Si-S formée est ici très forte, peu en accord avec une stabilisation par un cycle tendu. De plus, une analyse RMN  $^1\text{H}\text{-}^{29}\text{Si}$  HMBC a permis d'observer une tâche de corrélation entre le silicium et les protons  $\text{-SCH}_3$ , indiquant que cette base de Lewis intervient dans la stabilisation du cation silyle. Ces observations écartent les structures possibles **187** et **188**, mais ne permet pas de différencier les forme monomérique **186m** ou dimérique **186d** du silylsulfonium.



**Schéma 101** : Proposition de structure pour le silylsulfonium **186**

Finalement, une technique simple permet de distinguer **186m** de **186d** : l'expérience de DOSY  $^1\text{H}$ . L'utilisation de cette technique doit permettre aussi de confirmer les structures pseudodimériques pour les silyloxoniums ainsi que la structure monomérique proposée pour le silylsulfonium **185**. Cette technique nous permis auparavant d'écarter la possibilité d'une structure dimérique dans les silylpyridiniums.

### 5.3. Expérience DOSY $^1\text{H}$ , confirmation de structure

Cette expérience DOSY  $^1\text{H}$  a ainsi été effectuée sur plusieurs cations silyles, et afin de s'affranchir de la calibration de l'échelle de diffusion, une étude relative a été réalisée en comparant les valeurs de  $D$  pour les différents composés par rapport à celle du trityl borate ou du triphénylméthane *in situ*. Des valeurs  $\Delta D = D_{\text{produit}} - D_{\text{référence}}$  ont ainsi été obtenus. Le coefficient de Diffusion  $D$  étant inversement proportionnel au poids moléculaire de la molécule observée,<sup>179</sup> la représentation de la différence de coefficient de diffusion d'un composé en fonction de la différence de poids moléculaire, soit la fonction  $\Delta D = f(\Delta M)$ , décrit une droite décroissante. La droite d'étalonnage a

<sup>179</sup> D. P. Valencia, F. J. González, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 129-132.

été construite en utilisant les composés de structures et de masses moléculaires connues :  $\text{Ph}_3\text{CH}$ ,  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  et **103** (Figure 54).

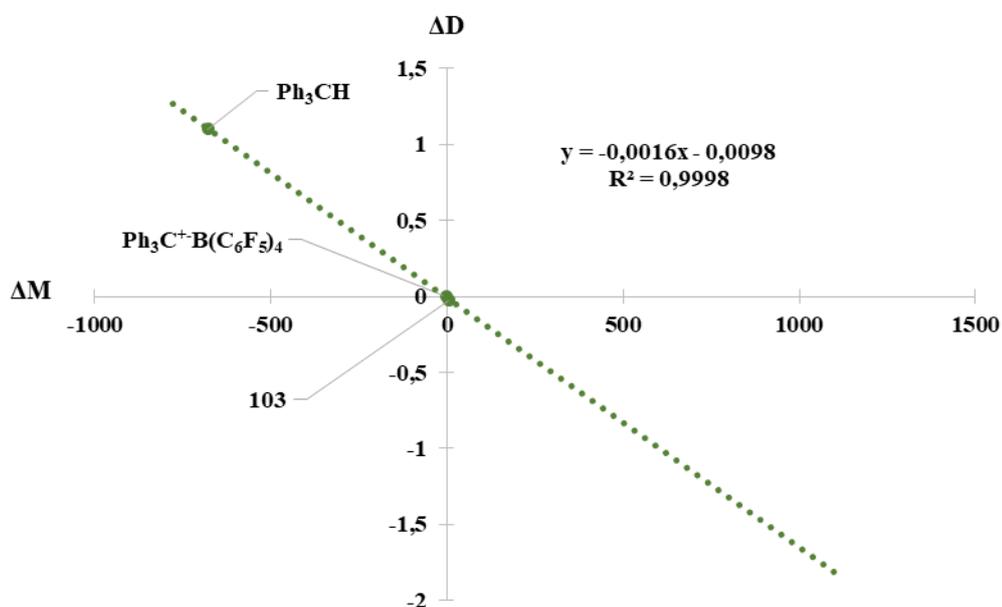


Figure 54 : Construction de la droite d'étalonnage

En plaçant les composés dont la structure est à déterminer, on constate ainsi que pour l'ensemble des autres composés analysés, les structures proposées précédemment dans ce manuscrit forment des points proches de cette droite (Figure 55, points verts). La forme dimérique du silylsulfonium **186d** est par conséquent établie par la présence d'un point proche de cette droite. Les structures des pseudodimères de silyloxonium sont aussi confirmées par la présence de points proches de la droite. La considération de structures erronées avec par exemple la formation d'un dimère pour le silylsulfonium **185** conduit dans ce cas à un point **185d** extrêmement éloigné de cette droite.

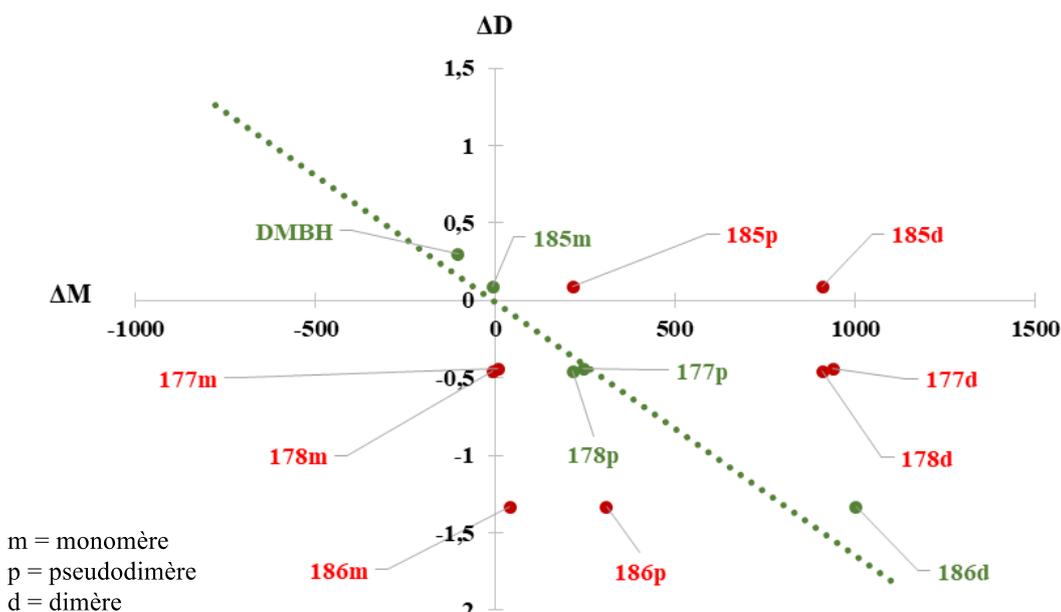


Figure 55 : Graphique de retraitement DOSY  $^1\text{H}$ ,  $\Delta D = f(\Delta M)$ . (Tableau de valeurs disponible en annexe)

## 6. Conclusion

Au cours de cette étude, nous nous sommes dans un premier temps intéressés à la pyramidalisation de l'atome d'oxygène dans les silyloxoniums. Alors que des données expérimentales dans la littérature (DRX) montrent un atome d'oxygène de géométrie plane trigonale au sein de divers silyloxoniums, des travaux récents au sein de notre groupe présentaient des silyloxoniums (basés sur un squelette binaphtyle et un groupement silylé asymétrique) où l'oxygène adoptait une géométrie pyramidalisée (NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , DFT). Nous avons poursuivi cette étude avec des systèmes biphényles et l'introduction de groupements silylés symétriques ou asymétriques, et avons mis en évidence le rôle des substituants présent sur le silicium. La présence de substituants différents sur le silicium a engendré dans les silyloxoniums **141** et **142** une pyramidalisation de l'atome d'oxygène observable par RMN, induite par une réorganisation spatiale des substituants plaçant les plus volumineux en trans par rapport à la liaison Si-O, conséquence d'une répulsion stérique forte entre ces deux substituants. Dans les silyliums **146-148**, la présence de substituants identiques sur le silicium n'a pas permis l'observation par RMN de la pyramidalisation de l'atome d'oxygène, bien que celle-ci soit obtenue par les calculs DFT. L'étude a ensuite été étendue à des dérivés plus simples porteurs d'un squelette phényle, mais les silyloxoniums de cette famille ont révélé une réactivité particulière avec la formation de pseudodimères. Leurs analogues soufrés, les silylsulfoniums, ont également pu être générés, ces derniers étant observés sous leur forme monomérique (**185**, formation d'un cycle tendu à quatre chaînons), ou sous leur forme dimérique (**186**, cycle à quatorze chaînons). La technique RMN DOSY  $^1\text{H}$  utilisée dans cette étude a largement contribué à confirmer la structure des différents cations silyles.

## **CHAPITRE 4**

### **Vers la synthèse de silyliums chiraux**



## Chapitre 4. Vers la synthèse de silyliums chiraux

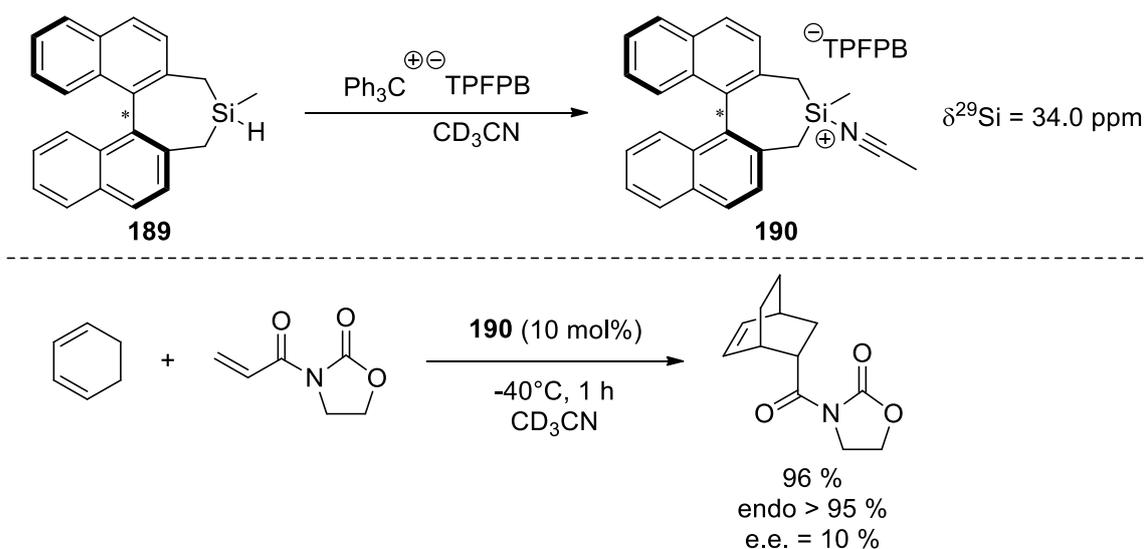
### 1. Etat de l'art

#### 1.1. Chiralité portée par le cation

Au sein de la famille des cations silylés chiraux, il est possible de distinguer trois sous-familles. La première sous-famille à avoir été développée possède une chiralité portée par le squelette carboné du cation silylé. La seconde comporte une chiralité centrée sur l'atome de silicium uniquement, et se limite donc à la présence de substituants non-équivalents sur ce dernier. A notre connaissance, cette famille n'a pas d'antécédent dans la littérature et constitue l'objet de la présente étude. Enfin, la dernière sous-famille peut être surnommée de chiralité mixte, avec une chiralité portée à la fois par le squelette de la molécule (C-centrée généralement) et Si-centrée.

##### 1.1.1. Chiralité portée par le squelette

Le premier silylium porteur d'un squelette chiral a été décrit en 1998 par K. A. Jørgensen et G. Helmchen (**Schéma 102**).<sup>180</sup> Ces auteurs ont développé un silylium autour d'un système binaphthyle à chiralité axiale. La faible protection stérique autour de ce cation formé dans l'acétonitrile à partir du silane **189** le fait apparaître plus justement sous forme de silylnitrilium **190**.<sup>181</sup> Une très bonne activité catalytique a été observée vis-à-vis de la réaction de Diels-Alder entre le 1,3-cyclohexadiène et l'acryloyloxazolidinone, malgré un faible excès énantiomérique du produit final.

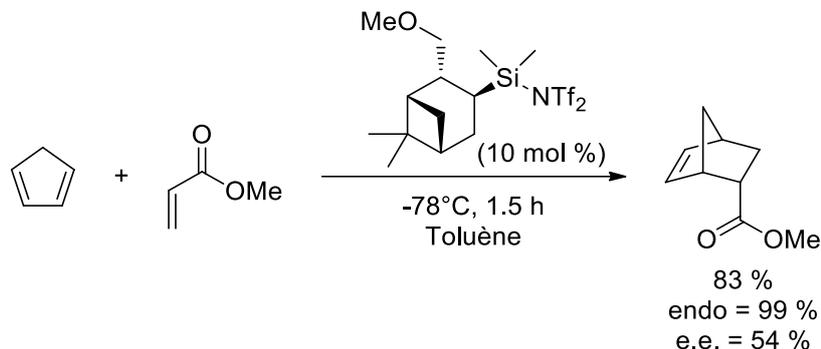


**Schéma 102 :** *Activité catalytique du silylnitrilium de Jørgensen et Helmchen*

<sup>180</sup> M. Johannsen, K. A. Jørgensen, G. Helmchen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7637-7638.

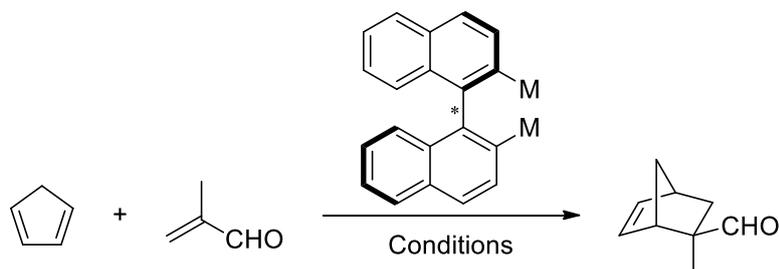
<sup>181</sup> G. A. Olah, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9615-9617.

Par la suite, L. Ghosez a développé un silyltriflimide basé sur le squelette chiral dérivé du produit naturel (-)-myrtenal (**Schéma 103**).<sup>182</sup> Cet organosilane chiral s'est révélé très actif dans les réactions de Diels-Alder et permet d'atteindre des excès énantiomériques de l'ordre de 50%.



**Schéma 103** : *Activité catalytique du silyltriflimide de Ghosez*

T. Hoshi et H. Hagiwara ont aussi développé la synthèse d'acides de Lewis chiraux, basés sur un squelette binaphtyle bisstannylé et bissilylé (**Tableau 21**).<sup>183</sup> Les très faibles, voire l'absence totale d'excès énantiomérique, illustrent une fois de plus le défi du transfert de chiralité à partir de l'étain ou du silicium en raison de la longueur des liaisons avec ces atomes et l'éloignement qui en résulte entre le centre stéréogène et le centre prochiral.



M	Charge cat.	Solvant	Température, Temps	Rdt	e.e.
SnMe <sub>2</sub> OTf	10 mol%	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CN 3 :1	-78°C, 16 h	54 % <sup>[a]</sup>	2 %
SiMe <sub>2</sub> I	5 mol%	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-90°C, 8 h	61 % <sup>[b]</sup>	0 %

[a] exo = 90 %. [b] exo = 92 %.

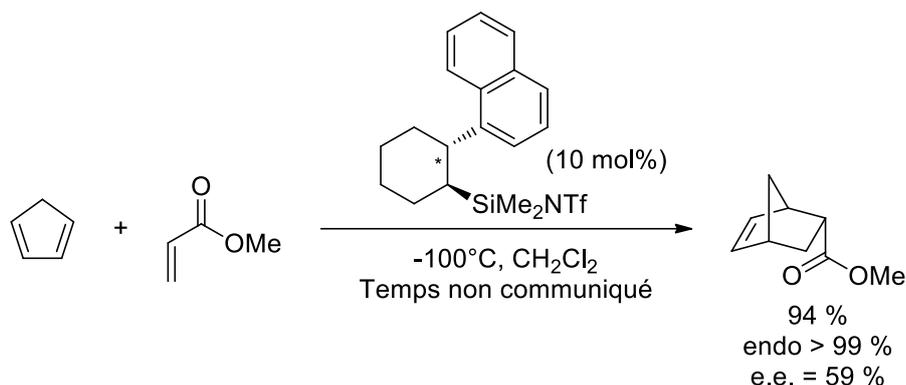
**Tableau 21** : *Activité catalytique des binaphtyles bisstannylés et bissilylés*

Finalement en 2007, L. Ghosez introduit la synthèse de nouveaux silyltriflimides chiraux basés sur un squelette trans-1,2-cyclohexanes disubstitués (**Schéma 104**).<sup>184</sup> L'introduction d'un substituant naphthyle en position 2 conduit au meilleur résultat avec 59 % d'excès énantiomérique retrouvé dans l'unique produit endo formé au cours de cette réaction de Diels-Alder.

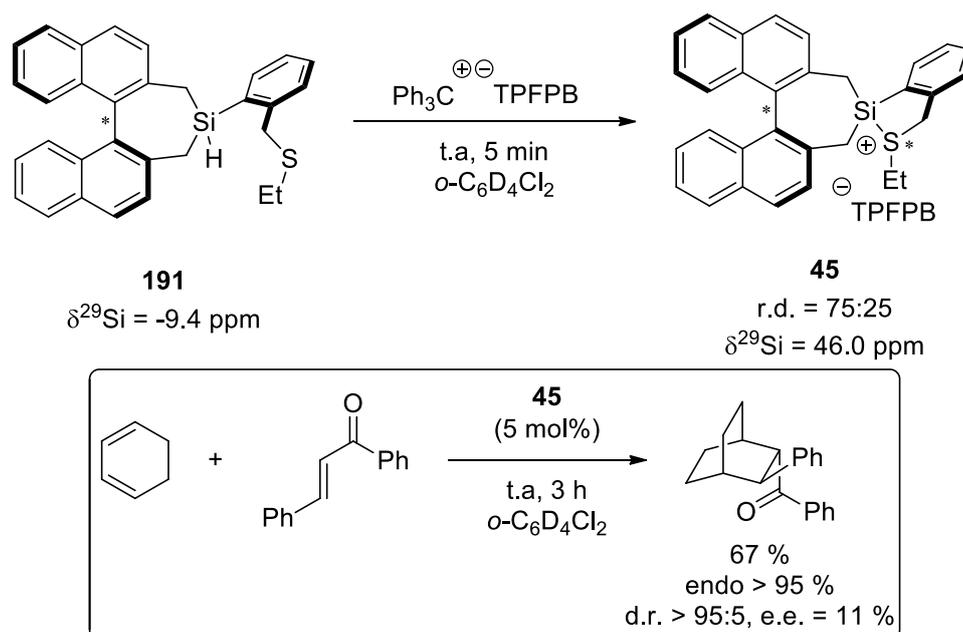
<sup>182</sup> B. Mathieu, L. de Fays, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9561-9564.

<sup>183</sup> T. Hoshi, H. Shionoiri, M. Katano, T. Suzuki, H. Hagiwara, *Tetrahedron : Asymm.* **2002**, *13*, 2167-2175.

<sup>184</sup> Z. Tang, B. Mathieu, B. Tinant, G. Dive, L. Ghosez, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8449-8462.

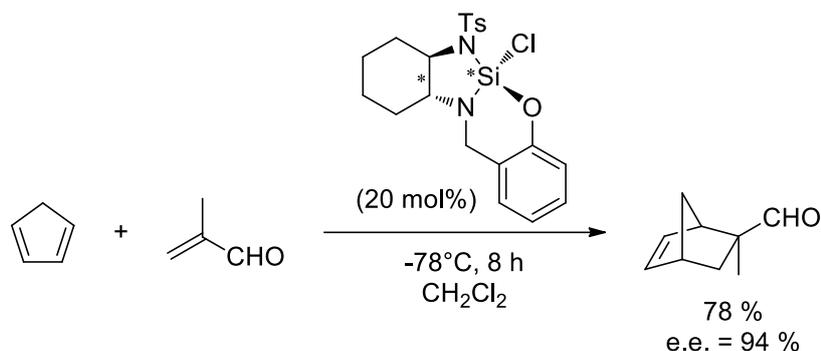

**Schéma 104** : Activité catalytique du silyltriflimide de Ghosez

Depuis les travaux de K. A. Jørgensen de 1998 jusqu'à 2007, plusieurs groupes ont ainsi développé des acides de Lewis silylés chiraux, via l'introduction d'un groupement binaphtyles à chiralité axiale, d'un squelette chiral dérivé de produits naturels, ou encore par l'utilisation de composés de type 1,2-cyclohexane disubstitués à chiralité axiale. Il apparaît dans ces travaux qu'il est nécessaire d'amener la chiralité au plus près de l'atome de silicium qui est le centre actif de ces acides de Lewis, afin d'augmenter les énantioselectivités. Cette transition a donné lieu à l'émergence de nombreux travaux de 2006 à aujourd'hui sur la synthèse d'acides de Lewis silylés à chiralité mixte. Des travaux intermédiaires publiés en 2015 par M. Oestreich, décrivent la synthèse de silylsulfoniums porteurs d'un squelette binaphtyle à chiralité axiale et stabilisés par un thioéther.<sup>85</sup> Dans le silylsulfonium **45**, l'atome de soufre devient un centre asymétrique et une paire de diastéréoisomères est observée (**Schéma 105**). L'utilisation de cet acide de Lewis dans la réaction de Diels-Alder entre le cyclohexadiène et la chalcone conduit à la formation du produit attendu avec un rendement satisfaisant, et un excès énantiomérique de 11 %, indiquant un transfert de chiralité partiel.


**Schéma 105** : Synthèse et activité catalytique du silylsulfonium **45** d'Oestreich

## 1.1.2. Chiralité mixte

Dans le but d'amener l'information chirale au plus près du centre actif, J. L. Leighton a décrit en 2006 la synthèse d'un acide de Lewis silylé à tension de cycle porteur de deux éléments de chiralité ; sur le squelette d'un fragment trans-1,2-cyclohexane disubstitué et sur le silicium (**Schéma 106**).<sup>185</sup> L'utilisation de ce composé dans la réaction de Diels-Alder a conduit à d'excellents excès énantiomériques.



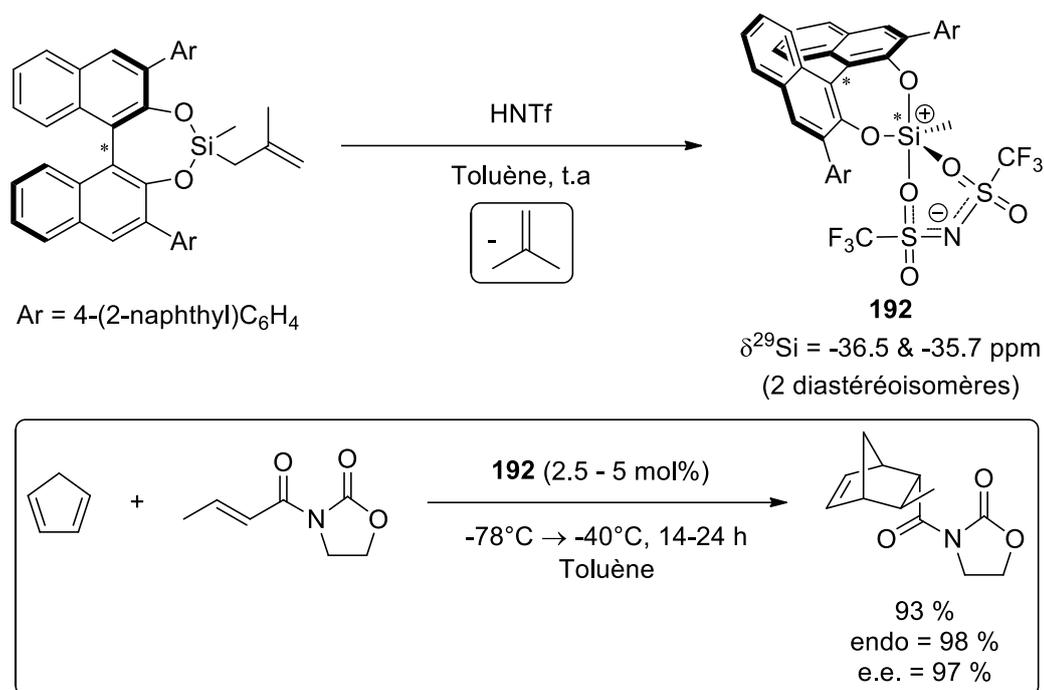
**Schéma 106** : *Activité catalytique de l'acide de Lewis silylé de Leighton*

Les systèmes binaphtyle ont été réétudiés par Y. Hatanaka en 2013. Ce dernier décrit un silyltriflimide pentavalent porteur d'une chiralité axiale et d'une autre centrée sur le silicium (**Schéma 107**).<sup>186</sup> Contrairement aux triflimides tétravalents décrit par L. Ghosez, la présence ici d'atomes d'oxygène très électronégatifs directement liés au silicium permet à ce dernier d'accéder à l'hypervalence et de se présenter sous la forme d'un silanium **192**. La méthode d'obtention de ce silanium par protodésilylation est très élégante et a été largement étudiée par W. Uhlig,<sup>187</sup> conduisant à la formation d'un sous-produit volatil, contrairement à la réaction de BSC.

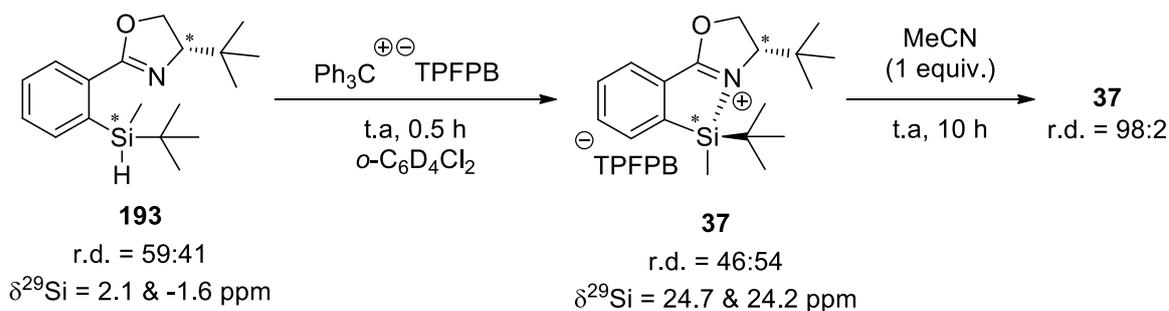
<sup>185</sup> K. Kubota, C. L. Hamblett, X. Wang, J. L. Leighton, *Tetrahedron* **2006**, 62, 11397-11401.

<sup>186</sup> Y. Sakaguchi, Y. Iwade, T. Sekikawa, T. Minami, Y. Hatanaka, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11173-11175.

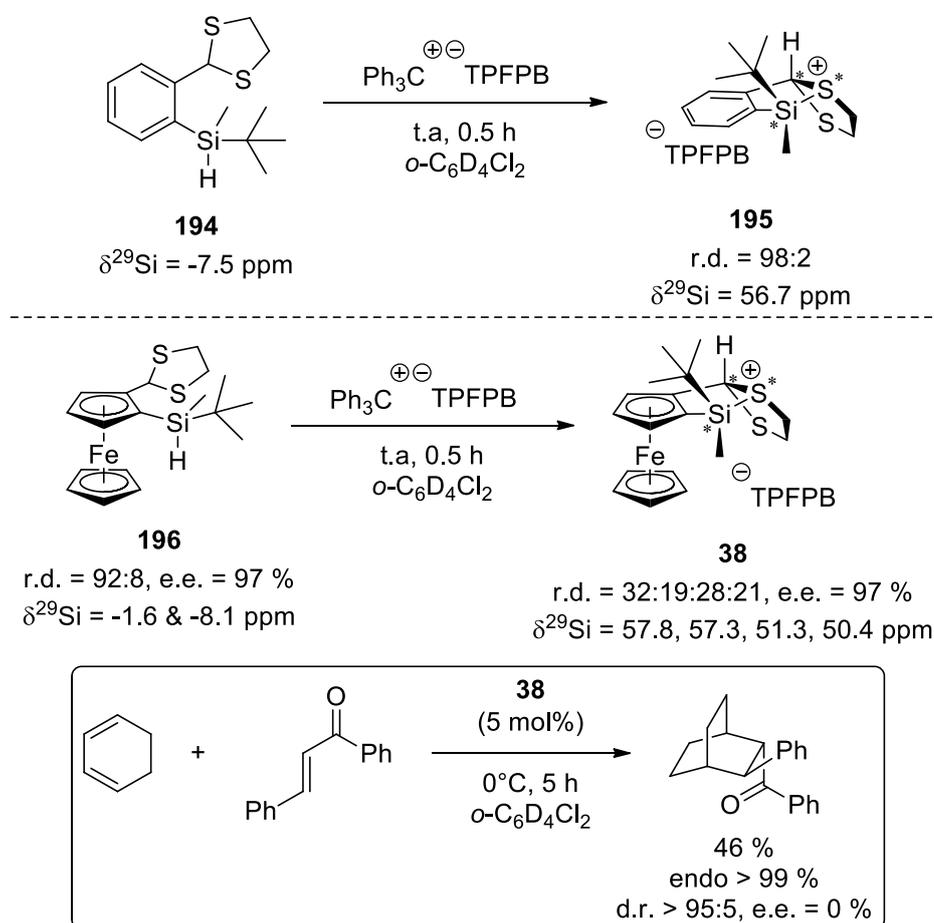
<sup>187</sup> W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 733-739.

Schéma 107 : Synthèse et activité catalytique du silanium **192** de Hatanaka

M. Oestreich s'est intéressé de près à la synthèse de silyliums chiraux stabilisés par différents hétéroéléments.<sup>84</sup> Une première approche, avec l'introduction d'un groupement oxazoline optiquement pur accompagné d'une chiralité centrée sur le silicium, a permis d'observer le silylium **37** à partir du silane **193** (Schéma 108). Grâce à une étude RMN, il a pu montrer que la stabilisation du silylium provenait de l'atome d'azote. Bien que le rapport diastéréoisomérique varie entre le silane **193** et le silyl-N-oxazolium **37** au cours de la réaction d'abstraction d'hydrure, aucune épimérisation ou transfert de chiralité de l'oxazoline vers le centre silylé n'a lieu. Cela montre que la liaison Si-N formée est très forte et n'est pas réversible. Un tel comportement pouvait être attendu au regard de son faible déplacement chimique en RMN <sup>29</sup>Si ( $\delta^{29}\text{Si} = 24.7 \text{ \& } 24.2 \text{ ppm}$ ). Cependant, l'ajout d'une base de Lewis faible (MeCN) permet de rompre cette liaison Si-N en déplaçant l'oxazoline, et conduit à un transfert de chiralité. Enfin l'utilisation de **37** dans des réactions de Diels-Alder n'a conduit à aucune réaction, confirmant la forte liaison Si-N, inhibant l'activation d'autres bases de Lewis faibles telles que les esters, cétones ou aldéhydes  $\alpha,\beta$ -insaturés utilisés dans ces réactions.

Schéma 108 : Transfert de chiralité interne dans le silyloxazolium **37** en présence d'acétonitrile

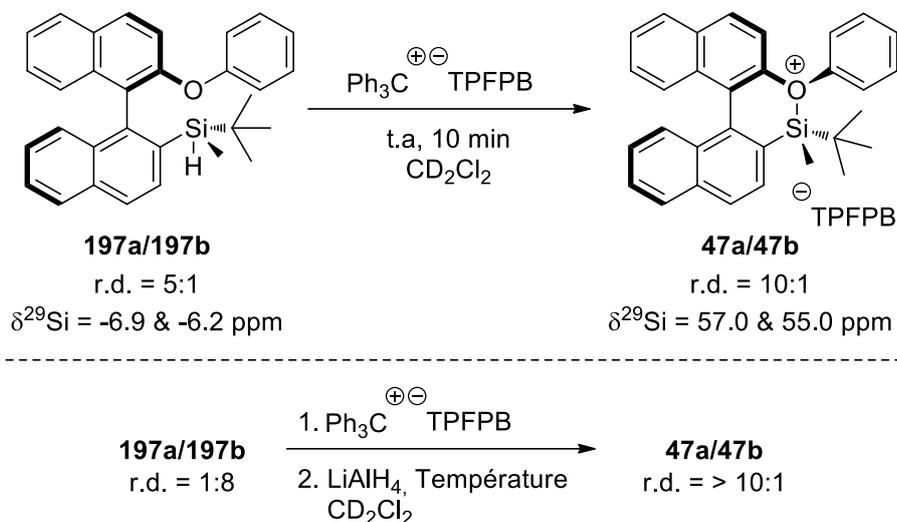
Au vu de ces résultats, il a synthétisé des silanes substitués par des dithiolanes en anticipant une stabilisation Si-S plus faible dans les silylsulfoniums correspondant. Par exemple, lorsque l'hydrure du silane **194** est abstrait par la réaction de BSC, un diastéréoisomère **195** largement majoritaire est obtenu avec des chiralités C-, S- et Si-centrée (**Schéma 109**). Un déplacement chimique en RMN  $^{29}\text{Si}$  de 56.7 ppm est observé, soit une valeur environ 30 ppm plus déblindé que pour **37** traduisant un caractère électrodéficient du silicium plus prononcé dans ce composé **195**. Par analogie avec ces composés benzéniques, un dérivé basé sur un squelette ferrocène à chiralité planaire a aussi été synthétisé pour une utilisation ultérieure en catalyse asymétrique. Malheureusement, dans ce cas la présence de quatre diastéréoisomères en proportion similaire est observée indiquant une instabilité configurationnelle de **38**. Malgré une activité modérée vis-à-vis de la réaction de Diels-Alder entre le cyclohexadiène et la chalcone, aucun excès énantiomérique n'a été observé.



**Schéma 109** : Synthèse et activité catalytique des silylsulfoniums d'Oestreich

Dans une étude réalisée en 2015, Y. Landais décrit la synthèse du silane **197** basé sur un système binaphtyle à chiralité axiale, accompagnée d'une chiralité centrée sur le silicium. Il a été démontré que dans le silyloxonium **47** correspondant, un transfert de chiralité du système binaphtyle vers le centre silylé était possible et conduisait à la formation du diastéréoisomère le plus stable (**Schéma 110**). En effet, lorsque la paire de diastéréoisomères **197a/197b** dans un rapport 5:1 est convertie en silyloxonium **47** par la réaction de BSC, le diastéréoisomère **47a** est formé majoritairement (r.d.

= 10:1). La présence d'un excès du diastéréoisomère **197b** dans le silane de départ (d.r. = 1:8) conduit après réaction de BSC à la formation du même diastéréoisomère **47a** que précédemment (r.d. > 10:1) confirmant le transfert de chiralité.



**Schéma 110** : Transfert de chiralité interne dans le silyloxonium **47**

## 1.2. Chiralité portée par l'anion

B. List a été le premier à associer un anion chiral aux acides de Lewis fort que sont les silyliums. Ainsi, ses travaux pionniers en 2009 sur la "asymmetric counter-anion directed silylium-based Lewis acid catalysis" ont remis l'anion au-devant de la scène.<sup>188</sup> En utilisant un acide de Brønsted disulfonimide chiral dans une réaction de Mukaiyama aldol, cet acide réagit avec l'éther d'énol silylé pour former *in situ* l'acide de Lewis N-silyl disulfonimide chiral **198**. Cet acide de Lewis **198** active ensuite l'aldéhyde **199** via la formation d'une paire d'ions intermédiaire de type silyloxonium disulfonimide **200** (Schéma 111). L'approche de l'éther d'énol silylé **201** est alors contrôlée par l'anion chiral qui transfère la chiralité sur le produit **203** via la paire d'ion **202**.

<sup>188</sup> P. García-García, F. Lay, P. García-García, C. Rabalakos, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4363-4366.

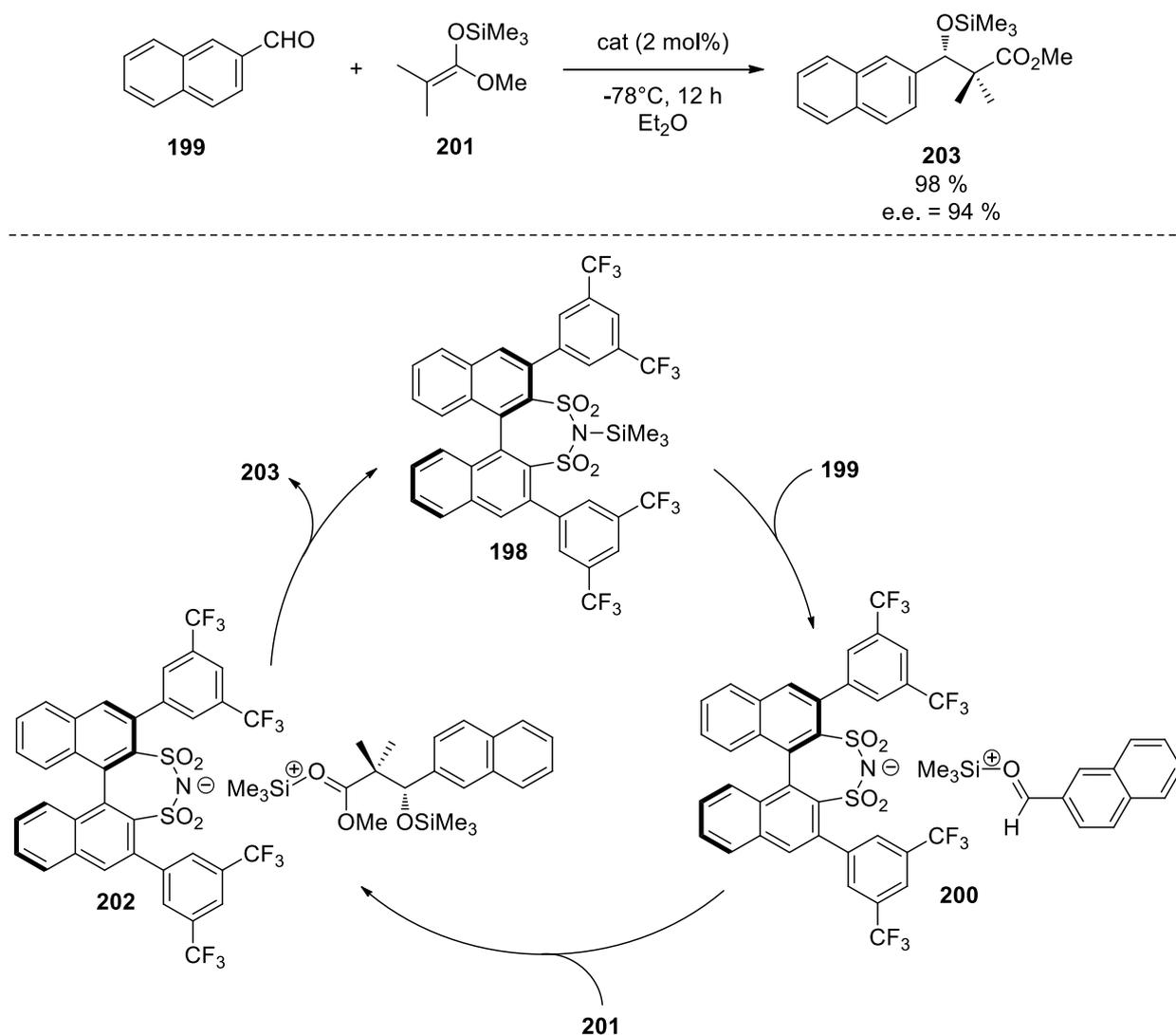
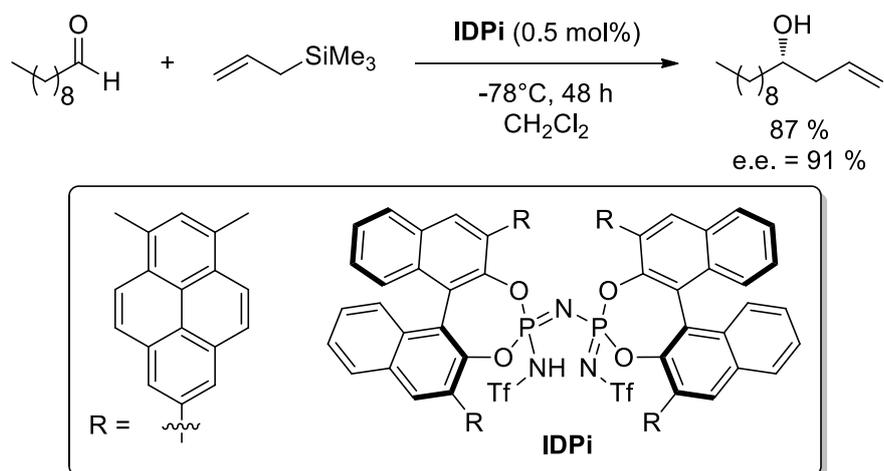


Schéma 111 : Cycle catalytique pour la réaction de Mukaiyama aldol

B. List a par la suite étendu ce concept à de nombreuses réactions organocatalysées, avec notamment en 2016 un travail sur une version énantiosélective de la réaction de Hosomi-Sakurai d'allylation d'aldéhydes.<sup>189</sup> Il introduit l'acide de Brønsted imidodiphosphorimidate (**IDPi**) extrêmement encombré et très acide, où le proton se retrouve confiné dans la cavité présente au cœur de l'acide. En utilisant cet acide **IDPi**, il génère *in situ* un N-silyl imidodiphosphorimidate par réaction avec l'allyltriméthylsilane. La grande réactivité du N-silyl imidodiphosphorimidate combiné à l'effet de confinement permet d'obtenir les produits d'allylation avec d'excellents rendements et une très bonne énantiosélectivité, même sur des substrats difficiles tels que des aldéhydes porteurs d'une chaîne aliphatique (**Schéma 112**).

<sup>189</sup> P. S. Kaib, L. Schreyer, S. Lee, R. Properzi, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 13200-13203.

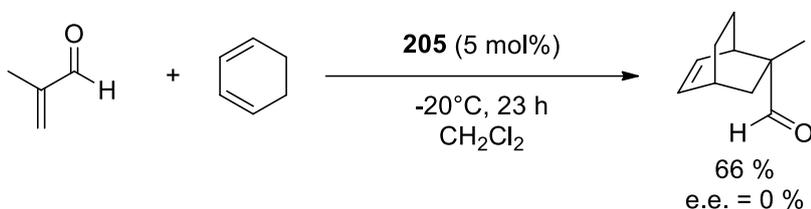
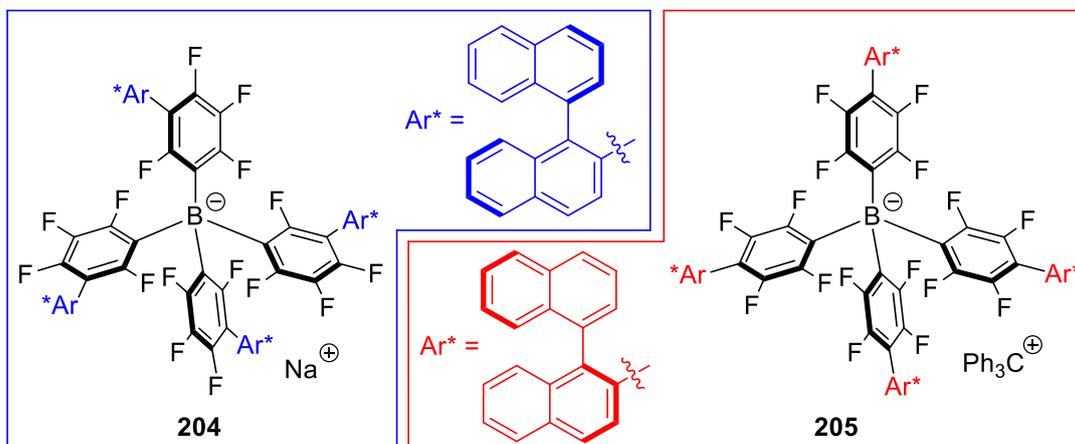
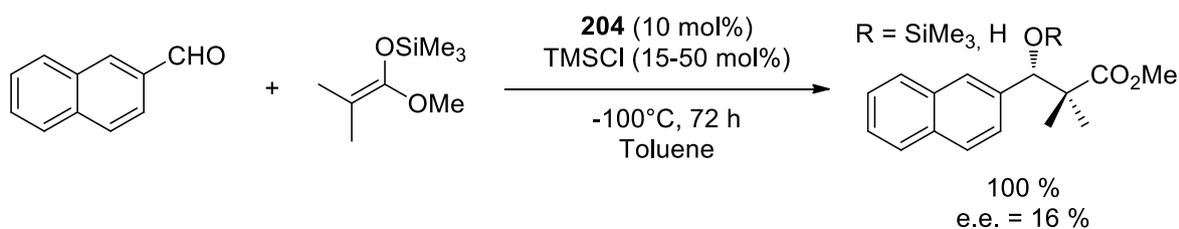


**Schéma 112** : Réaction d'Hosomi-Sakurai catalysé par **IDPi**

Au cours de ces travaux de thèse sur le développement de nouveaux anions chiraux, les équipes de B. List et M. Oestreich se sont aussi intéressé au développement d'anions chiraux peu coordinants (**Schéma 113**). Ces anions tels que les borates perfluorés ont en effet la capacité d'exacerber la réactivité de leur contre-cation et ont donc un fort potentiel en catalyse asymétrique dirigée par le contre-anion (ACDC). En 2017, dans deux études distinctes, B. List propose la synthèse du sel de borate de sodium chiral **204**,<sup>190</sup> et M. Oestreich celle du sel de borate de trityl chiral **205**.<sup>191</sup> Cependant, leur utilisation en catalyse asymétrique s'est révélée décevante avec des excès énantiomériques faibles (e.e. = 16 % au maximum) ou nuls. Dans son étude, M. Oestreich a aussi tenté de générer un silylium borate chiral en utilisant la réaction de BSC avec différents silanes et le borate de trityl chiral **205**, mais les silyliums se sont avérés instables en présence de cet anion chiral. Cette instabilité a été attribuée à la présence des binaphtyles, aromatiques riches en électron, susceptibles de réagir avec le silylium.

<sup>190</sup> C. K. De, R. Mitra, B. List, *Synlett* **2017**, 28, 2435-2438.

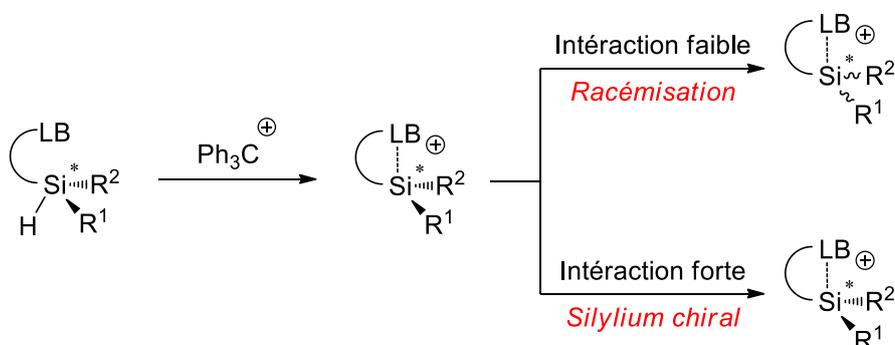
<sup>191</sup> P. Pommerening, J. Mohr, J. Friebel, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 2312-2316.



**Schéma 113 :** Induction d'asymétrie avec des anions très peu coordinants

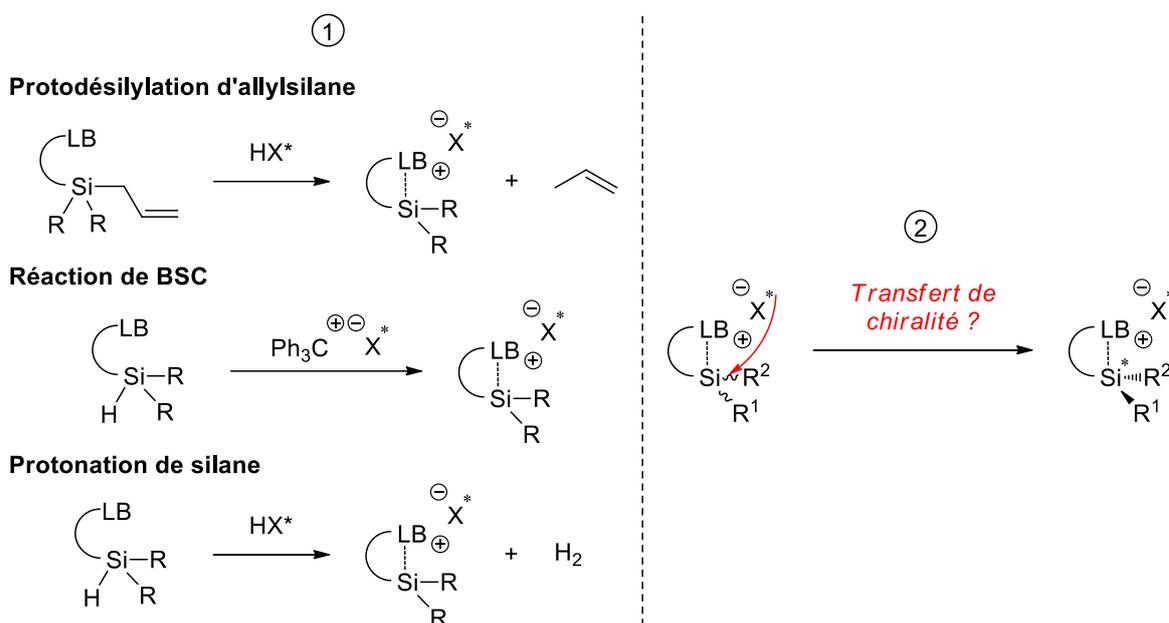
## 2. Concepts envisagés

Le but de cette étude était de réaliser la synthèse d'un silylium chiral. Nous avons envisagé différentes pistes à explorer au cours de ces travaux de thèse. Deux approches principales ont été envisagées, la première consistant à réaliser la synthèse du premier silylium porteur d'une unique chiralité Si-centrée et à étudier sa stabilité configurationnelle (**Schéma 114**).



**Schéma 114 :** Stabilité configurationnelle de silyliums stabilisés avec une chiralité Si-centrée (anion omis pour plus de clarté)

La deuxième approche envisagée était dans un premier temps (1) de réaliser la synthèse d'un silylium stabilisé intramoléculairement associé à un anion chiral, puis dans un second temps (2) d'utiliser des substituants différents sur le silicium et observer si un transfert de chiralité depuis l'anion était possible (**Schéma 115**). Pour réaliser la synthèse de tels silyliums, différentes méthodes ont été testées et la protodésilylation d'allylsilane est la première que nous avons explorée. Celle-ci a donc nécessité la synthèse d'acides de Brønsted chiraux (HX\*). La réaction plus classique de BSC a aussi été envisagée, pour cela, la synthèse de sels de trityle chiraux a été effectuée. La protonation de liaison Si-H, moins commune, a aussi été brièvement essayée par des acides de Brønsted chiraux. Finalement, la synthèse de nouveaux anions potentiellement très peu coordinants a aussi été étudiée.



**Schéma 115** : Formation de silyliums stabilisés avec une chiralité portée par l'anion et transfert de chiralité de l'anion vers le silylium

### 3. Chiralité centrée sur le silicium

#### 3.1. Synthèse d'un silane énantiopur

Différentes méthodes permettent l'obtention de composés énantiopurs. L'emploi de catalyseurs chiraux ou d'auxiliaires chiraux sont couramment utilisés de nos jours afin de réaliser la synthèse asymétrique de molécules. Le dédoublement cinétique de deux énantiomères est aussi possible par le moyen de transformations chimiques énantiosélectives qui convertissent préférentiellement un seul énantiomère d'un mélange racémique. Ce dédoublement peut aussi être réalisé par l'installation d'un auxiliaire chiral qui va introduire un nouveau centre asymétrique et ainsi former une paire de diastéréoisomères. La séparation de ces deux composés désormais physiquement et chimiquement différents (par colonne de chromatographie le plus souvent) suivie

du clivage de l'auxiliaire chiral permet la séparation des deux énantiomères.<sup>192</sup> A cette liste non exhaustive peut aussi se rajouter le dédoublement de deux énantiomères d'un mélange racémique par la formation de sels diastéréoisomériques suivie de leur séparation par cristallisation fractionnée; comme décrit en 1853 par L. Pasteur avec la séparation des sels diastéréoisomériques formés par la (+)-cinchonine et le (±)-acide tartrique.<sup>193</sup>

Dans le chapitre 2 de ce manuscrit, nous avons présenté la synthèse de différents pyridylsilanes, dont celle du silane (±)-**93** possédant un atome de silicium asymétrique. Avec ce silane en main, porteur d'un centre basique, le dédoublement des deux énantiomères par la méthode de L. Pasteur nous est paru être une première approche évidente.

### 3.1.1. Dédoublement de sels diastéréoisomériques

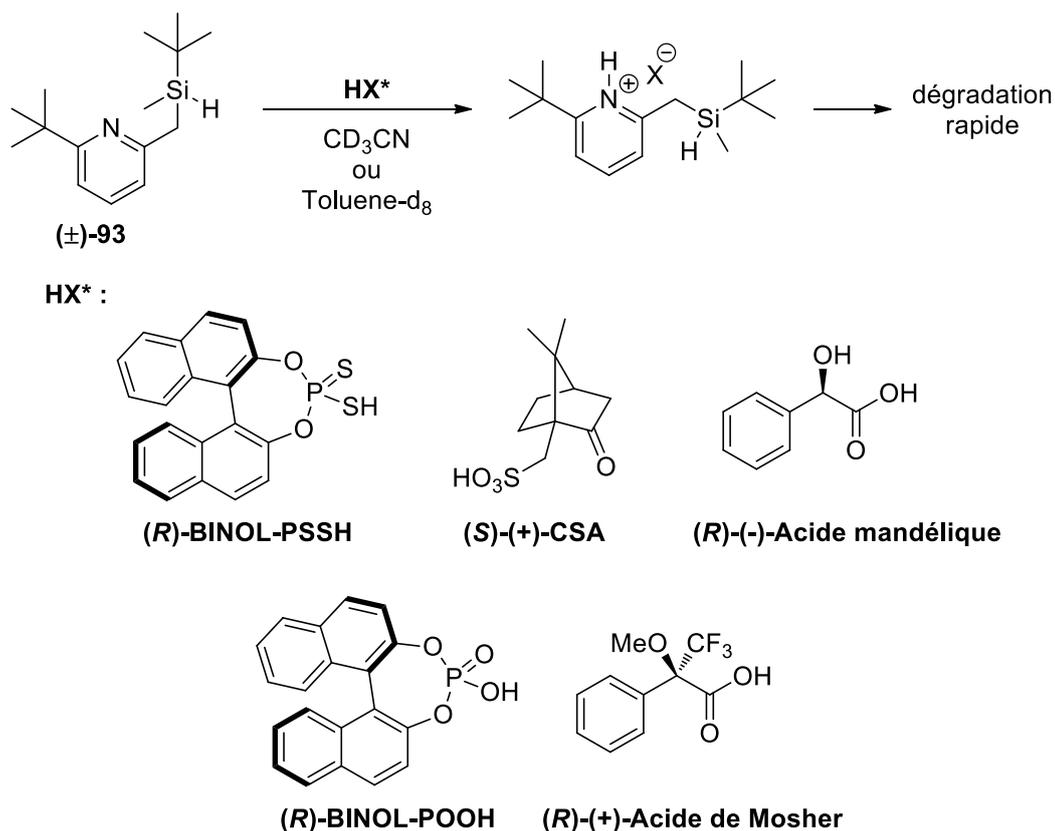
Nous avons par conséquent entrepris la formation de différents sels diastéréoisomériques par la réaction acide/base du silane (±)-**93** avec différents acides chiraux dont notamment le (**R**)-**BINOL-POOH** qui s'est déjà révélé efficace dans le dédoublement d'amines.<sup>194</sup> L'ensemble des acides testés ont conduit à la formation du sel correspondant, mais ces derniers ont révélé une extrême sensibilité à la protodésilylation, conduisant dès le début de la réaction à la dégradation sur le spectre RMN <sup>1</sup>H, et à une dégradation complète après quelques minutes à quelques heures selon les acides utilisés (**Schéma 116**).

---

<sup>192</sup> V. T. Trepohl, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6510-6518.

<sup>193</sup> L. Pasteur, *Comptes Rendus Acad. Sci.* **1853**, *37*, 162-166.

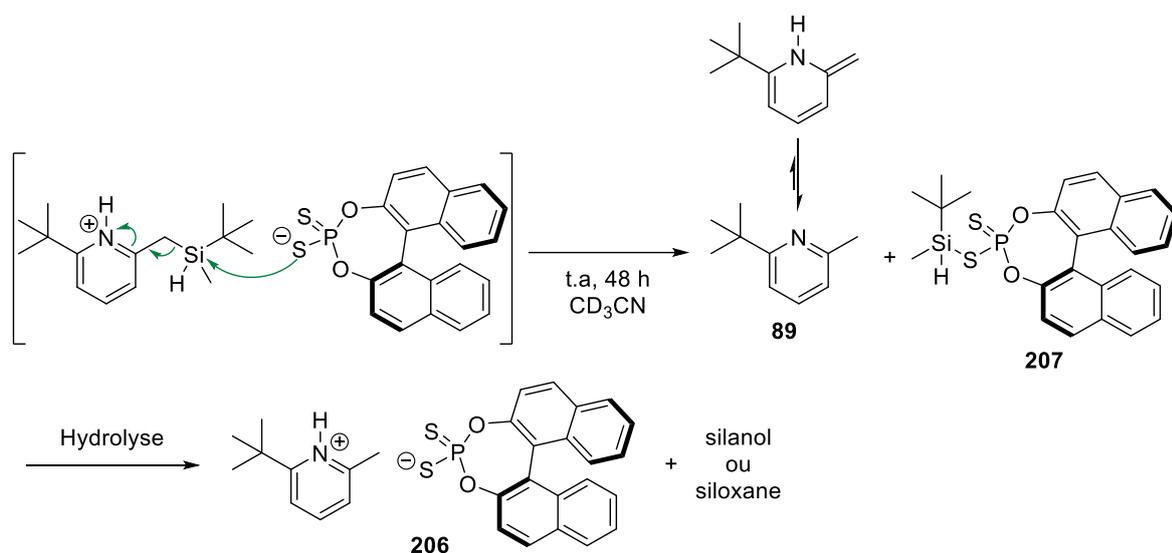
<sup>194</sup> J. Jacques, C. Fouquey, R. Viterbo, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 4617-4620.



**Schéma 116 :** Tentatives de formation de sels stables du silane  $(\pm)\text{-93}$

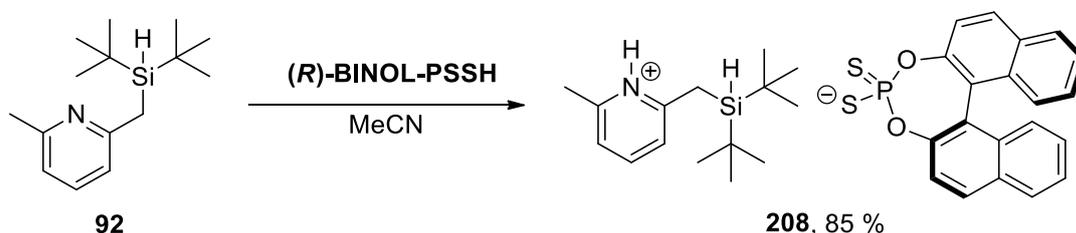
L'emploi de l'acide dithiophosphorique **(R)-BINOL-PSSH** a révélé une plus faible dégradation en début de réaction par rapport à ses concurrents. Néanmoins, après moins de 10 minutes de réaction, 10 % d'un nouveau silane est formé d'après les mesures par RMN  $^1\text{H}$ . En laissant la réaction évoluer 48 h, le silane  $(\pm)\text{-93}$  est entièrement consommé et le composé **206** se forme, le dérivé silylé produit semble quant à lui correspondre au silanol ou au siloxane. La production de **206** résulte probablement du clivage de la liaison benzylique  $(t\text{-Bu})\text{PyCH}_2\text{-Si}$  au cours de la formation d'un silyldithiophosphate **207** qui s'hydrolyse très rapidement (**Schéma 117**). La sensibilité des pyridylsilanes vis-à-vis des réactions de désilylation par tautomérie est bien connue dans la littérature et a notamment été étudiée par spectrométrie de masse par J. M. White.<sup>195</sup>

<sup>195</sup> A. Karnezis, R. A. J. O'Hair, J. M. White, *Organometallics* **2009**, *28*, 4276-4282.



**Schéma 117** : Réaction de dégradation du sel de dithiophosphate de pyridinium par protodésilylation

Il semble donc que cette méthode de dédoublement ne soit pas applicable à notre pyridylsilane racémique en raison de sa fragilité vis-à-vis des acides. Il a donc été frustrant de noter qu'en augmentant l'encombrement stérique autour du silicium comme dans le silane **92**, le sel de dithiophosphate de pyridinium correspondant est parfaitement stable même chauffé dans l'acétonitrile (**Schéma 118**). De plus, ce sel est très cristallogène, permettant facilement l'obtention de cristaux à partir d'une solution saturée à chaud dans l'acétonitrile.

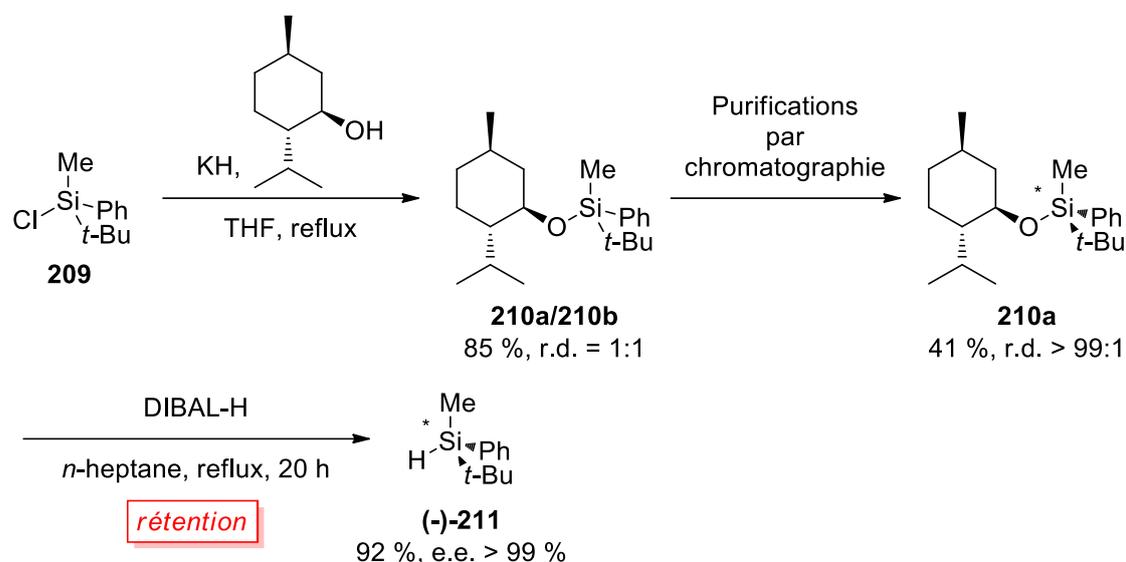


**Schéma 118** : Recristallisation du sel **208**

Aussi, devant les difficultés à obtenir un sel stable du silane ( $\pm$ )-**93**, nous avons préféré opter pour une autre méthode de dédoublement.

### 3.1.2. Dédoublement par séparation d'éthers de silyle diastéréoisomériques

En 2009, au cours de la synthèse d'une silylphosphine chirale, M. Oestreich a décrit le dédoublement d'éthers de silylmenthyle diastéréoisomériques **210a/210b** (**Schéma 119**).<sup>192</sup> Il forme ces derniers par réaction de substitution nucléophile entre le (-)-mentholate de potassium et le chlorosilane **209**, et les sépare ensuite par des colonnes de chromatographie successives. Finalement, en réduisant stéréospécifiquement l'un de ces éthers de silylmenthyle **210a** avec de l'hydruure de diisobutylaluminium (DIBAL-H) à reflux dans l'heptane, il obtient le silane (-)-**211** correspondant avec d'excellents rendement et excès énantiomérique.



**Schéma 119** : Dédoublément d'éthers de silylmenthyle diastéréoisomériques par Oestreich<sup>192</sup>

Au sein de notre laboratoire, nous avons récemment travaillé sur la réaction de silylation déhydrogénative d'alcools à partir de silanes encombrés.<sup>196</sup> Nous avons montré que l'utilisation de nanoparticules de Palladium (Pd-NP) greffées sur du charbon actif DARCO®, avec une charge catalytique très faible de l'ordre de 1 mol%, permettait la formation d'éthers de silyle à partir des alcools et silanes correspondants. Par exemple, l'arylsilane porteur d'un substituant phénylcarbazole induisant une grande gêne stérique (**Tableau 22**, entrée 1), est converti en éther de silyle après 46 h de réaction à 70°C dans le *n*-dibutyléther.

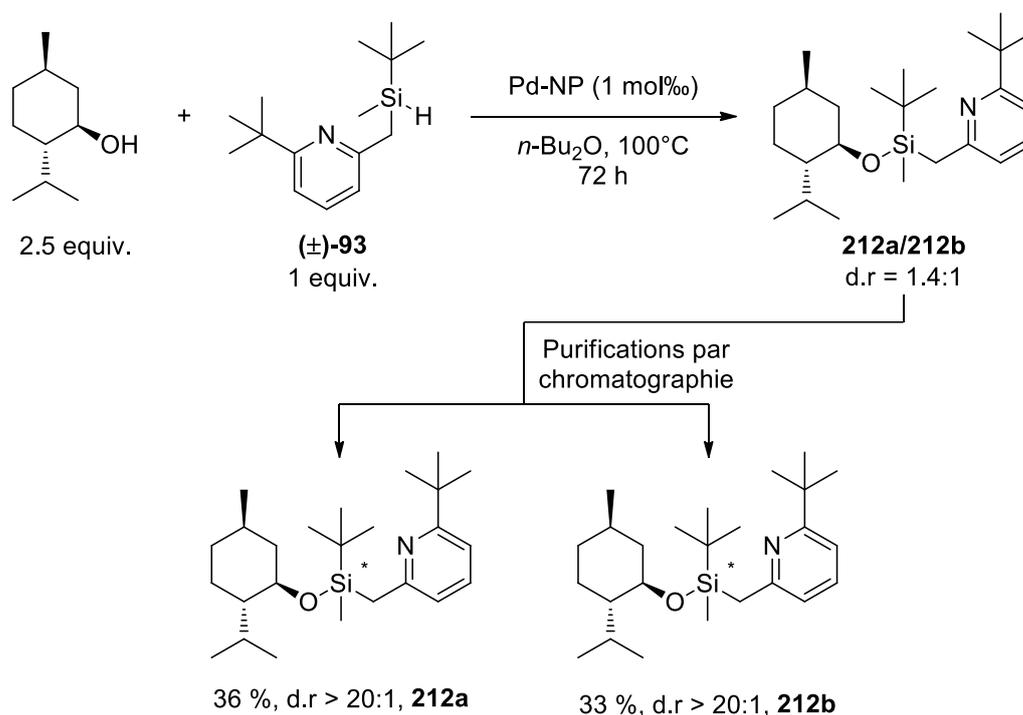
Entrée	-R <sup>1</sup>	-R <sup>2</sup>	-R <sup>3</sup>	Temps	Rdt
1	-PhCarbazole	-Ph	-Me	46 h	54 % (r.d. = 1:1)
2	-Ph	-Me	-Me	16 h	85 %
3	-Et	-Et	-Et	20 h	97 %
4	-Ph	-Ph	-Ph	20 h	81 %
5	-Ph	- <i>t</i> -Bu	-Me	46 h	43 % <sup>[a]</sup> (r.d. = 1:1)
6	- <i>t</i> -Bu	-Me	-Me	42 h	47 %
7	-Cy	-Me	-Me	21 h	93 %

[a] Pd-NP (2 mol%), 100°C

**Tableau 22** : Conditions réactionnelles optimales pour la réaction de silylation déhydrogénative d'alcools

<sup>196</sup> S. Pramanik, A. Fernandes, V. Liautard, M. Pucheault, F. Robert, Y. Landais, *Chem. Eur. J.* **2018**, DOI : 10.1002/chem.201803989.

