



HAL
open science

Etude des interactions faibles dans les cations silylés stabilisés

Aymeric Dajnak

► **To cite this version:**

Aymeric Dajnak. Etude des interactions faibles dans les cations silylés stabilisés. Chimie de coordination. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30185 . tel-03191327

HAL Id: tel-03191327

<https://theses.hal.science/tel-03191327v1>

Submitted on 7 Apr 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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Aymeric DAJNAK

Le 10 décembre 2020

Etude des interactions faibles dans les cations silylés stabilisés

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

LHFA - Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée

Thèse dirigée par

Tsuyoshi KATO et Eddy MAERTEN

Jury

M. Yannick LANDAIS, Rapporteur

M. Louis FENSTERBANK, Rapporteur

Mme Sylviane Sabo-Etienne, Examinatrice

M. Thierry Constantieux, Examineur

M. Tsuyoshi Kato, Directeur de thèse

M. Eddy Maerten, Co-directeur de thèse

« Un sourire coûte moins chère que l'électricité, mais donne autant de lumière »

Abbé Pierre

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury, Pr. Yannick Landais, Pr. Louis Fensterbank, Pr. Thierry Constantieux et Dr. Sylviane Sabo-Eienne pour l'évaluation de mes travaux de thèse, ainsi que pour la discussion plus qu'intéressante lors de la soutenance.

Un énorme merci à Norio et au Pr. Ishii pour votre accueil dans l'université de Saitama au Japon. Grâce à vous j'ai pu découvrir le Japon, ses traditions et votre façon de vivre. J'ai eu la chance durant mes 3 mois de rencontrer des personnes merveilleuses et bienveillantes avec qui j'ai forgé d'innombrables souvenirs inoubliables. J'aimerais donc remercier les principaux acteurs de ces souvenirs, Shintaro (on a presque passé un an ensemble, cumulé entre toi en France et moi au Japon) et Kazuki (que de bons moments passés avec toi, avec un mot qui résumera bien nos moments : 乳首), sans oublier tous les autres, merci.

À Thomas Müller et tout son équipe pour les nombreux échanges durant la collaboration, ainsi que pour les calculs DFT. Et merci pour votre accueil durant notre court séjour à Oldenbourg.

Je remercie Tsuyoshi, pour toutes les discussions qu'on a pu avoir ensemble ainsi que les nombreuses idées apportées sur mon sujet. Tes différentes approches sur la manière de réaliser certaines expériences m'ont beaucoup apporté et m'ont sûrement fait économiser un temps précieux, nécessaire à la réalisation de la thèse. Je te remercie aussi pour tous les conseils que tu m'as apportés pour m'amener vers une présentation claire et précise des résultats de mes travaux.

Eddy, tu as toujours été là pour moi lors des succès, comme pour l'obtention de notre premier ion silylium après plus de 4 mois de manipulation. Mais aussi dans les mauvais moments, où la motivation peut parfois baisser et pour ça je ne te remercierai jamais assez. J'ai apprécié le cadre que tu m'as apporté au tout début, nécessaire afin d'établir de bonne base puis tu m'as progressivement fait confiance et laissé plus libre dans l'exploration de mon sujet. La thèse c'est long mais à la fin on se dit sûrement tous que c'est passé trop vite et le fait de t'avoir eu pour m'épauler dans cette épreuve à probablement dû jouer sur le temps qui c'est peut-être trop rapidement écoulé.

À Antoine, bien que tu suivais le sujet de plus loin et pensais, dans les débuts, que mes composés étaient peu intéressants et à plusieurs reprises suggéré de passer à un autre sujet j'aimerais te remercier car tu m'as sûrement poussé à la persévérance. La façon dont tu manies les mots et les tournures de phrases m'ont vraiment impressionné et m'ont permis d'observer ce qui sépare vraiment le jeune chercheur un peu insouciant que j'étais et le chercheur avec des années d'expérience.

Remerciement à David pour les moments passés que ce soit professionnellement pour parler de « chimie » ou humainement en partageant de nombreuses conversations allant de la pluie au beau temps.

Remerciements

Un grand merci aux personnels techniques et administratifs, Maryse, Florence, Sérah, Olivier T., Olivier V., Isabelle, Romaric, Julien B. et Christian pour leurs aides au quotidien tout au long de la thèse.

Aux personnels permanents, Julien M., Blanca, Ghenwa, György, Didier, Montserrat, Daniel, Nicolas, Noel, Marie et Sami, avec qui j'ai pu avoir aussi de nombreuses discussions, merci.

Merci aux personnels du MHT, Marc, Pierre, Claude et Caroline pour vos précieuses analyses RMN et vos interventions lorsque les spectromètres étaient « cassés ».

Toute ma gratitude va aussi à Nathalie et Sonia pour l'obtention et la résolution des structures obtenues par diffraction des rayons X durant ces trois années. Plus particulièrement à Nathalie pour ses précieux conseils pour l'obtention de monocristaux et l'analyse des composés parfois très sensibles.

Il est maintenant temps de remercier les membres de mon équipe avec qui j'ai travaillé pendant trois ans et passé de nombreux group meeting (parfois trop long) : c'était génial ! Merci à Nicolas et Alex (deux « anciens », pour leurs conseils au début de ma thèse), Raphaël N. (expert des silylènes et silyliumylidènes), Ekaterina (Katia, fort caractère mais au fond bienveillante), Aswin (tu es quelqu'un de toujours souriant et serviable), Cynthia (il faut parler français maintenant, tu peux le faire !), Limiao (je ne comprends pas encore tout ce que tu dis, même quand tu m'appelles) et Vladaslava (ma « stagiaire » que j'ai apprécié formé, mais surtout plus de toluène sur le sol s'il te plaît !).

Un énorme merci à Jean (ma bibitch) avec qui j'ai passé l'entièreté de ma thèse. Tu m'as permis de supporter ses trois années entre tes bêtises ou les miennes. Que la chimie marche ou pas ou bien pour l'interprétation d'un spectre difficile, on était toujours là l'un pour l'autre. Merci pour la dernière relecture du manuscrit qui a empêché de nombreuses coquilles de s'y trouver. Aux nombreuses raclettes, sushis, barbecues et autres repas, chez toi comme chez moi, ou nous nous sommes toujours bien amusés. Je te souhaite bonne chance pour ta soutenance de thèse à venir (et oui j'ai fini avant toi). Je ne sais pas si je dois finir par un : allez le PSG ou allez l'OM puisque pour moi c'est pareil (je te laisse faire ton choix). Encore un grand merci !

Que dire pour Maria qui a été aussi là durant la totalité de ma thèse et qui arrive encore à partir après moi (l'une des plus ancienne du laboratoire). On a toujours passé de très bons moments ensemble (team resto LCC). J'ai pu me replonger dans l'espagnol, bien qu'il soit parfois difficile de tout comprendre (un débit de parole peut-être un peu trop rapide). J'ai vraiment passé de bons moments à tes côtés que ce soit au laboratoire ou pendant les repas-soirées organisés. Et pour toute cette bonne humeur, je tiens grandement à te remercier.

Remerciements

Merci aussi à Ugo, tout d'abord stagiaire puis doctorant (t'es fou), avec qui j'ai passé de très bons moments au laboratoire (avec quelque coup de folie). On pourra retenir une phrase du laboratoire : « tu vas cristalliser tête de ... » (je te laisse compléter). Tu fais aussi parti de la team resto LCC, il n'y a donc pas qu'au laboratoire que nous avons pu passer de nombreux moments ensemble. Mais aussi, tu étais toujours partant pour une petite raclette ou crêpe-party. Et pour tous ces bons moments passés ensemble je tiens à te remercier.

Je tiens à remercier les membres des équipes SHEN, SYMAC, COP et LBPB. Particulièrement, Soukaïna (on a commencé et fini ensemble, toujours avec le sourire), Julien P. (pour tes conseils sur la DFT et ta bonne humeur), Léo (tu parles trop fort mais on t'aime bien quand même), Ana et Corinne (pour l'attente permanente d'un nouveau pistachio), Corentin (toujours là pour boire un verre au bar), Max (un ancien, avec qui j'ai beaucoup échangé au début de ma thèse et passé de très bons moments en dehors du laboratoire), Arnaud (t'en fait pas, ça va cristalliser un jour), Mathilde (la plus ancienne encore au laboratoire, courage à toi), et Cyril (une petite phrase ne suffirait pas, tu es l'une des plus belles rencontres de cette thèse).

La thèse c'est aussi des rencontres inattendues. J'aimerais donc remercier mes anciens voisins et amis maintenant, Christophe et Isabelle, avec qui j'ai pu découvrir différents jeux de sociétés et passés d'agréables moments.

Je remercie aussi mes parents et mes deux grands frères même s'ils ne comprennent toujours pas ce que je fais et que j'espère avoir rendu fière. Je vous aime !

Enfin, merci à ma chérie Maryne qui m'a porté mais aussi supporté. Porté au quotidien lorsqu'il fallait se réveiller pour aller travailler. Porté ou supporté lorsque les résultats et la motivation n'étaient pas au rendez-vous. Tu as su trouver les mots pour m'encourager et réduire mon stress avant la soutenance et pour cela je te remercie. Sans toi on n'aurait pas une petite boule de poil (car pour moi c'était un chat et non un lapin). Au-delà de ça, je te remercie pour tout ton amour et tous les moments que l'on a partagés durant ces trois ans et plus.

Sommaire

Avant-propos	1
Introduction générale	7
Chapitre 1 : Introduction bibliographique	11
1. Introduction	13
2. Les ions silylium	15
2.1. Comparaison des ions silylium avec leurs analogues carbonés	15
2.2. Réactivité et stabilité : approche théorique	16
2.3. Voies de synthèse des ions silylium	18
3. Mode de stabilisation	25
3.1. Stabilisation cinétique	25
3.2. Stabilisation thermodynamique	27
3.3. Stabilisation par une base de Lewis	29
4. Propriétés et réactivité des ions silylium	37
4.1. Acidité de Lewis des ions silylium	37
4.2. Réactivité des ions silylium	42
5. Conclusion	62
6. Objectifs	63
Références bibliographiques	67

Chapitre 2 : Synthèse et réactivité d'ions silylium stabilisés par une phosphine 79

1. Objectifs et stratégies de synthèse	81
2. Préparation et caractérisation d'ions silylium stabilisés par une phosphine.....	82
2.1. Synthèse des ions silylium stabilisés par un fragment diamino-phosphine cyclique.....	82
2.2. Synthèse d'ions silylium stabilisés par un fragment diphénylphosphine.....	93
3. Réactivités des ions silylium stabilisés par une phosphine.....	95
3.1. Evaluation de l'acidité de Lewis / comportement comme FLP.....	95
3.2. Catalyse de la réaction de Diels-Alder.....	100
3.3. Hydrosilylation catalytique du benzaldéhyde.....	102
4. Optimisation de la donation de la base de Lewis.....	106
5. Conclusion.....	108
Références bibliographiques.....	109
Partie expérimentale.....	113

Chapitre 3 : Synthèse et réactivité d'ions silylium stabilisés par un sulfure	139
1. Préparation et caractérisation d'ions silylium stabilisés par le phénylthioéther.....	141
2. Réactivité de l'ion silylium stabilisé par le phényl-thioéther.....	146
2.1. Réaction avec le parafluorobenzonitrile	146
2.2. Catalyse de la réaction de Diels-Alder.....	148
2.3. Formation d'adduits avec les dérivés carbonylés	150
2.4. Hydrosilylation de fonction carbonyle	151
3. Considérations mécanistiques et calculs DFT pour la réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde.....	156
4. Perspectives	161
5. Conclusion.....	162
Références bibliographiques.....	163
Partie expérimentale	167

Chapitre 4 : Synthèses et réactivité de cation silyliumylidène.....	179
1. Etat de l'art	181
1.1. Généralités	181
1.2. Premiers silyliumylidènes	182
1.3. Silyliumylidènes stabilisés par des ligands azotés	184
1.4. Silyliumylidènes stabilisés des ligands carbonés, de type NHC.....	188
2. Préparations et caractérisations de silyliumylidènes stabilisés par un ligand phosphine..	193
2.1. Résultats préliminaires	193
2.2. Nouvelles réactivités des silyliumylidènes	199
3. Conclusion	207
Références bibliographiques	209
Partie expérimentale	213
Conclusion générale	227
Annexe	229

Avant-propos

1. Conditions générales de manipulation

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon en utilisant les techniques standards de Schlenk. Tous les solvants utilisés sont purifiés grâce à un purificateur de solvant (MBraun SPS-800) et stockés sur tapis moléculaire 4 Å sous atmosphère d'argon. La manipulation des solides a été réalisée en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

2. Appareillage

2.1. Résonance magnétique nucléaire

^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P et ^{29}Si : Bruker Avance 300, 400 et 500 MHz.

La caractérisation complète de nos produits a été faite en utilisant les spectres 1D ainsi que les analyses 2D de type COSY, HSQC (^{13}C - ^1H) et HMBC (^{13}C - ^1H , ^{29}Si - ^1H , ^{29}Si - ^{31}P).

Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles et exprimés en parties par million (ppm). Les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Les références sont :

- Le Me_4Si pour le ^1H , ^{13}C et ^{29}Si
- L'acide phosphorique H_3PO_4 pour le ^{31}P (solution à 85% dans H_2O)
- L'acide trifluoroacétique pour le ^{19}F
- Le trifluoroborane étheré pour le ^{11}B (solution à 15% dans CDCl_3)

Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux :

s : singulet

d : doublet

t : triplet

dd : doublet de doublets

ddd : doublet de doublets de doublets

sept : septuplet

m : multiplet

br : signal large (broad)

Ar : aromatique

Ph : phényle

J_{A-B} : constante de couplage entre A et B

2.2. Point de fusion

Appareil Digital Electrothermal. Les échantillons ont été préparés en boîte à gants et scellés avant analyse.

2.3. Analyse par diffractions des Rayons X

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Nathalie Saffon-Merceron sur le diffractomètre Bruker-AXS APEX II. L'affinement a été réalisé par les programmes SHELXS-97¹ et SHELXL-97.²

3. Abréviations

AN : acceptor number (nombre accepteur)

Ar : aromatique

BCF : tris-(pentafluoro)phényle borane

Bn : benzyle

Ch : chalcogène

Cp : cyclopentadiène

DFT : density functional theory (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité)

DMAP : 4-(diméthylamino)pyridine

Duryl : 2,3,5,6-tetraméthylphényle

E⁺ : électrophile

eq. : équivalent

Et : Ethyle

FLP : frustrated Lewis pair (Paire de Lewis frustrée)

HBcat : catécholborane

HBpin : pinacolborane

ⁱPr : isopropyle

K : Kelvin

LA : Lewis acid (acide de Lewis)

LB : Lewis base (base de Lewis)

Me : méthyle

Mes : 2,4,6-triméthylphényle (Mésityle)

n-Bu : normal-Butyle

Nu⁻ : nucléophile

Pemp : 2,3,4,5,6-pentaméthylphényle

Ph : phényle

RMN : résonance magnétique nucléaire

S_EAr : substitution électrophile aromatique

T.A. : température ambiante

^tBu : tert-butyle

TFPB : [3,5-(bistrifluorométhyl)-phényl]borate

THF : tétrahydrofurane

Tipp : 2,4,6-tri-iso-propylphényle

TMS : tétraméthylsilane

Xylyl : 2,6-diméthylphényle

Introduction générale

Le silicium est un élément chimique particulièrement abondant dans la croûte terrestre que l'on trouve sous la forme de dioxyde de silicium sous forme amorphe (le sable), cristalline (le quartz) ou de silicates (minéraux composés de silicium). Il est utilisé depuis la préhistoire sous forme de silex (roche formée de microcristaux de silicium) pour la fabrication d'outils, d'armes mais aussi pour la production du feu. De nos jours, le silicium demeure un élément essentiel que l'on retrouve notamment dans les silicones (près de 40 % de son utilisation), en tant que semi-conducteur ou encore pour les bétons nécessitant des agrégats adaptés comme le sable marin.

Malgré son positionnement relativement central dans le tableau périodique, sa faible électronégativité en fait un élément naturellement électrophile. Cette électrophilie peut être exacerbée en travaillant avec des espèces de basse valence. Ainsi, des espèces cationiques trivalentes (silylium) ou monovalentes (silyliumylidènes) ont connu un essor important ces dernières années qui font de ces objets de sérieux candidats pour remplacer les coûteux métaux (de transition ou pauvres) dans de nombreuses réactions de catalyse.

C'est dans cette optique que nous avons développé de nouvelles espèces siliciées cationiques stabilisées par des bases de Lewis.

CHAPITRE 1

Introduction bibliographique

Chapitre 1 : Introduction bibliographique

1. Introduction

Le silicium est le 2^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre (à hauteur de 26 %) qu'on retrouve sous forme de silicates qui ne présentent pas d'effet négatif pour l'environnement. Son numéro atomique 14, le situe dans le groupe 14 du tableau périodique, en dessous du carbone. Le silicium est de ce fait moins électronégatif que le carbone sur l'échelle de Pauling¹ et son rayon atomique beaucoup plus grand que celui du carbone ($r_{\text{Si}} = 1,1 \text{ \AA}$, $r_{\text{C}} = 0,85 \text{ \AA}$). Même si le silicium et le carbone appartiennent à la même famille, ces différences d'électronégativité et de rayon atomique conduisent à des propriétés différentes.

Naturellement les liaisons impliquant l'atome silicium sont plus longues que leurs analogues carbonées (Tableau 1), mais il faut noter qu'elles sont beaucoup plus fortes avec les éléments très électronégatifs tels que l'oxygène (Si-O = 129,4 kcal/mol contre C-O = 85,5 kcal/mol) ou le fluor (Si-F = 134,9 kcal/mol contre C-F = 108,2 kcal/mol).²

Tableau 1. Forces et longueurs de liaisons entre le carbone ou le silicium avec différents atomes X (χ = électronégativité)

X (χ)	force de liaison (kcal/mol)		longueurs de liaisons Å	
	C-X	Si-X	C-X	Si-X
C (2.55)	82,9	71,9	1,54	1,86
Si (1.90)	71,9	54,0	1,86	2,34
H (2.20)	98,6	77,1	1,09	1,34
N (3.04)	72,8	76,4	1,47	1,61
O (3.44)	85,5	129,4	1,43	1,61
F (3.98)	108,2	134,9	1,33	1,56
P (2.19)	63,0	50,9	1,87	2,27
S (2.58)	61,8	54,0	1,81	2,10

Le silicium présente la même couche de valence que le carbone et est le plus souvent tétravalent. En raison de son électronégativité relativement faible, il présente le plus souvent une charge δ^+ localisée sur l'atome de silicium (Figure 1).

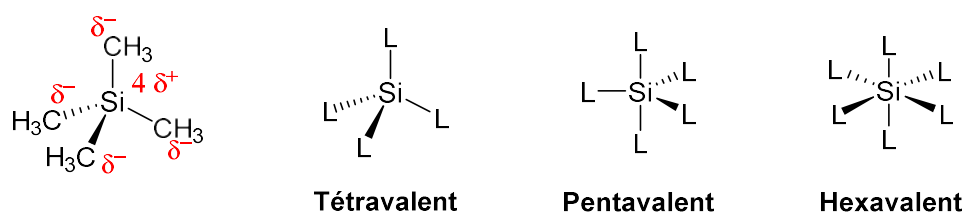


Figure 1. Polarité des liaisons autour du silicium et valences classiques

Cette accumulation de charge positive sur l'atome de silicium induit une différence importante avec le carbone : l'hypervalence. En effet, cette acidité de Lewis du silicium permet la formation de dérivés pentavalent ou hexavalent stables (Figure 1). L'hypervalence du silicium n'est pas due à la disponibilité de l'orbitale 3d trop diffuse, mais à l'aptitude des orbitales 3p à s'engager dans une liaison à quatre électrons à trois centres (4e3c) riches en électrons, et elle est favorisée par la présence de substituants électronégatifs.³ Un exemple marquant de cette augmentation d'acidité de Lewis de l'atome de silicium a été établi par Corriu pour l'hydrosilylation d'aldéhydes et de cétones (Schéma 1). En effet, il a démontré que l'utilisation de $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ en présence d'une quantité catalytique de sels fluorés (CsF), permettait d'obtenir des systèmes bien plus performants que ceux obtenus avec $(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$, en raison de la facilité à former l'intermédiaire réactionnel silylé pentavalent.⁴

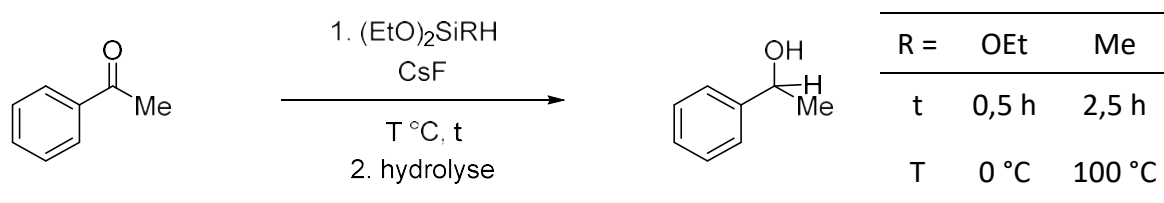


Schéma 1. Réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone développée par Corriu

L'acidité de Lewis d'un silane peut être également exacerbée en incorporant l'atome de silicium dans un petit cycle tendu. En effet, la tension de cycle va favoriser le passage vers un dérivé silylé pentavalent, dont la géométrie bipyramide trigonale est plus adaptée à la

présence de ce petit cycle (Figure 2). L'activité accrue ce type de silane cyclique a été mise en évidence pour la réaction d'addition aldolique de Mukaiyama.⁵

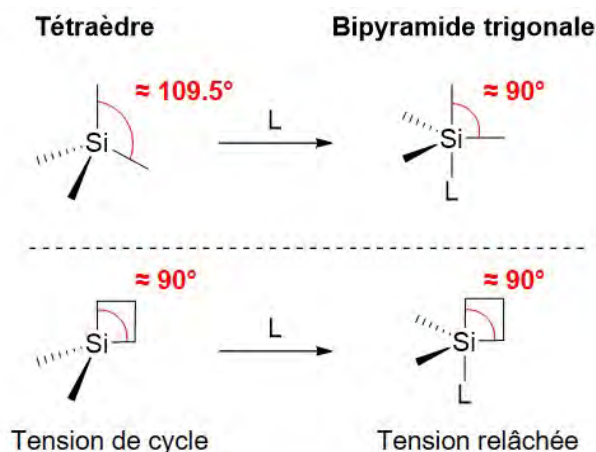


Figure 2. Tension de cycle et acidité de Lewis associées aux silanes

La réactivité de ces silanes restant relativement limitée, de nombreux groupes de recherche se sont intéressés au développement d'espèces silylées présentant une acidité de Lewis plus grande : les ions silylium.

2. Les ions silylium

2.1. Comparaison des ions silylium avec leurs analogues carbonés

Les dérivés siliciés monocationiques ou ions silylium, possèdent une configuration électronique de type $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$. Ils adoptent donc une géométrie plane trigonale, avec des angles de liaisons idéalement de 120°, et sont les analogues lourds des carbocations (Figure 3).

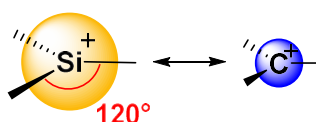


Figure 3. Structure des ions silylium analogues lourds des carbocations

Contrairement aux carbocations, dont l'existence a été reconnue et fermement établie depuis 1901,⁶ les ions silylium sont longtemps restés des espèces insaisissables et des intermédiaires présumés dans de nombreuses transformations impliquant des composés organiques siliciés.⁷ C'est quasiment 100 ans plus tard que le premier ion silylium libre a été observé par Lambert en 1997,⁸ suivi par une preuve cristallographique indéniable en 2002.⁹

2.2. Réactivité et stabilité : approche théorique

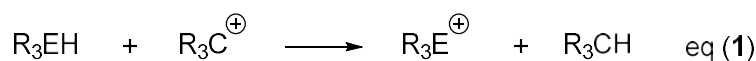
Les propriétés du carbone et du silicium expliquent les différences de stabilité des espèces trivalentes monocationiques correspondantes. En effet, les calculs théoriques montrent que les cations R_3Si^+ sont généralement plus stables que les cations R_3C^+ (Tableau 2). Ceci est principalement dû à une électronégativité plus faible du silicium, qui permet une meilleure polarisabilité. Ainsi, pour les dérivés parents H_3Si^+ (-58,9 kcal/mol) est thermodynamiquement plus stable que H_3C^+ (0 kcal/mol). Bien évidemment, pour les systèmes substitués, la nature des substituants joue un rôle important au niveau des stabilités relatives.

Chapitre 1 : Introduction bibliographique

Tableau 2. Energies de stabilisation ΔE (kcal/mol) de R_3E^+ , calculées selon les réactions isodesmiques montrées ci-dessous eq (1) et eq (2)

		$\Delta E, R =$						
E	Eq.	H	Me	Ph	F	Cl	Br	I
C	(1)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Si	(1)	-58,9	-12,0	2,7	-9,1	-9,7	-13,8	-18,4
C	(2)	0,0	-74,8	-111,3	-18,8	-42,9	-54,7	-63,1
Si	(2)	0,0	-40,6	-64,5	34,9	3,6	-11,5	-25,5

Méthodes de calculs détaillées ref. [10,11]



Il est à noter que le triphénylsilylium Ph_3Si^+ est le seul cation silylé moins stable que l'analogie carboné ($\Delta E = 2,7$ kcal/mol), à cause d'un moins bon recouvrement entre l'orbitale vacante du silicium et l'orbitale π du carbone en alpha (Figure 4). Pour les dérivés halogénés, le fluor et le chlore ont tendance à déstabiliser les ions silylium (eq (2) : +34,9 kcal/mol et +3,6 kcal/mol, respectivement) contrairement au brome et à l'iode (eq (2) : -11,5 kcal/mol et -25,5 kcal/mol, respectivement).^{10,11} Cette tendance peut être justifiée par l'électronégativité décroissante des halogènes ($F > Cl > Br > I$), mais également par un meilleur recouvrement orbitalaire entre le silicium et les atomes plus volumineux (Br, I).

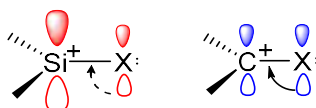


Figure 4. Recouvrement orbitalaire entre une paire libre et un cation silylé ou carboné

Même si les calculs théoriques montrent que les ions silylium devraient être plus stables que les carbocations, l'accumulation de charge positive sur le silicium central et sa réticence à la

stabilisation par effet mésomère ont rendu l'obtention d'un ion silylium libre tricoordiné très difficile.

2.3. Voies de synthèse des ions silylium

2.3.1. Rupture de liaison Si-H

L'abstraction d'hydrure, à partir d'un silane, en utilisant un électrophile chargé positivement, est la voie de synthèse des ions silylium la plus répandue. Cette réaction, avec le cation trityle ($E^+ = Ph_3C^+$), comme électrophile, est appelée réaction de Bartlett-Condon-Schneider¹² ou réaction de Corey¹³ (Schéma 2).

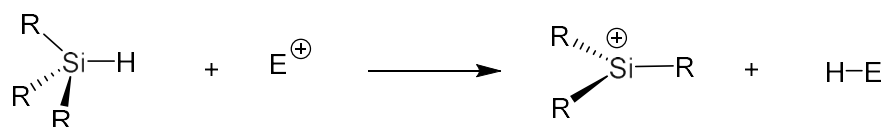


Schéma 2. Formation d'ion silylium par abstraction d'hydrure

Dès 1963, Corey et West s'intéressent à la formation d'ions silylium par abstraction d'hydrure du triphénylsilane, en utilisant le sel de triphénylméthylum tetrabromoborate (eq **(3)**), Schéma 3). Dans ces conditions, Corey n'obtient pas l'ion silylium attendu mais le bromosilane correspondant.¹³ Le même type de réaction est observé par Bulkowski et al. avec le trityle tétrafluoroborate [eq **(4)**].¹⁴ Ces deux exemples illustrent l'importance du contre ion utilisé, et plus particulièrement de leur nucléophilie pour la préparation d'ions silylium. L'obtention des bromo- et fluoro-silanes indique la formation transitoire de l'ion silylium.

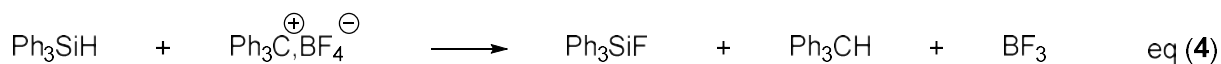
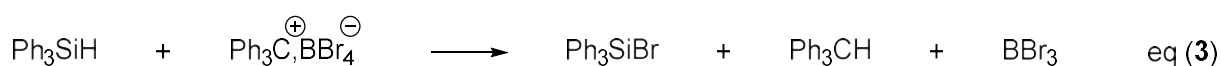


Schéma 3. Abstraction d'hydrure par le $\text{Ph}_3\text{C}^+, \text{X}^-$ pour la formation d'ion silylium

Pour éviter la réaction entre l'ion silylium et le contre ion, Sakurai et al. ont utilisé un contre ion moins nucléophile : $\text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4^-$ (TFPB).¹⁵ Cette réaction, réalisée dans l'éther, conduit à la formation de l'ion silylium correspondant stabilisé par une molécule de solvant **1** (Figure 5). Cependant, cette stabilité est limitée et au-dessus de -30°C , la forte électrophilie de **1** conduit à l'abstraction d'un atome de fluor d'un groupement CF_3 du contre ion. Oestreich a récemment démontré que cet ion silylium **1** peut également être obtenu par protonolyse déshydrogénante du même précurseur, en utilisant une source de proton présentant une forte acidité de Bronsted telle que $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{TFPB}]^-$.¹⁶

En 1993, Reed décrit un premier ion silylium **2** stabilisé par une interaction faible avec un atome de brome du contre-ion carborane, stable à température ambiante et caractérisé par diffraction des rayons X.¹⁷

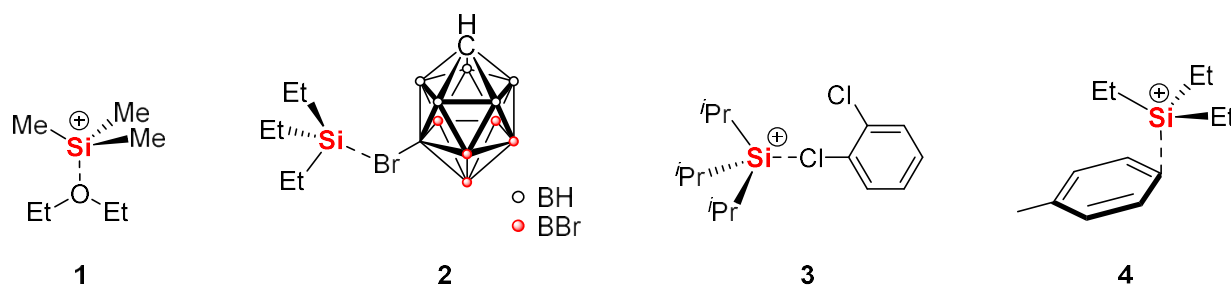


Figure 5. Interaction entre le centre silylé et le solvant ou le contre ion

Si le choix du contre-ion est important, celui du solvant l'est tout autant. En effet, comme nous l'avons vu pour l'ion silylium **1**, les solvants coordonnants tels que l'éther diéthylique peuvent

également interagir avec le cation silylé.¹⁵ D'autres ions silylium stabilisés par donation σ de solvants ont été ainsi synthétisés par abstraction d'hydrure. Ainsi l'ion triisopropylsilylium **3** est stabilisé par donation σ d'un atome de chlore du 1,2-dichlorobenzène.¹⁸

Lambert et al. ont également pu mettre en évidence par analyse de diffraction des rayons X, une interaction π intermoléculaire entre une molécule de toluène et le triéthylsilylium **4**. Cette interaction avec le toluène, considéré comme un solvant inerte, démontre le caractère électrophile très marqué des ions silylium et permet d'obtenir pour la première fois un ion silylium stable à température ambiante.¹⁹

2.3.2. Rupture de liaison Si-C

Une alternative désormais très répandue pour la préparation d'ions silylium est l'exploitation du caractère nucléofuge du groupement allyle (Schéma 4). Cette approche est particulièrement intéressante puisque l'utilisation d'allylsilane permet de déporter la réaction entre l'électrophile et le nucléofuge, ce qui peut donner accès à des ions silylium fortement encombrés.

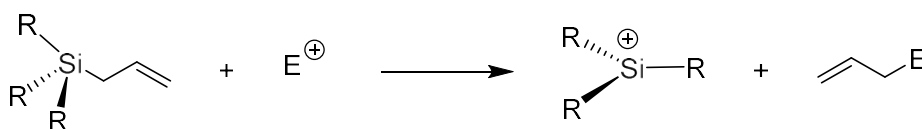


Schéma 4. Formation d'ions silylium à partir d'allylsilanes

C'est cette approche qui a permis au groupe de Lambert d'obtenir la première structure par diffraction des rayons d'un ion silylium libre **5** en employant le triéthylsilylium [Et₃Si(C₆H₆)]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ ou un carbocation en tant qu'électrophile (Schéma 5).^{8,9}

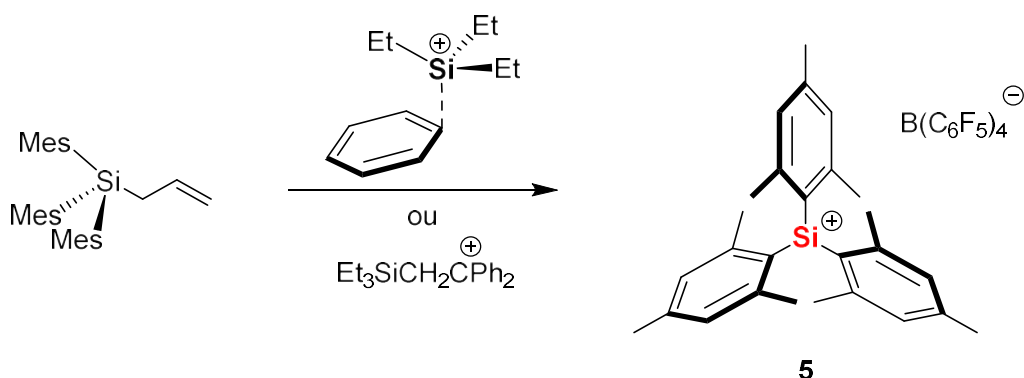


Schéma 5. Synthèse du premier ion silylium libre

En s'inspirant des travaux d'Itami, qui a démontré que des alkylsilanes pouvaient libérer les alcanes correspondants en conditions supercritiques dans l'eau acidifiée à haute température,^{20,21} le groupe d'Oestreich a développé une méthode de synthèse des ions silylium par protonolyse déalkylante, en utilisant $[\text{H}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ comme source de proton. Ces conditions opératoires permettent le clivage hétérolytique sélectif d'un groupement alkyle et d'obtenir des ions silylium de type **2**.²² Cette méthode est très générale et peut être également appliquée aux groupements allyles, vinyles, aryles ou benzyles. De façon surprenante, dans le cas de l'hexaméthylsilylène, on obtient la formation sélective de l'ion silylium **6** résultant de la rupture de la liaison Si-C pourtant plus forte que la liaison Si-Si. Les auteurs justifient cette sélectivité par une gêne stérique moindre autour du carbone (Schéma 6).