Nous avons par conséquent entrepris la synthèse de l'éther de pyridylsilylmenthyle **212a/212b** en combinant ces deux méthodologies. Notre silane ( $\pm$ )-**93** étant plus précieux que le (-)-menthol qui est disponible commercialement, nous avons préféré inverser la stœchiométrie de la réaction de silylation déhydrogénative en utilisant 2.5 équivalents d'alcool. Dans ces conditions, le produit désiré **212a/212b** a été obtenu sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères dans un rapport 1.4:1 d'après les intégrations du spectre RMN  $^1\text{H}$  ; la diastéréosélectivité de la réaction est donc négligeable. La séparation des deux diastéréoisomères par purification fractionnée du produit brut par colonne de chromatographie dans des conditions d'élutions optimisées<sup>197</sup> a permis l'isolation des deux diastéréoisomères **212a** et **212b** avec de bons rendements et d'excellent rapports diastéréoisomériques (**Schéma 120**).

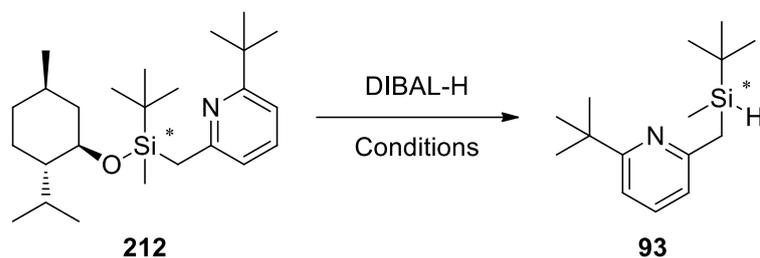


**Schéma 120** : Synthèse et dédoublement des éthers de pyridylsilylmenthyle **212a** et **212b**

La réduction de ces éthers a ensuite été tentée en reprenant les conditions précédemment utilisées par M. Oestreich. Cependant, nous avons pu constater l'absence totale de réaction après 2 h dans ces conditions, l'éther de départ étant entièrement récupéré après hydrolyse (**Schéma 121**, entrée 1). La solubilité de notre éther dans l'heptane a alors été remise en question, et nous avons opté pour l'utilisation du *m*-xylène, solvant aromatique apolaire. Dans ce solvant et toutes conditions étant égales par ailleurs, nous avons pu constater la conversion complète de **212a** en 1 h, le produit désiré (-)-**93** étant par la suite isolé avec un bon rendement de 75 % (**Schéma 121**, entrée 2). A partir de l'éther **212b**, le silane (+)-**93** est isolé avec un rendement de 79 % (**Schéma 121**, entrée 3). Alors que la réaction de réduction fonctionne de manière très satisfaisante, sans l'observation d'un quelconque produit secondaire, les silanes sont isolés avec des rendements de 75-79 % après purification sur une petite quantité de silice désactivée. Ces silanes (-)-**93** et (+)-**93** sont en réalité

<sup>197</sup> Conditions de purification détaillées dans la partie expérimentale

très sensibles aux purifications sur silice, silice désactivée ou encore alumine, et se décomposent partiellement sur celles-ci. Confronté précédemment à cette sensibilité lors de la synthèse du silane ( $\pm$ )-**93**, nous avons opté pour une purification par distillation de ce dernier.

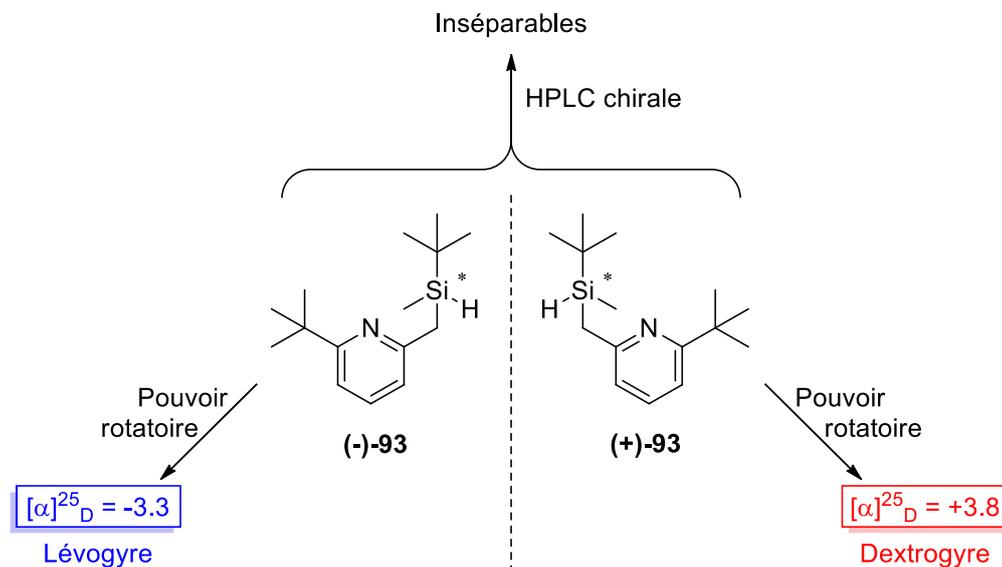


Entrée	Éther	Solvant	Température	Temps	Produit, Rdt	e.e. <sup>[b]</sup>
1	<b>212a</b>	<i>n</i> -heptane	98°C	2 h	N.R. <sup>[a]</sup>	--
2	<b>212a</b>	<i>m</i> -xylène	100°C	1 h	(-)- <b>93</b> , 75 %	> 90 %
3	<b>212b</b>	<i>m</i> -xylène	100°C	3 h	(+)- <b>93</b> , 79 %	n.d. <sup>[c]</sup>

[a] Pas de réaction, éther de départ récupéré. [b] Mesuré par RMN avec la méthode décrite ci-après. [c] Non déterminé.

**Schéma 121** : Conditions utilisées pour la réduction des éthers de pyridylsilylmenthyle **212a** et **212b** en silane (-)-**93** et (+)-**93**

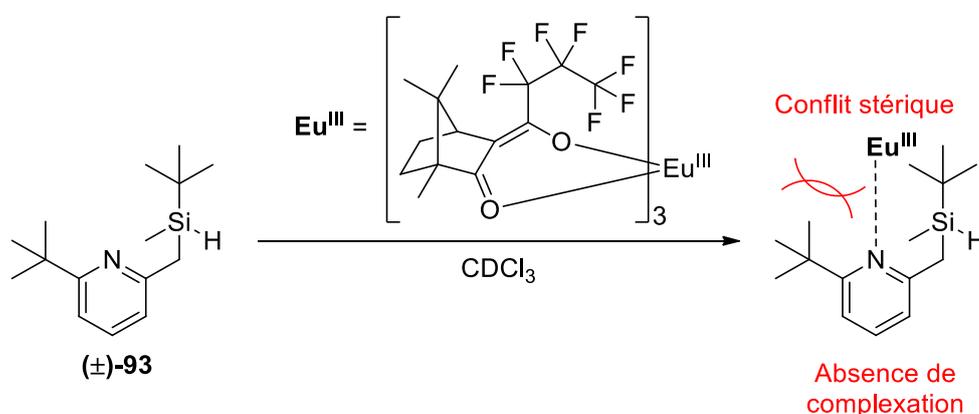
Les deux silanes en mains, nous avons souhaité mesurer leur excès énantiomérique. Cependant, les efforts portés à la séparation des deux énantiomères par HPLC chirale sur les colonnes en notre possession se sont avérés infructueux, alors que la mesure de leur pouvoir rotatoire confirmait la présence d'une déviation du plan de polarisation de la lumière pour ces deux composés (**Figure 56**). Il restait à trouver une méthode alternative, quantitative, pour déterminer l'excès énantiomérique de ces silanes.



**Figure 56** : Détermination qualitative de l'énantioenrichissement

Nous nous sommes alors tournés vers l'utilisation d'un agent chiral de déplacement chimique (chiral shift reagents). En effet, le caractère paramagnétique de certains Lanthanides de degrés d'oxydation III tel que l'Europium<sup>III</sup> est connu pour entraîner une variation des déplacements chimiques des noyaux l'entourant en raison d'une augmentation locale du champ magnétique induite par celui-ci ; les noyaux à proximité voient donc leur déplacement chimique varier vers les hautes fréquences (effet de déblindage) en fonction de leur organisation spatiale.

Nous avons donc naturellement utilisé ce complexe d'Europium, et ce dernier a été ajouté par portion à une solution du silane racémique ( $\pm$ )-**93** dans CDCl<sub>3</sub>. Cependant, aucune variation de déplacement chimique de l'un des signaux du silane n'a pu être notée au cours des ajouts du complexe (**Schéma 122**). Ceci peut s'expliquer par l'encombrement stérique autour du centre basique de notre silane apporté par le groupement *tert*-butyle, ce dernier empêchant l'approche et la complexation de l'Europium. En effet, un faible encombrement stérique de la base de Lewis est requis pour une telle complexation.<sup>198</sup>

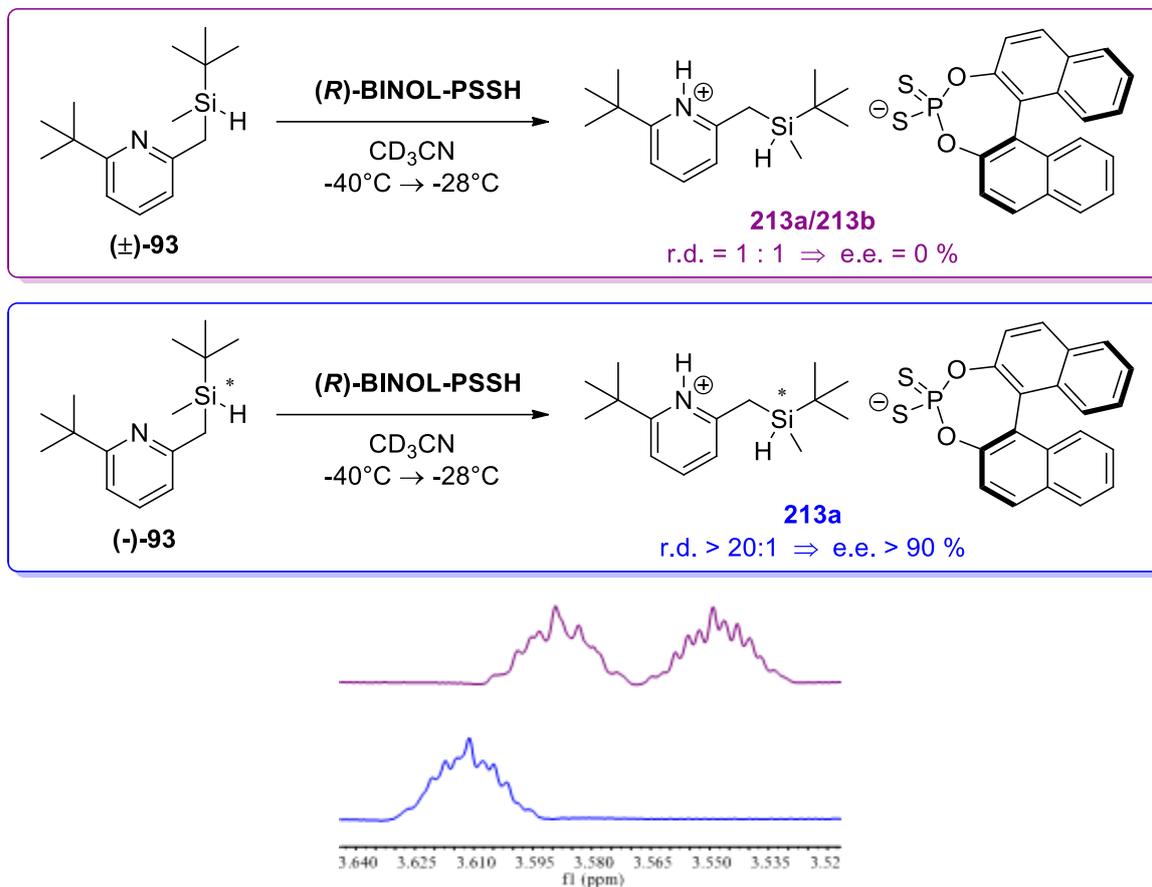


**Schéma 122 :** Utilisation d'un agent chiral de déplacement chimique

Une autre approche a ensuite été testée, basée sur nos observations précédentes avec les sels diastéréoisomériques. Nous avons noté que le silane ( $\pm$ )-**93** formait deux sels diastéréoisomériques avec l'acide dithiophosphorique (*R*)-**BINOL-PSSH**, mais que leur instabilité à température ambiante compromettrait nos espoirs d'une recristallisation efficace et pratique de ces derniers (**Schéma 116** et **Schéma 117**). Cependant, formés à basse température, ces sels devraient grandement gagner en stabilité et nous permettre de quantifier le rapport diastéréoisomérique et ainsi remonter à l'excès énantiomérique de l'échantillon du silane utilisé. Cette approche a finalement été validée par l'expérience, avec la formation de sels, stables à -40°C dans l'acétonitrile, suivie d'une analyse RMN <sup>1</sup>H effectuée entre -30°C et -20°C (à des températures plus basses, des problèmes de solubilité ont été observés) (**Schéma 123**). La mesure du rapport diastéréoisomérique de ces sels **213a** et **213b** a été effectuée par comparaison directe des intégrations des signaux bien séparés du Si-H. Malgré une légère variation du déplacement chimique entre les deux échantillons attribuée à la grande sensibilité des paires ioniques aux plus faibles variations expérimentales (tel le cas d'un signal O-H par exemple), la présence d'un unique

<sup>198</sup> A. Hatzis, R. Rothchild, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1986**, *4*, 443-449.

signal Si-H dans le cas de l'utilisation du silane (-)-**93** est claire, et un rapport diastéréoisomérique r.d. > 20:1 a été mesuré permettant de conclure à un excellent excès énantiomérique de l'échantillon (e.e. > 90 %).



**Schéma 123 :** Détermination de l'excès énantiomérique par RMN

Grâce à cette confirmation d'un excellent excès énantiomérique, nous avons pu entamer notre étude sur la mémoire de chiralité des silyliums stabilisés, avec l'exemple de l'utilisation d'un silane asymétrique porteur d'une chiralité centrée sur l'atome de silicium.

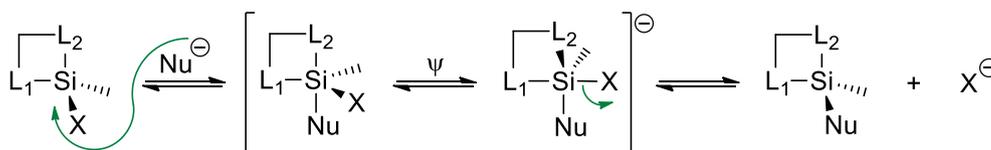
### 3.2. Mémoire de chiralité

Les travaux de R. J. P. Corriu ont montré que la présence d'une tension de cycle dans les organosilanes pouvait grandement influencer la stéréochimie de la réaction de substitution nucléophile.<sup>199</sup> Aussi, il a constaté que la présence d'un atome électronégatif (X) exocyclique favorisait un processus de substitution nucléophile avec rétention de configuration, alors que la présence d'un atome électronégatif endocyclique favorisait un processus avec inversion de configuration (**Schéma 124**). Ces deux phénomènes sont expliqués par la formation d'un intermédiaire pentavalent. Dans le premier cas, en raison des angles aigus présents au sein du cycle tendu, ce dernier ne peut occuper que 2 places en position apicale et équatoriale. Ainsi le

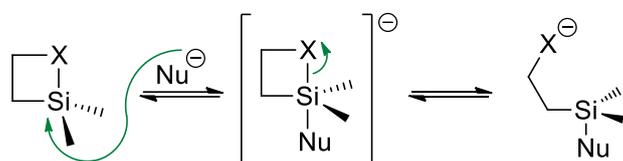
<sup>199</sup> R. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 261-274.

nucléophile attaque l'organosilane en se plaçant en position apicale, une pseudorotation de Berry<sup>200</sup> place ensuite X en position apicale, puis X<sup>-</sup> est éliminé ; la substitution s'effectue donc *via* rétention de configuration. Au contraire, la présence d'un atome électronégatif au sein du cycle tendu conduira à placer X en position apicale, le nucléophile attaquant sur la face opposé prendra alors la seconde position apicale en stabilisant la liaison 3c-4e, la rupture de liaison Si-X conduira donc à une inversion de la configuration.

**X exocyclique : rétention**



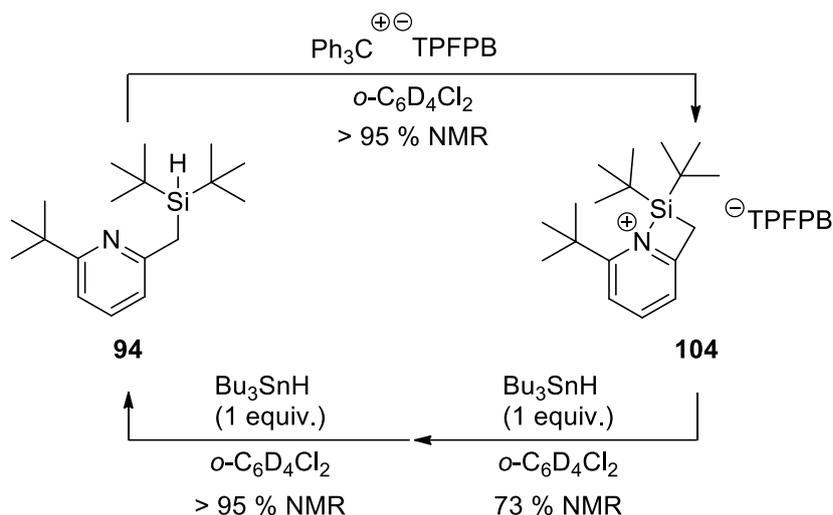
**X endocyclique : inversion**



**Schéma 124** : Rétention et inversion de configuration des organosilanes à tension de cycle

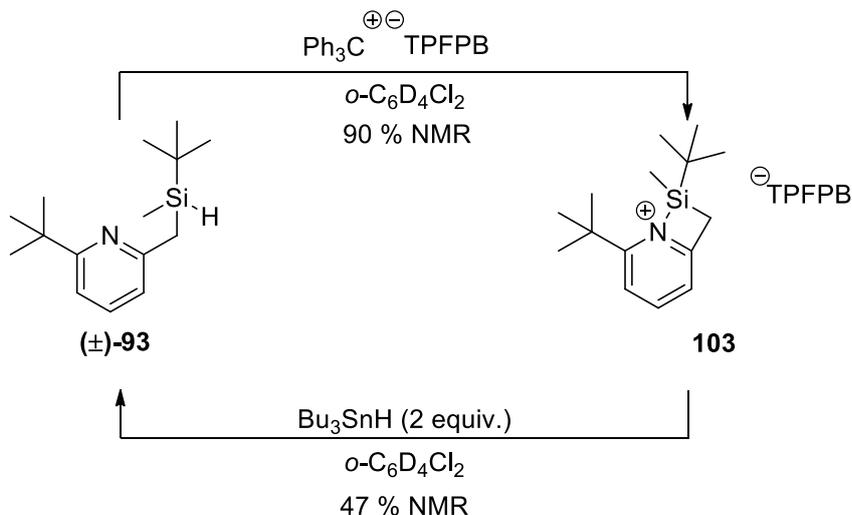
Des expériences préliminaires avaient été conduites avec un silane synthétisé en grande quantité, soit le silane **94** et nous avons recherché les conditions optimales pour la réduction du silylpyridinium correspondant **104**. Ce dernier était initialement obtenu après environ 18 h de réaction en utilisant la réaction de BSC avec un rendement > 95 % d'après la RMN. Sa réduction par un équivalent d'hydruure de tributylétain a conduit à une réduction partielle du silylium (73 % de silane reformé) et l'ajout d'un second équivalent de réducteur a finalement reformé complètement le silane de départ dont la présence est facilement confirmée par l'apparition du signal du Si-H (**Schéma 125**). Le silane **94** est récupéré en solution sous sa forme pyridinium protonée, probablement en raison de la décomposition du cation stannylum (Bu<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup>) qui génère un proton dans le milieu. La nécessité d'utiliser deux équivalents du réducteur n'est pas encore comprise mais pourrait être liée à cette réaction de décomposition du stannylum.

<sup>200</sup> R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 933-938.



**Schéma 125 :** Réduction du silylpyridinium **104** par le  $\text{Bu}_3\text{SnH}$

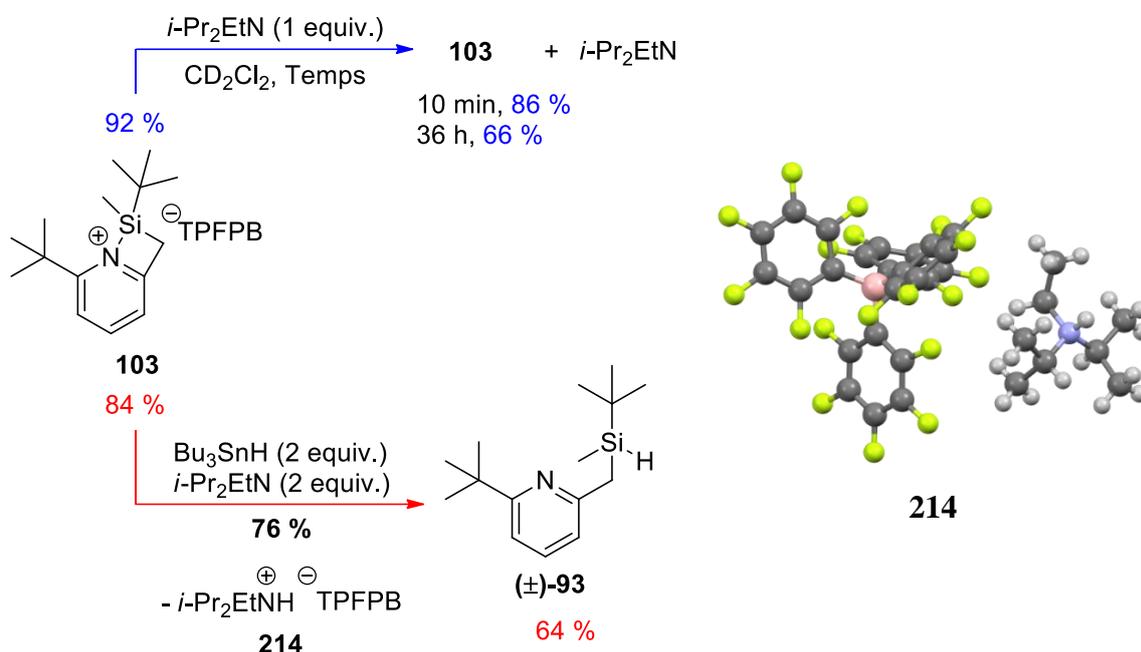
Ce mode de réduction a alors été essayé pour réduire le silylpyridinium ( $\pm$ )-**93** pour lequel un rendement RMN de 90 % est obtenu par la réaction de BSC. La réduction de ce cation en présence de deux équivalents d'hydrure de tributylétain a effectivement permis de reformer le silane de départ, sous sa forme pyridinium, mais avec un rendement RMN de seulement 47 % (**Schéma 126**).



**Schéma 126 :** Réduction du silylpyridinium **103** par le  $\text{Bu}_3\text{SnH}$

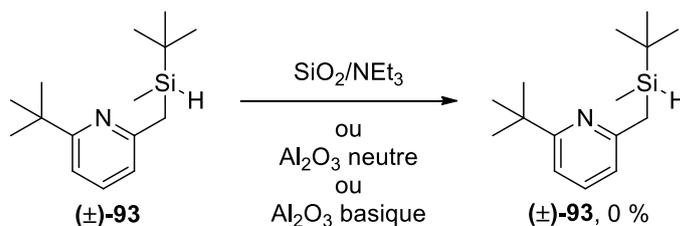
Soupçonnant que la sensibilité du silane ( $\pm$ )-**93** vis-à-vis des acides pouvait être responsable de ce faible rendement, nous avons eu l'idée d'ajouter une base dans le milieu pour capter ces protons. Ainsi nous avons pu remarquer que le silylpyridinium **103** ne forme pas d'adduit de Lewis en présence d'une quantité équimolaire de base de Hünig. Le silylium se dégrade néanmoins progressivement avec une quantité de silylium mesurée à 66 % après 36 h contre 92 % initialement (**Schéma 127**, voie bleue). L'ajout d'une solution contenant deux équivalents d'hydrure de tributylétain et deux équivalents de base de Hünig dans le dichlorométhane- $\text{d}_2$  à une solution du silylpyridinium **103** dans le dichlorométhane- $\text{d}_2$  a permis de récupérer le silane de départ avec 64 % de rendement RMN (**Schéma 127**, voie rouge), soit désormais un rendement de 76 % pour

l'étape de réduction bien supérieur au 47 % obtenu précédemment sans base (**Schéma 126**). L'un des sous-produits formés au cours de cette réduction est le borate d'ammonium **214** issu de la protonation de la base de Hünig, ce dernier ayant été recristallisé à partir d'une solution de benzène.



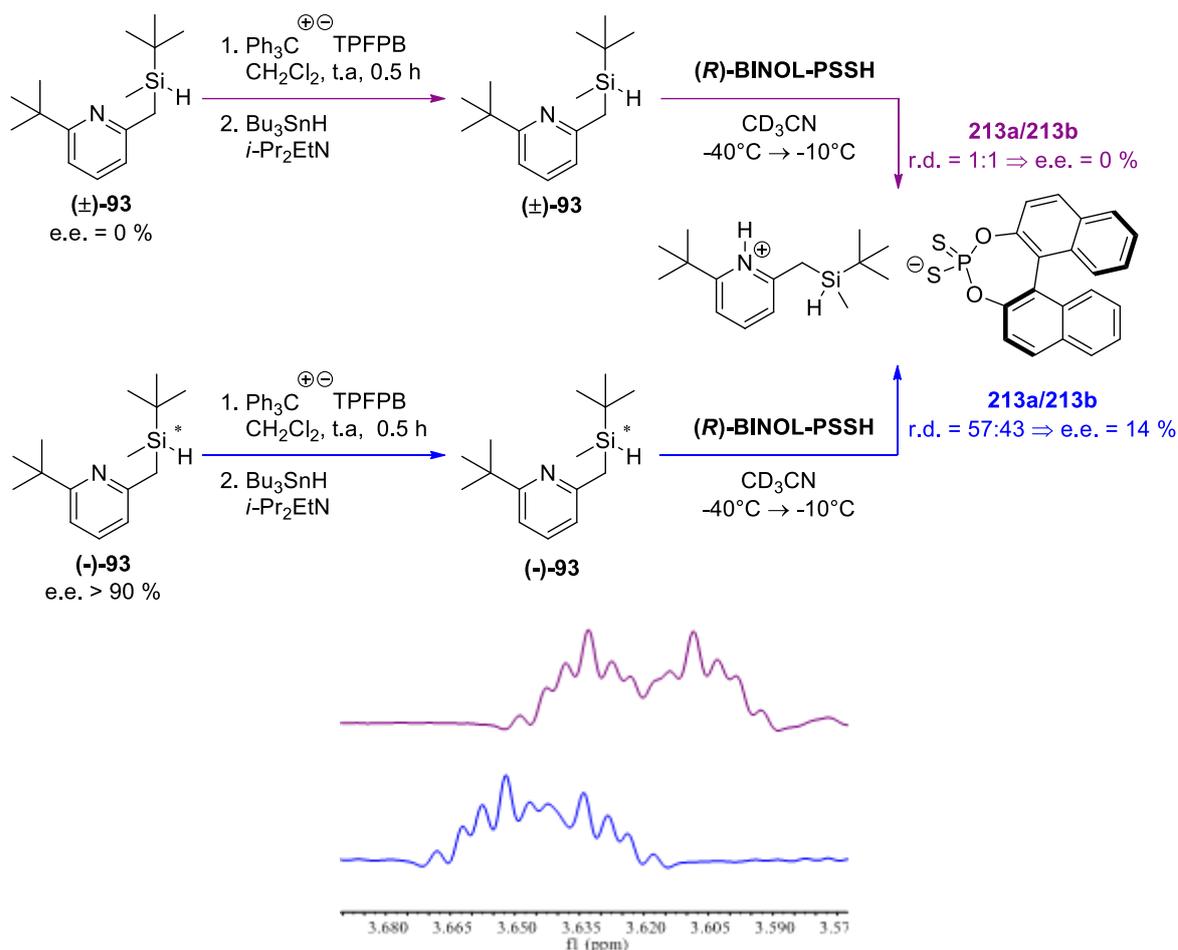
**Schéma 127** : Réduction du silylpyridinium **103** par le  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  en présence d'une base et structure DRX du borate d'ammonium

Après avoir fixé le problème de la réduction du silylpyridinium grâce à l'ajout d'une base encombrée dans le milieu réactionnel, il nous a fallu faire face à un nouveau problème: la purification. En effet la purification par chromatographie de ce silane sensible **(±)-93** s'est avérée très compliquée puisque ce dernier se dégrade au cours de celle-ci. De plus, la faible polarité de ce silane ainsi que sa faible volatilité le rend très difficile à séparer du triphénylméthane et des dérivés d'étain formés, par chromatographie ou distillation (le silane, le triphénylméthane et les dérivés d'étain se sublimant en même temps). La purification par chromatographie sur colonne du silane nécessitant une élution lente et un volume de silice assez conséquent pour espérer une séparation de ces sous-produits, une dégradation complète du silane a toujours été notée. Une tentative de purification sur CCM préparative s'est aussi avérée infructueuse (**Schéma 128**).



**Schéma 128** : Décomposition du silane **(±)-93** lors des tentatives de purifications

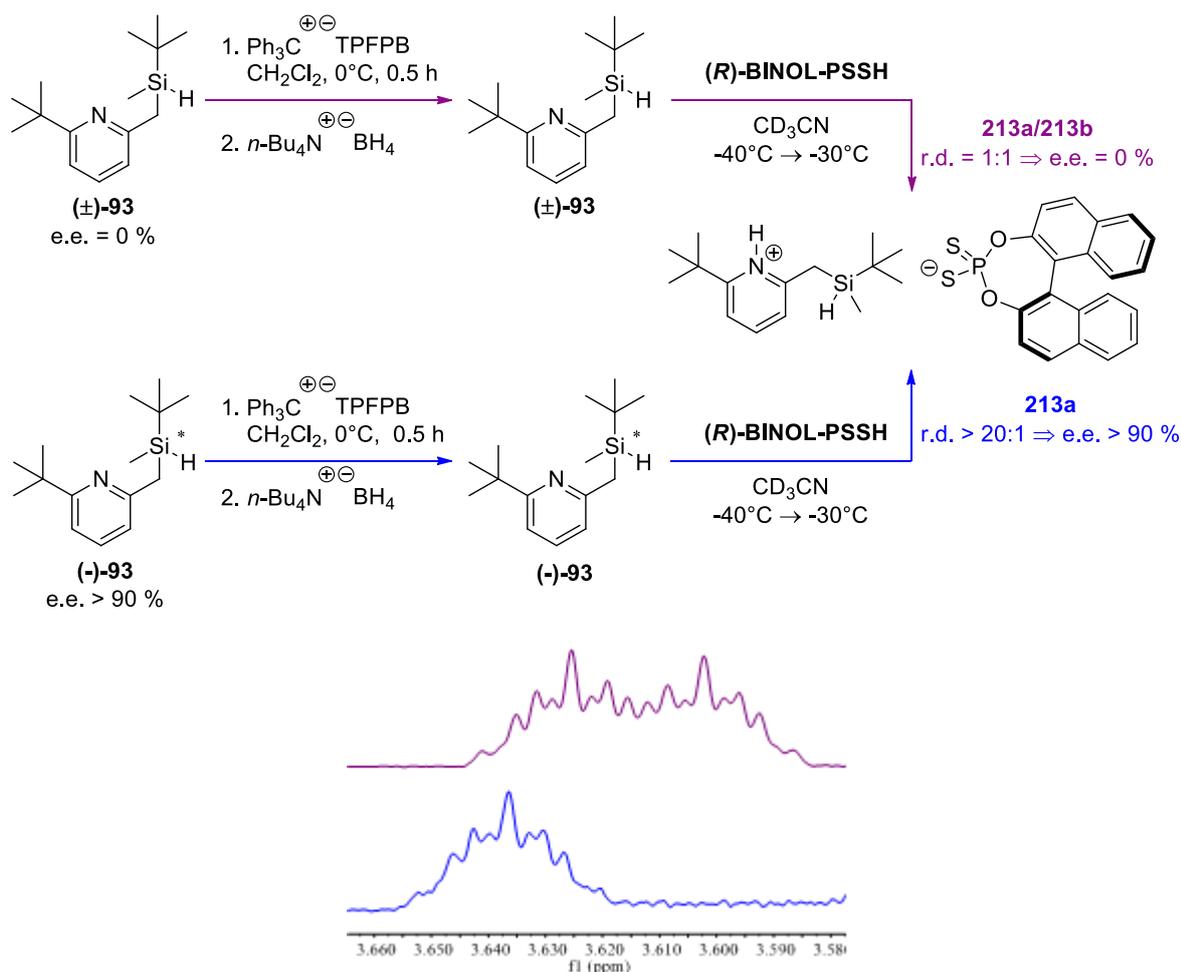
Nous avons par conséquent décidé de réaliser la mesure de l'excès énantiomérique directement sur le produit brut. A partir du silane ( $\pm$ )-**93** racémique, la formation et la réduction du silylpyridinium **103** a été effectuée dans les conditions précédemment décrites. Afin d'obtenir un produit brut plus propre, ce résidu a été extrait à  $-78^{\circ}\text{C}$  avec du pentane. La solution de pentane est ensuite concentrée sous vide et l'huile incolore alors obtenue était soumise à la méthode de mesure par RMN du rapport diastéréoisomérique (**Schéma 129**). Un rapport diastéréoisomérique pouvant effectivement être mesuré dans ces conditions, un r.d. = 1:1 a été obtenu à partir du silane racémique. Cette même séquence a été réalisée sur le silane énantiomériquement enrichi ( $-$ )-**93**, conduisant à un excès diastéréoisomérique de seulement 14 %, révélant une racémisation quasi-complète du centre silylé au cours du processus.



**Schéma 129** : Racémisation quasi-complète du silylpyridinium **103** à température ambiante

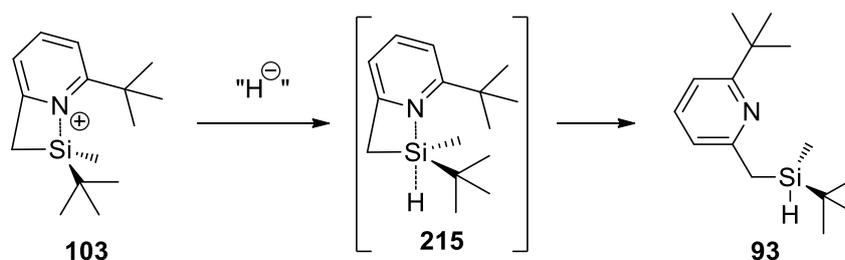
Nous avons alors envisagé qu'un moyen de limiter la racémisation du silylium était de diminuer la température de réaction. A ce stade, nous recherchions aussi une alternative à l'utilisation de l'hydrure de tributylétain, d'une part en raison de la toxicité reconnue de ce composé et de ses dérivés, mais aussi pour simplifier les conditions réactionnelles. En effet, l'ajout d'une base est requis afin de piéger les protons générés par la dégradation des cations stannyliums, les substituants *n*-butyle des dérivés d'étain formés rendent par ailleurs la région des aliphatiques de nos spectres RMN difficilement interprétable. En utilisant du borohydrure de *n*-tétrabutylammonium, source d'hydrure ionique soluble dans les solvants organiques, des

spectres plus propres ont été obtenus. Afin de confirmer que la méthode de mesure du rapport diastéréoisomérique était toujours valable en utilisant ces conditions, la séquence réactionnelle a été effectuée sur le silane ( $\pm$ )-**93** racémique à 0°C. Un rapport diastéréoisomérique r.d. = 1:1 a bien été mesuré.<sup>201</sup> Dans les mêmes conditions, l'hydrure du silane (-)-**93** énantiomériquement enrichi a été abstrait puis le silylpyridinium réduit à 0°C. Après formation du sel avec le (*R*)-**BINOL-PSSH** dans l'acétonitrile deutéré à -40°C, une analyse RMN <sup>1</sup>H à -30°C a permis l'observation d'un unique diastéréoisomère, traduisant la conservation de la chiralité centrée sur le silicium et l'absence d'épimérisation. Avec cette expérience nous démontrons qu'une mémoire de chiralité est possible avec des silylpyridiniums de type **103** configurationnellement stable à 0°C (**Schéma 130**).



Ainsi, la mémoire de chiralité observée au sein du silylpyridinium **103** s'explique parfaitement par la présence d'une substitution nucléophile avec inversion de configuration comme l'a décrit R. J. P. Corriu, probablement via l'intermédiaire pentavalent **215** et la formation d'une liaison 3c-4e (**Figure 57**).

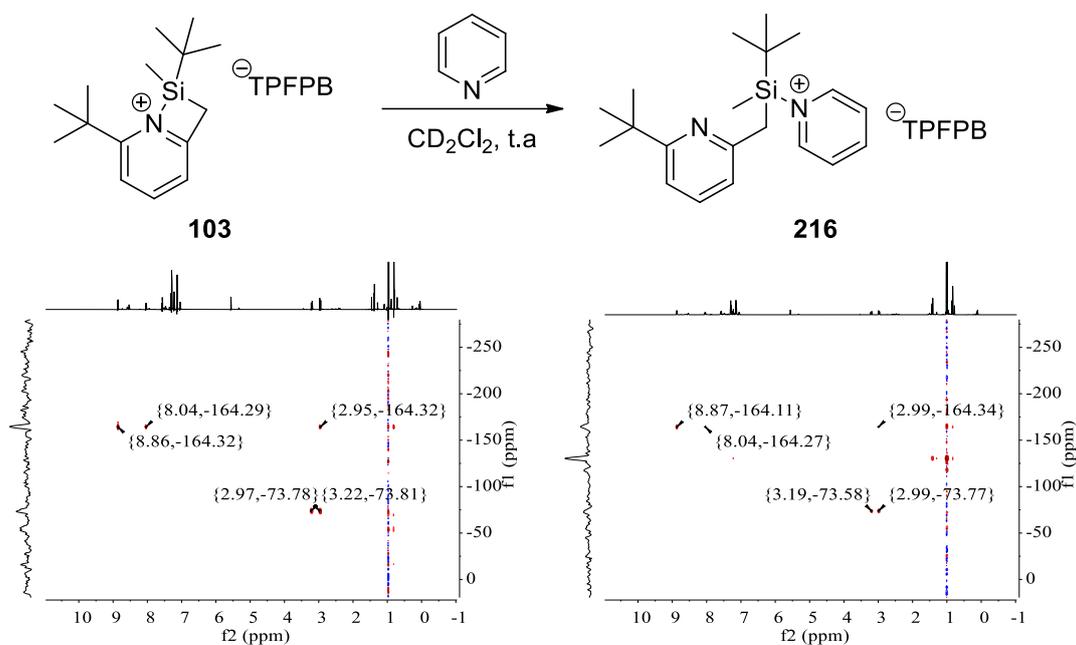
<sup>201</sup> Une expérience de contrôle a permis de confirmer la conversion totale du silane ( $\pm$ )-**93** à 0°C en moins de 20 minutes.



**Figure 57** : Structure de l'intermédiaire pentavalent **215** proposé

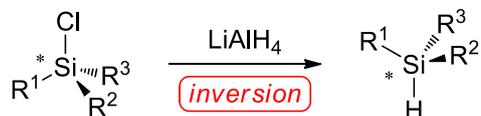
Nous avons ensuite exploré la possibilité d'inverser la configuration du silylpyridinium **103** par l'ajout d'une base de Lewis, et avons tout d'abord observé la réactivité de ce dernier avec de la pyridine. Lorsque le silylpyridinium **103** est généré à température ambiante à partir du silane ( $\pm$ )-**93**, l'ajout d'une quantité équimolaire de pyridine à cette même température conduit au silylpyridinium acyclique **216** correspondant. Ce nouveau silylpyridinium a été caractérisé par RMN multinucléaire, il possède un déplacement chimique  $\delta^{29}\text{Si} = 41.0$  ppm, inférieur à celui du silylpyridinium cyclique **103** ( $\delta^{29}\text{Si} = 57.9$  ppm) et est donc en parfaite adéquation avec la structure proposée (**Figure 58**). La RMN  $^{15}\text{N}$  a aussi permis de mettre en évidence que c'était bien la pyridine ajoutée au cours de la réaction qui est complexée au silylium, avec un déplacement chimique pour son atome d'azote  $\delta^{15}\text{N} = -164.3$  ppm traduisant sa présence sous la forme pyridinium. L'azote de la pyridine intramoléculaire possède quant à lui un déplacement de  $\delta^{15}\text{N} = -73.8$  ppm en accord avec une forme pyridine et non complexée. L'absence de variation des déplacements en RMN  $^{15}\text{N}$  en fonction de la température permet d'écarter la possibilité d'un équilibre rapide à l'échelle de temps de la RMN entre les deux formes cyclique et acyclique. En effet dans de telles circonstances les déplacements chimiques observés résulteraient de la moyenne des déplacements chimiques de ces deux espèces, pondérés par leur population respective. Les déplacements chimiques identiques à température ambiante et à 0°C traduisent la formation d'une liaison Si-N irréversible à l'échelle de temps de la RMN, et permettent aussi d'écarter une tendance à l'hypervalence pour le composé **216**.<sup>202</sup> Cependant, ces observations spectroscopiques ne permettent pas de conclure à l'absence d'un équilibre entre les silylpyridiniums cyclique et acyclique sur des temps plus longs.

<sup>202</sup> U.-H. Berlekamp, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2048-2050.



**Figure 58 :** Carte HMBC  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  du silylpyridinium **216**, à  $0^\circ\text{C}$  (gauche) et  $25^\circ\text{C}$  (droite)

A. G. Brook<sup>203</sup> et M. Kumada<sup>204</sup> ont montré que la réaction de réduction d'un chlorosilane par un hydruure s'effectuait avec inversion de configuration (**Schéma 131**). Dans notre silylpyridinium acyclique **216**, la pyridine apparaît aussi comme un groupement partant et la réduction par un hydruure devrait donc conduire au silane via une nouvelle inversion de configuration.

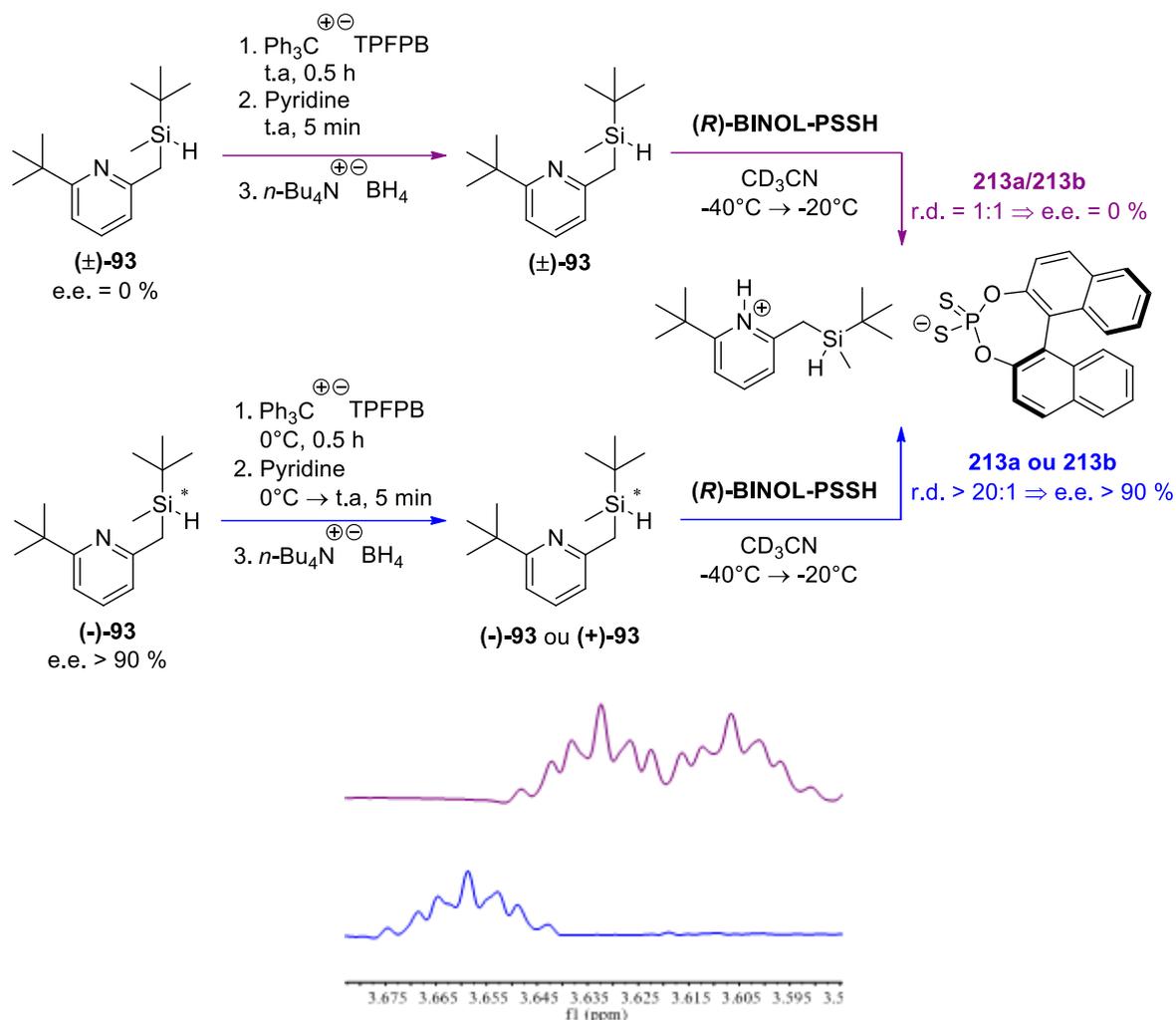


**Schéma 131 :** Inversion de configuration pour la réduction des chlorosilanes

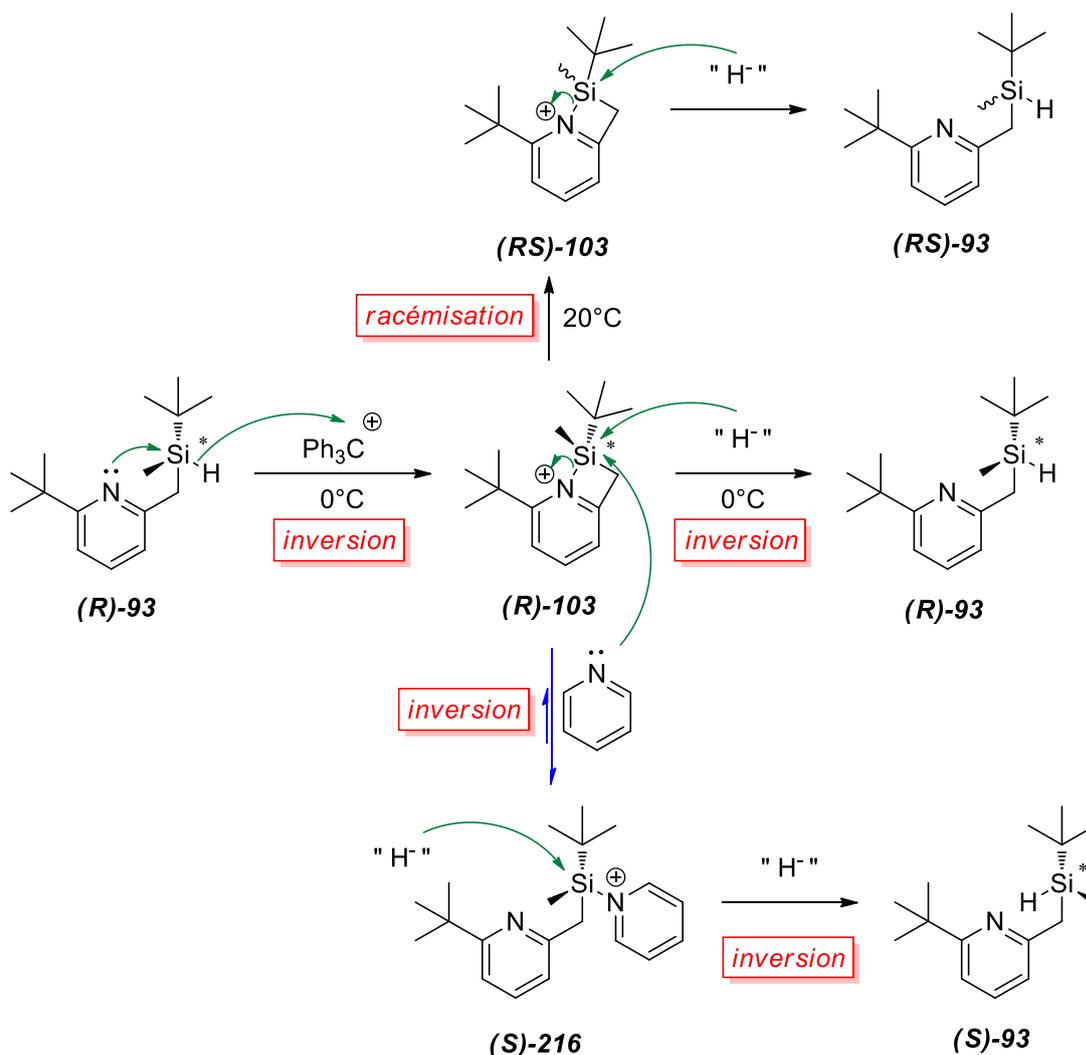
Nous avons ensuite réduit **216** avec du borohydruure de *n*-tétrabutylammonium. Le silane ( $\pm$ )-**93** de départ a ainsi été récupéré et la mesure de son excès énantiomérique par RMN comme décrit précédemment a confirmé la présence d'un mélange racémique (**Schéma 132**). Cette séquence réactionnelle a ensuite été transposée au silane (-)-**93** énantiomériquement enrichi, en générant le silylpyridinium à  $0^\circ\text{C}$  afin d'éviter la racémisation, et le silane récupéré en fin de réaction a été traité dans l'acétonitrile deutéré à  $-40^\circ\text{C}$  en présence d'une quantité équimolaire de (*R*)-BINOL-PSSH. Un unique diastéréoisomère est alors observé par RMN  $^1\text{H}$  (**Schéma 132**). Cependant cette technique d'observation des deux énantiomères n'est pas suffisamment précise pour certifier rigoureusement la présence du silane (+)-**93**. En effet nous avons remarqué au cours de cette étude que les déplacements chimiques des signaux Si-H pouvaient varier de quelques dixièmes de ppm, cette imprécision est malheureusement suffisante pour attribuer le mauvais énantiomère.

<sup>203</sup> A. G. Brook, J. M. Duff, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2118-2119.

<sup>204</sup> H. Sakurai, M. Murakami, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 519-520.


 Schéma 132 : Absence de racémisation du silylpyridinium **216**

Bien que la réduction du silylpyridinium acyclique **216** devrait se faire avec inversion de configuration et devrait conduire à la formation du silane de configuration opposé (+)-**93**, il est possible que la réduction de cette espèce se face aussi via un autre mécanisme. En effet si l'on considère un équilibre entre le silylpyridinium cyclique (**R**)-**103** et acyclique (**S**)-**216** et que cette réduction a lieu sous un régime de type Curtin-Hammett, le silylpyridinium cyclique (**R**)-**103** plus réactif serait réduit plus rapidement que le silylpyridinium acyclique (**S**)-**216**. Dans de telles circonstances, l'ajout de la pyridine n'influencerait donc pas la stéréochimie du centre silylé et le même énantiomère (**R**)-**93** serait obtenu après réduction. Toutefois, bien que nous ne soyons pas actuellement en mesure d'avancer la stéréochimie du produit final dans ce cas, une information capitale ressort de cette expérience qui est l'absence de racémisation du centre silylé au cours du processus. Une étude de dichroïsme circulaire sur cette réaction est en cours et devrait nous permettre de conclure sur la stéréochimie finale. Une figure illustrant nos observations et les mécanismes associés aux différentes transformations est donnée ci-dessous (**Figure 59**), en supposant un silane de départ (**R**)-**93** de configuration initiale *R*.



**Figure 59 :** Conditions réactionnelles nécessaires à la mémoire ou inversion de chiralité

Cette étude sur les silylpyridiniums a permis de mettre en évidence la possibilité de conserver l'information chirale portée par l'atome de silicium stéréogène lorsque le silylpyridinium **103** est généré à 0°C. Cette mémoire de chiralité est en revanche grandement érodée lorsque le silylpyridinium est généré à température ambiante. Il a été possible de dresser un bilan réactionnel global de cette étude, établi en fonctions des réactivités et des observations faites au cours de celle-ci.

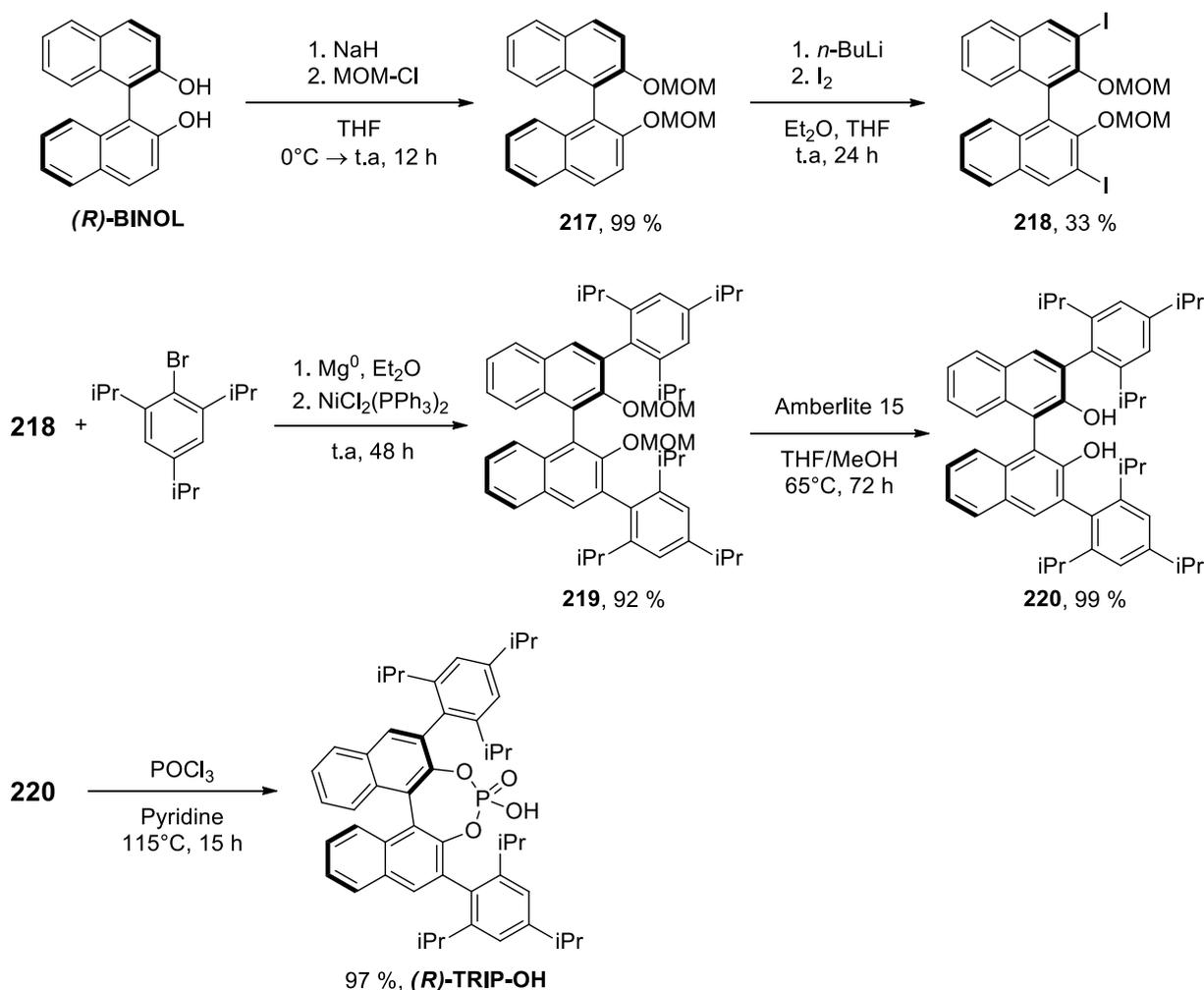
#### 4. Chiralité portée par l'anion

Afin d'entamer notre étude sur la synthèse de silyliums stabilisés intramoléculairement et possédant un contre anion chiral, nous avons réalisé la synthèse de l'acide phosphorique (**R**)-TRIP (ci-après mentionné (**R**)-TRIP-OH dans ce manuscrit, avec son anion (**R**)-TRIP-O<sup>-</sup> et son sel de

sodium (**(R)-TRIP-ONa**). Cet acide a été utilisé dans de nombreux travaux et sa synthèse et celles de ses précurseurs ont été décrites par de nombreux groupes de recherche.<sup>205,206,207</sup>

#### 4.1. Protodésilylation de dérivés allylsilanes

Le (**(R)-TRIP-OH**) a été synthétisé en cinq étapes à partir du (**(R)-BINOL**) en utilisant les conditions réactionnelles disponibles dans la littérature (**Schéma 133**). La première étape consiste en une protection des groupements phénol du (**(R)-BINOL**) par du MOM-Cl pour former le diéther **217**. Après déprotonation régiosélective via une double ortho-lithiation de **217** par du *n*-BuLi, le dianion est piégé par de l'iode pour conduire au composé **218**. Le composé **219** est ensuite obtenu par un couplage de Kumada catalysé au nickel entre **218** et le bromure de 2,4,6-triisopropylphénylmagnésium. Les deux groupements éthers sont ensuite déprotégés en conditions acides avec une résine d'Amberlite 15 afin de libérer les groupements phénols du composé **220**, lequel après réaction avec le trichlorure de phosphoryle en présence d'un excès de pyridine conduit à l'acide phosphorique (**(R)-TRIP-OH**).



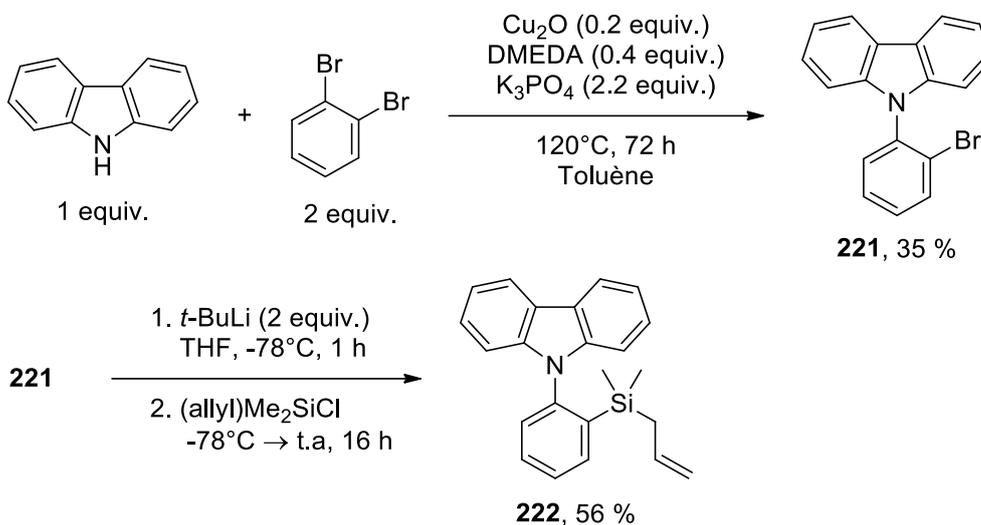
**Schéma 133** : Route synthétique utilisée menant à la formation du (**(R)-TRIP-OH**)

<sup>205</sup> M. Klussmann, L. Ratjen, S. Hoffmann, V. Wakchaure, R. Goddard, B. List, *Synlett* **2010**, 2010, 2189-2192.

<sup>206</sup> T. R. Wu, L. Shen, J. M. Chong, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2701-2704.

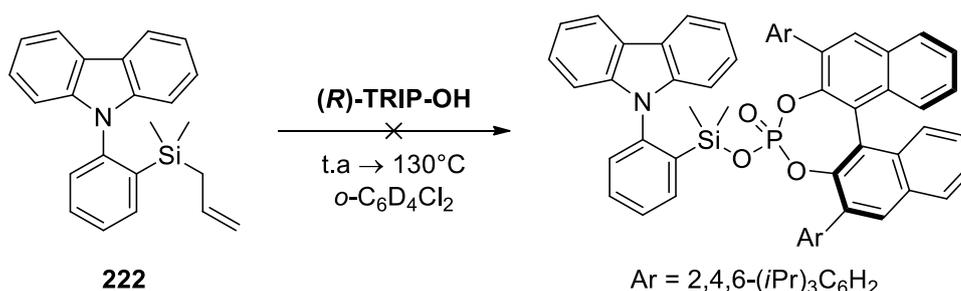
<sup>207</sup> F. Romanov-Michailidis, L. Guénée, A. Alexakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9266-9270.

Cet acide en main, nous nous sommes alors penchés sur la synthèse de l'allylsilane **222** porteur d'un motif carbazole (**Schéma 134**). Le choix de **222** est basé sur les travaux précédents du laboratoire ayant établi la bonne stabilité des silyliums présentant un motif ortho-carbazole.<sup>108</sup> Ce dernier est obtenu en deux étapes. La première consiste en un couplage au cuivre pour former le bromure d'aryle **221**,<sup>208</sup> et la seconde en une réaction de silylation via un intermédiaire organolithié formé par réaction d'échange halogène/lithium.



**Schéma 134** : Synthèse de l'allylsilane **222**

Une tentative de réaction de protodesilylation a alors été conduite entre le (*R*)-TRIP-OH et **222**. Cependant, même après 96 h à température ambiante dans l'*o*-dichlorobenzène-*d*<sub>4</sub>, aucune réaction n'a lieu et les deux réactifs restent inchangés. Un chauffage progressif, à 40°C pendant 3 h, puis 90°C pendant 20 h ne donne aucun résultat (**Schéma 135**). Finalement un chauffage prolongé à 130°C pendant 3 h conduit à de la dégradation.



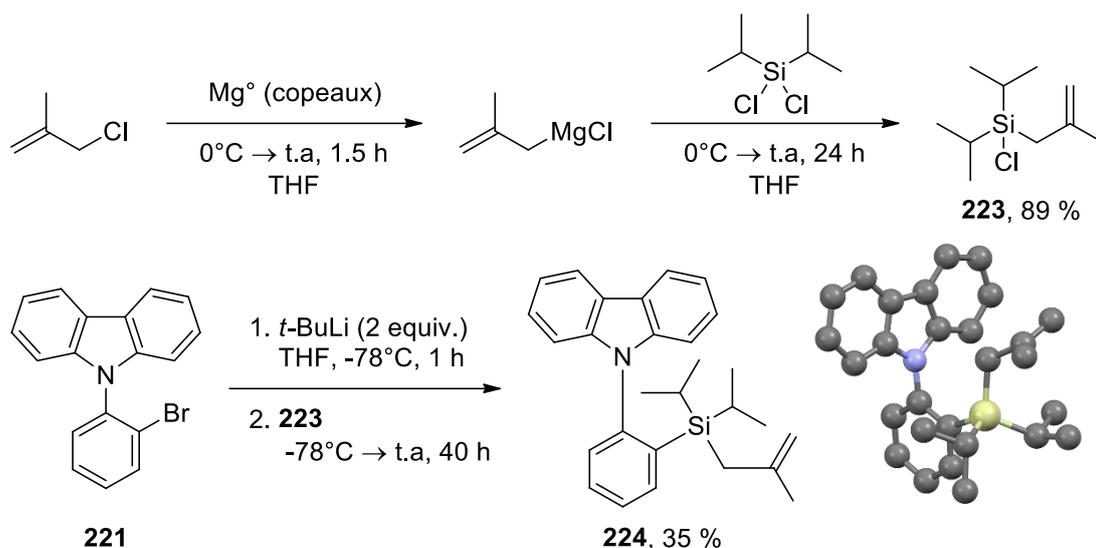
**Schéma 135** : Tentative de protodesilylation de **222**

Face à ce manque de réactivité, nous avons envisagé la synthèse d'un méthylallylsilane plus nucléophile et plus sensible aux acides.<sup>209</sup> Pour cela il nous a fallu d'abord synthétiser un chlorosilane porteur d'un substituant méthylallyle. Le chlorosilane **223** a été obtenu à partir de la réaction entre le diisopropyldichlorosilane et une solution fraîchement préparée de chlorure de méthylallylmagnésium. Le méthylallylsilane **224** est enfin obtenu par silylation du bromure

<sup>208</sup> S. Chun To, F. Yee Kwong, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5079-5081.

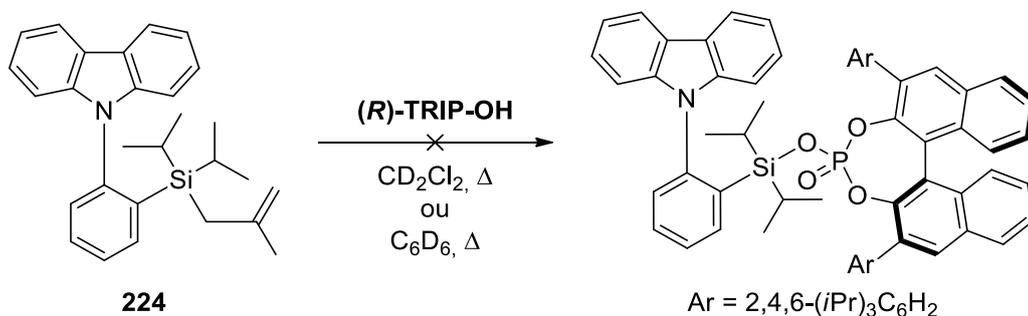
<sup>209</sup> G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4954-4961.

d'aryle **221**. En plus des caractérisations spectroscopiques multinucléaires, la structure de **224** a été confirmée par DRX (**Schéma 136**).



**Schéma 136** : Synthèse et structure DRX du méthylallylsilane **224**

Nous avons ensuite testé ce méthylallylsilane dans la réaction de protodesilylation par le (*R*)-**TRIP-OH**. Malheureusement, comme dans le cas de l'allylsilane **222**, nous avons constaté l'absence de réaction entre ces deux composés à reflux du dichlorométhane-d<sub>2</sub> ou du benzène-d<sub>6</sub> (**Schéma 137**).

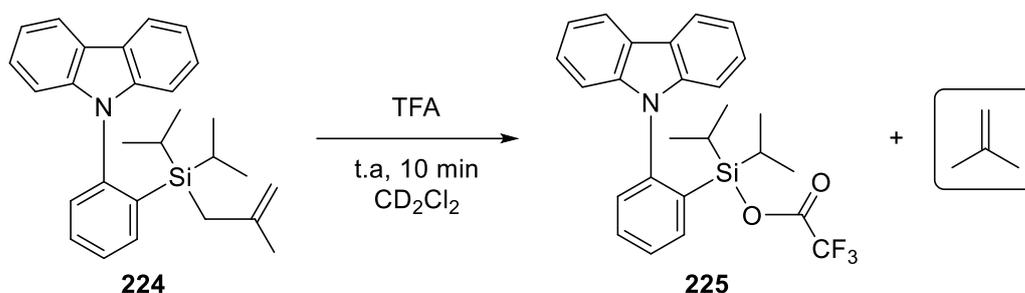


**Schéma 137** : Tentative de protodesilylation de **224**

De nouveau face à une absence de réactivité, nous avons souhaité apprécier la réactivité du méthylallylsilane **224** vis-à-vis d'un autre acide de Brønsted. Nous souhaitions pour cela utiliser un acide dont le pK<sub>a</sub> est similaire à celui du (*R*)-**TRIP-OH** qui est établi à 4.2 dans le DMSO.<sup>210</sup> Nous avons par conséquent utilisé le TFA dont le pK<sub>a</sub> est de 3.45 dans le DMSO.<sup>211</sup> Nous avons pu constater par RMN que l'ajout sous atmosphère d'argon d'une solution de TFA dans le dichlorométhane-d<sub>2</sub> au composé **224** conduisait rapidement à la formation quasi-exclusive (à l'exception de quelques signaux très minoritaires) du trifluoroacétate de silyle **225** accompagnée de la production d'isobutène (**Schéma 138**).

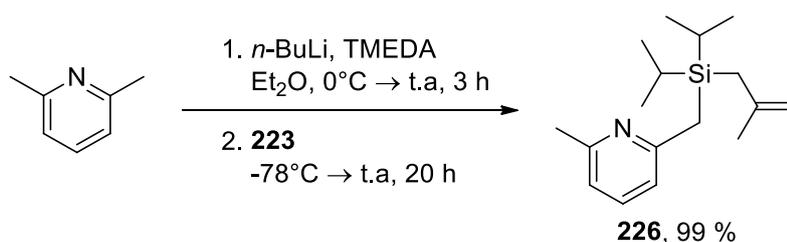
<sup>210</sup> T. James, M. van Gemmeren, B. List, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9388-9409.

<sup>211</sup> T. Akiyama, K. Mori, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9277-9306.

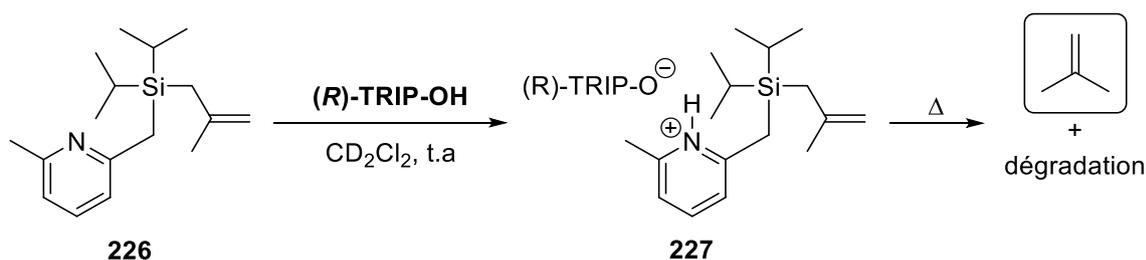
Schéma 138 : Protodésilylation de **224** par le TFA

Il semblait donc que le (*R*)-TRIP-OH soit trop encombré et pas suffisamment accessible pour protoner ces dérivés allylsilanes et ainsi conduire au phosphate de silyle désiré via une réaction de protodésilylation. Dans ce contexte, nous avons envisagé un nouveau méthylallylsilane qui serait susceptible d'aider cette protodésilylation en remplaçant le motif carbazole par une pyridine. En effet cette base devrait facilement être protonée en présence du (*R*)-TRIP-OH, la proximité du proton avec le groupement méthylallyle favorisant la protodesilylation.

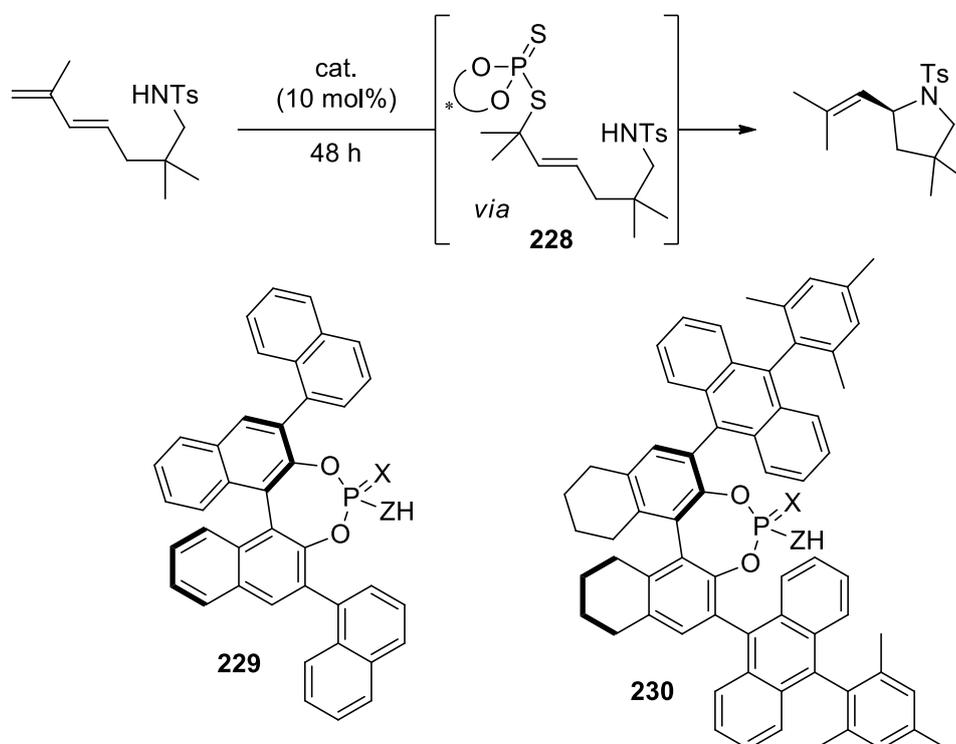
La synthèse du dérivé (méthylpyridyl)(méthylallyl)silane **226** a ainsi été effectuée (Schéma 139). Ce dernier a été obtenu en une étape à partir de la 2,6-lutidine et du chlorosilane **223** avec un excellent rendement.

Schéma 139 : Synthèse du méthylallylsilane **226**

Comme anticipé, lorsque le composé **226** est engagé dans une réaction à température ambiante avec le (*R*)-TRIP-OH, le sel **227** résultant de la réaction acide/base se forme, ce dernier exhibant des signaux différents pour les protons diastéréotopes du CH<sub>2</sub> benzylique. En chauffant la réaction à reflux pendant plusieurs heures, le spectre RMN <sup>1</sup>H montre la formation d'isobutène, accompagnée d'une dégradation du milieu réactionnel (Schéma 140). Le manque de stabilité du phosphate de silylium formé *in situ* provient très probablement de la nécessité de chauffer la réaction pour permettre la protodésilylation ; l'instabilité intrinsèque des silyliums nous contraint donc à trouver une alternative afin de permettre une protodésilylation dans des conditions plus douces.

Schéma 140 : Tentative de protodésilylation de **226** par le (*R*)-TRIP-OH

Nous nous sommes alors tournés vers la synthèse d'un acide à chiralité axiale plus fort que les BINOL-acides phosphoriques ( $pK_a \approx 4.2$ , DMSO). Alors que de nombreux travaux ont été réalisés sur les dérivés BINOL-phosphoramides ( $pK_a \approx 3.3$ , DMSO) ou BINOL-sulfonimides ( $pK_a \approx 1.8$ , DMSO),<sup>210</sup> très peu d'études ont été réalisées sur les BINOL-acides dithiophosphoriques dont un  $pK_a$  très faible a été calculé autour de  $-4.2$ .<sup>212</sup> Un tel acide serait donc environ  $10^8$  fois plus acide que son analogue oxygéné, cette acidité élevée étant illustrée récemment dans une étude réalisée par l'équipe de F. D. Toste, à propos de la réaction d'hydroamination intramoléculaire énantiosélective (**Tableau 23**).<sup>213</sup> Les auteurs proposent un mécanisme en deux étapes, avec une première réaction de type thiol-ène entre l'acide et l'alcène terminal, suivie d'une réaction de type  $SN_2'$  avec l'attaque de la tosylamine sur la double liaison et déplacement du dithiophosphate. Cette proposition est corroborée par l'observation par spectrométrie de masse de l'intermédiaire **228** formé au cours de la réaction.



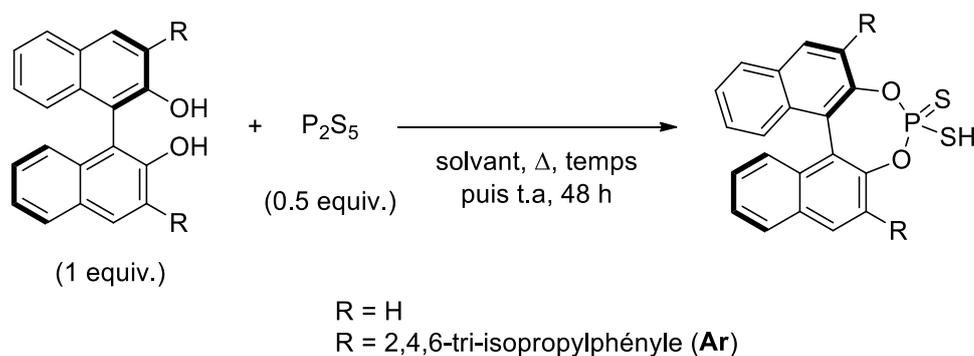
Entrée	Cat.	X	Z	Solvant	Température	Rdt	e.e.
1	<b>229</b>	O	O	$CDCl_3$	$30^\circ C$	0 %	--
2	<b>229</b>	O	NTf	$CDCl_3$	$30^\circ C$	0 %	--
3	<b>229</b>	S	NTf	$CDCl_3$	$30^\circ C$	89 %	46 %
4	<b>229</b>	S	S	$CDCl_3$	$30^\circ C$	91 %	41 %
5	<b>230</b>	S	S	$FC_6H_5$	$23^\circ C$	98 %	96 %

**Tableau 23** : Réaction d'hydroamination énantiosélective catalysée par les BINOL-acides dithiophosphoriques **229** et **230**

<sup>212</sup> C. Yang, X.-S. Xue, J.-L. Jin, X. Li, J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 7076-7085.

<sup>213</sup> N. D. Shapiro, V. Rauniyar, G. L. Hamilton, J. Wu, F. D. Toste, *Nature* **2011**, *470*, 245-249.

Nous avons ainsi entrepris la synthèse de BINOL-acides dithiophosphoriques dans le but de les utiliser dans la réaction de protodésilylation. En suivant un protocole décrit par l'équipe de B.-F. Hu, l'acide dithiophosphorique (**R**)-BINOL-PSSH est facilement obtenu à partir du (**R**)-BINOL et du pentasulfure de diphosphore (P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) dans le xylène à reflux jusqu'à complète dissolution de ce dernier.<sup>214</sup> En redescendant à température ambiante le produit cristallise progressivement et après 24 h, le (**R**)-BINOL-PSSH est isolé par filtration (**Tableau 24**, entrée 1). Un protocole similaire a été appliqué au diol **220** précédemment synthétisé. L'absence totale de conversion du diol est cependant notée après 4 h à reflux (**Tableau 24**, entrée 2). Nous avons donc envisagé un chauffage plus poussé, et après deux sessions de 5 minutes de chauffage micro-onde à 180°C en tube scellé, le diol **220** est totalement converti. Le spectre RMN <sup>1</sup>H du produit brut révèle un spectre complexe et la RMN <sup>31</sup>P la présence de deux produits phosphorés majoritaires (**Tableau 24**, entrée 3). La très grande solubilité de ces composés dans les solvants apolaires tels que le pentane rend leur purification par recristallisation impossible. Nous avons donc décidé de poursuivre l'étude avec le (**R**)-BINOL-PSSH synthétisé afin d'apprécier la réactivité de cette famille d'acides vis-à-vis des allylsilanes.



Entrée	-R	Solvant	Température	Temps	Produit	Rdt
1	-H	<i>m</i> -Xylène	139°C	2 h	( <b>R</b> )-BINOL-PSSH	70 %
2	-Ar	<i>m</i> -Xylène	139°C	4 h	( <b>R</b> )-TRIP-PSSH	0 % <sup>[a]</sup>
3 <sup>[b]</sup>	-Ar	<i>m</i> -Xylène	180°C	2 x 5 min	( <b>R</b> )-TRIP-PSSH	Mélange

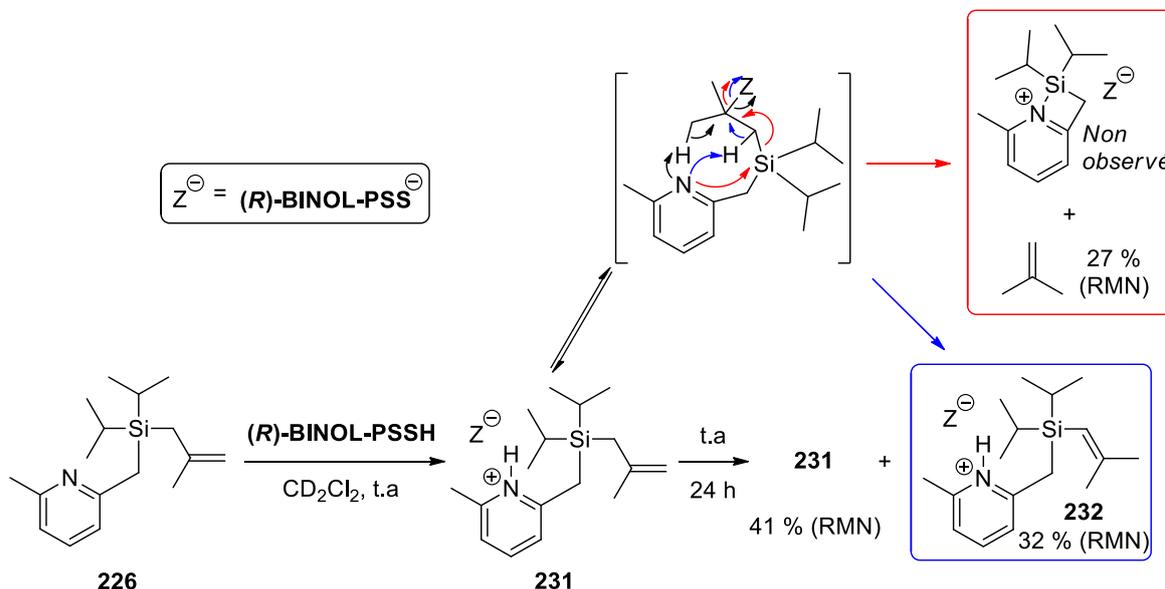
[a] Suivi CCM, absence de conversion. [b] Chauffage micro-onde en tube scellé.

**Tableau 24** : Synthèse des BINOL-acides dithiophosphoriques

Nous avons tout d'abord essayé de faire réagir cet acide (**R**)-BINOL-PSSH avec le composé **226** dans le dichlorométhane-d<sub>2</sub>, et comme attendu la réaction acide/base a conduit initialement à la formation du sel de dithiophosphate de pyridinium **231** (**Schéma 141**). Il est néanmoins possible d'observer dès le début de la réaction la formation de deux composés très minoritaires, le premier est l'isobutène issu de la réaction de protodésilylation, et le second le vinylsilane **232** résultant probablement d'une réaction d'isomérisation de l'allylsilane. Après 24 h à température ambiante, les proportions de ces composés ont pu être déterminées par intégration sur le spectre RMN <sup>1</sup>H. La présence de nombreux composés et signaux sur le spectre RMN a cependant empêché

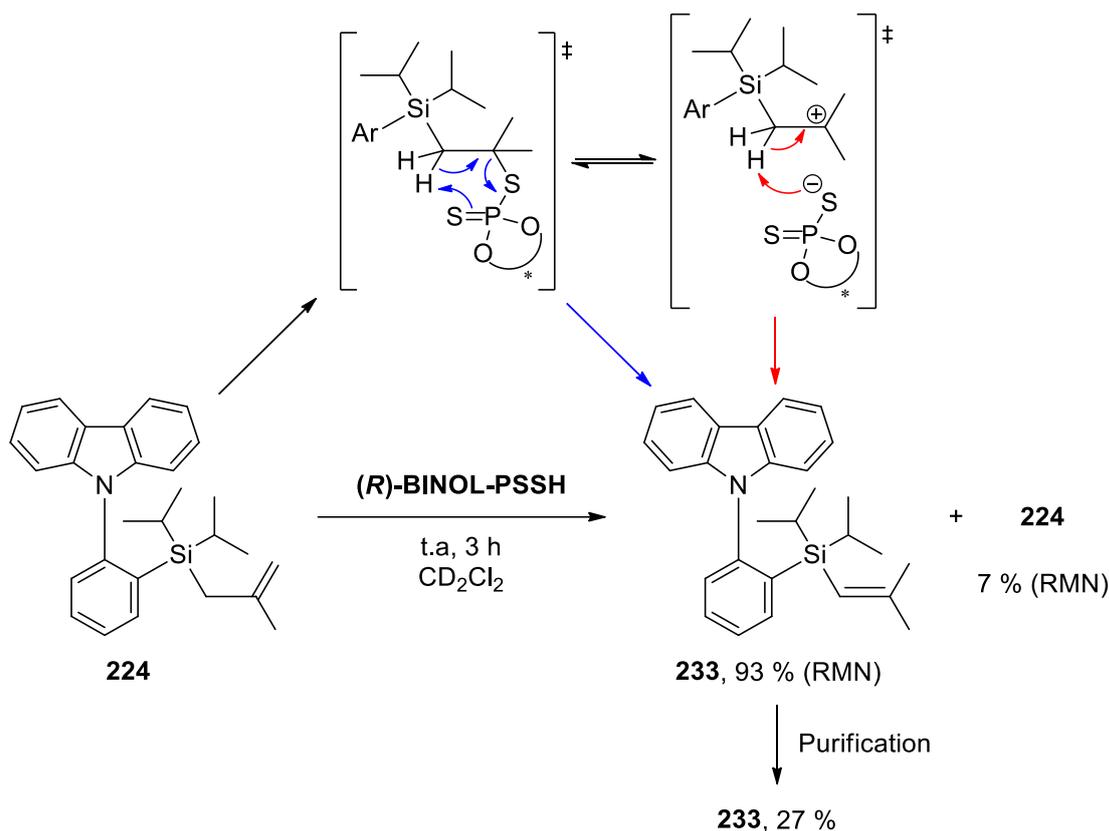
<sup>214</sup> B.-Q. Gong, W.-Y. Chen, B.-F. Hu, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1991**, 57, 87-94.

l'observation du dithiophosphate de silyle qui devrait être formé au cours de la réaction de protodésilylation. Bien que la réactivité du **(R)-BINOL-PSSH** vis-à-vis du méthylallylsilane **226** ne soit pas contrôlée et conduise à la formation de différents produits, cette réactivité est néanmoins présente à température ambiante.



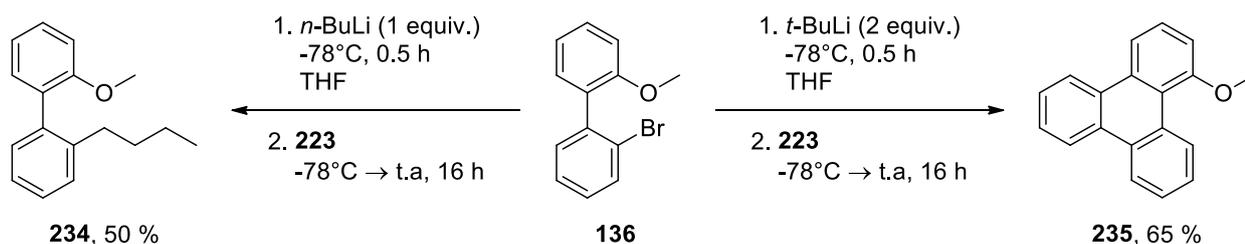
**Schéma 141** : Réaction de protodésilylation et d'isomérisation de **226** dans le dichlorométhane- $d_2$

Nous avons ensuite porté notre attention sur la réaction entre le **(R)-BINOL-PSSH** et le méthylallylsilane **224**. Dans cette expérience, nous avons pu constater qu'après 3 h de réaction, **224** est presque totalement converti en vinylsilane **233** correspondant (**Schéma 142**). De l'isobutène est observable seulement à l'état de trace sur le spectre RMN  $^1\text{H}$ , indiquant que la réaction de protodésilylation est défavorisée au profit de la réaction d'isomérisation. Dans le cas présent, il est peu probable que l'azote du groupement carbazole intervienne dans cette réaction d'isomérisation en raison de sa faible basicité. Deux voies réactionnelles peuvent être néanmoins proposées, la première met en jeu le site basique du dithiophosphate qui arracherait l'un des protons en position alpha du silicium, en raison de sa plus grande acidité, via un état de transition cyclique à 6 chaînons et initierait sa propre élimination pour conduire au vinylsilane **233** (**Schéma 142**, flèches bleues). La deuxième proposition mécanistique envisagerait un intermédiaire sous la forme d'une paire d'ions possible grâce à la formation d'un carbocation tertiaire, l'anion dithiophosphate arracherait alors le proton en alpha du silicium pour conduire au vinylsilane **233** (**Schéma 142**, flèches rouges). Ce vinylsilane **233** a pu être purifié par chromatographie mais isolé avec un faible rendement, en raison de la faible différence de polarité entre lui et l'allylsilane de départ **224**.

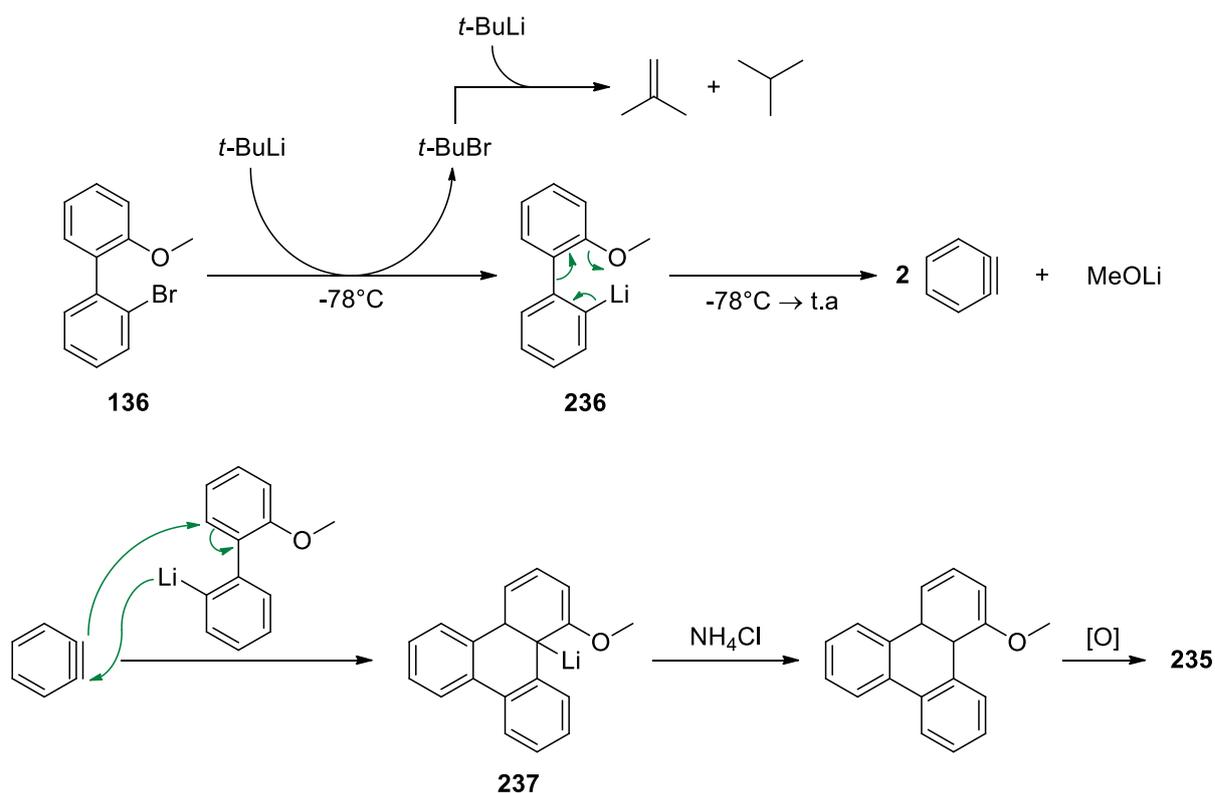


Il semble donc que la présence d'une très faible base de Lewis (carbazole) ne fournisse pas une assistance nucléophile suffisante au silicium pour permettre le clivage de la liaison Si-C<sub>allyl</sub>, alors que la présence d'une base de Lewis plus forte (pyridine) conduise à un mélange de produits.

Nous avons imaginé que l'utilisation d'un éther comme base de Lewis pouvait être un bon compromis, et avons décidé d'adapter cette étude à nos systèmes biphényles (vus au chapitre 3 de ce manuscrit) par l'introduction d'un substituant allyle sur le silicium (**Schéma 143**). Cependant, la silylation du bromure d'aryle **136** dans les conditions de synthèse du silane **143**, n'a pas conduit au produit désiré mais au composé **234**. La présence de cette réaction secondaire traduit un trop grand encombrement stérique du chlorosilane. Afin de pallier à cette réaction secondaire, il est courant d'effectuer l'expérience en utilisant deux équivalents de *tert*-butyle lithium, le deuxième équivalent réagissant avec le bromure de *tert*-butyle pour générer du *tert*-butane, de l'isobutène et du bromure de lithium. Dans ces conditions, aucune trace du produit n'a pu être observée, en revanche le composé **235** a été isolé avec un rendement de 65 %.



Un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire benzyne est suggéré afin d'expliquer la formation du composé **235** (**Schéma 144**). Tout d'abord l'aryllithium **236** est formé à basse température, ce dernier se décomposant progressivement lors de la remontée en température sans réagir avec le chlorosilane, produisant deux équivalents de benzyne et du méthanolate de lithium. Ce benzyne réagit ensuite avec une molécule d'aryllithium **236** pour conduire à **237**. Ce dernier est hydrolysé par du chlorure d'ammonium lors du traitement de la réaction, puis se réaromatise, probablement en présence de l'oxygène de l'air, pour conduire au produit **235**. Un rendement théorique maximal de  $2/3 \equiv 66.7\%$  peut être obtenu par ce processus, très proche du rendement expérimental de 65 %.



**Schéma 144** : Mécanisme proposé pour la formation du produit **235**

L'instabilité de l'aryllithium **237** nous a conduit vers une autre voie de synthèse décrit par R. Shintani et T. Hayashi permettant la synthèse de biphénylsilanes encombrés (**Schéma 145**).<sup>161</sup> Dans une première étape, les auteurs réalisent une silylation de la fonction phénol du dérivé **238** par un chlorosilane encombré pour conduire au composé **239**. Ensuite, une réaction d'échange halogène/lithium par le  $n\text{-BuLi}$  permet la formation du carbanion lequel conduit à **240** via une réaction de type rétro-Brook-1,5. La force motrice de cette réaction est la formation de la base la plus faible avec le passage d'un carbanion à un phénolate.

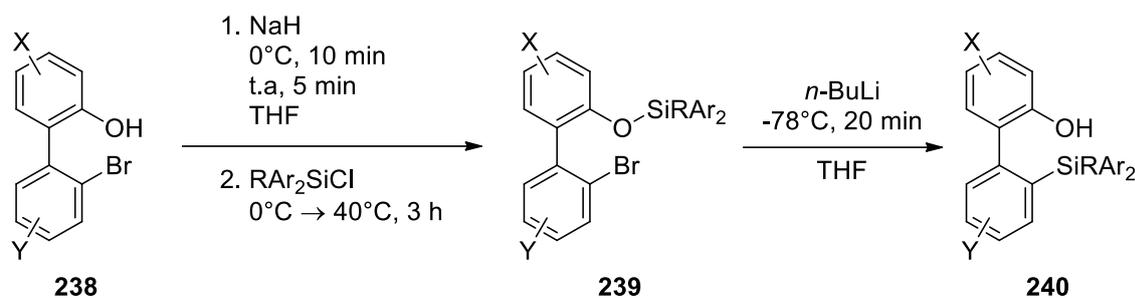
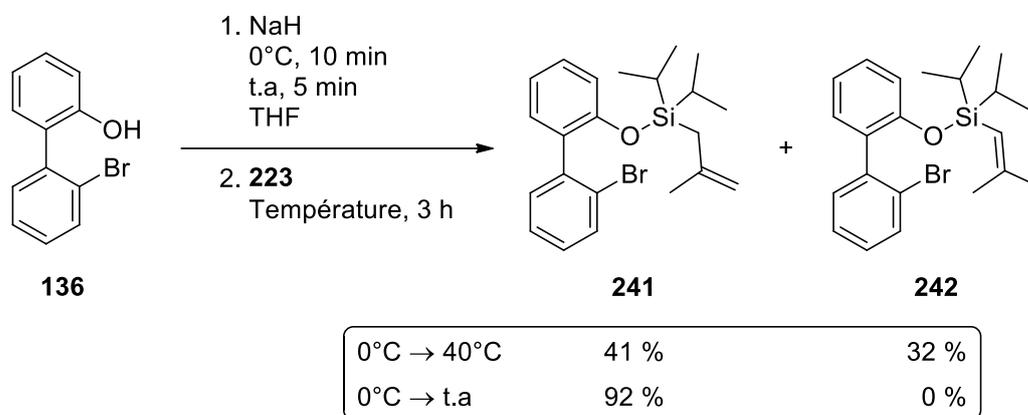


Schéma 145 : Synthèse de biphénylsilanes encombrés par Shintani et Hayashi

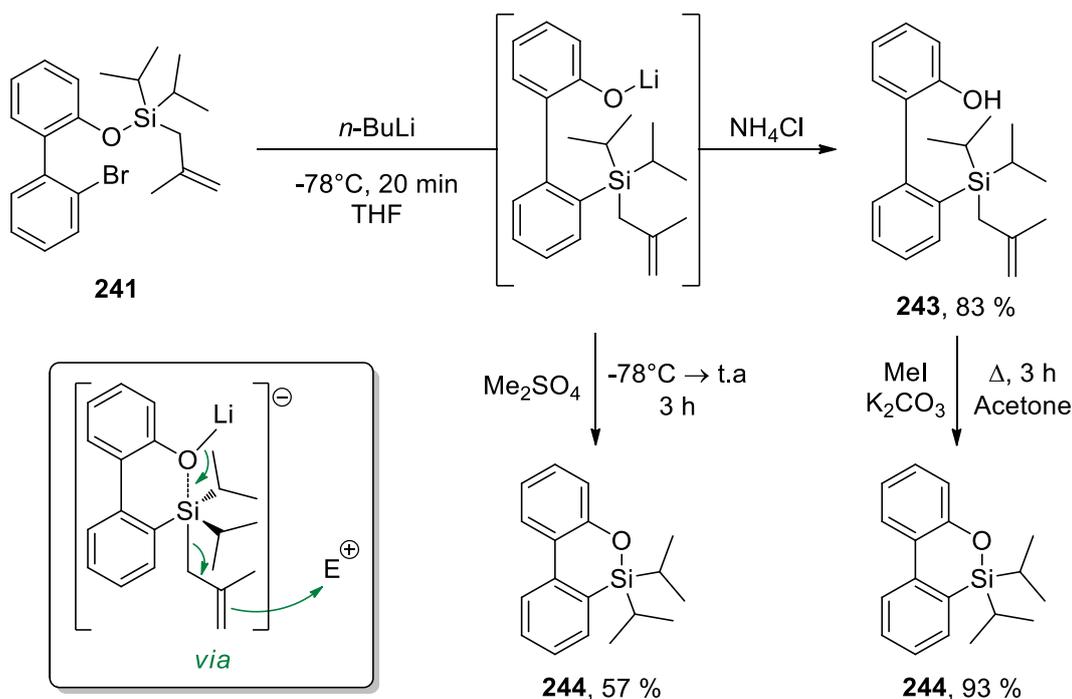
Cette méthode a été appliquée aux composés **136** et **223** et, dans les conditions décrites par les auteurs, le produit **241** a pu être isolé avec un rendement de 41 %. Dans ces conditions le vinylsilane **242** est aussi obtenu avec un rendement de 32 %. La réaction est alors reconduite en laissant la réaction évoluer à température ambiante lors de la dernière étape, seul le produit désiré **241** étant isolé avec un excellent rendement (Schéma 146).

Schéma 146 : Synthèse de l'éther de silyle **241**

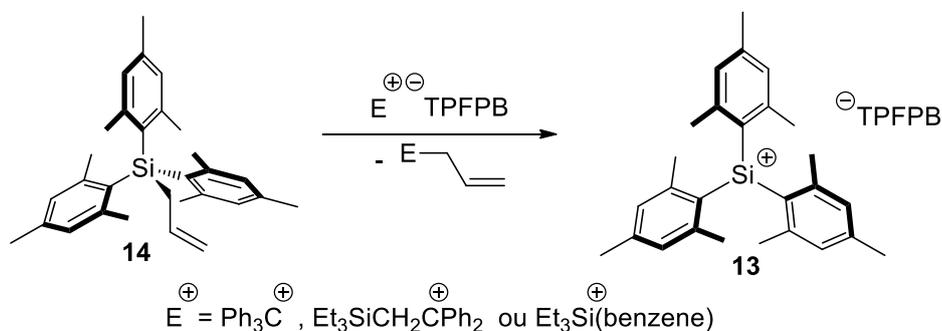
L'étape suivante a alors été effectuée et le produit désiré **243** obtenu avec un bon rendement (Schéma 147). La méthylation de la fonction phénol a été réalisée dans des conditions classiques d'alkylation (avec l'iodure de méthyle en présence de carbonate de potassium dans l'acétone à reflux), mais seul le produit **244** a été formé dans ces conditions. Nous avons donc utilisé le diméthyle sulfate, un électrophile plus dur, et l'avons engagé dans une réaction à -78°C avec le phénolate de lithium présent en solution. Cette réaction a conduit à la formation du même produit majoritaire **244**, accompagné de nombreux sous-produits non identifiés. Ces résultats laissent penser que le phénolate de lithium généré *in situ* interagit avec l'atome de silicium et déplace le groupement méthallyle qui s'avère un bon groupement partant, cette réaction étant favorisée par la formation d'une liaison forte Si-O. Des ruptures de liaison C-Si dans des conditions similaires ont déjà été décrites dans la littérature.<sup>215,216</sup>

<sup>215</sup> T. Harada, S. Imanaka, Y. Ohyama, Y. Matsuda, A. Oku, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5807-5810.

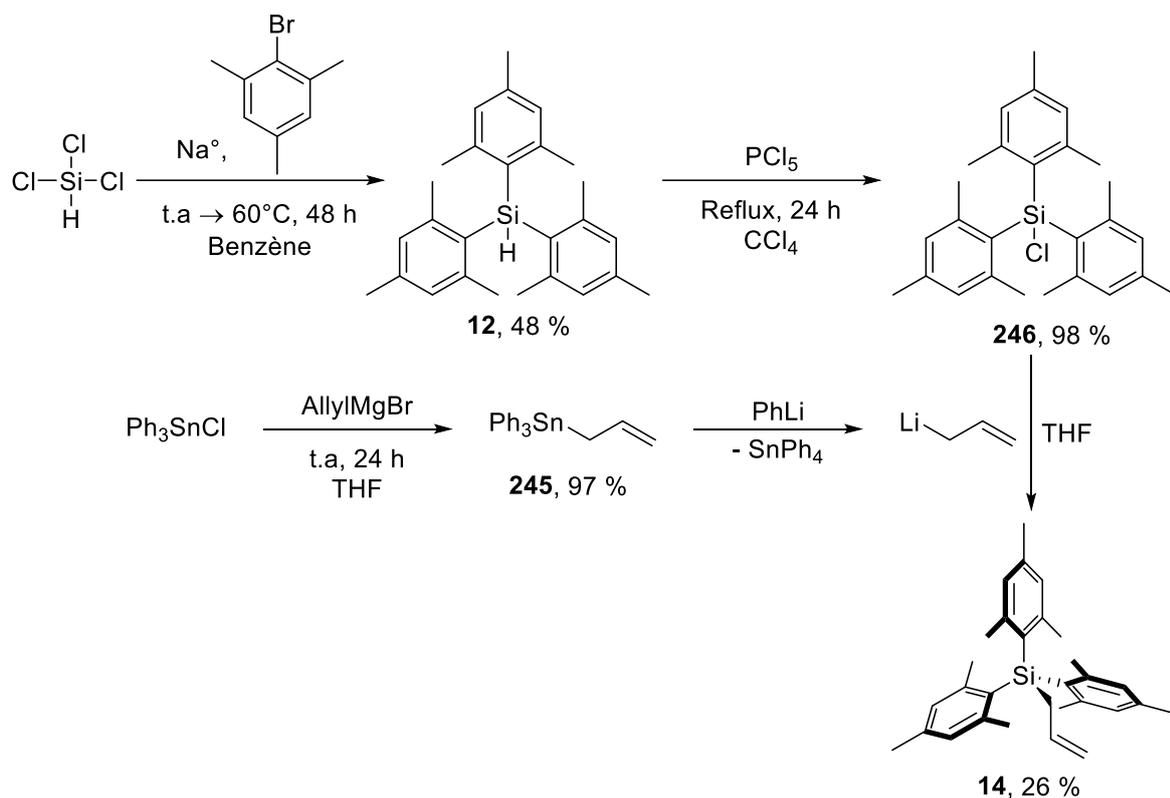
<sup>216</sup> Y. Landais, C. Mahieux, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 675-679.



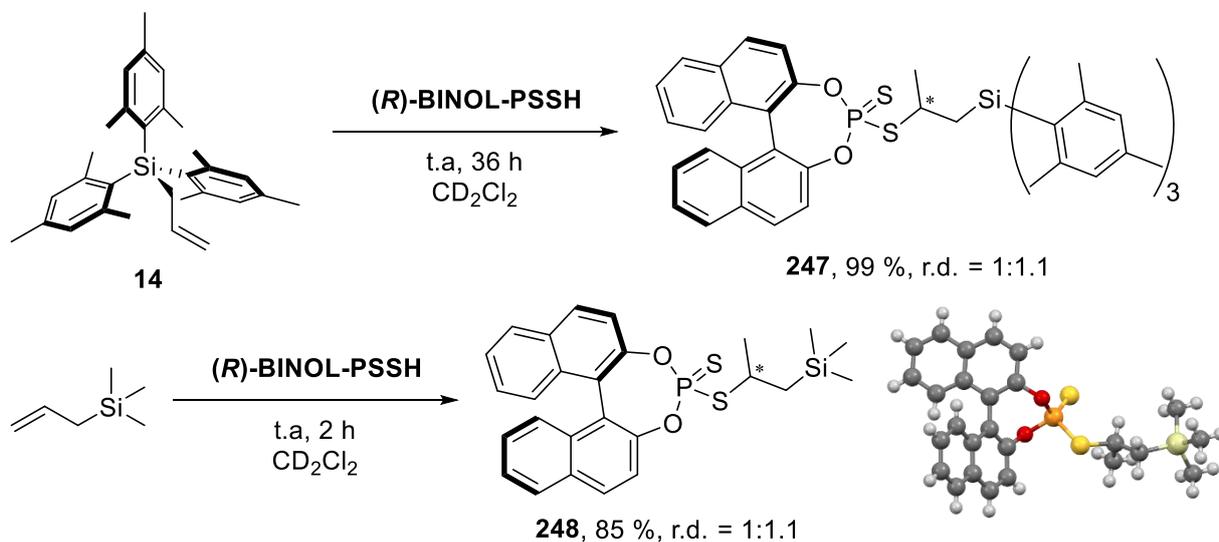
Nous nous sommes finalement tourné vers l'allyltrimésitylsilane **14** décrit par J. B. Lambert, lequel en raison des importantes gênes stériques internes<sup>47</sup> peut, sans assistance nucléophile, subir une réaction de déallylation. En effet J. B. Lambert a montré que la réaction de cet allylsilane extrêmement encombré avec un cation électrophile porteur d'un anion très peu coordinant conduisait à la formation du trimésitylsilylium **13** (Schéma 148).<sup>35,36,42</sup>



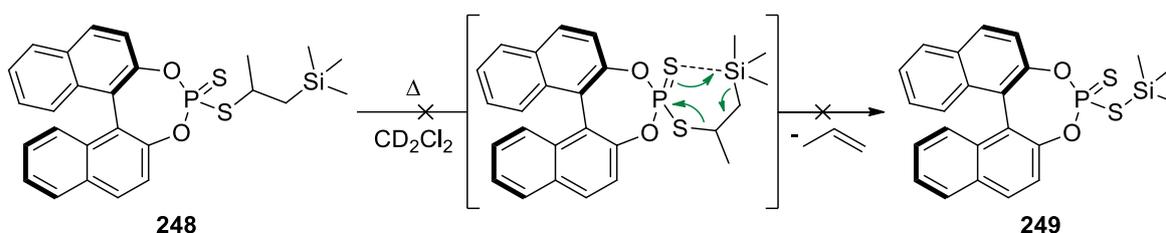
Nous avons donc entrepris la synthèse de l'allyltrimésitylsilane en suivant le protocole déjà établi par J. B. Lambert,<sup>47</sup> avec comme première étape la triple addition du mésitylure de sodium sur le trichlorosilane conduisant au trimésitylsilane **12** (Schéma 149). Ce silane est ensuite converti en chlorosilane **246** correspondant par traitement avec du pentachlorure de phosphore. Finalement, le chlorosilane est mis en réaction avec l'allyllithium (produit par la réaction entre le phényllithium et l'allyltriphénylstannane **245**) pour conduire à l'allyltrimésitylsilane **14**.



Cet allylsilane très encombré en main, sa réaction avec le **(R)-BINOL-PSSH** a pu être étudiée. Cette expérience n'a conduit ni à de la protodésilylation ni à de l'isomérisation, mais à une réaction propre et lente d'addition de type thiol-ène de l'acide dithiophosphorique sur la double liaison. Après 36 h la réaction est complète et seul le produit d'addition **247** est obtenu (**Schéma 150**, haut). La réaction entre l'allyltriméthylsilane peu encombré et le **(R)-BINOL-PSSH** a également été effectuée et de nouveau, seul le produit d'addition de type thiol-ène **248** est obtenu. La réaction est complète en 2 h dans ce cas, mettant en évidence l'influence de l'encombrement stérique. Dans ce dernier cas, des monocristaux ont pu être obtenus et la structure a pu être confirmée par DRX (**Schéma 150**, bas).

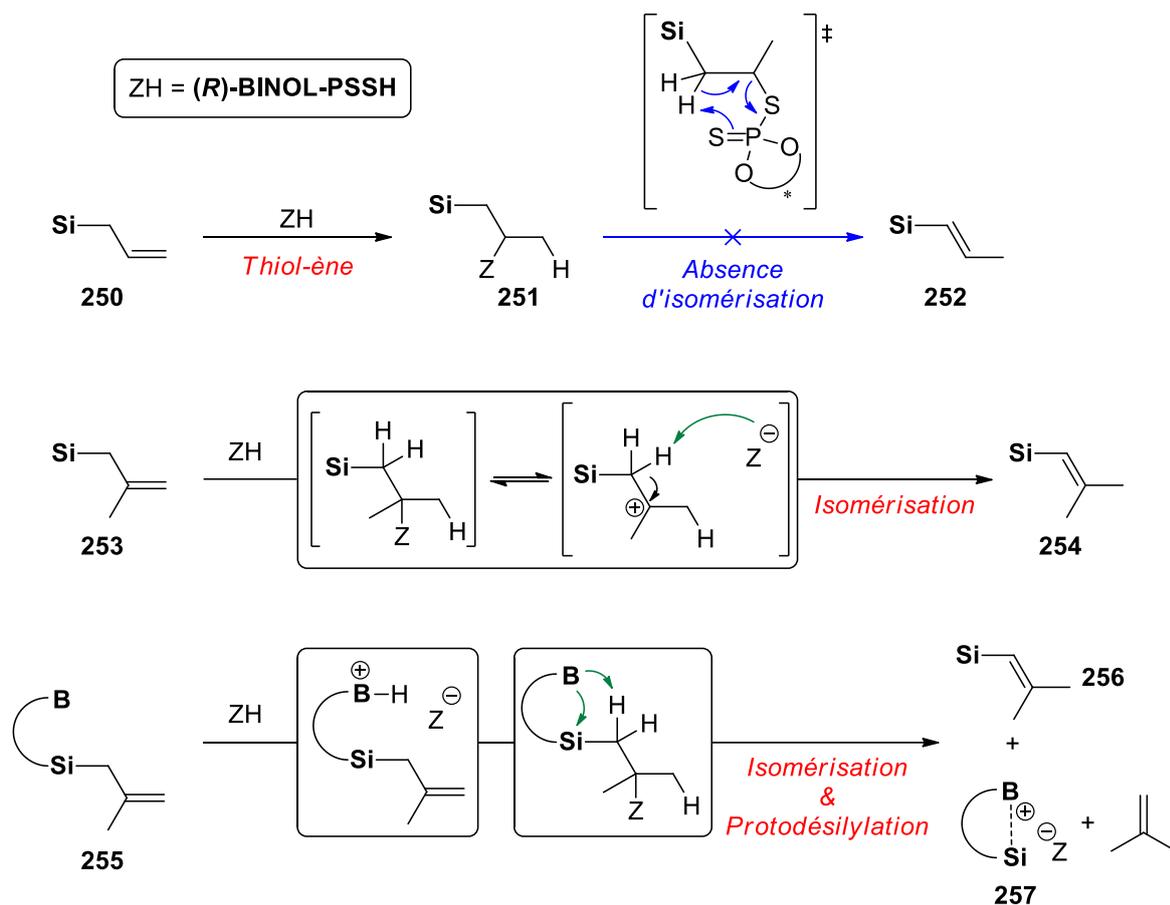


Finalemment, en raison du faible encombrement stérique autour du silicium dans le composé **248**, nous avons envisagé que, sous activation thermique, le centre basique du dithiophosphate puisse agir en tant que nucléophile et assister le départ du groupement silylé à travers un cycle à 6 chaînons, et ainsi provoquer le clivage de la liaison Si-C pour conduire au dithiophosphate de triméthylsilyle **249** avec élimination de propène. Un chauffage à reflux du dichlorométhane-d<sub>2</sub> pendant 1 h, puis à 100°C pendant 1 h dans un tube scellé ne conduit cependant à aucune altération du composé **248** (Schéma 151).



**Schéma 151** : Tentative de formation du dithiophosphate de triméthylsilyle **249** par chauffage

Ainsi, l'utilisation d'allylsilanes **250** (allyltriméthylsilane et allyltriméthylsilane) en l'absence de base intramoléculaire conduit exclusivement à la formation du produit d'addition de type thiol-ène **251** (Schéma 152). L'utilisation d'un méthylallylsilane plus riche **253** et porteur d'une base faible (carbazole) conduit très majoritairement au produit d'isomérisation **254**. L'absence d'isomérisation des allylsilanes **250** en leur vinylosilane **252** laisse penser que dans le cas des méthylallylsilanes **253**, le mécanisme via la formation d'une paire d'ions est privilégié face à celui faisant intervenir le centre basique du dithiophosphate. Finalement l'utilisation d'un méthylallylsilane porteur d'une base plus forte **255** (pyridine) conduit lentement à un mélange de produits issus de la protodésilylation (isobutène) et de l'isomérisation (**256**) du méthylallylsilane. L'incompatibilité des conditions réactionnelles (chauffage) et l'instabilité intrinsèque des silyliums n'a pas permis l'observation du phosphate de silyle **257** attendu.



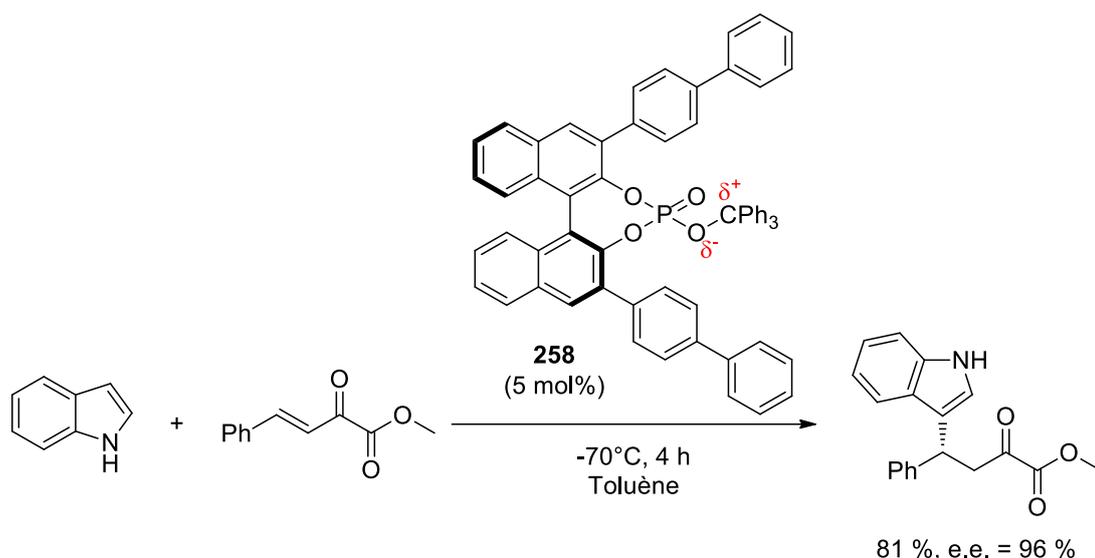
## 4.2. Utilisation des silanes

Deux autres approches à la formation des phosphates de silyle chiraux ont également été étudiées. Dans un premier temps nous nous sommes penchés sur la réaction de BSC et son abstraction d'hydrure réalisée par un puissant électrophile porteur d'un anion chiral. Dans un second temps nous avons aussi brièvement tenté d'effectuer la protonation de liaisons Si-H de silanes par un acide de Brønsted fort.

### 4.2.1. Abstraction d'hydrure de silane

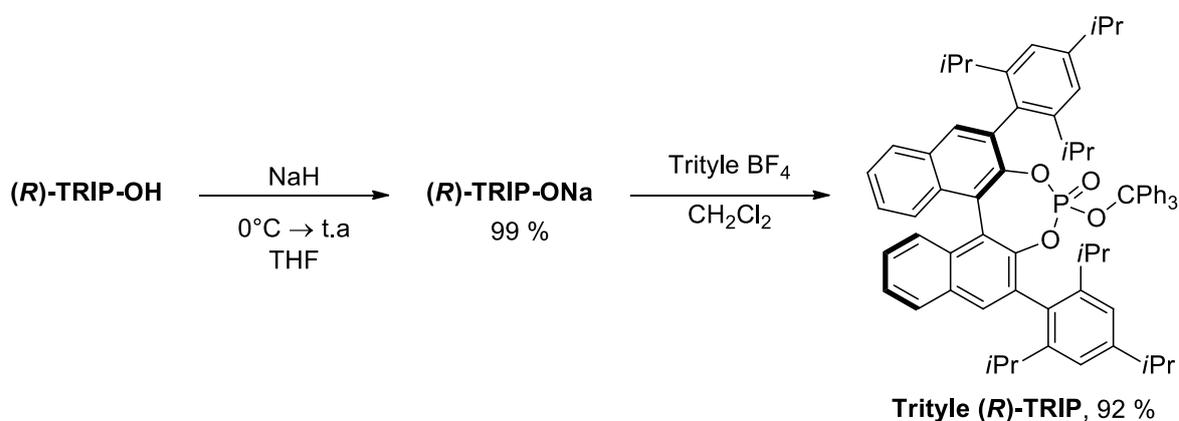
L'objectif de cette partie était de synthétiser un agent d'abstraction d'hydrure chiral. Des travaux récents réalisés par l'équipe de S. Luo ont mis en évidence que le phosphate de trityle chiral **258** est facilement dissocié sous la forme d'une paire d'ions, le cation trityle étant alors disponible pour catalyser des réactions d'alkylation de Friedel-Crafts de manière énantiosélective grâce à la présence de l'anion phosphate chiral (**Schéma 153**).<sup>217</sup>

<sup>217</sup> J. Lv, Q. Zhang, X. Zhong, S. Luo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15576-15583.



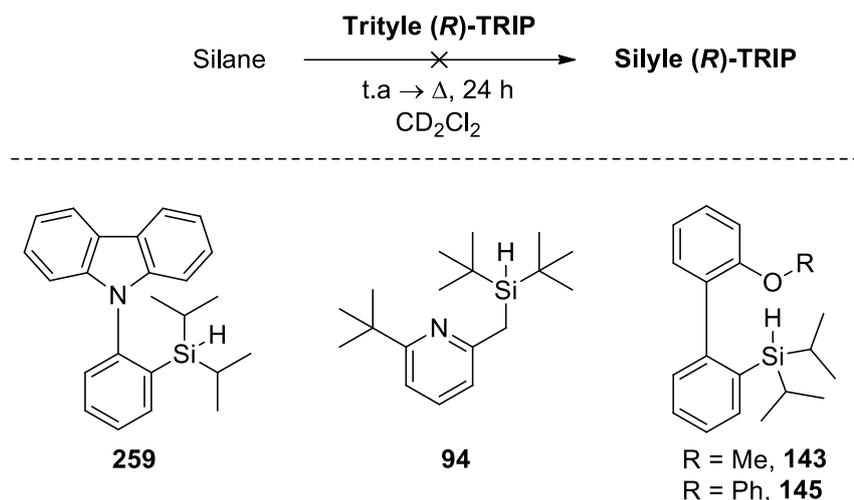
**Schéma 153** : Réaction de Friedel-Crafts catalysée par le phosphate de trityle **258**

Nous avons souhaité transposer les propriétés du phosphate de trityle **258** à la réaction d'abstraction d'hydrure de BSC. Ayant déjà le **(R)-TRIP-OH** en main, nous avons synthétisé le **trityle (R)-TRIP** correspondant en nous basant sur le protocole décrit par S. Luo. Ce dernier a rapidement été obtenu par métathèse d'anions entre le sel de phosphate de sodium **(R)-TRIP-ONa** et le trityle  $\text{BF}_4$  avec un excellent rendement (**Schéma 154**).



**Schéma 154** : Synthèse du Trityle **(R)-TRIP**

Les essais d'abstraction d'hydrure de différents silanes ont ensuite été conduits dans le dichlorométhane- $\text{d}_2$ . Malheureusement aucune réaction n'a été observée avec les différents silanes engagés, même après chauffage à reflux pendant 24 h (**Schéma 155**).

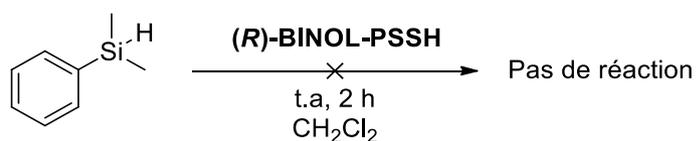


**Schéma 155** : Tentatives d'abstraction d'hydrure avec le *Trityle (R)-TRIP*

Bien que le cation trityle dans les phosphates de trityles soit disponible pour activer certains composés comme l'a montré S. Luo, il semblerait que ce ne soit pas suffisant pour activer des liaisons Si-H de silanes et qu'un véritable carbocation soit requis pour cette abstraction d'hydrure.

#### 4.2.2. Protonation de liaisons Si-H

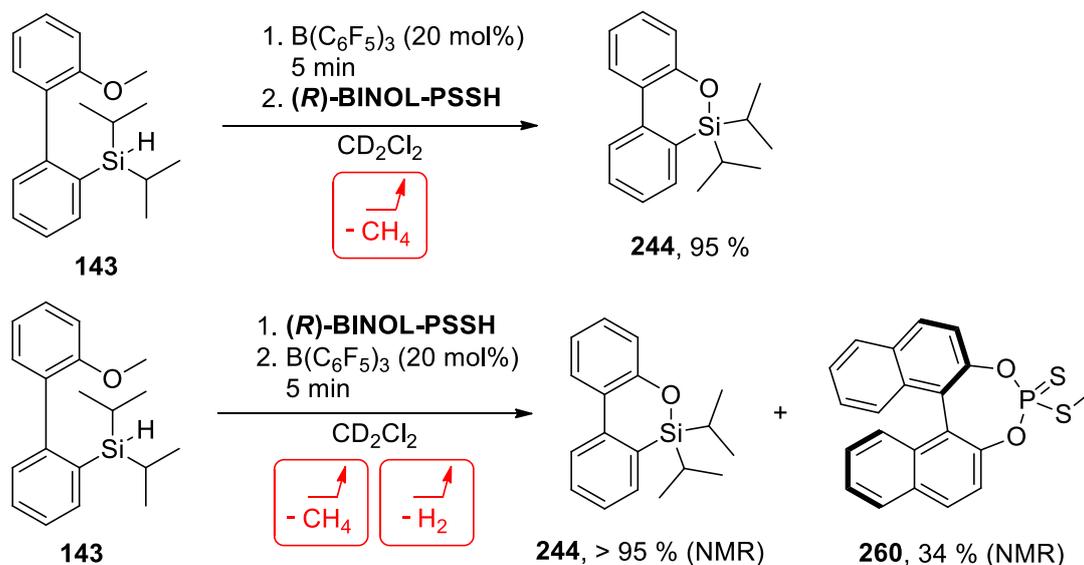
Dans cette partie, nous avons initialement porté notre attention sur la réaction de protonation du phényldiméthylsilane par le (*R*)-BINOL-PSSH, mais n'avons observé aucune réaction entre ces deux composés (**Schéma 156**). Même la réaction de protodésilylation qui devrait être la plus rapide, n'a pas été observée.<sup>187</sup>



**Schéma 156** : Tentative de protonation du phényldiméthylsilane

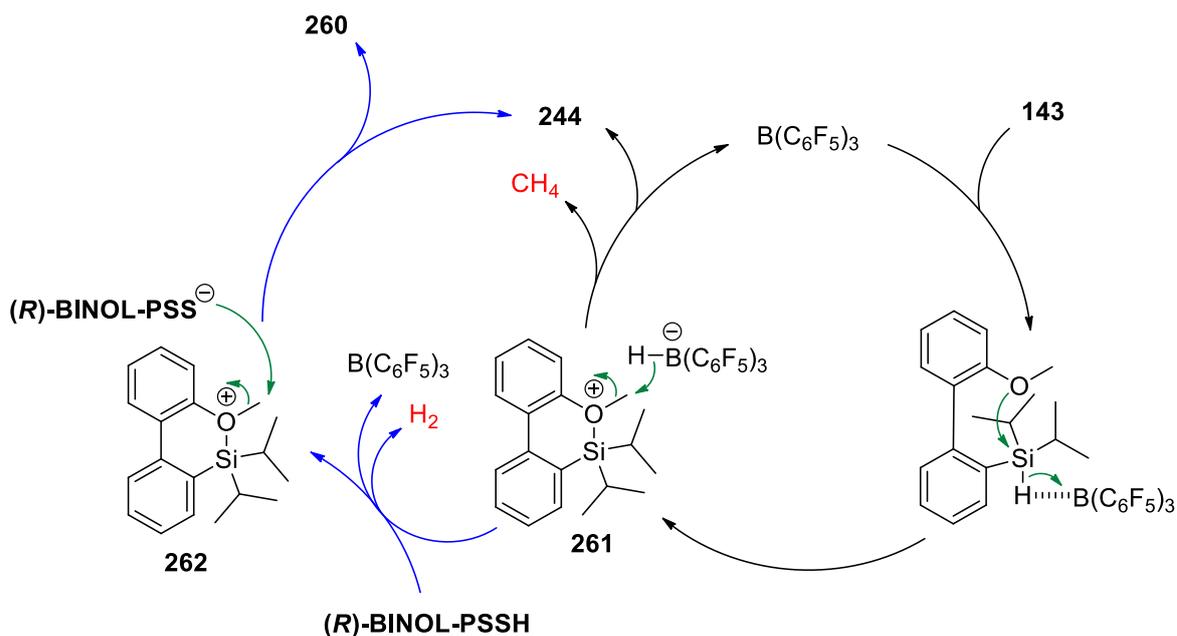
Nous avons ensuite engagé le silane **143** porteur d'une base de Lewis intramoléculaire dans la réaction avec le (*R*)-BINOL-PSSH et avons introduit une quantité sub-stœchiométrique de tris(pentafluorophényl)borane dans le but de catalyser la réaction de silylation déhydrogénative de l'acide dithiophosphorique. Lorsque le borane est introduit le premier dans la solution de silane, un dégagement gazeux est observé. L'acide est ensuite ajouté et la RMN du milieu réactionnel révèle la complète disparition du signal du méthoxy accompagné par la production de méthane. Après traitement et purification de la réaction, seul l'éther de silyle cyclique **244** est obtenu avec un excellent rendement (**Schéma 157**, haut). Lorsque le (*R*)-BINOL-PSSH est introduit le premier dans la solution de silane **143**, aucun dégagement gazeux n'est observé. Néanmoins, l'addition du borane à cette solution produit un dégagement gazeux et l'analyse RMN du milieu réactionnel

révèle une nouvelle fois la conversion totale de **143** en **244**. Dans ces conditions le sous-produit **260** et du dihydrogène sont formés (**Schéma 157**,bas).



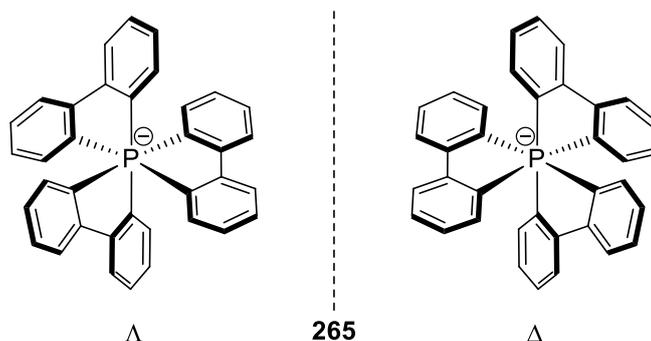
**Schéma 157** : Formation de l'éther de silyle cyclique **244**

Le mécanisme proposé pour cette réaction est illustré ci-dessous (**Schéma 158**). L'abstraction d'hydruure du silane **143** par le borane est assistée par la base de Lewis intramoléculaire et conduit au silyloxonium hydroborate **261**. L'anion hydroborate réduit ensuite le méthyle du silyloxonium générant du méthane et l'éther de silyle cyclique **244**, tout en régénérant le borane, catalyseur de cette réaction. En présence de **(R)-BINOL-PSSH**, cet acide de Brønsted fort peut réagir avec l'anion hydroborate de l'intermédiaire **261** et former le silyloxonium dithiophosphate chiral **262** désiré, accompagné de la production de  $\text{H}_2$ . L'anion dithiophosphate réagit enfin sur le méthyle du silyloxonium pour former le composé **260** et l'éther de silyle cyclique **244**.



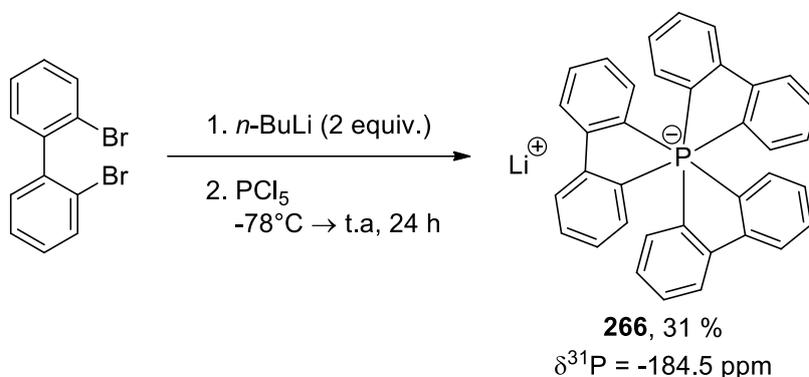
**Schéma 158** : Proposition de mécanisme pour la silylation déhydrogénative du silane **143**





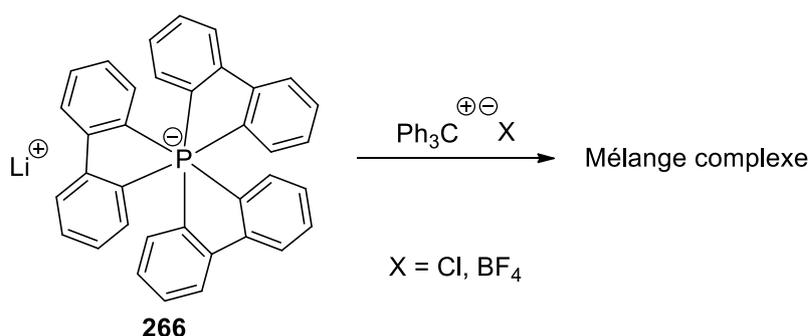
**Figure 60 :** Structure et géométries du phosphate<sup>VI</sup> **265**

Sa synthèse, à faible rendement, s'effectue à partir du 2,2'-dilithiobiphényle et du pentachlorure de phosphore. En suivant le protocole décrit par D. Hellwinkel, le phosphate de lithium **266** a pu être obtenu avec un rendement de 31 %. Un signal en RMN  $\delta^{31}\text{P} = -184.5$  ppm est observé, caractéristique du phosphate **266** (Schéma 160).



**Schéma 160 :** Synthèse du lithium phosphate **266**

La synthèse du sel de trityle a alors été testée, mais cet anion s'est montré instable face au cation trityle, et un mélange complexe a été obtenu (Schéma 161).