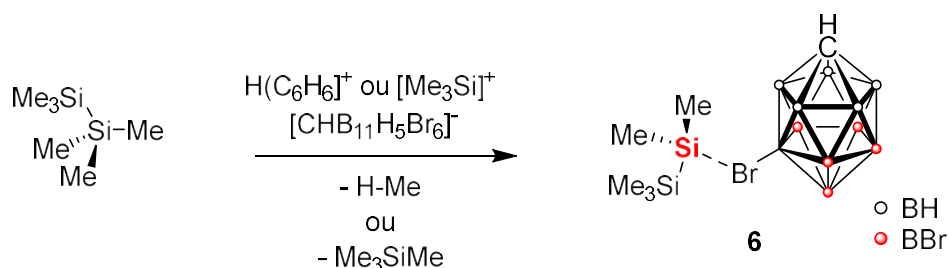


Schéma 6. Formation par rupture de liaison Si-C de l'ion silylium stabilisé

De manière originale, le groupe de Manners a utilisé une protonolyse d'un groupement cyclopentadiène du ferrocène **7** pour former le diméthylférocénysilylium stabilisé par une molécule de THF **8a** ou de diéthyléther **8b** (Schéma 7).^{23,24}

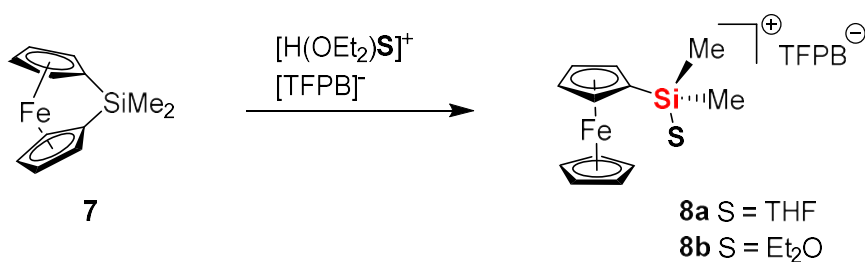


Schéma 7. Formation d'un ion silylium par rupture de liaison Si-C

2.3.3. Rupture de liaison Si-halogène

La formation d'ions silylium par rupture de liaison silicium-halogène est moins commune. Corey et West ont préparé le cation pentacoordiné **9** à partir du triphénylbromosilane ou du triphényliodosilane en présence d'une bipyridine (Schéma 8).²⁵ Ce composé n'est obtenu qu'en présence du ligand bidenté qui favorise la coupure de la liaison halogène-silicium, et elle n'est pas observée avec le chlorotriphénylsilane probablement en raison de la force de la liaison Si-Cl.

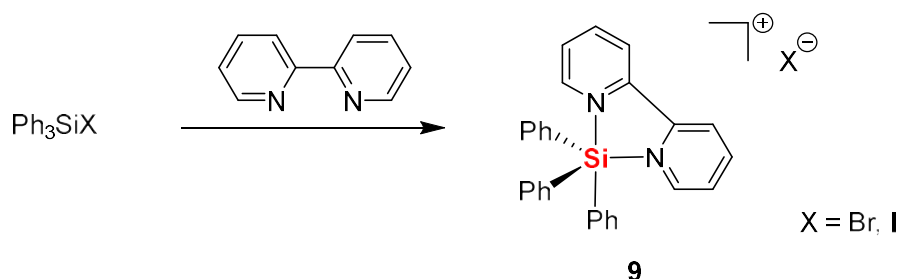


Schéma 8. Dissociation de la liaison Si-X par le ligand bipyridine

D'autres cations silylés pentacoordinés ont par la suite été préparés par cette voie de synthèse, grâce à l'emploi de ligands basiques.^{26,27}

Kira et al. ont utilisé le sel $[\text{Na}]^+[\text{TFPB}]^-$ pour préparer l'ion silylium **1**, à partir du chlorotriméthylsilane, la précipitation du NaCl étant la force motrice de la réaction (Schéma 9).¹⁵

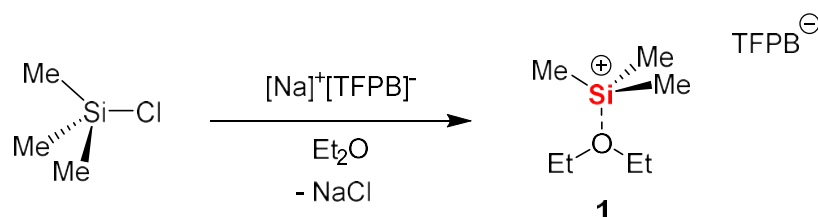


Schéma 9. Formation de l'ion triméthylsiloxonium par abstraction de chlorure

2.3.4. Redistribution de substituants

La formation d'ions silylium par redistribution de substituants (Schéma 10) est plutôt rare dans la mesure où elle est le produit d'une réaction inattendue. Cependant cette voie de synthèse a permis l'accès à des ions silylium très encombrés dont la synthèse des allylsilanes correspondants n'est pas possible.²⁸ Ainsi, le groupe de Müller a pu obtenir des ions triarylsilylium à partir de diarylméthyle silane en présence du cation trityle.

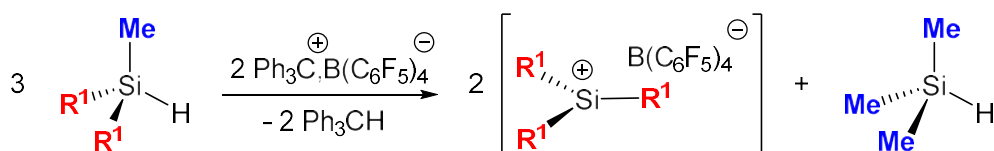


Schéma 10. Formation d'ions triarylsilylium par redistribution ($R^1 = \text{Mes}, \text{Xylyl}, \text{Tipp}$)

Avec des groupements R^1 encombrés tels que Mésityle, 2,6-diméthylphényle (Xylyl) ou 2,4,6-tri-iso-propylphényle (Tipp), un échange rapide intervient pour donner l'ion

triarylsilylium et le trialkylsilane correspondant. Cette réaction de redistribution est étroitement liée à l'encombrement stérique du silane de départ, et dans les mêmes conditions, le méthyldiphénylsilane ne conduit à aucune redistribution mais à l'abstraction classique de l'hydruire et à la formation de l'ion méthyldiphénylsilylium.

En utilisant un contre ion carborane {[CHB₁₁H₅Br₆]⁻}, le groupe d'Oestreich a pu étendre ces réactions de redistribution.²⁹ Ainsi les alkyldiarylsilanes donnent accès à des ions triarylsilylium alors que les dialkylarylsilanes conduisent aux ions trialkylsilylium stabilisés par le contre ion.

2.3.5. Rupture oxydante Si-Si.

Une dernière méthode de préparation d'ions silylium par clivage oxydant de liaison Si-Si a été mise au point par Sekiguchi en faisant réagir deux équivalents du cation trityle sur un disilane dans un solvant de type nitrile (Schéma 11). L'ion silylium généré **10** est ainsi stabilisé par σ -donation du solvant. Les auteurs de l'article soulignent l'importance de la protection stérique apportée par le solvant : ainsi l'adduit **10a** obtenu avec l'acétonitrile n'a pas pu être isolé sous sa forme pure contrairement à celui obtenu avec le pivalonitrile **10b**, dont la structure a été confirmée par diffraction des rayons X.³⁰

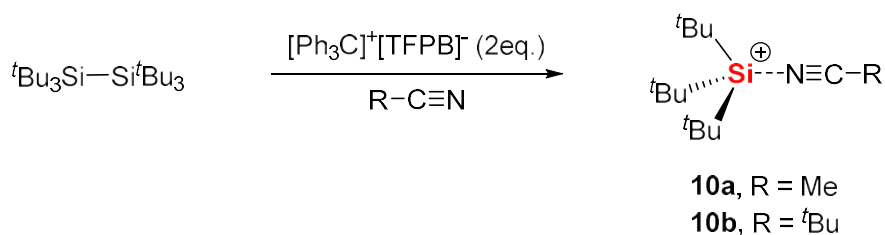


Schéma 11. Formation d'ions silylium par clivage oxydant de la liaison Si-Si développée par Sekiguchi

En résumé, cette revue des différentes méthodes de synthèse permet de bien comprendre les difficultés synthétiques pour préparer les ions silylium. En particulier, les choix du solvant, des

contre ions et des substituants portés par le silane précurseur, sont cruciaux pour obtenir des modèles stables. Par la suite, nous allons détailler les différentes stratégies élaborées pour stabiliser les ions silylium.

3. Mode de stabilisation

Dans l'optique d'obtenir des ions silylium stables, il est important de compenser la déficience électronique de l'atome de silicium. Plusieurs modes de stabilisation peuvent être envisagés.

3.1. Stabilisation cinétique

La stabilisation cinétique consiste en l'utilisation de substituants très volumineux autour du silicium tricoordiné, pour éviter toute attaque nucléophile au niveau de l'orbitale vacante (Figure 6).

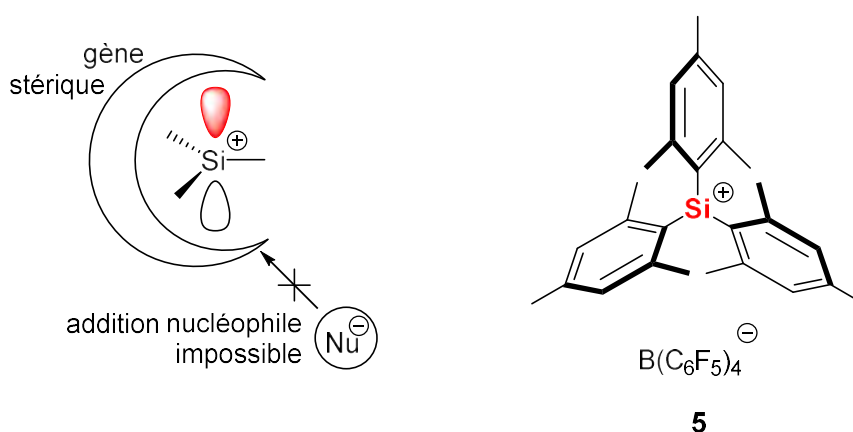


Figure 6. Stabilisation cinétique d'un ion silylium et premier modèle d'ion silylium tricoordiné développé par Reed et Lambert

Avec cette stratégie, Reed et Lambert, en 2002, ont isolé et caractérisé par diffraction des rayons X, le premier ion silylium libre **5**. Les deux groupements méthyles en position ortho de

chaque mésityle jouent un rôle primordial dans la protection stérique de l'orbitale 3p, empêchant toute attaque nucléophile du solvant ou du contre-ion.^{8,9} La structure RX montre que l'atome de silicium présente une géométrie trigonale plane comme attendu pour un centre silylium sp^2 et aucune interaction agostique entre l'atome de silicium et les protons portés par les groupements méthyles en position ortho.

En utilisant la même méthodologie, deux autres ions silylium libres et stables à température ambiante ont pu être également caractérisés par diffraction des rayons X, avec des substituants aryles tétra- ou penta-substitués, respectivement les ions silylium (Duryl)₃Si⁺ **11**³¹ et (Pemp)₃Si⁺ **12** (Figure 7).³²

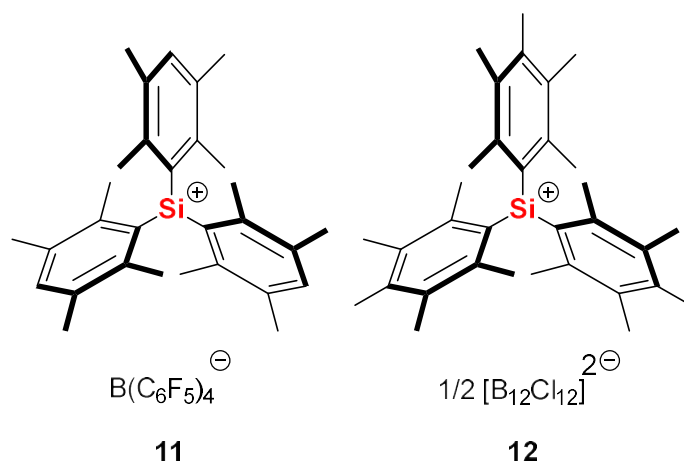


Figure 7. Ions silylium libres développés par Müller

L'ion silylium **13** présente également une forte gêne stérique et pourrait techniquement aussi être exempt d'interactions avec le solvant ou le contre-ion en solution (Figure 8).³³ Cependant, l'absence de caractérisation par diffraction des rayons X et les données RMN ²⁹Si, ne permettent pas de conclure sur le caractère libre de ce cation silylé. En effet, en solution, la RMN ²⁹Si indique un signal à 303 ppm (CD₂Cl₂, -50 °C) alors que le déplacement chimique calculé par DFT est attendu à 530 ppm.¹⁰

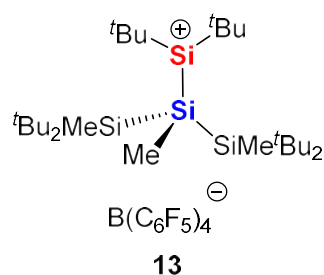


Figure 8. Ion silylium libre développé par Sekiguchi

L'utilisation de la stabilisation cinétique reste assez limitée, car l'encombrement apporté limite fortement la réactivité et par conséquent les applications potentielles de ces espèces.

3.2. Stabilisation thermodynamique

La déficience électronique des ions silylium peut aussi être compensée par l'emploi de groupements π donateurs (inter- ou intra-moléculaires) ou par hyperconjugaison, on parle alors de stabilisation thermodynamique. La difficulté avec cette approche est principalement liée aux caractéristiques de l'atome de silicium, comme la longueur de la liaison entre le silicium et ses substituants qui entraîne un faible recouvrement orbitalaire, et donc une stabilisation intramoléculaire limitée.

Nous avons déjà évoqué le cas de l'ion triéthylsilylium **4** stabilisé par interaction π avec le toluène (Figure 9).¹⁹ Sa structure établie par diffraction des rayons X montre une faible interaction π entre le carbone en position 4 du toluène et le centre silylé, avec une longueur de liaison Si-C de 2,18 Å bien plus longue qu'une liaison Si-C classique (1,85 Å). De plus, le ligand toluène reste essentiellement plan, ce qui exclut à une interaction de type σ qui déformerait le plan du toluène aromatique. Enfin, l'angle de 104° entre la liaison Si-C et le plan du toluène est en accord avec une interaction faible, donc d'une interaction comprise entre σ et π (dans le cas d'une liaison pure σ ou π établie, l'angle vaudrait respectivement 125° ou 90°).

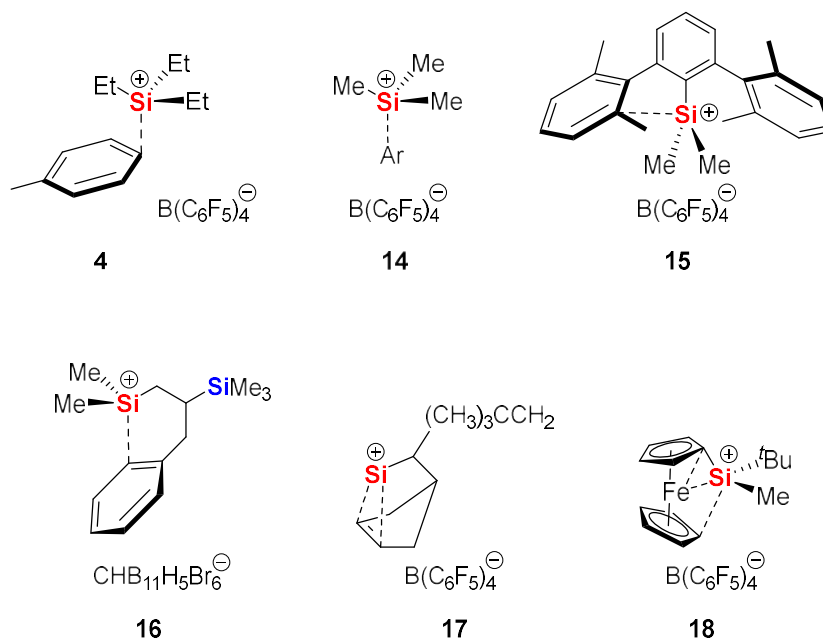


Figure 9. Ions silylium stabilisés thermodynamiquement par interactions π . Ar = benzène, éthylbenzène, *n*-propylbenzène, *iso*-propylbenzène, *o*-xylène, *m*-xylène, *p*-xylène, 1,2,3-triméthylbenzène, 1,2,4-triméthylbenzène et mésitylène.

D'autres ions triméthylsilylium stabilisés par des arènes **14** (Ar = toluène, éthylbenzène, *n*-propylbenzène, isopropylbenzène, xylène) ont par la suite été décrits. Il en ressort que le degré de substitution de l'arène impacte naturellement la force de l'interaction π entre l'arène et le centre silicié ($2,12 \text{ \AA} < d_{\text{Si-C}} < 2,18 \text{ \AA}$).³⁴

La stabilisation π peut également être réalisée intramoléculairement. Le groupe de Siegel a ainsi préparé l'ion 2,6-diarylphényldiméthylsilylium **15**, dont la structure RX montre qu'un seul des aryles stabilise par π donation le centre silylé.³⁵

Très récemment, le groupe d'Oestreich a également pu obtenir la structure d'un ion silylium issu du clivage de la liaison Si-Si de l'hexaméthylidisilane. La réaction de ce dernier avec l'ion triméthylsilylium carborane en présence d'allylbenzène conduit à l'ion silylium **16** qui est stabilisé par une interaction π avec le groupement phényle.³⁶

Le groupe de Müller a également démontré que l'ion silylium **17** pouvait être stabilisé par π donation d'une simple liaison double.³⁷ Cette interaction est mise en évidence par les données spectroscopiques RMN et par calculs DFT.

Un autre type d'interaction atypique a été mis en évidence par le groupe d'Oestreich dans le cas de l'ion silylium **18**.³⁸ Ce dernier est stabilisé par l'espèce riche en électrons qu'est le ferrocène. La structure par diffraction des rayons X et les calculs DFT démontrent que la distorsion du silicium hors du plan cyclopentadiène (Cp) est due à la formation d'une liaison à 3-centres-2-électrons avec chacun des deux Cp. La charge positive reste localisée sur le silicium qui conserve une forte acidité de Lewis, comme en témoigne son excellente activité en catalyse de Diels-Alder.^{39,40}

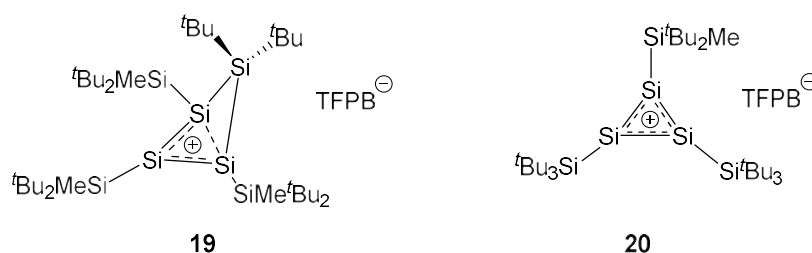


Figure 10. Ions silylium stabilisés par hyperconjugaison et délocalisation des électrons

L'équipe de Sekiguchi a préparé des ions silylium stabilisés par délocalisation dans de petits cycles silylés **19** et **20**, par hyperconjugaison à travers la liaison σ -Si-Si (Figure 10).^{41,42}

3.3. Stabilisation par une base de Lewis

Pour diminuer la déficience électronique d'un ion silylium, l'utilisation d'une base de Lewis (LB) peut être envisagée. En effet, la complexation de cette dernière peut permettre une stabilisation du silylium par donation électronique dans l'orbitale vacante (Figure 11). Et la présence de cette base de Lewis augmente la protection stérique autour du centre silylé,

accentuant la stabilisation cinétique. De plus, en modifiant la nature de la base de Lewis, il est possible de moduler l'acidité de Lewis de l'ion silylium correspondant.

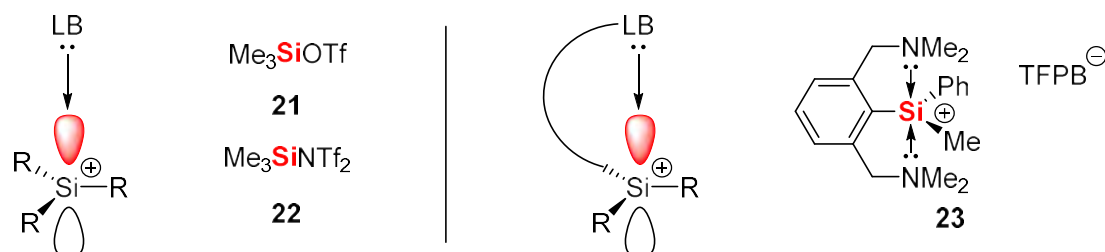
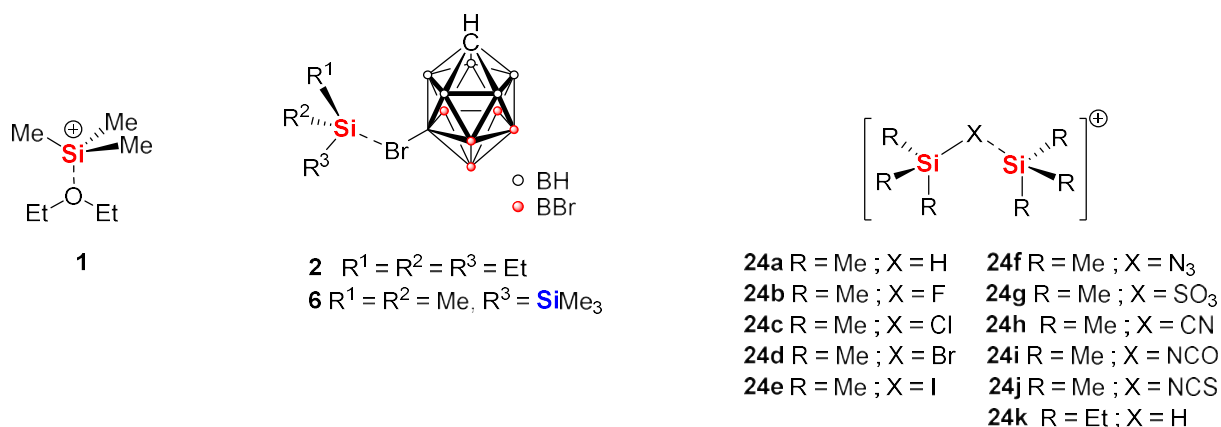


Figure 11. Stabilisation inter- et intra-moléculaire d'ions silylium par une base de Lewis

La stabilisation par la base de Lewis peut s'effectuer en version intermoléculaire ou intramoléculaire. Les deux ions silylium stables **21** et **22**, peuvent être vus comme des ions silylium stabilisés intermoléculairement par les contre ions TfO^- ou Tf_2N^- . Ces réactifs commerciaux constituent une source électrophile de silicium. Le composé **23** est un exemple d'ion silylium pentacoordiné stabilisé intramoléculairement par deux groupements amines dans un complexe pince forçant l'interaction entre le centre silylé et la base de Lewis.⁴³ Ce mode de stabilisation est l'un des plus répandu en raison de sa simplicité et de son efficacité, permettant l'accès à de nombreux modèles.

- Stabilisation par donation σ intermoléculaire

Nous avons déjà évoqué des ions silylium appartenant à cette catégorie, tel que l'ion silylium **1**, stabilisé par une molécule d'éther diéthylique. Ici, la donation σ intermoléculaire limitée du solvant conduit à un ion silylium dont la stabilité thermique est elle aussi limitée ($-30\text{ }^\circ\text{C}$, Figure 12).¹⁵


 Figure 12. Exemples d'ions silylium stabilisés par donation σ intermoléculaire

Nous avons également évoqué les ions silylium **2** et **6** stabilisés par donation σ d'un atome de brome du contre ion carborane $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$, isolés et caractérisés par diffraction des rayons X. La donation du brome permet une bonne stabilisation, tout en conservant un caractère d'ion silylium important.^{17,44,45} D'autres ions silylium stabilisés par donation d'un halogène dans un système ponté ont été décrits incluant les espèces **24b-e** et **3** stabilisées respectivement par des atomes de F, Cl, Br, I et par l'atome de chlore du 1,2-dichlorobenzène.^{18,46}

Des donneurs plus pauvres en électrons tels que les liaisons Si-H d'un hydrogénosilane sont aussi capables de stabiliser les ions silylium. En effet, les ions silylium **24a** et **24k** en sont les exemples mêmes.¹⁸ Les calculs DFT et l'analyse des cristaux par diffraction RX ont montré que la jonction Si-H-Si a lieu principalement par une interaction avec le lobe extérieur de l'orbitale σ -Si. D'autres ions silylium de type $\text{Me}_3\text{Si-X-SiMe}_3$ ont aussi été décrits (**24f-j**).^{18,47}

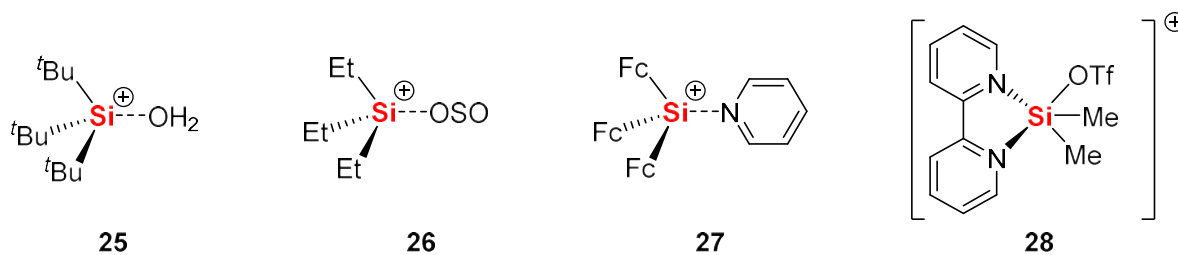


Figure 13. Exemples de molécules neutres stabilisant des ions silylium et d'un ion silylium stabilisé par l'ion triflate

Un ion silylium stabilisé par H₂O, stable à température ambiante, qui peut aussi être apparenté à un silanol protoné (**25**), a été isolé sous forme cristalline.⁴⁸ D'autres donneurs-σ neutres comme SO₂ (**26**) ou la pyridine (**27**) ont également été utilisés (Figure 13).^{18,49} L'ion silylium **28** a été préparé à partir du dichlorodiméthylsilane par abstraction de deux halogènes (à l'aide de 2 équivalents d'AgOTf) en présence d'un ligand bipyridine.⁵⁰ La structure de l'ion silylium **28** révèle que le contre ion triflate est coordonné sur le centre silylé et que la liaison N-Si en position apicale est considérablement plus longue que l'autre (1,964 Å vs 1,872 Å).

- Stabilisation par donation σ intramoléculaire

La stabilisation intramoléculaire d'ions silylium va mettre en jeu les mêmes groupements donneurs d'électrons que la version intermoléculaire (Figure 14). Ainsi les halogènes sont couramment employés : **29**⁵¹, **30a,b**⁵², **31b-d**⁵³ et **32a,b**.⁵⁴ La caractérisation de ces modèles par diffraction des rayons X démontre l'existence d'interactions halogènes-ions silylium conférant une stabilité thermique à ces modèles. Pour le composé **29**, la stabilisation du centre silylé repose sur l'interaction de deux atomes de fluor.⁵¹ En effet, les longueurs de liaison Si-F sont plus longues qu'une liaison Si-F classique (+ 0,55 Å et + 0,46 Å), en raison de leur position apicale dans la bipyramide trigonale [F-Si-F = 174,20(6)°].

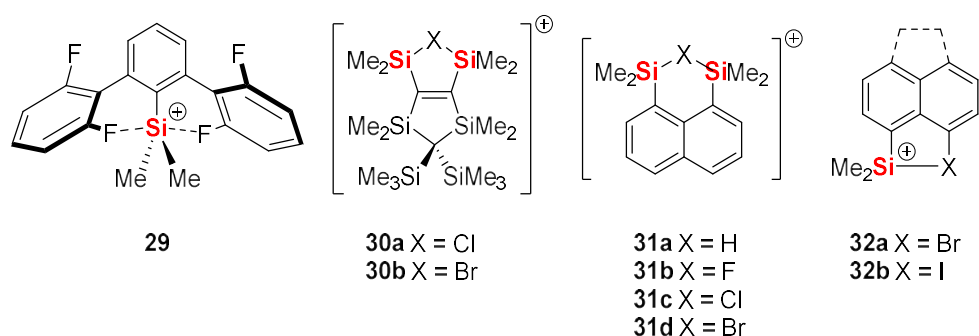


Figure 14. Stabilisation d'ions silylium par donation σ intramoléculaire

Nous retrouvons également des ions silylium stabilisés en intramoléculaire par σ -donation par liaisons agostiques ou polyagostiques Si-H : **33**⁵⁵, **34**, **35**⁵⁶ et **36** (Figure 15).⁵⁷ On note que le traitement de l'ion silylium **36** par du toluène non séché conduit à la formation du siloxane cationique **37** stable, qui rappelle l'ion silylium **25**.⁵⁷

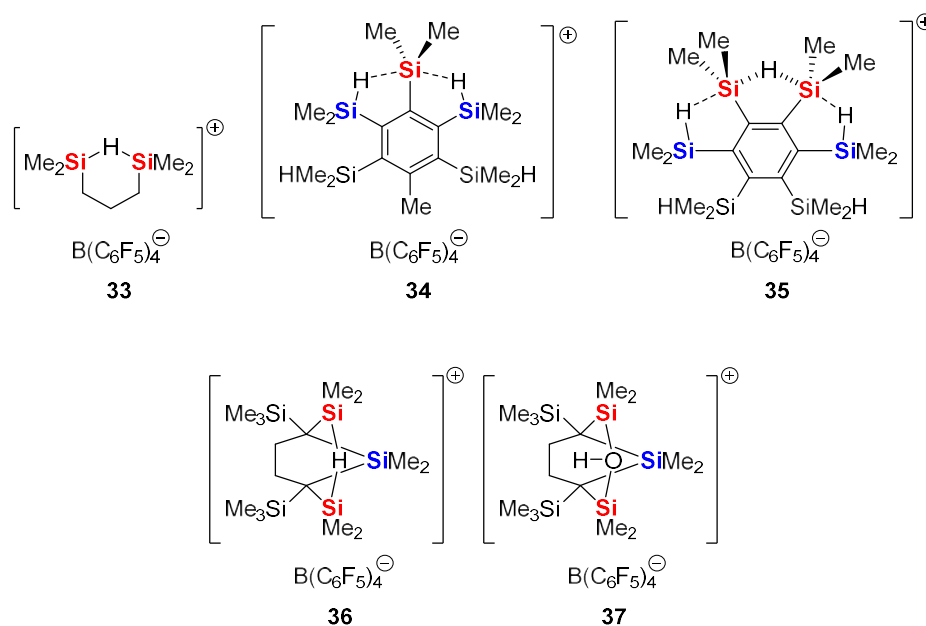


Figure 15. Ions silylium stabilisés en intramoléculaire par σ -donation de liaisons agostiques ou polyagostiques

Trois autres modèles de cations β -silylé inhabituellement stables **38-40** ont pu être obtenus (Figure 16).

Le groupe de Müller montre la formation d'un complexe arénium (**38**) stable en solution, à température ambiante.⁵⁸ Ce composé a été étudié notamment par calculs DFT et prouve clairement le caractère σ du complexe. Plus tard, en 2005, Lickiss et al., ont montré la formation d'une espèce cationique benzénium bis-silylé (**39**).⁵⁹ Deux autres arénium bis-silylés (**40a,b**) ont été obtenus, et les calculs DFT montrent une délocalisation de la charge positive dans le cycle aromatique.⁶⁰

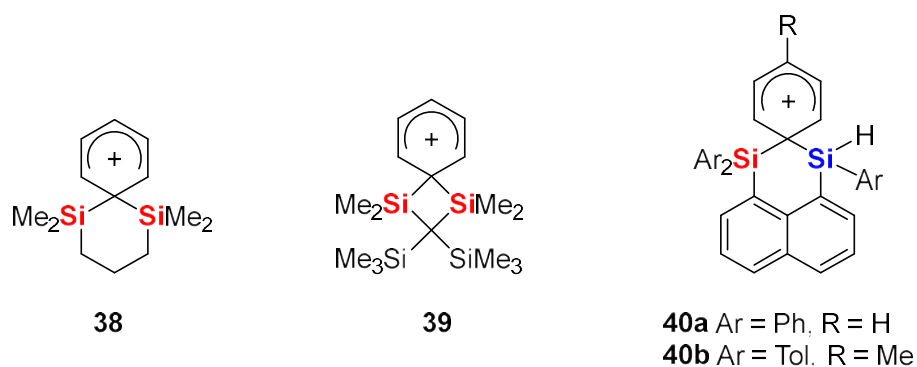


Figure 16. Ions silylium stabilisés par donation σ d'un groupement aryle

Suite à ces premiers exemples, plusieurs groupes de recherche ont cherché à développer des modèles permettant de contrôler la stabilisation intramoléculaire apportée au centre silylé. L'idée ici est de contrôler l'acidité de Lewis de l'ion silylium en ajustant la donation électronique de la base de Lewis.

C'est le cas des ions silylium stabilisés par groupement oxazoline (**41** et **42**) ou groupement 1,3-dithiolane-2-yl (**43** et **44**) qui ont été synthétisés par le groupe d'Oestreich en 2014 (Figure 17).⁶¹

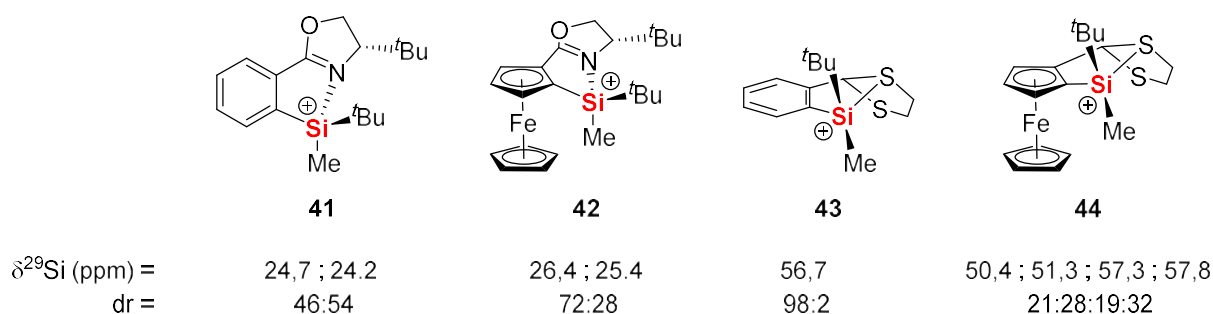


Figure 17. Exemples d'ions silylium chiraux (dr : ratio diastéréomérique)

Il s'avère que la stabilisation apportée par l'atome d'azote du groupement oxazoline est trop forte ce qui conduit à des modèles peu ou pas réactifs. C'est pourquoi le motif oxazoline a été remplacé par le motif 1,3-dithiolane-2-yl conduisant aux composés **43** et **44**. Les ions silylium montrent clairement une meilleure activité catalytique du fait de la plus faible donation du

soufre par rapport à l'atome d'azote. Cette plus faible donation est notamment justifiée par les déplacements chimiques en RMN du silicium qui ont tendance à être plus déblindés (Figure 17).