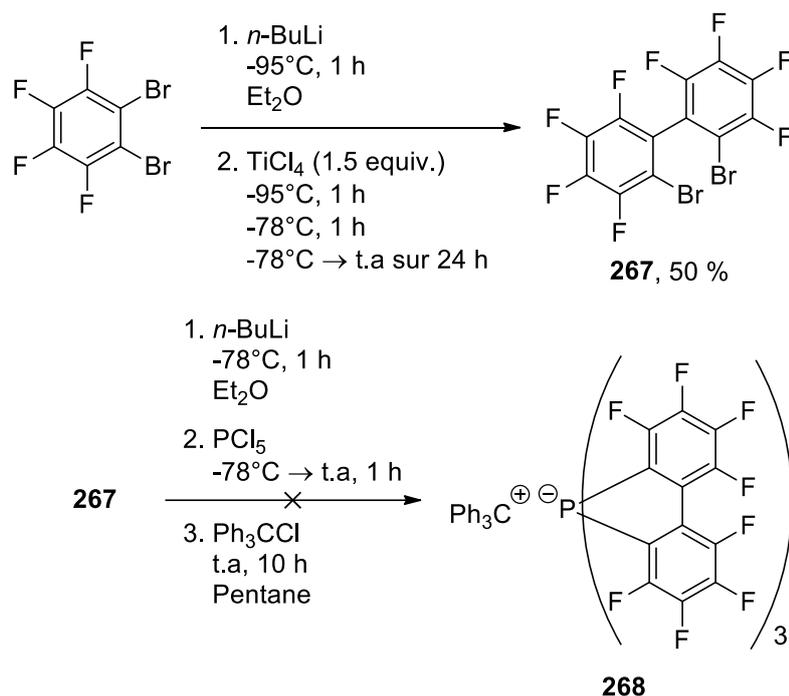
**Schéma 161 :** Tentative de synthèse du sel de trityle

Nous nous sommes alors tournés vers la synthèse de son dérivé perfluoré qui devrait être plus stable vis-à-vis des silyliums. En suivant le protocole décrit par S. C. Cohen,<sup>222,223</sup> le biaryle **267** a pu être obtenu avec un rendement en accord avec la littérature. Cependant, les essais d'obtention

<sup>222</sup> S. C. Cohen, A. C. Massey, *Chem. Commun. (London)* **1966**, 457-458.

<sup>223</sup> S. C. Cohen, D. E. Fenton, A. J. Tomlinson, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 301-305.

du phosphate de trityle perfluoré **268** ou du sel de lithium phosphate perfluoré intermédiaire se sont avérés infructueux (**Schéma 162**).



**Schéma 162** : Essai de synthèse du sel de trityle phosphate perfluoré **268**

Devant l'impossibilité de générer proprement les sels de trityles de ces anions et l'incertitude sur la faisabilité de leur dédoublement afin de disposer d'anions énantiopurs, cette approche a été abandonnée.

## 6. Conclusion

Au cours de ces travaux, nous avons élaboré la synthèse d'un nouveau silane chiral, dont les énantiomères ont pu être séparés par dédoublement de leurs éthers de silylmenthyle diastéréoisomériques. L'étude consacrée à l'aspect configurationnel des silyliums correspondant a permis de mettre en évidence la présence d'une parfaite mémoire de chiralité à 0°C. L'addition d'un équivalent de pyridine a conduit à la formation du silylpyridinium acyclique **216**, et sa réduction a permis de mettre en évidence la présence d'un unique énantiomère dans le silane reformé, bien que la précision de la technique de mesure de l'excès énantiomérique n'ait pas permis de certifier la formation de l'énantiomère de configuration opposée. Une étude de dichroïsme circulaire est en cours et devrait apporter les informations nécessaires pour conclure sur la stéréochimie finale du silane après réduction. Dans une seconde partie de l'étude, nous avons tenté d'obtenir des silyliums associés à un anion chiral par diverses méthodes. Cependant, le manque de réactivité des acides de Brønsted encombrés et la présence de réactions secondaires (isomérisation, addition thiol-ène) n'ont pas permis l'obtention de tels silyliums. Ainsi le transfert de chiralité de l'anion vers le silylium reste un champ à explorer.

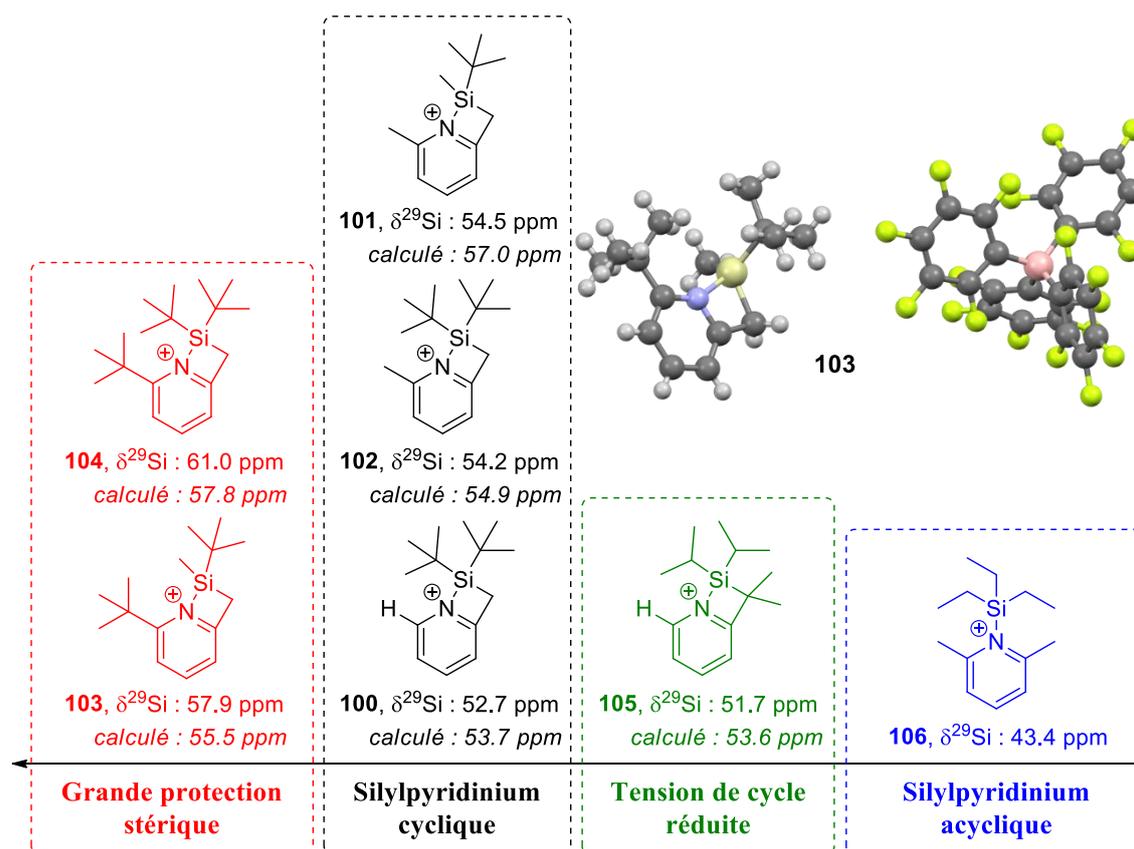
## **Conclusion générale et perspectives**



## Conclusion générale

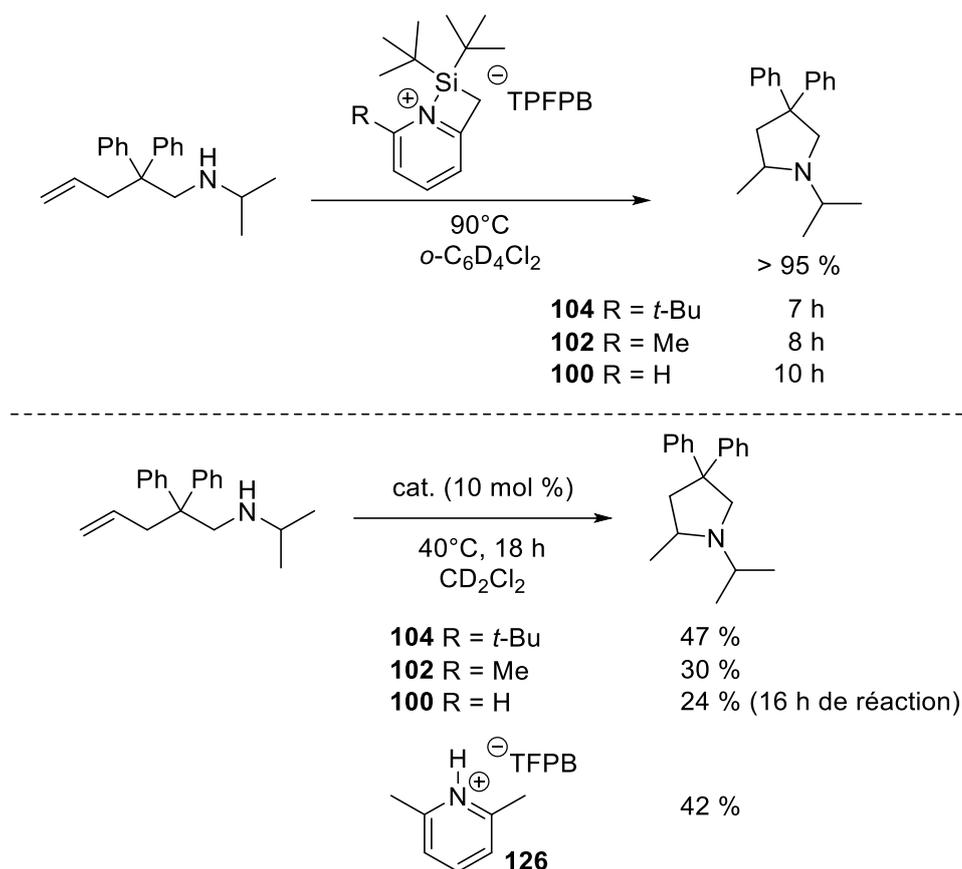
Ces travaux de thèse s'inscrivent dans une recherche de développement de nouveaux acides de Lewis silylés stabilisés par une base de Lewis pendante. Les travaux de recherche de ces dernières années ont en effet montré l'importance de stabiliser ces cations silyliums en essayant d'obtenir le meilleur compromis stabilité/réactivité, et ce afin de pouvoir les utiliser ultérieurement en catalyse organique.

Le premier objectif fixé était le développement de nouveaux acides de Lewis silylés stabilisés intramoléculairement par une pyridine. Différentes substitutions au niveau de l'acide ou de la base de Lewis ont permis de faire varier les encombrements stériques au voisinage de ces derniers et ainsi observer une variation du déplacement chimique en RMN  $^{29}\text{Si}$  vers les hautes fréquences à mesure que le volume des substituants augmentait et que la force d'interaction Si-N diminuait. Une investigation approfondie par RMN multinucléaire puis l'obtention de monocristaux ont permis d'élucider la structure et la géométrie présente au sein de ces composés cycliques (**Figure 61**).



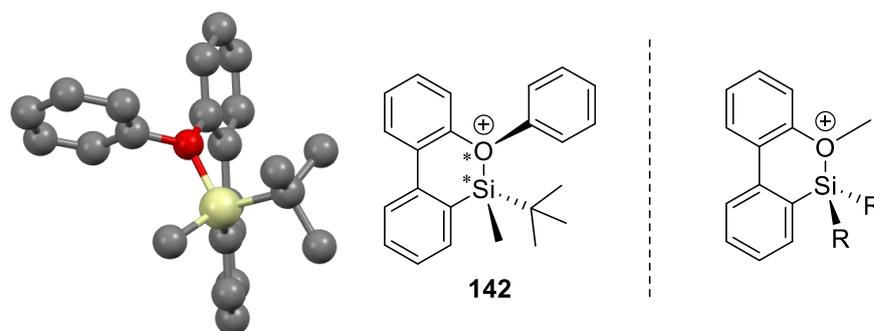
**Figure 61** : Déplacement chimique RMN  $^{29}\text{Si}$  et structure des silylpyridiniums

Appliqués à la réaction d'hydroamination, ces silylpyridiniums se sont montrés plus ou moins actifs, avec les meilleures activités observées chez les silylpyridiniums possédant les déplacements chimiques les plus élevés et donc plus réactifs (**Schéma 163**, haut). Toutefois, cette réaction a aussi été catalysée efficacement par **126**, un acide de Brønsted fort (**Schéma 163**, bas).



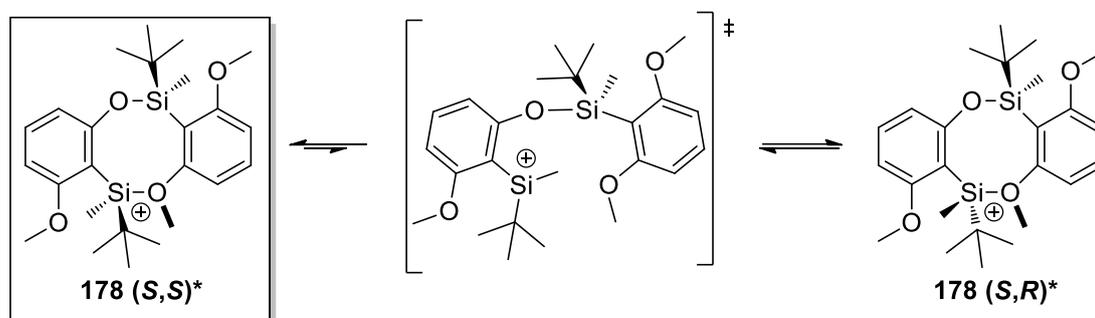
**Schéma 163** : Activités catalytiques des silylpyridiniums en réaction d'hydroamination

Nous nous sommes, par la suite, intéressés aux silyliums stabilisés par un atome d'oxygène. Comme l'avait montré Y. Landais avec des silyloxoniums ou encore M. Oestreich et T. Müller avec des silylsulfoniums, ces chalcogènes, lorsque complexés au silylium par l'un ou l'autre de leurs doublets non liants, peuvent devenir élément de chiralité. En revanche, les travaux récents de T. Müller notamment, ont permis de montrer que l'oxygène pouvait aussi adopter une géométrie planaire. Afin de mieux comprendre l'origine de cette pyramidalisation et ainsi être capable de développer des systèmes où l'oxygène serait élément de chiralité, nous avons entrepris une étude en faisant varier différents paramètres. Nous avons pu mettre en évidence l'importance du choix des substituants portés par l'atome de silicium et leur influence dans la géométrie des silyloxoniums. Ainsi, dans le cas de substituants différents sur le silicium, le plus volumineux se positionne en trans par rapport au substituant de l'oxygène, afin de limiter les répulsions stériques et offrir une meilleure stabilisation du silylium. L'obtention de monocristaux a permis l'élucidation de la structure du silyloxonium **142**, confirmant les observations faites par RMN et corroborées par la DFT. La présence de substituants identiques sur le silicium conduit à l'observation par RMN <sup>1</sup>H de signaux équivalents pour ces substituants même à basse température, ne nous permettant pas de trancher entre la présence d'un oxygène plan ou bien pyramidalisé avec une barrière d'inversion suffisamment faible pour s'épimériser à l'échelle de temps de la RMN (**Figure 62**).



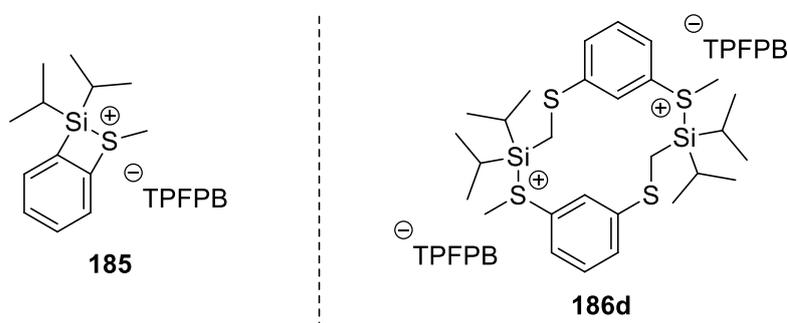
**Figure 62 :** Géométries observées dans les silyloxoniums

Cette étude sur les silyloxoniums a été étendue aux dérivés benzéniques, où une réactivité toute autre a finalement été observée, avec la formation de pseudodimères de type silyléther silyloxonium cyclique (**Schéma 164**). Dans le cas de l'introduction d'une chiralité sur l'atome de silicium, un unique diastéréoisomère est observé par RMN, pouvant résulter d'un transfert de chiralité du silyléther vers le silyloxonium et conduisant au diastéréoisomère le plus stable.



**Schéma 164 :** Proposition d'un transfert de chiralité dans le pseudodimère 178

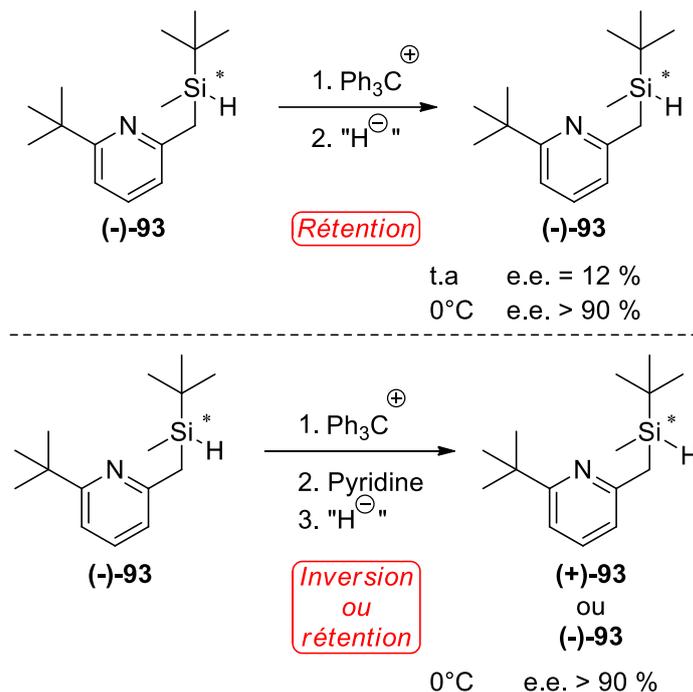
Plus brièvement, l'étude a aussi été étendue aux dérivés soufrés. Ces derniers ont pu être observés sous la forme monomérique via un cycle à quatre chaînons, ou encore dimérique via un cycle à 14 chaînons (**Figure 63**). La technique RMN DOSY  $^1\text{H}$  s'est révélée être un véritable atout dans cette étude.



**Figure 63 :** Structure des silylsulfoniums observés

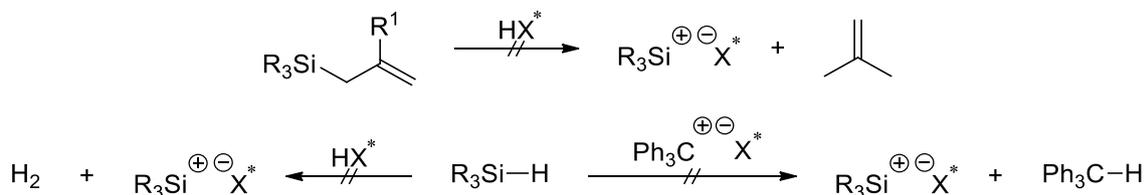
Finalement, après l'étude de différents silyliums stabilisés par différentes bases de Lewis, nous souhaitons développer leur utilisation en catalyse organique asymétrique, avec le développement de leur version asymétrique. La première approche expérimentée a consisté à introduire une chiralité centrée sur l'atome de silicium dans des dérivés de type pyridylsilanes. Nous avons ainsi

décrit la synthèse et le dédoublement des deux silanes énantiomères (-)-**93** et (+)-**93**. Une étude de stabilité configurationnelle réalisée sur l'énantiomère (-)-**93** a permis d'observer une racémisation quasi-complète du centre silylé à température ambiante, alors qu'une complète rétention de configuration est observée à 0°C, révélant la présence d'une mémoire de chiralité dans ces dernières conditions. L'ajout d'un équivalent de pyridine a permis la formation du silylpyridinium acyclique **216** et sa réduction a permis l'obtention du silane sous la forme d'un unique énantiomère, pour lequel la détermination de la configuration absolue est en cours. Ainsi, au cours de cette étude, nous avons décrit le premier silylium asymétrique ayant une unique chiralité Si-centrée, configurationnellement stable, stabilisé par une base de Lewis pendante (**Schéma 165**).



**Schéma 165** : Étude de stabilité configurationnelle du silylpyridinium (-)-**93**

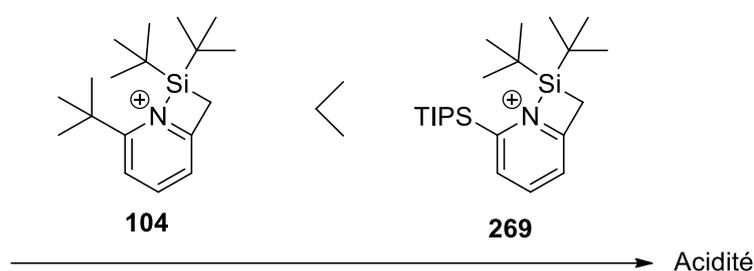
La deuxième approche à la synthèse de silyliums chiraux a été d'introduire un anion chiral lors de la formation du silylium, par protodésilylation, abstraction d'hydrure ou encore protonation de liaison Si-H (**Schéma 166**). Cependant ces méthodes se sont avérées peu concluantes avec des problèmes de réactivités, de réactions secondaires (isomérisation, réaction thiol-ène) et de dégradation, rendant ainsi impossible l'observation des produits désirés.



**Schéma 166** : Tentatives d'obtention d'un silylium possédant un anion chiral

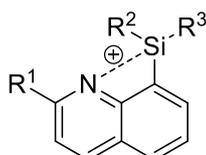
## Perspectives

Au cours de nos travaux sur les silylpyridiniums, nous nous sommes aperçu qu'une interaction Si-N assez forte était présente, mais que celle-ci s'affaiblissait à mesure que les substituants devenaient volumineux. Ainsi nous pourrions imaginer que l'introduction de groupements plus volumineux en position ortho de la pyridine pourrait conduire à une plus grande réactivité du silylpyridinium (**Schéma 167**). La synthèse de pyridines très encombrées a déjà été décrite par E. J. Corey qui a observé une diminution de la basicité avec l'augmentation du volume du groupement silylé.<sup>124</sup> Ainsi, l'introduction d'un groupement TIPS en ortho de la pyridine devrait conduire à un silylpyridinium de plus haute réactivité.



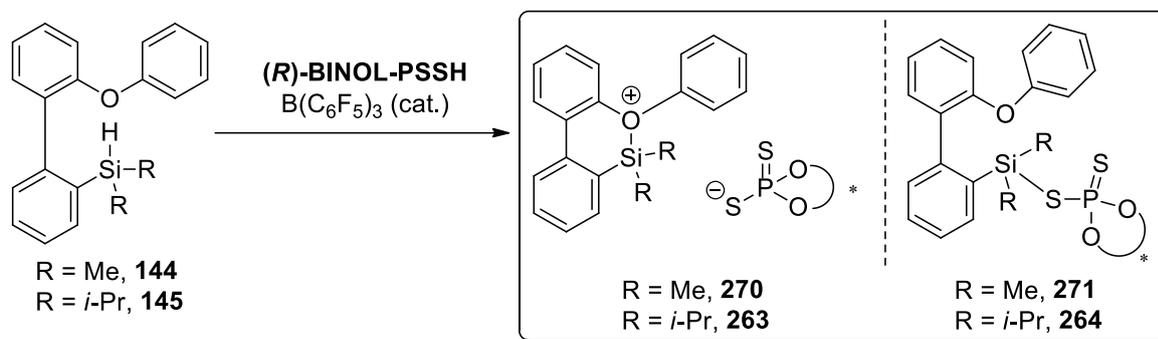
**Schéma 167** : Augmentation de la réactivité des silylpyridiniums

La synthèse de silyliums basés sur un squelette quinoléine pourrait aussi s'avérer intéressant, la formation d'un cycle à 4 chaînons plus tendu que dans nos systèmes pyridine en raison du squelette rigide pourrait conduire à une meilleure réactivité chez les silylquinoléiniums (**Figure 64**). Des travaux dans ce sens ont débuté au sein du laboratoire (Thèse de C. Laye).



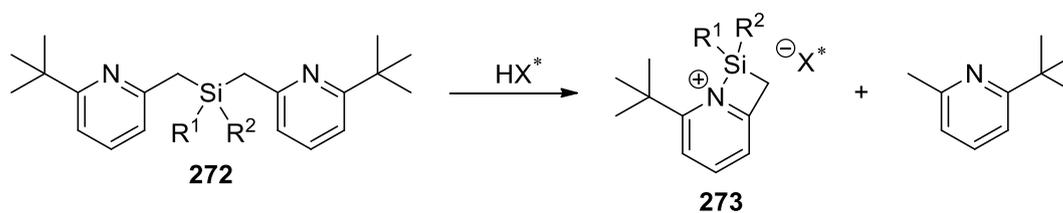
**Figure 64** : Silyliums stabilisés par une quinoléine

Il pourrait être intéressant d'approfondir les résultats obtenus avec le silane **143** lorsque traité par le tris(pentafluorophényl)borane en présence du (*R*)-BINOL-PSSH. L'utilisation des silanes **144** ou **145** pourrait conduire aux dithiophosphates de silyloxoniums chiraux (**270** et **263**) ou dithiophosphates de silyles chiraux (**271** et **264**) correspondants (**Schéma 168**).



**Schéma 168** : Synthèse de dithiophosphates de silyloxoniums ou dithiophosphates de silyles chiraux

Finalement, nous avons vu que le silane **93** était sensible à la désilylation lorsqu'il était traité par un acide en raison de la tautomérie de la pyridine. Nous pourrions ainsi envisager de synthétiser des silanes dérivés de **272**, offrant un accès à divers silylpyridiniums chiraux **273**, à l'aide d'acides chiraux  $\text{HX}^*$  (Schéma 169).



**Schéma 169** : Synthèse de silylpyridiniums chiraux

# **EXPERIMENTAL PART**



## General Information

All reactions were carried out using an argon filled glovebox or conventional Schlenk techniques under a static pressure of argon with anhydrous solvents unless otherwise noted. The glass equipment was stored in an oven at 120°C and additionally heatgun-dried and evacuated prior to use. Dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), tetrahydrofuran (THF), diethyl ether (Et<sub>2</sub>O), toluene and methanol (MeOH) were dried over activated alumina columns on MBraun Solvent Purification System (SPS-800). Pentane, *m*-xylene, *n*-dibutylether (*n*-Bu<sub>2</sub>O) and 1,2-dichlorobenzene (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) were distilled from CaH<sub>2</sub> and stored over activated 4 Å molecular sieves, in a glove box. Benzene was distilled from sodium-benzophenone and stored over activated 4 Å molecular sieves, in a glove box. Dichloromethane-d<sub>2</sub> (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), benzene-d<sub>6</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), Chlorobenzene-d<sub>5</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Cl) and 1,2-dichlorobenzene-d<sub>4</sub> (*o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) were stored over activated 4 Å molecular sieves in a glove box. Trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate was purchased from Alfa Aesar and TCI. Organolithium reagents (*n*-butyl lithium and *tert*-butyl lithium) and Grignard reagents were titrated prior to use, using A. F. Burchat et al. method<sup>224</sup> or B. E. Love et al. method<sup>225</sup> respectively. Other commercial reagents were used as received without further purification unless otherwise stated.

Analytical thin-layer chromatography was performed using silica gel 60 F<sub>254</sub> pre-coated plates (Merck) with visualization by ultraviolet light, potassium permanganate, ninhydrin or cerium molybdate. Fluka silica gel 60 (230-400 mesh) was used for column chromatography.

<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>19</sup>F, <sup>29</sup>Si and <sup>31</sup>P NMR spectra were recorded on a Brüker DPX 200, Brüker Avance I 300, Brüker Avance II 400 or a Brüker Avance III 600. The chemical shifts (δ) and coupling constants (*J*) are expressed in ppm and Hz respectively. The following abbreviations were used to explain the multiplicities: br = broad, s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, quint = quintuplet, hex = hextuplet, hept = heptuplet and m = multiplet. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were referenced to the residual solvent resonance as internal standard. <sup>11</sup>B, <sup>15</sup>N, <sup>19</sup>F, <sup>29</sup>Si and <sup>31</sup>P NMR spectra were referenced using the unified scale (referenced to <sup>1</sup>H spectrum) in agreement with IUPAC recommendations<sup>116</sup> and values were expressed versus BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, MeNO<sub>2</sub>, CFC<sub>3</sub>, tetramethylsilane (TMS) and 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4(aq)</sub> respectively.

FT-IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrum 100 using a polished KBr crystal optic disc. HRMS were recorded on a QStar Elite ABSciex (ESI, APCI, ASAP) or a AccuTOF JEOL (EI, CI, FD, FI). Melting points were determined by using a Stuart Scientific SMP3 apparatus without correction. X-ray crystals were analyzed on a Bruker APEX 2 DUO, a FR-X Rigaku or a Rigaku R-axis MM007. DFT calculations of <sup>29</sup>Si NMR chemical shifts were performed at the GIAO M06L/def2-TZVPP//M06-2X/def2-TZVPP level.

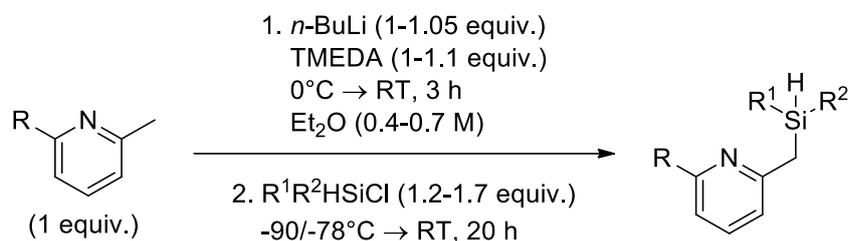
<sup>224</sup> A. F. Burchat, J. M. Chong, N. Nielsen, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 281-283.

<sup>225</sup> B. E. Love, E. G. Jones, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3755-3756.



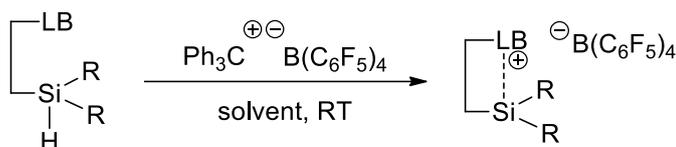
## General procedures

### General procedure for the silylation reactions



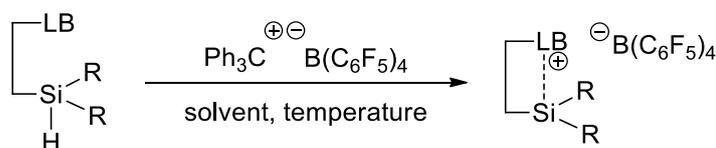
A dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with the pyridine derivative (1 equiv.) and TMEDA (1-1.1 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (0.4-0.7 M). The solution was cooled to 0°C (crushed ice bath) and freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (1-1.05 equiv.) was added dropwise. After the addition, the red mixture was allowed to reach room temperature and was stirred for 3 h. The resulting brown solution was dropwise cannulated to a -90°C or -78°C solution of the appropriate chlorosilane (1.2-1.7 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (0.5-1.0 M). The mixture was then allowed to reach room temperature and was stirred for 20 h.

### General procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums



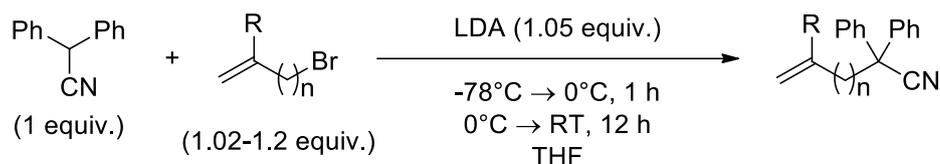
In a glove box under argon atmosphere, free of oxygen and moisture, a dry J. Young NMR tube was charged with trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (1 equiv.) dissolved in solvent (0.1-0.3 M). Then silane (1 equiv.) in solvent (0.1-0.3 M) was added at room temperature. The tube was close tightly, shaken, and after an appropriate time analysed by NMR spectroscopy.

### General procedure B for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums



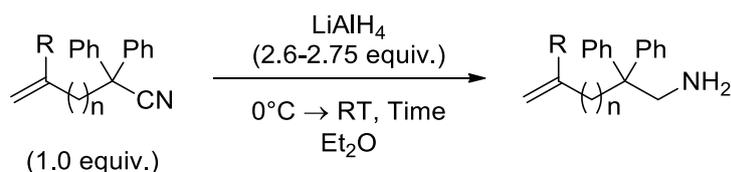
A dry J. Young NMR tube under argon atmosphere was charged with trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (1 equiv.) dissolved in solvent (0.1-0.3 M). Then silane (1 equiv.) in solvent (0.1-0.3 M) was added at the mentioned temperature. The tube was close tightly, shaken, and after an appropriate time analysed by NMR spectroscopy at the mentioned temperature.

### General procedure for the synthesis of nitriles<sup>146</sup>



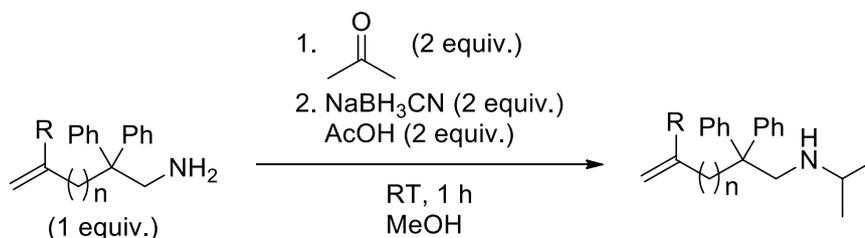
A dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (1.05 equiv.) and THF (1.1-1.2 M) at -78 °C. To the resulting solution was slowly added freshly distilled diisopropylamine (1.05 equiv.), and the mixture was stirred at -78 °C for 0.5 h. Then, diphenylacetonitrile (1.0 equiv.) was added at -78 °C, and the reaction mixture was warmed to 0 °C. Stirring at 0 °C for 1 h produced an intense yellow solution. Freshly distilled allyl bromide derivative (1.02-1.2 equiv.) was then added, and the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred for 12 h. The reaction was quenched with water, and the resulting phases were separated. The aqueous layer was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x). The organic layers were gathered and washed with water, saturated NH<sub>4</sub>Cl solution, and brine and were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and solvent was removed under reduced pressure.

### General procedure for the synthesis of amines<sup>146</sup>



A dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with LiAlH<sub>4</sub> (*x* g, 2.6-2.75 equiv.), Et<sub>2</sub>O (1.0 M) and was cooled down to 0 °C. Nitrile derivative (1.0 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (1.2-1.3 M) was added and the reaction mixture was allowed to reach room temperature and was stirred for the mentioned time. Then, the mixture was diluted with Et<sub>2</sub>O and carefully quenched at 0 °C by sequential additions of water (*x* mL), 15 % aqueous NaOH (*x* mL), water (3*x* mL), and then Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was added and the mixture was stirred for 15 min. The white slurry was filtered through Celite pad. The solid was thoroughly washed with EtOAc and the filtrate was concentrated under reduced pressure.

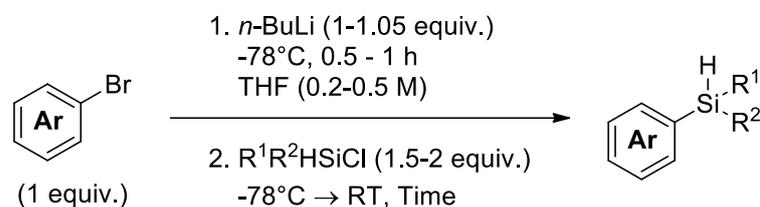
### General procedure for the reductive amination



From a modified reported procedure,<sup>145</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with amine derivative (1 equiv.), acetone (2 equiv.) and methanol (0.2 M) and was stirred for 5 min. Then NaBH<sub>3</sub>CN (2 equiv.) and glacial acetic acid (2 equiv.) were added and the reaction was stirred for 1 h. Water was added and solution made basic (pH 13-14) by addition of 3 M aqueous NaOH. The aqueous layer was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x). The

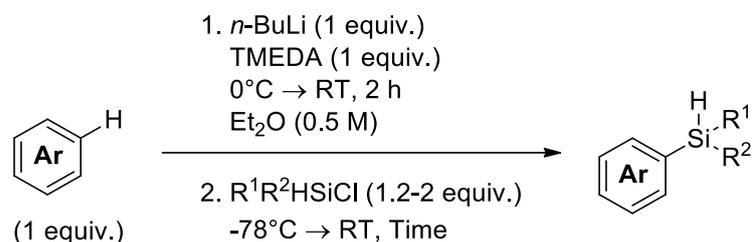
organic layers were gathered, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and the solvent was removed under reduced pressure.

### General procedure for the silylation of aryl bromides



A dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with aryl bromide (1 equiv.) and THF (0.2-0.5 M). The solution was cooled to  $-78^\circ\text{C}$  and freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (1-1.05 equiv.) was added dropwise. The reaction mixture was stirred 0.5 h or 1 h at  $-78^\circ\text{C}$ . Then chlorosilane (1.5-2 equiv.) was added and the mixture was allowed to reach room temperature and was stirred the mentioned time. Unless otherwise noted, the reaction was quenched with saturated  $\text{NaHCO}_3$  solution and was extracted with EtOAc (3x). The organic layers were gathered, washed with brine, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and the solvent removed under reduced pressure.

### General procedure for the silylation of aryl C-H bonds



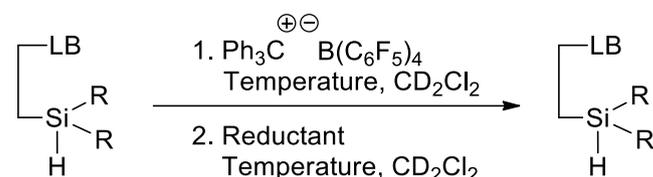
Based on a similar reported procedure,<sup>226</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with aryl compound (1 equiv.),  $\text{Et}_2\text{O}$  (0.5 M) and TMEDA (1 equiv.). The solution was cooled to  $0^\circ\text{C}$  and freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (1 equiv.) was added dropwise. The reaction mixture was allowed to reach room temperature and was stirred for 2 h. The reaction was then cooled to  $-78^\circ\text{C}$  and chlorosilane (1.2-2 equiv.) was added. The reaction was allowed to reach room temperature and was stirred for the mentioned time. The reaction was quenched with saturated  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$  (3x). The organic layers were gathered, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and the solvent removed under reduced pressure.

<sup>226</sup> W. Masanori, W. Hiroyuki, H. Akira, E. Tatsuo, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1992**, *65*, 1389-1391.

**General procedure A for the reduction of Lewis-base-stabilized silyliums**

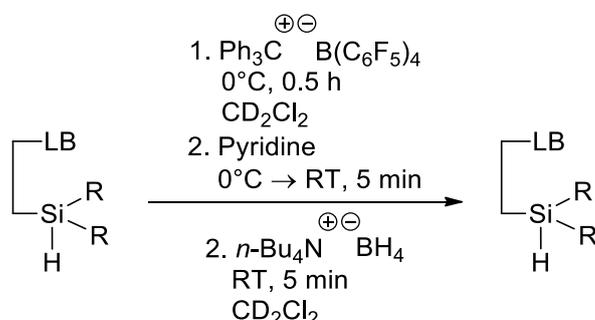

Reactions carried out at 0.02-0.04 mmol scale.

In a glove box under argon atmosphere, free of oxygen and moisture, a dry J. Young NMR tube under argon atmosphere was charged with trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (1 equiv.) dissolved in solvent (0.1 M). Then silane (1 equiv.) in solvent (0.2 M) was added at RT. After the presence of the silylium was confirmed by NMR, a solution of Hünig's base (2 equiv.) and  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  (2 equiv.) in solvent (0.3 M) was added at RT. The presence of the returned starting silane was confirmed by NMR.

**General procedure B for the reduction of Lewis-base-stabilized silyliums**


Reactions carried out at 0.02-0.04 mmol scale.

Under argon atmosphere, a dry schlenk tube equipped with magnetic stirrer was charged with trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (1 equiv.) dissolved in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.1 M). Then silane (1 equiv.) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.2 M) was added at 0°C or RT. After 0.5 h, a solution of Hünig's base (2 equiv.) and  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  (2 equiv.) or *n*-tetrabutylammonium borohydride (1 equiv.) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.3 M) was added at 0°C or RT. After 5 minutes, the solvent was removed and the residue dried under reduced pressure. The schlenk was refilled with argon, cooled to -78°C and the residue was extracted with dry pentane (3 x 0.3 mL) under argon atmosphere. The pentane extracts were gathered, the solvent was removed under reduced pressure and the residue subjected to NMR e.e. determination.

**General procedure for the Si-center inversion and reduction of Lewis-base-stabilized silyliums**


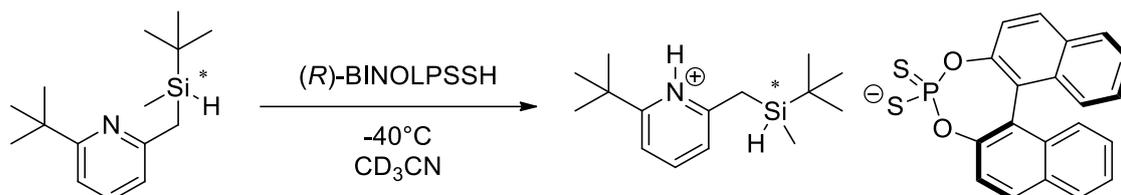
Reactions carried out at 0.02-0.04 mmol scale.

Under argon atmosphere, a dry schlenk tube equipped with magnetic stirrer was charged with trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (1 equiv.) dissolved in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.1 M). Then silane (1 equiv.)

## Experimental part - General procedures

in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.2 M) was added at  $0^\circ\text{C}$ . After 0.5 h, a solution of pyridine (1 equiv.) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.2 M) was added and the reaction was allowed reach room temperature and was stirred for 5 minutes. *n*-tetrabutylammonium borohydride (1 equiv.) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.2 M) was added and after stirring 5 minutes the solvent was removed and the residue dried under reduced pressure. The schlenk was refilled with argon, cooled to  $-78^\circ\text{C}$  and the residue was extracted with dry pentane (3 x 0.3 mL) under argon atmosphere. The pentane extracts were gathered, the solvent was removed under reduced pressure and the residue subjected to NMR e.e. determination.

### General procedure for NMR e.e. determination



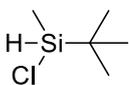
To prevent water condensation, the whole process was carried out under a dry argon atmosphere. The returned silane ( $\approx 0.2$ - $0.4$  mmol) was dissolved in  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $\approx 0.6$  mL) and was cooled to  $-40^\circ\text{C}$ . (**R**)-**BINOL-PSSH** ( $0.2$ - $0.4$  mmol, 1 equiv. as referred to the initial amount of silane used before the reduction of the silylpyridinium) was added as a solid under stirring and after approximately 2 minutes the slurry was allowed to decant. The supernatant  $\text{CD}_3\text{CN}$  solution was injected into a precooled ( $-40^\circ\text{C}$ ) NMR tube and directly subjected to NMR measurement at  $-30$  to  $-10^\circ\text{C}$ . The e.e. value was then obtained from the observed d.r. on  $^1\text{H}$  NMR spectrum, measured by direct integration of the Si-**H** signals.

## Experimental part for chapter 2

### *Tert*-butylchloro(methyl)silane

Following a reported procedure,<sup>56</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer and a dropping funnel was charged with dichloromethylsilane (14.93 mL, 143.44 mmol, 1 equiv.) and pentane (120 mL) and was cooled to -10°C. Freshly titrated *t*-BuLi in pentane (100.3 mL, 143.44 mmol, 1.43 M, 1 equiv.) was added dropwise via the dropping funnel over 3 h. After complete addition, the reaction mixture was allowed to reach room temperature over 6 h. The reaction was then stirred at room temperature overnight. The white slurry was filtered under argon atmosphere and the white solid thoroughly washed with pentane. Fractional distillation of the filtrate afforded the desired product as a colorless oil (17.86 g, 130.66 mmol, 91 %).

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>56</sup>



Chemical Formula: C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>ClSi  
Molecular Weight: 136,695

*d* = 0.84 (obtained from the weight of 1 mL at 20-25°C)

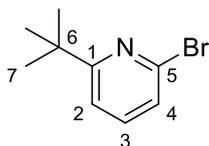
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 4.55 (q, *J* = 3.1 Hz, <sup>1</sup>J<sub>H,Si</sub> = 219 Hz, 1H, Si-H), 1.01 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.44 (d, *J* = 3.1 Hz, 3H, SiCH<sub>3</sub>)

### Synthesis of pyridylsilanes

#### 2-bromo-6-(*tert*-butyl)pyridine (88)

Following a reported procedure,<sup>117</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with dried CuCN (1.82 mg, 20.28 mmol, 1.2 equiv.), dried LiCl (1.72 mg, 40.56 mmol, 2.4 equiv.) and THF (140 mL). The resulting pale green solution was cooled to -78°C and freshly titrated *t*-BuLi in pentane (14.52 mL, 20.32 mmol, 1.4 M, 1.2 equiv.) was added. After stirring at -78°C for 0.5 h, 2,6-dibromopyridine (4.0 g, 16.89 mmol, 1 equiv.) was added in one portion under rapid stirring. The reaction mixture was slowly warmed up to room temperature and was stirred for 24 h. Et<sub>2</sub>O (65 mL) was added and the reaction mixture was filtered through a Celite pad and washed with Et<sub>2</sub>O. The organic layer was washed with aqueous ammonia solution (2 x 70 mL), brine (2 x 70 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure. Purification by column chromatography on deactivated (NEt<sub>3</sub>) silica gel (petroleum ether) afforded the desired product as a colorless oil (2.75 g, 12.86 mmol, 76 %).

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>117</sup>



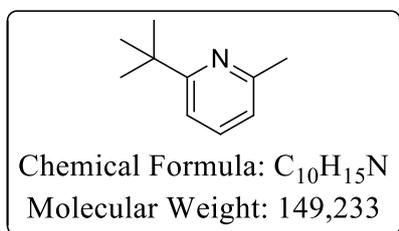
Chemical Formula: C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>BrN  
Molecular Weight: 214,102

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.44 (dd, *J* = 8.2, 7.2 Hz, 1H, **H3**), 7.30 – 7.20 (m, 2H, **H2 & H4**), 1.34 (s, 9H, **H7**).

**2-(*tert*-butyl)-6-methylpyridine (89)**

Following a reported procedure,<sup>118</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with 2-bromo-6-*tert*-butylpyridine **88** (2.02 g, 9.44 mmol, 1 equiv.) and THF (45 mL). The solution was cooled to -78°C and freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (3.77 mL, 2.5 M, 9.44 mmol, 1 equiv.) was added within 20 min. The yellow solution was stirred at -78°C for 40 min, then methyl iodide (0.9 mL, 14.5 mmol, 1.5 equiv.) was added and the solution was warmed to room temperature and was stirred overnight. The excess of methyl iodide was quenched with aqueous ammonia (12 mL, 25 wt%), water was added (60 mL) and the aqueous phase was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x 60 mL). The organic layers were gathered, washed with brine, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure to afford the desired product as a light yellow oil (1.4 g, 9.38 mmol, 99 %) with an good purity according to <sup>1</sup>H NMR. The product was used in the next step without further purification.

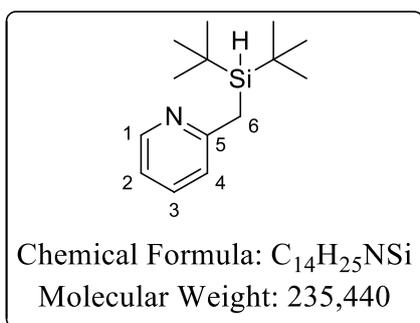
The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>118</sup>



<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.47 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, **H**<sup>para</sup>), 7.11 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, **H**<sup>meta</sup>), 6.92 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, **H**<sup>meta</sup>), 2.52 (s, 3H, **C**H<sub>3</sub>), 1.35 (s, 9H, C(**C**H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**2-((*di-tert*-butylsilyl)methyl)pyridine (90)**

Based on similar reported procedure,<sup>227</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with *o*-picoline (1.86 mL, 19.0 mmol, 1 equiv.) and THF (40 mL). The solution was cooled to -78°C (acetone/dry ice bath) and freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (10.0 mL, 19.0 mmol, 1.9 M, 1 equiv.) was added dropwise. The intense red solution was stirred 1 h at -78°C and *di-tert*-butylchlorosilane (4.6 mL, 22.8 mmol, 1.2 equiv.) was added neat in one portion. The solution was allowed to reach room temperature and was stirred for 12 h. The reaction was quenched with saturated NaHCO<sub>3</sub> solution, and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on deactivated (NEt<sub>3</sub>) silica gel (PE/EtOAc, 99:1, 94:6) afforded the desired product as a colorless oil (3,1 g, 13.1 mmol, 69 %).



**R**<sub>f</sub> = 0.3 (Petroleum ether/EtOAc 94:6)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 8.42 (ddd, *J* = 5.0, 1.9, 1.0 Hz, 1H, **H**<sub>1</sub>), 7.48 (td, *J* = 7.7, 1.9 Hz, 1H, **H**<sub>3</sub>), 7.14 – 7.08 (m, 1H, **H**<sub>4</sub>), 6.99 – 6.92 (m, 1H, **H**<sub>2</sub>), 3.60 (t, *J* = 3.6 Hz, <sup>1</sup>J<sub>H,Si</sub> = 183 Hz, 1H, Si-**H**), 2.48 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, **H**<sub>6</sub>), 0.98 (s, 18H, SiC(**C**H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 162.3 (**C**<sub>5</sub>), 149.1 (**C**<sub>1</sub>), 135.9 (**C**<sub>3</sub>), 123.3 (**C**<sub>4</sub>), 119.6 (**C**<sub>2</sub>), 28.9 (SiC(**C**H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 22.6

(**C**<sub>6</sub>), 19.3 (Si**C**(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>227</sup> T. R. van den Ancker, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2000**, *19*, 4437-4444.

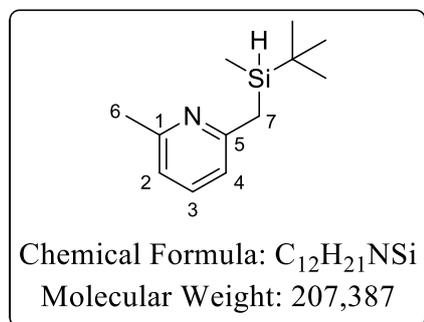
**$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR** (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 14.3$

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3073, 2961, 2931, 2857, 2094 (**Si-H**), 1591, 1567, 1470, 1432, 826

**HRMS** (FI) Calcd. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NSi}$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  = 236.18345, found = 236.18400

### 2-((*tert*-butyl(methyl)silyl)methyl)-6-methylpyridine (**91**)

Following general procedure for the silylation reactions, silane **91** was prepared from 2,6-lutidine (1.09 mL, 9.3 mmol, 1 equiv.) and TMEDA (1.48 mL, 9.8 mmol, 1.05 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (4.9 mL, 9.8 mmol, 2.0 M, 1.05 equiv.), *tert*-butylchloro(methyl)silane (2.54 mL, 15.58 mmol, 1.7 eq) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) at  $-78^\circ\text{C}$ . The reaction was filtrated through a Celite pad, the solid was washed thoroughly with  $\text{Et}_2\text{O}$  and the filtrate was concentrated under reduced pressure. Purification by column chromatography on deactivated ( $\text{NEt}_3$ ) silica gel (Pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  100:0 to 92:8) afforded the desired product as a colorless oil (892 mg, 4.30 mmol, 46 %).



**Rf** = 0.2 (Petroleum ether/ $\text{Et}_2\text{O}$  96:4)

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.38$  (dd,  $J = 7.7$  Hz, 1H, **H3**), 6.87 – 6.79 (m, 2H, **H2 & H4**), 3.78 – 3.66 (m,  $^1J_{\text{H,Si}} = 186$  Hz, 1H, Si-**H**), 2.48 (s, 4H, **H6 & H7**), 2.30 (dd,  $J = 13.2$ , 5.1 Hz, 1H, **H7'**), 0.94 (s, 9H,  $\text{SiC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), -0.02 (d,  $J = 3.7$  Hz, 3H,  $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 160.5$  (**C5**), 157.7 (**C1**), 136.3 (**C3**), 119.6 (**C2 or C4**), 119.0 (**C2 or C4**), 27.1 ( $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 24.7 (**C6**), 24.2 (**C7**), 16.6 ( $\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), -8.7 ( $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

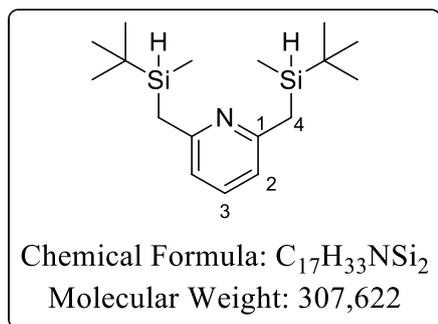
**$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR** (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 2.7$

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3061, 2950, 2928, 2856, 2105 (**Si-H**), 1589, 1576, 1452, 1253, 1149, 879, 854

**HRMS** (ESI) Calcd. for  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NNaSi}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  = 230.1335, found = 230.1338

### 2,6-bis((*tert*-butyl(methyl)silyl)methyl)pyridine (**272**)

The silane **272** was obtained as a side product during the synthesis of silane **91**. Purification by flash column chromatography on deactivated ( $\text{NEt}_3$ ) silica gel (Petroleum ether/ $\text{EtOAc}$ , 100:0 to 99:1) afforded the inseparable diastereomers (d.r. = 1:1) as a light yellow oil (482 mg, 1.57 mmol, 17 %).



**Rf** = 0.4 (Petroleum ether/ $\text{EtOAc}$  96:4)

**$^1\text{H}$  NMR** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.34$  (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H, **H3 a & b**), 6.77 – 6.66 (m, 4H, **H2 a & b**), 3.77 – 3.70 (m,  $^1J_{\text{H,Si}} = 186$  Hz, 4H, Si-**H a & b**), 2.45 (dd,  $J = 13.2$ , 2.5 Hz, 4H, **H4 a & b**), 2.26 (dd,  $J = 13.2$ , 5.0 Hz, 4H, **H4' a & b**), 0.94 (s, 18H,  $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$  **a or b**), 0.94 (s, 18H,  $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$  **a or b**), -0.01 (d,  $J = 3.7$  Hz, 6H,  $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$  **a or b**), -0.02 (d,  $J = 3.7$  Hz, 6H,  $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$  **a or b**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 160.5 (**C1 a or b**), 160.5 (**C1 a or b**), 136.1 (**C3 a & b**), 118.4 (**C2 a or b**), 118.3 (**C2 a or b**), 27.2 ( $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 24.2 (**C4 a or b**), 24.1 (**C4 a or b**), 16.7 ( $\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$  **a or b**), 16.6 ( $\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$  **a or b**), -8.5 ( $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$  **a or b**), -8.6 ( $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$  **a or b**)

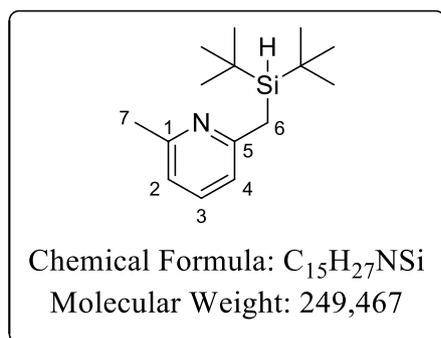
$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR (119 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 2.6

IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3058, 2950, 2928, 2856, 2106 (**Si-H**), 1584, 1573, 1470, 1462, 1448, 1252, 1148, 880, 853, 826

HRMS (ESI) Calcd. for  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{NSi}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  = 308.2224, found = 308.2233

### 2-((di-*tert*-butylsilyl)methyl)-6-methylpyridine (**92**)

Following general procedure for the silylation reactions, silane **92** was prepared from 2,6-lutidine (1.0 g, 9.3 mmol, 1 equiv.) and TMEDA (1.5 mL, 9.8 mmol, 1.05 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (22 mL), *n*-BuLi in hexanes (4.2 mL, 9.8 mmol, 2.35 M, 1.05 equiv.), di-*tert*-butylchlorosilane (2.8 mL, 14.0 mmol, 1.5 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (23 mL) at  $-78^\circ\text{C}$ . The reaction was quenched with saturated  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution, the organic layer was separated and aqueous layer extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$  (3x). The organic layers were gathered, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on deactivated ( $\text{NEt}_3$ ) silica gel (Petroleum ether/ $\text{EtOAc}$  96:4) afforded the desired product as a light yellow oil (1.6 g, 6.5 mmol, 70 %).



R<sub>f</sub> = 0.4 (Petroleum ether/ $\text{EtOAc}$  96:4)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 7.37 (m, 1H, **H3**), 6.91 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H, **H4**), 6.82 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H, **H2**), 3.58 (t,  $J$  = 3.6 Hz,  $^1J_{\text{H,Si}}$  = 183 Hz, 1H, **Si-H**), 2.50 – 2.42 (m, 5H, **H6 & H7**), 0.97 (s, 18H,  $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 161.4 (**C5**), 157.5 (**C1**), 136.2 (**C3**), 120.0 (**C4**), 118.9 (**C2**), 28.9 ( $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 24.6 (**C7**), 22.6 (**C6**), 19.4 ( $\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ )

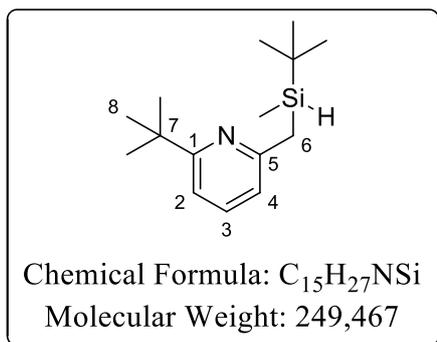
$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 14.2

IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3062, 2931, 2857, 2094, 1588, 1576, 1469, 1453, 1154, 823

HRMS (ESI) Calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{NSi}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  = 250.1985, found = 250.1981

### 2-(*tert*-butyl)-6-((*tert*-butyl(methyl)silyl)methyl)pyridine (**93**)

Following general procedure for the silylation reactions, silane **93** was prepared from 2-(*tert*-butyl)-6-methylpyridine **89** (1.26 g, 8.43 mmol, 1 equiv.) and TMEDA (1.27 mL, 8.43 mmol, 1 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (12.5 mL), *n*-BuLi in hexanes (5.0 mL, 8.43 mL, 1.7 M, 1 equiv.), *tert*-butylchloro(methyl)silane (1.78 mL, 10.96 mmol, 1.3 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (12.5 mL) at  $-90^\circ\text{C}$ . The mixture was filtered through a Celite pad. The filtrate was concentrated under reduced pressure and the yellow crude material was purified by Kugelrohr distillation ( $90^\circ\text{C}$ ,  $\approx 2$  mbar) to afford the pure product as a colorless oil (1.52 g, 6.10 mmol, 72 %).



**B.p.**  $\approx 90^\circ\text{C}/2\text{ mbar}$

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.41$  (dd,  $J = 7.7\text{ Hz}$ , 1H, **H3**),  $7.00$  (d,  $J = 7.8\text{ Hz}$ , 1H, **H2**),  $6.82$  (dd,  $J = 7.6, 1.0\text{ Hz}$ , 1H, **H4**),  $3.80 - 3.65$  (m,  $^1J_{\text{H,Si}} = 186\text{ Hz}$ , 1H, Si-**H**),  $2.45$  (dd,  $J = 13.3, 2.5\text{ Hz}$ , 1H, **H6**),  $2.34$  (dd,  $J = 13.3, 4.3\text{ Hz}$ , 1H, **H6'**),  $1.33$  (s, 9H, **H8**),  $0.92$  (s, 9H, SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $0.04$  (d,  $J = 3.7\text{ Hz}$ , 3H, Si**C**H<sub>3</sub>)

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 168.6$  (**C1**),  $159.7$  (**C5**),  $136.1$  (**C3**),  $119.4$  (**C4**),  $114.4$  (**C2**),  $37.5$  (**C7**),  $30.3$

(**C8**),  $27.1$  (SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $24.3$  (**C6**),  $16.7$  (Si**C**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $-8.3$  (Si**C**H<sub>3</sub>)

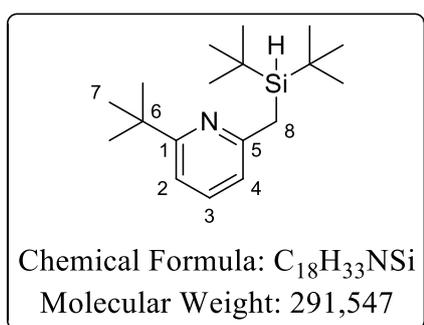
**$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR** (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 2.3$

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3081, 3057, 2953, 2929, 2857, 2107 (**Si-H**), 1578, 1446, 1253, 1149, 879, 854, 747

**HRMS** (ESI) Calcd. for  $C_{15}H_{28}NSi$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> = 250.1985, found = 250.1997

### 2-*tert*-butyl-6-[(di-*tert*-butylsilyl)methyl]pyridine (**94**)

Following general procedure for the silylation reactions, silane **94** was prepared from 2-(*tert*-butyl)-6-methylpyridine **89** (0.73 g, 4.89 mmol, 1 equiv.) and TMEDA (0.81 mL, 5.38 mmol, 1.1 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (12 mL), *n*-BuLi in hexanes (2.03 mL, 5.07 mmol, 2.5 M, 1.04 equiv.), di-*tert*-butylchlorosilane (1.19 mL, 5.87 mmol, 1.2 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (12 mL) at  $-90^\circ\text{C}$ . The mixture was filtered through a Celite pad and the filtrate was evaporated under reduced pressure. Removal of the volatiles under reduced pressure ( $70^\circ\text{C}$ , 7 mbar), followed by purification of the remaining yellow oil by column chromatography on deactivated ( $\text{NEt}_3$ ) silica gel (Pentane/ $\text{EtOAc}$  100:0 to 96:4) afforded the desired product as a light yellow oil (960 mg, 3.29 mmol, 67 %).



**Rf** = 0.4 (Petroleum ether/ $\text{EtOAc}$  96:4)

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.41$  (t,  $J = 7.7\text{ Hz}$ , 1H, **H3**),  $7.0$  (d,  $J = 7.7\text{ Hz}$ , 1H, **H2**),  $6.89$  (dd,  $J = 7.7, 0.9\text{ Hz}$ , 1H, **H4**),  $3.57$  (t,  $J = 3.3\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{H,Si}} = 186\text{ Hz}$ , 1H, Si-**H**),  $2.49$  (d,  $J = 3.3\text{ Hz}$ , 2H, **H8**),  $1.35$  (s, 9H, **H7**),  $1.03$  (s, 18H, SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 168.4$  (**C1**),  $160.7$  (**C5**),  $136.0$  (**C3**),  $119.7$  (**C4**),  $114.3$  (**C2**),  $37.5$  (**C6**),  $30.4$  (**C7**),  $29.0$

(SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $22.7$  (**C8**),  $19.4$  (Si**C**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

**$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR** (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 14.6$

**$^{15}\text{N}$  ( $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC) NMR** (61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = -68.8$

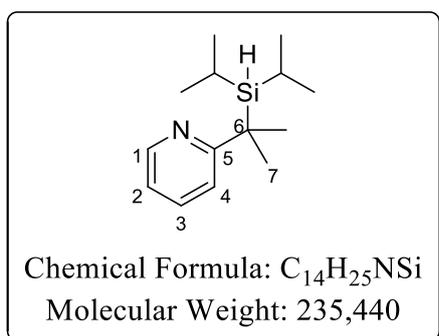
**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2959, 2858, 2094 (**Si-H**), 1575, 1470, 1446, 1156, 824

**HRMS** (ESI) Calcd. for  $C_{18}H_{34}NSi$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> = 292.2455, found = 292.2464

### 2-(2-(diisopropylsilyl)propan-2-yl)pyridine (**95**)

Based on a similar reported procedure,<sup>120</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with potassium *tert*-butoxide (842 mg, 7.5 mmol, 1.5 equiv.), THF (10 ml, 0.5 M) and diisopropylamine (1.05 mL, 7.5 mmol, 1.5 equiv.). The mixture was cooled to

- 20°C and freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (3.75 mL, 7.5 mmol, 2 M, 1.5 equiv.) was slowly added. The yellow solution was then stirred 15 min before cooling to -50°C and 2-isopropylpyridine (0.42 mL, 5.0 mmol, 1 equiv.) was added. The dark red solution was stirred for 0.5 h at -50°C, then was cooled to -78°C and diisopropylchlorosilane (2.56 mL, 15 mmol, 3 equiv.) was slowly added, the dark red solution turned to yellow solution and a white precipitate rapidly formed. After stirring 10 min at -78°C the reaction was allowed to reach room temperature and was stirred overnight. The reaction was quenched with saturated NaHCO<sub>3</sub> solution, and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on deactivated (NEt<sub>3</sub>) silica gel (Cyclohexane/EtOAc 100 to 98:2) afforded the desired product as a colorless oil (1.02 g, 4.3 mmol, 86 %).



R<sub>f</sub> = 0.6 (Cyclohexane/EtOAc 98:2)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 8.52 (ddd, *J* = 4.8, 1.9, 1.0 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 177 Hz, 1H, **H1**), 7.56 (ddd, *J* = 8.1, 7.4, 1.9 Hz, 1H, **H3**), 7.24 (ddd, *J* = 8.1, 1.0, 1.0 Hz, 1H, **H4**), 7.00 (ddd, *J* = 7.4, 4.8, 1.0 Hz, 1H, **H2**), 3.55 (t, *J* = 1.7 Hz, <sup>1</sup>J<sub>H,Si</sub> = 183 Hz, 1H, Si-**H**), 1.52 (s, 6H, **H7**), 1.12 – 1.00 (m, 2H, (Si**C**(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.00 – 0.90 (m, 12H, Si**C**(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 169.0 (**C5**), 148.6 (**C1**), 135.9 (**C3**), 120.3 (**C4**), 119.8 (**C2**), 32.2 (**C6**), 25.9

(**C7**), 20.5 (Si**C**(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.5 (Si**C**(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 11.4 (Si**C**(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

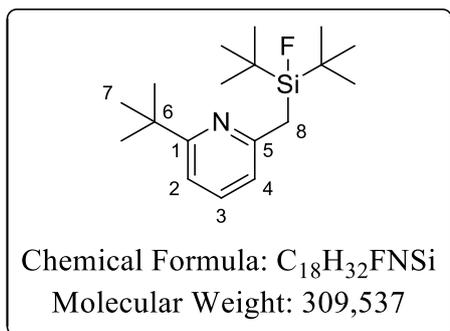
<sup>29</sup>Si INEPT NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 16.8

IR (KBr) ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3090, 3064, 2944, 2865, 2095 (**Si-H**), 1587, 1467, 1002, 881, 802

HRMS (ASAP) Calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>NSi [M+H]<sup>+</sup> = 236.1829, found = 236.1827

### 2-(*tert*-butyl)-6-((*di-tert*-butylfluorosilyl)methyl)pyridine (**97**)

In a glove box under argon atmosphere, free of oxygen and moisture, a dry J. Young NMR tube was charged with trityl tetrafluoroborate (22.6 mg, 0.07 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL) and 2-(*tert*-butyl)-6-((*di-tert*-butylsilyl)methyl)pyridine **94** (20.0 mg, 0.07 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL). After 24 h the produced fluorosilane was fully characterized by NMR spectroscopy. The reaction was quenched with saturated NaHCO<sub>3</sub> solution and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 99:1) afforded a mixture of the corresponding silanol **99** and triphenylmethane as a colorless oil (16 mg, ratio 3:1, calculated silanol yield : 0.04 mmol, 60 %).