Le groupe de Müller s'est également intéressé à la relation entre la réactivité de l'ion silylium et sa stabilisation par une base de Lewis en prenant en compte différents paramètres comme la nature de la base de Lewis (**E**), la taille du cycle et les substituants sur les deux hétéroatomes (R^1 et R^2)(Figure 18).⁶²

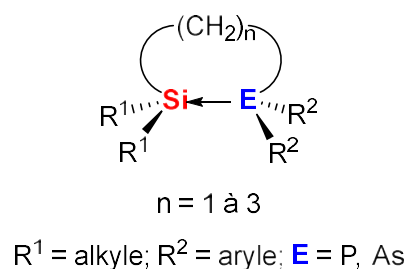


Figure 18. Ions silylium stabilisés par une base de Lewis. Relation entre taille de cycle, substituants et base de Lewis

Pour les cycles à 3 et 4 chaînons ($n = 1$ ou 2) l'obtention du silylium n'a pas été observée mais seulement la formation des sels de phosphonium **45** résultant de la réaction de la phosphine avec le trityle (Schéma 12). Les ions silylium **46-48** cycliques à 5 chaînons ont en revanche été obtenus par abstraction d'hydrure. Des calculs DFT ont par ailleurs montré que la liaison Si-P du composé **46** est plus stable que la liaison Si-As du composé **48** (-231 kJ/mol contre -196 kJ/mol respectivement). De plus, l'utilisation d'un groupement alkyle plus encombré sur le silicium ($R^1 = iso\text{-propyle}$) et de groupements électro-attracteurs sur le phosphore ($R^2 = \text{pentafluorophényle}$) abouti à une énergie de liaison Si-P plus faible (-156 kJ/mol) pour **47** en comparaison avec **46** (-231 kJ/mol). Ces exemples illustrent donc l'importance de la nature des substituants, de la taille du cycle formé, et du choix de la base de Lewis.

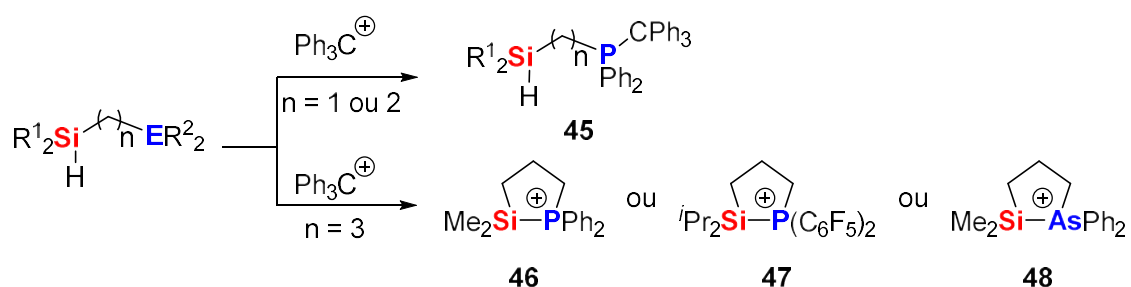


Schéma 12. Réaction de formation d'ions silylium dépendant de la taille de cycle

Par la suite, le groupe de Müller, a poursuivi l'étude d'interactions base de Lewis - ion silylium en utilisant une plateforme peri-naphthyle ou peri-acenaphthyle. De nombreux ions silylium stabilisés par une base de Lewis de type chalcogène : oxygène (**49a**, **50a**), soufre (**49b**, **50b**), sélénium (**49c**, **50c**), tellure (**49d**, **50d**) ont été préparés.⁶³ Tous ces ions silylium sont stables à température ambiante en solution à l'exception du composé **50a** qui se décompose en une journée dans le dichlorométhane. Une forte interaction entre le silicium et la base de Lewis a été obtenue pour les composés à base de tellure et de sélénium, l'interaction est plus faible pour les composés stabilisés par les atomes d'oxygène et de soufre (Figure 19).

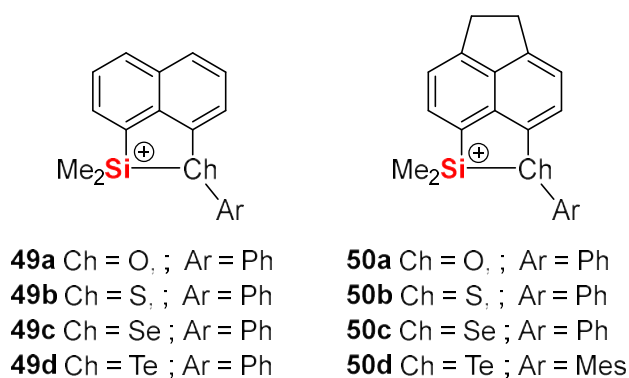


Figure 19. Plateforme peri-naphthyle et peri-acénaphthyle pour la stabilisation intramoléculaire d'ions silylium par des chalcogènes

Le groupe de Landais a également étudié l'interaction base de Lewis – ion silylium impliquant une fonction éther (composé **51**, Figure 20).⁶⁴ La plateforme de type binaphthyle (plateforme à

chiralité axiale, très utilisée en catalyse asymétrique)⁶⁵ a permis l'étude de la stabilité configurationnelle du centre cationique silicié.

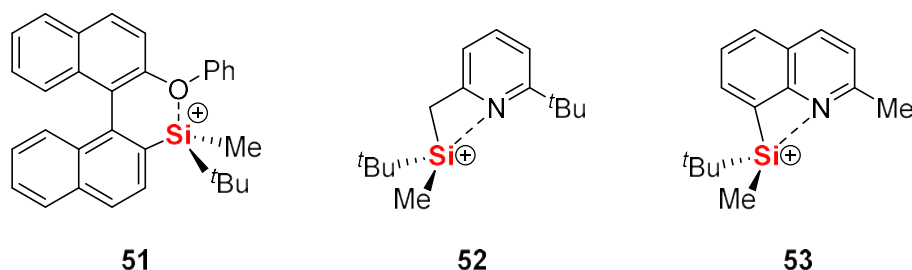


Figure 20. Exemples d'ions silylium chiraux

Plus récemment, des ions silylium stabilisés intramoléculairement par l'atome d'azote de la pyridine **52** ou de la quinoline **53** ont également été synthétisés et conduisent à une stabilité configurationnelle.⁶⁶

En résumé, la stabilisation intramoléculaire par une base de Lewis permet non seulement d'apporter des électrons dans l'orbitale p du silylium afin de le stabiliser mais peut aussi conduire à la formation d'un centre stéréogénique de configuration stable pouvant être utilisé en catalyse asymétrique.

4. Propriétés et réactivité des ions silylium

4.1. Acidité de Lewis des ions silylium

Le silicium présente 3 isotopes naturels : ²⁸Si (92,21 %), ²⁹Si (4,70 %) and ³⁰Si (3,09 %) mais seul l'isotope ²⁹Si qui possède un spin de ½ et donc un moment magnétique, est actif en spectroscopie RMN. La majorité des composés siliciés présente des déplacements chimiques en RMN ²⁹Si compris entre +50 et -200 ppm, avec cependant quelques exceptions.⁶⁷

Concernant les ions silylium, le déplacement chimique peut donner une première indication quant à son acidité de Lewis relative, mais cette donnée n'est pas absolue dans la mesure où la nature des substituants tout comme les contraintes géométriques impactent de manière importante la valeur du déplacement chimique. Cette donnée constitue toutefois une caractérisation simple à mettre en œuvre et traduit les interactions éventuelles entre le centre silylé et le milieu d'analyse en solution (Figure 21).

Les ions silylium libres, ayant une forte acidité de Lewis, présentent un déplacement chimique à champ faible, au-delà des 200 ppm (typiquement les composés **5**, **11** et **12**). Les ions silylium stabilisés présenteront des déplacements chimiques plus blindés typiquement entre 60 et 100 ppm. Ces déplacements chimiques traduisent l'environnement électronique des ions silylium et par conséquent leur acidité de Lewis mais il convient de la distinguer de leur réactivité potentielle. Comme nous l'avons vu, pour certains modèles, la gêne stérique peut fortement limiter l'accessibilité au centre silylé et par conséquent sa réactivité. Pour déterminer une échelle d'acidité/réactivité, d'autres méthodologies ont été mises au point.

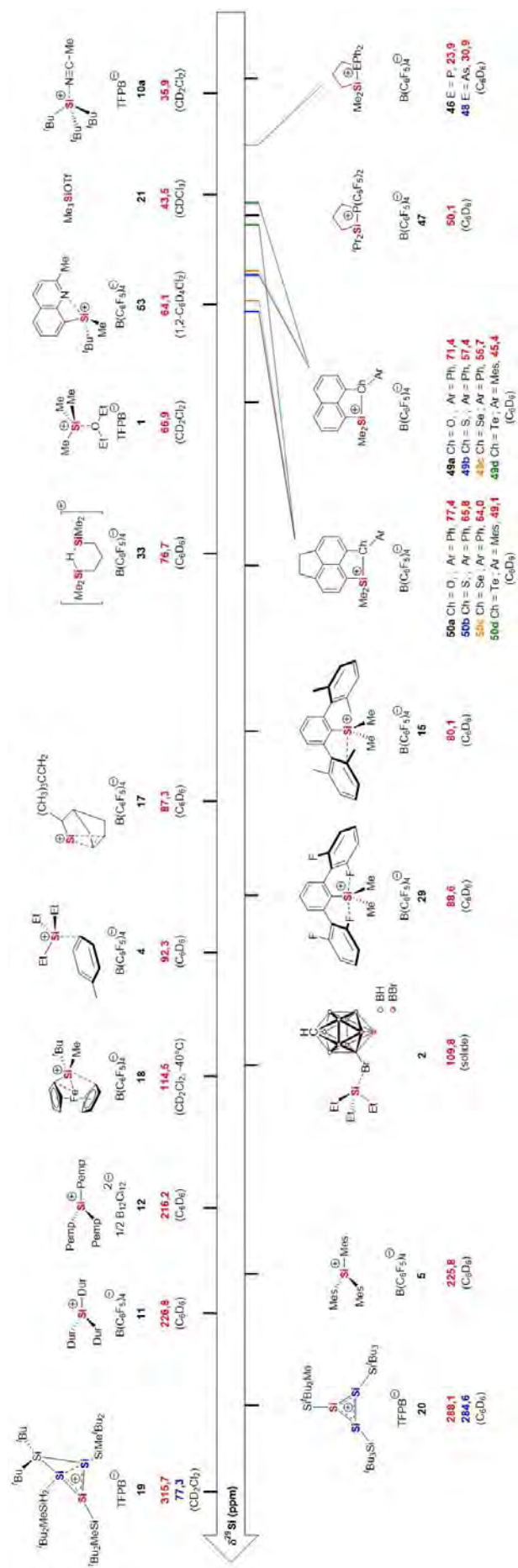


Figure 21. Echelle de déplacements chimiques en ²⁹Si RMN de différents ions silylium

Une première méthode est basée sur l'étude de l'interaction entre une base de Lewis et l'ion silylium dont l'impact se traduit sur le déplacement chimique d'un noyau chimique donné. La méthode dite de Child utilise le crotonaldéhyde en tant que base de Lewis, et c'est l'effet sur le déplacement chimique du proton en γ qui est analysé en RMN (Figure 22).⁶⁸

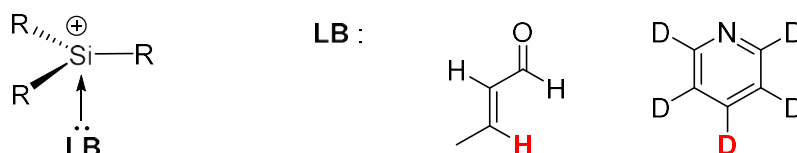


Figure 22. Evaluation de l'acidité de Lewis d'ions silylium : Méthode de Child (crotonaldéhyde) et de Hilt (Pyridine)

La méthode de Hilt utilise comme base de Lewis la pyridine deutérée et c'est le déplacement chimique du deutérium en position 4 qui sert de sonde en RMN ^2H (Figure 22).⁶⁹

La méthode la plus répandue pour l'évaluation de l'acidité de Lewis des ions silylium, basée sur le déplacement chimique en RMN ^{31}P , est la méthode de Gutmann-Beckett. Le plus souvent c'est l'oxyde de triéthylphosphine qui est employé comme base de Lewis (Schéma 13).⁷⁰ Les auteurs ont introduit une formule permettant de définir le nombre accepteur (AN) d'une espèce, qui repose sur la différence entre le déplacement chimique de l'oxyde de phosphine libre et coordiné, que multiplie un facteur d'échelle constant:

$$\text{AN} = \Delta\delta^{31\text{P}} \times 2,348$$

Une échelle est ainsi obtenue qui va de l'hexane (solvant non coordinant, AN = 0) à SbCl_5 (AN = 100). Cette méthode présente l'avantage d'utiliser un composé commercial, peu cher, soluble dans de nombreux solvants et de la simplicité d'accès à l'analyse ^{31}P (analyse rapide : abondance naturelle 100 %, pas/peu de superposition de signaux).

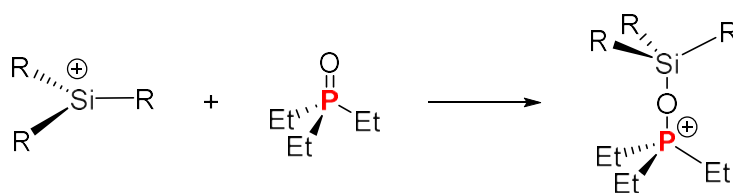


Schéma 13. Méthode d'évaluation de l'acidité de Lewis de Gutmann-Beckett

De manière intéressante, cette méthode a pu être utilisée pour l'évaluation des ions silylium libres malgré leur protection stérique majeure.⁷¹ Cette méthode a également été utilisée pour l'évaluation de l'acidité de Lewis d'autres espèces électrophiles tels les boranes et notamment le tris(pentafluorophenyl)borane ($[B(C_6F_5)_3]$ ou BCF).^{72,73}

Ces trois premières méthodes reposent sur une interaction base de Lewis/centre électrophile silylé plutôt forte qui peut présenter des limites. En effet cette interaction peut conduire à la rupture d'une stabilisation intramoléculaire modérée.⁷⁴ Pour éviter cette difficulté, le groupe de Müller a récemment introduit une nouvelle sonde, le *p*-fluorobenzonitrile, qui est une base de Lewis faible, dont l'interaction faible avec le centre électrophile permet de mieux préserver les ions silylium faiblement stabilisés (Schéma 14).⁵⁴ Celle-ci présente également l'avantage d'un suivi aisé par RMN ¹⁹F.

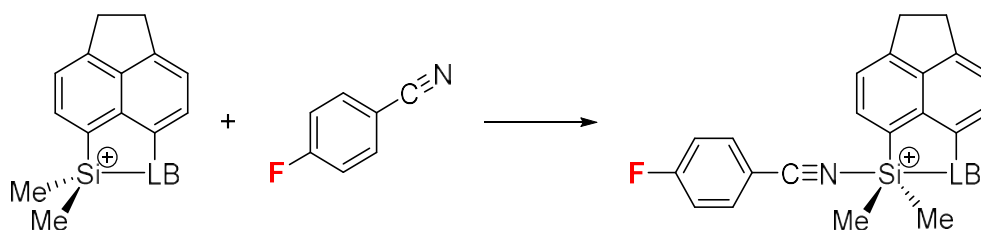


Schéma 14. Méthode d'évaluation développée par Müller pour les ions silylium stabilisés par une base de Lewis

Une approche théorique permet d'éviter les limitations des méthodes expérimentales précédentes.⁷⁵ Il s'agit de l'évaluation de l'acidité de Lewis *via* l'étude de l'affinité avec les anions fluorures (fluoride anion affinities, FIA, en anglais).^{76,77} Celle-ci est très générale et permet de considérer tous les types d'ions silylium (libres, faiblement ou fortement stabilisés).⁷¹

4.2. Réactivité des ions silylium

Les ions silylium trivalents libres sont ceux qui présentent la plus grande acidité de Lewis et devraient correspondre aux systèmes les plus intéressants en catalyse. Cependant, la stabilisation cinétique nécessaire ne permet pas de bénéficier de cette électrophilie exceptionnelle. Par contre, les ions silylium faiblement stabilisés permettent l'exploitation de leur électrophilie, en raison de l'accessibilité du site silylé. La stabilisation interne va également favoriser la reformation du silylium initial suite à la formation d'adduits avec les substrats.

4.4.1. Réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder est une réaction de cycloaddition entre un diène conjugué et un diénophile. Classiquement, en l'absence de catalyseur, cette réaction nécessite une activation thermique conséquente. De nombreuses recherches ont permis d'établir que des acides de Lewis pouvaient catalyser cette réaction. Ainsi, le chlorure de zinc, les boranes, des dérivés de l'étain ou encore de l'aluminium ont largement été employés pour accélérer la réaction tout en améliorant sa régio- et stéréo-sélectivité (Figure 23).⁷⁸ La réaction de Diels-Alder est donc une réaction idéale pour tester la capacité des ions silylium en catalyse. En effet, il existe de nombreuses données expérimentales concernant la réactivité relative des substrats mis en jeu, ce qui permet d'évaluer finement l'activité du catalyseur. Ainsi, la réactivité relative de chaque diène sera présentée par rapport au cyclopentadiène (substrat référence). En ce qui concerne les diénophiles, nous ne considérerons ici que l'acrylate de méthyle **58** qui est le moins réactif.

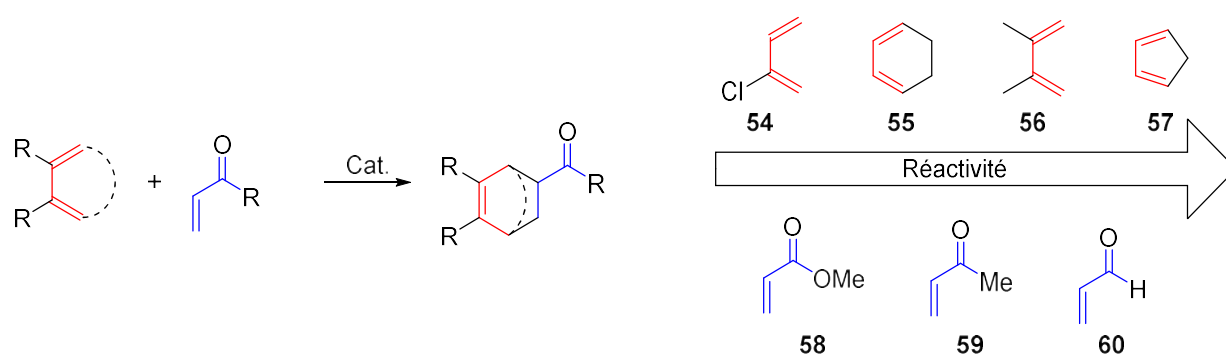


Figure 23. Réaction type de Diels-Alder et échelle de réactivité relative des diènes et de diénophiles

Afin d'évaluer la difficulté de la réaction Diels Alder, considérons la réaction entre le cyclohexadiène **55** (500 fois moins réactif que le cyclopentadiène **57**) et l'acrylate de méthyle **58**. En présence de 1,5 mol% de chlorure d'aluminium, et d'un chauffage au reflux du toluène pendant 24 h, un rendement de 33 % en cyclohexène peut être obtenu (Tableau 3, Entrée 1).^{79,80,81} Le groupe de Ghosez a également démontré que l'ion silylium Me_3SiOTf **21** ne présente pas une acidité de Lewis suffisante pour catalyser cette réaction dans le toluène à 0°C (Tableau 3, entrée 2). En revanche, associé à un contre ion moins coordinant tel que le bis(trifluorométhane)sulfonimide (NTf_2^-), l'emploi de 10 mol% de **22** conduit à un rendement de 92 % en 1 h à 0°C (Tableau 3, entrée 3). La diminution de cette charge catalytique à 1 mol % entraîne une chute d'activité conséquente (6 %) (Tableau 3, entrée 4). Le groupe de Sawamura a pu obtenir avec seulement 1 mol% de $\text{Et}_3\text{Si}^+(\text{C}_7\text{H}_8)$ **4** un rendement de 97 % en 1 h (Tableau 3, entrée 5).⁸² La stabilisation faible apportée par le noyau toluène conduit à une activité bien supérieure. L'ion silylium stabilisé par le ferrocène **18** du groupe d'Oestreich permet de réaliser la réaction à -78°C dans le dichlorométhane en 3 h (Tableau 3, entrée 6).³⁸

Tableau 3. Réactions de Diels-Alder catalysées

	Cat.	mol%	Diène	Diénoophile	t (h)	T (°C)	Solvant	Rdt (%)	Ref.
1	AlCl ₃	1,5			24	Reflux	THF	33	81
2	Me ₃ SiOTf (21)	10			1	0	Tol.	0	82
3	Me ₃ SiNTf ₂ (22)	10			1	0	Tol.	92	82
4	Me ₃ SiNTf ₂ (22)	1			1	0	Tol.	6	82
5	Et ₃ Si ⁺ (C ₇ H ₈) (4)	1			1	0	Tol.	97	82
6		1	55	58	3	-78	CH ₂ Cl ₂	95	38
7	AlCl ₃	150			18	40	CH ₂ Cl ₂	Quant.	83
8		5			24	-30	CH ₂ Cl ₂	68	38

La différence d'activité entre le chlorure d'aluminium et l'ion silylium d'Oestreich est encore plus remarquable lorsque la réaction de Diels-Alder est réalisée entre le 2-chlorobutadiène **54** (10 000 fois moins réactif que le cyclopentadiène) et l'acrylate de méthyle **58**. Un rendement quantitatif en 18 h à 40 °C est obtenu lorsque 150 mol% de AlCl₃ sont utilisés (Tableau 3, entrée 7), alors qu'avec seulement 5 mol% de **18** un rendement de 68 % est obtenu à -30°C, en 24 h (Tableau 3, entrée 8).^{38,83}

4.4.2. Activation de liaisons C-F

La réaction d'hydrodéfluorination, qui au premier abord peut être considérée comme simple, en raison d'un remplacement d'un fluorure par un hydrure, est en réalité très difficile en raison de la liaison C-F forte (108,2 kcal/mol). Pour réaliser cette transformation, l'acidité de Lewis des ions silylium a été largement mise à contribution tout comme la grande affinité du silicium pour le fluor (force de liaison Si-F : 134,9 kcal/mol). Cette différence d'énergie (C-F vs Si-F) va permettre l'obtention d'une transformation thermodynamiquement favorable.

Le premier article traitant de la réaction d'hydrodéfluorination provient du groupe d'Oserov.⁸⁴ Il a tout d'abord établi que le tris(pentafluorophényl)borane et le triéthylsilyltriflate **21** (Et₃SiOTf) ne présentaient pas une acidité de Lewis suffisante pour transformer le trifluorométhylbenzène en toluène (Tableau 4, entrées 1-2). En utilisant un ion silylium plus ionisé tel que l'ion triéthylsilylium stabilisé par le toluène **4**, le trifluorométhylbenzène est entièrement consommé en moins de 2 h à température ambiante (Tableau 4, entrée 3). Cette réaction a été étendue à d'autres substrats aromatiques substitués par des halogènes [C(sp²)-X], pour lesquels ce système est parfaitement régiosélectif (seuls les atomes de fluor portés par le groupement trifluorométhyle [C(sp³)-F] en position benzylique subissent cette réaction d'hydrodéfluorination). Cette sélectivité permet la réalisation de cette réaction dans les solvants aromatiques chlorés (parfois utilisés pour solubiliser les ions silylium).⁸⁴

D'un point de vue mécanistique, les auteurs suggèrent que la première étape consiste en l'abstraction d'un fluorure par l'ion silylium pour former un fluorosilane et un carbocation. Ce dernier est ensuite réduit par une molécule de silane régénérant par la même occasion le catalyseur, l'ion triéthylsilylium.

Tableau 4. Catalyse d'hydrodéfluorination du trifluorotoluène

Entrée	Cat.	mol%	t (h)	T (°C)	Solvant	Conv. (C-F)	Ref.
1	B(C ₆ F ₅) ₃	3,4	24	22	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	1%	84
2	Et ₃ SiOTf (21)	3,4	168	110	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	0 %	84
3	Et ₃ Si ⁺ (C ₇ H ₈) B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ (4)	3,4	< 2h	22	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	> 99 %	84
4	 (31a)	4,7	< 1h	-15 à 25	C ₆ H ₆	> 99%	53
5	 (2)	0,05	12	25	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	> 97%	85

Le groupe de Müller parvient lui aussi à transformer le même substrat en moins d'une heure avec 3,4 mol % de l'ion silylium **31a** (Tableau 4, entrée 4).⁵³

Un peu plus tard, Oserov a utilisé l'ion triéthylsilylium stabilisé par un atome de brome du carborane **2** et obtenu un système particulièrement actif. Ainsi avec une charge catalytique de 0,05 mol %, une conversion supérieure à 97 % est observée en 12 h à température ambiante (Tableau 4, entrée 5).⁸⁵ Ce catalyseur permet plus généralement d'effectuer des réactions d'hydrodeshalogénéation sur des substrats analogues.

Les ions silylium de type **2** d'Oserov formés *in situ* et **31a** de Müller permettent également de réaliser la réaction d'hydrodéfluorination sur les fluoroalcanes (Tableau 5).^{53,85,86} Ainsi le fluorodécane est réduit en décane à l'aide de triéthylsilane à température ambiante.

Tableau 5. Hydrodéfluorination d'alkyles fluorés

Entrée	Cat.	mol%	t (h)	T (°C)	Solvant	Conv. (C-F)	Ref.
1	 (31a)	2,2	1	25 °C	C ₇ H ₈	99 %	53
2	[Ph ₃ C] ⁺ [HCB ₁₁ H ₅ Cl ₆] ⁻	0,17	24	25 °C	o-C ₆ H ₄ Cl ₂	> 97 %	85

En 2017, Müller a quant à lui utilisé les ions silylium **49a-d** stabilisés par des éléments du groupe 16 (Tableau 6).⁶³

Tableau 6. Hydrodéfluorination de fluoroalcanes catalysée par **49a-d**

Silylium	Ch	TON
49a	O	82
49b	S	124
49c	Se	109
49d	Te	13

L'auteur propose un mécanisme coopératif faisant intervenir l'activation réversible de la liaison Si-H (Schéma 15). En effet, l'activation de la liaison Si-H se fait par coopération entre le centre silylé cationique et la base de Lewis du groupe 16 (Ch). Le silane ainsi activé réagit avec le composé fluoré pour former l'alcane correspondant et régénérer le catalyseur.

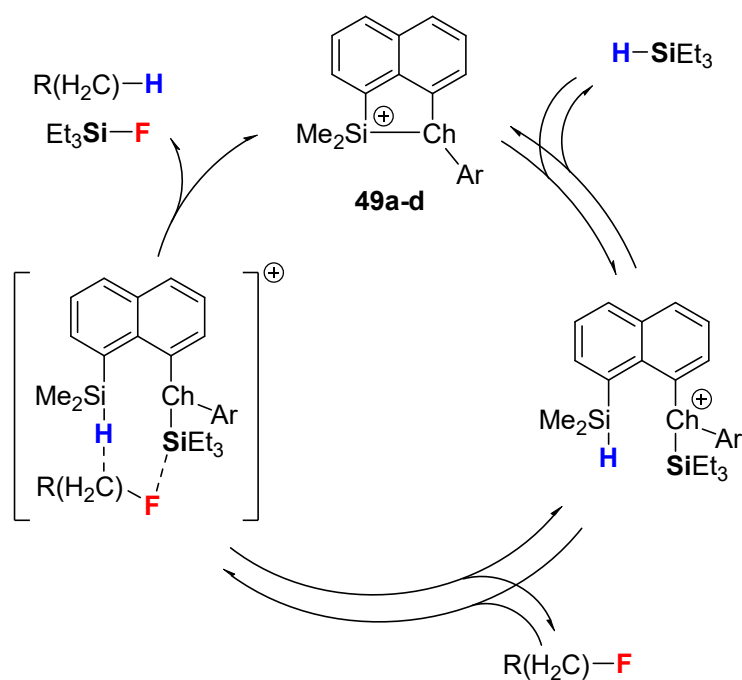


Schéma 15. Mécanisme proposé pour l'hydrodéfluorination de fluoroalcanes catalysée par **49a-d**

De plus, Müller a remarqué qu'aucun produit de réarrangement hydrocarboné n'a été observé et donc que le produit final se forme par métathèse concertée.

Ce mécanisme est analogue au mécanisme proposé par Oestreich par un système métallique au Ruthénium.⁸⁷

4.4.3. Friedel-Crafts par activation C-H

La réaction de Sila-Friedel-Crafts consiste en la silylation directe d'un arène sans pré-fonctionnalisation préalable. Plusieurs méthodes efficaces impliquant l'activation de liaisons $C(sp^2)-H$ ont récemment été décrites, soit catalysées par les métaux de transition,^{88,89} soit impliquant la voie radicalaire.^{90,91} La substitution électrophile aromatique (S_EAr) catalysée par des ions silylium en tant qu'acide de Lewis reste peu développée. En effet, l'intermédiaire de Wheland qui résulte de l'addition d'un silylium sur un noyau aromatique, forme une espèce qui est plus stable que son analogue carboné, en raison de l'effet β stabilisant du silicium, qui

engendre une réversibilité (phénomène non rencontré dans le cas de la création d'une liaison carbone-carbone, puisque le produit d'addition est plus stable, Figure 24).⁹²

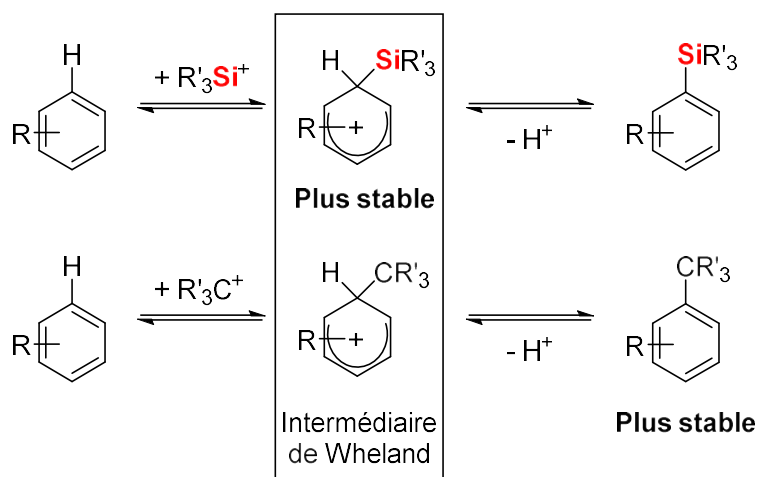


Figure 24. Intermédiaire de Wheland par réaction avec un ion silylium ou un carbocation

Les conditions expérimentales des premières publications traitant de la réaction de sila-Friedel-Crafts sont évidemment proches de celles employées pour la réaction classique de Friedel-Crafts. Le groupe de Wright a ainsi développé une version stœchiométrique employant le chlorure de bore comme acide de Lewis, dans des conditions assez drastiques (300-350 °C sous pression) (eq (5), Schéma 16), lui permettant d'obtenir le trichlorophénylsilane par libération de dihydrogène.⁹³

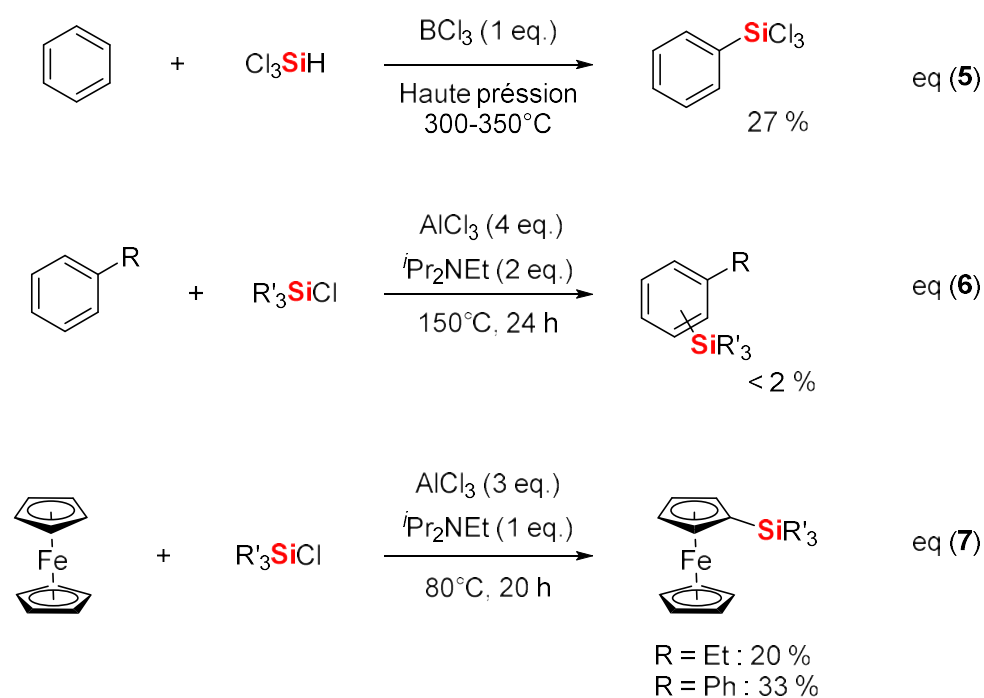


Schéma 16. C-H Silylation de Friedel-Crafts

Deux articles du groupe du Pr. Olah démontrent la difficulté de la réaction. Ainsi, en présence d'un large excès de trichlorure d'aluminium pour activer le chlorosilane, et de base, pour déplacer l'équilibre de l'intermédiaire de Wheland, le produit de silylation est obtenu à hauteur de 2 % (eq (6), Schéma 16).⁹⁴ La $S_{E}A_r$ est favorisée pour les substrats plus riches en électron, tel que le ferrocène pour lequel un rendement modeste est obtenu dans des conditions bien plus douces (eq (7), Schéma 16).⁹⁵

La réaction a été étendue à d'autres hétéroarènes riches en électrons, tels que les indoles protégés sur l'atome d'azote. Dans ce cas, le groupe de Frick utilise directement un silane électrophile tel que Me_3SiOTf en présence d'un large excès de base (Schéma 17).⁹⁶ Cette réaction est régiosélective sur le carbone C3 de l'indole qui est connu pour être la position la plus réactive de la molécule.

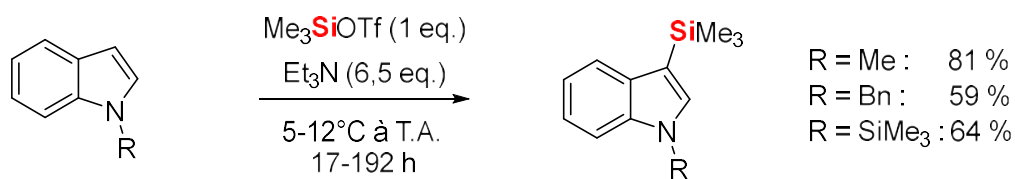


Schéma 17. Sila-Friedel-Crafts d'indoles

Une version catalytique de la réaction a été développée par Hou en 2016, en utilisant 2,5 mol% de BCF, en tant qu'acide Lewis fort, et deux équivalents de diphénylsilane en présence de base (Schéma 18).⁹⁷ De manière intéressante, c'est la position C5 de l'arène qui est ici substituée, position très difficile à activer même avec des métaux de transition.^{98,99}

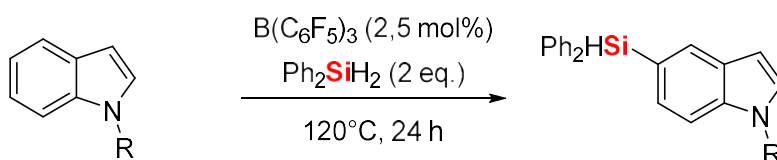


Schéma 18. Sila-Friedel-Crafts catalysée par le BCF

Kawashima a établi l'implication d'un ion silylium dans la réaction de sila-Friedel-Crafts en version intramoléculaire (Schéma 19). En effet, l'utilisation stœchiométrique du cation trityle permet d'abstraire l'hydruure du silane et donc de former un ion silylium, qui subit une $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ intramoléculaire en présence d'une base (ici la 2,6-diméthylpyridine).^{100,101}

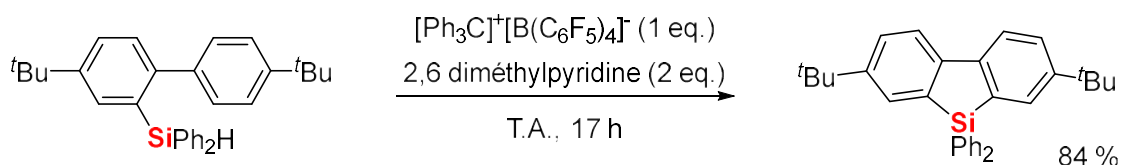


Schéma 19. Sila-Friedel-Crafts intramoléculaire

La version catalytique de cette réaction a par la suite été développée par Ingleson grâce au BCF, en présence d'une quantité catalytique de base (Schéma 20). Une activation thermique est requise pour obtenir un rendement similaire à Kawashima en quelques heures.¹⁰²

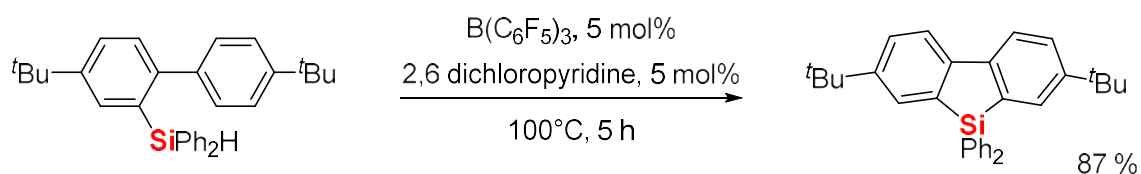


Schéma 20. Sila-Friedel-Crafts intramoléculaire catalysé par le BCF

D'autres processus catalytiques de sila-Friedel-Crafts ont été développés grâce à l'emploi d'un acide de Bronsted¹⁶ ou de métaux de transition.^{98,99}

4.4.4. C-H arylation par activation C-F

Le groupe de Siegel a combiné la possibilité d'activer une liaison C-F et la réaction d'arylation dans une réaction en cascade. Ainsi, l'abstraction d'un fluorure du substrat **61** à l'aide d'un ion silylium conduit à une espèce intermédiaire de Wheland, qui va subir une substitution électrophile aromatique intramoléculaire, pour donner un second intermédiaire de Wheland plus stable. Ce dernier est ensuite déprotoné par le (Mes)₂SiMe₂ pour donner le fluoranthène (molécule cible). Le silylium est ensuite régénéré par perte d'un groupement mésityle (Schéma 21, gauche).¹⁰³ Ce type de réactivité a notamment été appliqué en science des matériaux.¹⁰⁴

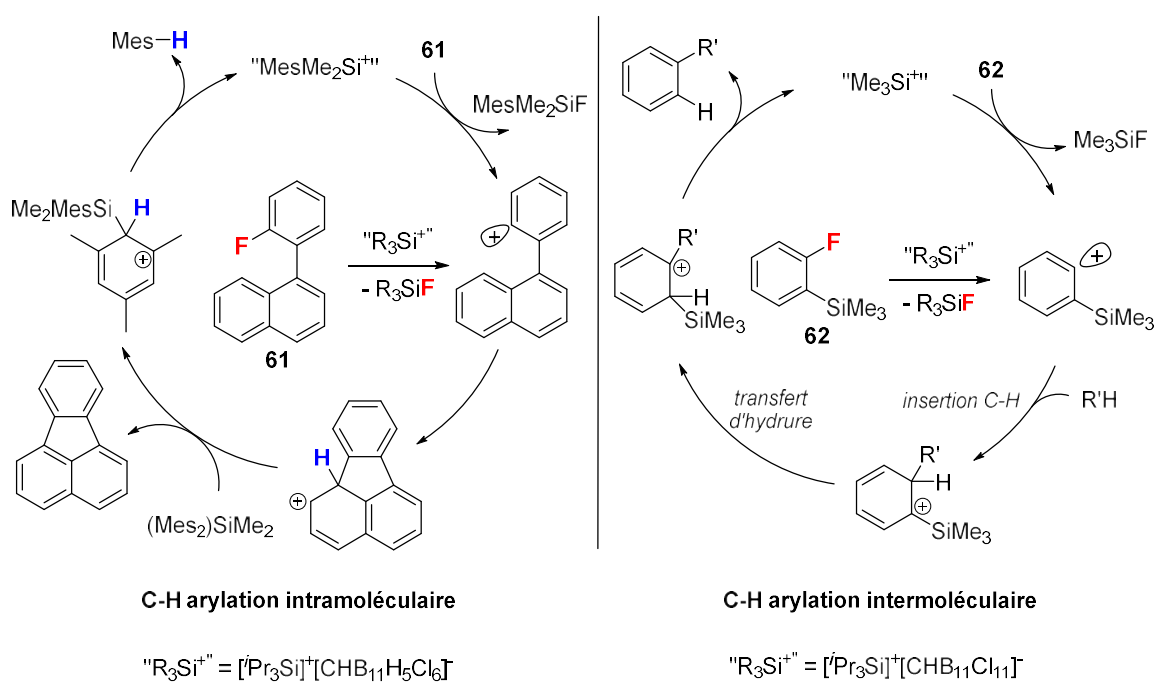


Schéma 21. Cycle catalytique CH-arylation par abstraction de fluorure intra et intermoléculaire

Une version intermoléculaire a été développée par l'équipe de Nelson et al., qui repose également sur l'abstraction d'ion fluorure d'un aryle silylé en position ortho **62** par une quantité catalytique d'ion silylium. Le cation phényle stabilisé par l'effet β du groupement silyle subit une insertion d'une liaison C-H suivie par un transfert d'hydrure pour conduire au produit cible et à la régénération de l'ion silylium (Schéma 21, droite).¹⁰⁵

4.4.5. Hydrosilylation de liaisons polarisées

Même s'il existe quelques exemples de réaction d'hydrosilylation d'alcènes catalysés par les ions silylium,⁷⁸ nous ne développerons ici que l'hydrosilylation de liaisons polarisées telles que les fonctions carbonyles, nitriles ou imine. L'activation du monoxyde de carbone sera considérée dans le paragraphe suivant concernant l'activation des petites molécules. Naturellement, la polarisation d'une liaison résulte de la différence d'électronégativité ($\Delta\chi$) entre les deux atomes concernés et la réactivité de cette dernière est proportionnelle à cette différence. La liaison C-O des dérivés carbonyles est donc plus réactive qu'une liaison C-N. En

complément, les effets électroniques (inductifs et mésomères) des substituants portés par cette insaturation permettent de comprendre l'ordre de la réactivité établi ci-dessous (Figure 25).

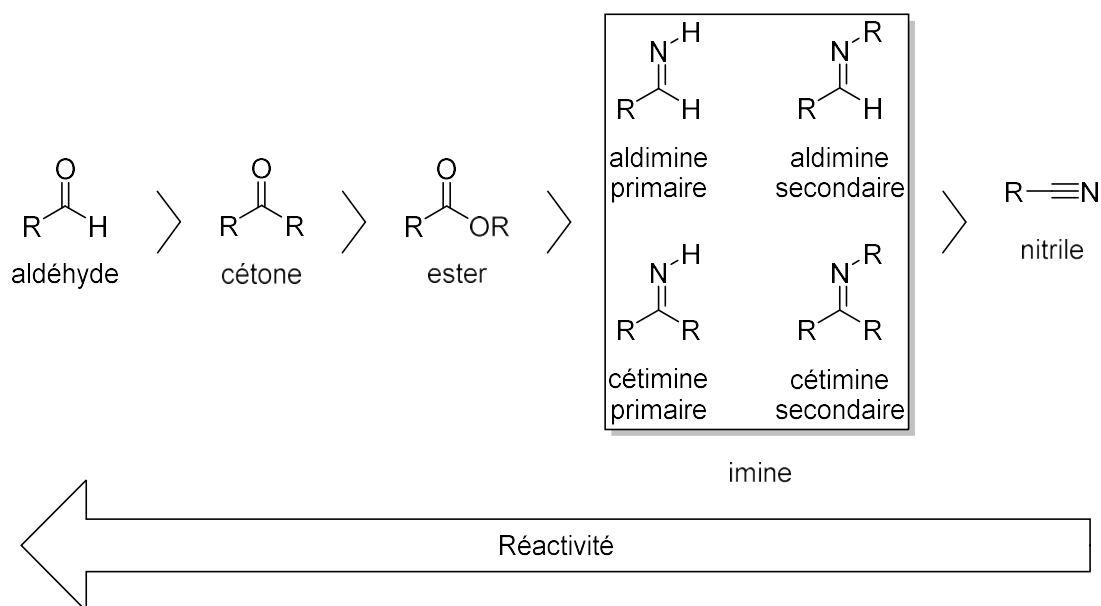


Figure 25. Différence de réactivité entre substrats à liaisons polarisées

La réaction d'hydrosilylation d'un composé insaturé consiste en l'addition d'un hydrogénosilane sur cette insaturation. Cette réaction nécessite la plupart du temps l'emploi d'un catalyseur qui peut être de différentes natures : métaux de transitions, bases de Lewis ou encore des acides de Lewis.^{106,107}

Le premier exemple d'hydrosilylation catalysée par un ion silylium concerne la réduction de cétones en 1992 par le groupe de Kira (Schéma 22).¹⁰⁸ Dans ce cas, l'alcool silylé n'est pas le produit final, une double réduction conduit à la formation du produit de désoxygénation. Kira génère *in situ* l'ion silylium par réaction du triméthylchlorosilane avec [Na][TPFB]. L'ion silylium active la fonction cétone via l'atome d'oxygène de la benzophénone pour générer le carbocation **A** (Schéma 22), qui réagit avec un silane pour donner l'ion bis(triméthylsilyl)oxonium **B** (Schéma 22). La libération de l'hexaméthylidisiloxane génère le carbocation **C** (Schéma 22) qui va être réduit par un deuxième équivalent de silane. L'ion silylium ainsi reformé peut de nouveau réagir avec une nouvelle molécule de benzophénone et poursuivre le cycle catalytique.

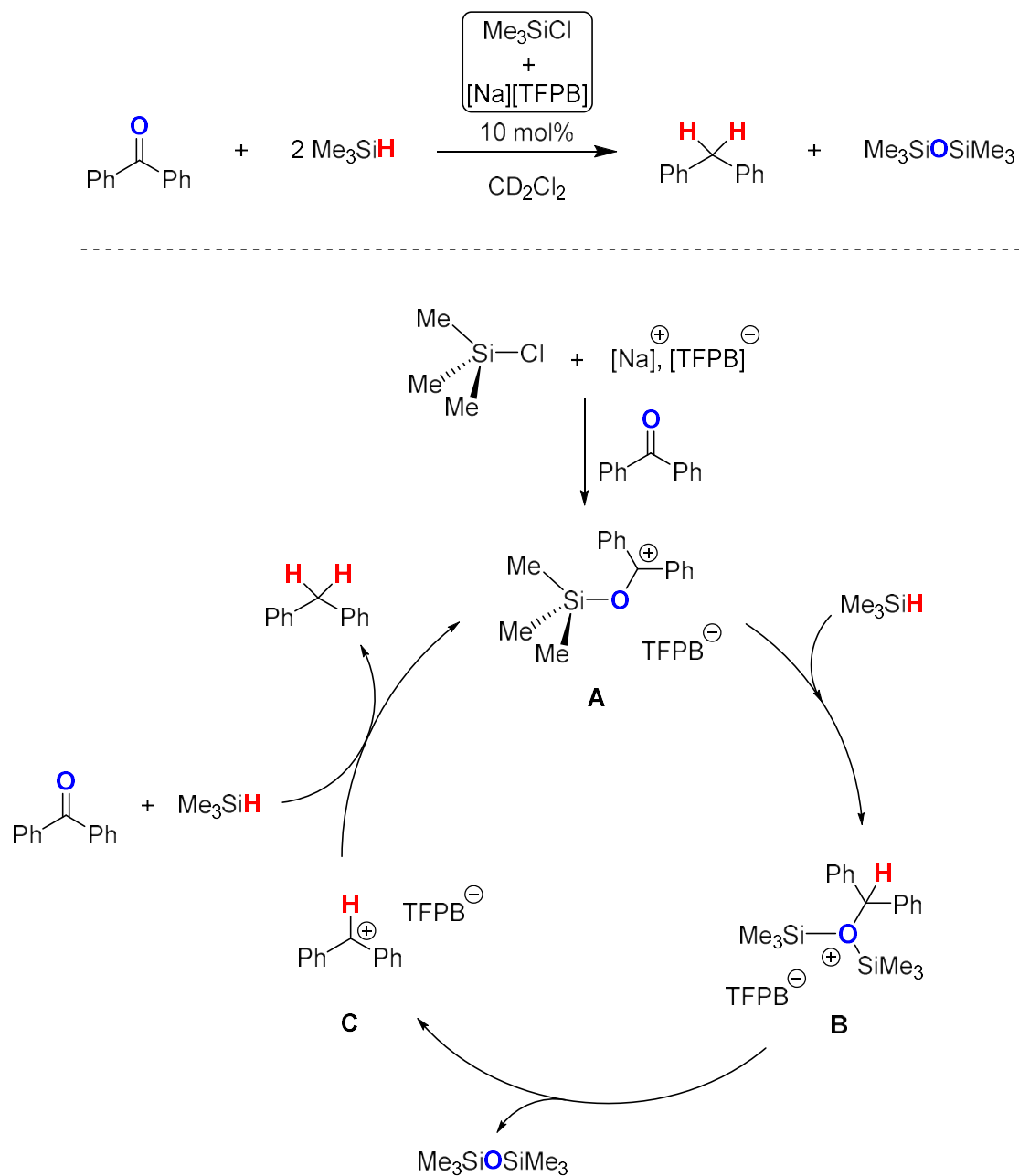
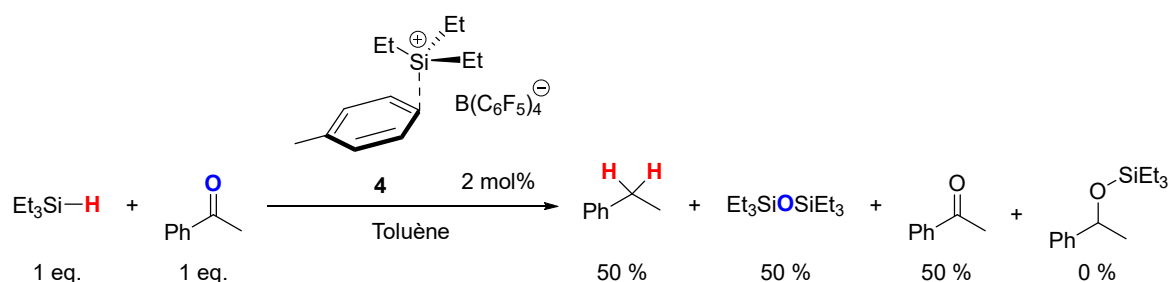


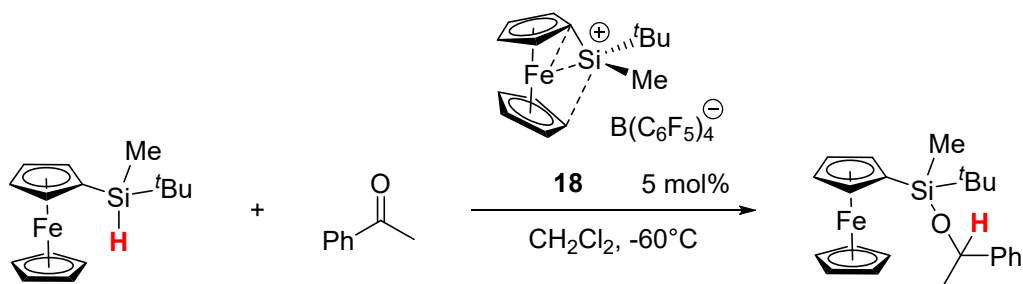
Schéma 22. Réaction de désoxygénation de la benzophénone et mécanisme réactionnel proposé

Afin de confirmer ce cycle catalytique, le groupe de Piers, étudie la réduction de l'acétophénone par un équivalent de triéthylsilane, en utilisant l'ion silylium Et₃Si⁺(C₇H₈) B(C₆F₅)₄⁻ (Schéma 23).¹⁰⁹ Alors que le triéthylsilane est complètement consommé, l'acétophénone est seulement consommée à hauteur de 50 %. De plus, l'éthylbenzène et

l'hexaéthylidisiloxane sont présents dans un ratio 1:1. Ce bilan réactionnel valide le mécanisme proposé par Kira (passage par un carbocation) qui explique notamment l'absence de formation de l'éther silylé.



La chimiosélectivité de la réaction est cependant fonction du silane et du catalyseur employé. Ainsi le groupe d'Oestreich décrit la formation du produit d'hydrosilylation classique de l'acétophénone lorsqu'un silane encombré est employé, en utilisant l'ion silylium stabilisé par le ferrocène **18** en tant que catalyseur (Schéma 24).¹¹⁰ Les auteurs suggèrent que cette différence de sélectivité repose sur la gêne stérique apportée par le catalyseur et le silane qui empêchent la formation d'un ion de type disilyloxonium (cf. molécule **B**, Schéma 22) et favorise par conséquent la libération du catalyseur et le produit d'hydrosilylation attendu.



L'ion silylium stabilisé par le ferrocène d'Ostreich, formé in situ, permet également la réduction d'imines (Schéma 25). Après hydrolyse de l'amine silylé, l'amine correspondante est obtenue avec de bons rendements.¹¹¹

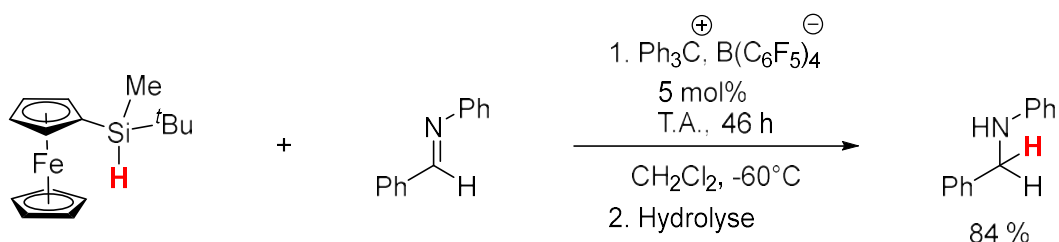
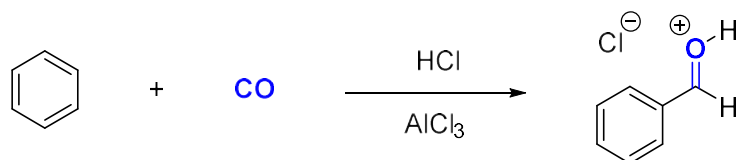


Schéma 25. Réduction d'imine en amine.

4.4.6. Activation de petites molécules

La réaction de Gattermann-Koch consiste en la formylation de composés aromatiques par le CO à haute pression (100 bar) (Schéma 26).¹¹² La réaction nécessite du chlorure d'hydrogène gazeux pour l'activation du CO et l'assistance d'un acide de Lewis tel que AlCl_3 . Le chlorure de cuivre peut également être utilisé comme co-catalyseur, pour faciliter la formation de l'acide chloroformique (HCOCl). A une pression plus haute, CuCl n'est pas nécessaire au fonctionnement de la réaction.



via la formation de : $[\text{H}(\text{OC})]^+ \rightleftharpoons [\text{H}(\text{CO})]^+$

Schéma 26. Réaction de Gatterman-Koch sous pression de CO et HCl en présence de benzène

Considérant la forte acidité de Lewis des ions silylium, Oestreich a utilisé l'ion tri-*isopropylsilylium* stabilisé par le carborane pour activer le CO, et permettre la substitution électrophile aromatique du benzène (Schéma 27).¹¹³ Deux modes d'activation du CO ont été considérés : via l'atome de carbone ou via l'atome d'oxygène pouvant conduire aux deux produits représentés schéma 27, mais les auteurs n'ont observé que l'éther silylé comme produit final.

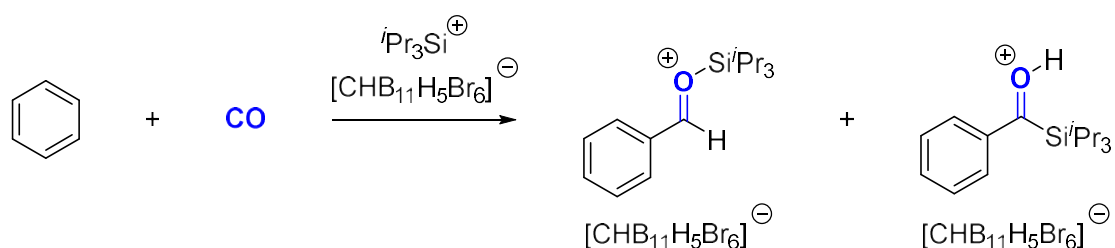


Schéma 27. Réaction d'activation de CO par le triisopropylsilylium

Sur la base de calculs DFT (l'ion tri-*isopropylsilylium* est remplacé par l'ion triéthylsilylium pour alléger les calculs),¹¹³ il semblerait que le CO ne serait pas activé directement par le silylium. En effet la formation des adduits **F** et **G** est vraisemblable avec de faibles énergies libres après réaction (seulement 3,1 et 13,6 kcal/mol respectivement, Schéma 28, bas), les choses se compliquent ensuite avec une barrière d'activation de 43,0 ou 64,3 kcal/mol. Le complexe **A** peut en revanche réagir dans des conditions cinétiquement plus favorables avec CO. C'est donc le proton en position *ipso* qui active le CO avec une barrière d'activation de 37,2 kcal/mol menant à l'intermédiaire **B** équivalent à $[\text{H}(\text{CO})]^+$ (Schéma 28, haut). Les étapes suivantes (**B** → **C**, **C** → **D** et **D** → **E**) impliquent de faibles barrières d'activation (maximum 6,7 kcal/mol pour l'étape **D** → **E**) pour conduire au produit **E** dont la formation est thermiquement favorable (23,3 kcal/mol).

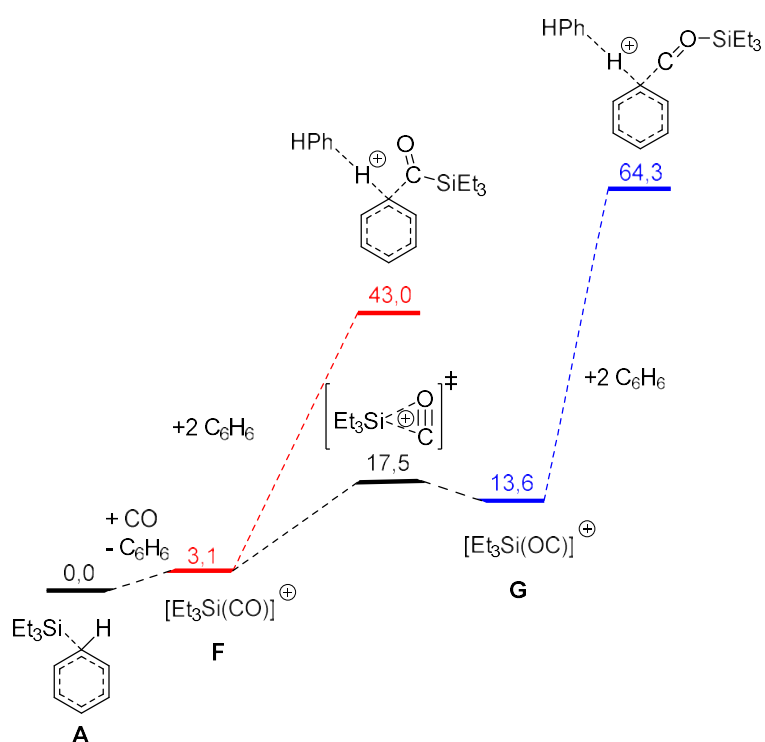
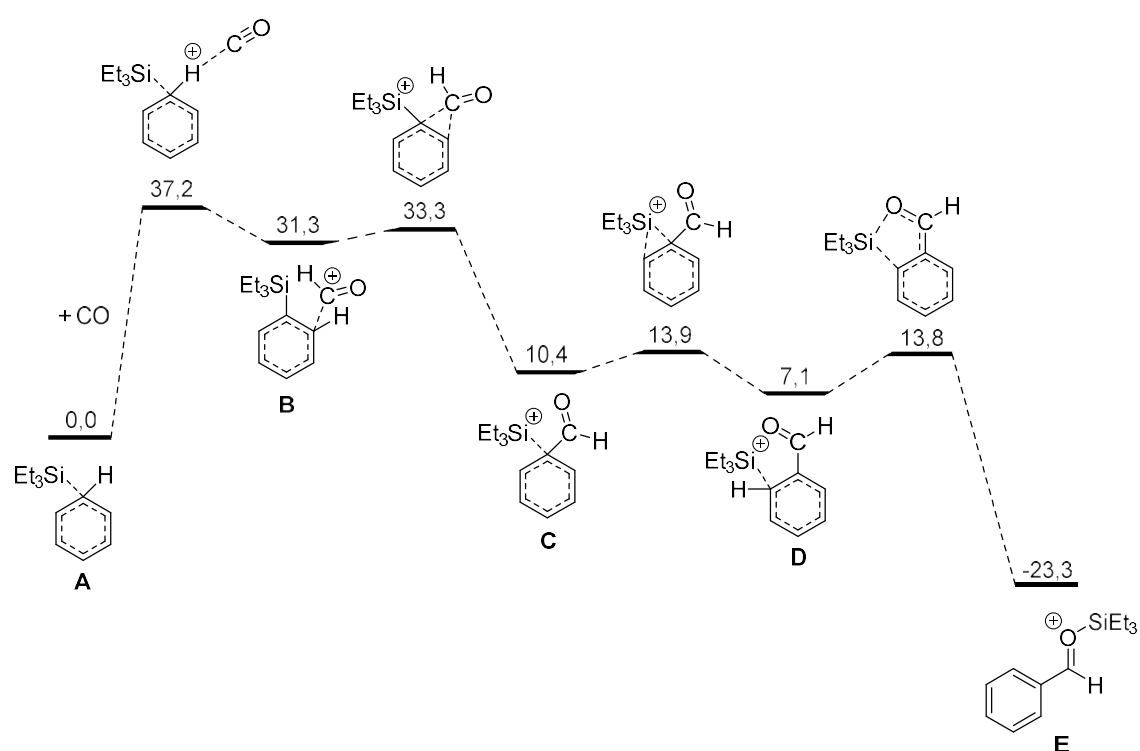


Schéma 28. Etude du mécanisme par calcul DFT. Profil d'énergie libre de Gibbs (état de référence en kcal/mol à 298 K et 1 mol/L), niveau de théorie PW6B95-D3 + COSMO-RS.¹¹³

Au cours des dernières années, l'utilisation de Paires de Lewis Frustrées (FLP) a permis l'activation de nombreuses petites molécules (H_2 , CO , CO_2 , NO , N_2O). Une paire de Lewis frustrée résulte de la combinaison d'un donneur (base de Lewis, **LB**) et d'un accepteur (acide de Lewis, **LA**), qui pour des raisons stériques ne peuvent pas interagir pour former l'adduit classique (Figure 26).¹¹⁴

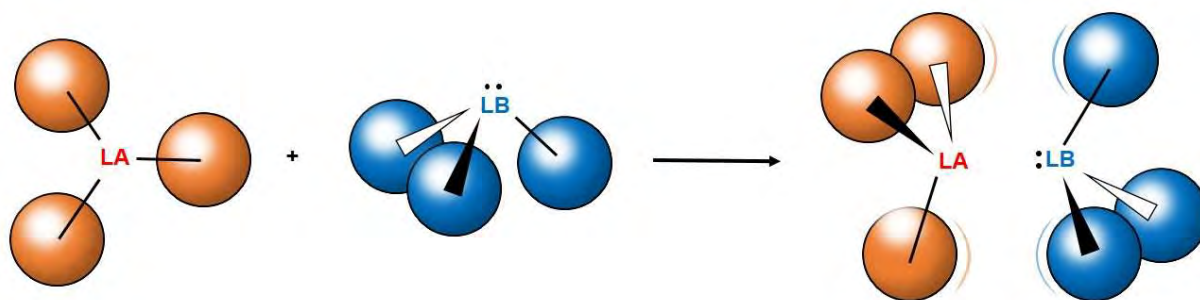


Figure 26. Représentation visuelle d'une paire frustrée de Lewis

Nous développerons dans cette sous partie uniquement les FLP basées sur les ions silylium en tant qu'acide de Lewis.

En 2013, Müller développe les premières FLP basées sur l'ion silylium très encombrés **17**.¹¹⁵ En choisissant judicieusement la base de Lewis, il démontre qu'il est possible d'obtenir des FLP (Figure 27). Les bases employées sont de type phosphines. Les bases peu encombrées telles que la triéthylphosphine conduisent sans surprise à un adduit de Lewis classique. Dans le cas de la triphénylphosphine, le mélange conduit à des produits de décomposition. En revanche, avec des phosphines plus encombrées telles que la tritertiobutylphosphine, la tri(*o*-tolyl)phosphine et la tri(pentafluorophényl)phosphine, des FLP stables ont été obtenues.

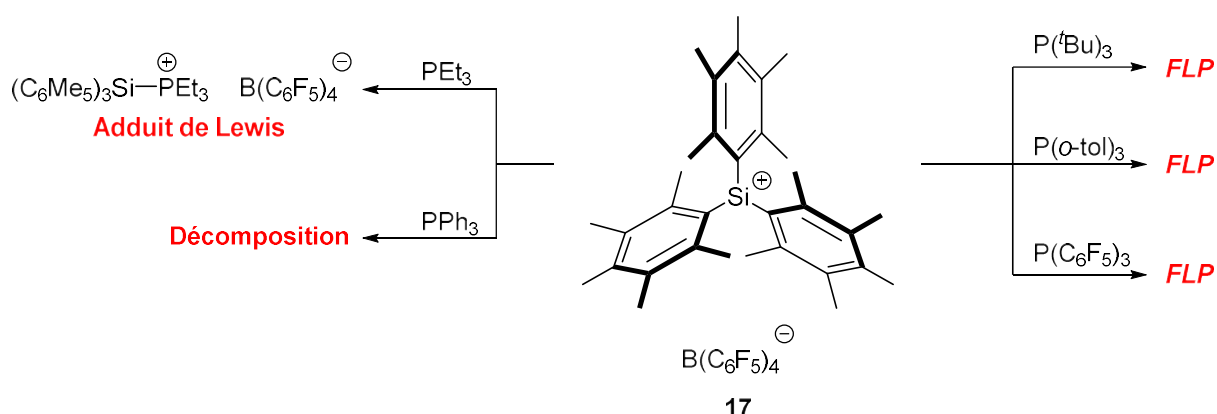


Figure 27. Formation de FLP à partir du silylium **17** et de différentes phosphines

Ces FLP ont alors été testées pour l'activation de petites molécules telles que H_2 et CO_2 . Ces nouvelles espèces montrent alors une très grande réactivité vis-à-vis de ces deux gaz à une pression de seulement 1 bar à température ambiante. Une rupture hétérolytique est observée dans le cas de H_2 conduisant à la formation du tris(pentaméthylphényl)silane et de l'ion tri-tert-butylphosphonium (Schéma 29, **A**). Dans le cas de CO_2 , une réaction d'insertion est observée conduisant à la formation de l'acylphosphonium silylé (Schéma 29, **B**).

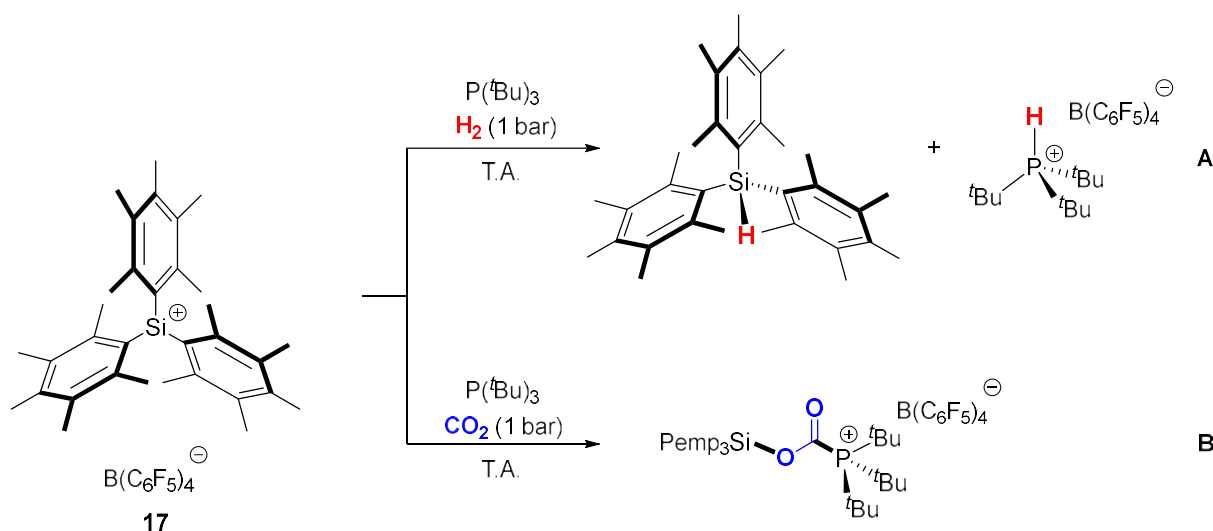


Schéma 29. Réaction d'activation de H_2 et de CO

Plus récemment, le groupe Vlucht a montré le clivage de la liaison CO à l'aide d'un silylium considéré comme FLP avec l'aide du contre ion hydrure de tris(pentafluorophényl)borate connue pour activer les groupements carbonyles (Schéma 30).^{116,117} Le produit organique final a pu être obtenu par alcoololyse à l'aide du pinacol.