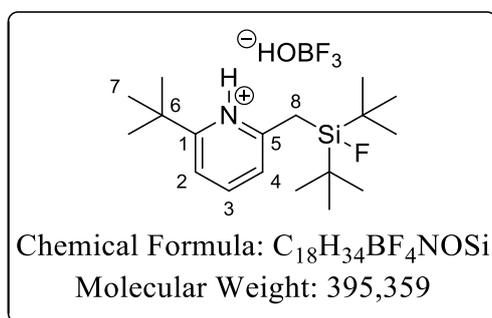
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 7.46 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, **H3**), 7.07 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, **H2**), 6.99 – 6.89 (m, 1H, **H4**), 2.61 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,F</sub> = 7.0 Hz, 2H, **H8**), 1.34 (s, 9H, **H7**), 1.04 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,F</sub> = 1.2 Hz, 18H, SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (76 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 169.0 (**C1**), 158.6 (**C5**), 136.6 (**C3**), 120.6 (**C4**), 115.3 (**C2**), 37.9 (**C6**), 30.5 (**C7**), 27.7 (SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 24.7 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 11.9 Hz, **C8**), 21.3 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 11.1 Hz, Si**C**(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (60 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 22.1 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>Si,F</sub> = 306.8 Hz, **Si-F**)

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR** (282 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = -182.6 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>F,H</sub> = 6.1 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>F,Si</sub> = 306.9 Hz, Si-**F**)

The protonated fluorosilane was also observed in the solution, probably due to hydrolysis of BF<sub>3</sub>:



**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 12.36 (brs, 1H, N-**H**), 8.22 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H, **H3**), 7.64 – 7.57 (m, 2H, **H2** & **H4**), 3.10 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,F</sub> = 8.0 Hz, 2H, **H8**), 1.54 (s, 9H, **H7**), 1.06 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,F</sub> = 1.2 Hz, 18H, SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

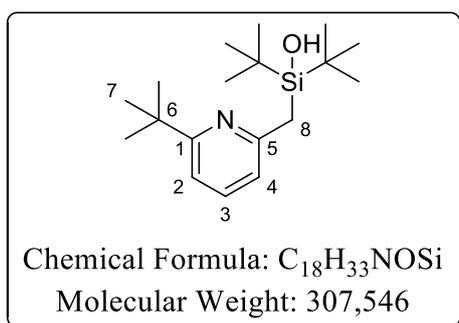
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (76 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 164.5 (**C1**), 158.3 (**C5**), 146.4 (**C3**), 126.0 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 3.4 Hz, **C4**), 120.3 (**C2**), 37.1 (**C6**), 29.2 (**C7**), 27.1 (SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 12.2 Hz, Si(**C**(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.3 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 11.5 Hz, **C8**)

**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (60 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 22.5 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>Si,F</sub> = 312.1 Hz, **Si-F**)

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR** (282 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = -142.8 (brs, <sup>-</sup>HO**BF**<sub>3</sub>), -179.6 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>F,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>F,Si</sub> = 312.1 Hz, Si-**F**)

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR** (96 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 3.2 (brs, <sup>-</sup>HO**B**F<sub>3</sub>)

### Di-tert-butyl((6-(tert-butyl)pyridin-2-yl)methyl)silanol (**99**)



**Rf** = 0.2 (Pentane)

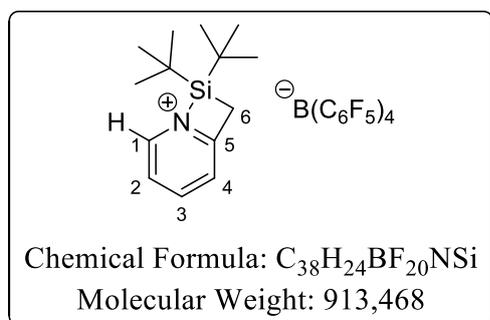
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.48 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, **H3**), 7.08 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, **H2** or **H4**), 6.93 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, **H2** or **H4**), 2.31 (s, 2H, **H8**), 1.35 (s, 9H, **H7**), 0.96 (s, 18H, SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

### Synthesis of silylpyridiniums

Yields of silylpyridiniums were determined by direct integration on the <sup>1</sup>H NMR spectra using the produced triphenylmethane (Ph<sub>3</sub>CH) as the internal standard.

### 8,8-di-*tert*-butyl-1-aza-8-silabicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-1-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (100)

Following the general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **100** was obtained from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (33.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL) and **90** (8.4 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL). After 24 h, it was analyzed by NMR spectroscopy. NMR yield 64 %.



<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 7.97 – 7.92 (m, 2H, **H1 & H3**), 7.40 – 7.35 (m, 2H, **H2 & H4**), 2.48 (s, 2H, **H6**), 0.88 – 0.83 (m, 18H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 162.2 (**C5**), 148.7 (dm, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 242.7 Hz, <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 146.9 (**C3**), 142.3 (**C1**), 138.56 (dm, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 248.0 Hz, <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 136.67 (dm, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 247.0 Hz, <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 127.0 (**C4**), 126.1 (**C2**), 25.7 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.4 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 16.2

(**C6**). The C<sup>ipso</sup> atom of <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (60 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 52.7, 3.1 (side product)

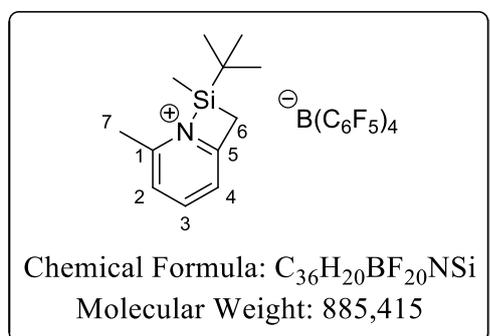
<sup>29</sup>Si NMR (DFT) : δ = 53.7

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (282 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = -130.7 – -132.5 (m, 8F, **F<sup>ortho</sup>**), -162.2 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 20.7 Hz, 4F, **F<sup>para</sup>**), -166.0 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 20.0 Hz, 8F, **F<sup>meta</sup>**)

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (96 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = -16.2

### 8-(*tert*-butyl)-2,8-dimethyl-1-aza-8-silabicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-1-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (101)

Following the general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **101** was obtained from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (44.5 mg, 0.05 mmol, 1 equiv.) in solvent (0.3 mL) and **91** (10.0 mg, 0.05 mmol, 1 equiv.) in solvent (0.3 mL). It was directly analyzed by NMR spectroscopy. NMR yield 60 %.



<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 7.70 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, **H3**), 2.44 – 2.43 (m, 2H, **H6**), 2.25 (s, 3H, **H7**), 0.80 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.61 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>). **H2** and **H4** signals hidden under Ph<sub>3</sub>CH signals.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 8.26 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, **H3**), 7.52 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, **H2 or H4**), 7.51 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, **H2 or H4**), 2.68 (s, 3H, **H7**), 2.40 (s, 2H, **H6**), 1.02 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.19 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>)

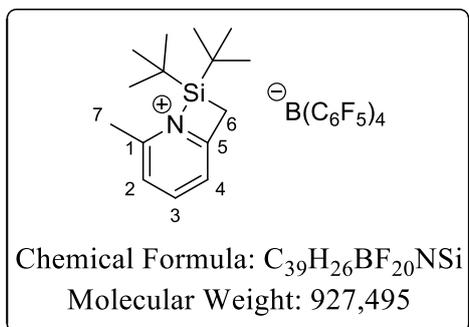
<sup>29</sup>Si INEPT NMR (60 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 54.5

<sup>29</sup>Si NMR (DFT) : δ = 57.0

Instability of the compound prevented <sup>13</sup>C NMR analyses.

**8,8-di-*tert*-butyl-2-methyl-1-aza-8-silabicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-1-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (102)**

Following the general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **102** was obtained from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (73.9 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL) and **92** (20.0 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL). After 24 h, it was analyzed by NMR spectroscopy. NMR yield 72 %.



**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 8.27 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, **H3**), 7.67 – 7.58 (m, 2H, **H2 & H4**), 2.76 (brs, 2H, **H6**), 2.73 (s, 3H, **H7**), 1.24 (s, 18H, SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (76 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 162.4 (**C5**), 155.9 (**C1**), 148.8 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 240.7 Hz, **B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**), 147.9 (**C3**), 138.8 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 245.0 Hz, **B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**), 136.9 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 246.3 Hz, **B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**), 127.1 (**C2 or C4**), 124.8 (**C2 or C4**), 27.1 (SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 22.3 (**C7**), 21.7 (Si**C**(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 16.0 (**C6**).

The **C<sup>ipso</sup>** atom of **B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>** is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (60 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 54.2

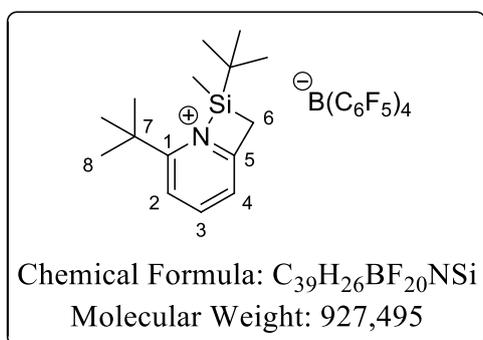
**<sup>29</sup>Si NMR** (DFT) : δ = 54.9

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR** (282 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = -132.7 – -133.3 (m, 8F, **F<sup>ortho</sup>**), -163.5 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>F,F</sub> = 20.4 Hz, 4F, **F<sup>para</sup>**), -167.4 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>F,F</sub> = 19.6 Hz, 8F, **F<sup>meta</sup>**)

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR** (96 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = -16.7

**2,8-di-*tert*-butyl-8-methyl-1-aza-8-silabicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-1-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (103)**

Following the general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **103** was obtained from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (37.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL) and **93** (10.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL). After 0.5 h, it was analysed by NMR spectroscopy. NMR yield 90 %. Crystals suitable for X-ray diffraction spectroscopy were grown from a concentrated toluene liquor of **103** carefully covered with pentane and stored at -18°C.



**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 8.29 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, **H3**), 7.81 (dd, *J* = 8.2, 0.9 Hz, 1H, **H2**), 7.59 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 1H, **H4**), 2.86 (d, *J* = 19.4 Hz, 1H, **H6**), 2.79 (d, *J* = 19.3 Hz, 1H, **H6'**), 1.48 (s, 9H, **H8**), 1.19 (s, 9H, SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.03 (s, 3H, Si**CH**<sub>3</sub>)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 7.75 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H, **H3**), 7.36 – 7.30 (m, 1H, **H2**), 7.10 (d, *J* = 8.8 Hz, **H4**, signal hidden by PH<sub>3</sub>CH by-product<sup>228</sup>), 2.47 (d, *J* =

<sup>228</sup> The chemical shift and multiplicity were obtained from an extracted slice of a <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY NMR spectrum.

19.6 Hz, 1H, **H6**), 2.40 (d,  $J = 18.9$  Hz, 1H, **H6'**), 1.13 (s, 9H, **H8**), 0.84 (s, 9H, SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.67 (s, 3H, Si**CH**<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = 168.3$  (**C1**), 161.4 (**C5**), 148.7 (dm,  $^1J_{C,F} = 245.3$  Hz, **B**(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 146.7 (**C3**), 138.5 (dm,  $^1J_{C,F} = 245.0$  Hz, **B**(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 136.6 (dm,  $^1J_{C,F} = 245.4$  Hz, **B**(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 123.7 (**C4**), 123.2 (**C2**), 36.7 (**C7**), 29.6 (**C8**), 24.8 (SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.4 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 17.8 (**C6**), -3.0 (Si**C**H<sub>3</sub>). The **C**<sup>ipso</sup> atom of **B**(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = 57.9$

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (60 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = 57.3$

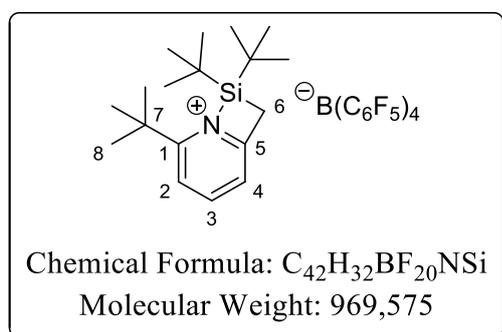
<sup>29</sup>Si NMR (DFT) :  $\delta = 55.5$

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (282 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = -131.1 - -132.2$  (m, 8F, **F**<sup>ortho</sup>), -162.2 (t,  $^3J_{F,F} = 20.8$  Hz, 4F, **F**<sup>para</sup>), -166.15 (t,  $^3J_{F,F} = 19.8$  Hz, 8F, **F**<sup>meta</sup>)

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (96 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = -16.2$

### 2,8,8-tri-*tert*-butyl-1-aza-8-silabicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-1-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (**104**)

Following general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **104** was prepared from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (31.6 mg, 0.03 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL) and **94** (10.0 mg, 0.03 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL). After 20 h, it was analysed by NMR spectroscopy. NMR yield > 95 %.



<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = 8.27$  (dd,  $J = 8.3, 7.8$  Hz, 1H, **H3**), 7.83 (dq,  $J = 8.3, 0.9$  Hz, 1H, **H2**), 7.58 (dq,  $J = 7.7, 1.1$  Hz, 1H, **H4**), 2.82 (t,  $J = 1.0$  Hz, 2H, **H6**), 1.53 (s, 9H, **H8**), 1.25 (s, 18H, SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = 169.3$  (**C1**), 162.3 (**C5**), 148.7 (dm,  $^1J_{C,F} = 239.0$  Hz, **B**(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 147.2 (**C3**), 138.8 (dm,  $^1J_{C,F} = 244.8$  Hz, **B**(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 136.9 (dm,  $^1J_{C,F} = 238.0$  Hz, **B**(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 124.8 (**C2**),

124.5 (**C4**), 37.3 (**C7**), 30.4 (**C8**), 27.7 (SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.8 (Si**C**(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 17.6 (**C6**). The **C**<sup>ipso</sup> atom of **B**(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (60 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = 61.0$

<sup>29</sup>Si NMR (DFT) :  $\delta = 57.8$

<sup>15</sup>N (<sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N HMBC) NMR (61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = -153.2$

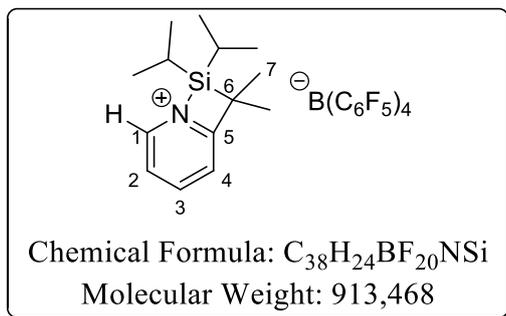
<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (282 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = -130.7 - -136.5$  (m, 8F, **F**<sup>ortho</sup>), -163.6 (t,  $^3J_{F,F} = 20.4$  Hz, 4F, **F**<sup>para</sup>), -167.5 (t,  $^3J_{F,F} = 19.5$  Hz, 8F, **F**<sup>meta</sup>)

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (96 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = -16.7$

### 8,8-diisopropyl-7,7-dimethyl-1-aza-8-silabicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-1-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (**105**)

Following the general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **105** was obtained from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (39.2 mg, 0.04 mmol, 1

equiv.) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.3 mL) and **95** (10.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.2 mL). After 3 h, it was analysed by NMR spectroscopy. NMR yield > 95 %.



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  = 8.47 (ddd,  $J$  = 8.2, 7.8, 1.4 Hz, 1H, **H3**), 8.35 (ddd,  $J$  = 5.7, 1.1 Hz,  $^1J_{\text{C-H}}$  = 191 Hz, 1H, **H1**), 7.85 (ddd,  $J$  = 7.8, 5.7, 1.1 Hz, 1H, **H2**), 7.83 (dt,  $J$  = 8.1, 1.1 Hz, 1H, **H4**), 1.77 (hept,  $J$  = 7.6 Hz, 2H,  $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.66 (s, 6H, **H7**), 1.34 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 6H,  $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.25 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 6H,  $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  = 172.7 (**C5**), 148.7 (**C3**), 148.7 (dm,  $^1J_{\text{C,F}}$  = 242.9 Hz,  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 143.1 (**C1**), 138.8 (dm,  $^1J_{\text{C,F}}$  = 239.2 Hz,  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 136.8 (dm,  $^1J_{\text{C,F}}$  = 249.3 Hz,  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 127.7 (**C2**), 124.1 (**C4**), 35.8 (**C6**), 23.6 (**C7**), 17.0 ( $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 16.9 ( $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 13.3 ( $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ). The  $\text{C}^{\text{ipso}}$  atom of  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR (60 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  = 51.7

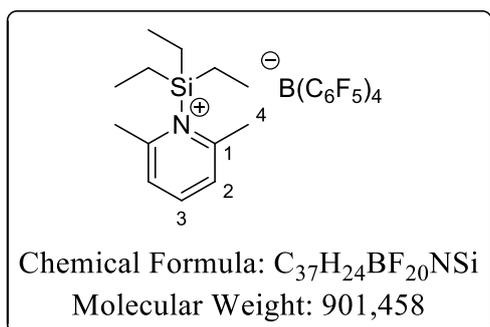
$^{29}\text{Si}$  NMR (DFT) :  $\delta$  = 53.6

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (282 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  = -130.8 – -1356 (m, 8F, **Fortho**), -163.6 (t,  $^3J_{\text{F,F}}$  = 20.4 Hz, 4F, **Fpara**), -167.5 (t,  $J$  = 19.3 Hz, 8F, **Fmeta**)

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  = -16.7

### 2,6-dimethyl-1-(triethylsilyl)pyridin-1-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (106)

In a glove box under argon atmosphere, free of oxygen and moisture, a J. Young NMR tube was charged with trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (43.0 mg, 0.05 mmol, 1 equiv.) in  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$  (0.3 mL) and 2,6-lutidine (5.0 mg, 0.05 mmol, 1 equiv.) in  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$  (0.2 mL). Then triethylsilane (5.4 mg, 0.05 mmol, 1 equiv.) in  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$  (0.2 mL) was added and it was directly analysed by NMR spectroscopy. NMR yield 71 %.



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  = 7.58 (t,  $J$  = 7.8 Hz,  $^1\text{H}$ , **H3**), 7.05 (**H2**, signal hidden by  $\text{PH}_3\text{CH}$  by-product<sup>229</sup>), 2.46 (s, 6H, **H4**), 0.93 (q,  $J$  = 7.4 Hz, 6H,  $\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 0.75 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 9H,  $\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  = 160.3 (**C1**), 148.7 (dm,  $^1J_{\text{C,F}}$  = 240.7 Hz,  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 144.7 (**C3**), 138.6 (dm,  $^1J_{\text{C,F}}$  = 246.6 Hz,  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 136.7 (dm,  $^1J_{\text{C,F}}$  = 247.5 Hz,  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 127.7 (**C2**), 24.8 (**C4**), 8.0

( $\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 6.7 ( $\text{SiCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ). The  $\text{C}^{\text{ipso}}$  atom of  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

$^{29}\text{Si}$  ( $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC) NMR (119 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  = 43.4

$^{15}\text{N}$  ( $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC) NMR (61 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  = -163.2

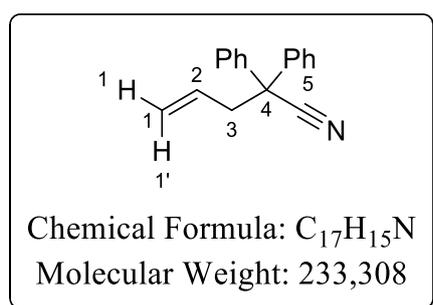
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (193 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  = -16.2

<sup>229</sup> The chemical shift was obtained from an extracted slice of a  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC NMR spectrum.

**Synthesis of amines****2,2-diphenylpent-4-enitrile (113)**

Following general procedure for the synthesis of nitriles, nitrile **113** was prepared from freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (22.0 mL, 54.92 mmol, 2.5 M, 1.05 equiv.), THF (50 mL), diisopropylamine (7.76 mL, 54.92 mmol, 1.05 equiv.) diphenylacetonitrile (10.0 g, mmol, 1 equiv.) and allyl bromide (4.60 mL, 52.80 mmol, 1.02 equiv.). Purification by column chromatography on silica gel (Pentane/Et<sub>2</sub>O 92:8) afforded the desired product as a colorless oil (11.85 g, 50.80 mmol, 98 %).

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>146</sup>



**R<sub>f</sub>** = 0.4 (Petroleum ether/EtOAc 99:1)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.44 – 7.28 (m, 10H, **HAr**), 5.71 (ddt, *J* = 17.1, 10.1, 7.0 Hz, 1H, **H2**), 5.28 – 5.10 (m, 2H, **H1 & H1'**), 3.14 (dt, *J* = 7.0, 1.3 Hz, 2H, **H3**)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 139.9 (**CAr**), 131.9 (**C2**), 129.0 (**CAr**), 128.1 (**CAr**), 127.2 (**CAr**), 122.1 (**C5**), 120.6 (**C1**), 51.8 (**C4**), 44.1 (**C3**)

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3063, 2982, 2237 (C≡N), 1955, 1878, 1806, 1642, 1598, 1494, 1449, 991, 753, 698

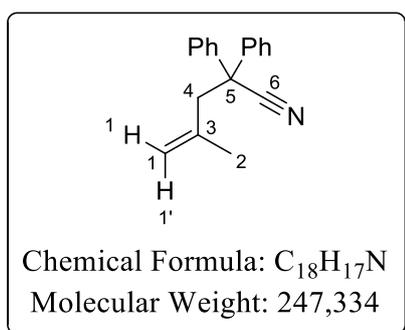
**HRMS** (ESI) Calcd. for C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NNa [M+Na]<sup>+</sup> = 256.1096, found = 256.1093.

**4-methyl-2,2-diphenylpent-4-enitrile (114)**

A dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with diphenylacetonitrile (2.0 g, 10.35 mmol, 1.5 equiv.) and THF (9 mL) and was cooled to -78 °C. Freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (4.1 mL, 10.35 mmol, 2.5 M, 1.5 equiv.) was added dropwise at -78 °C, and the reaction mixture was warmed to 0 °C. Stirring at 0 °C for 0.5 h produced an intense yellow solution. Freshly distilled 3-bromo-2-methylprop-1-ene (0.70 mL, 6.95 mmol, 1 equiv.) was then added, and the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred for 12 h. The reaction was quenched with water (20 mL), and the resulting layers were separated. The aqueous layer was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x). The organic layers were gathered, washed with water, saturated NH<sub>4</sub>Cl solution and brine and were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane/Ethyl acetate, 99:1) afforded the desired product as a colorless oil (1.59 g, 4.43 mmol, 93 % isolated yield).

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>230</sup>

<sup>230</sup> S. Fu, H. Yang, G. Li, Y. Deng, H. Jiang, W. Zeng, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1018-1021.



**Rf** = 0.4 (Petroleum ether/EtOAc 99:1)

**$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 7.67 – 7.20 (m, 10H, **HAr**), 4.97 – 4.89 (m, 1H, **H1**), 4.77 (s, 1H, **H1'**), 3.12 (s, 2H, **H4**), 1.52 (s, 3H, **H2**)

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 140.4 (**CAr**), 139.6 (**C3**), 128.9 (**CAr**), 128.0 (**CAr**), 127.2 (**CAr**), 122.4 (**C6**), 117.2 (**C1**), 51.2 (**C5**), 47.0 (**C4**), 23.9 (**C2**)

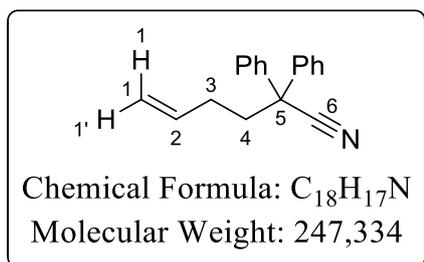
**IR** (KBr)  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3063, 3032, 2970, 2237 ( $C\equiv N$ ), 1649, 1599, 1493, 1447, 1032, 904, 753, 698

**HRMS** (EI) Calcd. for  $C_{18}H_{17}N$   $[M]^+$  = 247.13610, found = 247.13545

## 2,2-diphenylhex-5-enitrile (115)

Following general procedure for the synthesis of nitriles, nitrile **115** was prepared from freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (1.7 mL, 2.72 mmol, 1.57 M, 1.05 equiv.), THF (2.3 mL), diisopropylamine (0.38 mL, 2.72 mmol, 1.05 equiv.), diphenylacetone nitrile (500 mg, 2.59 mmol, 1 equiv.) and homoallyl bromide (0.31 mL, 3.11 mmol, 1.2 equiv.). The product was obtained as a light yellow oil (401 mg, 1.62 mmol, 63 %) and was used in the next step without further purification.

The  $^1H$  NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>135</sup>



**$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 7.47 – 7.26 (m, 10H, **HAr**), 5.82 (ddt,  $J$  = 16.8, 10.2, 6.4 Hz, 1H, **H2**), 5.11 – 4.97 (m, 2H, **H1 & H1'**), 2.54 – 2.43 (m, 2H, **H3**), 2.26 – 2.11 (m, 2H, **H4**)

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 140.2 (**CAr**), 136.8 (**C2**), 129.0 (**CAr**), 128.1 (**CAr**), 127.0 (**CAr**), 122.3 (**C6**), 115.8 (**C1**), 51.6 (**C5**), 39.0 (**C3**), 30.0 (**C4**)

**IR** (KBr)  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3064, 2956, 2236 ( $C\equiv N$ ), 1642, 1598,

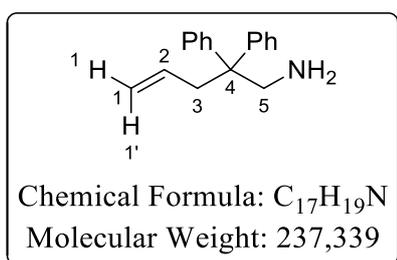
1494, 1449, 1032, 1002, 752, 700

**HRMS** (EI) Calcd. for  $C_{18}H_{18}N$   $[M+H]^+$  = 247.13610, found = 247.13515

## 2,2-diphenylpent-4-en-1-amine (116)

Following general procedure for the synthesis of amines, nitrile **116** was prepared from  $LiAlH_4$  (253 mg, 6.67 mmol, 2.6 equiv.),  $Et_2O$  (6 mL), 2,2-diphenylpent-4-enitrile **113** (600 mg, 2.57 mmol, 1 equiv.) in  $Et_2O$  (2 mL). Reaction time 12 h. The product was obtained as a light yellow oil (565 mg, 2.38 mmol, 93 %) and was used in the next step without further purification.

The  $^1H$  NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>146</sup>



**$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 7.33 – 7.25 (m, 4H, **HAr**), 7.24 – 7.15 (m, 6H, **HAr**), 5.40 (ddt,  $J$  = 17.0, 10.0, 7.0 Hz, 1H, **H2**), 5.05 (ddt,  $J$  = 17.1, 2.3, 1.4 Hz, 1H, **H1'**), 4.97 (ddt,  $J$  = 10.1, 2.2, 1.0 Hz, 1H, **H1**), 3.33 (s, 2H, **H5**), 2.93 (dt,  $J$  = 7.1, 1.2 Hz, 2H, **H3**), 0.92 (brs, 2H, **NH<sub>2</sub>**)

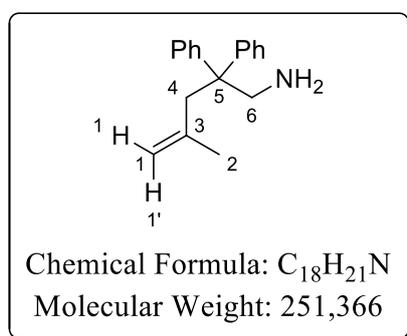
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 146.4 (**CAr**), 134.8 (**C2**), 128.3 (**CAr**), 128.2 (**CAr**), 126.2 (**CAr**), 117.8 (**C1**), 51.5 (**C4**), 48.7 (**C5**), 41.2 (**C3**)

IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3388 (**NH<sub>2</sub>**), 3318 (**NH<sub>2</sub>**), 3058, 2927, 1949, 1877, 1808, 1638, 1598, 1495, 1444, 915, 756, 699

HRMS (ESI) Calcd. for  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  = 238.1590, found = 238.1592

#### 4-methyl-2,2-diphenylpent-4-en-1-amine (**117**)

Following the general procedure for the synthesis of amines, amine **117** was obtained from  $\text{LiAlH}_4$  (253 mg, 6.67 mmol, 2.75 equiv.),  $\text{Et}_2\text{O}$  (6 mL), 4-methyl-2,2-diphenylpent-4-enitrile **114** (600 mg, 2.43 mmol, 1 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 mL). Reaction time 3 h. The product was obtained as a colorless oil (594 mg, 2.36 mmol, 97 %) and was used in the next step without further purification. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>230</sup>



$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 7.35 – 7.13 (m, 10H, **HAr**), 4.85 – 4.81 (m, 1H, **H1**), 4.62 – 4.58 (m, 1H, **H1'**), 3.42 (s, 2H, **H6**), 2.93 (s, 2H, **H4**), 1.08 (dt,  $J$  = 1.6, 0.8 Hz, 3H, **H2**), 0.87 (s, 2H, **NH<sub>2</sub>**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 147.0 (**CAr**), 143.0 (**C3**), 128.5 (**CAr**), 128.1 (**CAr**), 126.2 (**CAr**), 115.3 (**C1**), 51.4 (**C5**), 48.0 (**C6**), 44.1 (**C4**), 24.5 (**C2**).

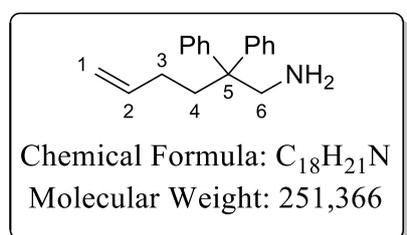
IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3388 (**NH<sub>2</sub>**), 3306 (**NH<sub>2</sub>**), 3057, 2943, 1640, 1599, 1493, 1444, 1032, 896, 756, 700

HRMS (ESI) Calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  = 252.1746, found = 252.1745

#### 2,2-diphenylhex-5-en-1-amine (**118**)

Following the general procedure for the synthesis of amines, amine **118** was obtained from  $\text{LiAlH}_4$  (170 mg, 4.45 mmol, 2.75 equiv.),  $\text{Et}_2\text{O}$  (4 mL), 2,2-diphenylhex-5-enitrile **115** (400 mg, 1.62 mmol, 1 equiv.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (1.3 mL). Reaction time 12 h. The product was obtained as a light yellow oil (404 mg, 1.61 mmol, 99 %) and was used in the next step without further purification.

The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature.<sup>135</sup>



$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 7.34 – 7.15 (m, 10H, **HAr**), 5.77 (ddt,  $J$  = 16.8, 10.1, 6.5 Hz, 1H, **H2**), 5.03 – 4.84 (m, 2H, **H1**), 3.33 (s, 2H, **H6**), 2.25 – 2.18 (m, 2H, **H4**), 1.92 – 1.68 (m, 2H, **H3**), 1.13 (s, 2H, **NH<sub>2</sub>**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 146.4 (**CAr**), 138.9 (**C2**), 128.4 (**CAr**), 128.2 (**CAr**), 126.2 (**CAr**), 114.5 (**C1**), 51.9 (**C5**),

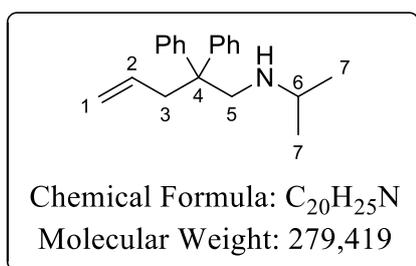
49.2 (**C6**), 35.9 (**C4**), 28.7 (**C3**)

IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3389 (**NH<sub>2</sub>**), 3310 (**NH<sub>2</sub>**), 3059, 3028, 2932, 2862, 1949, 1881, 1811, 1640, 1599, 1495, 1444, 910, 756, 699

HRMS (ESI) Calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  = 252.1746, found = 252.1747

**N-isopropyl-2,2-diphenylpent-4-en-1-amine (119)**

Following general procedure for the reductive amination, amine **119** was obtained from 2,2-diphenylpent-4-en-1-amine **116** (1.2 g, 5.06 mmol, 1 equiv.), acetone (0.74 mL, 10.11 mmol, 2 equiv.), methanol (30 mL), NaBH<sub>3</sub>CN (635 mg, 10.11 mmol, 2 equiv.) and glacial acetic acid (0.58 mL, 10.11 mmol, 2 equiv.). Purification by column chromatography on deactivated (NEt<sub>3</sub>) silica gel (Petroleum ether/EtOAc 98:2 to 9:1) afforded the desired product as a colorless oil which crystallized upon standing leading to a white solid (1.30 g, 4.69 mmol, 93 %).



**R<sub>f</sub>** = 0.6 (Petroleum ether/EtOAc 6:4)

**M.p.** = 53-55°C (EtOAc)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.39 – 7.10 (m, 10H, **HAr**), 5.39 (ddt, *J* = 17.1, 10.1, 7.1 Hz, 1H, **H2**), 5.10 – 4.90 (m, 2H, **H1**), 3.21 (s, 2H, **H5**), 3.02 (dt, *J* = 7.1, 1.2 Hz, 2H, **H3**), 2.65 (hept, *J* = 6.2 Hz, 1H, **H6**), 0.96 (d, *J* = 6.2 Hz, 6H, **H7**), 0.29 (s, 1H, **N-H**)

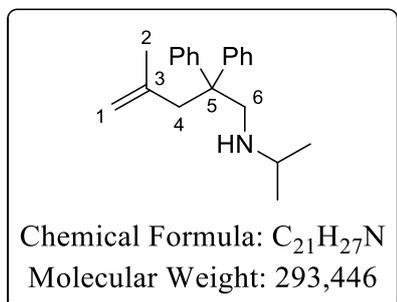
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 147.2 (**CAr**), 135.1 (**C2**), 128.2 (**CAr**), 128.0 (**CAr**), 126.0 (**CAr**), 117.7 (**C1**), 53.7 (**C5**), 50.0 (**CAr**), 49.4 (**C6**), 41.7 (**C3**), 23.3 (**C7**)

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3319, 3058, 2963, 2832, 1638, 1599, 1495, 1470, 1445, 1379, 1173, 915, 756, 699

**HRMS** (ESI) Calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N [M+H]<sup>+</sup> = 280.2059, found = 280.2055

**N-isopropyl-4-methyl-2,2-diphenylpent-4-en-1-amine (120)**

Following general procedure for the reductive amination, amine **120** was obtained from 4-methyl-2,2-diphenylpent-4-en-1-amine **117** (400 mg, 1.59 mmol, 1 equiv.), acetone (0.23 mL, 3.18 mmol, 2 equiv.), methanol (9 mL), NaBH<sub>3</sub>CN (200 mg, 3.18 mmol, 2 equiv.) and glacial acetic acid (0.18 mL, 3.18 mmol, 2 equiv.). Purification by column chromatography on deactivated (NEt<sub>3</sub>) silica gel (Petroleum ether/EtOAc 100:0 to 7:3) afforded the desired product as a white solid (461 mg, 1.57 mmol, 99 %).



**R<sub>f</sub>** = 0.5 (Petroleum ether/EtOAc 7:3)

**M.p.** = 59-61°C (EtOAc)

**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.43 – 7.07 (m, 10H, **HAr**), 4.84 (dq, *J* = 2.8, 1.3 Hz, 1H, **H1**), 4.76 – 4.67 (m, 1H, **H1**), 3.32 (s, 2H, **H6**), 3.04 (s, 2H, **H4**), 2.68 (hept, *J* = 6.2 Hz, 1H, **NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 1.10 (dd, *J* = 1.5, 0.8 Hz, 3H, **H2**), 0.99 (d, *J* = 6.2 Hz, 6H, **NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 0.34 (s, 1H, **NH**)

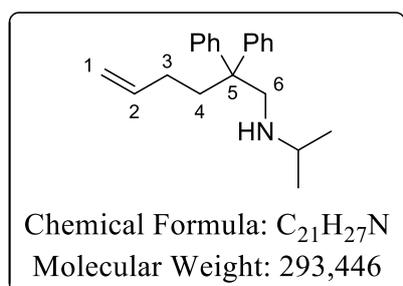
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 147.8 (**CAr**), 143.2 (**C3**), 128.3 (**CAr**), 128.0 (**CAr**), 126.0 (**CAr**), 115.2 (**C1**), 53.3 (**C6**), 50.0 (**C5**), 49.5 (**NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 44.4 (**C4**), 24.5 (**C2**), 23.3 (**NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**)

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3318 (**NH**), 3058, 2965, 2926, 1641, 1600, 1494, 1444, 898, 757, 699

**HRMS** (CI) Calcd. for C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N [M+H]<sup>+</sup> = 294.22217, found = 294.22296

**N-isopropyl-2,2-diphenylhex-5-en-1-amine (121)**

Following general procedure for the reductive amination, amine **121** was obtained from 2,2-diphenylhex-5-en-1-amine **118** (1.00 g, 3.98 mmol, 1 equiv.), acetone (0.58 mL, 7.96 mmol, 2 equiv.), methanol (23 mL), NaBH<sub>3</sub>CN (500 mg, 7.96 mmol, 2 equiv.) and glacial acetic acid (0.46 mL, 7.96 mmol, 2 equiv.). Purification by column chromatography on deactivated (NEt<sub>3</sub>) silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 7:3) afforded the desired product as a white solid (1.13 g, 3.85 mmol, 97 %).



**R<sub>f</sub>** = 0.5 (Petroleum ether/EtOAc 7:3)

**M.p.** = 54-56°C (EtOAc)

**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.39 – 7.17 (m, 10H, **H<sub>Ar</sub>**), 5.83 (ddt, *J* = 16.6, 10.1, 6.5 Hz, 1H, **H<sub>2</sub>**), 5.14 – 4.75 (m, 2H, **H<sub>1</sub>**), 3.28 (s, 2H, **H<sub>6</sub>**), 2.67 (hept, *J* = 6.2 Hz, 1H, **NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 2.47 – 2.14 (m, 2H, ), 1.98 – 1.61 (m, 2H, ), 1.00 (d, *J* = 6.3 Hz, 6H, **NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 0.41 (brs, 1H, **NH**)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 147.3 (**C<sub>Ar</sub>**), 139.4 (**C<sub>2</sub>**), 128.2 (**C<sub>Ar</sub>**), 128.0 (**C<sub>Ar</sub>**), 126.0 (**C<sub>Ar</sub>**), 114.2 (**C<sub>1</sub>**), 53.9 (**C<sub>6</sub>**), 50.3 (**C<sub>5</sub>**), 49.4 (**NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 36.5 (**C<sub>4</sub>**), 28.8 (**C<sub>3</sub>**), 23.1 (**NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**)

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3318 (**NH**), 3059, 2963, 1640, 1495, 1444, 1260, 1093, 1024, 802, 699

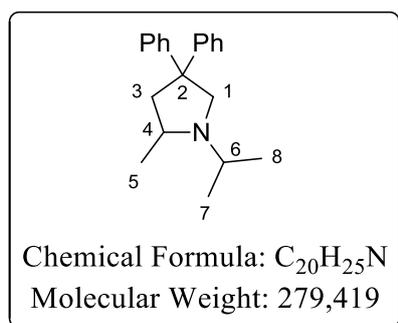
**HRMS** (ESI) Calcd. for C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N [M+H]<sup>+</sup> = 294.2216, found = 294.2220

**Hydroamination reaction****1-isopropyl-2-methyl-4,4-diphenylpyrrolidine (122)**

Typical procedure :

In a glove box under argon atmosphere, free of oxygen and moisture, a dry screw-capped tube equipped with a magnetic stirrer was charged with a solution of freshly prepared **104** in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (100  $\mu$ L, 0.017 mmol, 0.17 M, 0.05 equiv.) and N-isopropyl-2,2-diphenylpent-4-en-1-amine **119** (95.8, 0.34 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (1.5 mL) was then added. The reaction was heated to 90°C and was stirred for 48 h. Solvent was evaporated under reduced pressure, and purification by column chromatography on deactivated (NEt<sub>3</sub>) silica gel (Pentane/EtOAc 9:1) afforded the desired product as a light yellow oil (94.3 mg, 0.34 mmol, 98 %).

The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature.<sup>137</sup>



**R<sub>f</sub>** = 0.3 (PE/EtOAc 9:1)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.45 – 7.09 (m, 10H, **H<sub>Ar</sub>**), 3.81 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H, **H<sub>1</sub>**), 3.16 – 2.94 (m, 3H, **H<sub>1'</sub>** & **H<sub>4</sub>** & **H<sub>6</sub>**), 2.89 (dd, *J* = 12.6, 8.0 Hz, 1H, **H<sub>3</sub>**), 2.17 (dd, *J* = 12.4, 6.1 Hz, 1H, **H<sub>3'</sub>**), 1.22 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, **H<sub>7</sub>**), 1.01 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H, **H<sub>5</sub>**), 0.98 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H, **H<sub>8</sub>**)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 150.2 (**C<sub>Ar</sub>**), 149.1 (**C<sub>Ar</sub>**), 128.3 (**C<sub>Ar</sub>**), 128.0 (**C<sub>Ar</sub>**), 127.5 (**C<sub>Ar</sub>**), 127.4 (**C<sub>Ar</sub>**), 125.9 (**C<sub>Ar</sub>**), 125.5 (**C<sub>Ar</sub>**), 59.4 (**C<sub>1</sub>**), 55.5 (**C<sub>4</sub>**), 52.3 (**C<sub>2</sub>**), 48.9 (**C<sub>6</sub>**), 47.3 (**C<sub>3</sub>**), 22.8 (**C<sub>7</sub>**), 20.7 (**C<sub>5</sub>**), 15.7 (**C<sub>8</sub>**)

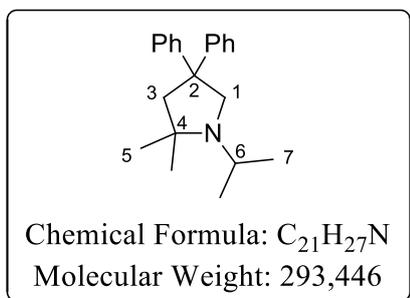
**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3056, 3025, 2964, 2926, 1595, 1492, 1446, 1383, 1186, 756, 695

**HRMS** (ESI) Calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N [M+H]<sup>+</sup> = 280.2059, found = 280.2053

### 1-isopropyl-2,2-dimethyl-4,4-diphenylpyrrolidine (123)

Typical procedure :

In a glove box under argon atmosphere, free of oxygen and moisture, a J. Young NMR tube was charged with a solution of freshly prepared **104** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150  $\mu$ L, 0.007 mmol, 0.05 M, 0.1 equiv.) and N-isopropyl-4-methyl-2,2-diphenylpent-4-en-1-amine **120** (20.0, 0.07 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.4 mL) was added. The reaction was heated to 40°C. After 110 h, the conversion was measured to be 25 %. The reaction was allowed to reach room temperature and was quenched with saturated NaHCO<sub>3</sub> solution. The layers were separated and aqueous layer extracted with Et<sub>2</sub>O (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on deactivated (NEt<sub>3</sub>) silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 98:2) afforded the desired product as a colorless oil (5 mg, 0.02 mmol, 25 %, 83 % brsm).



**R<sub>f</sub>** = 0.4 (Petroleum ether/EtOAc 98:2)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 7.34 – 7.08 (m, 10H, **HAr**), 3.47 (s, 2H, **H1**), 3.09 (hept, *J* = 6.5 Hz, 1H, **H6**), 2.48 (s, 2H, **H3**), 1.12 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H, **H7**), 0.99 (s, 6H, **H5**)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 149.8 (**Cq**), 128.0 (**CAr**), 127.5 (**CAr**), 125.5 (**CAr**), 60.3 (**C4**), 55.5 (**C1**), 54.4 (**C3**), 51.0 (**C2**), 44.7 (**C6**), 27.3 (**C5**), 22.2 (**C7**)

**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3058, 3024, 2961, 2926, 1598, 1490, 1446, 1381, 1361, 1221, 1164, 698

**HRMS** (EI) Calcd. for C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>N [M]<sup>+</sup> = 293.21314, found = 293.2131 (minor peak)

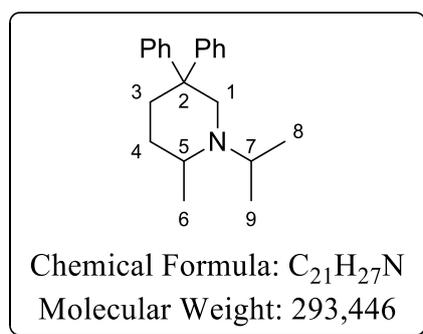
**HRMS** (EI) Calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> = 278.19087, found = 278.19002 (major peak)

### 1-isopropyl-2-methyl-5,5-diphenylpiperidine (124)

Typical procedure :

In a glove box under argon atmosphere, free of oxygen and moisture, a J. Young NMR tube was charged with a solution of freshly prepared **102** in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (70  $\mu$ L, 0.004 mmol, 0.05 M, 0.05 equiv.) and N-isopropyl-2,2-diphenylhex-5-en-1-amine **121** (20.0 mg, 0.068 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mL). The reaction was heated to 90°C. After 17 h, no reaction occurred according to <sup>1</sup>H NMR. The reaction was then heated to 130°C for 60 h and a conversion of 45 % was measured. The reaction was allowed to reach room temperature and was quenched with saturated NaHCO<sub>3</sub> solution. The layers were separated and aqueous layer extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on deactivated (NEt<sub>3</sub>) silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 9:1) afforded the desired product as a colorless residue (7 mg, 0.02 mmol, 35 %).

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with similar compound reported in the literature.<sup>137</sup>



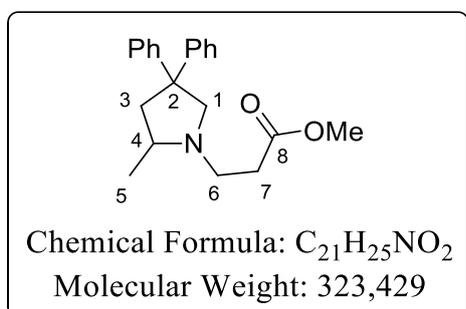
**Rf** = 0.2 (Petroleum ether/AcOEt 9:1)

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 7.49 – 7.41 (m, 2H, **HAr**), 7.30 – 7.16 (m, 6H, **HAr**), 7.17 – 7.08 (m, 2H, **HAr**), 3.54 (dd,  $J$  = 12.1, 2.5 Hz, 1H, **H1**), 3.33 (hept,  $J$  = 6.7 Hz, 1H, **H7**), 2.54 (ddd,  $J$  = 9.6, 6.4, 3.1 Hz, 1H, **H5**), 2.51 – 2.38 (m, 2H, **H1'** & **H3**), 2.10 (td,  $J$  = 12.8, 3.7 Hz, 1H, **H3'**), 1.60 – 1.49 (m, 1H, **H4**), 1.41 – 1.26 (m, 1H, **H4'**), 1.29 – 1.20 (m, 3H, **H6**), 1.02 (d,  $J$  = 6.2 Hz, 3H, **H8 or H9**), 0.86 (d,  $J$  = 6.5

Hz, 3H, **H8 or H9**)

### Methyl 3-(2-methyl-4,4-diphenylpyrrolidin-1-yl)propanoate (125)

In a glove box under argon atmosphere, a dry J. Young NMR tube was charged with a solution of freshly prepared **102** (0.4 mL, 0.02 mmol, 0.05 M, 0.1 equiv.) and 2,2-diphenylpent-4-en-1-amine **116** (35.0 mg, 0.15 mmol, 1 equiv.) in  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$  (0.2 mL) was added. After heating 48 h at 130°C complete conversion of amine was observed by  $^1\text{H NMR}$ . Then in a glove box, freshly distilled methyl acrylate (14.0 mg, 0.16 mmol, 1.1 equiv.) in  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$  (0.2 mL) was added. After 2 h at room temperature, the reaction was complete according to  $^1\text{H NMR}$ . The reaction was quenched with saturated  $\text{NaHCO}_3$  solution and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x). The organic layers were gathered, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on deactivated ( $\text{NEt}_3$ ) silica gel (Pentane/EtOAc, 100:0 to 9:1) afforded the desired product as a colorless oil (30.0 mg, 0.09 mmol, 63%).



**Rf** = 0.4 (Petroleum ether/EtOAc)

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 7.36 – 7.06 (m, 10H, **HAr**), 3.89 (d,  $J$  = 9.5 Hz, 1H, **H1**), 3.69 (s, 3H, O-**CH**<sub>3</sub>), 3.26 – 3.09 (m, 1H, **H6**), 2.92 – 2.81 (m, 2H, **H1'** & **H3**), 2.80 – 2.68 (m, 1H, **H4**), 2.62 – 2.46 (m, 3H, **H6'** & **H7**), 2.13 (dd,  $J$  = 12.6, 7.6 Hz, 1H, **H3'**), 1.09 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 3H, **H5**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 173.3 (**C8**), 150.6

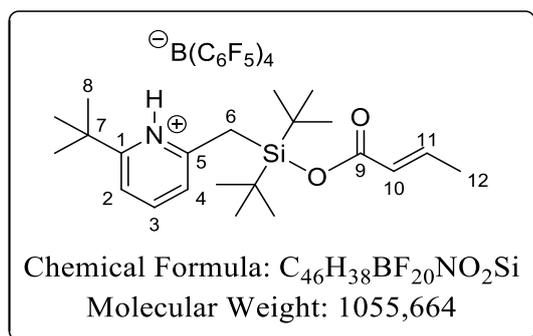
(**CAr**), 148.6 (**CAr**), 128.3 (**CAr**), 128.0 (**CAr**), 127.5 (**CAr**), 127.3 (**CAr**), 126.0 (**CAr**), 125.6 (**CAr**), 66.4 (**C1**), 59.9 (**C4**), 52.8 (**C2**), 51.7 (O-**CH**<sub>3</sub>), 49.4 (**C6**), 47.8 (**C3**), 34.4 (**C7**), 19.6 (**C5**)  
**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3057, 3023, 2963, 2801, 1739 (**C=O**), 1598, 1493, 1445, 1376, 1201, 700  
**HRMS** (ESI) Calcd. for  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Na}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> = 346.1777, found = 346.1775

### Other compounds

#### (*E*)-2-(((but-2-enoyloxy)di-*tert*-butylsilyl)methyl)-6-(*tert*-butyl)pyridin-1-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (130)

In a glove box under argon atmosphere, free of oxygen and moisture, a dry J. Young NMR tube was charged **94** (10 mg, 0.03 mmol, 1 equiv.) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.2 mL) and Trityl TFPB (31.6 mg, 0.03 mmol, 1 equiv.) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.3 mL). After 18 h, the presence of the silylium was confirmed by NMR spectroscopy. Then in the glove box, freshly distilled  $\beta$ -Butyrolactone (3.0 mg, 0.03

mmol, 1 equiv.) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.2 mL) was added. The reaction was directly analysed by NMR spectroscopy.



$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 14.38 - 13.38$  (brm, 1H, **N-H**), 8.14 (t,  $J = 8.1$  Hz, 1H, **H3**), 7.54 (ddd,  $J = 8.0, 1.8, 1.0$  Hz, 1H, **H2**), 7.46 (dt,  $J = 7.9, 1.4$  Hz, 1H, **H4**), 7.21 (dq,  $J = 14.1, 7.4$  Hz, **H11**, signal hidden by  $\text{Ph}_3\text{CH}$  by-product<sup>231</sup>), 5.95 (dq,  $J = 15.4, 1.7$  Hz, 1H, **H10**), 2.94 (s, 2H, **H6**), 1.92 (dd,  $J = 6.9, 1.7$  Hz, 3H, **H12**), 1.38 (s, 9H, **H8**), 0.90 (s, 18H,  $\text{SiC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ )

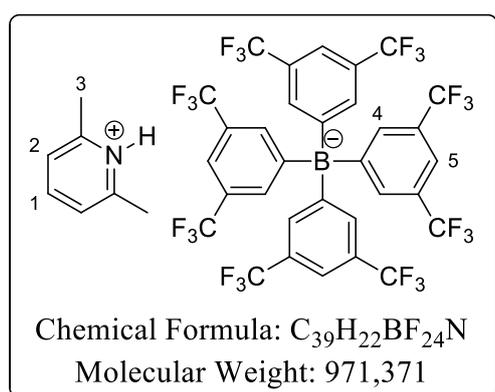
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 169.8$  (**C9**), 165.2 (**C1**), 157.4 (**C5**), 152.7 (**C11**), 148.7 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 244.9$  Hz,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 147.4 (**C3**), 138.8 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 240.4$  Hz,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 137.0 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 258.4$  Hz,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 126.2 (**C4**), 123.2 (**C10**), 121.0 (**C2**), 37.1 (**C7**), 29.3 (**C8**), 27.4 ( $\text{SiC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 22.1 ( $\text{SiC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 21.3 (**C6**), 18.8 (**C12**). The  $\text{C}^{\text{ipso}}$  atom of  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR (60 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 14.3$

#### Lutidine.HTFPB : 2,6-dimethylpyridin-1-ium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate (126)

Following a reported procedure,<sup>147</sup> a flask was charged with 2,6-lutidine (100 mg, 0.93 mmol, 1 equiv.), 1 M HCl aqueous solution (5.0 mL, 5.0 mmol, 5 equiv.) and the solvent was evaporated under reduced pressure. NaTFPB (910 mg, 1.03 mmol, 1.1 equiv.) and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6 mL) were added and the reaction mixture was directly subjected to the purification by column chromatography on silica gel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  95:5) to afford the desired product as a white solid (731 mg, 0.75 mmol, 81 %).

The  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature.<sup>147</sup>



**Rf** = 0.2 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  95:5)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Acetone- $d_6$ ) :  $\delta = 8.51$  (t,  $J = 7.9$  Hz, 1H, **H1**), 7.89 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, **H2**), 7.81 – 7.77 (m, 8H, **H4**), 7.67 (s, 4H, **H5**), 2.88 (s, 6H, **H3**)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (282 MHz, Acetone- $d_6$ ) :  $\delta = -63.3$

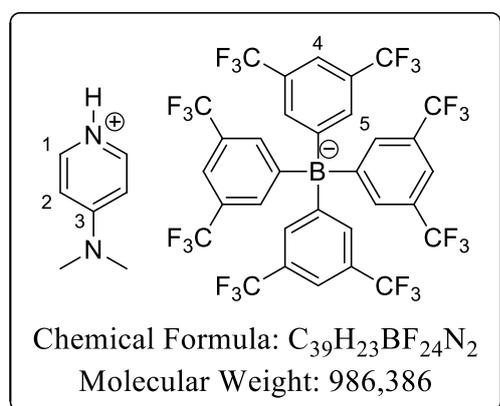
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (96 MHz, Acetone- $d_6$ ) :  $\delta = -6.6$

#### DMAP.HTFPB: 4-(dimethylamino)pyridin-1-ium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate (127)

Based on a reported procedure,<sup>147</sup> a flask was charged with DMAP (50 mg, 0.41 mmol, 1 equiv.),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (1:1, 6 mL), 4 M HCl aqueous solution (0.5 mL, 2.0 mmol, 5 equiv.) and the solvent was evaporated under reduced pressure. NaBARF (910 mg, 1.03 mmol, 1.1 equiv.) and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6

<sup>231</sup> The chemical shift and multiplicity were obtained from an extracted slice of a  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR spectrum.

mL) were added and the reaction mixture was subjected to the purification by column chromatography on silica gel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 95:5) to afford the desired product as a white solid (403 mg, 0.41 mmol, 99 %).



R<sub>f</sub> = 0.2 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 95:5)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ = 13.16 (s, 1H, <sup>+</sup>N-H), 8.24 – 8.19 (m, 2H, **H1**), 7.69 (brs, 4H, **H4**), 7.61 (brs, 8H, **H5**), 7.05 – 6.93 (m, 2H, **H2**), 3.18 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ = 162.1 – 161.1 (m), 157.0 (**C3**), 139.1 (**C1**), 134.0 (brs), 128.9 – 128.1 (m), 124.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 272.4 Hz), 117.7 (brs), 106.9 (**C2**), 54.9 (NCH<sub>3</sub>)

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (282 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ = -61.6 – -61.9

(brm)

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (96 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ = -6.9



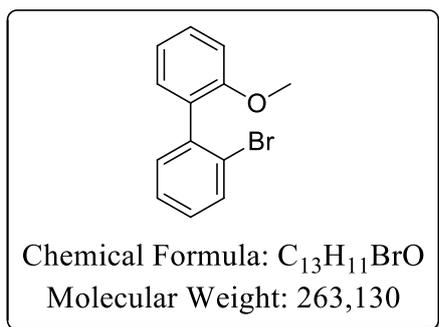
## Experimental part for chapter 3

### Synthesis of biphenylsilanes

#### 2-bromo-2'-methoxy-1,1'-biphenyl (136)

Following a reported procedure with slight modifications,<sup>161</sup> a dry flask schlenk under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with 2-methoxyphenylboronic acid (2.09 g, 13.73 mmol, 1.5 equiv.), dioxane (20 mL), water (4 mL), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.80 g, 27.47 mmol, 3 equiv.), freshly recrystallized Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (529 mg, 0.46 mmol, 0.05 equiv.) and 1-bromo-2-iodobenzene (1.18 mL, 9.16 mmol, 1 equiv.). Freeze-pump-thaw cycle was done once, then the schlenk was filled with argon and was close tightly. The mixture was stirred overnight at 100°C, and complete consumption of aryl iodide was observed by TLC. The mixture was cooled down to room temperature, was quenched with 2 M HCl aqueous solution and was extracted with EtOAc (3x). The organic layers were gathered, washed with brine, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (Petroleum ether/EtOAc 99:1) afforded the desired product as a colorless oil which crystallized upon standing (1.76 g, 6.69 mmol, 73 %).

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>161</sup>



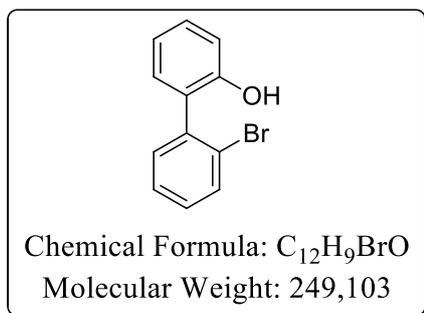
R<sub>f</sub> = 0.2 (Petroleum ether/EtOAc 99:1)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.65 (dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 1H), 7.43 – 7.27 (m, 3H), 7.24 – 7.15 (m, 2H), 7.03 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 6.99 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>)

#### 2'-bromo-[1,1'-biphenyl]-2-ol (137)

Following a reported procedure,<sup>161</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with **136** (2.71 g, 10.30 mmol, 1 equiv.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and was cooled to 0°C. A solution of BBr<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20.6 mL, 20.60 mmol, 1 M, 2 equiv.) was added dropwise and the mixture was stirred for 3 h at room temperature. The reaction was cooled to 0°C, quench with cold water and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (Cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1 to 6:4) afforded the desired product as a colorless thick oil (2.54 g, 10.19 mmol, 99 %).

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>161</sup>

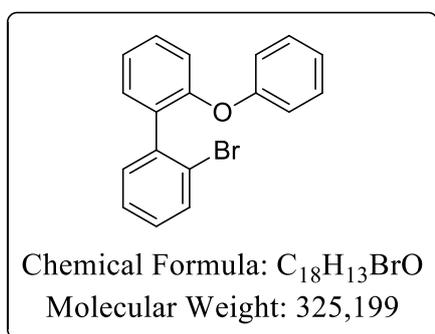


**Rf** = 0.2 (Cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:3)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.73 (ddd, *J* = 8.0, 1.3, 0.4 Hz, 1H), 7.42 (ddd, *J* = 7.6, 7.1, 1.3 Hz, 1H), 7.38 – 7.26 (m, 3H), 7.15 (dd, *J* = 8.0, 1.8 Hz, 1H), 7.05 – 6.94 (m, 2H), 4.70 (s, 1H, O-**H**)

### 2-bromo-2'-phenoxy-1,1'-biphenyl (138)

Following a similar reported procedure,<sup>162</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with **137** (2.54 g, 10.20 mmol, 1 equiv.) and THF (14.5 mL). The solution was cooled to 0°C, then sodium *tert*-butoxide (1.26 g, 11.22 mmol, 1.1 equiv.) was added and the resulting mixture was stirred for 15 min, leading to a light yellow solution. Diphenyliodonium hexafluorophosphate (4.78 g, 11.22 mmol, 1.1 equiv.) was added in one portion and after 5 min. at 0°C, the reaction mixture was heated to 40°C for 5 h (a white slurry formed in the course of 1 hour). After cooling to room temperature, water was added, the layers were separated and the aqueous layer was extracted with EtOAc (3x). The organic layers were gathered, washed with brine, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by chromatography on silica gel (Cyclohexane) afforded the desired product as a colorless oil which crystallized upon standing leading to a white solid (2,94 g, 9.04 mmol, 89 %).



**Rf** = 0.15 (Cyclohexane); 0.5 (Cyclohexane /CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1)

**M.p.** = 89-91°C (Cyclohexane)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.62 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, **HAr**), 7.42 – 7.11 (m, 8H, **HAr**), 7.08 – 6.89 (m, 4H, **HAr**)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 157.28 (**CAr**), 154.46 (**CAr**), 139.06 (**CAr**), 132.88 (**CAr**), 132.69 (**CAr**), 131.81 (**CAr**), 131.75 (**CAr**), 129.60 (**CAr**), 129.48 (**CAr**), 129.01 (**CAr**), 127.03 (**CAr**), 124.1 (**CAr**), 123.14 (**CAr**), 119.04

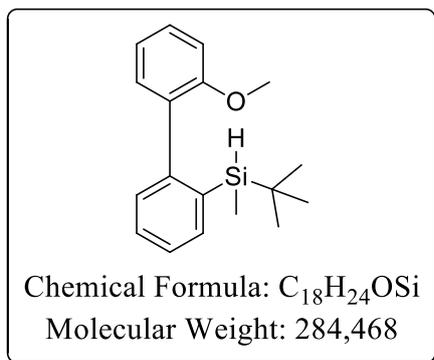
(**CAr**), 118.89 (**CAr**). One carbon atom is not observed.

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3059, 3038, 1588, 1575, 1488, 1463, 1442, 1246, 1227, 1161, 1026, 873, 749

**HRMS** (CI) Calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>BrO [M]<sup>+</sup> = 324.01498, found = 324.01505

### *Tert*-butyl(2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(methyl)silane (139)

Following general procedure for the silylation of aryl bromides, silane **139** was obtained from **136** (550 mg, 1.90 mmol, 1 equiv.), THF (6 mL), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (0.95 mL, 1.90 mmol, 2.0 M, 1 equiv), and after 1 h at -78°C, *tert*-butylchloro(methyl)silane (0.72 mL, 2.85 mmol, 1.5 equiv.), stirred overnight. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 98:2) afforded the desired product as a white solid (490 mg, 1.72 mmol, 91 %).



**Rf** = 0.5 (Petroleum ether/EtOAc 98:2)

**M.p.** = 48-50°C (EtOAc)

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, 363K, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ : 7.53 (dd, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1H, **H<sub>Ar</sub>**), 7.24 (td, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H, **H<sub>Ar</sub>**), 7.20 – 7.12 (m, 3H, **H<sub>Ar</sub>**), 7.07 (dd, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 1H, **H<sub>Ar</sub>**), 6.86 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H, **H<sub>Ar</sub>**), 6.74 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, **H<sub>Ar</sub>**), 3.84 (brs, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 192 Hz, 1H, **Si-H**), 3.49 (s, 3H, O-**CH<sub>3</sub>**), 0.76 (s, 9H, SiC(**CH<sub>3</sub>**)<sub>3</sub>), 0.12 (d, *J* = 3.8 Hz, 3H, Si-**CH<sub>3</sub>**)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (151 MHz, 363K, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 156.9

(**CAr**), 145.9 (**CAr**), 134.8 (**CAr**), 133.0 (**CAr**), 132.4 (**CAr**), 131.5 (**CAr**), 130.1 (**CAr**), 128.5 (**CAr**), 128.4 (**CAr**), 127.1 (**CAr**), 125.6 (**CAr**), 119.8 (**CAr**), 110.7 (**CAr**), 54.7 (O-**CH<sub>3</sub>**), 27.2 (SiC(**CH<sub>3</sub>**)<sub>3</sub>), 16.6 (Si**C**(**CH<sub>3</sub>**)<sub>3</sub>), -7.4 (Si-**CH<sub>3</sub>**)

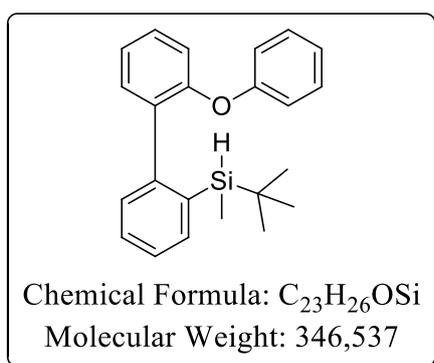
**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (119 MHz, 363K, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = -5.7

**IR** (KBr) *v*<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3051, 3000, 2952, 2927, 2854, 2147 (**Si-H**), 1600, 1583, 1469, 1245, 838, 746

**HRMS** (FI) Calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>OSi [M]<sup>+</sup> = 284.15964, found = 284.15960

#### **Tert-butyl(methyl)(2'-phenoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)silane (140)**

Following general procedure for the silylation of aryl bromides, silane **140** was obtained from **138** (500 mg, 1.54 mmol, 1 equiv.), THF (5 mL), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (0.77 mL, 1.54 mmol, 2.0 M, 1 equiv), and after 1 h at -78°C, *tert*-butylchloro(methyl)silane (0.58 mL, 2.31 mmol, 1.5 equiv.), stirred overnight. Recrystallization from pentane at -20°C afforded the desired product as white crystals (494 mg, 1.43 mmol, 93 %). Crystals suitable for X-ray diffraction were grown from a saturated hexanes solution at -20°C.



**Rf** = 0.7 (Petroleum ether/EtOAc 98:2)

**M.p.** = 76-78°C (Pentane)

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, 363K, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 7.51 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, **H<sub>Ar</sub>**), 7.21 – 7.12 (m, 5H, **H<sub>Ar</sub>**), 7.07 – 6.99 (m, 3H, **H<sub>Ar</sub>**), 6.86 – 6.80 (m, 2H, **H<sub>Ar</sub>**), 6.77 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, **H<sub>Ar</sub>**), 4.00 (quint<sup>232</sup>, *J* = 3.6 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 192 Hz, 1H, atropisomeric **Si-H**), 0.83 & 0.82 (s, 9H, atropisomeric SiC(**CH<sub>3</sub>**)<sub>3</sub>), 0.18 & 0.18 (d, *J* = 3.8 Hz & *J* = 3.7 Hz, 3H, atropisomeric Si-**CH<sub>3</sub>**)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (151 MHz, 363K, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 157.3 (**CAr**), 154.5 (**CAr**), 145.0 (**CAr**), 135.4 (**CAr**), 134.8 (**CAr**), 132.4 (**CAr**), 132.2 (**CAr**), 130.0 (**CAr**), 129.2 (**CAr**), 128.4 (**CAr**), 128.3 (**CAr**), 125.9 (**CAr**), 122.6 (**CAr**), 122.5 (**CAr**), 118.6 (**CAr**), 118.2 (**CAr**), 27.3 (SiC(**CH<sub>3</sub>**)<sub>3</sub>), 16.6 (Si**C**(**CH<sub>3</sub>**)<sub>3</sub>), -7.3 (Si-**CH<sub>3</sub>**). One **CAr** signal is not observed

**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (119 MHz, 363K, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = -6.5

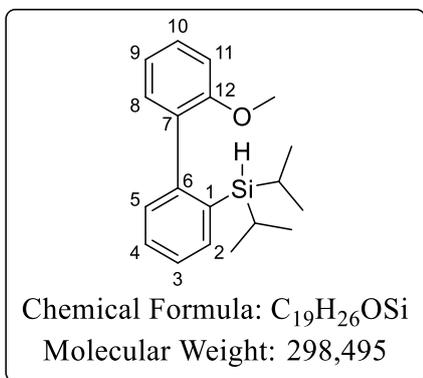
**IR** (KBr) *v*<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3055, 2952, 2926, 2954, 2146 (**Si-H**), 1589, 1488, 1241, 1223, 873, 750

**HRMS** (FI) Calcd. for C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>OSi[M]<sup>+</sup> = 346.17529, found = 346.17530

<sup>232</sup> The apparent quintuplet results from the superimposition of the two quadruplets.