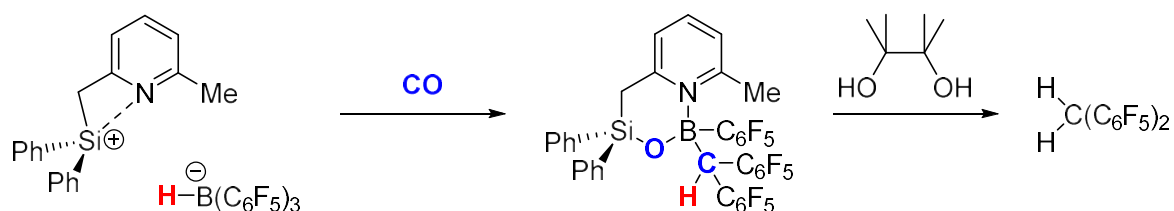


Schéma 30. Activation de CO à l'aide du contre ion hydrure de tris(pentafluorophényl)borate et d'un silylium

5. Conclusion

Pour résumer, afin d'éviter toutes interactions avec le centre silylé cationique, la synthèse d'ions silylium nécessite des solvants judicieusement choisis (solvant non coordonnant) et un contre ion non nucléophile. L'introduction de stabilisation intramoléculaire par une base de Lewis permet d'atténuer ces interactions intermoléculaires. De nombreux travaux décrits dans ce chapitre illustrent parfaitement le concept de stabilisation intramoléculaire. Notamment les travaux développés par Müller et Oestreich qui établissent la relation entre la réactivité de l'ion silylium et la stabilisation de la base de Lewis en prenant en compte différents paramètres tels que la nature de la base de Lewis, la taille du cycle et les substituants portés par l'atome de silicium.^{62,63,74}

6. Objectifs

Les modèles d'ions silylium stabilisés intramoléculairement par une base de Lewis sont particulièrement intéressants car ils permettent d'accéder à un centre silylé hautement réactif *via* le contrôle fin de son acidité de Lewis.

Depuis 2009, notre groupe s'intéresse à la stabilisation intramoléculaire d'une autre espèce silylée hautement réactive : les silylènes.

Les silylènes sont des analogues lourds des carbènes, et peuvent exister à l'état singulet ou triplet (Figure 28). Les silylènes sont à l'état fondamental singulet, c'est pour cela qu'on les retrouve, en pratique, très souvent à l'état singulet, et ils présentent donc une orbitale vacante et un doublet non liant.¹¹⁸ Tout comme les carbènes, leur déficience électronique doit être compensée pour obtenir une espèce stable.

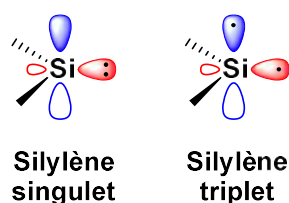


Figure 28. Silylène à l'état singulet et triplet

Kato et Baceiredo ont mis au point une plateforme permettant la stabilisation du silylène **63** par une base de Lewis de type phosphine (Schéma 31).¹¹⁹ La structure énamino-phosphine incorporée sur le norbornène est quasi-plane, ce qui va favoriser l'interaction intramoléculaire entre l'atome de phosphore et le silylène. Cette interaction relativement faible, permet d'obtenir un silylène très réactif et qui présente, dans une certaine mesure, un comportement analogue à celui des métaux de transition. Par exemple, le silylène **63** réagit avec l'éthylène par cycloaddition [2+1] pour conduire au silirane pentacoordiné **64** (Schéma 31).

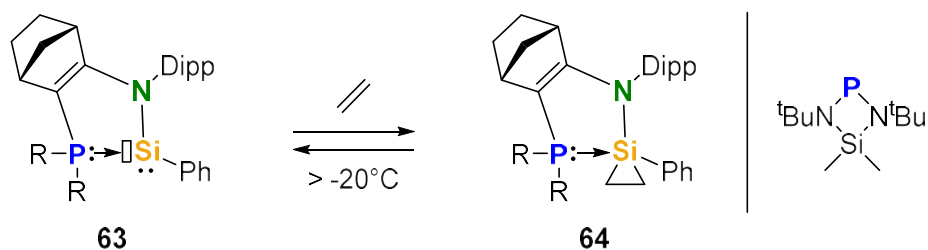


Schéma 31. Réaction réversible de l'éthylène sur le silylène stabilisé par un ligand phosphine

De manière surprenante, cette réaction est réversible à température ambiante. En effet, l'élimination de l'éthylène conduit à la reformation du silylène **63**. Ceci s'explique par la présence de la phosphine qui déstabilise le silirane **64**, et provoque l'élimination de l'éthylène.

Une autre réaction réversible typique de la réactivité des métaux de transition a été démontrée avec le silylène **65**. Il s'agit des étapes d'addition oxydante/élimination réductrice qui ont été observée entre le silylène **65** et le phénylsilane (Schéma 32).^{120,121}

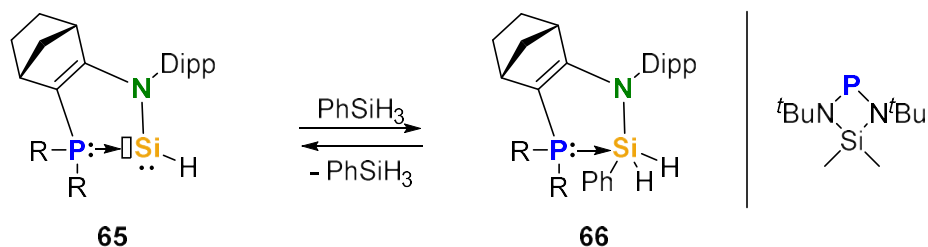


Schéma 32. Addition oxydante/élimination réductrice de PhSiH_3

Les résultats obtenus pour la stabilisation des silylènes nous ont encouragés à utiliser cette même plateforme pour obtenir des ions silylium dont l'acidité de Lewis pourrait être modulée en fonction de la base de Lewis (**LB**) utilisée (Figure 29).

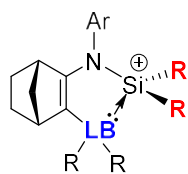


Figure 29. Plateforme norbornène pour la stabilisation des ions silylium

Cette structure présente l'avantage d'une synthèse simple et modulable qui permet de modifier facilement la base de Lewis (**LB**) et les substituants de l'atome de silicium (**R**). En jouant sur les propriétés électroniques et stériques, nous espérons pouvoir façonner des ions silylium présentant une réactivité originale et trouver des nombreuses applications en catalyse.

Références bibliographiques

- (1) Pauling, L. The Nature of the Chemical Bond. IV. the Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54* (9), 3570–3582. <https://doi.org/10.1021/ja01348a011>.
- (2) Bond Energies. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; American Cancer Society, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470862106.id098>.
- (3) Denmark, S. E.; Beutner, G. L. Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (9), 1560–1638. <https://doi.org/10.1002/anie.200604943>.
- (4) Boyer, J.; Corriu, R. J. P.; Perz, R.; Reye, C. Reduction Selective de Composés Carbonylés Par Catalyse Hétérogène à La Surface Des Sels. *Tetrahedron* **1981**, *37* (11), 2165–2171. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)97975-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)97975-X).
- (5) Denmark, S. E.; Griedel, B. D.; Coe, D. M.; Schnute, M. E. Chemistry of Enoxysilacyclobutanes: Highly Selective Uncatalyzed Aldol Additions. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (16), 7026–7043. <https://doi.org/10.1021/ja00095a004>.
- (6) Olah, G. A. 100 Years of Carbocations and Their Significance in Chemistry 1. *J. Org. Chem.* **2001**, *66* (18), 5943–5957. <https://doi.org/10.1021/jo010438x>.
- (7) T. Müller. *Silylium Ions and Stabilized Silylium Ions in Science of Synthesis*, Science of Synthesis, Knowledge updates 2013/3.; ed. M. Oestreich, G. Thieme Verlag KG, Stuttgart, 2013.
- (8) Lambert, J. B.; Zhao, Y. The Trimesitylsilylium Cation. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36* (4), 400–401. <https://doi.org/10.1002/anie.199704001>.
- (9) Kim, K.-C.; Reed, C. A.; Elliott, D. W.; Mueller, L. J.; Tham, F.; Lin, L.; Lambert, J. B. Crystallographic Evidence for a Free Silylium Ion. *Science* **2002**, *297* (5582), 825. <https://doi.org/10.1126/science.1073540>.
- (10) Thomas Müller. *Cations of Group 14 Organometallics*, Elsevier.; Advances in Organometallic Chemistry; 2005; Vol. 53.
- (11) VLADIMIR Ya. LEE, AKIRA SEKIGUCHI. Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb. From Phantom Species to Stable Compounds; 2010.
- (12) Bartlett, P. D.; Condon, F. E.; Schneider, A. Exchanges of Halogen and Hydrogen between Organic Halides and Isoparaffins in the Presence of Aluminum Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66* (9), 1531–1539. <https://doi.org/10.1021/ja01237a037>.
- (13) Corey, J. Y.; West, Robert. Hydrogen-Halogen Exchange between Silanes and Triphenylmethyl Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (16), 2430–2433. <https://doi.org/10.1021/ja00899a020>.
- (14) Bulkowski, J. E.; Stacy, R.; Van Dyke, C. H. The Interaction of Organosilanes with Triphenylmethyl Tetrafluoroborate. *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *87* (2), 137–143. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)91280-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)91280-4).
- (15) Kira, M.; Hino, T.; Sakurai, H. Chemistry of Organosilicon Compounds. 292. An NMR Study of the Formation of Silyloxonium Ions by Using Tetrakis[3,5-

- Bis(Trifluoromethyl)Phenyl]Borate as Counteranion. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (17), 6697–6700. <https://doi.org/10.1021/ja00043a013>.
- (16) Chen, Q.-A.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. Brønsted Acid-Promoted Formation of Stabilized Silylium Ions for Catalytic Friedel–Crafts C–H Silylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (25), 7868–7871. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04878>.
- (17) Reed, C. A.; Xie, Z.; Bau, R.; Benesi, A. Closely Approaching the Silylium Ion (R_3Si^+). *Science* **1993**, *262* (5132), 402. <https://doi.org/10.1126/science.262.5132.402>.
- (18) Hoffmann, S. P.; Kato, T.; Tham, F. S.; Reed, C. A. Novel Weak Coordination to Silylium Ions: Formation of Nearly Linear Si–H–Si Bonds. *Chem. Commun.* **2006**, No. 7, 767–769. <https://doi.org/10.1039/B511344J>.
- (19) Lambert, J. B.; Zhang, S.; Stern, C. L.; Huffman, J. C. Crystal Structure of a Silyl Cation with No Coordination to Anion and Distant Coordination to Solvent. *Science* **1993**, *260* (5116), 1917. <https://doi.org/10.1126/science.260.5116.1917>.
- (20) Itami, K.; Terakawa, K.; Yoshida, J.; Kajimoto, O. Efficient and Rapid C–Si Bond Cleavage in Supercritical Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (20), 6058–6059. <https://doi.org/10.1021/ja034227g>.
- (21) Itami, K.; Terakawa, K.; Yoshida, J.; Kajimoto, O. The Carbon–Silicon Bond Cleavage of Organosilicon Compounds in Supercritical Water. *BCSJ* **2004**, *77* (11), 2071–2080. <https://doi.org/10.1246/bcsj.77.2071>.
- (22) Wu, Q.; Qu, Z.-W.; Omann, L.; Irran, E.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. Cleavage of Unactivated Si–C(Sp^3) Bonds with Reed’s Carborane Acids: Formation of Known and Unknown Silylium Ions. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (29), 9176–9179. <https://doi.org/10.1002/anie.201805637>.
- (23) MacLachlan, M. J.; Bourke, S. C.; Lough, A. J.; Manners, I. Ring-Opening Protonolysis of Strained Silicon-Containing Rings: A New Approach to Ions with Silylium Character. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (9), 2126–2127. <https://doi.org/10.1021/ja993602v>.
- (24) Bourke, S. C.; MacLachlan, M. J.; Lough, A. J.; Manners, I. Ring-Opening Protonolysis of Sila[1]Ferrocenophanes as a Route to Stabilized Silylium Ions. *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11* (7), 1989–2000. <https://doi.org/10.1002/chem.200400859>.
- (25) Corey, J. Y.; West, Robert. Triphenyl(Bipyridyl)Siliconium Ion. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (24), 4034–4035. <https://doi.org/10.1021/ja00907a031>.
- (26) Aylett, B. J. Some Aspects of Silicon-Transition Metal Chemistry. In *Advances in Inorganic Chemistry*; Emeléus, H. J., Sharpe, A. G., Eds.; Academic Press, 1982; Vol. 25, pp 1–133. [https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(08\)60139-7](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60139-7).
- (27) Beattie, I. R.; Ozin, G. A. Vibrational Spectra, Vibrational Analysis, and Shapes of Some 1 : 1 and 1 : 2 Addition Compounds of Group IV Tetrahalides with Trimethylamine and Trimethylphosphine. *J. Chem. Soc. A* **1970**, No. 0, 370–377. <https://doi.org/10.1039/J19700000370>.
- (28) Schäfer, A.; Reißmann, M.; Schäfer, A.; Saak, W.; Haase, D.; Müller, T. A New Synthesis of Triarylsilylium Ions and Their Application in Dihydrogen Activation. *Angewandte*

- Chemie International Edition* **2011**, *50* (52), 12636–12638.
<https://doi.org/10.1002/anie.201106582>.
- (29) Omann, L.; Pudasaini, B.; Irran, E.; Klare, H. F. T.; Baik, M.-H.; Oestreich, M. Thermodynamic versus Kinetic Control in Substituent Redistribution Reactions of Silylium Ions Steered by the Counteranion. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (25), 5600–5607. <https://doi.org/10.1039/C8SC01833B>.
- (30) Ichinohe, M.; Fukui, H.; Sekiguchi, A. Synthesis of TBu₃E⁺ Nitrile Complexes by Oxidative Cleavage of TBu₃E-EtBu₃ (E = Si, Ge, Sn). *Chemistry Letters* **2000**, *29* (6), 600–601. <https://doi.org/10.1246/cl.2000.600>.
- (31) Lambert, J. B.; Lin, L. The Tridurylsilylium and Tridurylstannylium Cations: Free and Not So Free. *J. Org. Chem.* **2001**, *66* (25), 8537–8539. <https://doi.org/10.1021/jo010772t>.
- (32) Schäfer, A.; Reißmann, M.; Jung, S.; Schäfer, A.; Saak, W.; Brendler, E.; Müller, T. Synthesis of Silylium and Germylium Ions by a Substituent Exchange Reaction. *Organometallics* **2013**, *32* (17), 4713–4722. <https://doi.org/10.1021/om400366z>.
- (33) Nakamoto, M.; Fukawa, T.; Sekiguchi, A. Silylium Ion to Silylium Ion Rearrangement Caused by 1,3-Methyl Migration. *Chem. Lett.* **2003**, *33* (1), 38–39. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.38>.
- (34) Ibad, M. F.; Langer, P.; Schulz, A.; Villinger, A. Silylium–Arene Adducts: An Experimental and Theoretical Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (51), 21016–21027. <https://doi.org/10.1021/ja209693a>.
- (35) Duttwyler, S.; Do, Q.-Q.; Linden, A.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S. Synthesis of 2,6-Diarylphenyldimethylsilyl Cations: Polar- π Distribution of Cation Character. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (9), 1719–1722. <https://doi.org/10.1002/anie.200705291>.
- (36) Wu, Q.; Roy, A.; Irran, E.; Qu, Z.-W.; Grimme, S.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. Catalytic Difunctionalization of Unactivated Alkenes with Unreactive Hexamethyldisilane through Regeneration of Silylium Ions. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (48), 17307–17311. <https://doi.org/10.1002/anie.201911282>.
- (37) Steinberger, H.-U.; Müller, T.; Auner, N.; Maerker, C.; von Ragué Schleyer, P. The 2-Silanorbornyl Cation: An Internally Stabilized Silyl Cation. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36* (6), 626–628. <https://doi.org/10.1002/anie.199706261>.
- (38) Klare, H. F. T.; Bergander, K.; Oestreich, M. Taming the Silylium Ion for Low-Temperature Diels–Alder Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (48), 9077–9079. <https://doi.org/10.1002/anie.200904520>.
- (39) Müther, K.; Fröhlich, R.; Mück-Lichtenfeld, C.; Grimme, S.; Oestreich, M. A Unique Transition Metal-Stabilized Silicon Cation. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (32), 12442–12444. <https://doi.org/10.1021/ja205538t>.
- (40) Schmidt, R. K.; Müther, K.; Mück-Lichtenfeld, C.; Grimme, S.; Oestreich, M. Silylium Ion-Catalyzed Challenging Diels–Alder Reactions: The Danger of Hidden Proton Catalysis

- with Strong Lewis Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (9), 4421–4428.
<https://doi.org/10.1021/ja211856m>.
- (41) Sekiguchi, A.; Matsuno, T.; Ichinohe, M. The Homocyclotrisilylium Ion: A Free Silyl Cation in the Condensed Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (45), 11250–11251.
<https://doi.org/10.1021/ja002344v>.
- (42) Ichinohe, M.; Igarashi, M.; Sanuki, K.; Sekiguchi, A. Cyclotrisilylium Ion: The Persilaaromatic Compound. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (28), 9978–9979.
<https://doi.org/10.1021/ja053202+>.
- (43) Chauhan, M.; Chuit, C.; Corriu, R. J. P.; Mehdi, A.; Rey , C. Study of Silyl Cations Bearing an Aryldiamine Pincer Ligand. *Organometallics* **1996**, *15* (20), 4326–4333.
<https://doi.org/10.1021/om960008a>.
- (44) Xie, Z.; Liston, D. J.; Jel nek, T.; Mitro, V.; Bau, R.; Reed, C. A. A New Weakly Coordinating Anion: Approaching the Silylium (Silicenium) Ion. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, No. 4, 384–386. <https://doi.org/10.1039/C39930000384>.
- (45) Xie, Z.; Manning, J.; Reed, R. W.; Mathur, R.; Boyd, P. D. W.; Benesi, A.; Reed, C. A. Approaching the Silylium (R₃Si⁺) Ion: Trends with Hexahalo (Cl, Br, I) Carboranes as Counterions. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (12), 2922–2928.
<https://doi.org/10.1021/ja953211q>.
- (46) Lehmann, M.; Schulz, A.; Villinger, A. Bissilylated Halonium Ions: [Me₃Si-X-SiMe₃][B(C₆F₅)₄] (X=F, Cl, Br, I). *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (40), 7444–7447. <https://doi.org/10.1002/anie.200902992>.
- (47) Schulz, A.; Villinger, A. Pseudohalium Ions: [Me₃Si-X-SiMe₃]⁺ (X=CN, OCN, SCN, and NNN). *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16* (24), 7276–7281.
<https://doi.org/10.1002/chem.201000289>.
- (48) Xie, Z.; Bau, R.; Reed, C. A. Isolation of a Protonated Silanol: But₃Si(OH₂)⁺. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, No. 21, 2519–2520.
<https://doi.org/10.1039/C39940002519>.
- (49) Hensen, K.; Zengerly, T.; Pickel, P.; Klebe, G. [Me₃Si(Py)]⁺X⁻ (X = Br, I): X-Ray Structural Analysis of the 1:1-Adducts of Bromo- or Iodotrimethylsilane and Pyridine. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1983**, *22* (9), 725–726.
<https://doi.org/10.1002/anie.198307251>.
- (50) Robertson, A. P. M.; Friedmann, J. N.; Jenkins, H. A.; Burford, N. Exploring Structural Trends for Complexes of Me₂E(OSO₂CF₃)₂ (E = Si, Ge, Sn) with Pyridine Derivatives. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (59), 7979–7981. <https://doi.org/10.1039/C4CC01109K>.
- (51) Romanato, P.; Duttwyler, S.; Linden, A.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S. Intramolecular Halogen Stabilization of Silylium Ions Directs Gearing Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (23), 7828–7829. <https://doi.org/10.1021/ja9109665>.
- (52) Sekiguchi, A.; Murakami, Y.; Fukaya, N.; Kabe, Y. Silylium Ions Stabilized by an Si–X–Si Three-Center Bond (X = Halogen or Hydrogen). *Chem. Lett.* **2004**, *33* (5), 530–531.
<https://doi.org/10.1246/cl.2004.530>.

- (53) Panisch, R.; Bolte, M.; Müller, T. Hydrogen- and Fluorine-Bridged Disilyl Cations and Their Use in Catalytic C–F Activation. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (30), 9676–9682. <https://doi.org/10.1021/ja061800y>.
- (54) Künzler, S.; Rathjen, S.; Merk, A.; Schmidtman, M.; Müller, T. An Experimental Acidity Scale for Intramolecularly Stabilized Silyl Lewis Acids. *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25* (66), 15123–15130. <https://doi.org/10.1002/chem.201903241>.
- (55) Müller, T. A Silyl Cation with a Three-Center Si–H–Si Bond. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (16), 3033–3036. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010817\)40:16<3033::AID-ANIE3033>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010817)40:16<3033::AID-ANIE3033>3.0.CO;2-O).
- (56) Khalimon, A. Y.; Lin, Z. H.; Simionescu, R.; Vyboishchikov, S. F.; Nikonov, G. I. Persistent Silylium Ions Stabilized by Polyagostic Si–H⋯Si Interactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (24), 4530–4533. <https://doi.org/10.1002/anie.200604258>.
- (57) Schäfer, A.; Reißmann, M.; Schäfer, A.; Schmidtman, M.; Müller, T. Dihydrogen Activation by a Silylium Silylene Frustrated Lewis Pair and the Unexpected Isomerization Reaction of a Protonated Silylene. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20* (30), 9381–9386. <https://doi.org/10.1002/chem.201402874>.
- (58) Meyer, R.; Werner, K.; Müller, T. Persistent Bissilylated Arenium Ions. *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8* (5), 1163–1172. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020301\)8:5<1163::AID-CHEM1163>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020301)8:5<1163::AID-CHEM1163>3.0.CO;2-M).
- (59) Choi, N.; Lickiss, P. D.; McPartlin, M.; Masangane, P. C.; Veneziani, G. L. Isolation and Structure of a Silicocationic Species with 1,3-Aryl Bridging between Silicon Atoms: A Bis-Silylated Benzenium Ion or a Bridging Ph Group? *Chem. Commun.* **2005**, No. 48, 6023–6025. <https://doi.org/10.1039/B513203G>.
- (60) Panisch, R.; Bolte, M.; Müller, T. Structure and Bonding in Bissilylated Arenium Ions. *Organometallics* **2007**, *26* (14), 3524–3529. <https://doi.org/10.1021/om0702375>.
- (61) Rohde, V. H. G.; Pommerening, P.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. Intramolecularly Sulfur-Stabilized Silicon Cations as Lewis Acid Catalysts. *Organometallics* **2014**, *33* (13), 3618–3628. <https://doi.org/10.1021/om500570d>.
- (62) Reißmann, M.; Schäfer, A.; Panisch, R.; Schmidtman, M.; Bolte, M.; Müller, T. Cyclic Silylated Onium Ions of Group 15 Elements. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (5), 2393–2402. <https://doi.org/10.1021/ic502968z>.
- (63) Kordts, N.; Künzler, S.; Rathjen, S.; Sieling, T.; Großekappenberg, H.; Schmidtman, M.; Müller, T. Silyl Chalconium Ions: Synthesis, Structure and Application in Hydrodefluorination Reactions. *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23* (42), 10068–10079. <https://doi.org/10.1002/chem.201700995>.
- (64) Ducos, P.; Liautard, V.; Robert, F.; Landais, Y. Chiral Memory in Silylium Ions. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21* (32), 11573–11578. <https://doi.org/10.1002/chem.201501987>.

- (65) Akutagawa, S. Asymmetric Synthesis by Metal BINAP Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1995**, *128* (2), 171–207. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00097-6](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00097-6).
- (66) Fernandes, A.; Laye, C.; Pramanik, S.; Palmeira, D.; Pekel, Ö. Ö.; Massip, S.; Schmidtman, M.; Müller, T.; Robert, F.; Landais, Y. Chiral Memory in Silyl-Pyridinium and Quinolinium Cations. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (1), 564–572. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11704>.
- (67) F Uhlig, HC Marsmann. ²⁹Si NMR Some Practical Aspects. Gelest Catalog 2008.
- (68) Childs, R. F.; Mulholland, D. L.; Nixon, A. The Lewis Acid Complexes of α,β -Unsaturated Carbonyl and Nitrile Compounds. A Nuclear Magnetic Resonance Study. *Can. J. Chem.* **1982**, *60* (6), 801–808. <https://doi.org/10.1139/v82-117>.
- (69) Hilt, G.; Nödling, A. The Correlation of Lewis Acidities of Silyl Triflates with Reaction Rates of Catalyzed Diels–Alder Reactions. *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, *2011* (35), 7071–7075. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201101307>.
- (70) Mayer, U.; Gutmann, V.; Gerger, W. The Acceptor Number — A Quantitative Empirical Parameter for the Electrophilic Properties of Solvents. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1975**, *106* (6), 1235–1257. <https://doi.org/10.1007/BF00913599>.
- (71) Großekappenberg, H.; Reißmann, M.; Schmidtman, M.; Müller, T. Quantitative Assessment of the Lewis Acidity of Silylium Ions. *Organometallics* **2015**, *34* (20), 4952–4958. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00556>.
- (72) Beckett, M. A.; Strickland, G. C.; Holland, J. R.; Sukumar Varma, K. A Convenient n.m.r. Method for the Measurement of Lewis Acidity at Boron Centres: Correlation of Reaction Rates of Lewis Acid Initiated Epoxide Polymerizations with Lewis Acidity. *Polymer* **1996**, *37* (20), 4629–4631. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00323-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00323-0).
- (73) Beckett, M. A.; Brassington, D. S.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. Lewis Acidity of Tris(Pentafluorophenyl)Borane: Crystal and Molecular Structure of B(C₆F₅)₃·OPe₃. *Inorganic Chemistry Communications* **2000**, *3* (10), 530–533. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(00\)00129-5](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(00)00129-5).
- (74) Nödling, A. R.; Müther, K.; Rohde, V. H. G.; Hilt, G.; Oestreich, M. Ferrocene-Stabilized Silicon Cations as Catalysts for Diels–Alder Reactions: Attempted Experimental Quantification of Lewis Acidity and ReactIR Kinetic Analysis. *Organometallics* **2014**, *33* (1), 302–308. <https://doi.org/10.1021/om401040y>.
- (75) Müther, K.; Hrobárik, P.; Hrobáriková, V.; Kaupp, M.; Oestreich, M. The Family of Ferrocene-Stabilized Silylium Ions: Synthesis, ²⁹Si NMR Characterization, Lewis Acidity, Substituent Scrambling, and Quantum-Chemical Analyses. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19* (49), 16579–16594. <https://doi.org/10.1002/chem.201302885>.
- (76) Mallouk, T. E.; Rosenthal, G. L.; Mueller, G.; Brusasco, R.; Bartlett, N. Fluoride Ion Affinities of Germanium Tetrafluoride and Boron Trifluoride from Thermodynamic and Structural Data for (SF₃)₂GeF₆, ClO₂GeF₅, and ClO₂BF₄. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (20), 3167–3173. <https://doi.org/10.1021/ic00188a028>.

- (77) Christe, K. O.; Dixon, D. A.; McLemore, D.; Wilson, W. W.; Sheehy, J. A.; Boatz, J. A. On a Quantitative Scale for Lewis Acidity and Recent Progress in Polynitrogen Chemistry. *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, *101* (2), 151–153. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(99\)00151-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(99)00151-7).
- (78) Miura, K.; Hosomi, A. Silicon in Organic Synthesis. In *Main Group Metals in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2005; pp 409–592. <https://doi.org/10.1002/3527602607.ch10>.
- (79) Yates, P.; Eaton, P. ACCELERATION OF THE DIELS-ALDER REACTION BY ALUMINUM CHLORIDE. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (16), 4436–4437. <https://doi.org/10.1021/ja01501a085>.
- (80) Fray, G. I.; Robinson, R. CATALYSIS OF THE DIELS-ALDER REACTION. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (1), 249–249. <https://doi.org/10.1021/ja01462a051>.
- (81) Slessor, K. E.; Farlow, A. J.; Cavaignac, S. M.; Stok, J. E.; De Voss, J. J. Oxygen Activation by P450cin: Protein and Substrate Mutagenesis. *Archives of Biochemistry and Biophysics* **2011**, *507* (1), 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.abb.2010.09.009>.
- (82) Hara, K.; Akiyama, R.; Sawamura, M. Strong Counteranion Effects on the Catalytic Activity of Cationic Silicon Lewis Acids in Mukaiyama Aldol and Diels–Alder Reactions. *Org. Lett.* **2005**, *7* (25), 5621–5623. <https://doi.org/10.1021/ol052206g>.
- (83) J. F. Bieron; D. Y. Tang. US Pat., 4 792 618. 1988.
- (84) Scott, V. J.; Çelenligil-Çetin, R.; Ozerov, O. V. Room-Temperature Catalytic Hydrodefluorination of C(Sp³)–F Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (9), 2852–2853. <https://doi.org/10.1021/ja0426138>.
- (85) Douvris, C.; Nagaraja, C. M.; Chen, C.-H.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V. Hydrodefluorination and Other Hydrodehalogenation of Aliphatic Carbon–Halogen Bonds Using Silylium Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (13), 4946–4953. <https://doi.org/10.1021/ja100605m>.
- (86) Lühmann, N.; Panisch, R.; Müller, T. A Catalytic C=C Bond-Forming Reaction between Aliphatic Fluorohydrocarbons and Arylsilanes. *Applied Organometallic Chemistry* **2010**, *24* (7), 533–537. <https://doi.org/10.1002/aoc.1658>.
- (87) Stahl, T.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. C(Sp³)–F Bond Activation of CF₃-Substituted Anilines with Catalytically Generated Silicon Cations: Spectroscopic Evidence for a Hydride-Bridged Ru–S Dimer in the Catalytic Cycle. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (4), 1248–1251. <https://doi.org/10.1021/ja311398j>.
- (88) Toutov, A. A.; Liu, W.-B.; Betz, K. N.; Fedorov, A.; Stoltz, B. M.; Grubbs, R. H. Silylation of C–H Bonds in Aromatic Heterocycles by an Earth-Abundant Metal Catalyst. *Nature* **2015**, *518* (7537), 80–84. <https://doi.org/10.1038/nature14126>.
- (89) Toutov, A. A.; Liu, W.-B.; Betz, K. N.; Stoltz, B. M.; Grubbs, R. H. Catalytic C–H Bond Silylation of Aromatic Heterocycles. *Nature Protocols* **2015**, *10* (12), 1897–1903. <https://doi.org/10.1038/nprot.2015.118>.

- (90) Leifert, D.; Studer, A. 9-Silafluorenes via Base-Promoted Homolytic Aromatic Substitution (BHAS) – The Electron as a Catalyst. *Org. Lett.* **2015**, *17* (2), 386–389. <https://doi.org/10.1021/ol503574k>.
- (91) Xu, L.; Zhang, S.; Li, P. Synthesis of Silafluorenes and Silaindenes via Silyl Radicals from Arylhydrosilanes: Intramolecular Cyclization and Intermolecular Annulation with Alkynes. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2* (5), 459–463. <https://doi.org/10.1039/C5QO00012B>.
- (92) Reed, C. A.; Kim, K.-C.; Stoyanov, E. S.; Stasko, D.; Tham, F. S.; Mueller, L. J.; Boyd, P. D. W. Isolating Benzenium Ion Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (7), 1796–1804. <https://doi.org/10.1021/ja027336o>.
- (93) Wright, A. The Role of Boron Trichloride in the Synthesis of Phenyltrichlorosilane from Benzene and Trichlorosilane. *Journal of Organometallic Chemistry* **1978**, *145* (3), 307–314. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)81299-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)81299-1).
- (94) Olah, G. A.; Bach, T.; Prakash, G. K. S. Aromatic Substitution. 56. Observation of Aluminum Trichloride-Catalyzed Trialkylsilylation of Benzene and Toluene with Chlorotrialkylsilanes in the Presence of Huenig Bases. *J. Org. Chem.* **1989**, *54* (16), 3770–3771. <https://doi.org/10.1021/jo00277a005>.
- (95) Olah, G. A.; Bach, T.; Prakash, G. K. S. Friedel-Crafts Trialkyl (Triphenyl) Silylation of Ferrocene. *New J. Chem.* 1991, pp 571–574.
- (96) Frick, U.; Simchen, G. Elektrophile Silylierung Elektronenreicher Heteroaromaten. *Synthesis* **1984**, *11*, 929–930.
- (97) Ma, Y.; Wang, B.; Zhang, L.; Hou, Z. Boron-Catalyzed Aromatic C–H Bond Silylation with Hydrosilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (11), 3663–3666. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01349>.
- (98) Yin, Q.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. Friedel–Crafts-Type Intermolecular C–H Silylation of Electron-Rich Arenes Initiated by Base-Metal Salts. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (9), 3204–3207. <https://doi.org/10.1002/anie.201510469>.
- (99) Klare, H. F. T.; Oestreich, M.; Ito, J.; Nishiyama, H.; Ohki, Y.; Tatsumi, K. Cooperative Catalytic Activation of Si–H Bonds by a Polar Ru–S Bond: Regioselective Low-Temperature C–H Silylation of Indoles under Neutral Conditions by a Friedel–Crafts Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (10), 3312–3315. <https://doi.org/10.1021/ja111483r>.
- (100) Furukawa, S.; Kobayashi, J.; Kawashima, T. Development of a Sila-Friedel–Crafts Reaction and Its Application to the Synthesis of Dibenzosilole Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (40), 14192–14193. <https://doi.org/10.1021/ja906566r>.
- (101) Furukawa, S.; Kobayashi, J.; Kawashima, T. Application of the Sila-Friedel–Crafts Reaction to the Synthesis of π -Extended Silole Derivatives and Their Properties. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (39), 9329–9336. <https://doi.org/10.1039/C0DT00136H>.
- (102) Curless, L. D.; Ingleson, M. J. B(C₆F₅)₃-Catalyzed Synthesis of Benzofused-Siloles. *Organometallics* **2014**, *33* (24), 7241–7246. <https://doi.org/10.1021/om501033p>.