**Diisopropyl(2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)silane (143)**

Following general procedure for the silylation of aryl bromides, silane **143** was obtained from **136** (400 mg, 1.52 mmol, 1 equiv.), THF (5 mL), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (0.84 mL, 1.60 mmol, 1.9 M, 1.05 equiv), and after 1 h at -78°C, diisopropylchlorosilane (0.4 mL, 2.28 mmol, 1.5 equiv.), stirred overnight. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane) afforded the desired product as a colorless oil (421 mg, 1.41 mmol, 93%).



**R<sub>f</sub>** = 0.5 (Petroleum ether)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.59 – 7.49 (m, 1H, **HAr**), 7.44 – 7.29 (m, 3H, **HAr**), 7.23 (ddd, *J* = 7.5, 1.5, 0.6 Hz, 1H, **HAr**), 7.11 (dd, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 1H, **HAr**), 6.97 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H, **HAr**), 6.91 (dd, *J* = 8.3, 1.0 Hz, 1H, **HAr**), 3.71 (s, 3H, O-**CH<sub>3</sub>**), 3.45 (t, *J* = 3.4 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 192 Hz, 1H, Si-**H**), 1.25 – 0.74 (m, 15H, Si**CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 156.8 (**CAr**), 146.2 (**CAr**), 135.1 (**CAr**), 134.9 (**CAr**), 132.8 (**CAr**), 131.6 (**CAr**), 129.9 (**CAr**), 128.8 (**CAr**), 128.7 (**CAr**), 126.1 (**CAr**), 119.9 (**CAr**), 110.1 (**CAr**), 55.2 (O-**CH<sub>3</sub>**), 19.0 (Si**CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 11.3 (Si**CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**)

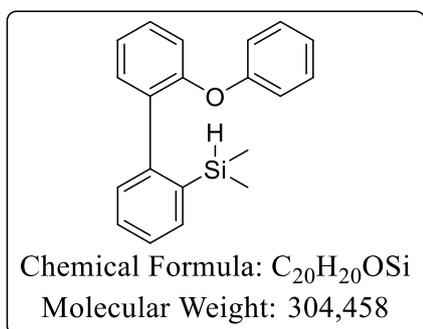
**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 1.6

**IR** (KBr) *v*<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3051, 1939, 2862, 2133, 1600, 1583, 1466, 1246, 1119, 1030, 1002, 752

**HRMS** (ESI) Calcd. for C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>OSi [M-H]<sup>+</sup> = 297.1669, found = 297.1666

**Dimethyl(2'-phenoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)silane (144)**

Following general procedure for the silylation of aryl bromides, silane **144** was obtained from **138** (400 mg, 1.23 mmol, 1 equiv.), THF (5 mL), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (0.72 mL, 1.23 mmol, 1.7 M, 1 equiv), and after 0.5 h at -78°C, chlorodimethylsilane (0.21 mL, 1.85 mmol, 1.5 equiv.), stirred overnight. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 98:2) afforded the desired product as a colorless oil with some remaining aromatics impurities (398 mg). Recrystallization from hexanes at -25°C afforded the pure desired product as a white solid (227 mg, 0.75 mmol, 61 %).



**R<sub>f</sub>** = 0.4 (Petroleum ether/EtOAc 98:2)

**M.p.** = 40-42 °C (Hexanes)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.62 – 7.57 (m, 1H, **HAr**), 7.35 – 7.21 (m, 7H, **HAr**), 7.18 – 7.11 (m, 1H, **HAr**), 7.05 - 6.98 (m, 1H, **HAr**), 6.96 – 6.86 (m, 3H, **HAr**), 4.27 (hept, *J* = 3.8 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 189 Hz, 1H, Si-**H**), 0.15 (d, *J* = 3.8 Hz, 6H, Si-**CH<sub>3</sub>**)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 157.6 (**CAr**), 154.6 (**CAr**), 144.5 (**CAr**), 137.1 (**CAr**), 135.0 (**CAr**), 134.8 (**CAr**), 132.2 (**CAr**), 130.0 (**CAr**), 129.6 (**CAr**), 129.0 (**CAr**), 128.8 (**CAr**), 126.7 (**CAr**), 123.0 (**CAr**), 122.9 (**CAr**), 119.1 (**CAr**), 118.7 (**CAr**), -2.9 (Si-**CH<sub>3</sub>**)

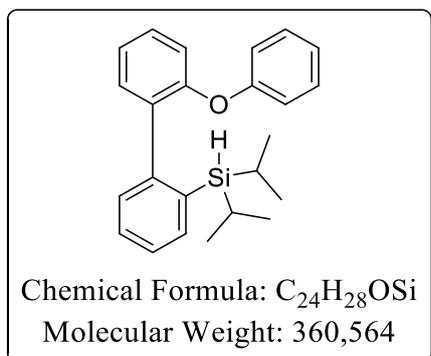
**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = -18.8

**IR** (KBr) *v*<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3055, 2958, 2128, 1589, 1574, 1488, 1463, 1445, 1242, 1230, 884, 750

**HRMS** (ESI) Calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>ONaSi [M+Na]<sup>+</sup> = 327.1175, found = 327.1184

**Diisopropyl(2'-phenoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)silane (145)**

Following general procedure for the silylation of aryl bromides, silane **145** was obtained from **138** (550 mg, 1.69 mmol, 1 equiv.), THF (5 mL), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (0.85 mL, 1.69 mmol, 2.0 M, 1 equiv), and after 1 h at -78°C, diisopropylchlorosilane (0.43 mL, 2.54 mmol, 1.5 equiv.), stirred overnight. Purification by column chromatography on silica gel (Cyclohexane) afforded the desired product as a white solid (297 mg, 0.82 mmol, 49 %).



**R<sub>f</sub>** = 0.5 (Cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1)

**M.p.** = 61-63°C (Cyclohexane)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.55 – 7.50 (m, 1H), 7.38 – 7.17 (m, 7H), 7.12 (ddd, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 7.05 – 6.97 (m, 1H), 6.93 – 6.85 (m, 3H), 3.64 (t, *J* = 3.4 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 189 Hz, 1H, Si-H), 1.22 – 0.86 (m, 14H, SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 157.5 (**Cq**), 154.6 (**Cq**), 145.4 (**Cq**), 135.5 (**Cq**), 135.2 (**CAr**), 134.7 (**Cq**), 132.4 (**CAr**), 130.0 (**CAr**), 129.6 (**CAr**), 128.7 (**CAr**), 128.5

(**CAr**), 126.3 (**CAr**), 122.9 (**CAr**), 122.6 (**CAr**), 119.0 (**CAr**), 118.4 (**CAr**), 19.2 (SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.1 (SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 11.5 (SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

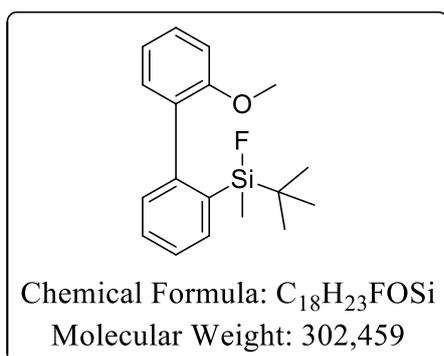
**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 0.9

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3055, 2941, 2863, 2133 (**Si-H**), 1589, 1488, 1463, 1241, 1230, 802, 749

**HRMS** (ESI) Calcd. for C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>ONaSi [M+Na]<sup>+</sup> = 383.1801, found = 383.1797

**Tert-butylfluoro(2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(methyl)silane (151)**

A dry schlenk under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (64.9 mg, 0.07 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL). The solution was cooled to -78°C and **139** (20.0 mg, 0.07 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL) was added and the reaction was stirred at 0°C for 0.5 h. The solution was cooled to -78°C and tetrabutylammonium tetrafluoroborate (23.2 mg, 0.07 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL) was added and the reaction was allowed to reach room temperature. After 10 min the reaction was quenched with saturated NaHCO<sub>3</sub> solution and layers were separated. The aqueous layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by preparative TLC (Pentane/Et<sub>2</sub>O 99:1) afforded the desired product as a colorless oil (11 mg, 0.04 mmol, 52 %).



**R<sub>f</sub>** = 0.4 (Petroleum ether/Et<sub>2</sub>O 98:2)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.78 – 6.86 (m, 21 H, **HAr** + aromatic unknown impurities), 3.72 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>), 0.87 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.80 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.19 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,F</sub> = 8.0 Hz, 3H, SiCH<sub>3</sub>), -0.09 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,F</sub> = 8.2 Hz, 3H, SiCH<sub>3</sub>)

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, 383 K, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 7.74 – 6.62 (m, 10H), **HAr** + aromatic unknown impurities), 3.51 (s,

3H, OCH<sub>3</sub>), 0.82 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.06 (d,  $J = 7.9$  Hz, 3H, SiCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta = 157.1, 145.1, 138.7, 135.2, 134.6, 131.8, 131.0, 130.7, 129.7, 129.5, 129.1, 128.7, 128.1, 127.0, 126.2, 121.0, 119.7, 111.4, 110.3, 55.2$  (OCH<sub>3</sub>, 26.3 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.9 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.3 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.0 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -3.4 (SiCH<sub>3</sub>), -5.2 (SiCH<sub>3</sub>). Complex spectra with broadened signals + aromatic unknown impurities.

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (119 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta = 20.8$  (d,  $^1J_{\text{Si,F}} = 286.9$  Hz), 19.9 (d,  $^1J_{\text{Si,F}} = 290.0$  Hz)

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (119 MHz, 383 K, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = 19.3$  (d,  $^1J_{\text{Si,F}} = 290.0$  Hz)

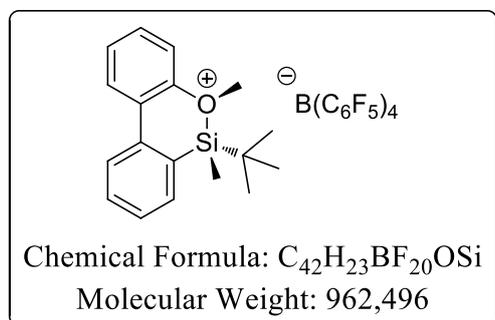
<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (282 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta = -170.6 - -170.9$  (m), -172.3 – -172.5 (m)

### Synthesis of biphenyl-based silyloxoniums

Yields of biphenyl-based silyloxoniums were determined by direct integration on the <sup>1</sup>H NMR spectra using the produced triphenylmethane (Ph<sub>3</sub>CH) as the internal standard.

#### **6-(*tert*-butyl)-5,6-dimethyl-5,6-dihydrodibenzo[*c,e*][1,2]oxasilin-5-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (141)**

Following general procedure B for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **141** was obtained from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (32.4 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL) and **139** (10.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL) at 0°C. It was directly analysed by NMR spectroscopy at 0°C. NMR yield 81 %.



<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, 273 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = 7.98 - 7.94$  (m, 2H), 7.83 (td,  $J = 7.7, 1.7$  Hz, 1H), 7.70 (td,  $J = 7.6, 1.3$  Hz, 1H), 7.68 – 7.62 (m, 3H), 7.56 (dd,  $J = 8.4, 1.3$  Hz, 1H), 4.65 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.08 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 0.83 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, 273 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = 151.8$  (Cq), 148.4 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 240.3$  Hz, <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 138.5 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 244.5$  Hz, <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 137.2 (Cq), 136.6

(dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 244.0$  Hz, <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 134.8, 134.7, 132.3, 132.1, 130.7, 130.3, 130.0 (Cq), 127.3, 125.1 (Cq), 124.2 (brs, C<sup>ipso</sup>-<sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 120.1, 75.4 (OCH<sub>3</sub>), 24.9 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.6 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -6.5 (SiCH<sub>3</sub>)

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (119 MHz, 273 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = 53.0$

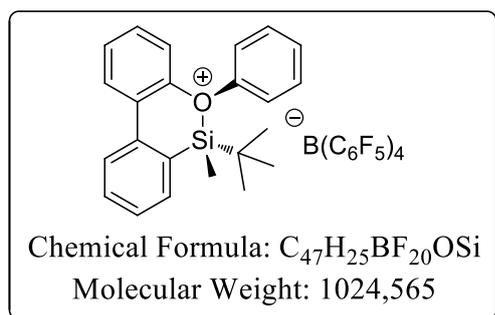
<sup>29</sup>Si INEPT NMR (119 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = 53.1$

<sup>29</sup>Si NMR (DFT) :  $\delta = 53.4$

#### **6-(*tert*-butyl)-6-methyl-5-phenyl-5,6-dihydrodibenzo[*c,e*][1,2]oxasilin-5-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (142)**

Following general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **142** was obtained from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (39.9 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL) and **140** (15.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL) at room temperature. It was directly analysed by NMR spectroscopy. NMR yield 87 %. Crystals suitable

for X-ray diffraction spectroscopy were grown from a concentrated toluene liquor of **142** carefully covered with pentane and stored at  $-18^{\circ}\text{C}$ .



$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 7.79 - 6.75$  (m), 0.70 (s, 9H,  $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 0.36 (s, 3H,  $\text{SiC}\underline{\text{H}}_3$ ). Very complicate aromatic region due to overlapped signals with  $\text{Ph}_3\text{CH}$ .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 155.0$  (O-Cq), 152.6 (O-Cq'), 148.7 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 244.0$  Hz,  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 138.6 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 246.4$  Hz,  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 136.8 (CAr), 136.7 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 247.5$  Hz,  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 134.3 (CAr),

134.2 (CAr), 132.4 (CAr), 132.0 (CAr), 131.6 (CAr), 131.2 (CAr), 131.1 (CAr), 129.9 (CAr), 129.5 (CAr), 129.3 (CAr), 125.2 (Si-Cq), 120.5 (CAr), 120.1 (CAr), 118.2 (CAr), 24.3 ( $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 20.1 ( $\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), -6.6 ( $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ). The  $\text{C}^{\text{ipso}}$  atom of  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR (60 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 55.7$

$^{29}\text{Si}$  NMR (DFT) :  $\delta = 55.7$

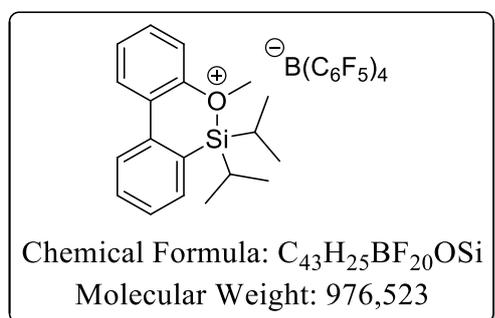
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (282 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = -131.4 - -132.0$  (m, 8F,  $\text{F}^{\text{ortho}}$ ), -162.3 (t,  $^3J_{\text{F,F}} = 20.7$  Hz, 4F,  $\text{F}^{\text{para}}$ ), -166.1 (t,  $^3J_{\text{F,F}} = 19.6$  Hz, 8F,  $\text{F}^{\text{meta}}$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (96 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = -16.2$

### 6,6-diisopropyl-5-methyl-5,6-dihydrodibenzo[*c,e*][1,2]oxasilin-5-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (**146**)

We are grateful to Ms Sandra Künzler and Prof. Thomas Müller for having run the following reaction and  $-90^{\circ}\text{C}$  NMR spectroscopic analysis.<sup>233</sup>

Following general procedure B for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **146** was obtained from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (15.6 mg, 0.02 mmol, 1 equiv.) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.3 mL) and **143** (6.1 mg, 0.02 mmol, 1 equiv.) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.2 mL) at  $-90^{\circ}\text{C}$ . It was directly analysed by NMR spectroscopy at  $-90^{\circ}\text{C}$ . NMR yield 83 %.



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 183 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 7.89$  (t,  $J = 9.8$  Hz, 2H, HAr), 7.77 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, HAr), 7.73 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H, HAr), 7.64 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H, HAr), 7.61 - 7.52 (m, 3H, HAr), 4.53 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.66 - 1.52 (m, 2H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.20 (d,  $J = 7.3$  Hz, 6H,  $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.01 (d,  $J = 7.4$  Hz, 6H,  $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz, 183 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 150.3$ , 147.6 (d,  $J = 241.4$  Hz,  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 137.8 (d,  $J = 242.0$

Hz,  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 136.9, 135.9 (d,  $J = 240.2$  Hz,  $\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 134.1, 133.9, 131.6, 131.4, 130.2, 129.4, 128.9, 127.2, 123.8, 123.1 (brs,  $\text{C}^{\text{ipso}} \cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 119.5, 74.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 16.5 ( $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 16.0 ( $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 11.9 ( $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ )

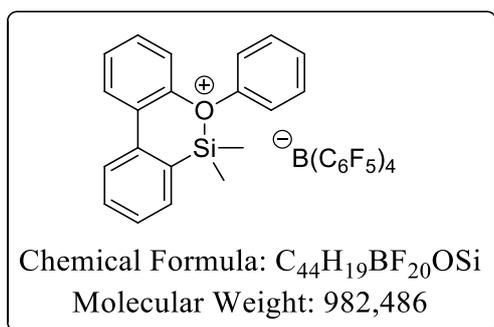
<sup>233</sup> Ms Sandra Künzler (PhD) & Prof. Dr. Thomas Müller, Institute of Chemistry, Carl von Ossietzky University Oldenburg (Germany).

$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR (99 MHz, 183 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 49.3$

$^{29}\text{Si}$  NMR (DFT) :  $\delta = 52.2$

### 6,6-dimethyl-5-phenyl-5,6-dihydrodibenzo[c,e][1,2]oxasilin-5-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (147)

Following general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **147** was obtained from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (30.3 mg, 0.03 mmol, 1 equiv.) in  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$  (0.3 mL) and **144** (10.0 mg, 0.03 mmol, 1 equiv.) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.2 mL). Directly analysed by NMR spectroscopy. NMR yield > 95 %.



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 7.69$  (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.56 (td,  $J = 7.7$ , 1.5 Hz, 1H), 7.36 – 7.28 (m, 3H), 7.22 – 7.02 (m, 17H, HAr +  $\text{Ph}_3\text{CH}$ ), 6.92 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 0.56 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 153.7$ , 151.1, 148.7 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 240.2$  Hz,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 138.6 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 246.6$  Hz,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 136.7 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 246.0$  Hz,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 136.5, 134.4, 133.3, 132.0, 131.6, 131.2,

131.0, 130.3, 129.8, 129.7, 128.7, 127.5, 127.0, 126.6, 124.6 (brs,  $\text{C}^{\text{ipso}}\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 120.3, 120.1, -2.5 ( $\text{SiCH}_3$ )

$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR (119 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 59.3$

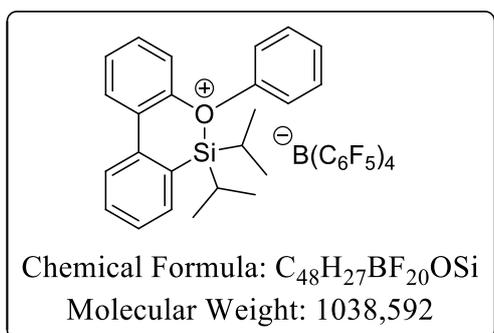
$^{29}\text{Si}$  NMR (DFT) :  $\delta = 58.7$

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (282 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = -131.4$  –  $-132.0$  (m, 8F,  $\text{F}^{\text{ortho}}$ ),  $-162.2$  (t,  $^3J_{\text{F,F}} = 20.7$  Hz, 4F,  $\text{F}^{\text{para}}$ ),  $-166.1$  (t,  $^3J_{\text{F,F}} = 19.5$  Hz, 8F,  $\text{F}^{\text{meta}}$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (193 MHz,  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = -16.4$

### 6,6-diisopropyl-5-phenyl-5,6-dihydrodibenzo[c,e][1,2]oxasilin-5-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (148)

Following general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **148** was obtained from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (15.6 mg, 0.02 mmol, 1 equiv.) in  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$  (0.3 mL) and **145** (6.1 mg, 0.02 mmol, 1 equiv.) in  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$  (0.2 mL). It was directly analysed by NMR spectroscopy. NMR yield > 95 %.



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 8.11$  (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 8.05 (dd,  $J = 8.0$ , 1.6 Hz, 1H), 7.90 (td,  $J = 7.9$ , 1.4 Hz, 1H), 7.75 – 7.71 (m, 1H), 7.67 (dd,  $J = 7.3$ , 3.9 Hz, 2H), 7.60 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 7.52 (ddd,  $J = 8.9$ , 7.5, 1.7 Hz, 1H), 7.35 – 7.27 (m, 8H, HAr +  $\text{Ph}_3\text{CH}$ ), 1.69 (hept,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.05 (d,  $J = 7.6$  Hz, 6H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.01 (d,  $J = 7.4$  Hz, 6H,  $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 155.1$  (Cq), 153.3 (Cq), 148.7 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 241.8$  Hz,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 138.8 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 244.0$  Hz,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 138.2 (Cq), 136.9 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 247.5$  Hz,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ), 134.9, 134.8, 132.8, 132.3, 132.2, 131.6, 130.7,

130.2, 129.7 (Cq), 128.2, 124.9 (Cq), 124.5 (brs, C<sup>ipso</sup> ·B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 121.5, 120.7, 16.8 (SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.3 (SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.6 (SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (119 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 54.2

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (60 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 53.7

<sup>29</sup>Si NMR (DFT) : δ = 52.7

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (282 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = -130.1 – -132.3 (m, 8F, F<sup>ortho</sup>), -162.3 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 20.7 Hz, 4F, F<sup>para</sup>), -165.3 – -167.0 (m, 8F, F<sup>meta</sup>)

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (193 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = -16.7

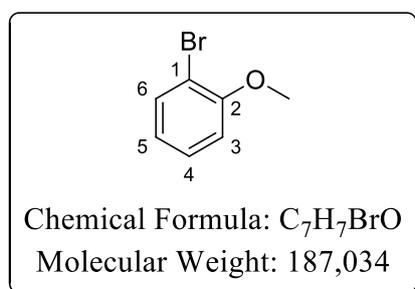
<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (96 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = -16.2

## Synthesis of phenylsilanes

### 1-bromo-2-methoxybenzene (152)

A dry flask under argon atmosphere was charged with 2-bromophenol (0.23 mL, 1.97 mmol, 1 equiv.), acetone (7.0 mL), potassium carbonate (543 mg, 3.93 mmol, 2 equiv.) and methyl iodide (0.18 mL, 2.95 mmol, 1.5 equiv.). The reaction mixture was heated to reflux for 24 h, cooled to room temperature and water was added to quench the reaction. Acetone was removed under reduced pressure and aqueous layer extracted with Et<sub>2</sub>O (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and the solvent removed under reduced pressure yielding a colorless oil. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 9:1) afforded the product as a colorless oil (359 mg, 1.92 mmol, 98 %).

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported for the commercially available product.<sup>234</sup>



<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ : 7.54 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.28 (ddd, *J* = 8.3, 7.4, 1.6 Hz, 1H), 6.91 (dd, *J* = 8.3, 1.4 Hz, 1H), 6.84 (ddd, *J* = 7.8, 7.4, 1.4 Hz, 1H), 3.90 (s, 4H)

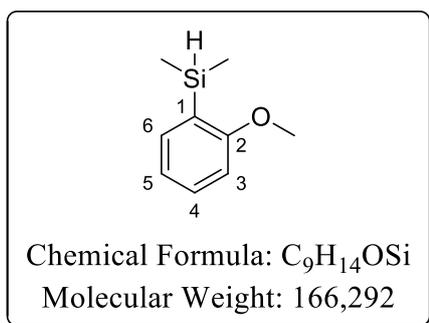
### (2-methoxyphenyl)dimethylsilane (153)

Following general procedure for the silylation of aryl bromides, silane **153** was obtained from **152** (250 mg, 1.34 mmol, 1 equiv.), THF (5.0 mL), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (0.67 mL, 1.34 mmol, 2.0 M, 1 equiv.), after 0.5 h at -78°C, chlorodimethylsilane (0.30 mL, 2.67 mmol, 2 equiv.), stirred 0.5 h. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 98:2) afforded the desired product as a colorless oil (93 mg, 0.56 mmol, 42 %).

The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature.<sup>235</sup>

<sup>234</sup> Sigma-Aldrich®, Merck : CAS Number 578-57-4

<sup>235</sup> H. Fang, W. Hou, G. Liu, Z. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11601-11609.



R<sub>f</sub> = 0.6 (Petroleum ether/EtOAc 98:2)

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.43 (dd, *J* = 7.1, 1.8 Hz, 1H, **H3**), 7.37 (ddd, *J* = 8.2, 7.4, 1.8 Hz, 1H, **H5**), 6.96 (td, *J* = 7.3, 0.9 Hz, 1H, **H4**), 6.84 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, **H6**), 4.41 (hept, *J* = 3.7 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 186 Hz, 1H, Si-**H**), 3.83 (s, 3H, O-**CH**<sub>3</sub>), 0.34 (d, *J* = 3.7 Hz, 6H, Si-**CH**<sub>3</sub>)

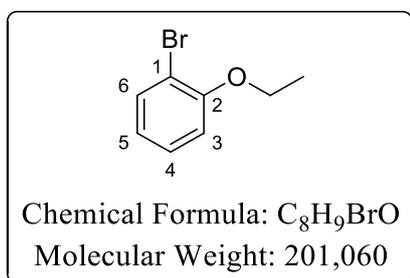
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 164.4 (**C2**), 135.9 (**C3**), 131.3 (**C5**), 125.6 (**C1**), 120.7 (**C4**), 109.6 (**C6**), 55.3

(O-**CH**<sub>3</sub>), -3.7 (Si-**CH**<sub>3</sub>)

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = -19.0

### 1-bromo-2-ethoxybenzene (154)

A dry flask under argon atmosphere was charged with 2-bromophenol (0.34 mL, 2.89 mmol, 1 equiv.), acetone (10.0 mL), potassium carbonate (800 mg, 5.78 mmol, 2 equiv.) and ethyl iodide (0.35 mL, 4.34 mmol, 1.5 equiv.). The reaction mixture was heated to reflux for 12 h, cooled to room temperature and water was added to quench the reaction. Acetone was removed under reduced pressure and aqueous layer extracted with Et<sub>2</sub>O (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and the solvent removed under reduced pressure yielding a colorless oil. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 98:2) afforded the product as a colorless oil (578 mg, 2.87 mmol, 99 %).



R<sub>f</sub> = 0.3 (Petroleum ether/EtOAc 98:2)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.54 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H, **H3**), 7.25 (ddd, *J* = 8.3, 7.4, 1.6 Hz, 2H, **H5**), 6.89 (dd, *J* = 8.3, 1.4 Hz, 1H, **H6**), 6.82 (ddd, *J* = 7.9, 7.4, 1.4 Hz, 1H, **H4**), 4.11 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, O**CH**<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.47 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>**CH**<sub>3</sub>)

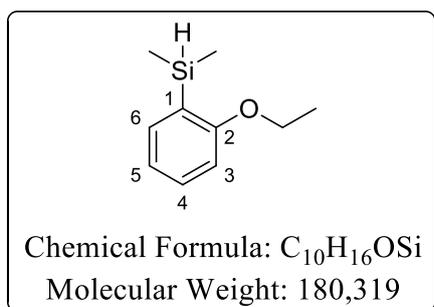
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 155.5 (**C2**), 133.5 (**C3**), 128.5 (**C5**), 121.8 (**H4**), 113.4 (**C6**), 112.4 (**C1**), 64.9 (O**CH**<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.9 (OCH<sub>2</sub>**CH**<sub>3</sub>)

IR (KBr) ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3064, 2982, 2933, 1589, 1484, 1471, 1277, 1247, 1053, 1029, 747

HRMS (EI) Calcd. for C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>BrO [M]<sup>+</sup> = 199.98369, found = 199.98389

### (2-ethoxyphenyl)dimethylsilane (155)

Following general procedure for the silylation of aryl bromides, silane **155** was obtained from **154** (520 mg, 2.59 mmol, 1 equiv.), THF (10.0 mL), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (1.33 mL, 2.72 mmol, 2.05 M, 1.05 equiv.), after 0.5 h at -78°C, chlorodimethylsilane (0.43 mL, 3.88 mmol, 1.5 equiv.), stirred 0.5 h. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane) afforded the desired product as a colorless oil (358 mg, 1.99 mmol, 77 %).



**Rf** = 0.3 (Petroleum ether)

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.44 (dd, *J* = 7.1, 1.8 Hz, 1H, **H3**), 7.35 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H, **H5**), 6.95 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, **H4**), 6.81 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, **H6**), 4.41 (hept, *J* = 3.7 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 188 Hz, 1H, Si-**H**), 4.05 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, O**CH**<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.43 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>**CH**<sub>3</sub>), 0.35 (d, *J* = 3.7 Hz, 6H, (Si-**CH**<sub>3</sub>))

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 163.8 (**C2**), 136.0 (**C3**), 131.2 (**C5**), 125.7 (**C1**), 120.5 (**C4**), 110.2 (**C6**), 63.4 (O**CH**<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.0 (OCH<sub>2</sub>**CH**<sub>3</sub>), -3.5 (Si-**CH**<sub>3</sub>)

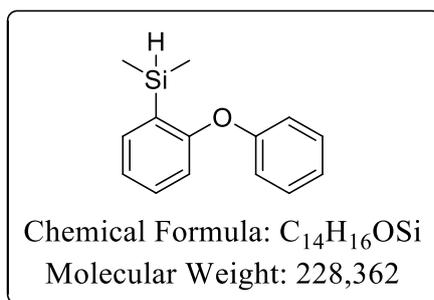
**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = -18.3

**IR** (KBr) *v*<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3065, 2979, 2952, 2119 (**Si-H**), 1587, 1468, 1438, 1205, 1046, 886, 755

**HRMS** (EI) Calcd. for C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>OSi [M]<sup>+</sup> = 180.09704, found = 180.09729

### Dimethyl(2-phenoxyphenyl)silane (156)

Based on a similar reported procedure,<sup>167</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charge with a solution of diphenyl ether (340 mg, 2.00 mmol, 1 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (3.0 mL). Freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (1.00 mL, 2.00 mmol, 2.0 M, 1 equiv.) was added at room temperature and the solution was stirred overnight. The white slurry was cooled to -78°C and chlorodimethylsilane (0.44 mL, 4.00 mmol, 2 equiv.) was added. The reaction was then allowed to reach room temperature and was stirred 3 h. The reaction was quenched by addition of saturated NH<sub>4</sub>Cl solution, the layers were separated and aqueous layer extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure yielding a colorless oil. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane) afforded the desired product as a colorless oil (150 mg, 0.66 mmol, 33 %).



**Rf** = 0.6 (Petroleum ether)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.56 (dd, *J* = 7.2, 1.8 Hz, 1H, **HAr**), 7.38 – 7.30 (m, 3H, **HAr**), 7.16 – 7.06 (m, 2H, **HAr**), 7.02 – 6.95 (m, 2H, **HAr**), 6.83 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, **HAr**), 4.45 (hept, *J* = 3.7 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 192 Hz, 1H, Si-**H**), 0.35 (d, *J* = 3.7 Hz, 6H, Si-**CH**<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 162.1 (**CAr**), 157.6 (**CAr**), 136.3 (**CAr**), 131.8 (**CAr**), 129.8 (**CAr**), 128.6 (**CAr**), 123.3 (**CAr**), 123.2 (**CAr**), 118.9 (**CAr**), 117.7 (**CAr**), -3.6 (Si-**CH**<sub>3</sub>)

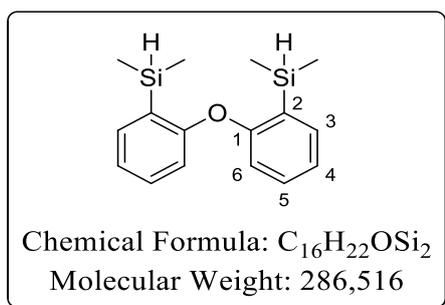
**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = -18.5

**IR** (KBr) *v*<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3065, 2960, 2896, 2123 (**Si-H**), 1591, 1490, 1434, 1225, 895, 752

**HRMS** (EI) Calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>OSi [M]<sup>+</sup> = 228.09704, found = 228.09667

### (Oxybis(2,1-phenylene))bis(dimethylsilane) (157)

Silane **157** was obtained as a side product during the synthesis of silane **156**. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane) afforded the product as a colorless oil (56 mg, 0.20 mmol, 10 %).



**R<sub>f</sub>** = 0.7 (Petroleum ether)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.54 (dd, *J* = 7.2, 1.8 Hz, 2H, **H6**), 7.31 (ddd, *J* = 8.2, 7.3, 1.8 Hz, 2H, **H4**), 7.10 (td, *J* = 7.3, 1.0 Hz, 2H, **H5**), 6.71 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, **H3**), 4.50 (hept, *J* = 3.7 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 192 Hz, 2H, Si-**H**), 0.36 (d, *J* = 3.7 Hz, 12H, Si**C**H<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 162.7 (**C1**), 136.1 (**C6**), 131.3 (**C4**), 128.5 (**C2**), 123.1 (**C5**), 117.8 (**C3**), -3.5

(Si**C**H<sub>3</sub>)

**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (119 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = -18.9

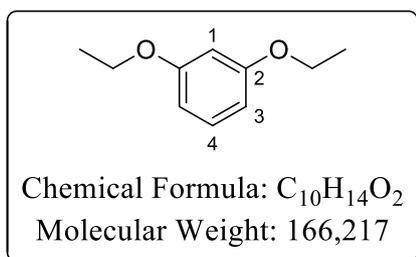
**IR** (KBr) *v*<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3065, 2958, 2925, 2124 (**Si-H**), 1562, 1462, 1430, 1249, 1212, 886, 754

**HRMS** (EI) Calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>OSi<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> = 286.12092, found = 286.12100

### 1,3-diethoxybenzene (158)

A dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with resorcinol (340 mg, 3.09 mmol, 1 equiv.), acetone (10.0 mL, 0.3M), potassium carbonate (1.71 g, 12.35 mmol, 4 equiv.) and iodoethane (0.75 mL, 9.26 mmol, 3 equiv.). The reaction mixture was heated to reflux 12 h and another amount of ethyl iodide (0.75 mL, 9.26 mmol, 3 equiv.) was added and further refluxing 12 h completed the reaction. The reaction was cooled to room temperature and water was added to quench the reaction. Acetone was removed under reduced pressure and aqueous layer extracted with Et<sub>2</sub>O (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography in silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 9:1) afforded the product as a colorless oil (513 mg, 3.09 mmol, 99 %).

The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature.<sup>236</sup>



**R<sub>f</sub>** = 0.3 (Petroleum ether/EtOAc 95:5)

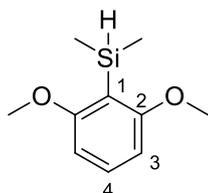
**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.16 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H, **H4**), 6.52 – 6.45 (m, 3H, **H1 & H3**), 4.02 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H, O**C**H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.41 (t, *J* = 7.0 Hz, 7H, O**C**H<sub>2</sub>**C**H<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 160.3 (**C2**), 129.9 (**C4**), 106.8 (**C3**), 101.6 (**C1**), 63.5 (O**C**H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.0 (O**C**H<sub>2</sub>**C**H<sub>3</sub>)

### (2,6-dimethoxyphenyl)dimethylsilane (159)

Following general procedure for the silylation of aryl C-H bonds, the silane **159** was obtained from 1,3-dimethoxybenzene (0.19 mL, 1.45 mmol, 1 equiv.), Et<sub>2</sub>O (2.8 mL), TMEDA (0.22 mL, 1.45 mmol, 1 equiv.), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (0.91 mL, 1.45 mmol, 1.6 M, 1 equiv.), chlorodimethylsilane (0.32 mL, 2.90 mmol, 2 equiv.), stirred for 2 h. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 98:2) afforded the desired product as a colorless oil (270 mg, 1.38 mmol, 95 %).

<sup>236</sup> P. E. Alexandre, A. Schwenger, W. Frey, C. Richert, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9018-9021.



Chemical Formula: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Si  
Molecular Weight: 196,318

**R<sub>f</sub>** = 0.4 (Petroleum ether/EtOAc 98:2)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.30 (t, *J* = 8.3 Hz, 1H, **H4**), 6.52 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, **H3**), 4.55 (hept, *J* = 3.8 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 192 Hz, 1H, Si-**H**), 3.79 (s, 6H, O-**CH**<sub>3</sub>), 0.32 (d, *J* = 3.8 Hz, 6H, Si-**CH**<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 165.3 (**C2**), 131.7 (**C4**), 112.3 (**C1**), 103.6 (**C3**), 55.5 (O-**CH**<sub>3</sub>), -2.78 (Si-**CH**<sub>3</sub>)

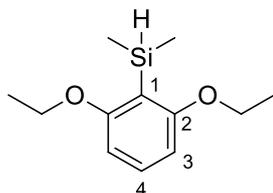
**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = -27.5

**IR** (KBr) *v*<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3088, 2998, 2957, 2835, 2145 (**Si-H**), 1580, 1461, 1427, 1241, 1107, 901, 877

**HRMS** (EI) Calcd. for C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Si [M]<sup>+</sup> = 196.09196, found = 196.09222

### (2,6-diethoxyphenyl)dimethylsilane (160)

Following general procedure for the silylation of aryl C-H bonds, the silane **160** was obtained from **158** (250 mg, 1.50 mmol, 1 equiv.), Et<sub>2</sub>O (3 mL), TMEDA (0.23 mL, 1.50 mmol, 1 equiv.), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (0.75 mL, 1.50 mmol, 2.0 M, 1 equiv.), chlorodimethylsilane (0.33 mL, 3.01 mmol, 2 equiv.), stirred overnight. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 100: to 99.5:0.5) afforded the desired product as a white solid (198 mg, 0.88 mmol, 59 %).



Chemical Formula: C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Si  
Molecular Weight: 224,371

**R<sub>f</sub>** = 0.5 (Petroleum ether/EtOAc 99:1)

**M.p.** = 51-53°C (EtOAc)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.24 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H, **H4**), 6.47 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, **H3**), 4.56 (hept, *J* = 3.8 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 195 Hz, 1H, Si-**H**), 4.00 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H, O**CH**<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.39 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, O**CH**<sub>2</sub>**CH**<sub>3</sub>), 0.34 (d, *J* = 3.8 Hz, 6H, Si-**CH**<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 164.8 (**C2**), 131.7 (**C4**), 112.4 (observed in <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC, **C1**), 104.3 (**C3**), 63.9 (O**CH**<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.0 (O**CH**<sub>2</sub>**CH**<sub>3</sub>), -2.30 (Si-**CH**<sub>3</sub>). The product slowly decompose in CDCl<sub>3</sub>.

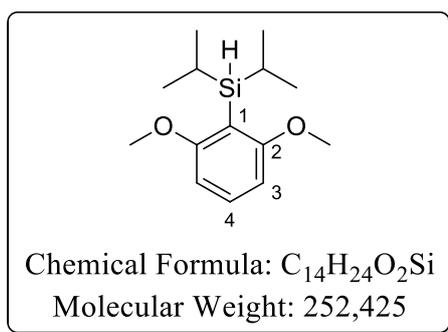
**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = -27.3

**IR** (KBr) *v*<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3087, 2979, 2903, 2144 (**Si-H**), 1580, 1572, 1446, 1237, 1119, 882, 783

**HRMS** (EI) Calcd. for C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Si [M]<sup>+</sup> = 224.12326, found = 224.12319

### (2,6-dimethoxyphenyl)diisopropylsilane (163)

Following general procedure for the silylation of aryl C-H bonds, the silane **163** was obtained from 1,3-dimethoxybenzene (0.19 mL, 1.45 mmol, 1 equiv.), Et<sub>2</sub>O (2.8 mL), TMEDA (0.22 mL, 1.45 mmol, 1 equiv.), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (0.76 mL, 1.45 mmol, 1.9 M, 1 equiv.), chlorodiisopropylsilane (0.49 mL, 2.90 mmol, 2 equiv.), stirred for 3 h. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 98:2) afforded the desired product as a colorless oil (350 mg, 1.39 mmol, 96 %).



**Rf** = 0.5 (Petroleum ether/EtOAc 98:2)

**$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 7.29 (t,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, **H4**), 6.51 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H, **H3**), 4.04 (t,  $J$  = 3.8 Hz,  $^1J_{H,Si}$  = 184 Hz, 1H, Si-**H**), 3.76 (s, 6H, O**CH**<sub>3</sub>), 1.35 – 1.23 (m, 2H, Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.05 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 6H, Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.93 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 6H, Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 165.6 (**C2**), 131.7 (**C4**), 110.3 (**C1**), 103.4 (**C3**), 55.5 (O**C**H<sub>3</sub>), 19.5

(Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.3 (Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 11.5 (Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

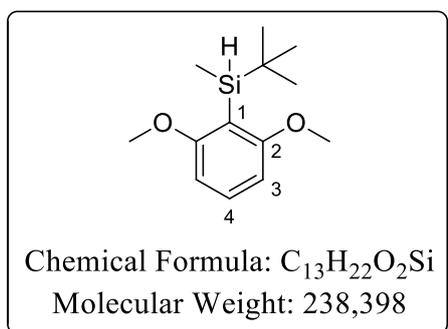
**$^{29}Si$  INEPT NMR** (80 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = -3.4

**IR** (KBr)  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3087, 2939, 2861, 2128 (**Si-H**), 1583, 1461, 1427, 1240, 1109, 793

**HRMS** (FI) Calcd. for  $C_{14}H_{24}O_2Si$  [ $M$ ]<sup>+</sup> = 252.15456, found = 252.15500

### **Tert-butyl(2,6-dimethoxyphenyl)(methyl)silane (164)**

Following general procedure for the silylation of aryl C-H bonds, the silane **164** was obtained from 1,3-dimethoxybenzene (0.19 mL, 1.45 mmol, 1 equiv.),  $Et_2O$  (3 mL), TMEDA (0.22 mL, 1.45 mmol, 1 equiv.), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (0.72 mL, 1.45 mmol, 2.0 M, 1 equiv.), *tert*-butylchloro(methyl)silane (0.28 mL, 1.74 mmol, 1.2 equiv.), stirred overnight. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane) afforded the desired product as a colorless oil (317 mg, 1.33 mmol, 92 %).



**Rf** = 0.4 (Pentane)

**$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 7.30 (t,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, **H4**), 6.51 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H, **H3**), 4.30 (q,  $J$  = 3.9 Hz,  $^1J_{H,Si}$  = 192 Hz, 1H, Si-**H**), 3.76 (s, 6H, O-**CH**<sub>3</sub>), 0.94 (s, 9H, Si**C**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.33 (d,  $J$  = 3.9 Hz, 3H, Si-**CH**<sub>3</sub>)

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (76 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 165.7 (**C2**), 131.9 (**C4**), 111.1 (**C1**), 103.5 (**C3**), 55.4 (O-**C**H<sub>3</sub>), 27.7 (Si**C**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 17.6 (Si**C**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -6.4 (Si-**CH**<sub>3</sub>)

**$^{29}Si$  INEPT NMR** (60 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = -12.4

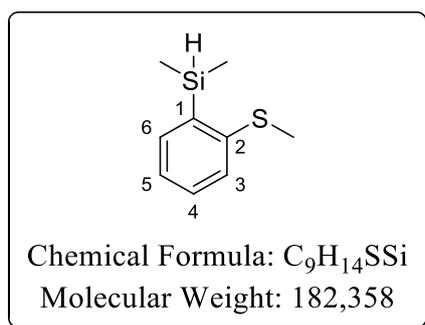
**IR** (KBr)  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3087, 2953, 2927, 2138 (**Si-H**), 1583, 1461, 1427, 1240, 1107, 896, 833

**HRMS** (APCI) Calcd. for  $C_{13}H_{21}O_2Si$  [ $M-H$ ]<sup>+</sup> = 237.1305, found = 237.1316

### **Dimethyl(2-(methylthio)phenyl)silane (165)**

Following general procedure for the silylation of aryl bromides, the silane **165** was obtained from 2-bromothioanisole (200 mg, 0.99 mmol, 1 equiv.),  $Et_2O$  (6 mL), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (0.49 mL, 0.99 mmol, 2.0 M, 1 equiv.), after 0.5 h at  $-78^\circ C$ , chlorodimethylsilane (0.16 mL, 1.48 mmol, 1.5 equiv.), stirred for 3 h. The reaction was quenched by addition of saturated  $NH_4Cl$  solution, the layers were separated and aqueous layer extracted with  $Et_2O$  (3x). The organic layers were gathered, dried over  $Na_2SO_4$ , filtered and the solvent removed under reduced pressure yielding a light yellow oil. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane) afforded the desired product as a colorless oil (179 mg, 0.98 mmol, 99 %).

The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature<sup>235</sup>



**Rf** = 0.5 (Pentane)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.47 (ddd,  $J$  = 7.2, 1.5, 0.6 Hz, 1H, **H3**), 7.40 – 7.29 (m, 2H, **H4 & H6**), 7.21 – 7.13 (m, 1H, **H5**), 4.57 (hept,  $J$  = 3.7 Hz,  $^1J_{\text{H,Si}}$  = 192 Hz, 1H, Si-**H**), 2.49 (s, 3H, **H7**), 0.42 (d,  $J$  = 3.8 Hz, 6H, Si-**CH<sub>3</sub>**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 145.0 (**C2**), 138.1 (**C1**), 135.4 (**C3**), 130.3 (**C4**), 127.4 (**C6**), 125.2 (**C5**), 17.8 (**C7**), -3.2 (Si**CH<sub>3</sub>**)

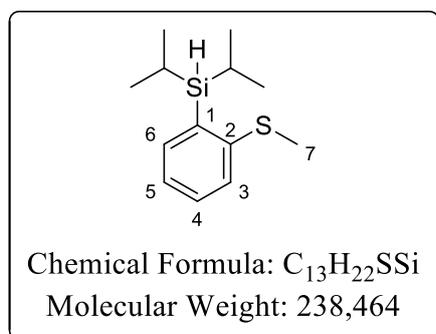
$^{29}\text{Si}$  NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -18.8

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3052, 2958, 2921, 2124, 1423, 1248, 1126, 1109, 1050, 882, 837, 746.

**HRMS** (APCI) Calcd. for  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{SSi}$   $[\text{M}-\text{H}]^+$  = 181.0501, found = 181.0495

### Diisopropyl(2-(methylthio)phenyl)silane (166)

Following general procedure for the silylation of aryl bromides, the silane **166** was obtained from 2-bromothioanisole (200 mg, 0.99 mmol, 1 equiv.),  $\text{Et}_2\text{O}$  (6 mL), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (0.49 mL, 0.99 mmol, 2.0 M, 1 equiv.), after 0.5 h at  $-78^\circ\text{C}$ , chlorodiisopropylsilane (0.25 mL, 1.48 mmol, 1.5 equiv.), stirred for 3 h. The reaction was quenched by addition of saturated  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution, the layers were separated and aqueous layer extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$  (3x). The organic layers were gathered, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and the solvent removed under reduced pressure yielding a light yellow oil. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane) afforded the desired product as a colorless oil (228 mg, 0.96 mmol, 97 %).



**Rf** = 0.5 (Pentane)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.44 (ddd,  $J$  = 7.3, 1.6, 0.6 Hz, 1H, **H3**), 7.34 (ddd,  $J$  = 7.9, 7.0, 1.6 Hz, 1H, **H5**), 7.28 (dd,  $J$  = 8.0, 1.6 Hz, 1H, **H6**), 7.13 (td,  $J$  = 7.1, 1.5 Hz, 1H, **H4**), 4.08 (t,  $J$  = 4.0 Hz,  $^1J_{\text{H,Si}}$  = 185 Hz, 1H, Si-**H**), 2.48 (s, 3H, **H7**), 1.48 – 1.32 (m, 2H, Si**CH**(**CH<sub>3</sub>**)<sub>2</sub>), 1.12 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 6H, Si**CH**(**CH<sub>3</sub>**)<sub>2</sub>), 0.98 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 6H, Si**CH**(**CH<sub>3</sub>**)<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 145.1 (**C2**), 137.1 (**C3**), 135.6 (**C1**), 130.0 (**C5**), 126.8 (**C6**), 124.7 (**C4**), 19.5 (Si**CH**(**CH<sub>3</sub>**)<sub>2</sub>), 19.4 (Si**CH**(**CH<sub>3</sub>**)<sub>2</sub>), 17.6 (**C7**), 11.6 (Si**CH**(**CH<sub>3</sub>**)<sub>2</sub>)

$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.1

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3052, 2939, 2862, 2093 (**Si-H**), 1572, 1461, 1422, 1002, 793, 746, 662, 484

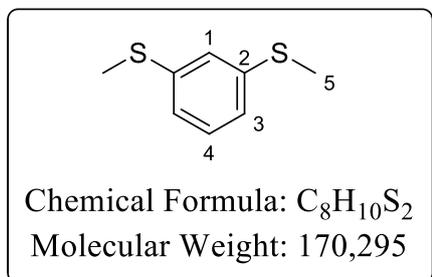
**HRMS** (APCI) Calcd. for  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{SSi}$   $[\text{M}-\text{H}]^+$  = 237.1127, found = 237.1132

### 1,3-bis(methylthio)benzene (167)

A dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with benzene-1,3-dithiol (400 mg, 2.81 mmol, 1 equiv.), acetone (7 mL) and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.17 g, 8.44 mmol, 3 equiv.). Then methyl iodide (0.53 mL, 8.44 mmol, 3 equiv.) was added and a white slurry formed.

The reaction was stirred at room temperature for 2 h and then quenched with water. Acetone was removed under reduced pressure and it was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (Petroleum ether/EtOAc 100:0 to 98:2) afforded the desired product as a colorless oil (453 mg, 2.66 mmol, 95 %).

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>237</sup>

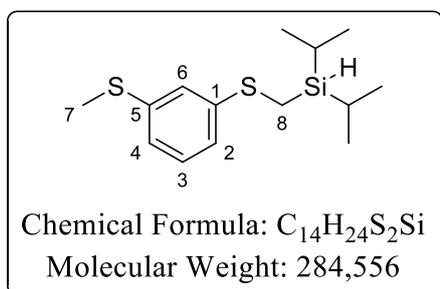


R<sub>f</sub> = 0.5 (Petroleum ether/EtOAc 98:2)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.20 (dd, *J* = 8.3, 7.4 Hz, 1H, **H4**), 7.14 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, **H1**), 7.05 – 7.00 (m, 2H, **H3**), 2.48 (s, 6H, **H5**)

### Diisopropyl(((3-(methylthio)phenyl)thio)methyl)silane (**169**)

Following general procedure for the silylation of aryl C-H bonds, silane **169** was obtained from **167** (420 mg, 2.47 mmol, 1 equiv.), Et<sub>2</sub>O (5 mL), TMEDA (0.37 mL, 2.47 mmol, 1 equiv.), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (1.30 mL, 2.47 mmol, 1.90 M, 1 equiv.), chlorodiisopropylsilane (0.84 mL, 4.93 mmol, 2 equiv.), stirred overnight. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane) afforded the product as a colorless oil (205 mg, 0.72 mmol, 29 %).



R<sub>f</sub> = 0.2 (Petroleum ether)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.23 – 7.16 (m, 2H, **H3** & **H6**), 7.09 – 6.99 (m, 2H, **H2** & **H4**), 3.66 (quint, *J* = 2.6 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 186 Hz, 1H, Si-**H**), 2.48 (s, 3H, **H7**), 2.27 (d, *J* = 2.9 Hz, 2H, **H8**), 1.17 – 1.06 (m, 14H, Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 141.4 (**C1**), 139.3 (**C5**), 129.1 (**C3**), 123.8 (**C6**), 123.1 (**C2** or **C4**), 122.8 (**C2** or **C4**), 19.0 (Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.7 (Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.0 (**C7**), 10.8 (**C8**), 10.7 (Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 3.5

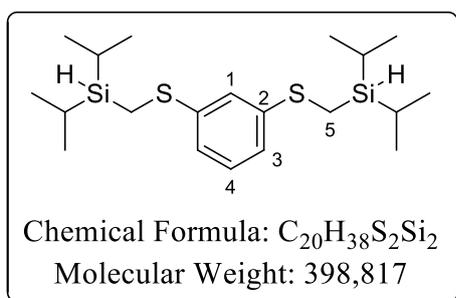
IR (KBr) ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3059, 2941, 2863, 2110 (**Si-H**), 1573, 1462, 1390, 1004, 881, 827, 801, 768, 682

HRMS (APCI) Calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>S<sub>2</sub>Si [M-H]<sup>+</sup> = 283.1004, found = 283.1010

### 1,3-bis(((diisopropylsilyl)methyl)thio)benzene (**170**)

Silane **170** was obtained as a side product during the synthesis of silane **169**. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane) afforded the product as a colorless oil (127 mg, 0.32 mmol, 13 %).

<sup>237</sup> F. Maiolo, L. Testaferri, M. Tiecco, M. Tingoli, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3070-3073.



Rf = 0.3 (Pentane)

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 7.23 – 7.13 (m, 2H, **H1** & **H4**), 7.08 – 6.98 (m, 2H, **H3**), 3.66 (quint,  $J$  = 2.6 Hz,  $^1J_{H,Si}$  = 186 Hz, 2H, Si-**H**), 2.27 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 4H, **H5**), 1.16 – 1.08 (m, 28H, Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (76 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 141.3 (**C2**), 129.0 (**C1**), 123.2 (**C4**), 122.6 (**C3**), 19.0 (Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.7 (Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 10.9 (**C5**), 10.7 (Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

$^{29}Si$  INEPT NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 3.6

IR (KBr)  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3057, 2955, 2929, 2858, 2110 (**Si-H**), 1579, 1447, 1253, 1149, 853, 747

HRMS (APCI) Calcd. for  $C_{20}H_{37}S_2Si_2$   $[M-H]^+$  = 397.1869 found = 397.1877

### Synthesis of phenyl-based silyl-oxoniums and –sulfoniums

Yields of pseudodimeric silyloxoniums were determined by direct integration on the  $^1H$  NMR spectra using the sum of  $Ph_3C^+B(C_6F_5)_4$ ,  $Ph_3CH$  and  $Ph_2CH_2$  as the internal standard.

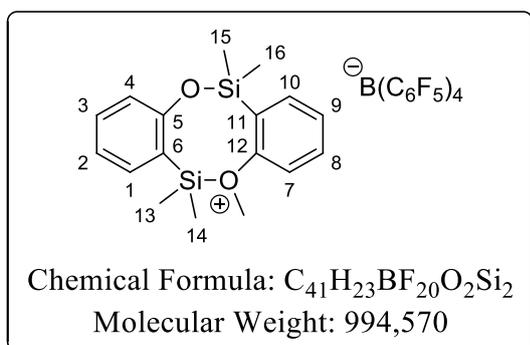
Yields of silylsulfoniums were determined by direct integration on the  $^1H$  NMR spectra using the produced triphenylmethane ( $Ph_3CH$ ) as the internal standard.

### **5,6,6,12,12-pentamethyl-6,12-dihydro-5H-dibenzo[*c,g*][1,5,2,6]dioxadisilocin-5-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (171)**

Following general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **171** was prepared from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (55.5 mg, 0.06 mmol, 1 equiv.) in *o*- $C_6D_4Cl_2$  (0.3 mL) and **153** (10.0 mg, 0.06 mmol, 1 equiv.) in *o*- $C_6D_4Cl_2$  (0.2 mL). It was directly analysed by NMR spectroscopy.

Product obtained in mixture with side products (NMR yields):

Products	Yield	Global yield
<b>171</b>	40 %	80 %
$Ph_3C^+B(C_6F_5)_4$	48 %	100 %
$Ph_3CH$	28 %	
$Ph_2CH_2$	24 %	



$^1H$  NMR (600 MHz, *o*- $C_6D_4Cl_2$ ) :  $\delta$  = 7.27 – 7.23 (m, 1H, **H3**), 7.23 – 7.20 (m, 1H, **H9**), 7.19 – 7.04 (m, **H7** & **H8** signals hidden by  $Ph_3CH$ ), 7.01 (dd,  $J$  = 7.4, 1.8 Hz, 1H, **H1**), 6.91 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, **H10**), 6.79 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H, **H2**), 6.67 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, **H4**), 4.28 (s, 3H,  $O^+CH_3$ ), 0.77 (brs, 3H, **H13** or **H14**), 0.63 (brs, 3H, **H13** or **H14**), 0.56 (brs, 3H, **H15** or **H16**), 0.34 (brs, 3H, **H15** or **H16**)

$^{13}\text{C}$  HSQC/HMBC NMR (151 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  = 159.5, 159.2, 135.9, 130.4, 123.9, 118.7, 118.2, 71.3 (O<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>), -1.6 (SiCH<sub>3</sub>), -3.2 (SiCH<sub>3</sub>). Some carbons are hidden by other signals.

$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR (119 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  = 61.2 (Si<sup>+</sup>), 14.0 (Si)

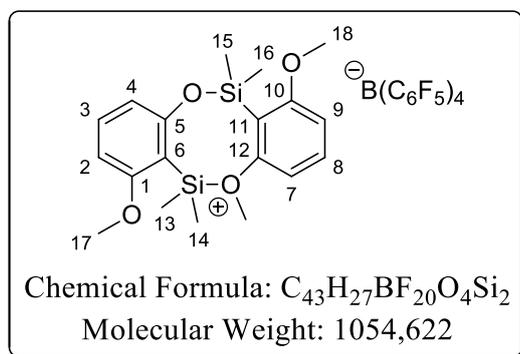
$^{29}\text{Si}$  NMR (DFT) :  $\delta$  = 61.5 (Si<sup>+</sup>), 10.6 (Si)

### 1,7-dimethoxy-5,6,6,12,12-pentamethyl-6,12-dihydro-5H-dibenzo[*c,g*][1,5,2,6]dioxadisilocin-5-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (175)

Following general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **175** was prepared from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (47.0 mg, 0.05 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL) and **159** (10.0 mg, 0.05 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL). It was directly analysed by NMR spectroscopy.

Product obtained in mixture with side products (NMR yields):

Products	Yield	Global yield
<b>175</b>	50 %	"110 %"
<b>DMBH</b>	10 %	
Ph <sub>3</sub> C <sup>+</sup> B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	48 %	100 %
Ph <sub>3</sub> CH	25 %	
Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	27 %	



$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  = 7.27 – 7.23 (m, 2H, **H3 & H8**), 6.65 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, **H7 or H9**), 6.57 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, **H7 or H9**), 6.46 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H, **H2 or H4**), 6.35 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, **H2 or H4**), 4.37 (s, 3H, O<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>), 3.60 (s, 3H, **H17 or H18**), 3.59 (s, 3H, **H17 or H18**), 0.75 (s, 3H, **H13**), 0.53 (s, 3H, **H15**), 0.25 (s, 3H, **H14**), 0.23 (s, 3H, **H16**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  = 165.4 (**C1 or C10**), 164.8 (**C1 or C10**), 158.9 (**C12**), 158.6 (**C5**),

136.0 (**C3 or C8**), 134.6 (**C3 or C8**), 117.4 (**C11**), 116.1 (**C4**), 113.3 (**C7**), 112.2 (**C9**), 106.5 (**C6**), 105.1 (**C2**), 73.1 (O<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>), 55.9 (**C17 or C18**), 55.7 (**C17 or C18**), 0.5 (**C15**), -0.1 (**C14**), -0.5 (**C13**), -2.5 (**C16**)

$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR (60 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  = 53.7 (Si<sup>+</sup>), 9.5 (Si)

$^{29}\text{Si}$  NMR (DFT) :  $\delta$  = 56.7 (Si<sup>+</sup>), 6.8 (Si)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (282 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  = -130.0 – -133.0 (m, 8F, **F<sup>ortho</sup>**), -162.2 (t,  $^3J_{\text{F,F}}$  = 20.8 Hz, 4F, **F<sup>para</sup>**), -166.1 (t,  $^3J_{\text{F,F}}$  = 19.6 Hz, 8F, **F<sup>meta</sup>**)

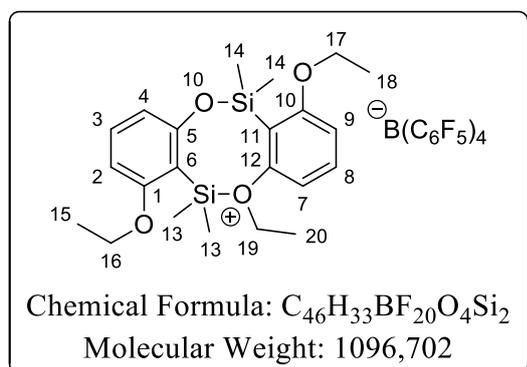
### 1,7-diethoxy-5-ethyl-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-5H-dibenzo[*c,g*][1,5,2,6]dioxadisilocin-5-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (176)

Following general procedure B for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **176** was prepared from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (41.1 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in

CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL) and **160** (10.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL) at -78°C. It was directly analysed by NMR spectroscopy at room temperature.

Product obtained in mixture with side products (NMR yields):

Products	Yield	Global yield
<b>176</b>	29 %	101 %
<b>DEBH</b>	43 %	
Ph <sub>3</sub> C <sup>+</sup> B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	19 %	100 %
Ph <sub>3</sub> CH	66 %	
Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	15 %	



<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 7.56 (t, *J* = 8.3 Hz, 1H, **H8**), 7.46 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H, **H3**), 7.03 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, **H7 or H9**), 6.81 (dd, *J* = 8.2, 0.6 Hz, 1H, **H7 or H9**), 6.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, **H2 or H4**), 6.63 (dd, *J* = 8.2, 0.7 Hz, 1H, **H2 or H4**), 5.24 (dq, *J* = 12.0, 7.1 Hz, 1H, **H19**), 5.09 (dq, *J* = 12.0, 7.1 Hz, 1H, **H19'**), 4.15 – 4.11 (m, 4H, **H16 & H17**), 1.63 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, **H20**), 1.45 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, **H15 or H18**), 1.42 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, **H15 or H18**), 1.04 (s,

3H, **H13**), 0.69 (s, 3H, **H14**), 0.44 (s, 3H, **H13'**), 0.35 (s, 3H, **H14'**)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 165.9 (**C10 or C12**), 165.0 (**C1 or C5**), 159.5 (**C1 or C5**), 155.4 (**C10 or C12**), 148.7 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 239.9 Hz, <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 138.81 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 244.3 Hz, <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 136.89 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 246.8 Hz, <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 136.2 (**C3**), 134.3 (**C8**), 117.2 (**C11**),<sup>238</sup> 116.8 (**C7 or C9**), 116.4 (**C2 or C4**), 113.3 (**C7 or C9**), 107.5 (**C6**), 106.0 (**C2 or C4**), 87.5 (**C19**), 65.6 (**C16 or C17**), 65.4 (**C16 or C17**), 14.8 (**C15 or C18**), 14.7 (**C15 or C18**), 14.0 (**C20**), 1.2 (**C14**), 1.1 (**C13**), 0.9 (**C13'**), -2.1 (**C14'**). The C<sup>ipso</sup> atom of <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

<sup>29</sup>Si NMR (119 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 51.2 (**Si<sup>+</sup>**), 9.3 (**Si**)

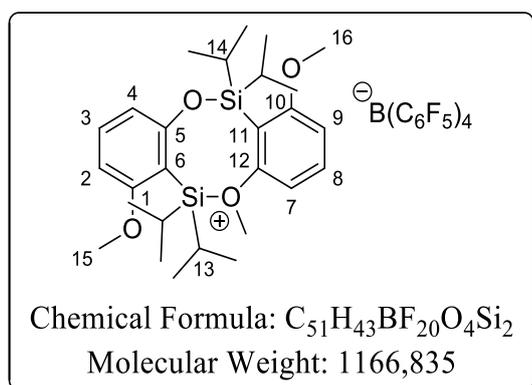
### 6,6,12,12-tetraisopropyl-1,7-dimethoxy-5-methyl-6,12-dihydro-5H-dibenzo[*c,g*][1,5,2,6]dioxadisilocin-5-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (**177**)

Following general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **177** was prepared from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (36.5 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL) and **163** (10.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL). After 18 h, it was analysed by NMR spectroscopy.

Product obtained in mixture with side products (NMR yields):

<sup>238</sup> Observed on <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC 2D map

Products	Yield	Global yield
<b>177</b>	37 %	88 %
<b>DMBH</b>	14 %	
Ph <sub>3</sub> C <sup>+</sup> B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	37 %	100 %
Ph <sub>3</sub> CH	51 %	
Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	12 %	



<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  = 7.37 – 7.26 (m, 2H, **H3 & H8** signals hidden by Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 6.78 – 6.72 (m, 2H, **H7 & H9**), 6.56 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, **H2 or H4**), 6.40 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, **H2 or H4**), 4.36 (s, 3H, O<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>), 3.63 (s, 3H, **H15 or H16**), 3.60 (s, 3H, **H15 or H16**), 1.57 (hept,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, **H13**), 1.31 (hept,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, **H14**), 1.27 – 1.17 (m, 1H, **H14'**), 1.18 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 3H, Si<sup>+</sup>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.13 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 3H, SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.98 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 3H, Si<sup>+</sup>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.96 – 0.91

(m, 1H, **H13'**), 0.89 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 3H, SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.84 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 3H, Si<sup>+</sup>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.80 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 3H, SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.70 – 0.65 (m, 3H, SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.64 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 3H, Si<sup>+</sup>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  = 165.1 (**Cq**), 164.6 (**Cq**), 160.8 (**C12**), 159.5 (**Cq**), 148.7 (dm, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 239.8 Hz, **B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**), 138.55 (dm, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 243.9 Hz, **B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**), 136.69 (dm, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 245.7 Hz, **B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**), 136.0 (**C3 or C8**), 134.6 (**C3 or C8**), 124.6 (brs, C<sup>ipso</sup> **B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**), 116.1 (**C11**), 116.0 (**C2 or C4**), 113.8 (**C7 or C9**), 111.8 (**C7 or C9**), 104.4 (**C2 or C4**), 104.3 (**C6**), 74.9 (O<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>), 55.7 (**C15 or C16**), 55.3 (**C15 or C16**), 18.0, 18.0, 17.8, 17.8, 17.5, 17.3, 17.0, 16.8, 15.0, 13.8, 13.4, 13.2. (12 signals from 18.0 to 13.2 ppm belongs to the diastereotopic isopropyl groups SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (119 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  = 59.2 (**Si<sup>+</sup>**), 11.8 (**Si**)

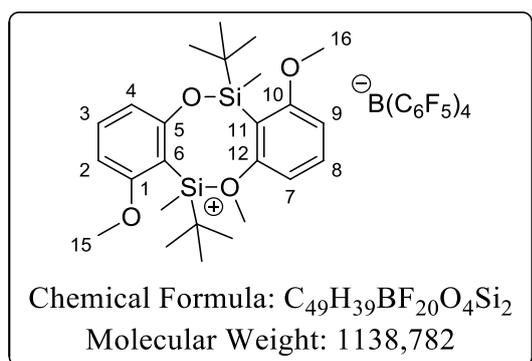
<sup>29</sup>Si NMR (DFT) :  $\delta$  = 56.3 (**Si<sup>+</sup>**), 6.3 (**Si**)

### 6,12-di-*tert*-butyl-1,7-dimethoxy-5,6,12-trimethyl-6,12-dihydro-5H-dibenzo[*c,g*][1,5,2,6]dioxadisilocin-5-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (**178**)

Following general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **178** was prepared from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (38.7 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL) and **164** (10.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL). After 3 h, it was analysed by NMR spectroscopy.