- (103) Allemann, O.; Duttwyler, S.; Romanato, P.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S. Proton-Catalyzed, Silane-Fueled Friedel-Crafts Coupling of Fluoroarenes. *Science* **2011**, *332* (6029), 574. <https://doi.org/10.1126/science.1202432>.
- (104) Dosso, J.; Tasseroul, J.; Fasano, F.; Marinelli, D.; Biot, N.; Fermi, A.; Bonifazi, D. Synthesis and Optoelectronic Properties of Hexa-Peri-Hexabenzoborazinocoronene. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (16), 4483–4487. <https://doi.org/10.1002/anie.201700907>.
- (105) Shao, B.; Bagdasarian, A. L.; Popov, S.; Nelson, H. M. Arylation of Hydrocarbons Enabled by Organosilicon Reagents and Weakly Coordinating Anions. *Science* **2017**, *355* (6332), 1403. <https://doi.org/10.1126/science.aam7975>.
- (106) G. L. Larson and J. L. Fry. *Organic Reactions*, S. E. Denmark.; Wiley, Hoboken, 2008; Vol. 71.
- (107) S. Rendler; S. Rendler; M. Oestreich. *Modern Reduction Methods*, P. G. Andersson and I. J. Munslow.; Wiley, Weinheim, 2008.
- (108) Kira, M.; Hino, T.; Sakurai, H. Siloxycarbenium Tetrakis[3,5-Bis(Trifluoromethyl)Phenyl]Borates and Their Role in Reactions of Ketones with Nucleophiles. *Chem. Lett.* **1992**, *21* (4), 555–558. <https://doi.org/10.1246/cl.1992.555>.
- (109) Parks, D. J.; Blackwell, J. M.; Piers, W. E. Studies on the Mechanism of B(C₆F₅)₃-Catalyzed Hydrosilation of Carbonyl Functions. *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (10), 3090–3098. <https://doi.org/10.1021/jo991828a>.
- (110) Müther, K.; Oestreich, M. Self-Regeneration of a Silylium Ion Catalyst in Carbonyl Reduction. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (1), 334–336. <https://doi.org/10.1039/C0CC02139C>.
- (111) Müther, K.; Mohr, J.; Oestreich, M. Silylium Ion Promoted Reduction of Imines with Hydrosilanes. *Organometallics* **2013**, *32* (22), 6643–6646. <https://doi.org/10.1021/om4002796>.
- (112) Crouse, N. N. The Gattermann-Koch Reaction * Present Address, Institute of Medical Research, The Christ Hospital, Cincinnati, Ohio. In *Organic Reactions*; American Cancer Society, 2011; pp 290–300. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or005.06>.
- (113) Omann, L.; Qu, Z.-W.; Irran, E.; Klare, H. F. T.; Grimme, S.; Oestreich, M. Electrophilic Formylation of Arenes by Silylium Ion Mediated Activation of Carbon Monoxide. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (27), 8301–8305. <https://doi.org/10.1002/anie.201803181>.
- (114) Stephan, D. W. The Broadening Reach of Frustrated Lewis Pair Chemistry. *Science* **2016**, *354* (6317), aaf7229. <https://doi.org/10.1126/science.aaf7229>.
- (115) Reißmann, M.; Schäfer, A.; Jung, S.; Müller, T. Silylium Ion/Phosphane Lewis Pairs. *Organometallics* **2013**, *32* (22), 6736–6744. <https://doi.org/10.1021/om400559x>.
- (116) Devillard, M.; de Bruin, B.; Siegler, M. A.; van der Vlugt, J. I. Transition-Metal-Free Cleavage of CO. *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23* (55), 13628–13632. <https://doi.org/10.1002/chem.201703798>.

- (117) Mukherjee, D.; Osseili, H.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. Alkali Metal Hydridotriphenylborates [(L)M][HBPh₃] (M = Li, Na, K): Chemoselective Catalysts for Carbonyl and CO₂ Hydroboration. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (34), 10790–10793. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06319>.
- (118) Seul exemple de silylène à l'état triplet: Sekiguchi, A.; Tanaka, T.; Ichinohe, M.; Akiyama, K.; Tero-Kubota, S. Bis(Tri-Tert-Butylsilyl)Silylene: Triplet Ground State Silylene. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (17), 4962–4963. <https://doi.org/10.1021/ja020929e>.
- (119) Rodriguez, R.; Gau, D.; Kato, T.; Saffon-Merceron, N.; De Cózar, A.; Cossío, F. P.; Baceiredo, A. Reversible Binding of Ethylene to Silylene–Phosphine Complexes at Room Temperature. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (44), 10414–10416. <https://doi.org/10.1002/anie.201105097>.
- (120) Rodriguez, R.; Contie, Y.; Nougé, R.; Baceiredo, A.; Saffon-Merceron, N.; Sotiropoulos, J.-M.; Kato, T. Reversible Silylene Insertion Reactions into Si–H and P–H σ -Bonds at Room Temperature. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (46), 14355–14358. <https://doi.org/10.1002/anie.201606728>.
- (121) Nakagaki, M.; Baceiredo, A.; Kato, T.; Sakaki, S. Reversible Oxidative Addition/Reductive Elimination of a Si–H Bond with Base-Stabilized Silylenes: A Theoretical Insight. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24* (44), 11377–11385. <https://doi.org/10.1002/chem.201801369>.

CHAPITRE 2

Synthèse et réactivité d'ions silylium stabilisés par une phosphine

Chapitre 2 : Synthèse et réactivité d'ions silylium stabilisés par une phosphine

1. Objectifs et stratégies de synthèse

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, notre choix de plateforme s'est porté sur le squelette du norbornène (Figure 1). En effet, celui-ci présente une structure rigide qui permet d'amener cinq atomes dans un système quasi plan qui va favoriser l'interaction intramoléculaire entre la phosphine et le centre silylé (ce type d'interaction en version intermoléculaire conduirait à une dissociation rapide).

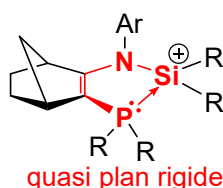


Figure 1. Squelette norbornène pour la stabilisation d'ions silylium

En plus de la stabilisation thermodynamique intramoléculaire amenée par la base de Lewis, cette plateforme permet d'introduire une stabilisation cinétique supplémentaire autour du centre silylé, d'une part par le groupement aromatique (Ar) porté par l'azote de la fonction énamine et d'autre part par les substituants portés par la base de Lewis.

Pour la synthèse du silylium, plusieurs voies sont possibles mais nous avons opté pour la voie la plus classique, c'est-à-dire l'abstraction d'hydrure à l'aide du cation trityle (Schéma 1).^{1,2}

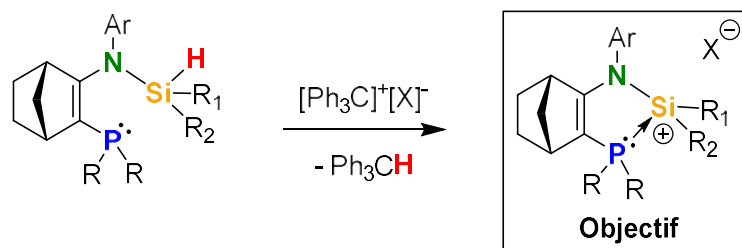


Schéma 1. Voie de synthèse envisagée pour l'obtention des ions silylium

2. Préparation et caractérisation d'ions silylium stabilisés par une phosphine

2.1. Synthèse des ions silylium stabilisés par un fragment diamino-phosphine cyclique

La synthèse des silanes **3**, précurseurs d'ions silylium, a été mise au point dans l'équipe lors d'études précédentes.³ Elle peut être réalisée à grande échelle (50 - 100 g), à partir du norcamphore commercial et ne nécessite pas d'équipements particuliers. L'un des avantages de cette synthèse réside dans sa modularité. En effet, à chaque étape, chaque réactif (cétone, amine, phosphine et silane) peut être changé pour ajuster et optimiser la gêne stérique, la donation de la base de Lewis, ou même changer la base de Lewis elle-même, sans modification conséquente des conditions expérimentales (Schéma 2).

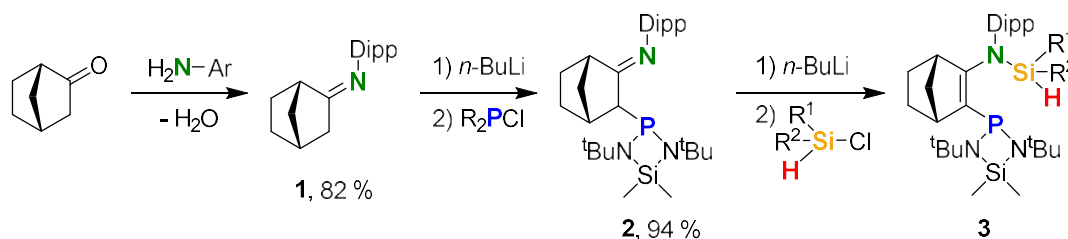


Schéma 2. Synthèse multi-étapes des silanes **3** précurseurs des ions silylium

La première étape de la synthèse consiste en la condensation d'une amine primaire avec le norcamphore pour donner l'imine correspondante **1**. Une première déprotonation du

méthylène en α de l'imine **1** par le *n*-butyl-lithium à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le THF, suivie de l'addition d'un équivalent de chlorophosphine conduit à l'iminophosphine **2** avec un rendement de 94 %. La transformation est sélective comme l'indique la RMN ^{31}P avec un seul signal observé à 147 ppm, valeur typique pour une alkyl-diaminophosphine. De plus, en RMN ^1H , le signal du CH en α du phosphore apparaît à 1,54 ppm sous forme d'un doublet, avec une constante de couplage $J_{\text{P-H}} = 9,83\text{ Hz}$. Une deuxième déprotonation toujours en α de l'imine conduit après ajout d'un chlorosilane au silane **3** par *N*-silylation.

Etant donné que nous avons envisagé la formation des ions silylium par abstraction d'hydrure, le chlorosilane utilisé doit impérativement porter au moins un atome d'hydrogène (Schéma 3). Avec le chlorodiméthylsilane, le précurseur **3** a été obtenu avec un rendement de 54 % sous forme cristalline.

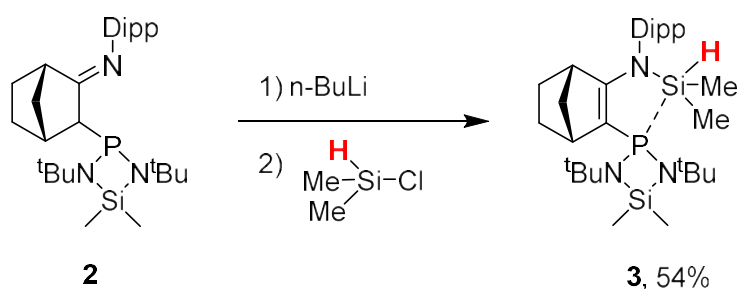


Schéma 3. Synthèse de l'hydrogènesilane **3**

La formation sélective de **3** est confirmée par la présence d'un signal unique en spectroscopie RMN ^{31}P ($\delta = 114,5\text{ ppm}$) sous la forme d'un doublet traduisant un couplage avec le proton porté par le silane $J_{\text{P-H}} = 15,3\text{ Hz}$, que l'on retrouve en RMN ^1H . Le couplage proton-phosphore observé est en accord avec une interaction entre la phosphine et le silane tétracoordiné. Cette interaction est confirmée en RMN ^{29}Si , par un signal doublé avec une constante de couplage de $J_{\text{Si-P}} = 15,8\text{ Hz}$. Ce dernier couplage n'est pas visible en RMN ^{31}P en raison de la largeur du signal et de la faible abondance isotopique du ^{29}Si (Figure 2).

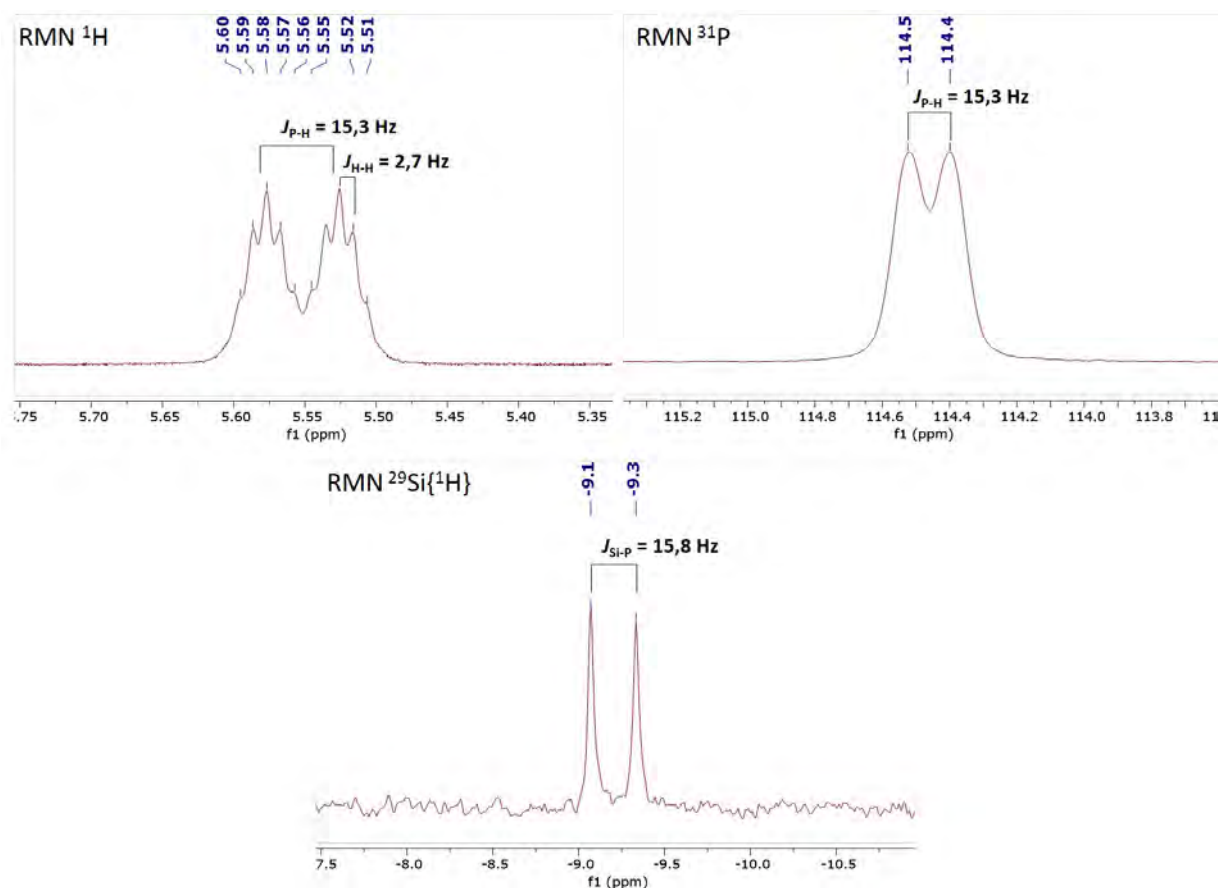


Figure 2. RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6), ^{31}P (121 MHz, C_6D_6) et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (60 MHz, C_6D_6) du composé **3**

L'interaction préexistante P->Si au niveau du silane **3**, laisse à penser que l'abstraction de l'hydruure porté par le silicium devrait être aisée (caractère hydruure amélioré).⁴ La méthode de Bartlett-Schneider-Condon a donc été appliquée pour préparer l'ion silylium correspondant, en utilisant le sel de $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.¹ Cependant, au lieu d'obtenir un ion silylium, la réaction conduit au sel de phosphonium **4** résultant de la réaction de la phosphine sur la position 4 d'un phényle du trityle (Schéma 4).

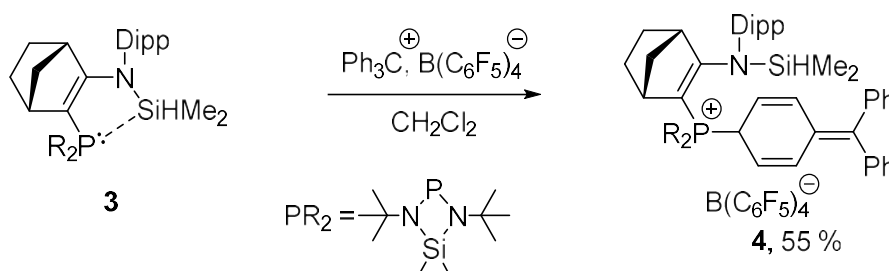


Schéma 4. Réaction entre le sel de trityle et le silane **3**

A noter que des réactions similaires ont déjà été observées par Stephan et al. entre des phosphines encombrées ($t\text{Bu}_3\text{P}$ ou Cy_3P) et le sel de trityle.⁵

Le composé **4**, peu stable à température ambiante, a été caractérisé par spectroscopie RMN à basse température (213 K). Un signal unique en RMN ^{31}P à 49,3 ppm indique une sélectivité totale. En RMN ^1H , le signal à 5,04 ppm correspondant à l'hydrogène H_1 porté par le silicium indique clairement que ce dernier n'a pas réagi avec le cation trityle (Figure 3). De nouveaux signaux caractéristiques du sel **4** apparaissent en RMN ^1H tels que ceux caractérisant le système cyclohexadiène (H_2 , H_3 et H_4 , Figure 3).

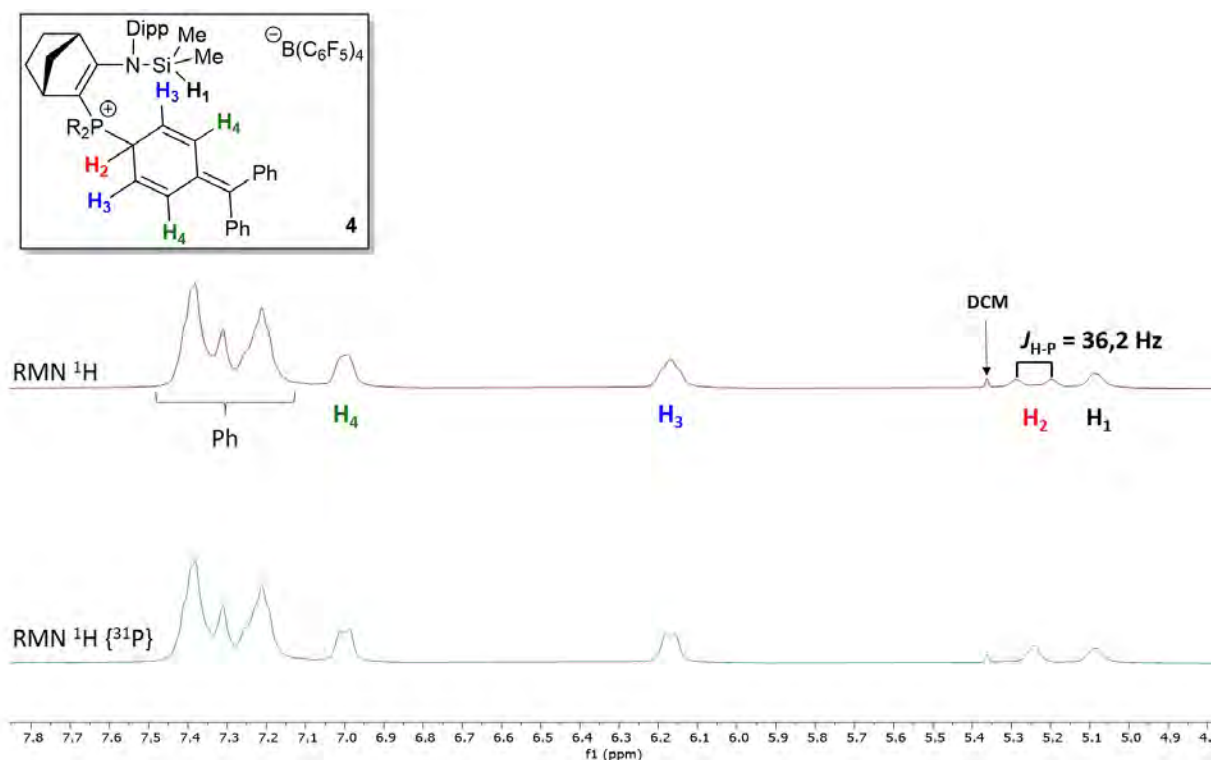


Figure 3. Spectre RMN ^1H et $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (400 MHz, 213 K) du phosphonium **4**

On observe notamment le couplage scalaire de ces protons en RMN COSY confirmant le système cyclohexadiène. La formation de la liaison P-C du phosphonium **4** est confirmée par l'obtention d'un signal carbone blindé sp^3 en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ à $\delta = 47,3$ ppm sous la forme d'un

doublet avec une grande constante de couplage ($^1J_{C-P} = 61,5$ Hz) et en RMN 1H par un signal à 5,25 ppm sous la forme d'un doublet pour CH_2 ($J_{H-P} = 6,2$ Hz).

La structure du composé **4** a été confirmée par analyse par diffraction au rayon X (Figure 4). La longueur de liaison P1-C32 est classique pour une liaison simple, et le fragment cyclohexadiène composé d'une succession de simples et doubles liaisons. Les environnements planaires autour de C35 et C38 (respectivement $\Sigma^\circ = 359,9^\circ$ et $360,0^\circ$) tout comme l'environnement tétraédrique de C32 complètent ces observations.

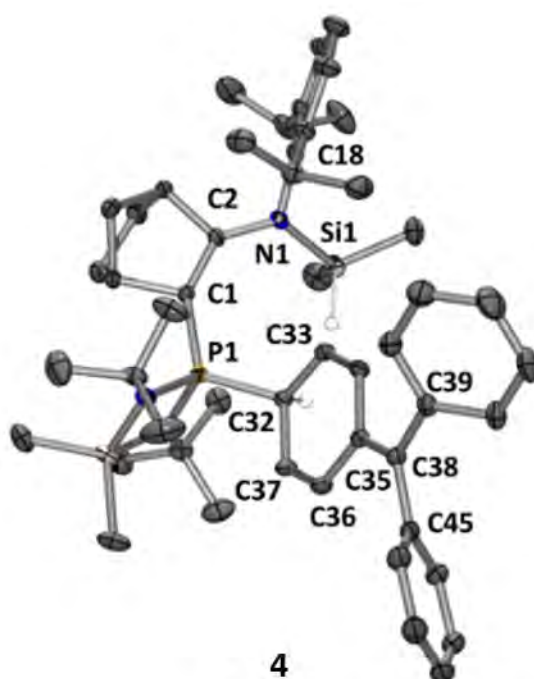
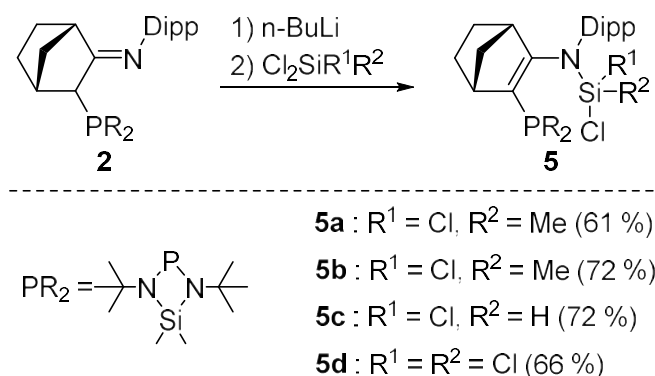


Figure 4. Structure moléculaire de **4**. Les atomes d'hydrogène (à l'exception de ceux portés par Si1 et C32), les molécules de solvant et le contre ion $[B(C_6F_5)_4]^-$ ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : P1-C1 1,777(2), C1-C2 1,380(3), C2-N1 1,391(3), N1-C18 1,463(3), P1-C32 1,841(2), C32-C33 1,493(3), C33-C34 1,337(4), C34-C35 1,463(3), C35-C36 1,460(4), C36-C37 1,339(4), C37-C32 1,508(3), C35-C38 1,372(3), C38-C39 1,486(4), C38-C45 1,484(3), C(38)-C(35)-C(36) 123,0(2), C(38)-C(35)-C(34) 122,7(2), C(36)-C(35)-C(34) 114,2(2), C(35)-C(38)-C(45) 121,8(2), C(35)-C(38)-C(39) 122,6(2), C(45)-C(38)-C(39) 115,6(2).

Compte tenu de ce résultat, nous avons envisagé d'utiliser la méthode de Kira, basée sur l'abstraction d'un chlorure, pour obtenir les ions silylium.⁶ Ainsi, plusieurs précurseurs chlorosilanes **5** ont été préparés (Schéma 5).

Schéma 5. Synthèse des chlorosilanes **5a-d**

Les précurseurs **5a-d** ont été entièrement caractérisés par spectroscopie RMN et les principales données sont résumées dans le tableau 1. Pour les silanes **5a** et **5b** les déplacements chimiques en RMN ^{31}P sont voisins de celui obtenu pour le silane **3** (114,0 et 111,3 ppm vs 114,5 respectivement) et les déplacements chimiques en RMN ^{29}Si relativement classiques pour des silanes tétravalents. Même si les signaux en RMN ^{31}P et ^{29}Si , sont relativement larges, aucune interaction P→Si, n'a pu être mise en évidence. En revanche, une interaction phosphore-silicium est clairement observée pour les composés **5c** et **5d** ($J_{\text{P-Si}} = 223,8$ et $61,7$ Hz respectivement). La donation de la phosphine sur le centre silylé blinde significativement le déplacement chimique du silicium (-87,2 ppm pour **5c** et -47,0 ppm pour **5d**), typique de silanes pentacoordinés.

Tableau 1. Données RMN des silanes **5a** (CDCl_3), **5b** (CD_2Cl_2), **5c** et **5d** (C_6D_6) à 298 K

Composé	R ¹	R ²	^{31}P (ppm)	^{29}Si (ppm)	$J_{\text{P-Si}}$ [Hz]
5a	Me	Me	114,0	9,1	nd
5b	Cl	Me	111,3	-5,5	nd
5c	Cl	H	43,1	-87,2	223,8
5d	Cl	Cl	95,6	-47,0	61,7

nd : non disponible (pas d'interaction Si-P)

Le ou les groupements méthyle des composés **5b** et **5c**, sont difficiles à observer en RMN ^1H probablement en raison de la gêne stérique engendrée avec la phosphine et le groupement Dipp. Cette gêne stérique empêche l'interconversion des rotamères, conduisant à un élargissement de ces signaux en RMN. Pour le composé **5b**, l'un des CH *iso*-propyle du groupement Dipp est également très mal défini. La réalisation de spectres RMN à température variable, en allant de 298 K à 328 K, nous a permis d'améliorer la résolution de ces signaux et compléter la caractérisation par spectroscopie RMN (Figure 5).

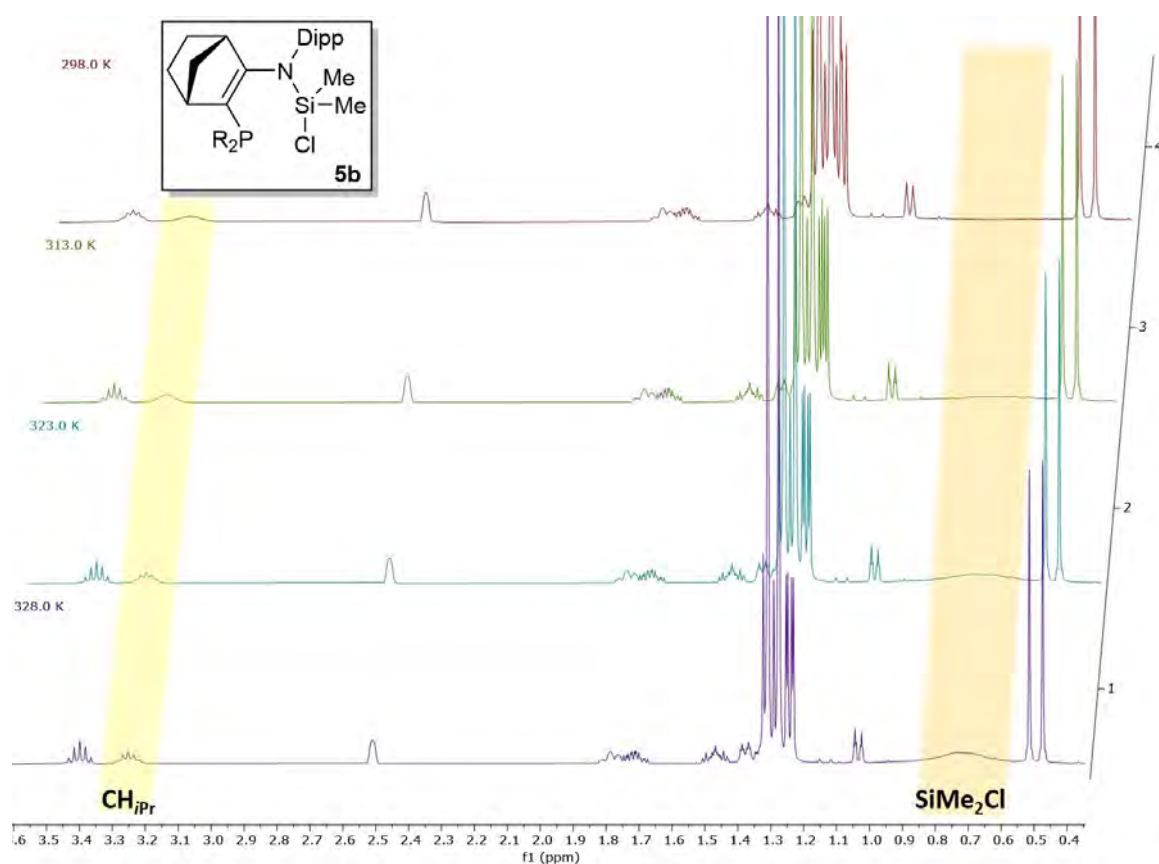


Figure 5. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) du composé **5b** : température variant de 298 à 328 K

Les ions silylium **6a-d** sont ensuite facilement obtenus par abstraction de chlorure en utilisant le sel de borate de potassium (Schéma 6). Dans ce cas, la force motrice de la réaction est la précipitation du sel de chlorure de potassium.

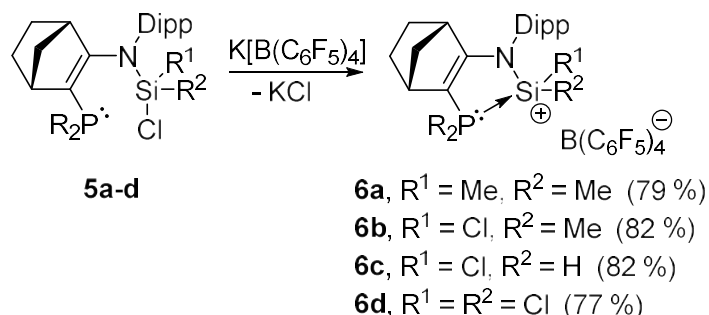


Schéma 6. Abstraction de chlorure pour la formation d'ions silylium

Tous ces ions silylium sont stables en solution dans le dichlorométhane et ont été caractérisés par spectroscopie RMN (Tableau 2). Les données RMN ¹⁹F et ¹¹B, indiquent qu'aucune interaction entre les ions silylium et le contre ion [B(C₆F₅)₄]⁻ n'est observée. L'ion silylium **6d**, portant deux chlores électroattracteurs, montre la plus grande interaction P-Si, avec un déplacement chimique en RMN ³¹P relativement blindé ($\delta = 21,8$ ppm) et une large constante de couplage ($J_{\text{P-Si}} = 237,4$ Hz).

Nous avons discuté dans le chapitre 1, du déplacement chimique en RMN ²⁹Si qui pouvait être un bon indicateur de l'acidité de Lewis d'un ion silylium.⁷ Dans cette série, l'ion silylium **6a** semble présenter l'acidité de Lewis la plus importante de par son déplacement chimique en RMN ²⁹Si à 6,1 ppm et un signal en RMN ³¹P parmi les plus déblindés (plus petite constante de couplage $J_{\text{P-Si}} = 132,0$ Hz).

 Tableau 2. Données RMN des ions silylium **6a-d** (dans CD₂Cl₂ à 298K)

Composé	R ¹	R ²	³¹ P (ppm)	²⁹ Si (ppm)	J_{PSi} [Hz]
6a	Me	Me	39,6	6,1	132,0
6b ^[a]	Cl	Me	30,2 et 30,0	-0,3 et -2,1	172,6 et 171,2
6c ^[b]	Cl	H	28,4	-22,9	169,5
6d	Cl	Cl	21,8	-21,6	237,4

[a] d.r. = 50:50. [b] seulement un diastéromère est formé.

Les ions silylium **6b** et **6c** porteurs de deux substituants différents sur l'atome de silicium ($R^1 \neq R^2$) sont supposés former des couples de diastéréoisomères puisque le centre silicié devient un centre stéréogène lors de la formation de l'ion silylium, qui s'ajoute aux deux centres stéréogènes déjà présents sur le squelette norbornène (Figure 6).

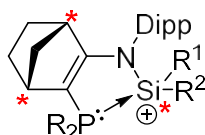


Figure 6. Les différents centres stéréogènes (*) présents pour les ions silylium lorsque $R_1 \neq R_2$

Un ratio 50 : 50 de diastéréoisomères a été obtenu pour le composé **6b** ($R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = \text{Me}$) alors qu'un seul diastéréoisomère est formé pour **6c** ($R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = \text{H}$). Au regard de la forte interaction ion phosphine-silylium, une épimérisation du centre silicié chiral **6b** ou **6c** via la dissociation de la liaison P-Si est difficile à envisager. Au lieu de cela, la formation diastéréosélective de **6c** s'explique probablement par une abstraction sélective d'un chlorure de **5c**. En effet, pour ce dernier, en raison de la coordination observée entre la phosphine et l'atome de silicium, le centre Si pentacoordiné porte deux atomes de chlore non équivalents (positions apicale et équatoriale, Schéma 7).

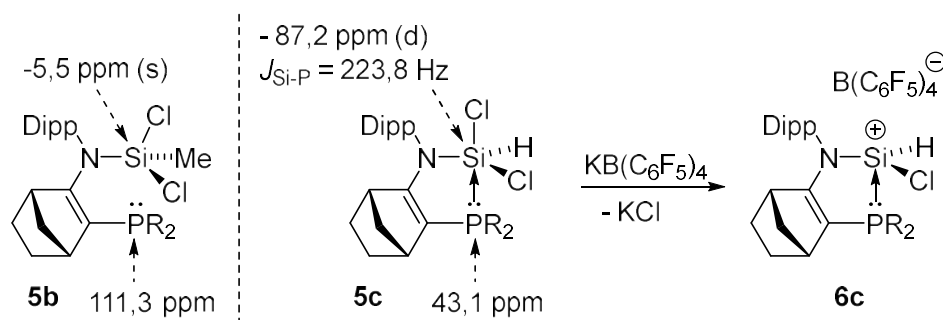


Schéma 7. Déplacements chimiques en RMN ^{29}Si et ^{31}P de **5b** et **5c** et formation diastéréosélective de **6c**.

La formation de **6c** doit avoir lieu exclusivement, en conservant la configuration du centre silylé, via le clivage de la liaison Si-Cl apicale de **5c**, la plus fortement polarisée, ce qui explique la diastéréosélectivité élevée de la réaction. Dans le cas de **5b**, l'absence d'interaction entre la phosphine et l'atome de silicium conduit à une abstraction non sélective de l'un des chlorures et, par conséquent, **6b** est obtenu sous la forme d'un mélange 50 : 50 de deux diastéréomères.

Les quatre ions silylium **6a-d** ont été aussi caractérisés à l'état solide par diffraction des rayons X (Figure 7). Les cristaux ont été obtenus à partir de solution saturée dans le chloroforme ou le dichlorométhane. A l'état solide, aucune interaction entre les ions silylium **6a-d** et le contre ion $[B(C_6F_5)_4]^-$ n'est observée, en accord avec les données spectroscopiques en solution. Les ions silylium **6a-d** présentent une géométrie tétraédrique autour de l'atome de silicium. Et les longueurs de liaisons Si1P1 pour ces quatre ions silylium **6a**, **6b**, **6c** et **6d** valent respectivement 2,322(1), 2,302(7), 2,287(2) et 2,293(1) Å. Elles sont donc légèrement plus longues qu'une liaison classique Si-P, typiquement de l'ordre de 2,27 Å (Tableau 3).

Tableau 3. Principales longueurs de liaisons (en [Å]) obtenues par analyse par diffraction des rayons X

Cpd	P1C1	C1C2	C2N1	N1Si1	Si1P1	Si1-R ¹	Si1R ²
6a	1,730 (3)	1,369 (4)	1,371 (4)	1,781 (3)	2,322 (1)	1,844 (4) Si-CH ₃	1,844 (4) Si-CH ₃
6b	1,708 (12)	1,383 (16)	1,423 (16)	1,731 (11)	2,302 (7)	1,952 (13) Si-Cl	1,73 (3) Si-CH ₃
6c	1,737 (9)	1,370 (10)	1,355 (6)	1,734 (4)	2,287 (2)	2,067 (2) Si-Cl	1,44 (8) Si-H
6d	1,711 (4)	1,368 (5)	1,368 (4)	1,730 (3)	2,293 (1)	2,014 (1) Si-Cl	2,011 (1) Si-Cl

Cpd : Composé

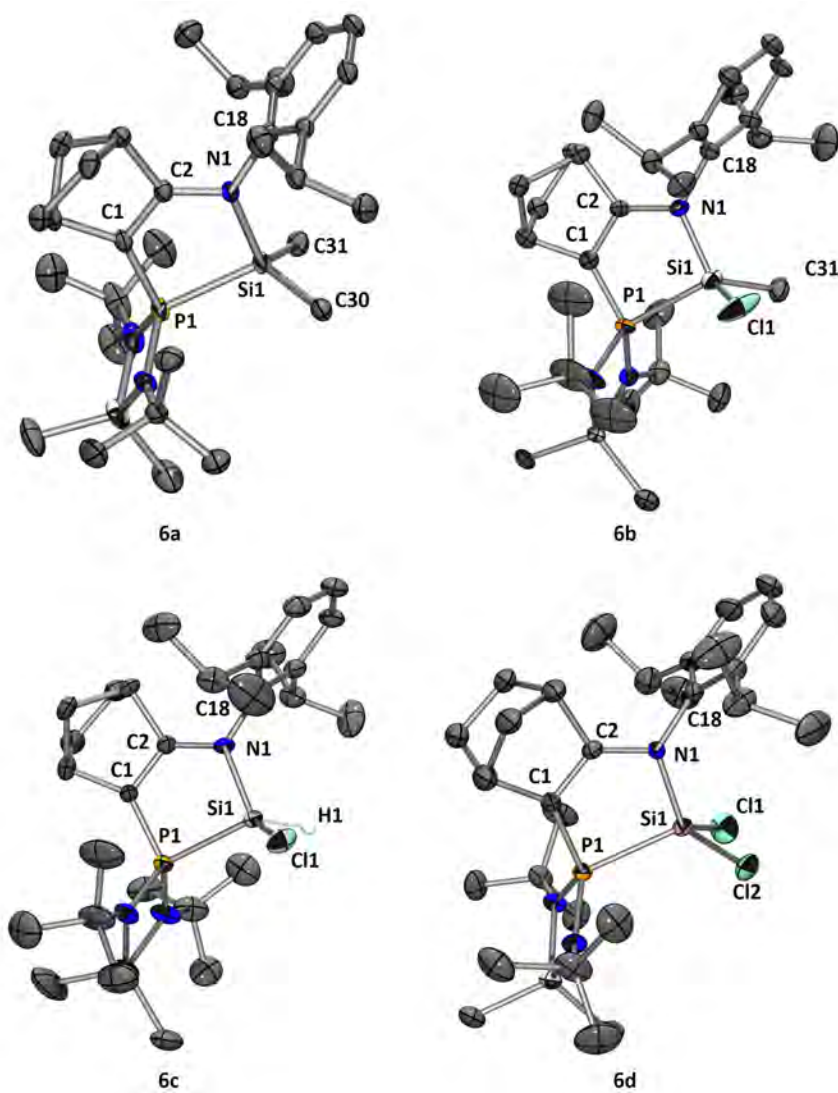


Figure 7. Structures moléculaires de **6a**, **6b**, **6c** et **6d** obtenues par diffraction des rayons X. Le contre ion $[B(C_6F_5)_4]^-$ est omis pour plus de clarté.

Les données à l'état solide sont en accord avec les données spectroscopiques en solution. En effet, la liaison Si1P1 la plus longue (2,322(1) Å) est mesurée pour l'ion silylium **6a**, suggérant une plus faible interaction entre la phosphine et le centre cationique. De même, nous pouvons remarquer que la modification des substituants R^1 et R^2 a un impact plutôt limité sur l'interaction Si-P.

Afin de réduire l'interaction P-Si, nous avons décidé de remplacer la diamino-phosphine cyclique par la diphénylphosphine, moins σ donneuse.

2.2. Synthèse d'ions silylium stabilisés par un fragment diphénylphosphine

Comme précédemment, l'introduction du motif diphénylphosphine est réalisée facilement en utilisant la chlorodiphénylphosphine commerciale sur le lithien de l'imine **1**. Le composé **7** est obtenu avec un rendement relativement bon (Schéma 8).

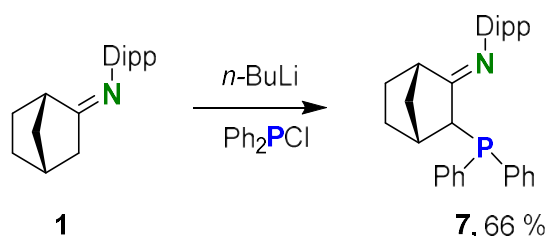


Schéma 8. Synthèse de l'imino-diphénylphosphine **7**

Les précurseurs d'ions silylium **8a** et **8b**, sont préparés comme précédemment à partir de dichlorosilanes et isolés avec de bons rendements (Schéma 9).

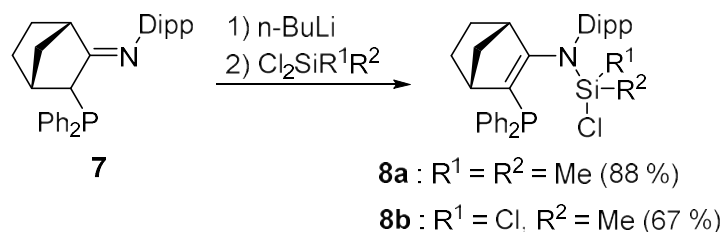


Schéma 9. Synthèse des précurseurs d'ions silylium **8a** et **8b**

Là encore, les signaux des groupements méthyles portés par les silanes **8a,b** sont larges en RMN ^1H (Figure 8). Ils restent néanmoins observables à température ambiante.

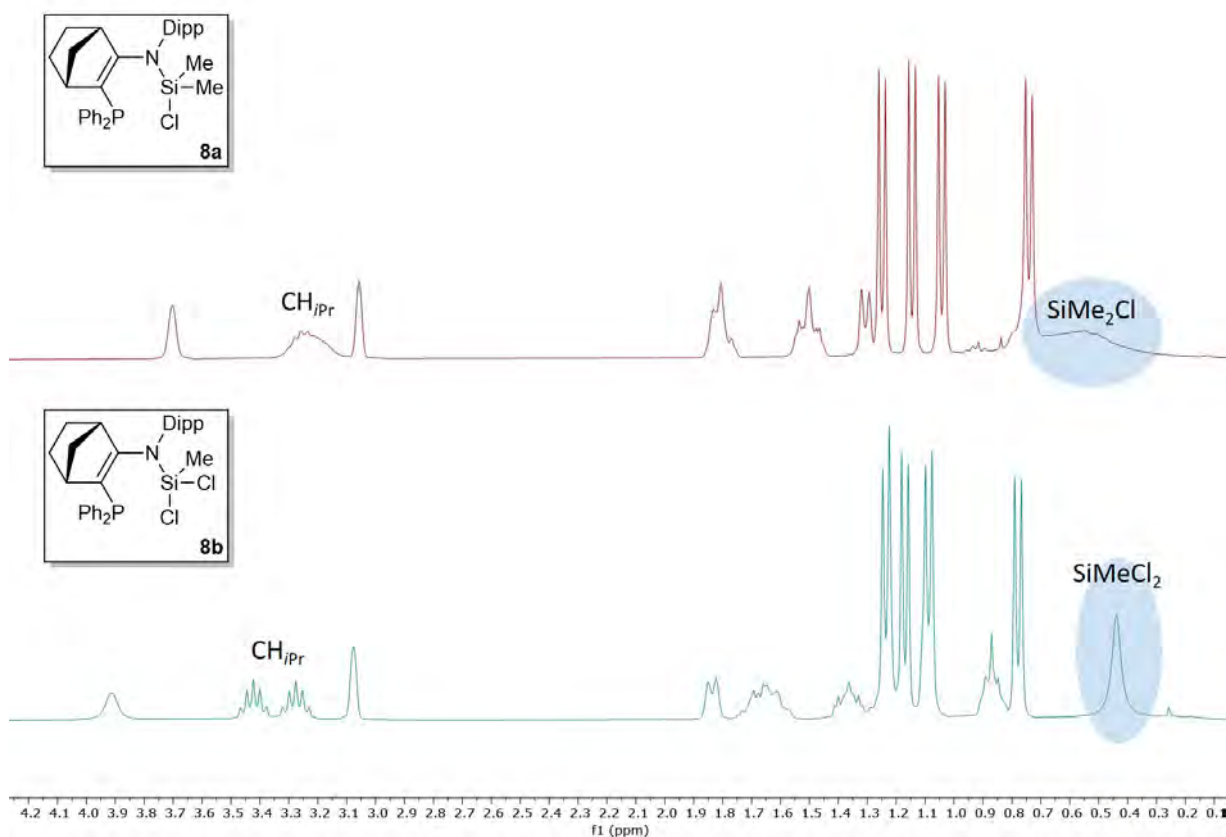


Figure 8. Spectres RMN ^1H des composés **8a** (300 MHz, CD_2Cl_2) et **8b** (300 MHz, C_6D_6)

Les principales données spectroscopiques sont résumées dans le tableau 4, et cohérentes avec une absence d'interaction entre le motif phosphine et le silane tétravalent.

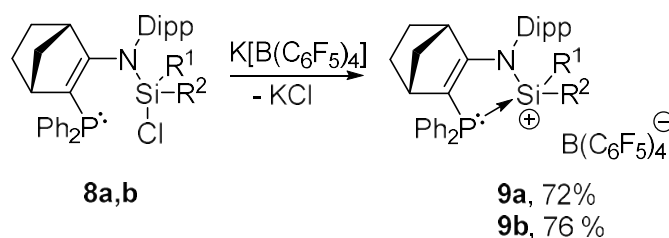
Tableau 4. Données RMN des silanes **8a** (CD_2Cl_2) et **8b** (C_6D_6) à 298 K.

Composé	R ¹	R ²	^{31}P (ppm)	^{29}Si (ppm)
8a	Me	Me	-25,4	11,5
8b	Cl	Me	-26,1	-5,0

Les deux ions silylium **9a** et **9b**, stabilisés par le groupement diphénylphosphine, sont préparés, comme précédemment par abstraction de chlorure, avec un rendement quasi-quantitatif (Tableau 5). L'ion silylium **9b** ($\text{R}^1 = \text{Cl}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$) se présente sous la forme de deux diastéréoisomères dans un rapport 76 : 24. Comme attendu, la donation plus faible du groupement diphénylphosphine est mise en évidence par un déblindage du signal en RMN ^{29}Si

à 27,3 ppm pour **9a** et 15,4 et 15,3 ppm pour **9b** comparé à ceux observés pour **6a,b** (**8a** : $\delta = 6,1$ ppm, **8b** : $\delta = -0,3$ ppm et $-2,1$ ppm). Et là encore, la plus petite constante de couplage $J_{P-Si} = 82,1$ Hz est observée pour l'ion silylium **9a** ($R^2 = R^3 = Me$). Ces données spectroscopiques semblent indiquer que l'ion silylium **9a**, porteur de deux groupements méthyles sur l'atome de silicium, présenterait l'acidité de Lewis la plus grande.

Tableau 5. Données RMN des ions silylium **9a** et **9b** (dans CD_2Cl_2 à 298K)



Composé	R ¹	R ²	³¹ P (ppm)	²⁹ Si (ppm)	J_{P-Si} [Hz]
9a	Me	Me	-20,8	27,2	82,1
9b ^[a]	Cl	Me	-24,3 et -24,1	15,4 et 15,3	124,6 et 117,4

[a] d.r. = 76:24.

Malheureusement, malgré de nombreuses tentatives et des combinaisons variées de solvants, les ions silylium **9a** et **9b** n'ont pas pu être obtenus sous forme monocristalline. Une précipitation sous forme d'huile est obtenue le plus souvent. Le remplacement du contre-ion $[B(C_6F_5)_4]^-$ pourrait être une piste à étudier pour essayer d'obtenir des monocristaux.

3. Réactivités des ions silylium stabilisés par une phosphine

3.1. Evaluation de l'acidité de Lewis / comportement comme FLP

Dans un premier temps l'acidité de Lewis des ions silylium préparés a été évaluée. Pour cela nous avons choisi la méthode développée par le groupe de Müller,⁸ basée sur l'utilisation du *p*-fluorobenzonitrile et qui devrait nous permettre d'observer une interaction avec le centre silylé sans dénaturer l'interaction déjà présente entre notre base de Lewis et le centre silylé

(Schéma 10). Malheureusement, lorsque les ions silylium **6a** et **9a** sont mis en présence d'un équivalent de *p*-fluorobenzonitrile, aucune interaction/réactivité n'a pu être mise en évidence par spectroscopie RMN.

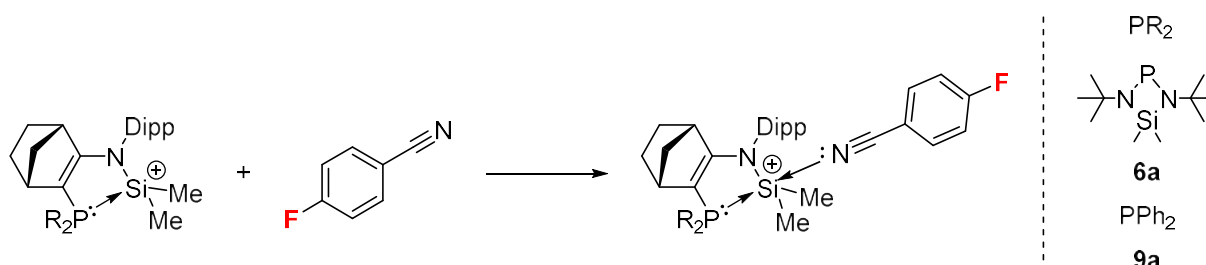


Schéma 10. Evaluation de l'acidité de Lewis des ions silylium **6a** et **9a** par la méthode de Müller

Ce résultat démontre que l'interaction intramoléculaire de la phosphine avec le centre silylé est trop forte, empêchant toute interaction avec le *p*-fluorobenzonitrile (donneur beaucoup plus faible). Nous avons donc décidé d'employer des bases de Lewis phosphorées extérieures plus fortement donneuses telles que PPh₃, P(^tBu)₃, PCy₃ et PMe₃ (Figure 9). Lorsque PPh₃ et P(^tBu)₃ sont ajoutés sur les ions silylium **6b** ou **6c**, un élargissement des signaux correspondant aux ions silylium est observé en RMN ³¹P. Avec PCy₃, l'ion silylium **6b** se décompose en quelques heures tandis qu'aucune interaction n'est observée entre PMe₃ et l'ion silylium **6c**.

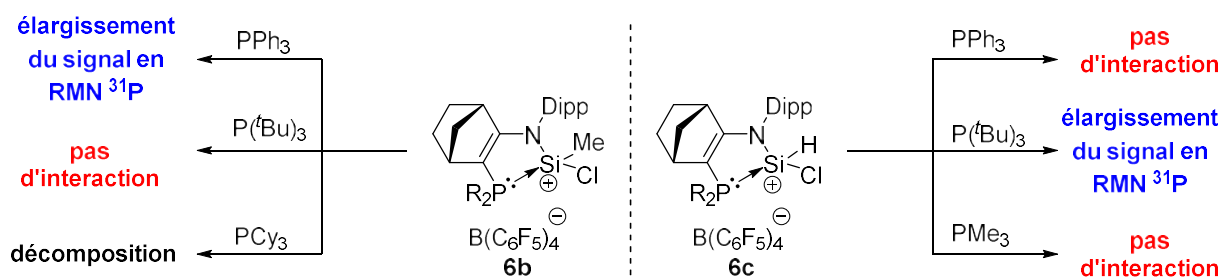


Figure 9. (R_2 = diaminophosphine)

Ces différents tests ne nous ont pas permis d'évaluer l'acidité de Lewis des ions silylium préparés. Au regard de l'absence d'interaction entre les ions silylium et les phosphines relativement basiques et encombrées, nous avons voulu vérifier que nous n'avions pas formé des paires de Lewis frustrées. En effet, le groupe de Müller a préparé des FLP en utilisant des combinaisons d'ions silylium en présence de phosphines.⁹ L'une des particularités de ces systèmes réside dans l'absence d'éléments caractéristiques en spectroscopie RMN de signaux traduisant cette interaction P→Si⁺. En revanche, sous atmosphère de H₂, l'activation du dihydrogène a pu être facilement mise en évidence en RMN ³¹P.

Ainsi, les ions silylium **6b** ou **6c** ont été placés sous pression de dihydrogène, mais malheureusement, aucune activation n'a été observée (Schéma 11).

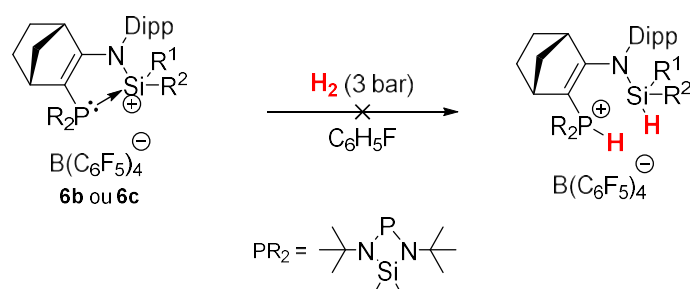


Schéma 11. Réaction d'activation intramoléculaire de H₂

Le groupe de Bourissou a récemment décrit une paire de Lewis frustrée de type phosphine borane,¹⁰ pour laquelle la formation de l'adduit avec H₂ de type phosphonium-borate est thermodynamiquement défavorable (passage de **I'** à **II**, Figure 10).

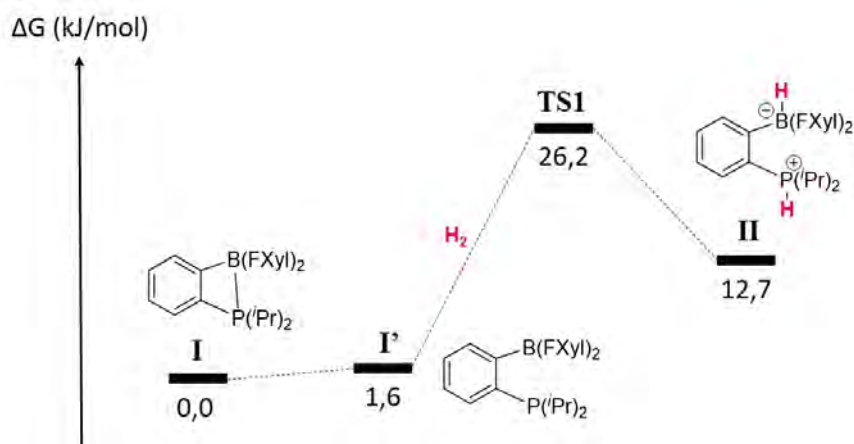


Figure 10. Profil de réaction calculé pour la division hétérolytique de H_2 par la phosphine-borane **I** au niveau de théorie B97D/6-31G**

En revanche, l'adduit **II** est en mesure de libérer très facilement H_2 et devient par conséquent une espèce extrêmement intéressante en tant que catalyseur pour réaliser la déshydrogénation d'amine borane (Schéma 12).

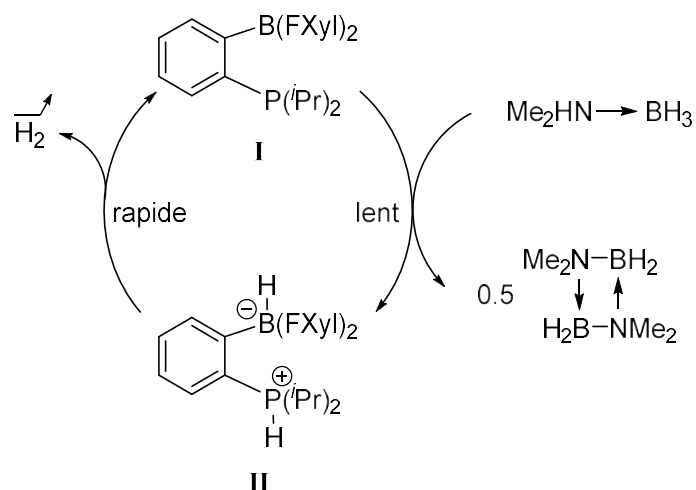


Schéma 12. Déshydrogénation catalytique du diméthylamine borane

Afin de nous assurer que nous ne nous trouvons pas dans un cas similaire (équilibre défavorable de formation de l'adduit avec le dihydrogène), une quantité stœchiométrique

d'ion silylium a été ajoutée sur le diméthylamine borane (Schéma 13). Même à 50°C, aucune libération de dihydrogène ou formation du dimère cyclique n'a pu être mise en évidence.

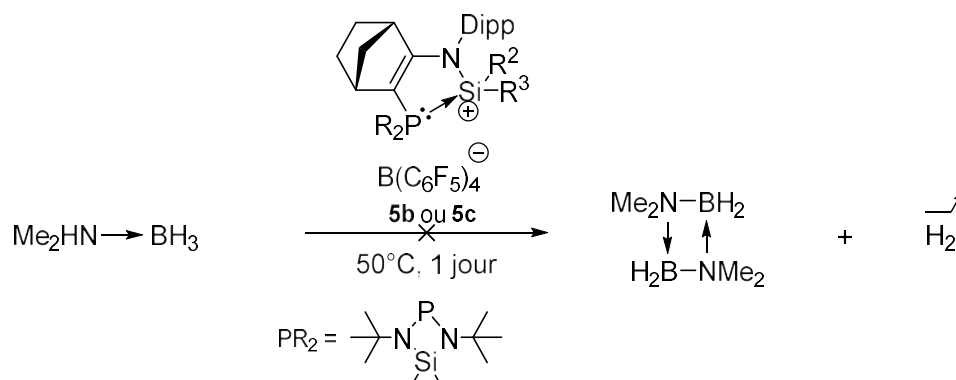


Schéma 13. Déshydrogénation d'amine borane

Pour vérifier qu'une paire de Lewis frustrée intermoléculaire n'était pas formée, les ions silylium **6b,c** sont mis en présence avec soit la triphénylphosphine soit la tritertiobutylphosphine, sous pression de H₂. Ici encore, aucune activation n'a été observée (Schéma 14).

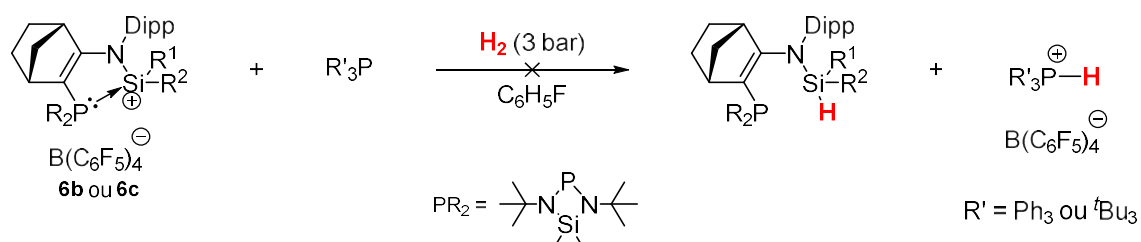
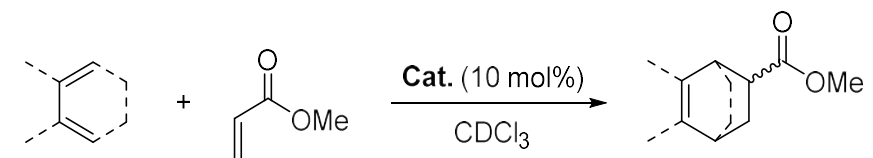


Schéma 14. Activation intermoléculaire de H₂

En plus de l'activation du dihydrogène, l'activation d'autres petites molécules telles que CO, CO₂, l'éthylène et même N₂ a été envisagée. Malheureusement, aucun adduit n'a été obtenu. Ces réactions ont également été réalisées en présence de triéthylsilane dans le but de réduire les adduits formés, et mettre en évidence un équilibre thermodynamique défavorable, mais là encore aucun produit d'hydrosilylation n'a été observé.

3.2. Catalyse de la réaction de Diels-Alder

Dans le premier chapitre, nous avons montré que la réaction de Diels-Alder pouvait être catalysée par les ions silylium. Ainsi, nous avons considéré la réaction de Diels-Alder entre l'acrylate de méthyle et différents diènes, en présence d'une quantité catalytique de 10 mol% des ions silylium **6a-d** ou **9a** (Tableau 6). Aucune trace du cyclo-adduit n'a pu être détectée en spectroscopie RMN, même après plusieurs heures à 80 °C.






Cat.	Diène	T	t	Conversion
6a-d		80 °C	18 h	0 %
6a-d		80 °C	18 h	0 %
9a		80 °C	18h	0 %

Tableau 6. Tests de catalyse avec les ions silylium **6a-d** et **9a**

Dans le cas du test avec l'ion silylium **9a**, nous avons observé en RMN ^{31}P la disparition complète du signal à -20,8 ppm correspondant à **9a** et l'apparition d'un nouveau signal à 20,9 ppm. Ce signal correspond à la formation d'un adduit, qui résulte de l'insertion de l'acrylate de méthyle dans la liaison P-Si de **9a** (Figure 11). Ce même produit d'insertion a pu être obtenu en mélangeant une quantité stœchiométrique de l'ion silylium **9a** avec le méthyle acrylate à 50°C dans le CDCl_3 . L'ion silylium **9a** agit ici à la façon d'une paire de Lewis frustrée,^{9,11} avec la formation quantitative de cet hétérocycle original à 9 chaînons **10**. La formation de cette adduit justifie la perte de l'acidité de Lewis de l'atome de silicium (tétravalent) et par conséquent l'absence de réaction de type Diels-Alder.

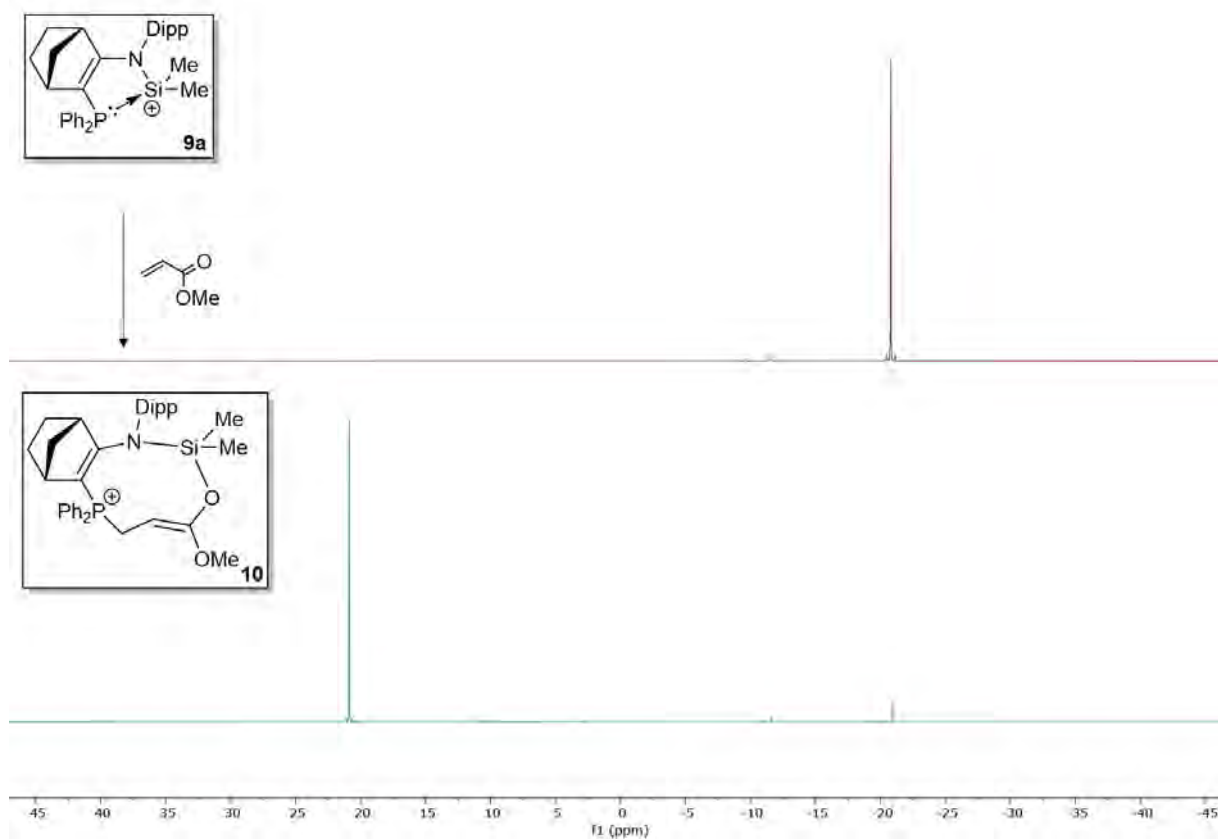


Figure 11. Spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ avant et après réaction avec l'acrylate de méthyle (contre ion omis pour plus de clarté)

L'hétérocycle **10** a été caractérisé par spectroscopie RMN multi-noyaux. En RMN ^{29}Si , le signal se déplace vers les champs forts à 5,0 ppm, par rapport au silylium **9a** ($\delta = 27,2$ ppm), et en accord avec un centre silicié tétravalent ($\delta = 11,5$ ppm pour le précurseur **8a**). En RMN ^1H , on peut noter le signal du proton éthylénique **Ha** à 3,94 ppm sous la forme d'un doublet de doublet de doublet, du aux couplages avec le phosphore ($J_{\text{P-H}} = 25,3$ Hz), et avec les deux protons diastéréotopiques **Hb** et **Hc** portés par le carbone en α de l'atome de phosphore ($J_{\text{H-H}} = 6,2$ et $3,2$ Hz). Les protons **Hb** et **Hc** présentent une multiplicité similaire de type doublet de doublet de doublet ($J_{\text{P-H}} = 14,3$ Hz, $J_{\text{Ha-Hb}} = 17,7$ Hz, $J_{\text{H-Ha}} = 3,2$ Hz et $J_{\text{H-Hb}} = 6,2$ Hz, Figure 12).

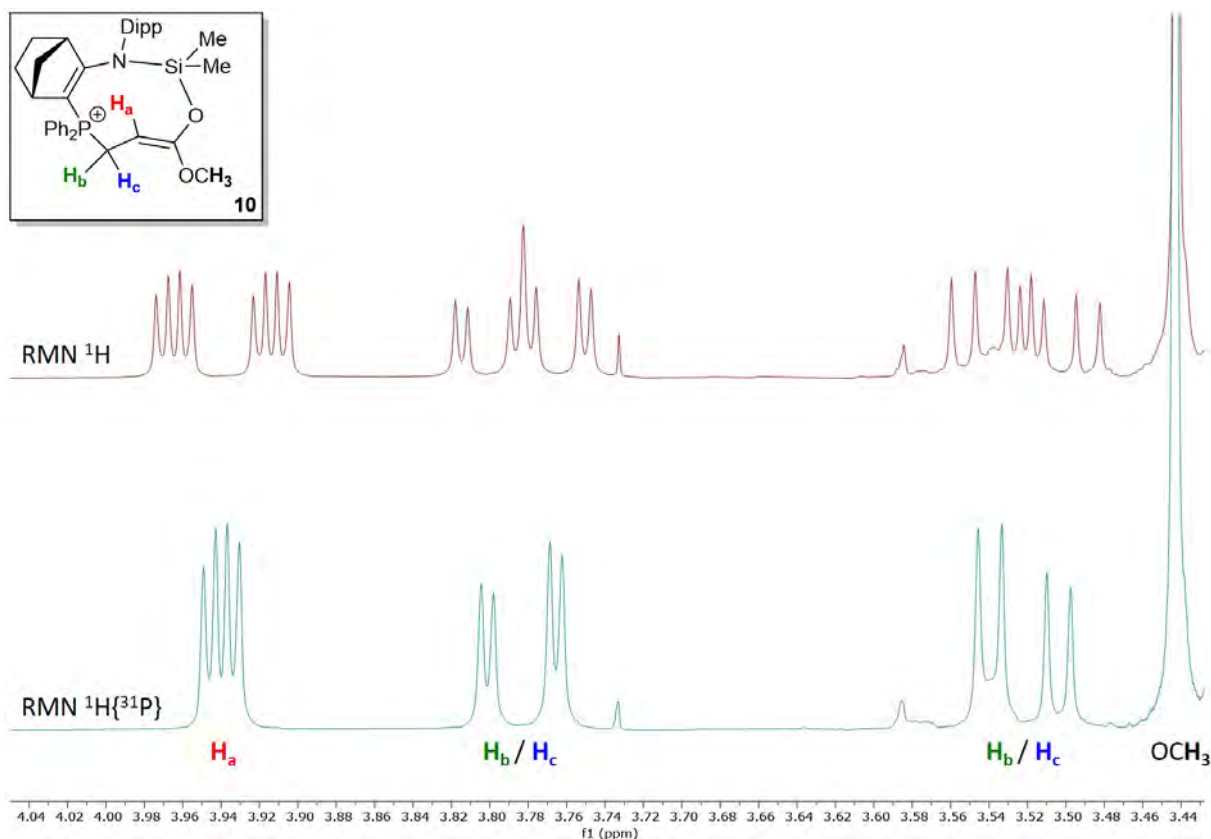


Figure 12. RMN ^1H et $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ de l'hétérocycle **10**

Enfin en RMN ^{13}C , le motif $\text{CH}_a=\text{C}$ de **10** est particulièrement caractéristique, les deux carbones apparaissant sous la forme de doublets à 67,8 ppm ($J_{\text{C-P}} = 10,6$ Hz), pour le CH, et à 156,9 ppm ($J_{\text{C-P}} = 5,5$ Hz), pour le carbone quaternaire.

3.3. Hydrosilylation catalytique du benzaldéhyde

Suite au résultat précédent, la réactivité des ions silylium a été testée avec d'autres dérivés carbonyles tels que les aldéhydes. En présence d'un équivalent de benzaldéhyde, aucune réaction n'a été observée avec l'ion silylium **6a**. Par contre, **9a** réagit immédiatement à température ambiante pour former l'adduit **11**, résultant de l'insertion du carbonyle du benzaldéhyde dans la liaison Si-P de l'ion silylium **9a** (Schéma 15).