Product obtained in mixture with side products (NMR yields):

Products	Yield	Global yield
<b>178</b>	33 %	76 %
<b>DMBH</b>	10 %	
Ph <sub>3</sub> C <sup>+</sup> B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	33 %	100 %
Ph <sub>3</sub> CH	59 %	
Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	8 %	



<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 7.32 – 7.29 (m, 1H, **H8** signal hidden by Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>, 7.27 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H, **H3**), 6.72 (dd, *J* = 8.3, 1.8 Hz, 2H, **H7 & H9**), 6.53 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, **H4**), 6.40 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, **H2**), 4.50 (s, 3H, O<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>), 3.58 (s, 6H, **H15 & H16**), 1.06 (s, 9H, Si<sup>+</sup>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.98 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.18 (s, 3H, Si<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>), 0.09 (s, 3H, Si<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 165.2 (**C10**), 164.6 (**C1**), 160.7 (**C12**), 159.6 (**C5**), 148.7 (dm, *J*<sub>C,F</sub> = 241.2 Hz, <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>), 138.6 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 248.3 Hz, <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>), 135.9 (**C3**), 134.7 (**C8**), 116.1 (**C11**), 115.9 (**C4**), 113.5 (**C7 or C9**), 111.9 (**C7 or C9**), 105.6 (**C6**), 104.9 (**C2**), 74.7 (O<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>), 55.4 (**C15 or C16**), 55.1 (**C15 or C16**), 27.2 (Si<sup>+</sup>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.1 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.2 (Si<sup>+</sup>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.7 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -2.2 (Si<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>), -6.3 (SiCH<sub>3</sub>). The C<sup>ipso</sup> atom of <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

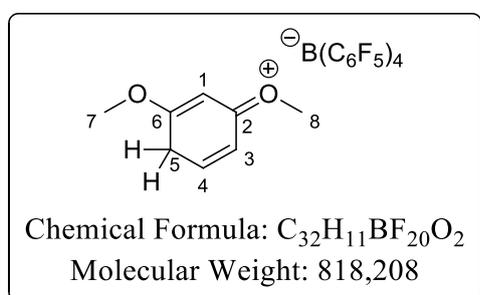
<sup>29</sup>Si INEPT NMR (119 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 62.1 (**Si**<sup>+</sup>), 13.0 (**Si**)

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (282 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = -131.5 – -132.0 (m, 8F, **F**<sup>ortho</sup>), -162.2 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>F,F</sub> = 20.8 Hz, 4F, **F**<sup>para</sup>), -166.1 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>F,F</sub> = 17.3 Hz, 8F, **F**<sup>meta</sup>)

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (96 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = -16.2

### (*E*)-(3-methoxycyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)(methyl)oxonium (DMBH)

Side product observed during the synthesis of methoxy-substituted silyloxoniums.



<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 7.03 – 6.94 (m, 1H, **H4**), 6.32 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H, **H3**), 5.83 – 5.80 (m, 1H, **H1**), 3.89 (s, 3H, **H8**), 3.76 (s, 3H, **H7**), 3.37 – 3.30 (m, 2H, **H5**)

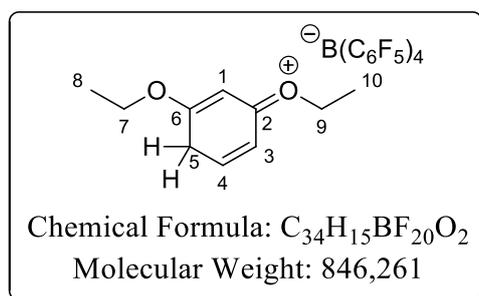
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 195.4 (**C6**), 189.6 (**C2**), 151.4 (**C4**), 148.7 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 242.0 Hz, <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>), 138.6 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 245.6 Hz, <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>), 136.7 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 249.6 Hz, <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>), 122.5 (**C3**), 96.4 (**C1**),

60.2 (**C8**), 59.4 (**C7**), 37.0 (**C5**). The C<sup>ipso</sup> atom of <sup>-</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (282 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = -130.0 – -133.0 (m, 8F, **F**<sup>ortho</sup>), -162.2 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>F,F</sub> = 20.8 Hz, 4F, **F**<sup>para</sup>), -166.1 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>F,F</sub> = 19.6 Hz, 8F, **F**<sup>meta</sup>)

**(E)-(3-ethoxycyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)(ethyl)oxonium (DEBH)**

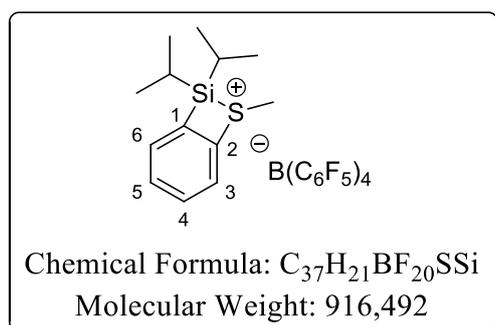
Side product observed during the synthesis of ethoxy-substituted silyloxoniums.



$^1H$  NMR (600 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = 7.48 (dt,  $J$  = 9.8, 3.4 Hz, 1H, **H4**), 6.85 (dq,  $J$  = 9.8, 1.6 Hz, 1H, **H3**), 6.28 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 1H, **H1**), 4.57 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H, **H9**), 4.40 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H, **H7**), 3.90 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 2H, **H5**), 1.59 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, **H10**), 1.55 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, **H8**)  
 $^{13}C\{^1H\}$  NMR (76 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = 195.5 (**C6**), 189.6 (**C2**), 152.1 (**C4**), 123.8 (**C3**), 98.3 (**C1**), 71.9 (**C9**), 70.9 (**C7**), 38.1 (**C5**), 14.1 (**C10**), 14.0 (**C8**)

**8,8-diisopropyl-7-methyl-7-thia-8-silabicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien-7-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (185)**

Following general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **185** was prepared from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (38.7 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in  $CD_2Cl_2$  (0.3 mL) and **166** (10.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in  $CD_2Cl_2$  (0.2 mL). It was directly analysed by NMR spectroscopy. NMR yield 71 %.



$^1H$  NMR (600 MHz,  $o-C_6D_4Cl_2$ ) :  $\delta$  = 7.41 (td,  $J$  = 7.8, 1.4 Hz, 1H, **H4 or H5**), 7.35 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, **H4 or H5**), 7.26 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 1H, **H3 or H6**), 7.24 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H, **H3 or H6**), 2.59 (s, 3H,  $^+SCH_3$ ), 1.56 (hept,  $J$  = 7.5 Hz, 2H,  $SiCH(CH_3)_2$ ), 1.02 – 0.97 (m, 12H,  $SiCH(CH_3)_2$ )

$^1H$  NMR (600 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = 7.81 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1H, **H4 or H5**), 7.71 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H, **H4 or H5**), 7.63

(t,  $J$  = 7.9 Hz, 2H, **H3 & H6**), 2.95 (s, 3H,  $^+SCH_3$ ), 1.98 (hept,  $J$  = 7.5 Hz, 2H,  $SiCH(CH_3)_2$ ), 1.36 – 1.30 (m, 12H,  $SiCH(CH_3)_2$ )

$^{13}C$  NMR (151 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = 148.7 (dm,  $^1J_{C,F}$  = 239.0 Hz,  $^-B(C_6F_5)_4$ ), 143.5 (**C2**)<sup>239</sup>, 138.8 (dm,  $^1J_{C,F}$  = 245.2 Hz,  $^-B(C_6F_5)_4$ ), 136.9 (dm,  $^1J_{C,F}$  = 243.1 Hz,  $^-B(C_6F_5)_4$ ), 136.7 (brs, **C4 or C5**), 135.5 (brs, **C3 or C6**), 134.0 (brs, **C4 or C5**), 132.8 (**C1**), 129.7 (**C3 or C6**), 124.5 (brs,  $C^{ipso} - B(C_6F_5)_4$ ), 24.3 (brs,  $^+SCH_3$ ), 17.2 ( $SiCH(CH_3)_2$ ), 17.1 ( $SiCH(CH_3)_2$ ), 15.2 ( $SiCH(CH_3)_2$ )

$^{29}Si$  ( $^1H$ - $^{29}Si$  HMBC) NMR (119 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = 63.4

$^{29}Si$  NMR (DFT) :  $\delta$  = 68.2

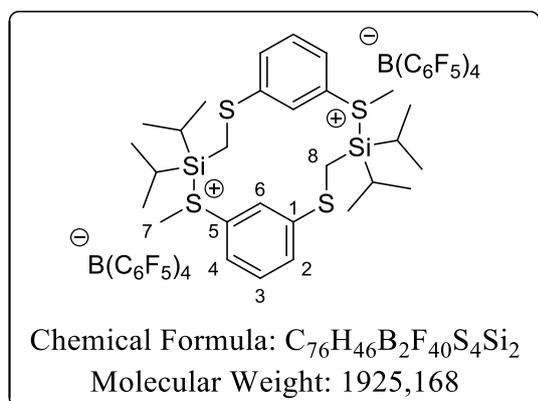
$^{19}F$  NMR (377 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = -132.7 – -133.4 (m, 8F,  $F^{ortho}$ ), -163.6 (t,  $^3J_{F,F}$  = 20.3 Hz, 4F,  $F^{meta}$ ), -167.5 (t,  $^3J_{F,F}$  = 19.1 Hz, 8F,  $F^{para}$ )

$^{11}B$  NMR (128 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = -16.7

<sup>239</sup> Signal observed on the 2D  $^1H$ - $^{13}C$  HMBC map

**Dimeric sulfonium (186)**

Following general procedure A for the synthesis of Lewis-base-stabilized silyliums, silyl borate **186** was prepared from trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (32.4 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL) and **169** (10.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL). After 2 h, it was analysed by NMR spectroscopy. NMR yield 25 %.



**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 7.65 (s, 2H, **H6**), 7.42 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, **H2 or H4**), 7.33 – 7.27 (m, 2H, **H3**), 7.27 – 7.21 (m, 2H, **H2 or H4**), 3.03 (s, 6H, **H7**), 2.41 (s, 4H, **H8**), 1.43 (hept, *J* = 7.9 Hz, 4H, SiCH(**H**)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.06 (d, *J* = 7.5 Hz, 24H, SiCH(**C**H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)  
**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 148.66 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 238.3 Hz, **B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**), 140.9 (**C1**), 138.51 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 243.5 Hz, **B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**), 136.65 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 247.7 Hz, **B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**), 133.9 (**C2 or C4**), 132.2 (**C3**), 129.7 (**C6** signal hidden)<sup>240</sup>, 128.6 (**C2 or C4**), 124.6

(brs, **C**<sup>ipso</sup> **B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**), 120.5 (**C5**), 19.8 (**C7**), 17.2 (SiCH(**C**H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.12 (SiCH(**C**H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 15.0 (**C8**), 13.4 (Si**C**H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**<sup>29</sup>Si (<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si HMBC) NMR** (119 MHz, *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 46.5

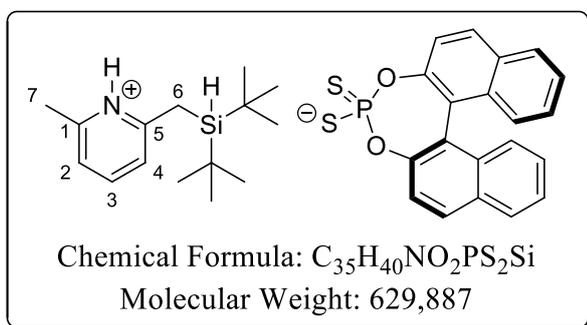
<sup>240</sup> Signal observed on the 2D <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC map

## Experimental part for chapter 4

### Synthesis of chiral pyridylsilanes and silylpyridiniums

#### 2-((di-*tert*-butylsilyl)methyl)-6-methylpyridin-1-ium dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepine-4-thiolate 4-sulfide (208)

A solution of silane **92** (10.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>3</sub>CN/CDCl<sub>3</sub> (0.3 mL) was added to a stirred suspension/solution of (*R*)-BINOLPSSH (15.2 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>3</sub>CN/CDCl<sub>3</sub> (0.3 mL). When the reaction was conducted in CD<sub>3</sub>CN, the addition of the silane onto the dithiophosphoric acid suspension instantly led to a colorless solution. The resulting solution was injected in an NMR tube and was analyzed by multinuclear NMR spectroscopy.



<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) : δ = 13.09 (brs, 1H, <sup>+</sup>N-H), 8.05 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, **H3**), 8.01 – 7.91 (m, 4H, **HAr**), 7.49 (dd, *J* = 8.8, 1.4 Hz, 2H, **HAr**), 7.47 – 7.40 (m, 2H, **HAr**), 7.36 (brd, *J* = 8.0 Hz, 2H, **H2 & H4**), 7.32 – 7.25 (m, 4H, **HAr**), 3.60 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 3.6 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 187.5 Hz, 1H, Si-H), 2.71 (dd, *J* = 14.0, 3.9 Hz, 1H, **H6**), 2.66 (s, 3H, **H7**), 2.54 (dd, *J* = 14.0, 3.3 Hz, 1H,

**H6'**), 0.98 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.97 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 14.91 (brs, 1H), 7.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, **HAr**), 7.87 – 7.76 (m, 3H, **HAr & H3**), 7.56 (dd, *J* = 8.8, 1.4 Hz, 2H, **HAr**), 7.42 – 7.33 (m, 4H, **HAr**), 7.25 – 7.18 (m, 2H, **HAr**), 7.12 (brd, *J* = 8.0 Hz, 2H, **H2 & H4**), 3.60 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 3.5 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 185.6 Hz, 1H, Si-H), 2.96 (dd, *J* = 14.1, 3.8 Hz, 1H, **H6**), 2.89 (s, 3H, **H7**), 2.83 (dd, *J* = 14.2, 3.4 Hz, 1H, **H6'**), 0.99 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.97 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 159.6 (**C5**), 153.0 (**C1**), 149.4 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 13.0 Hz, O-**Cq**), 144.0 (**C3**), 132.9 (d, <sup>3-4</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 2.0 Hz, **CAr**), 131.4 (d, <sup>3-4</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 1.9 Hz, **CAr**), 129.8 (d, <sup>3-4</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 1.9 Hz, **CAr**), 128.4 (**CAr**), 127.3 (**CAr**), 126.0 (**CAr**), 124.9 (**CAr**), 124.2 (**CAr**), 123.4 (**C2 or C4**), 123.4 (**C2 or C4**), 123.0 (**CAr**), 123.9 (**CAr**), 122.8 (**CAr**), 28.6 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.6 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.0 (**C7**), 19.7 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.6 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.4 (**C6**)

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 17.4

<sup>31</sup>P NMR (122 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 127.5

IR (KBr) ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3430, 3055, 2933, 2859, 2109, 1625, 1471, 1460, 1227, 1156, 1070, 946, 817, 724

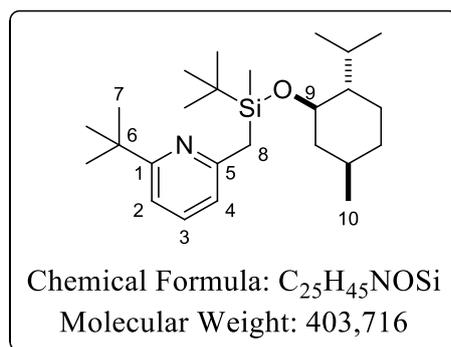
HRMS (ESI) Calcd. for C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>NSi [M]<sup>+</sup> = 250.19855, found = 250.19814

HRMS (ESI) Calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub> [M]<sup>-</sup> = 379.00218, found = 379.00195

**2-(tert-butyl)-6-((tert-butyl(((1R,2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)(methyl)silyl)methyl)pyridine (212)**

Based on a reported procedure,<sup>241</sup> dry schlenk tube under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with (-)-Menthol (3.92 g, 25.05 mmol, 2.5 equiv.) was charged. Then Pd-NP on DARCO<sup>®</sup> carbon (300 mg = 0.98 mg (Pd), 9.2 μmol (Pd), 1 mol% (Pd)) was added followed by addition of *n*-Bu<sub>2</sub>O (20 mL). Silane (±)-**93** (2.50 g, 10.02 mmol, 1 equiv.) in solution in *n*-Bu<sub>2</sub>O (20 mL) was added. The resulting mixture was degassed with freeze-pump-thaw method twice, then reaction mixture was stirred and heated to 100°C and the reaction was stirred 72 h. The reaction mixture was filtered through a Celite pad, and washed thoroughly with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The filtrate was concentrated under reduced pressure to afford a colorless oil. Purifications by flash column chromatography over deactivated (NEt<sub>3</sub>) silica gel using small portions of the crude material afforded the desired products.

**Typical purification:** SiO<sub>2</sub> prepacked column chromatography (40 g, 50 μm) was deactivated with NEt<sub>3</sub> solution in pentane (1 % v/v) then rinsed with pentane and crude material (500 mg) was injected. Elution using a gradient of Pentane/[Pentane/Et<sub>2</sub>O 99.5:0.5] 100:0 to 70:30 over 1 h, then 0.5 h 70:30 isocratic elution afforded diastereomer **212a** (111 mg, 0.28 mmol, 36 % based on 500 mg crude material) and diastereomer **212b** (102 mg, 0.25 mmol, 33 % based on 500 mg crude material).

**Diastereomer 212a:**

**R<sub>f</sub>** = 0.3 (Pentane/Et<sub>2</sub>O 99:1)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.39 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, **H3**), 6.98 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, **H4**), 6.82 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, **H2**), 3.53 (td, *J* = 10.2, 4.3 Hz, 1H, **H9**), 2.46 (d, *J* = 17.1 Hz, 1H, **H8**), 2.41 (d, *J* = 17.1 Hz, 1H, **H8'**), 2.16 (dtd, *J* = 13.9, 6.9, 2.4 Hz, 1H, **menthol**), 1.81 – 1.69 (m, 1H, **menthol**), 1.65 – 1.50 (m, 5H, **menthol**), 1.33 (s, 9H, **H7**), 1.15 – 1.04 (m, 1H, **menthol**), 0.90 – 0.79 (m, 16H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> & **menthol**), 0.73 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, **H10**), 0.08 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 168.3 (**C1**), 159.8 (**C5**), 135.9 (**C3**), 119.8 (**C4**), 114.2 (**C2**), 72.7 (**C9**), 50.6 (**C<sub>Menthol</sub>**), 45.5 (**C<sub>Menthol</sub>**), 37.5 (**C6**), 34.7 (**C<sub>Menthol</sub>**), 31.8 (**C<sub>Menthol</sub>**), 30.4 (**C7**), 26.9 (**C8**), 26.3 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.2 (**C<sub>Menthol</sub>**), 22.8 (**C<sub>Menthol</sub>**), 22.5 (**C<sub>Menthol</sub>**), 21.6 (**C<sub>Menthol</sub>**), 19.1 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 16.0 (**C10**), -4.8 (SiCH<sub>3</sub>)

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 11.6

**IR** (KBr) ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 2955, 2928, 2858, 1577, 1448, 1360, 1252, 1083, 1068, 828

**HRMS** (ESI) Calcd. for C<sub>25</sub>H<sub>46</sub>NOSi [M+H]<sup>+</sup> = 404.3343, found = 404.3346

<sup>241</sup> Publication accepted in Chem. Eur. J.

**Diastereomer 212b:**
**R<sub>f</sub>** = 0.3 (Pentane/Et<sub>2</sub>O 99:1)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.38 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, **H3**), 6.99 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, **H4**), 6.82 (dd, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 1H, **H2**), 3.40 (td, *J* = 10.2, 4.3 Hz, 1H, **H9**), 2.43 (s, 2H, **H8**), 2.23 (dtd, *J* = 13.8, 6.9, 2.1 Hz, 1H, **menthol**), 1.71 – 1.50 (m, 6H, **menthol**), 1.33 (s, 9H, **H7**), 1.15 – 1.04 (m, 1H, **menthol**), 0.94 – 0.78 (m, 16H, SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub> & **menthol**), 0.67 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, **H10**), 0.11 (s, 3H, Si**CH**<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 168.4 (**C1**), 159.7 (**C5**), 135.9 (**C3**), 119.9 (**C4**), 114.3 (**C2**), 72.8 (**C9**), 50.5 (**C<sub>Menthol</sub>**), 45.5 (**C<sub>Menthol</sub>**), 37.5 (**C6**), 34.7 (**C<sub>Menthol</sub>**), 31.7 (**C<sub>Menthol</sub>**), 30.4 (**C7**), 27.9 (**C8**), 26.3 (SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.1 (**C<sub>Menthol</sub>**), 22.8 (**C<sub>Menthol</sub>**), 22.5 (**C<sub>Menthol</sub>**), 21.5 (**C<sub>Menthol</sub>**), 19.2 (Si**C**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 15.9 (**C10**), -6.0 (Si**CH**<sub>3</sub>)

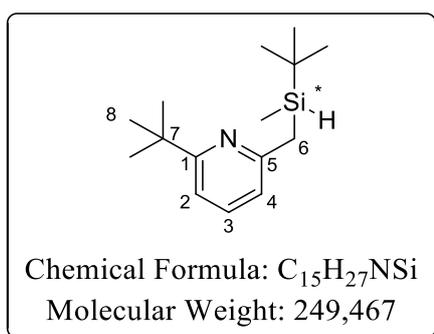
**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 11.9

**IR** (KBr) ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 2956, 2929, 2861, 1575, 1446, 1360, 1252, 1082, 1068, 828

**HRMS** (ESI) Calcd. for C<sub>25</sub>H<sub>46</sub>NOSi [M+H]<sup>+</sup> = 404.3343, found = 404.3347

**(-)-2-(tert-butyl)-6-((tert-butyl(methyl)silyl)methyl)pyridine ((-)-93)**

From a modified reported procedure,<sup>192</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer and condenser was charged with diastereomer **212a** (d.r. > 20:1) (210 mg, 0.52 mmol, 1 equiv.), *m*-xylene (2.0 mL) and DIBAL-H in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.56 mL, 1.56 mmol, 1 M, 3 equiv.), then heated to 100°C. After 1 h, complete conversion of starting material was noticed by TLC, the reaction was cooled down to 0°C and water (0.06 mL), NaOH 15 % (0.06 mL), water (1.5 mL) and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were successively added and the slurry was filtered through Celite pad and washed with Et<sub>2</sub>O. Purification by short deactivated (NEt<sub>3</sub>) column chromatography (SiO<sub>2</sub>, Pentane/Et<sub>2</sub>O 100:0 to 99.5:0.5) afforded the desired product as a colorless oil (110 mg, 0.44 mmol, 85 %).


**[α]<sup>25</sup><sub>D</sub>** = -3.3 (c = 0.5, CHCl<sub>3</sub>)

**e.e.** > 90 %, NMR

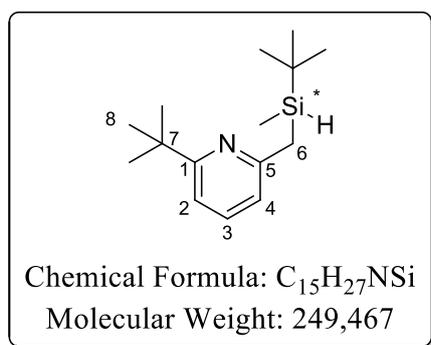
**R<sub>f</sub>** = 0.7 (Petroleum ether/Et<sub>2</sub>O 99:1)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.41 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, **H3**), 7.00 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, **H2**), 6.81 (dd, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 1H, **H4**), 3.72 (dq, *J* = 7.6, 3.7 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>H,Si</sub> = 186 Hz, 1H, Si-**H**), 2.44 (dd, *J* = 13.3, 2.5 Hz, 1H, **H6**), 2.34 (dd, *J* = 13.3, 4.3 Hz, 1H, **H6'**), 1.32 (s, 9H, **H8**), 0.92 (s, 9H, SiC(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),

 0.03 (d, *J* = 3.6 Hz, 3H, Si-**CH**<sub>3</sub>)

**(+)-2-(tert-butyl)-6-((tert-butyl(methyl)silyl)methyl)pyridine ((+)-93)**

Following the procedure for the synthesis of silane (-)-**93**, silane (+)-**93** was obtained from diastereomer **212b** (d.r. > 20:1) (215 mg, 0.53 mmol, 1 equiv.), *m*-Xylene (2.0 mL) and DIBAL-H in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.60 mL, 1.60 mmol, 1 M, 3 equiv.). Purification by short deactivated (NEt<sub>3</sub>) column chromatography (SiO<sub>2</sub>, Pentane/Et<sub>2</sub>O, 100:0 to 99.5:0.5) afforded the desired product as a colorless oil (105 mg, 0.42 mmol, 79 %).



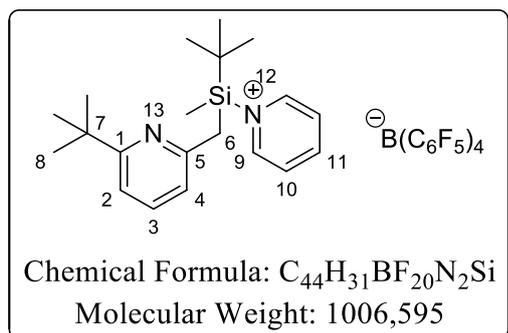
$[\alpha]_D^{25} = +3.8$  ( $c = 0.5$ ,  $CHCl_3$ )

$R_f = 0.7$  (Petroleum ether/ $Et_2O$  99:1)

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.41$  (dd,  $J = 7.7$  Hz, 1H, **H3**), 7.00 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, **H2**), 6.81 (dd,  $J = 7.6$ , 0.9 Hz, 1H, **H4**), 3.72 (dq,  $J = 7.6$ , 3.7 Hz,  $^1J_{H,Si} = 186$  Hz, 1H, **Si-H**), 2.45 (dd,  $J = 13.3$ , 2.5 Hz, 1H, **H6**), 2.34 (dd,  $J = 13.3$ , 4.3 Hz, 1H, **H6'**), 1.33 (s, 9H, **H8**), 0.92 (s, 9H,  $SiC(\underline{CH}_3)_3$ ), 0.04 (d,  $J = 3.7$  Hz, 3H,  $Si-\underline{CH}_3$ )

### 1-(tert-butyl((6-(tert-butyl)pyridin-2-yl)methyl)(methyl)silyl)pyridin-1-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (216)

In a glove box under argon atmosphere, free of oxygen and moisture, a dry J. Young NMR tube was charged with trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (37.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in  $CD_2Cl_2$  (0.3 mL). Then silane **93** (10.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in  $CD_2Cl_2$  (0.2 mL) was added and NMR tube shaken. After 5 min, pyridine (3.2 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in  $CD_2Cl_2$  (0.2 mL) was added and the orange solution turned to light yellow. The tube was close tightly, shaken, and was directly analysed by NMR spectroscopy. NMR yield 76 %. (Yields determined by direct integration on the  $^1H$  NMR spectra using the produced triphenylmethane ( $Ph_3CH$ ) as the internal standard).



$^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 8.87$  (dd,  $J = 6.7$ , 1.4 Hz, 1H, **H9**), 8.54 (tt,  $J = 7.8$ , 1.5 Hz, 1H, **H11**), 8.04 (dd,  $J = 7.8$ , 6.8 Hz, 1H, **H10**), 7.58 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H, **H3**), 7.16 (d,  $J = 8.5$  Hz, **H2**), 7.05 (dd,  $J = 7.6$ , 0.8 Hz, 1H, **H4**), 3.21 (d,  $J = 16.6$  Hz, 1H, **H6**), 2.97 (d,  $J = 16.6$  Hz, 1H, **H6'**), 1.01 (s, 9H, **H8**), 0.98 (s, 9H,  $SiC(\underline{CH}_3)_3$ ), 0.83 (s, 3H,  $Si-\underline{CH}_3$ )

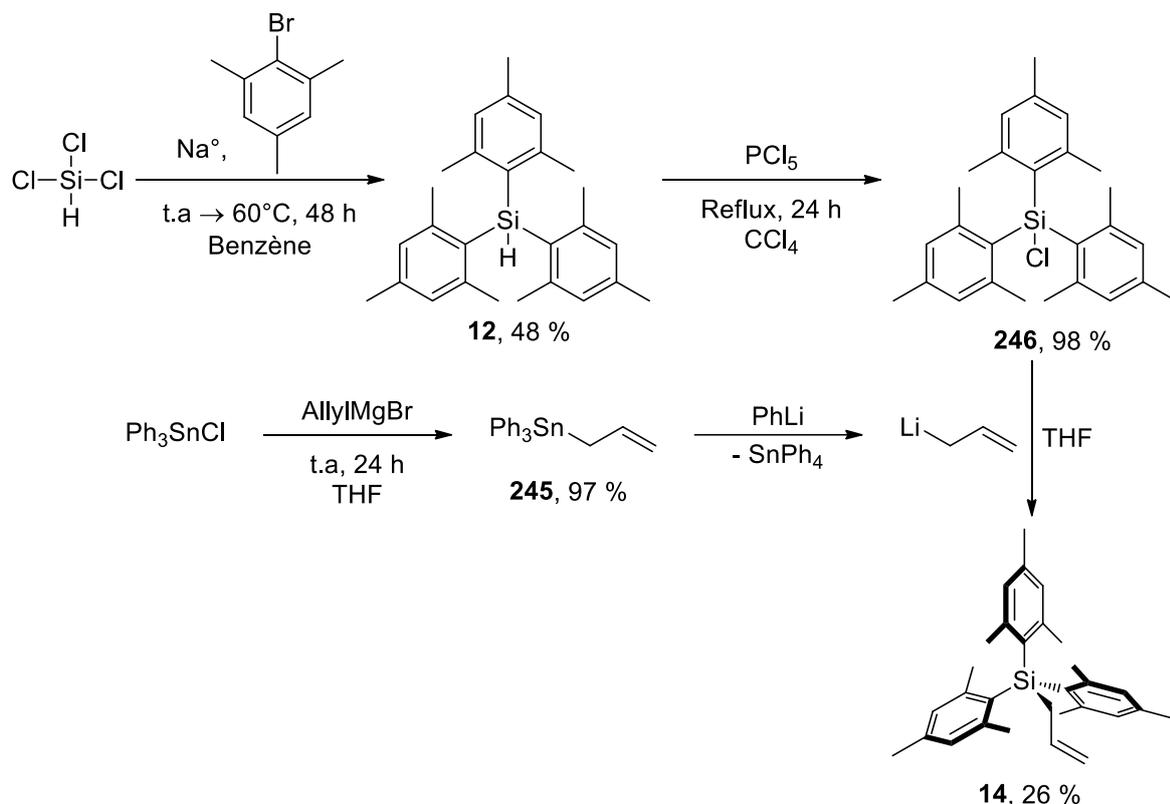
$^{13}C\{^1H\}$  NMR (76 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 169.7$  (**C1**), 153.9 (**C5**), 148.76 (dm,  $^1J_{C,F} = 241.2$  Hz,  $\cdot B(C_6F_5)_4$ ), 147.5 (**C11**), 146.8 (**C9**), 138.79 (dm,  $^1J_{C,F} = 247.4$  Hz,  $\cdot B(C_6F_5)_4$ ), 138.3 (**C3**), 136.90 (dm,  $^1J_{C,F} = 245.7$  Hz,  $\cdot B(C_6F_5)_4$ ), 128.5 (**C10**), 121.9 (**C4**), 117.7 (**C2**), 54.0, 37.7 (**C7**), 30.2 (**C8**), 25.7 ( $SiC(\underline{CH}_3)_3$ ), 22.2 (**C6**), 19.0 ( $Si-\underline{C}(\underline{CH}_3)_3$ ), -5.9 ( $Si-\underline{CH}_3$ ). The  $C^{ipso}$  atom of  $\cdot B(C_6F_5)_4$  is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

$^{29}Si$  INEPT NMR (60 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 41.0$

$^{19}F\{^1H\}$  NMR (282 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -131.30$  –  $-134.62$  (m, 8F, **Fortho**),  $-163.63$  (t,  $J = 20.4$  Hz, 4F, **Fpara**),  $-167.51$  (t,  $J = 19.2$  Hz, 8F, **Fmeta**)

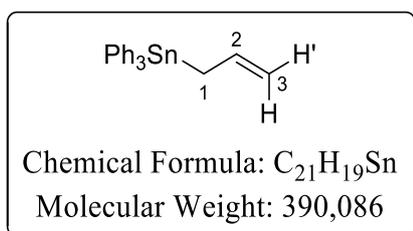
$^{11}B\{^1H\}$  NMR (96 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -16.7$ .

$^{15}N$  NMR (61 MHz, 273 K,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -164.3$  (**N12**),  $-73.8$  (**N13**)

**Synthesis of allylsilanes****Allyltrimesitylsilane procedure : <sup>47</sup>****Allyltriphenyltin (245)**

A dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with triphenyltin chloride (5.0 g, 12.97 mmol, 1 equiv.) and THF (40 mL) and was cooled to 0°C. Allylmagnesium bromide in Et<sub>2</sub>O (18.16 mL, 18.16 mmol, 1 M, 1.4 equiv.) was added. After the complete addition the light grey mixture was warmed up to room temperature and was stirred overnight. The mixture was quenched with saturated NH<sub>4</sub>Cl solution and it was extracted with EtOAc (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure to afford the desired product as a white solid (4.9 g, 12.53 mmol, 97 %)

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported for the commercially available product.<sup>242</sup>



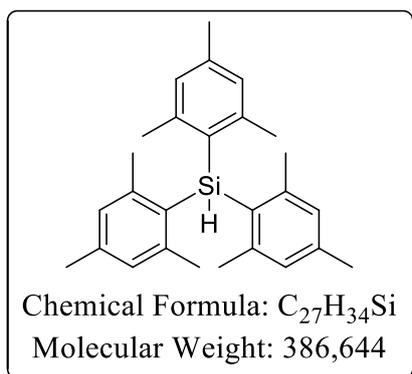
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.62 – 7.51 (m, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 45.5 Hz, 6H, **HAr<sup>ortho</sup>**), 7.42 – 7.36 (m, 9H, **HAr**), 6.20 – 6.00 (m, 1H, **H2**), 5.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 41.0 Hz, 1H, **H3**), 4.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 10.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 32.2 Hz, 1H, **H3'**), 2.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 71.1 Hz, 2H, **H1**)

<sup>242</sup> Sigma-Aldrich®, Merck : CAS Number 76-63-1

**Trimesitylsilane (12)**

Following the procedure with slight modifications, a dry flask under argon equipped with a reflux condenser and a magnetic stirrer was charged with 2-bromomesitylene (10.2 mL, 66.45 mmol, 3 equiv.), benzene (150 mL) and small chunks of sodium (5.6 g, 243.6 mmol, 11 equiv.). Trichlorosilane (2.24 mL, 22.15 mmol, 1 equiv.) was added and the flask was heated to 60°C stepwisely : 30°C 1 h ; 40°C, 1 h ; 50°C, 2 h ; 60°C, 44 h. The black suspension was filtered through a celite pad, and thoroughly washed with Et<sub>2</sub>O. The residue was recrystallized from isopropyl alcohol to afford the desired product as a white powder (4.1 g, 10.6 mmol, 48 %).

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.

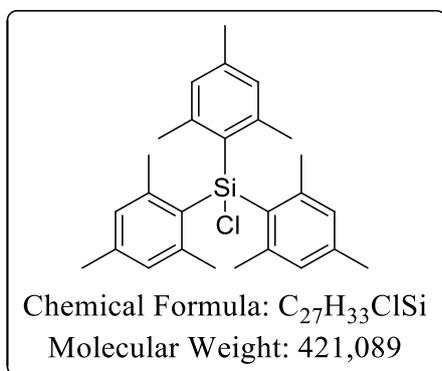


<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 6.85 (s, 6H, **HA<sub>r</sub><sup>meta</sup>**), 5.83 (s, <sup>1</sup>J<sub>H,Si</sub> = 196 Hz, 1H, **SiH**), 2.32 (s, 9H, **CH<sub>3</sub><sup>para</sup>**), 2.20 (s, 18H, **CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>**)

**Chlorotrimesitylsilane (246)**

Following the procedure, a dry flask under argon atmosphere equipped with a reflux condenser and a magnetic stirrer was charged with trimesitylsilane **12** (650 mg, 1.68 mmol, 1 equiv.), CCl<sub>4</sub> (15 mL) and PCl<sub>5</sub> (560 mg, 2.69 mmol, 1.6 equiv.) and the mixture was stirred to reflux for 24 h. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was dissolved in hexanes (25 mL) and methanol (7 mL) was added to decompose the unreacted PCl<sub>5</sub>. The layers were separated, the hexanes layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure to afford the desired product as a white foam (692 mg, 1.64 mmol, 98 %).

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.



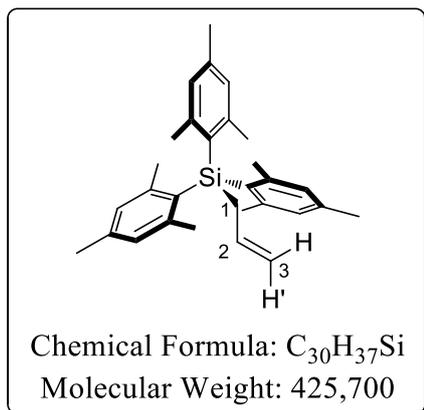
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 6.81 (s, 6H, **HA<sub>r</sub><sup>meta</sup>**), 2.27 (s, 9H, **CH<sub>3</sub><sup>para</sup>**), 2.20 (brs, 18H, **CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>**)

**Allyltrimesitylsilane (14)**

Following the procedure, a dry flask under argon atmosphere equipped with magnetic stirrer was charged with allyltrimesitylsilane **245** (139 mg, 0.36 mmol, 1.5 equiv.) and THF (0.8 mL).

Phenyllithium in dibutylether (0.19 mL, 0.37 mmol, 1.9 M, 1.55 equiv.) was added and a large amount of tetraphenyltin formed instantly. After 0.5 h, the slurry was filtered under argon atmosphere and the resulting allyllithium solution was cannulated to a solution of chlorotrimethylsilane **246** (100 mg, 0.24 mmol, 1 equiv.) in THF (0.5 mL) and the red slurry was stirred 24 h. The reaction mixture was quenched by water and extracted with hexanes (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (hexanes) afforded the desired product as a white powder (26 mg, 0.06 mmol, 26 %).

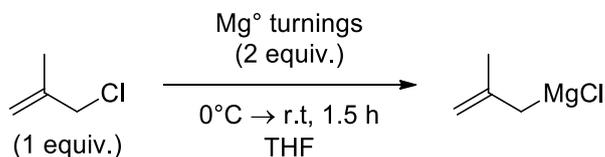
The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.



R<sub>f</sub> = 0.4 (Hexanes)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 6.77 (s, 6H, HAr<sup>meta</sup>), 5.67 (ddt, *J* = 16.6, 10.0, 6.6 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 4.93 (dq, *J* = 16.8, 1.9 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 4.83 (dq, *J* = 9.9, 1.9 Hz, 1H, H<sub>3</sub>'), 2.36 (dt, *J* = 6.6, 1.8 Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 2.26 (s, 9H, CH<sub>3</sub><sup>para</sup>), 2.09 (s, 18H, CH<sub>3</sub><sup>ortho</sup>)

### Typical procedure for the formation of (2-methylallyl)magnesium chloride

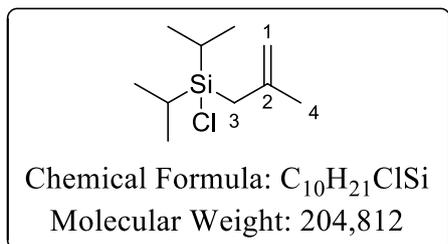


A dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with heat gun-dried magnesium turnings (5.25 g, 216 mmol, 2 equiv.) and THF (100 mL). A piece of iodine was added to activate the magnesium turning. After 5 min stirring, the flask was cooled to 0°C, and freshly distilled 3-chloro-2-methyl-1-propene (10.6 mL, 108 mmol, 1 equiv.) was added dropwise over the course of 10 min. After addition was complete, the cooling bath was removed and the reaction mixture was allowed to stir at ambient temperature for 1.5 h. The resulting 2-methylallylmagnesium chloride grey solution was titrated using salicylaldehyde phenylhydrazone.<sup>225</sup>

### Chlorodiisopropyl(2-methylallyl)silane (223)

A dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with diisopropyldichlorosilane (9.75 mL, 54.0 mmol, 1 equiv.) and THF (50 mL) and was cooled to 0°C. A freshly made 2-methylallylmagnesium chloride (96.4 mL, 54.0 mmol, 0.56 M, 1 equiv.) was added over 5 min. The cloudy grey slurry was allowed to reach room temperature and was stirred for 24 h. Under moisture-free argon atmosphere, the solvent was evaporated, the obtained residue taken into pentane, filtered, washed with pentane and the filtrate was concentrated under

reduced pressure yielding a light yellow oil. Purification by fractional distillation (80°C, 1-5 mbar) afforded the product as a colorless oil (9.81g, 47.9 mmol, 89 %).



**B.p.** = 80°C (1-5 mbar)

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 4.70 (dq, *J* = 2.1, 1.4 Hz, 1H, **H1**), 4.68 – 4.63 (m, 1H, **H1'**), 1.86 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H, **H3**), 1.82 (dd, *J* = 1.5, 0.8 Hz, 3H, **H4**), 1.26 – 1.15 (m, 2H, SiCH(**H**)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.10 (d, *J* = 3.6 Hz, 6H, SiCH(**H**)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.08 (d, *J* = 3.6 Hz, 6H, SiCH(**H**)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 141.8 (**C2**), 111.1 (**C1**), 25.4 (**C3**), 24.7 (**C4**), 17.3 (SiCH(**H**)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.5 (Si**C**H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 31.8

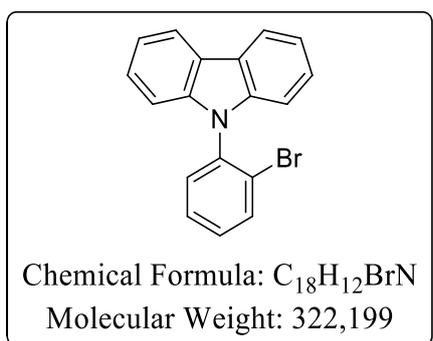
**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3077, 2952, 2870, 1639, 1464, 1385, 1278, 1176, 1005, 880, 676, 516

**HRMS** (FI) Calcd. for C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ClSi [M]<sup>+</sup> = 204.11010, found = 204.11050

### 9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole (221)

Based on a similar reported procedure,<sup>208</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with magnetic stirrer was charged with carbazole (5.0 g, 29.9 mmol, 1 equiv.) 1,2-dibromobenzene (7.2 mL, 59.8 mmol, 2 equiv.), copper(I) oxide (856 mg, 6.0 mmol, 0.2 equiv.), DMEDA (0.3 mL, 12.0 mmol, 0.4 equiv.), anhydrous potassium phosphate (14.0 g, 65.8 mmol, 2.2 equiv.) and toluene (29 mL). The resulting mixture was heated to 120°C for 72 h. The reaction was quenched with addition of 1M aqueous NH<sub>4</sub>OH (30 mL) and water (30 mL). The reaction mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by flash column chromatography on silica gel (Petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 99:1 to 95:5) afforded the desired product as a white solid (3.4 g, 10.6 mmol, 35 %).

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>208</sup>



**Rf** = 0.3 (Petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 96:4)

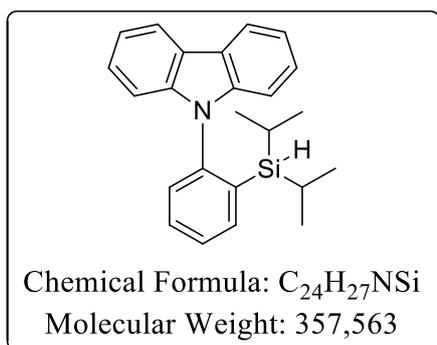
**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 8.23 – 8.13 (m, 2H), 7.93 – 7.84 (m, 1H), 7.58 – 7.27 (m, 7H), 7.13 – 7.02 (m, 2H)

### 9-(2-(diisopropylsilyl)phenyl)-9H-carbazole (259)

Following a reported procedure with slight modifications,<sup>108</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with magnetic stirrer was charged with **221** (800 mg, 2.48 mmol, 1 equiv.) and THF (5 mL). The solution was cooled to -78°C and freshly titrated *t*-BuLi solution in pentane (3.2 mL, 4.97 mmol, 1.56 M, 2 equiv.) was added and the reaction was stirred for 1 h. Then chlorodiisopropylsilane (1.1 mL, 6.21 mmol, 2.5 equiv.) was added and the reaction was allowed

to reach room temperature and was stirred 16 h. The reaction was quenched with water and  $\text{NaHCO}_3$  was added until  $\text{pH} > 10$  and the aqueous layer was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x). The organic layers were gathered, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and the solvent removed under reduced pressure. The residue was dissolved in a minimum amount of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and hexanes was added to initiate precipitation of the product. The solid was filtered and dried under reduced pressure to afford the desired product as a white powder (881 mg, 2.46 mmol, 99 %).

The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature.



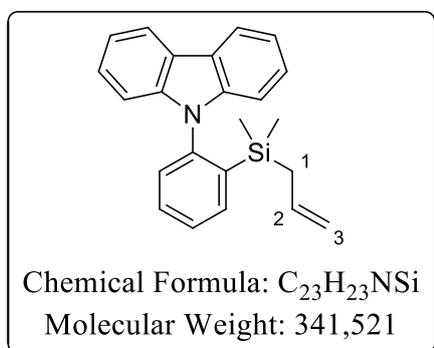
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 8.15 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, **HAr**), 7.74 (dd,  $J$  = 7.0, 2.0 Hz, 1H, **HAr**), 7.64 – 7.50 (m, 2H, **HAr**), 7.46 – 7.20 (m, 5H, **HAr**), 7.04 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H, **HAr**), 2.96 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$  Hz,  $^1J_{\text{H,Si}} = 194$  Hz, 1H, **SiH**), 1.07 – 0.99 (m, 2H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 0.89 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 6H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 0.81 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 6H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 143.5 (**Cq**), 142.6 (**Cq**), 136.8 (**CAr**), 131.1 (**CAr**), 129.8 (**CAr**), 128.1 (**CAr**), 125.6 (**CAr**), 123.4 (**Cq**), 122.9 (**Cq**), 120.2 (**CAr**), 119.5

(**CAr**), 110.6 (**CAr**), 19.0 (**CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 18.8 (**CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 11.0 (**CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**)

### 9-(2-(allyldimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole (222)

A dry flask under argon atmosphere equipped with magnetic stirrer was charged with **221** (500 mg, 1.55 mmol, 1 equiv.) and THF (6.0 mL). The solution was cooled to  $-78^\circ\text{C}$ , and freshly titrated *t*-BuLi solution in pentane (2.0 mL, 3.10 mmol, 1.57 M, 2 equiv.) was added slowly. After complete addition, the reaction mixture was allowed to stir at  $-78^\circ\text{C}$  for 1 h. Allyldimethylchlorosilane (0.59 mL, 3.88 mmol, 2.5 equiv.) was added at  $-78^\circ\text{C}$ , and the reaction mixture was allowed to reach room temperature and was stirred for 16 h. The reaction was quenched by addition of saturated  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aqueous solution and was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x). The organic layers were gathered, dried with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (Petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  99:1) afforded the desired product as a colorless visqueous oil (299 mg, 0.88 mmol, 56 %).



**Rf** = 0.3 (Petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  99:1)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 8.07 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H), 7.78 – 7.70 (m, 1H), 7.48 – 7.08 (m, 7H), 6.95 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 5.52 (ddt,  $J$  = 16.8, 10.1, 8.1 Hz, 1H, **H2**), 4.73 – 4.58 (m, 2H, **H3**), 1.38 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H, **H1**), -0.29 (s, 6H, **SiCH<sub>3</sub>**)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 142.9, 139.7, 136.6, 134.4, 131.1, 130.1, 128.3, 125.8, 123.0, 120.3, 119.7, 113.7, 110.4, 23.7 (**C1**), -2.8 (**SiCH<sub>3</sub>**)

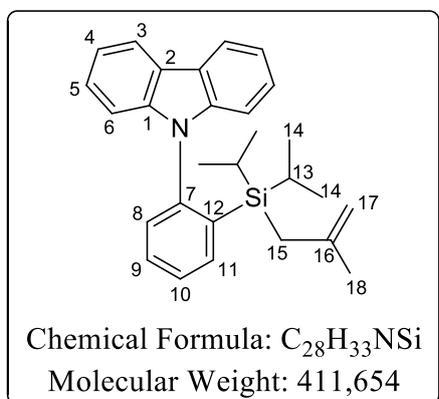
$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = -5.15

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3057, 2959, 1627, 1597, 1471, 1454, 1315, 1233, 832, 821, 749, 724

**HRMS** (FI) Calcd. for  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NSi}$  [ $\text{M}$ ] $^{+}$  = 341.15998, found = 341.16050

**9-(2-(diisopropyl(2-methylallyl)silyl)phenyl)-9H-carbazole (224)**

A dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with **221** (1.0 g, 3.10 mmol, 1 equiv.) and THF (6 mL) and then cooled to  $-78^{\circ}\text{C}$ . Freshly titrated *t*-BuLi solution in pentane (4.14 mL, 6.21 mmol, 1.5 M, 2 equiv.) was added and the reaction mixture was stirred at  $-78^{\circ}\text{C}$  for 1 h. Then chlorodiisopropyl(2-methylallyl)silane **223** (740 mg, 3.60 mmol, 1.2 equiv.) was added at  $-78^{\circ}\text{C}$ . After the addition, the mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred for 40 h. The reaction was quenched by the addition of water (6 mL). The mixture was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and the combined organic phases washed with brine. Organic layers were gathered and dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and solvents removed under reduced pressure to afford an orange oil. Purification by column chromatography on silica gel (pentane) gave the desired product with some impurities (978 mg, white solid). Further purification by recrystallization from hot hexanes afforded pure silane as a white crystalline product (443 mg, 1.08 mmol, 35 %). Crystals suitable for X-ray diffraction were grown in the same way.



**Rf** = 0.4 (Pentane/EtOAc 99:1)

**M.p.** =  $103\text{--}105^{\circ}\text{C}$  (hexanes)

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.14 (ddd,  $J$  = 7.7, 1.3, 0.7 Hz, 2H, **H6**), 7.90 – 7.78 (m, 1H, **H11**), 7.59 – 7.47 (m, 2H, **H8 & H10**), 7.36 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.3 Hz, 2H, **H5**), 7.32 – 7.20 (m, 2H, **H3**), 7.19 – 7.12 (m, 1H, **H9**), 7.01 (dt,  $J$  = 8.3, 0.9 Hz, 2H, **H4**), 4.40 (dq,  $J$  = 2.3, 1.4 Hz, 1H, **H17**), 4.11 (m, 1H, **H17**), 1.40 – 1.36 (m, 3H, **H18**), 1.25 – 1.02 (m, 2H, **H13**), 1.00 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 6H, **H14**), 0.93 (d,  $J$  = 1.1 Hz, 2H, **H15**), 0.87 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 6H, **H14**)

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 143.5 (**CAr**), 143.4 (**CAr**), 143.3 (**CAr**), 138.0 (**C7**), 137.4 (**C11**), 130.8 (two carbons, **C9, C10**), 127.8 (**C8**), 125.8 (**C5**), 123.1 (**C2**), 120.4 (**C6**), 119.6 (**C3**), 110.6 (**C4**), 110.6 (**C17**), 25.9 (**C18**), 19.2 (**C15**), 18.6 (**C14**), 18.6 (**C14**), 12.6 (**C13**)

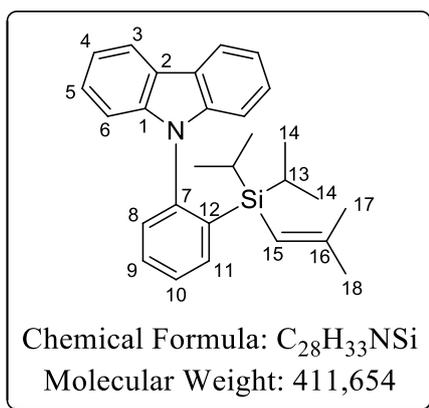
**$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR** (119 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.3

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3058, 3022, 2944, 2866, 1634, 1598, 1471, 1314, 1233, 882, 749, 725

**HRMS** (ESI) Calcd. for  $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{NNaSi}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^{+}$  = 434.22745, found = 434.2276

**9-(2-(diisopropyl(2-methylprop-1-en-1-yl)silyl)phenyl)-9H-carbazole (233)**

In a glove box under argon atmosphere, free of oxygen and moisture, a dry J. Young NMR tube was charged with (**R**)-**BINOL-PSSH** (13.9 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.). Then **224** (15.0 mg, 0.04 mmol, 1 equiv.) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.5 mL) was added. After 3 h at room temperature, the solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 99:1) afforded the pure product as a colorless residue (4 mg, 0.01 mmol, 27 %) and a mixture of starting material and product (8 mg, 0.02 mmol, SM/P 0.5:1).



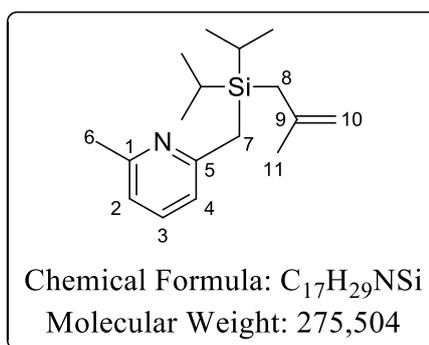
**Rf** = 0.4 (Pentane/EtOAc 99:1)

**$^1H$  NMR** (600 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 8.09 (dt,  $J$  = 7.7, 1.0 Hz, 2H, **H6**), 7.87 – 7.83 (m, 1H, **H11**), 7.53 – 7.48 (m, 2H, **H8 & H10**), 7.32 (ddd,  $J$  = 8.2, 7.1, 1.2 Hz, 2H, **H5**), 7.22 (ddd,  $J$  = 8.0, 7.1, 1.0 Hz, 2H, **H3**), 7.14 – 7.09 (m, 1H, **H9**), 6.93 (dt,  $J$  = 8.2, 0.9 Hz, 2H, **H4**), 4.43 – 4.41 (m, 1H, **H15**), 1.22 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 3H, **H17**), 1.13 (d,  $J$  = 0.9 Hz, 3H, **H18**), 1.09 (hept,  $J$  = 7.3, 6.8 Hz, 2H,  $SiCH(CH_3)_2$ ), 0.89 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 6H,  $SiCH(CH_3)_2$ ), 0.83 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 6H,  $SiCH(CH_3)_2$ )

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (151 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 153.0 (**C16**), 143.5 (**CAr**), 143.4 (**CAr**), 139.5 (**CAr**), 137.8 (**C11**), 130.6 (**C9**), 130.6 (**C8 or C10**), 127.8 (**C8 or C10**), 125.5 (**C5**), 123.3, 120.0 (**C6**), 119.3 (**C3**), 116.5 (**C15**), 110.7 (**C4**), 29.5 (**C17**), 23.8 (**C18**), 19.3 ( $SiCH(CH_3)_2$ ), 18.7 ( $SiCH(CH_3)_2$ ), 12.7 ( $SiCH(CH_3)_2$ )

### 2-((diisopropyl(2-methylallyl)silyl)methyl)-6-methylpyridine (**226**)

Following general procedure for the silylation reactions with a slight modification, the silane **226** was obtained from 2,6-lutidine (0.50 mL, 4.3 mmol, 1 equiv.), TMEDA (0.70 mL, 4.5 mmol, 1.05 equiv.),  $Et_2O$  (10 mL), freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (2.35 mL, 4.5 mmol, 1.9 M, 1.05 eq), chlorodiisopropyl(2-methylallyl)silane **223** (1.05 g, 5.2 mmol, 1.2 eq) added at  $-78^\circ C$ . The yellow solution was then quenched with saturated  $NH_4Cl$  solution. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with  $Et_2O$  (2x). Organic layers were gathered, washed with brine, dried over  $Na_2SO_4$ , filtered and the solvent removed under reduced pressure yielding a light yellow oil. Purification by column chromatography on deactivated ( $NEt_3$ ) silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 96:4) afforded the desired product as a colorless oil (1.18 g, 4.3 mmol, 99 %).



**Rf** = 0.4 (Pentane/EtOAc 96:4)

**$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 7.35 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H, **H3**), 6.82 (dd,  $J$  = 7.7, 4.1 Hz, 1H, **H2 & H4**), 4.66 – 4.56 (m, 2H, **H10**), 2.46 (s, 3H, **H6**), 2.40 (s, 2H, **H7**), 1.76 (dd,  $J$  = 0.9 Hz, 3H, **H11**), 1.68 (d,  $J$  = 1.0 Hz, 2H, **H8**), 1.10 – 0.92 (m, 14H,  $SiCH(CH_3)_2$ )

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (76 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 160.8 (**C5**), 157.5 (**C1**), 144.1 (**C9**), 136.1 (**C3**), 119.7 (**C4**), 118.7 (**C2**), 109.8 (**C10**), 25.7 (**C11**), 24.6 (**C6**), 23.8 (**C7**), 21.7 (**C8**), 18.1

( $SiCH(CH_3)_2$ ), 18.1 ( $SiCH(CH_3)_2$ ), 12.0 ( $SiCH(CH_3)_2$ )

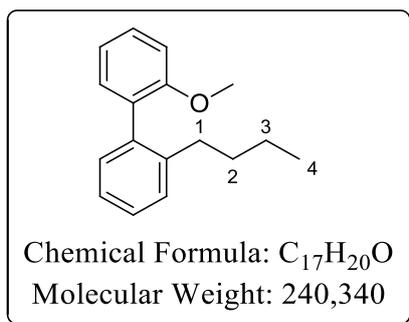
**$^{29}Si$  INEPT NMR** (60 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 4.9

**IR** (KBr)  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3071, 2941, 2866, 1636, 1588, 1575, 1452, 1270, 1152, 1001, 882, 796

**HRMS** (ESI) Calcd. for  $C_{17}H_{29}NNaSi$  [ $M+Na$ ] $^+$  = 298.1961, found = 298.1970

### 2-butyl-2'-methoxy-1,1'-biphenyl (**234**)

**234** was isolated in 50 % yield as the main product from side reaction during the silylation of aryl bromide **136** by **223** in the presence of *n*-BuLi (1 equiv.).



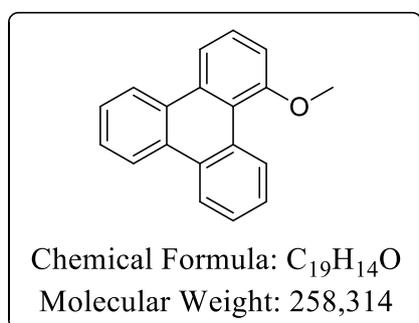
R<sub>f</sub> = 0.3 (Petroleum ether/EtOAc 99:1)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.56 – 6.93 (m, 8H), 3.75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.44 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, **H1**), 1.52 – 1.34 (m, 2H, **H2**), 1.19 (tq, *J* = 7.3 Hz, 2H, **H3**), 0.77 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, **H4**).

### 1-methoxytriphenylene (235)

**235** was isolated in 65 % yield as the main product from side reaction during the silylation of aryl bromide **136** by **223** in the presence of *t*-BuLi (2 equiv.)

The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature.<sup>243</sup>



R<sub>f</sub> = 0.5 (Petroleum ether/EtOAc 99:1)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 9.70 – 9.61 (m, 1H), 8.73 – 8.58 (m, 3H), 8.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.69 – 7.55 (m, 5H), 7.22 (dd, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 4.12 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)

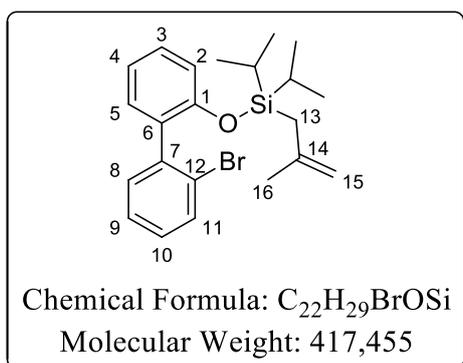
<sup>13</sup>C NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 159.1, 132.5, 130.5, 130.3, 130.0, 129.7, 129.3, 127.5, 127.3, 127.2, 126.8, 126.7, 124.1, 123.3, 122.9, 120.5, 116.1, 110.0, 56.1 (OCH<sub>3</sub>)

### ((2'-bromo-[1,1'-biphenyl]-2-yl)oxy)diisopropyl(2-methylallyl)silane (241)

Based on a similar reported procedure,<sup>161</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer and a condenser was charged with 2'-bromobiphenyl-2-ol **137** (250 mg, 1.00 mmol, 1 equiv.) in THF (1.3 mL) and was cooled to 0°C. NaH 60 % w/w in mineral oil (48.2 mg, 1.20 mmol, 1.2 equiv.) was added and the white slurry was stirred for 10 min at 0 °C and 5 min at room temperature. Chlorodiisopropyl(2-methylallyl)silane **223** (308 mg, 1.51 mmol, 1.5 equiv.) was added dropwise at 0 °C and the white slurry was stirred for 3 h at room temperature. The reaction was quenched with saturated NH<sub>4</sub>Cl solution and diluted with water. The layers were separated and aqueous layer extracted with Et<sub>2</sub>O (3x). The organic layer were gathered, washed with brine, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 98:2) afforded the desired product as a colorless oil (385 mg, 0.92 mmol, 92 %).

Note : Under the Shintani et al.<sup>161</sup> exact conditions (3 h at 40°C), a mixture of allylsilane **241** (172 mg, 0.41 mmol, 41 %) and vinylsilane **242** (132 mg, 0.32 mmol, 32 %) was obtained.

<sup>243</sup> C. Romero, D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7996-8000.



**Rf** = 0.6 (Petroleum ether/EtOAc 98:2)

**$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 7.62 (dd,  $J$  = 8.0, 1.2 Hz, 1H, **HAr**), 7.3 – 7.11 (m, 5H, **HAr**), 7.00 (td,  $J$  = 7.5, 1.1 Hz, 1H, **HAr**), 6.93 (dd,  $J$  = 8.1, 1.1 Hz, 1H, **HAr**), 4.61 – 4.57 (m, 1H, **H15**), 4.56 – 4.51 (m, 2H, **H15**), 1.72 (s, 2H, **H13**), 1.62 (s, 3H, **H16**), 1.16 – 0.98 (m, 2H, **SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 0.94 – 0.82 (m, 12H, **SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**)

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (76 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 152.7 (**CAr**), 142.9 (**C14**), 140.5 (**CAr**), 132.8 (**CAr**), 132.5 (**CAr**), 131.9

(**CAr**), 131.1 (**CAr**), 129.1 (**CAr**), 128.7 (**CAr**), 126.9 (**CAr**), 124.6 (**CAr**), 120.7 (**CAr**), 118.8 (**CAr**), 110.2 (**C15**), 25.3 (**C16**), 23.4 (**C13**), 17.5 (**SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 13.4 (**SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**)

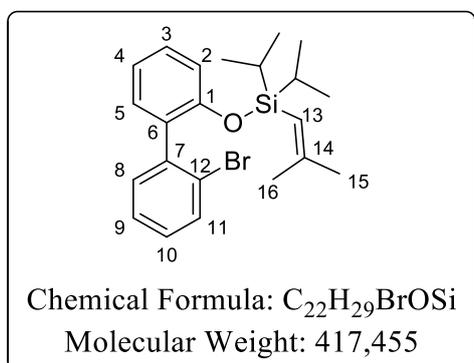
**$^{29}Si$  INEPT NMR** (60 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 13.5

**IR** (KBr)  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3072, 2944, 2867, 1638, 1576, 1497, 1467, 1444, 1279, 920, 755

**HRMS** (FI) Calcd. for  $C_{22}H_{28}BrOSi$   $[M-H]^+$  = 416.11710, found = 416.11593

### ((2'-bromo-[1,1'-biphenyl]-2-yl)oxy)diisopropyl(2-methylprop-1-en-1-yl)silane (**242**)

The silane **242** was obtained as a side product during the synthesis of silane **241**, when the reaction was heated at 40°C for 3 h. Purification by column chromatography on silica gel (Petroleum ether/EtOAc 100:0 to 94:6) afforded the product as a colorless oil (132 mg, 0.32 mmol, 32 %). The allylsilane **241** was also isolated (172 mg, 0.41 mmol, 41 %).



**Rf** = 0.6 (Petroleum ether/EtOAc 98:2)

**$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 7.62 (ddd,  $J$  = 8.0, 1.3, 0.5 Hz, 1H, **HAr**), 7.37 – 7.10 (m, 5H, **HAr**), 7.01 – 6.93 (m, 2H, **HAr**), 5.24 – 5.20 (m, 1H, **H13**), 1.88 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 3H, **H16**), 1.71 (d,  $J$  = 0.9 Hz, 3H, **H15**), 1.07 – 0.77 (m, 14H, **SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**)

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (76 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 156.3 (**C14**), 153.1 (**CAr**), 140.6 (**CAr**), 132.7 (**CAr**), 132.4 (**CAr**), 131.9 (**CAr**), 130.8 (**CAr**), 129.0 (**CAr**), 128.5 (**CAr**), 126.8

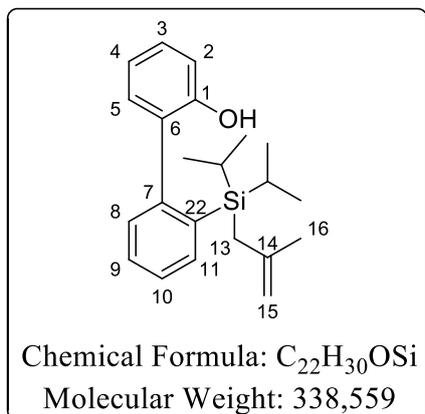
(**CAr**), 124.6 (**CAr**), 120.3 (**CAr**), 118.6 (**CAr**), 117.5 (**C13**), 29.8 (**C16**), 24.0 (**C15**), 17.7 (**SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 17.4 (**SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 13.9 (**SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**)

**IR** (KBr)  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3060, 2942, 2865, 1619, 1576, 1497, 1466, 1443, 1280, 919, 755

### 2'-(diisopropyl(2-methylallyl)silyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol (**243**)

Based on a similar reported procedure,<sup>161</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with ((2'-bromo-[1,1'-biphenyl]-2-yl)oxy)diisopropyl(2-methylallyl)silane **241** (100.0 mg, 0.24 mmol, 1 equiv.) and THF (1.2 mL) and was cooled to -78°C. Freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (0.15 mL, 0.26 mmol, 1.8 M, 1.1 equiv.) was added slowly over 10 min and the mixture was stirred for 20 min at -78°C. The reaction was quenched with saturated  $NH_4Cl$  solution and diluted with water. The layers were separated and aqueous layer extracted with  $Et_2O$  (3x). The organic layers were gathered, washed with brine, dried over  $Na_2SO_4$ , filtered, and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography

on silica gel (Pentane/EtOAc 100:0 to 98:2) afforded the desired product as a colorless oil (67 mg, 0.20 mmol, 83 %)



R<sub>f</sub> = 0.2 (Petroleum ether/EtOAc 98:2)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.79 – 7.69 (m, 1H, **HAr**), 7.50 – 7.33 (m, 2H, **HAr**), 7.33 – 7.18 (m, 2H, **HAr**), 7.13 (ddd, *J* = 7.4, 1.7, 0.5 Hz, 1H, **HAr**), 6.96 – 6.89 (m, 2H, **H2 & HAr**), 4.75 – 4.68 (m, 1H, **OH**), 4.55 (dt, *J* = 2.7, 1.4 Hz, 1H, **H15**), 4.46 – 4.41 (m, 1H, **H15'**), 1.60 – 1.54 (m, 4H, **H13 & H16**), 1.38 (dd, *J* = 14.4, 1.1 Hz, 1H, **H13'**), 1.18 – 0.90 (m, 14H, SiCH(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 153.1 (**C1**), 144.1 (**C14**), 142.7 (**CAr**), 137.4 (**CAr**), 137.2 (**CAr**), 131.4 (**CAr**),

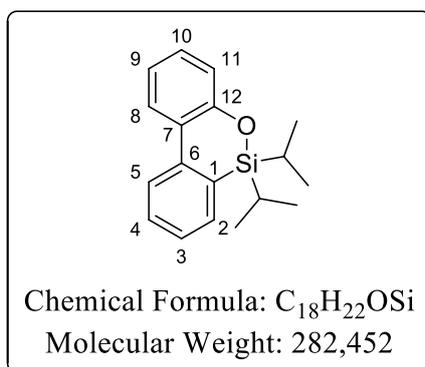
130.7 (**CAr**), 130.5 (**CAr**), 129.6 (**CAr**), 129.3 (**CAr**), 127.2 (**CAr**), 119.9 (**CAr**), 115.4 (**C2**), 110.5 (**C15**), 26.0 (**C16**), 21.8 (**C13**), 18.9 (SiCH(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.8 (SiCH(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.6 (two carbons, SiCH(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.7 (Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 0.8

IR (KBr) ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3547, 3448, 3072, 3050, 2945, 2867, 1635, 1461, 1184, 881, 756

#### 6,6-diisopropyl-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxasiline (244)

A dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer and a condenser was charged with 2'-(diisopropyl(2-methylallyl)silyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol **243** (50 mg, 0.15 mmol, 1 equiv.), acetone (0.4 mL) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (41 mg, 0.30 mmol, 2 equiv.). Then MeI (0.045 mL, 0.74 mmol, 5 equiv.) was added and the slurry was heated to reflux for 3 h. After cooling to room temperature, water was added. The layers were separated and aqueous layer extracted with Et<sub>2</sub>O (3x). Organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvents removed under reduced pressure leading to a colorless oil. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane) afforded the product as a colorless oil (39 mg, 0.14 mmol, 93 %).



R<sub>f</sub> = 0.4 (Pentane)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, **H5**), 7.86 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H, **H11**), 7.56 – 7.45 (m, 2H, **H8 & H9**), 7.31 (ddd, *J* = 7.3, 1.0 Hz, 1H, **H4**), 7.28 – 7.15 (m, 1H, **H10**), 7.06 – 6.96 (m, 2H, **H2 & H3**), 1.42 – 1.20 (m, 2H, SiCH(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.09 – 0.98 (m, 12H, SiCH(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 154.2 (**C12**), 141.5 (**C7**), 133.1 (**C9**), 130.6 (**C8**), 129.4 (**C10**), 128.7 (**C6**), 126.6 (**C4**), 125.9 (**C11**), 125.0 (**C1**), 123.9 (**C5**), 121.2 (**C2**), 121.0

(**C3**), 17.1 (SiCH(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.9 (SiCH(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.3 (Si**CH**(**CH**<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>29</sup>Si INEPT NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 6.4

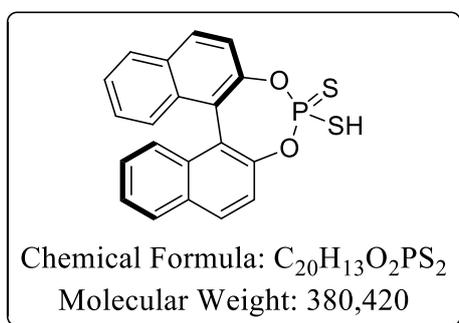
IR (KBr) ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3056, 2945, 2866, 1601, 1474, 1429, 1267, 1239, 1117, 910, 753

HRMS (FI) Calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>OSi [M-H]<sup>+</sup> = 282.14399, found = 282.14500

**Synthesis of chiral acids****(R)-4-mercaptodinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepine 4-sulfide ((R)-BINOL-PSSH)**

Following a reported procedure,<sup>214</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer and condenser was charged with (**R**)-BINOL (10.00 g, 34.93 mmol, 1 equiv., O.P. 99 %), phosphorous pentasulfide P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (3.88 g, 17.46 mmol, 0.5 equiv.) and *m*-xylene (70 mL) and the slurry was heated up to reflux. After the P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> dissolved completely (1.5 h), the reaction was refluxed for an additional 0.5 h and was then allowed to stand for 48 h at room temperature. The light yellow crystals were collected and washed thoroughly with toluene to afford the desired product as colorless crystals (9.34 g, 34.93 mmol, 70 %).

The <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature.<sup>214</sup>



**M.p.** = 242-244°C (toluene)

**e.e.** = 98 %, HPLC analysis on a chiral stationary phase (CHIRALPAK<sup>®</sup> IA (4.6 mm Ø x 250 mmL, particule size 5 µm), 20°C, Hexanes/EtOH 85:15, flow rate 0.5 mL/min, λ<sub>max</sub> = 218 nm), *t*<sub>R</sub> = 28.5 min for (**S**)-BINOL-PSSH, *t*<sub>R</sub> = 31.2 min for (**R**)-BINOL-PSSH.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 8.06 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.97 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.59 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.51 (ddd,

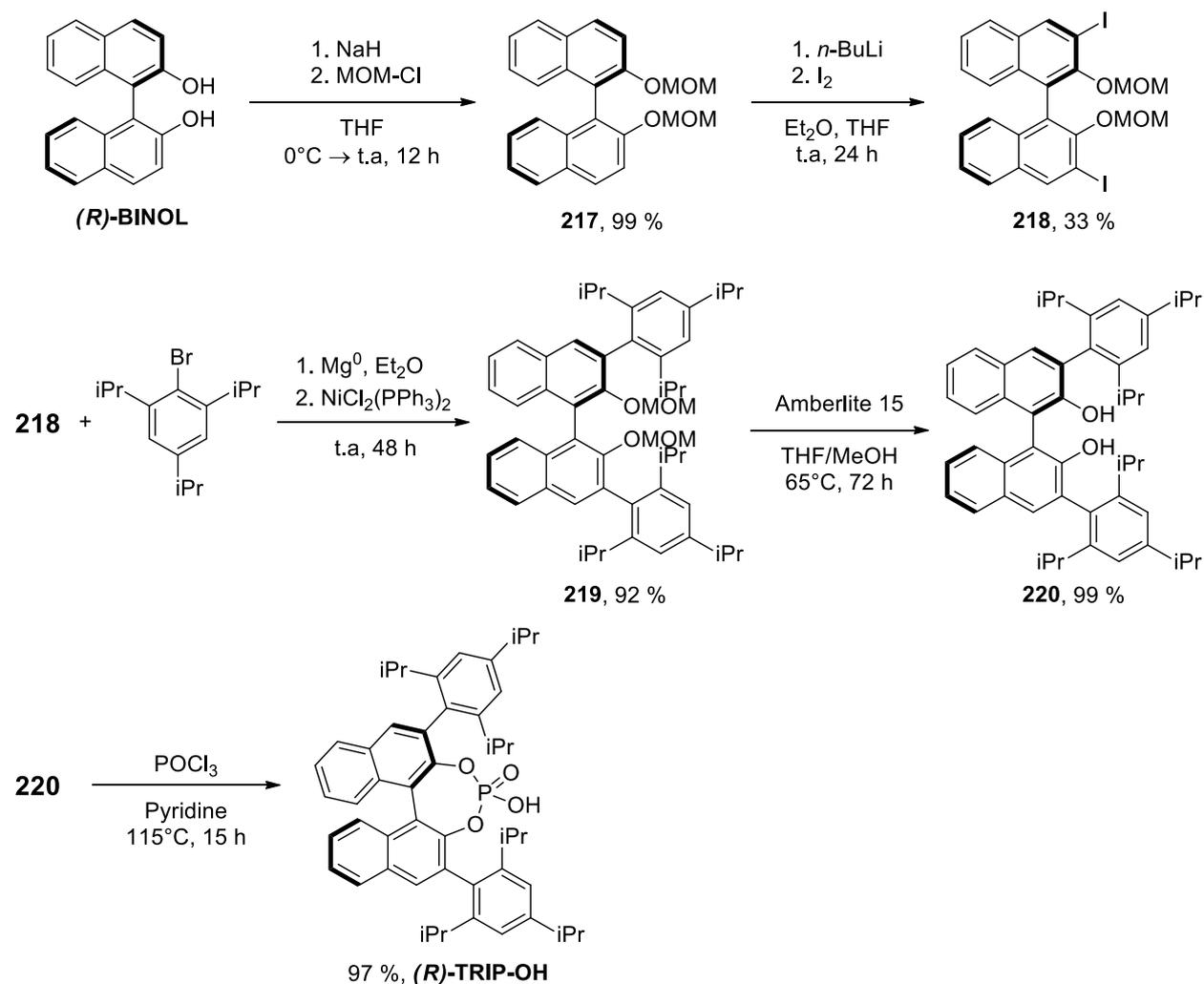
*J* = 8.2, 6.7, 1.3 Hz, 2H), 7.42 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.32 (ddd, *J* = 8.4, 6.7, 1.3 Hz, 2H), 2.72 (s, 1H, P(S)S-**H**)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 147.4 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 13.0 Hz, O-C**Ar**), 132.6, 132.1, 131.2, 128.7, 127.3, 127.0, 126.1, 122.8, 121.3

**<sup>31</sup>P NMR** (122 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 97.1

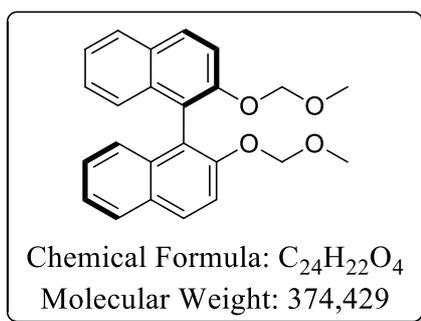
**IR** (KBr) ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3409 (P(S)S-**H**), 3058, 2531, 1588, 1508, 1461, 1322, 1218, 951, 878, 720

**HRMS** (FD) Calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> = 380.00946 , found = 380.00857

Synthesis of (*R*)-TRIP-OH<sup>205</sup>**(*R*)-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthalene (217)**

Following a reported procedure,<sup>206</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with magnetic stirrer was charged with NaH 60% in mineral oil (1.54 g, 38.42 mmol, 2.2 equiv.) and THF (50 mL). The slurry was cooled to 0°C and a solution of (*R*)-BINOL (5.00 g, 17.46 mmol, 1 equiv.) in THF (50 mL) was added slowly. After the complete addition, the reaction was stirred at 0°C for 1 h, then it was allowed to reach room temperature and was stirred 15 min. After cooling to 0°C, chloromethyl methyl ether (6.0 mL, 78.58 mmol, 4.5 equiv.) was added slowly. The reaction was then allowed to reach room temperature and was stirred overnight. The reaction was quenched with saturated NH<sub>4</sub>Cl solution and THF was removed under reduced pressure. The aqueous layer was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x). The organic layers were gathered, washed with brine, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (Petroleum ether/EtOAc 9:1) afforded the desired product as a white crystalline solid (6.45 g, 17.23 mmol, 99 %).

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>205</sup>



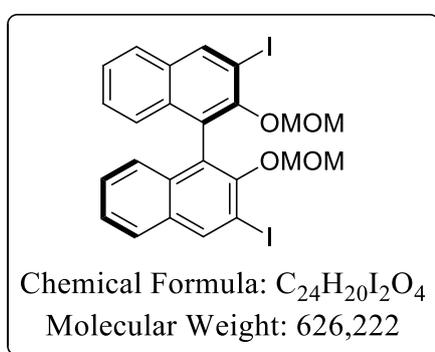
R<sub>f</sub> = 0.3 (Petroleum ether/EtOAc 9:1)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.96 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, **HA**r), 7.88 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, **HA**r), 7.58 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, **HA**r), 7.35 (ddd, *J* = 8.1, 6.6, 1.5 Hz, 2H, **HA**r), 7.26 – 7.12 (m, 4H, **HA**r), 5.09 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>O), 4.98 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>O), 3.15 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>)

### 3,3'-diiodo-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthalene (218)

Following a reported procedure,<sup>207</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with magnetic stirrer was charged with **217** (2.83 g, 7.55 mmol, 1.0 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (120 mL). Freshly distilled *n*-BuLi in hexanes (9.5 mL, 22.8 mmol, 2.4 M, 3 equiv.) was added dropwise and the solution was stirred at room temperature for 12 h. THF (40 mL) was added and the reaction mixture was stirred for a further 45 min. The reaction mixture was then cooled down to -78°C and I<sub>2</sub> (5.75 g, 22.64 mmol, 3.0 equiv.) was added as a solid in one portion. The reaction was allowed to slowly reach room temperature and was stirred 24 h. The reaction was quenched with 10 % (w/w) aqueous Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (Petroleum ether/EtOAc 98:2 to 96:4) afforded the desired product as a light yellow foam (1.55 g, 2.47 mmol, 33 %).

The <sup>1</sup>H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>207</sup>



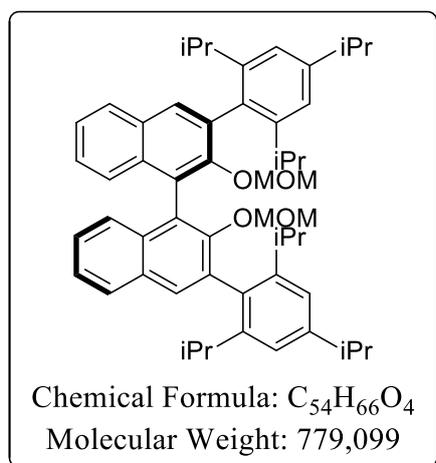
R<sub>f</sub> = 0.5 (Petroleum ether/EtOAc 96:4)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 8.55 (s, 2H, **HA**r), 7.78 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, **HA**r), 7.43 (ddd, *J* = 8.1, 6.8, 1.2 Hz, 2H, **HA**r), 7.30 (ddd, *J* = 8.2, 6.8, 1.3 Hz, 2H, **HA**r), 7.21 – 7.14 (m, 2H, **HA**r), 4.82 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>O), 4.70 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>O), 2.59 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>)

### (3*r*)-2,2'-bis(methoxymethoxy)-3,3'-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,1'-binaphthalene (219)

Following a similar reported procedure,<sup>207</sup> a dried flask under argon atmosphere equipped with magnetic stirrer and a reflux condenser was charged with oven dried Mg<sup>0</sup> turning (530 mg, 21.85 mmol, 12 equiv.) and Et<sub>2</sub>O (2 mL). The magnesium was activated by the addition of a crystal of iodine and the mixture was stirred for 5 min. 1-bromo-2,4,6-triisopropylbenzene (2.77 mL, 10.92 mmol, 6 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (13 mL) was slowly added. After complete addition the reaction mixture was refluxed for 24 h. The Grignard solution was added over 10 min to a well-stirred suspension of **218** (1.14 g, 1.82 mmol, 1.0 equiv.) and NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (119 mg, 0.18 mmol, 0.1 equiv.) in Et<sub>2</sub>O (10 mL). The resulting brown solution was heated to reflux for 24 h, after which the mixture was poured over 1 M aqueous HCl solution. The aqueous layer was extracted with diethyl ether (3x). The organic layers were gathered, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under

reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (Petroleum ether/EtOAc 97:3) afforded the desired product as a white foam (1.30 g, 1.67 mmol, 92 %).



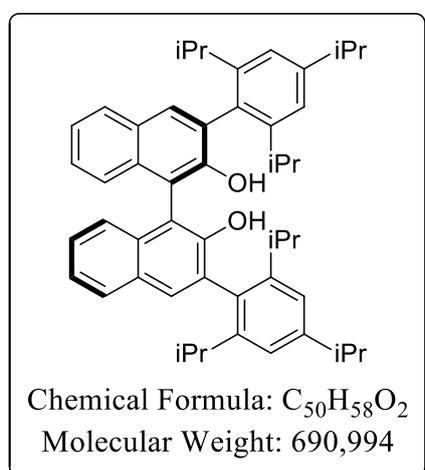
**Rf** = 0.5 (Petroleum ether/EtOAc 97:3)

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 7.85 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H, **HAr**), 7.80 (s, 2H, **HAr**), 7.49 – 7.27 (m, 6H, **HAr**), 7.16 – 7.02 (m, 4H, **HAr**), 4.23 (s, 4H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 3.04 – 2.77 (m, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.26 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.41 – 0.95 (m, 36H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )

### (3r)-3,3'-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-diol (220)

A flask was charged with **219** (497 mg, 0.64 mmol, 1 equiv.), Amberlyst 15 resin (320 mg) and a THF/MeOH mixture (22 mL, 1:1 v/v). The mixture was stirred and refluxed for 72 h. Upon completion monitored by TLC, the mixture was allowed to cool down to room temperature and the resin was removed by filtration. The filtrate was concentrated under reduced pressure affording the desired product as a light yellow foam (441 mg, 0.64 mmol, 99 %).

The  $^1\text{H NMR}$  of the product is in agreement with the data reported in the literature.<sup>205</sup>



**Rf** = 0.4 (Petroleum ether/EtOAc 98:2)

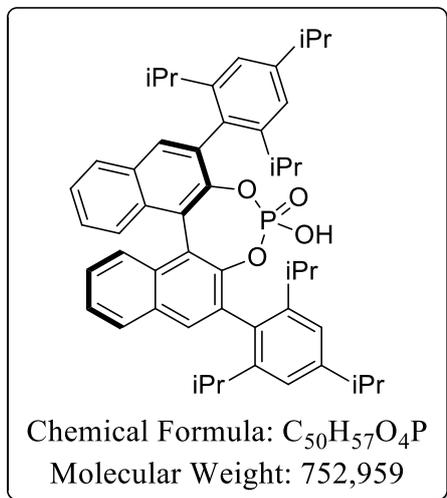
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 7.93 – 7.83 (m, 2H, **HAr**), 7.77 (s, 2H, **HAr**), 7.43 – 7.28 (m, 6H, **HAr**), 7.18 – 7.10 (m, 4H, **HAr**), 4.92 (s, 2H, **OH**), 3.07 – 2.75 (m, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.70 (hept,  $J$  = 6.8 Hz, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.32 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.21 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.11 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.04 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )

### (R)-TRIP-OH

Following a reported procedure,<sup>205</sup> a dry flask under argon atmosphere equipped with magnetic stirrer and reflux condenser was charged with **220** (150 mg, 0.22 mmol, 1 equiv.) and pyridine (0.5 mL). Freshly distilled phosphorous oxychloride (61  $\mu\text{L}$ , 0.65 mmol, 3 equiv.) was added dropwise at room temperature with rapid stirring and the resulting solution was stirred at reflux temperature for 15 h. The mixture was allowed to reach room temperature, water (1 mL) was added and the reaction was hydrolysed at reflux temperature for 3 h. The reaction mixture was allowed to reach room temperature and was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). The organic layer was thoroughly

washed with 1 M HCl aqueous solution (3 x 5 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure to afford the desired product as a light yellow powder (159 mg, 0.21 mmol, 97 %).

The <sup>1</sup>H NMR and <sup>31</sup>P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature.<sup>205</sup>



<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 7.91 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.55 – 7.40 (m, 2H), 7.36 – 7.20 (m, 4H), 7.10 – 7.01 (m, 4H), 3.14 (brs, 1H), 2.97 – 2.56 (m, 6H), 1.29 – 1.22 (m, 12H), 1.14 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.05 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.01 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H), 0.92 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H)

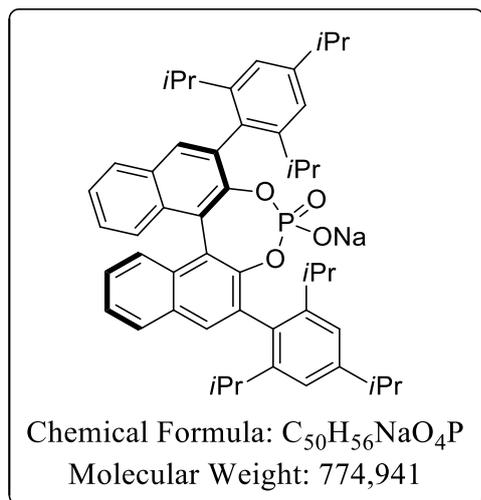
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ = 3.5

LRMS (ESI) Calcd. for C<sub>50</sub>H<sub>57</sub>NaO<sub>4</sub>P [M+Na]<sup>+</sup> = 775.389, found = 775.4

### Trityl (*R*)-TRIP

Based on a similar reported procedure,<sup>217</sup> dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with NaH 60 % in mineral oil (16.8 mg, 0.7 mmol, 10 equiv.) and the later was washed with pentane (3 x 0.5 mL). Then, THF (1.5 mL) was added and the slurry was cooled to 0°C. (*R*)-TRIP-OH (52.2 mg, 0.07 mmol, 1 equiv.) in THF (2.5 mL) was added dropwise. After the addition the reaction was allowed to reach room temperature and was stirred for 15 min. In a glove box under argon atmosphere, free of oxygen and moisture, the slurry was filtered, the solid rinsed with THF and the solvent was concentrated under reduced pressure yielding the sodium phosphate (*R*)-TRIP-ONa as a white solid (53.5 mg, 0.07 mmol, 99 %). The solid was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mL) and trityl BF<sub>4</sub> (22.8 mg, 0.07 mmol, 1 equiv.) was added and the solution was stirred for 3 h at room temperature. The insoluble NaBF<sub>4</sub> was removed by filtration and was thoroughly washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was removed under reduced pressure affording the desired product as a white solid (63 mg, 0.08 mmol, 92 %).

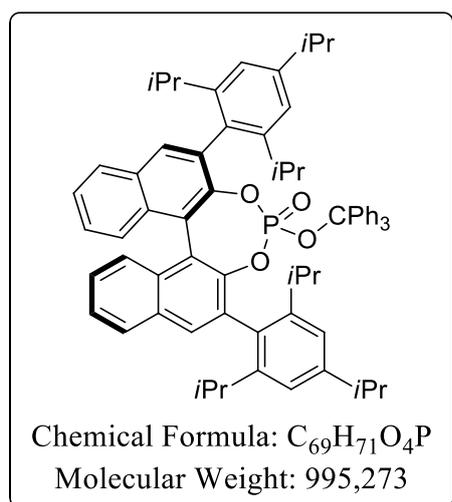
The NMR analysis of the products match with a similar trityl phosphate described in the literature.<sup>217</sup>

**(R)-TRIP-ONa**


$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 7.86 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H, **HAr**), 7.77 (s, 2H, **HAr**), 7.43 (ddd,  $J$  = 8.1, 6.2, 1.8 Hz, 2H, **HAr**), 7.35 – 7.19 (m, 2H, **HAr**), 7.05 – 6.91 (m, 2H, **HAr**), 2.94 – 2.63 (m, 6H,  $\underline{CH}(CH_3)_2$ ), 1.22 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 12H,  $CH(\underline{CH}_3)_2$ ), 1.17 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 6H,  $CH(\underline{CH}_3)_2$ ), 1.10 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 6H,  $CH(\underline{CH}_3)_2$ ), 1.03 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 6H,  $CH(\underline{CH}_3)_2$ ), 0.93 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 6H,  $CH(\underline{CH}_3)_2$ )

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (76 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 148.4, 148.0, 147.9, 147.9, 133.1, 132.8, 132.6, 132.6, 131.8, 130.5, 128.1, 127.5, 125.7, 124.9, 122.8, 122.7, 120.6, 120.3, 34.2, 31.0, 30.8, 26.4, 25.1, 24.5, 23.9, 23.8, 23.6

$^{31}P$  NMR (122 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 6.6

**Trityl (R)-TRIP**


$^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = 7.91 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H, **HAr**), 7.78 (s, 2H, **HAr**<sup>meta</sup>), 7.49 (ddd,  $J$  = 8.1, 6.2, 1.8 Hz, 2H, **HAr**), 7.39 – 7.22 (m, 19H, **HAr**), 7.05 – 6.95 (m, 4H, **HAr**), 2.88 (hept,  $J$  = 6.9 Hz, 2H,  $\underline{CH}(CH_3)_2^{para}$ ), 2.62 (hept,  $J$  = 6.0 Hz, 4H,  $\underline{CH}(CH_3)_2^{ortho}$ ), 1.25 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 12H,  $CH(\underline{CH}_3)_2$ ), 1.11 – 0.97 (m, 12H,  $CH(\underline{CH}_3)_2$ ), 0.91 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 6H,  $CH(\underline{CH}_3)_2$ ), 0.82 – 0.72 (m, 6H,  $CH(\underline{CH}_3)_2$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (76 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = 149.0, 148.6, 148.2, 147.6 (**CAr**<sup>trityl</sup>), 147.0, 146.8, 133.0, 133.0, 132.9, 132.6, 132.6, 132.5, 131.4, 128.6, 128.5 (**CAr**<sup>trityl</sup>), 128.4 (**CAr**<sup>trityl</sup>), 127.8 (**CAr**<sup>trityl</sup>), 127.7, 126.6, 125.9, 122.7, 122.7, 121.6, 120.7, 82.4 (O-**C**<sup>trityl</sup>), 34.8, 31.5, 31.3, 26.6,

25.2, 24.5, 24.4, 23.5, 23.4

$^{31}P$  NMR (122 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = 2.9

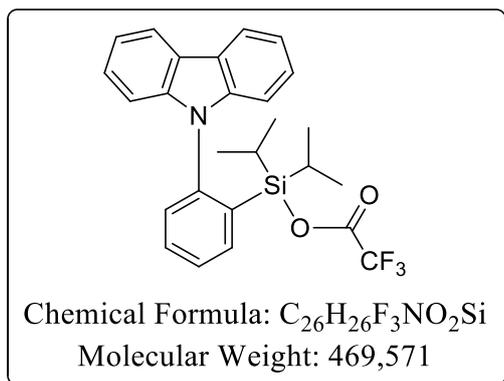
**IR** (KBr)  $\nu_{max}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3616 (P(O)**O-H**, hydrolysis), 3379 (**O-H**, hydrolysis), 3056, 2961, 2870, 1605, 1411, 1265, 1020, 751

**HRMS** (ESI) Calcd. for  $C_{50}H_{56}O_4Na_2P$  [ $M+2Na$ ]<sup>+</sup> = 797.3706, found = 797.3687

**HRMS** (ESI) Calcd. for  $C_{19}H_{15}$  [ $M$ ]<sup>+</sup> = 243.1168, found = 243.1164

**(2-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)diisopropylsilyl 2,2,2-trifluoroacetate (225)**

A dry J. Young NMR tube was charged with méthylallylsilane **224** (20 mg, 0.05 mmol, 1 equiv.), and vacuum was applied for 0.5 h. The tube was filled with argon and a slight excess of freshly distilled TFA ( $\approx$  10 mg, 0.09 mmol, 1.8 equiv.) in  $CD_2Cl_2$  (0.5 mL) was added. The reaction was monitored by NMR spectroscopy, and after 10 min the solution resulted in virtually quantitative yield of the corresponding product and isobutene.



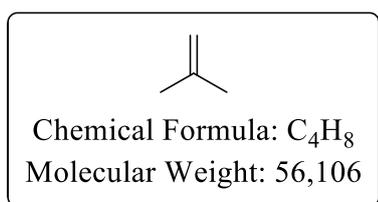
$^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = 8.14 (ddd,  $J$  = 7.6, 1.4, 0.8 Hz, 2H, **HAr**), 7.91 – 7.87 (m, 1H, **HAr**), 7.68 – 7.63 (m, 2H, **HAr**), 7.37 (ddd,  $J$  = 8.1, 7.2, 1.3 Hz, 2H, **HAr**), 7.28 (ddd,  $J$  = 7.6, 7.2, 1.1 Hz, 2H, **HAr**), 7.21 – 7.15 (m, 1H, **HAr**), 7.02 – 6.97 (m, 2H, **HAr**), 1.19 – 1.02 (m, 2H SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.86 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 6H, SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.79 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 6H, SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = 143.9 (**CAr**), 143.8 (**CAr**), 137.1 (**CAr**), 133.2 (**CAr**), 131.1 (**CAr**), 129.1 (**CAr**), 126.4 (**CAr**), 126.2 (**CAr**), 124.1 (**CAr**), 120.8 (**CAr**), 120.6 (**CAr**), 111.1 (**CAr**), 17.7 (SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.1 (SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.3 (SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Two quaternary carbons were not observed.

$^{29}Si$  INEPT NMR (60 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = 19.0

$^{19}F\{^1H\}$  NMR (282 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = -76.3

Isobutene was produced during the reaction :

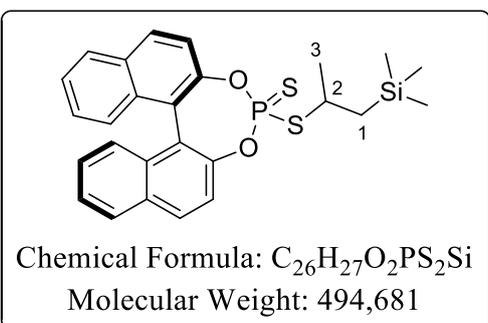


$^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = 4.67 (hept,  $J$  = 1.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.73 (t,  $J$  = 1.2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>),

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) :  $\delta$  = 143.2 (**Cq**), 110.7 (CH<sub>2</sub>), 24.4 (CH<sub>3</sub>)

#### 4-((1-(trimethylsilyl)propan-2-yl)thio)dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepine sulfide (248) 4

A NMR tube was charged with freshly distilled allyltrimethylsilane (13.2 mg, 0.12 mmol, 1.1 equiv.) in  $CD_2Cl_2$  (0.2 mL) and (**R**)-**BINOL-PSSH** (40.0 mg, 0.11 mmol, 1 equiv.) in  $CD_2Cl_2$  (0.3 mL). After 2 h, the solvent and excess allyltrimethylsilane were removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane/EtOAc 9:1) afforded the desired product as a white solid (44 mg, 0.09 mmol, 85 %, d.r. = 1:1.1). Crystals suitable for X-ray diffraction were grown from slow evaporation of a concentrated chloroform solution.



**Rf** = 0.6 (Petroleum ether/EtOAc 99:1)

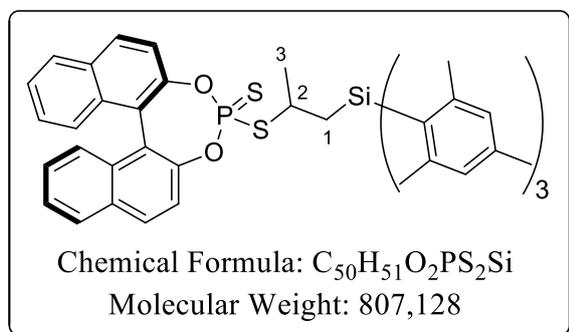
$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 8.03 (dd,  $J$  = 8.9, 3.7 Hz, 4H), 7.96 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 4H), 7.60 (ddd,  $J$  = 8.8, 3.0, 1.4 Hz, 2H), 7.54 – 7.27 (m, 14H), 4.02 – 3.78 (m, 2H, **H2 a & b**), 1.70 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 3H, **H3a**), 1.57 – 1.04 (m, 7H, **H3b & H1**), 0.10 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub> b), 0.09 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub> a).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (76 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 148.1, 148.0, 147.9, 147.8, 146.9, 146.7, 146.7, 146.5, 132.6, 132.1, 131.9, 130.9, 130.7, 128.7, 128.6, 127.4, 127.2, 126.8, 126.7, 125.9, 125.9, 122.7, 122.7, 122.6, 121.9, 121.9, 121.8, 121.7, 121.6, 121.6,

47.12 (d,  $^3J_{C,P} = 3.0$  Hz, **C2b**), 46.67 (d,  $^3J_{C,P} = 2.8$  Hz, **C2a**), 29.43 (d,  $J = 5.3$  Hz, **C1b**), 27.72 (d,  $J = 9.5$  Hz, **C1a**), 27.20 (d,  $J = 3.3$  Hz, **C3a**), 25.44 (d,  $J = 8.2$  Hz, **C3b**), -0.6 (SiCH<sub>3</sub>)  
 $^{29}\text{Si}$  INEPT NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta = 1.0$  (d,  $^4J_{\text{Si-P}} = 2.6$  Hz), 0.7 (d,  $^4J_{\text{Si-P}} = 1.0$  Hz)  
 $^{31}\text{P}$  NMR (122 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta = 111.6$  (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 11.9$  Hz), 111.3 (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 12.7$  Hz)  
 IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3064, 2955, 1588, 1509, 1461, 1219, 951, 860, 841, 730, 592  
 HRMS (FD) Calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>Si [M]<sup>+</sup> = 494.09593, found = 494.09631

#### 4-((1-(trimesitylsilyl)propan-2-yl)thio)dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepine 4-sulfide (**247**)

A NMR tube was charged with allyltrimésitylsilane **14** (20.0 mg, 0.05, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL) and (*R*)-BINOL-PSSH (17.8 mg, 0.05 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL). After 36 h, the solvent was removed under reduced pressure to afford a mixture of the two desired diastereomers as a white solid (37.5 mg, 0.05 mmol, 99 %, d.r. = 1:1.1).



R<sub>f</sub> = 0.3 (PE/EtOAc 98:2)

M.p. = 122-124°C (EtOAc)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta = 8.12 - 7.96$  (m, 8H, **HAr**), 7.63 - 7.27 (m, 16H, **HAr**), 6.85 - 6.77 (m, 12H, **HAr**<sup>Mesityl</sup>), 3.98 - 3.71 (m, 2H, **H2a & H2b**), 2.57 - 2.34 (m, 4H, **H1**), 2.34 - 2.21 (m, 54H, **CH<sub>3</sub>**<sup>mesityl</sup>), 1.47 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, **H3a**), 1.29 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, **H3b**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta = 148.1, 148.0, 147.9, 147.8, 146.7, 146.5, 144.8, 144.7, 138.5, 138.5, 134.7, 134.5, 132.6, 132.6, 132.6, 132.5, 132.1, 132.0, 132.0, 131.9, 131.9, 131.8, 131.8, 130.8, 130.8, 130.8, 130.6, 130.6, 130.6, 130.6, 129.9, 128.6, 128.6, 127.4, 127.2, 126.7, 126.6, 125.8, 125.8, 122.7, 122.6, 122.6, 121.9, 121.8, 121.8, 48.9$  (**C2b**), 48.5 (**C2a**), 29.9 (**C1**), 26.6 (**C3a**), 25.6 (**C3b**), 25.2 (**CH<sub>3</sub>**<sup>ortho, mesityl a or b</sup>), 25.1 (**CH<sub>3</sub>**<sup>ortho, mesityl a or b</sup>), 21.0 (two carbons, **CH<sub>3</sub>**<sup>para, mesityl a & b</sup>)

$^{29}\text{Si}$  INEPT NMR (119 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta = -19.4$  (d,  $^4J_{\text{Si,P}} = 4.3$  Hz), -19.8 (d,  $^4J_{\text{Si,P}} = 2.7$  Hz)

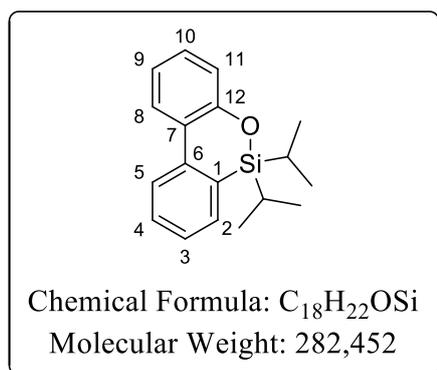
$^{31}\text{P}$  NMR (122 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta = 111.4$  (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 12.0$  Hz), 111.0 (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 14.1$  Hz)

IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3021, 2924, 1604, 1507, 1456, 1322, 1219, 1069, 950, 843, 736

HRMS (FD) Calcd. for C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>Si [M]<sup>+</sup> = 385.23515, found = 385.23600

#### 6,6-diisopropyl-6H-dibenzo[*c,e*][1,2]oxasiline (**244**)

In a glove box under argon atmosphere, free of oxygen and moisture, a dry J. Young NMR tube was charged with diisopropyl(2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)silane **143** (20 mg, 0.07 mmol, 1 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 mL). Then tris(pentafluorophenyl)borane (6.9 mg, 0.01 mmol, 0.2 equiv.) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL) was added, resulting in bubbles for several seconds. After 5 min the solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (Pentane) afforded the product as a colorless oil (18 mg, 0.64 mmol, 95 %).



**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, **H5**), 7.86 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H, **H11**), 7.56 – 7.45 (m, 2H, **H8 & H9**), 7.31 (ddd, *J* = 7.3, 1.0 Hz, 1H, **H4**), 7.28 – 7.15 (m, 1H, **H10**), 7.06 – 6.96 (m, 2H, **H2 & H3**), 1.42 – 1.20 (m, 2H, SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.09 – 0.98 (m, 12H, SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 154.2 (**C12**), 141.5 (**C7**), 133.1 (**C9**), 130.6 (**C8**), 129.4 (**C10**), 128.7 (**C6**), 126.6 (**C4**), 125.9 (**C11**), 125.0 (**C1**), 123.9 (**C5**), 121.2 (**C2**), 121.0 (**C3**), 17.1 (SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.9 (SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.3

(SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**<sup>29</sup>Si INEPT NMR** (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 6.4

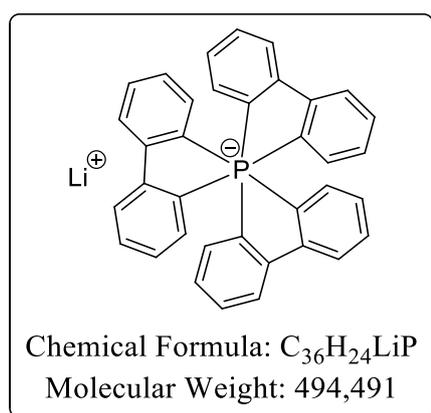
**IR** (KBr) ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) = 3056, 2945, 2866, 1601, 1474, 1429, 1267, 1239, 1117, 910, 753

**HRMS** (CI) Calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>OSi [M+H]<sup>+</sup> = 283.15182, found = 283.15183

### Lithium tris(biphenylene)phosphate (266)<sup>218</sup>

Following a reported procedure, a dry flask under argon atmosphere equipped with magnetic stirrer was charged with 2,2'-dibromobiphenyl (1525 mg, 4.89 mmol, 3.4 equiv.) and Et<sub>2</sub>O (15 mL). The reaction was cooled to -78°C and freshly titrated *n*-BuLi solution in hexanes (5.15 mL, 9.78 mmol, 1.9 M, 6.9 equiv.) was added dropwisely. The reaction was stirred at -78°C for 1 h and then it was allowed to reach room temperature and was stirred 16 h. THF (15 mL) was added and the light yellow clear solution gave a white precipitate. The slurry was cooled to -78°C and freshly sublimed PCl<sub>5</sub> (295.2 mg, 1.42 mmol, 1 equiv.) was added and the slurry was allowed to reach room temperature and was stirred 16 h. The solid was filtered and washed with excess Et<sub>2</sub>O. The solid was dried under reduced pressure to afford the desired product as a light brown powder (215 mg, 0.44 mmol, 31 %).

The <sup>31</sup>P NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature.



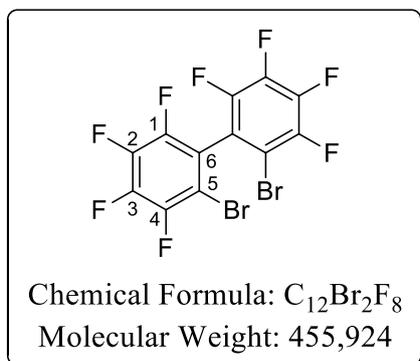
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : δ = 7.73 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H, **HAr**), 7.00 (tt, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 3H, **HAr**), 6.62 (tdd, *J* = 7.2, 2.7, 1.1 Hz, 3H, **HAr**), 6.39 (td, *J* = 7.3, 0.8 Hz, 3H, **HAr**)

**<sup>31</sup>P NMR** (122 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : δ = -184.7

### 2,2'-dibromo-3,3',4,4',5,5',6,6'-octafluoro-1,1'-biphenyl (267)<sup>222,223</sup>

A dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with 1,2-dibromotetrafluorobenzene (3.4 mL, 25.0 mmol, 1 equiv.) and Et<sub>2</sub>O (100 mL, 0.25 M) and was cooled to -95°C. Freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (12.6 mL, 25.0 mmol, 1.98M, 1 equiv.) was added dropwise over 15 min, and the yellow clear solution was stirred at -95°C for 1 h. Then

freshly distilled  $\text{TiCl}_4$  (4.1 mL, 37.5 mmol, 1.5 equiv.) was added, leading to a brown solution. The reaction was stirred while allowed to reach slowly room temperature over 24 h (1 h at  $95^\circ\text{C}$ , 1 h at  $-78^\circ\text{C}$ , then the acetone/dry ice was left until it reached room temperature). The reaction mixture was then poured onto crushed ice. The layers were separated and aqueous layer extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$ . The organic layers were gathered, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and the solvent removed under reduced pressure. The brown solid was sublimed (1-5 mbar,  $170$ - $180^\circ\text{C}$ ) to afford the desired product as a pale white solid (2.86 g, 6.27 mmol, 50 %).



**M.p.** =  $95^\circ\text{C}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 146.1 (dddd,  $J$  = 249.0, 11.7, 4.5, 2.3 Hz, **C1 or C4**), 145.7 (dddd,  $J$  = 251.6, 11.2, 3.6, 3.6 Hz, **C1 or C4**), 142.0 (dddd,  $J$  = 260.2, 17.1, 12.8, 4.1 Hz, **C2 or C3**), 140.1 (dddd,  $J$  = 256.8, 16.5, 12.7, 3.4 Hz, **C2 or C3**), 118.32 (d,  $J$  = 17.4 Hz, **C5**), 107.18 (d,  $J$  = 19.3 Hz, **C6**)  
 $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = -127.16 (ddd,  $J$  = 21.6, 9.6, 3.7 Hz, 1F, **F4**), -134.10 (ddd,  $J$  = 22.1, 9.8, 4.3 Hz, 1F, **F1**), -149.71 (ddd,  $J$  = 20.9, 20.9, 4.3 Hz, 1F, **F3**), -153.87

(ddd,  $J$  = 21.0, 21.0, 3.7 Hz, 1F, **F2**)

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1624 1501, 1488, 1471, 1414, 1104, 1071, 1031, 946, 833, 714.

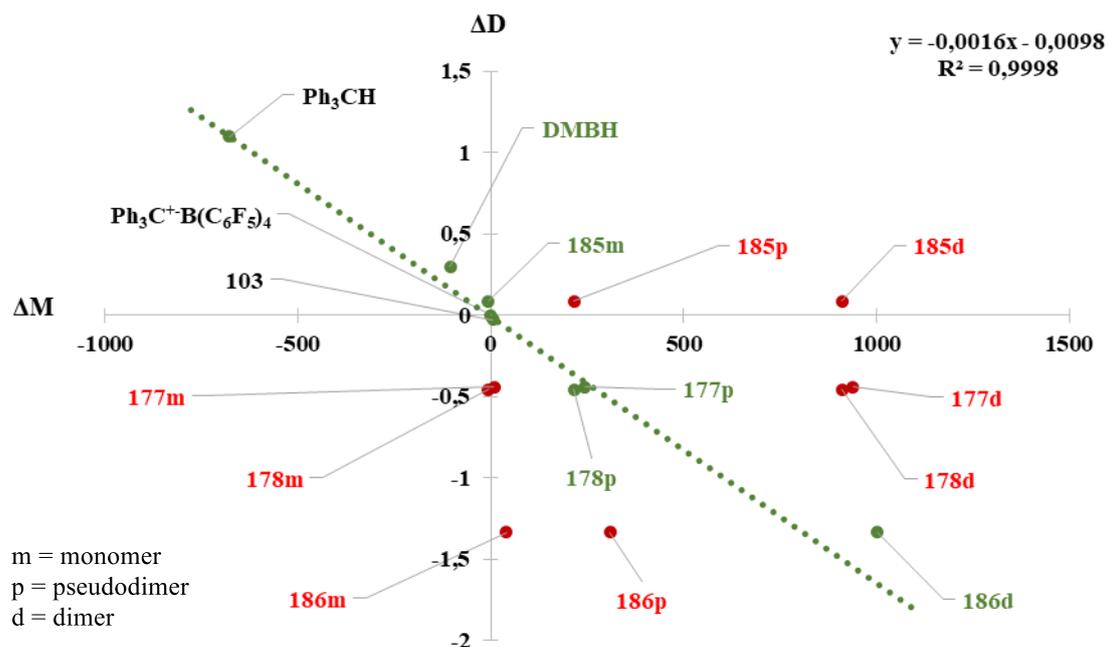
**HRMS** (CI) Calcd. for  $\text{C}_{12}\text{Br}_2\text{F}_8$   $[\text{M}]^+$  = 453.82390, found = 453.82352

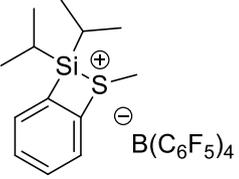


# **ANNEXES**

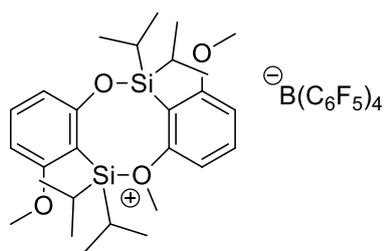


## Annexe 1 : DOSY 1H

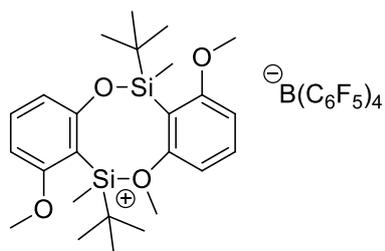


Compound	Structure	$\Delta D$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\Delta M$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Correct
Ph <sub>3</sub> CH 244,330 g.mol <sup>-1</sup> <b>B</b>	--	1.12	-678.03	Yes
Ph <sub>3</sub> C <sup>+</sup> B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup> 922,358 g.mol <sup>-1</sup> <b>A</b>	--	0	0	Yes
 927,495 g.mol <sup>-1</sup> <b>103</b>	<b>Monomer</b>	-0.03	5.14	Yes <sup>244</sup>
 916,492 g.mol <sup>-1</sup> <b>185</b>	<b>Monomer</b>	0.09	-5.87	Yes
	Pseudodimer	0.09	216.56	No
	Dimer	0.09	910.63	No

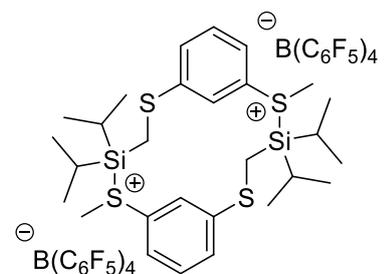
<sup>244</sup> Confirmed by XRD

1166,835 g.mol<sup>-1</sup>**177**

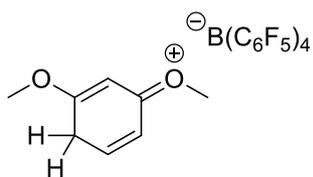
Monomer	-0.44	8.10	No
<b>Pseudodimer</b>	-0.44	244.48	<b>Yes</b>
Dimer	-0.44	938.55	No

1138,782 g.mol<sup>-1</sup>**178**

Monomer	-0.46	-5.93	No
<b>Pseudodimer</b>	-0.46	216.42	<b>Yes</b>
Dimer	-0.46	910.50	No

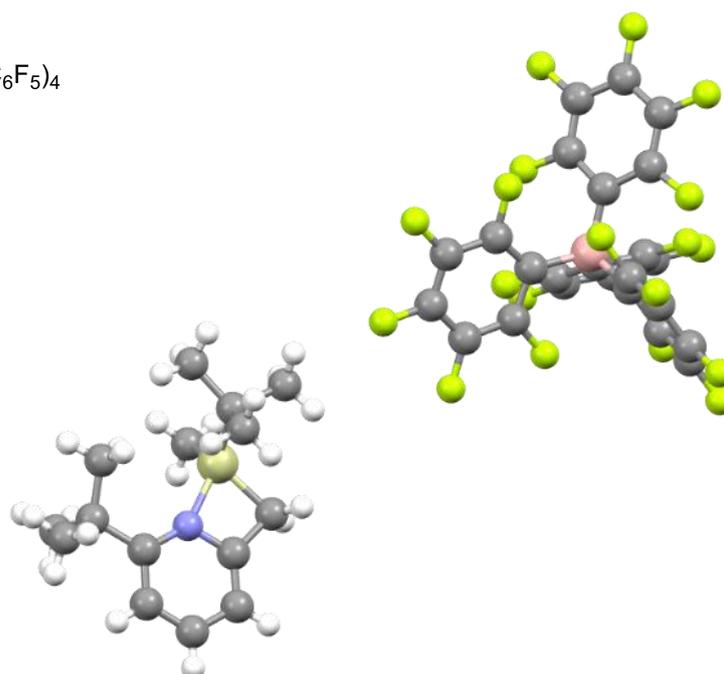
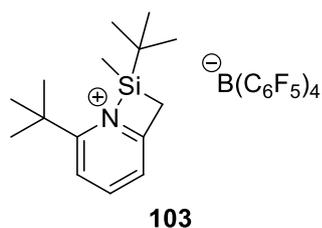
1925,168 g.mol<sup>-1</sup>**186**

Monomer	-1.33	40.226	No
Pseudodimer	-1.33	308.74	No
<b>Dimer</b>	-1.33	1002.81	<b>Yes</b>

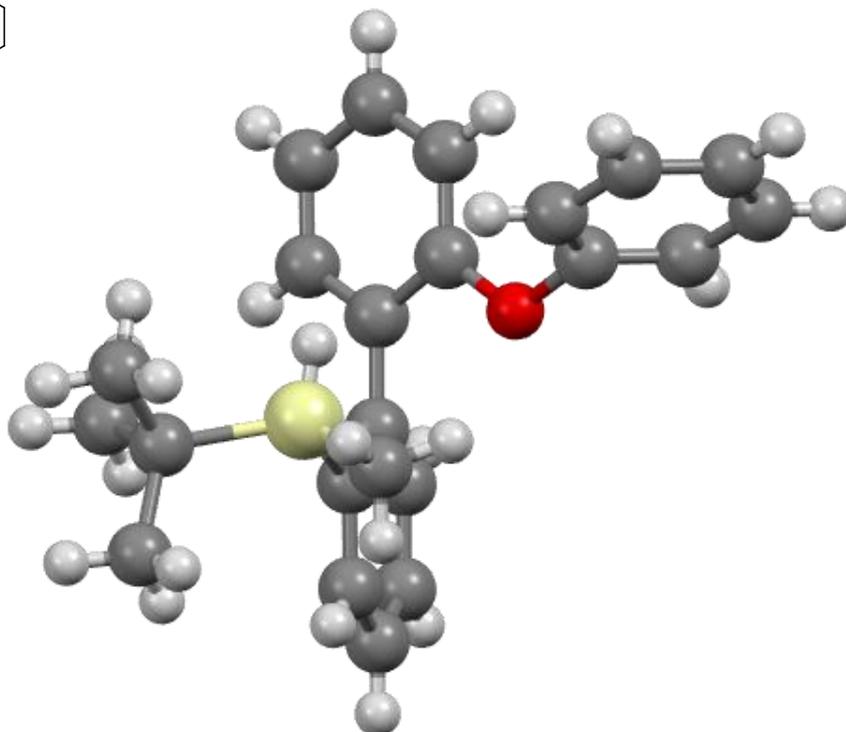
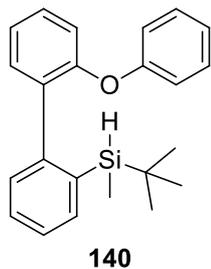
818,208 g.mol<sup>-1</sup>**DMBH**

--	0.3	-104.15	<b>Yes</b>
----	-----	---------	------------

**2,8-di-*tert*-butyl-8-methyl-1-aza-8-silabicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-1-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (103)**

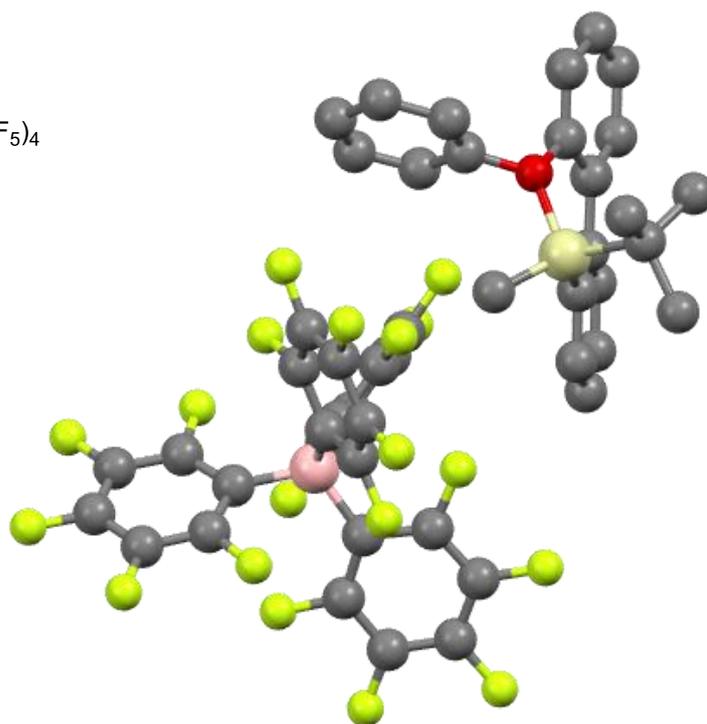
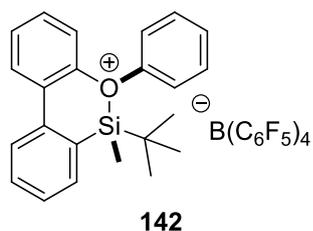


Compound reference	AF715
Chemical formula	$C_{44.57}H_{29.71}B_{1.14}F_{22.86}N_{1.14}Si_{1.14}$
Formula Mass	1060.01 g.mol <sup>-1</sup>
Density	1654 kg.m <sup>-3</sup>
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>C2/c</i>
<i>a</i>	31.1274 (4) Å
<i>b</i>	9.5504 (1) Å
<i>c</i>	25.3582 (3) Å
$\alpha$	90.00°
$\beta$	99.340 (1)°
$\gamma$	90.00°
Unit cell volume	7438.52 (15) Å <sup>3</sup>
Temperature	293 K
No. of formula units per unit cells, <i>Z</i>	7
No. of reflections measured	27867
No. of independent reflections	7436
$R_{int}$	0.028
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.076
$wR(F^2)$	0.207

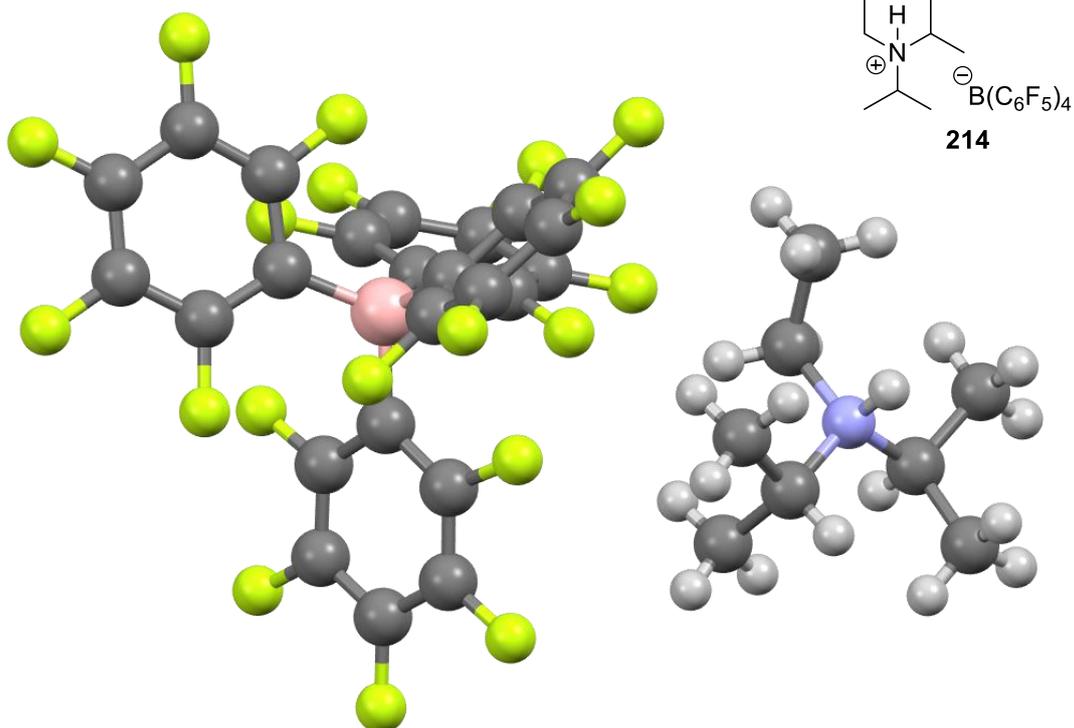
***Tert*-butyl(methyl)(2'-phenoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)silane (140)**

Compound reference	AF639
Chemical formula	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> OSi
Formula Mass	346.56 g.mol <sup>-1</sup>
Density	1164 kg.m <sup>-3</sup>
Crystal system, space group	Triclinic, <i>P</i> -1
<i>a</i>	9.8590 (5) Å
<i>b</i>	10.2210 (4) Å
<i>c</i>	11.0147 (5) Å
$\alpha$	96.506 (1)°
$\beta$	101.108 (1)°
$\gamma$	112.027 (1)°
Unit cell volume	988.41 Å <sup>3</sup>
Temperature	150 K
No. of formula units per unit cells, <i>Z</i>	2
No. of reflections measured	26184
No. of independent reflections	4353
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.030
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0.058
w <i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.161

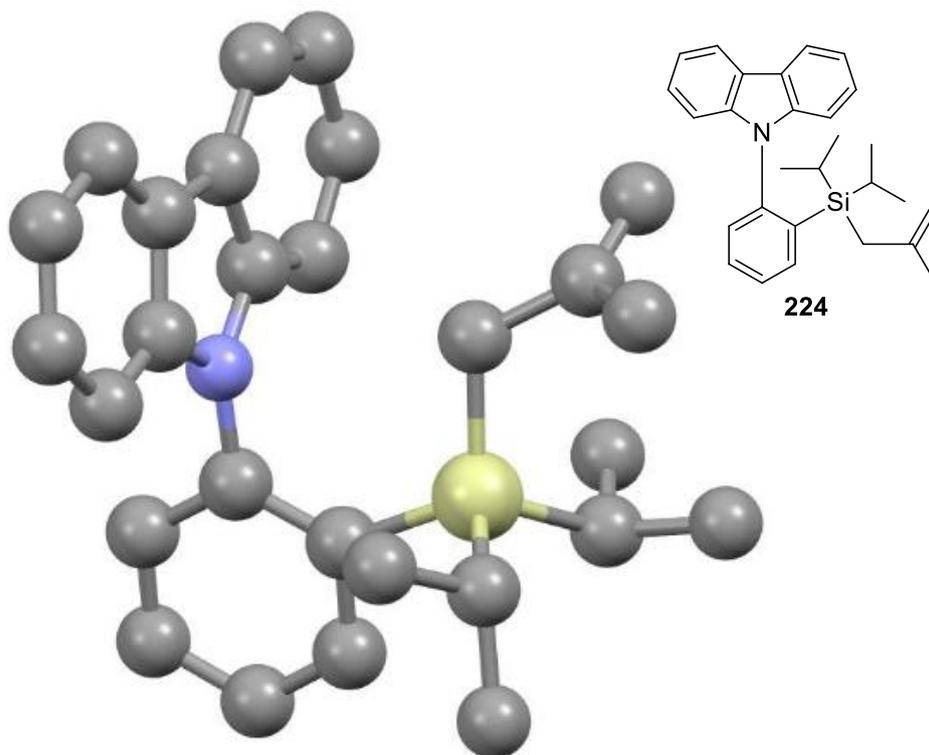
**6-(*tert*-butyl)-6-methyl-5-phenyl-5,6-dihydrodibenzo[*c,e*][1,2]oxasilin-5-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (142)**



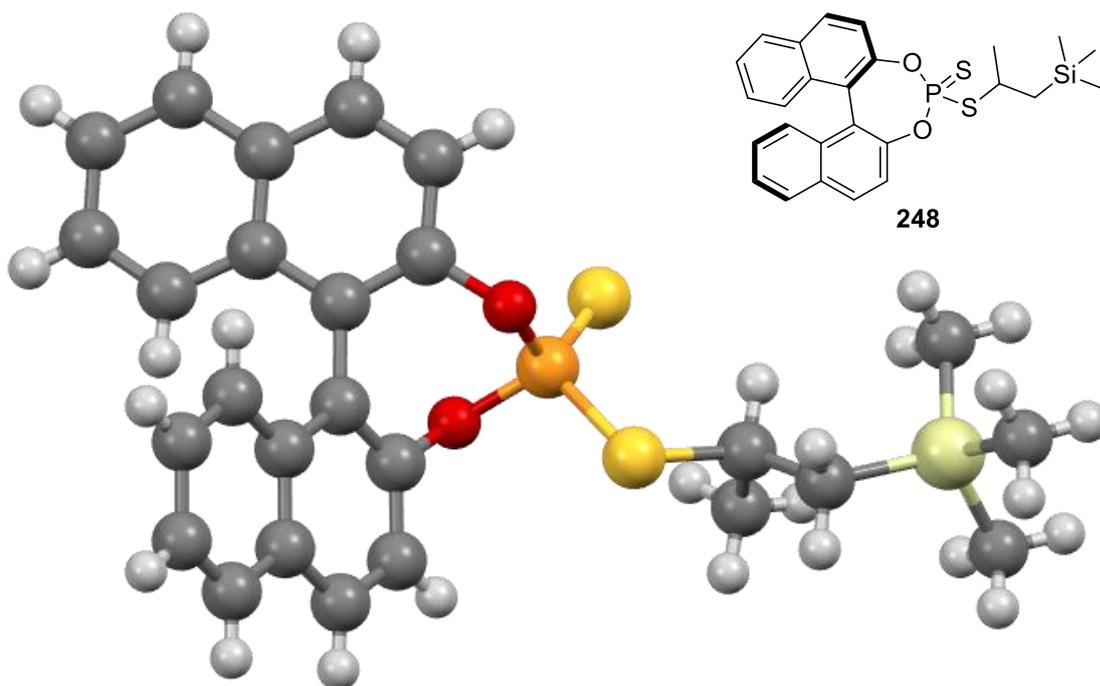
Compound reference	AF733
Chemical formula	C <sub>47</sub> H <sub>25</sub> BF <sub>20</sub> OSi
Formula Mass	1024.57 g.mol <sup>-1</sup>
Density	1599 kg.m <sup>-3</sup>
Crystal system, space group	Triclinic, <i>P</i> -1
<i>a</i>	10.5500 (7) Å
<i>b</i>	12.8743 (3) Å
<i>c</i>	16.2482 (8) Å
$\alpha$	99.739 (3)°
$\beta$	90.600 (5)°
$\gamma$	101.633 (4)°
Unit cell volume	2128.14 (19) Å <sup>3</sup>
Temperature	153 K
No. of formula units per unit cells, <i>Z</i>	2
No. of reflections measured	27408
No. of independent reflections	7690
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.084
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0.083
w <i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.199

**Diisopropylethylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (214)**


Compound reference	AF644-RC
Chemical formula	$C_{32}H_{20}BF_{20}N$
Formula Mass	$809.30 \text{ g.mol}^{-1}$
Density	$1684 \text{ kg.m}^{-3}$
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/c$
$a$	$13.3984 (9) \text{ \AA}$
$b$	$13.5793 (8) \text{ \AA}$
$c$	$17.6212 (11) \text{ \AA}$
$\alpha$	$90.00^\circ$
$\beta$	$95.326 (2)^\circ$
$\gamma$	$90.00^\circ$
Unit cell volume	$3192.2 (3) \text{ \AA}^3$
Temperature	150 K
No. of formula units per unit cells, $Z$	4
No. of reflections measured	152487
No. of independent reflections	9743
$R_{\text{int}}$	0.026
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.035
$wR(F^2)$	0.112

**9-(2-(diisopropyl(2-methylallyl)silyl)phenyl)-9H-carbazole (224)**

Compound reference	AF0136
Chemical formula	$C_{28}H_{33}NSi$
Formula Mass	$411.64 \text{ g.mol}^{-1}$
Density	$1144 \text{ kg.m}^{-3}$
Crystal system, space group	Orthorhombic, $P2_12_12_1$
$a$	$11.2831 (2) \text{ \AA}$
$b$	$12.4311 (2) \text{ \AA}$
$c$	$17.0438 (12) \text{ \AA}$
$\alpha$	$90.00^\circ$
$\beta$	$90.00^\circ$
$\gamma$	$90.00^\circ$
Unit cell volume	$2390.59 (18) \text{ \AA}^3$
Temperature	133 K
No. of formula units per unit cells, Z	4
No. of reflections measured	17897
No. of independent reflections	4552
$R_{\text{int}}$	0.026
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.030
$wR(F^2)$	0.081

**4-((1-(trimethylsilyl)propan-2-yl)thio)dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphine sulfide (248)** **4**


Compound reference	AF317
Chemical formula	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> Si
Formula Mass	494.65 g.mol <sup>-1</sup>
Density	1296 kg.m <sup>-3</sup>
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i>	11.606 (3) Å
<i>b</i>	9.1965 (19) Å
<i>c</i>	11.920 (3) Å
$\alpha$	90.00°
$\beta$	95.050 (9)°
$\gamma$	90.00°
Unit cell volume	1267.3 (5) Å <sup>3</sup>
Temperature	153 K
No. of formula units per unit cells, <i>Z</i>	2
No. of reflections measured	14502
No. of independent reflections	4937
$R_{\text{int}}$	0.036
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.054
$wR(F^2)$	0.144