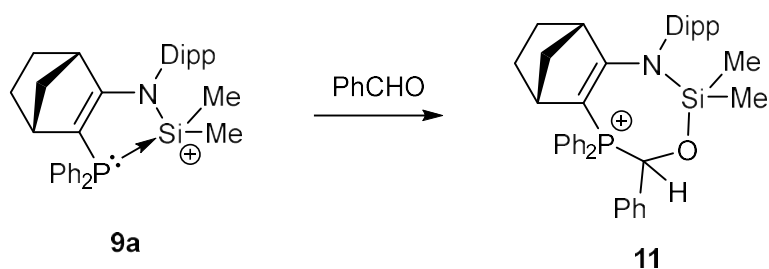


Schéma 15. Réaction entre l'ion silylium **9a** et le benzaldéhyde

Le composé **11** est obtenu sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères dans un ratio de 68 : 32 et a été entièrement caractérisé par RMN multi-noyaux. En RMN ^{31}P , chaque diastéréoisomère est caractérisé par un singulet à 21,5 ppm (majoritaire) et à 22,0 ppm (minoritaire). En RMN ^{29}Si , les déplacements chimiques à 9,5 ppm (majoritaire) et 8,9 ppm (minoritaire) sont dans la même zone que l'hétérocycle **10** ($\delta = 5,0$ ppm). En RMN ^1H , un seul signal large est observé pour le proton benzylique de chacun des deux diastéréoisomères à 6,39 ppm. Par contre, en RMN ^{13}C les deux carbones CHO apparaissent sous la forme de doublets à 73,4 ppm ($J_{\text{C-P}} = 62,0$ Hz) et à 73,5 ppm ($J_{\text{C-P}} = 59,6$ Hz), les grandes constantes de couplage sont accord avec la proximité de l'atome de phosphore. La structure de l'hétérocycle **11** a été confirmée par diffraction des rayons X (Figure 13).

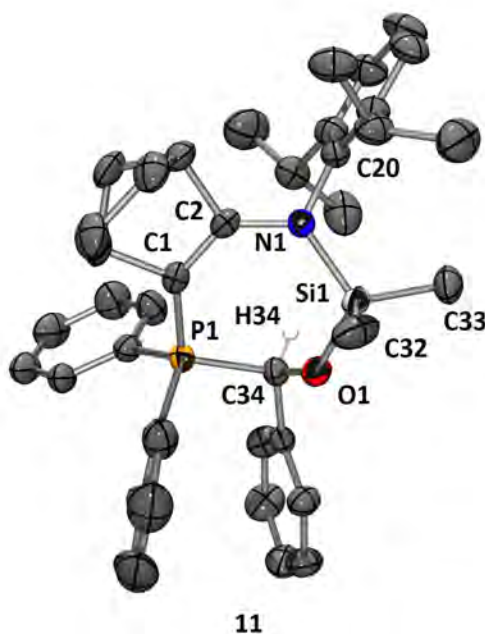


Figure 13. Structure moléculaire de **11**. Contre ion, désordre des atomes et atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté (excepté pour H34). Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : P1-C1 1,746(2), C1-C2 1,363(3), C2-N1 1,386(2), N1-Si1 1,763(2), Si1-C32 1,841(3), Si1-C33 1,844(2), Si1-O1 1,650(2), C34-O1 1,393(2), P1-C34 1,864(2), C34-C35 1,509(3); P1-C1-C2 132,36(15), C1-C2-N1 130,78(17), C2-N1-Si1 122,63(13), N1-Si1-O1 108,17(7), Si1-O1-C34 129,51(13), O1-C34-P1 103,54(13), C34-P1-C1 109,32(9).

La réactivité de **9a** en tant que FLP masquée peut s'expliquer par une interaction P->Si relativement faible et aussi par la relative flexibilité de la structure du ligand. En effet, cette flexibilité est clairement confirmée par la distance P1-Si1 significativement allongée (3,624 Å pour **11** vs 2,322 Å pour **5a**) et les angles intérieurs élargis associés du fragment P1-C1-C2-N1-Si1 (P1-C1-C2 132,36°, C1-C2-N1 130,78° et C2-N1-Si1 122,63°) pour **11**, par rapport à celles de l'ion silylium **6a** (P1-C1-C2 116,82°, C1-C2-N1 125,50° et C2-N1-Si1 113,84°, Figure 14).

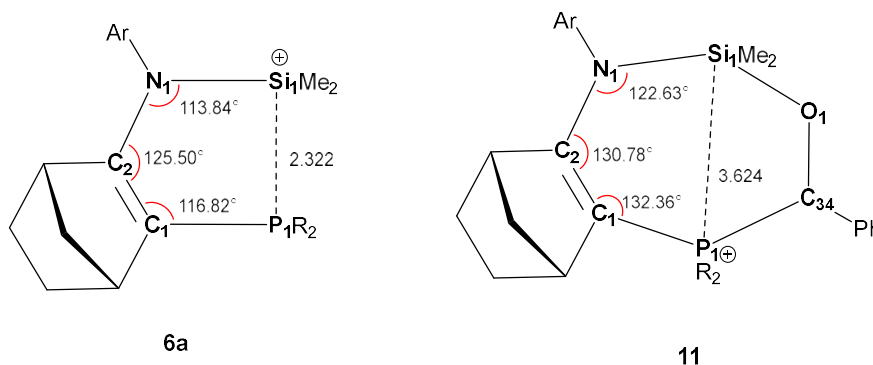


Figure 14. Illustration de la flexibilité du ligand entre l'ion silylium **6a** et l'adduit **11**

Dans l'optique de pouvoir utiliser l'ion silylium **6a** en tant que catalyseur d'hydrosilylation, un silane a été ajouté sur l'adduit **11** afin de régénérer l'ion silylium **6a** et libérer le produit d'hydrosilylation du benzaldéhyde (Schéma 16). En présence d'un excès de triéthylsilane ou de phénylsilane, l'adduit **11** ne réagit pas, même dans des conditions dures (reflux du chloroforme sous pression).

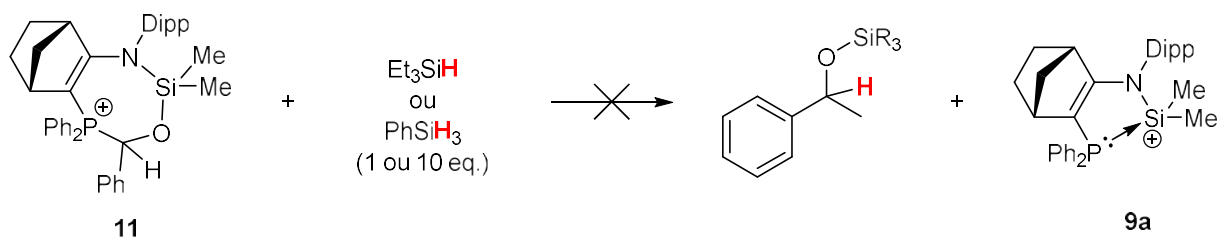


Schéma 16. Tentative de réduction de l'adduit **11** par des silanes

De manière surprenante, lorsqu'une quantité catalytique (10 mol%) de l'ion silylium **9a** est placée en présence d'aldéhyde et de triéthylsilane à 70 °C dans le CDCl₃, une conversion de 84 % est observée après 144 h, avec une bonne sélectivité en produit d'hydrosilylation (Tableau 7). L'utilisation de l'ion silylium **6a** dans les mêmes conditions ne conduit à aucune réaction. Dans le cas de **9a**, la formation de l'adduit **11** étant immédiate, c'est sans doute cette espèce qui doit être le catalyseur de la réaction d'hydrosilylation. De plus, il faut noter qu'en fin de réaction, l'adduit **11** est toujours présent.

Detailed description of Tableau 7: The reaction scheme shows benzaldehyde reacting with Et₃SiH in the presence of a catalyst (10 mol%) in CDCl₃ to form a silyl ether product. Below the reaction is a table summarizing the results.

Cat.	T	t	Conversion
-	70 °C	40 h	0 %
6a	80 °C	24 h	0 %
9a	70 °C	144h	84 %

Tableau 7. Hydrosilylation du benzaldéhyde en présence de 10 mol% de catalyseur

Ce résultat inattendu nous a poussé à préparer des ions silylium encore moins stabilisés, afin d'augmenter leur réactivité.

4. Optimisation de la donation de la base de Lewis.

Nous avons envisagé d'inverser la position de la phosphine et du silicium afin d'évaluer l'impact électronique et stérique sur l'acidité de l'ion silylium **14**. En effet, cette inversion devrait conduire à une stabilisation cinétique moindre (Schéma 17).

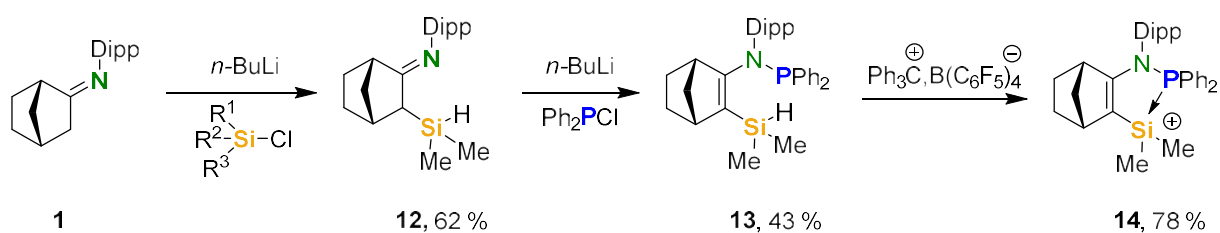


Schéma 17. Echange des positions silicium-phosphore, voies de synthèses.

La flexibilité de la synthèse nous a permis d'obtenir l'ion silylium **14**, à partir de l'hydrogénosilane **13** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$) par abstraction d'hydrure. Le silylium **14** présente un déplacement chimique relativement blindé de 12,3 ppm en RMN ^{29}Si comparé à l'ion silylium **9a** ($\delta = 28,2$ ppm) et une constante de couplage $J_{\text{P-Si}} = 47,9$ Hz plus faible en comparaison à l'ion silylium **9a** ($J_{\text{P-Si}} = 82,1$ Hz). La structure de l'ion silylium **14** a été confirmée par diffraction des rayons X (Figure 15). La longueur de la liaison Si-P de l'ion silylium **14** est quasiment identique à celle de l'ion silylium **6a** (respectivement, 2,329 Å vs 2,322 Å).

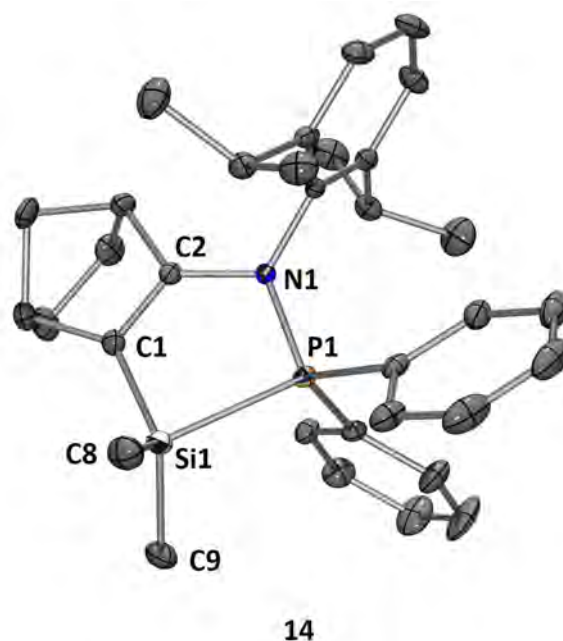


Figure 15. Structure moléculaire de **16**. Contre ion et atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : P(1)-N(1) 1,689(2), P(1)-Si(1) 2,3289(11), Si(1)-C(1) 1,827(3), Si(1)-C(8) 1,839(3), Si(1)-C(9) 1,846(3), N(1)-C(2) 1,416(3), C(1)-C(2) 1,346(4), C(1)-Si(1)-C(8) 120,68(15), C(1)-Si(1)-C(9) 115,26(14), C(8)-Si(1)-C(9) 111,61(16).

Cet ion silylium **14** présente une réactivité légèrement accrue en catalyse d'hydrosilylation du benzaldéhyde, puisqu'une conversion totale est observée en 3 jours à 80 °C avec seulement 5 mol% de catalyseur (Schéma 18). Là encore, un adduit est probablement formé avec le benzaldéhyde comme en témoigne l'apparition de nouveau signaux en RMN ^{31}P à $\delta = 42,6$ et $\delta = 38,9$ ppm (dr = 59:41).

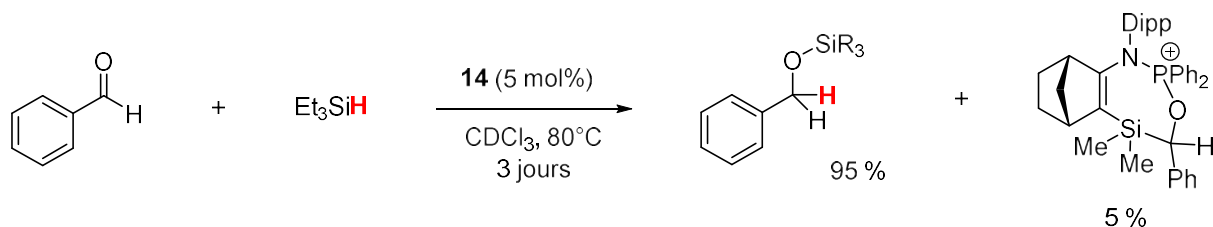


Schéma 18. Hydrosilylation du benzaldéhyde par le triéthylsilane en présence de 5 mol% de **14**

5. Conclusion

De nouveaux ions silylium, stabilisés par une base de Lewis de type phosphine, ont été synthétisés à partir de chlorosilanes par abstraction d'un chlorure en suivant la méthode de Kira. Ces ions silylium sont thermiquement stables en solution à température ambiante. La caractérisation complète de ces espèces en solution par spectroscopie RMN et à l'état solide par diffraction des rayons X a permis d'évaluer l'interaction entre la base de Lewis et l'atome de silicium cationique. L'ion silylium **9a** présente une réactivité originale vis-à-vis de dérivés carbonylés pour former des hétérocycliques originaux à 7 ou 9 chaînons. De manière intéressante, l'adduit **11** obtenu avec un équivalent de benzaldéhyde, est un catalyseur pour la réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde. Cette activité catalytique sera détaillée dans le chapitre suivant.

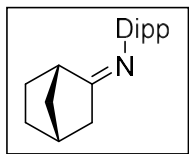
Lors de cette étude il est apparu que la nature de la phosphine et des substituants portés par l'atome de silicium, avait un impact relativement faible sur l'acidité de Lewis des ions silylium correspondants. De ce fait, il nous a semblé judicieux de modifier la nature de la base de Lewis afin d'avoir accès à des ions silylium plus réactifs.

Références bibliographiques

- (1) Bartlett, P. D.; Condon, F. E.; Schneider, A. Exchanges of Halogen and Hydrogen between Organic Halides and Isoparaffins in the Presence of Aluminum Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66* (9), 1531–1539. <https://doi.org/10.1021/ja01237a037>.
- (2) Lambert, J. B.; Zhao, Y. The Trimesitylsilylium Cation. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36* (4), 400–401. <https://doi.org/10.1002/anie.199704001>.
- (3) Rodriguez, R.; Gau, D.; Kato, T.; Saffon-Merceron, N.; De Cózar, A.; Cossío, F. P.; Baceiredo, A. Reversible Binding of Ethylene to Silylene–Phosphine Complexes at Room Temperature. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (44), 10414–10416. <https://doi.org/10.1002/anie.201105097>.
- (4) Denmark, S. E.; Beutner, G. L. Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (9), 1560–1638. <https://doi.org/10.1002/anie.200604943>.
- (5) Cabrera, L.; Welch, G. C.; Masuda, J. D.; Wei, P.; Stephan, D. W. Pyridine and Phosphine Reactions with [CPh₃][B(C₆F₅)₄]. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359* (9), 3066–3071. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.02.006>.
- (6) Kira, M.; Hino, T.; Sakurai, H. Chemistry of Organosilicon Compounds. 292. An NMR Study of the Formation of Silyloxonium Ions by Using Tetrakis[3,5-Bis(Trifluoromethyl)Phenyl]Borate as Counteranion. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (17), 6697–6700. <https://doi.org/10.1021/ja00043a013>.
- (7) Olah, G. A.; Field, L. D. Organometallic Chemistry. 19. Correlation of Silicon-29 and Carbon-13 NMR Chemical Shifts in Analogous Compounds. Application in Attempted Preparation of Silicenium Ions. *Organometallics* **1982**, *1* (11), 1485–1487. <https://doi.org/10.1021/om00071a016>.
- (8) Künzler, S.; Rathjen, S.; Merk, A.; Schmidtman, M.; Müller, T. An Experimental Acidity Scale for Intramolecularly Stabilized Silyl Lewis Acids. *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25* (66), 15123–15130. <https://doi.org/10.1002/chem.201903241>.
- (9) Reißmann, M.; Schäfer, A.; Jung, S.; Müller, T. Silylium Ion/Phosphane Lewis Pairs. *Organometallics* **2013**, *32* (22), 6736–6744. <https://doi.org/10.1021/om400559x>.
- (10) Boudjelel, M.; Sosa Carrizo, E. D.; Mallet-Ladeira, S.; Massou, S.; Miqueu, K.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. Catalytic Dehydrogenation of (Di)Amine-Boranes with a Geometrically Constrained Phosphine-Borane Lewis Pair. *ACS Catal.* **2018**, *8* (5), 4459–4464. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00152>.
- (11) Stephan, D. W. Frustrated Lewis Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (32), 10018–10032. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06794>.

Partie expérimentale

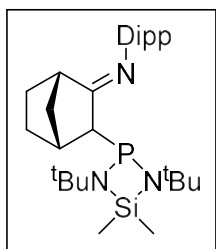
Synthesis of **1**:



Following a reported procedure.¹ 2,6-diisopropylaniline (95.1 mL, 454 mmol) and a catalytic amount of para-toluenesulfonic acid were added to a solution of norcamphor (50 g, 454 mmol) in 150 mL of toluene. The mixture was heated at 140 °C, with a Dean Stark apparatus for 72h. The solvent was fully evaporated at 60 °C under vacuum to give a brown oily product which crystallize after return to room temperature. The crystal was washed by cold pentane (-60 °C) to afford **1** as white crystal (87.2 g, 71 %).

Spectroscopic data are in perfect agreement with the values already reported.

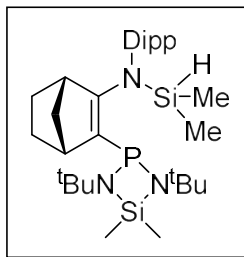
Synthesis of **2**:



Following a reported procedure.¹ To a stirred solution of imine **1** (10.0 g, 37.1 mmol) in 80 mL of THF at -78 °C was added *n*-butyllithium (1.6 M, 24.3 mL, 38.9 mmol) and the mixture was allowed to warm up to room temperature over 1 h under stirring. The solution was cooled to -78 °C and chlorophosphine (9.9 g, 37.1 mmol) was added. The mixture was allowed to warm up to room temperature and the solvent was removed under vacuum. The solid was washed with acetonitrile (3 x 20 mL), dried and dissolved with pentane, and then filtered. The volatile substances were removed under vacuum, and compound **2** was obtained as a white solid (17.4 g, 94 %).

Spectroscopic data are in perfect agreement with the values already reported.

(1) PATENT US 2017/0313729A1, 2017/11/02, 2017

Synthesis of **3a**:

To a solution of iminophosphine **2** (2.00 g, 4.0 mmol) in THF (25 mL) was added dropwise at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a solution of *n*-butyllithium 1.6 M in hexane (2.5 mL, 4.0 mmol) and stirred for 1 h. The reaction mixture was warmed up to room temperature and stirred for 1 h, then cooled again to $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and chlorodimethylsilane (0.44 mL, 4.0 mmol) was added dropwise. The resulting solution was warmed up to room temperature and stirred for 1 h, then the solvent was removed under vacuum. Product was extracted with heptane from the crude and pale-yellow crystals were obtained from a saturated heptane solution at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1.20 g, 54 % yield).

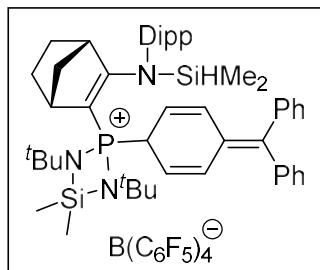
^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 7.15-7.01 (m, 3H, CH_{dipp}), 5.55 (dsept, $^2J_{\text{H-P}} = 15.3\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 2.7\text{ Hz}$, 1H, SiH), 3.86 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.43 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, 1H, CH_{iPr}), 3.32 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, 1H, CH_{iPr}), 2.56 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 1.98-1.71 (m, 2H, CH_2), 1.58-1.47 (m, 1H, CH_2), 1.47-1.38 (m, 2H, CH_2), 1.34 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.32 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.28-1.16 (m, 12H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.10-1.03 (m, 2H, CH_2), 0.56 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-P}} = 4.4\text{ Hz}$, 3H, SiH- CH_3), 0.50 (s, 6H, Si- CH_3), 0.14 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 3.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-P}} = 1.9\text{ Hz}$, 3H, SiH- CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 163.9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 26.5\text{ Hz}$, N-C), 147.9 (s, C_{dipp}), 147.0 (s, C_{dipp}), 142.3 (s, N- C_{dipp}), 127.4 (s, CH_{dipp}), 124.4 (s, CH_{dipp}), 124.2 (s, CH_{dipp}), 120.1 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 56.5\text{ Hz}$, C-P), 50.9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 13.7\text{ Hz}$, C_{tBu}), 50.7 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 11.3\text{ Hz}$, C_{tBu}), 48.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 3.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.0 (s, CH_2), 42.9 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 32.7 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 4.9\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.5 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.2\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 28.8 (s, CH_2), 27.9 (s, 2 CH_{iPr}), 26.8 (s, CH_2), 25.3 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.1 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.8 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.6 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 8.0 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.3\text{ Hz}$, Si- CH_3), 6.3 (s, Si- CH_3), 0.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 24.5\text{ Hz}$, SiH- CH_3), 0.0 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 12.5\text{ Hz}$, SiH- CH_3).

^{31}P NMR (121 MHz, C_6D_6): δ = 114.5 (d, $^2J_{\text{P-H}} = 15.3\text{ Hz}$).

^{29}Si NMR (60 MHz, C_6D_6): δ = 8.1 (s, SiMe_2), -9.2 (d, $^1J_{\text{Si-P}} = 15.8\text{ Hz}$, SiMe_2H).

M.p. = $209\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Synthesis of **4**:


To a solution of **3a** (300 mg, 0.54 mmol) in dichloromethane (4 mL) was added trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (496 mg, 0.54 mmol), and the reaction mixture turns red immediately. The solution was concentrated and cooled as quickly as possible to $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, affording **4** as pink crystals (0.437 g, 55 % yield).

The product is not stable in solution at room temperature, and therefore we applied low-temperature NMR (213 K) to characterise it.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): δ = 7.44-7.09 (m, 13H, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ and CH_{dipp}), 6.95 (br, 2H, P-CH-CH=CH), 6.13 (br, 2H, P-CH-CH=CH), 5.20 (d, $^2J_{\text{H-P}}$ = 36.2 Hz, 1H, P-CH), 5.04 (br s, 1H, SiH), 3.79 (br, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.22 (br, 1H, CH_{iPr}), 3.06 (br, 1H, CH_{iPr}), 2.96 (br, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.07-1.61 (br(m), 3H, 2 CH_2), 1.57-0.97 (m, 15H, 4 $\text{CH}_{3\text{iPr}}$ and 2 CH_2), 1.41 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.34 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 0.77 (s, 3H, Si- CH_3), 0.76 (s, 3H, Si- CH_3), 0.46 (s, 3H, SiH- CH_3), -0.10 (s, 3H, SiH- CH_3).

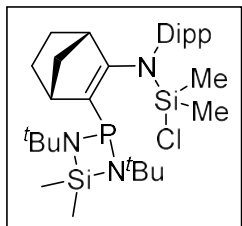
^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): δ = 174.0 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 7.1 Hz, N-C), 147.8 (br d, $J_{\text{C-F}}$ = 240.0 Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 147.0 (s, C_{dipp}), 145.8 (s, C_{dipp}), 143.4 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 12.7 Hz, $\text{C}(\text{Ph})_2$), 140.7 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 4.4 Hz, C_{Ph}), 140.6 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 4.3 Hz, C_{Ph}), 138.7 (s, N- C_{dipp}), 138.2 (br d, $J_{\text{C-F}}$ = 245.7 Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 136.1 (br d, $J_{\text{C-F}}$ = 245.1 Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 131.9 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ = 16.3 Hz, P-CH-CH=CH), 131.7 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ = 14.1 Hz, P-CH-CH=CH), 130.8 (s, CH_{Ph} and CH_{dipp}), 128.3 (CH_{Ph}), 128.2 (CH_{Ph}), 125.8 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 12.5 Hz, $\text{C}=\text{C}(\text{Ph})_2$), 125.6 (s, CH_{dipp}), 125.5 (s, CH_{dipp}), 123.7 (br, B- C_{Ar}), 120.9 (br, P-CH-CH=CH), 119.4 (br, P-CH-CH=CH), 101.9 (d, $^1J_{\text{C-P}}$ = 89.7 Hz, C-P), 53.5 (d, C_{tBu} overlapped by deuterated solvent), 53.4 (d, C_{tBu} overlapped by deuterated solvent), 51.9 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 11.6 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 49.1 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 8.6 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.3 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 61.5 Hz, P-CH), 43.8 (s, CH_2), 32.3 (d, 2 $\text{CH}_{3\text{tBu}}$ overlapped), 28.4 (s, CH_{iPr}), 28.0 (s, CH_2), 27.9 (s, CH_{iPr}), 26.9 (s, CH_2), 25.3 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.0 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.7 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 4.7 (s, Si- CH_3), 3.6 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ = 2.9 Hz, Si- CH_3), 2.8 (s, SiH- CH_3), -3.4 (s, SiH- CH_3).

^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): δ = 49.3 (s).

^{19}F NMR (376 MHz, CD_2Cl_2): δ = -132.8 (br, $\text{C}_{\text{Ar-Fortho}}$), -163.5 (t, $J_{\text{F-F}}$ = 20.4 Hz, $\text{C}_{\text{Ar-Fpara}}$), -167.3 (t, $J_{\text{F-F}}$ = 18.0 Hz, $\text{C}_{\text{Ar-Fmeta}}$).

^{11}B NMR (128 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): δ = -16.9 (s, BAr).

^{29}Si NMR (80 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): δ = 22.3 (d, $^2J_{\text{Si-P}}$ = 4.5 Hz, SiMe_2), -3.7 (s, SiMe_2H).

Synthesis of **5a**:

To a solution of iminophosphine **2** (2.00 g, 4.0 mmol) in THF (20 mL) was added dropwise at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a solution of *n*-butyllithium 1.6 M in hexane (2.5 mL, 4.0 mmol) and stirred for 1 h. The reaction mixture was warmed up to room temperature and stirred for 1 h, then cooled again to $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and dichlorodimethylsilane (0.48 mL, 4.0 mmol) was added dropwise.

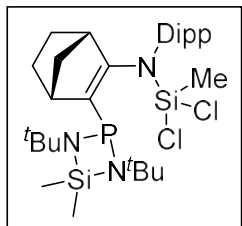
The resulting solution was warmed up to room temperature and stirred for 1 h, then the solvent was removed under vacuum. Product was extracted with heptane and colorless crystals were obtained from a saturated heptane solution at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1.45 g, 61 % yield).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 328 K): δ = 7.31-7.25 (m, 1H, CH_{dipp}), 7.20-7.14 (m, 2H, CH_{dipp}), 3.77 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.40 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, 1H, CH_{iPr}), 3.25 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, 1H, CH_{iPr}), 2.51 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 1.84-1.65 (m, 2H, CH_2), 1.52-1.36 (m, 3H, CH_2), 1.35-1.26 (m, 6H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.31 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.28 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.24 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.06-1.01 (m, 1H, CH_2), 0.72 (br, 6H, SiCl-CH_3), 0.51 (s, 3H, Si-CH_3), 0.47 (s, 3H, Si-CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 328 K): δ = 161.4 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 26.0\text{ Hz}$, N-C), 148.4 (s, C_{dipp}), 147.4 (s, C_{dipp}), 142.1 (s, N- C_{dipp}), 127.5 (s, CH_{dipp}), 124.4 (s, CH_{dipp}), 124.2 (s, CH_{dipp}), 121.2 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 58.5\text{ Hz}$, C-P), 50.9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 13.6\text{ Hz}$, C_{tBu}), 50.7 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 11.5\text{ Hz}$, C_{tBu}), 48.6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 3.2\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 46.7 (s, CH_2), 42.8 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 32.6 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 4.6\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.2 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.3\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 28.2 (s, CH_2), 27.9 (s, CH_{iPr}), 27.7 (s, CH_{iPr}), 26.8 (s, CH_2), 25.5 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.2 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 8.0 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.3\text{ Hz}$, Si-CH_3), 6.3 (s, Si-CH_3), 6.1 (br d, $^2J_{\text{C-P}} = 22.0\text{ Hz}$, 2 SiCl-CH_3).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3 , 328 K): δ = 114.0 (br).

^{29}Si NMR (80 MHz, CDCl_3 , 328 K): δ = 10.3 (br, SiMe_2Cl), 9.1 (s, SiMe_2).

Synthesis of **5b**:

To a solution of iminophosphine **2** (2.00 g, 4.0 mmol) in THF (20 mL) was added dropwise at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a solution of *n*-butyllithium 1.6 M in hexane (2.5 mL, 4.0 mmol) and stirred for 1 h. The crude was warmed up at room temperature and stirred for 1 h, then cooled to $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and trichloromethylsilane (0.47 mL, 4.0 mmol) was added dropwise. The resulting solution was warmed up to room temperature and stirred for 1 h, then the solvent was removed under vacuum. Product **5b** was extracted with heptane and colourless crystals were obtained from a saturated heptane solution at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1.76 g, 72 % yield).

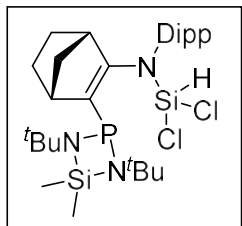
^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.33-7.27 (m, 1H, CH_{dipp}), 7.20-7.14 (m, 2H, CH_{dipp}), 3.73 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.31 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, 1H, CH_{iPr}), 3.18 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, 1H, CH_{iPr}), 2.43 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 1.80-1.63 (m, 2H, CH_2), 1.47-1.31 (m, 3H, CH_2), 1.28 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.26 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.25-1.18 (m, 3 x 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$ overlapped by $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.23 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.07 (br s, 3H, $\text{SiCl}_2\text{-CH}_3$), 1.03-1.00 (m, 1H, CH_2), 0.48 (s, 3H, Si-CH_3), 0.44 (s, 3H, Si-CH_3).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 159.6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 25.8\text{ Hz}$, N-C), 148.9 (s, C_{dipp}), 147.7 (s, C_{dipp}), 140.9 (s, N- C_{dipp}), 128.3 (s, CH_{dipp}), 124.7 (s, CH_{dipp}), 124.6 (s, CH_{dipp}), 123.8 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 56.5\text{ Hz}$, C-P), 51.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 13.4\text{ Hz}$, C_{tBu}), 50.9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 11.6\text{ Hz}$, C_{tBu}), 48.6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 2.9\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.1 (s, CH_2), 43.1 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 32.6 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 4.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.2 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.1\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 28.4 (s, 2 CH_{iPr}), 28.2 (s, CH_2), 28.1 (s, 2 CH_{iPr}), 26.9 (s, CH_2), 25.7 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.3 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.7 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.6 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 9.7 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 24.9\text{ Hz}$, $\text{SiCl}_2\text{-CH}_3$), 7.9 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.2\text{ Hz}$, Si-CH_3), 6.2 (s, Si-CH_3).

^{31}P NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ = 111.3 (s).

^{29}Si NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): δ = 10.1 (s, SiMe_2), -5.5 (s, SiMeCl_2).

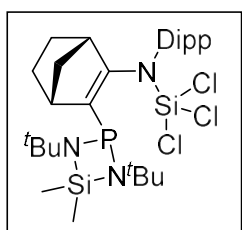
Synthesis of **5c**:



Following a reported procedure.² Intense yellow crystals was obtained (1.728 g, 72 %).

Spectroscopic data are in perfect agreement with the values already reported

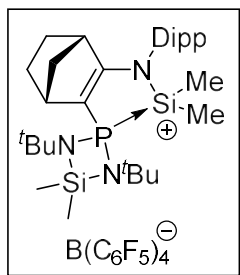
Synthesis of **5d**:



Following a reported procedure.² Orange crystals was obtained (8.6 g, 66 %).

Spectroscopic data are in perfect agreement with the values already reported.

(2) *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 11492-11495.

Synthesis of **6a**:


To a solution of **5a** (300 mg, 0.50 mmol) in dichloromethane (3 mL) was added potassium tetrakis(pentafluorophenyl)borane (0.360, 0.50 mmol). After stirring for 10 min, the solution was filtered then the solvents are removed under vacuum to give **6a** as a white powder (0.490 g, 79 %).

Crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were obtained from a concentrated dichloromethane solution.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.45-7.24 (m, 3H, CH_{dipp}), 3.39 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 2.96 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.83 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.71 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 2.06-1.83 (m, 2H, CH₂), 1.81-1.66 (m, 2H, CH₂), 1.61-1.52 (m, 2H, CH₂), 1.40 (s, 9H, CH_{3tBu}), 1.37 (s, 9H, CH_{3tBu}), 1.29 (d, ³J_{H-H} = 4.0 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.26 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.18 (d, ³J_{H-H} = 4.0 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.16 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 0.82 (d, ³J_{H-P} = 6.6 Hz, 3H, Si⁺-CH₃), 0.77 (s, 3H, Si-CH₃), 0.69 (d, ³J_{H-P} = 6.4 Hz, 3H, Si⁺-CH₃), 0.65 (s, 3H, Si-CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 192.3 (d, ²J_{C-P} = 25.9 Hz, N-C), 148.6 (br d, J_{C-F} = 241.3 Hz, C_{Ar-F}), 147.5 (s, C_{dipp}), 147.3 (s, C_{dipp}), 138.6 (br d, J_{C-F} = 244.8 Hz, C_{Ar-F}), 136.7 (br d, J_{C-F} = 245.8 Hz, C_{Ar-F}), 132.1 (d, ³J_{C-P} = 3.1 Hz, N-C_{dipp}), 129.9 (s, CH_{dipp}), 125.8 (s, CH_{dipp}), 125.7 (s, CH_{dipp}), 99.0 (d, ¹J_{C-P} = 68.9 Hz, C-P), 53.3 (d, ²J_{C-P} = 21.2 Hz, C_{tBu}), 53.2 (d, ²J_{C-P} = 19.4 Hz, C_{tBu}), 48.7 (d, ³J_{C-P} = 6.0 Hz, CH₂), 45.0 (d, ²J_{C-P} = 10.5 Hz, CH_{bridgehead}), 41.5 (s, CH_{bridgehead}), 32.9 (d, ³J_{C-P} = 5.6 Hz, CH_{3tBu}), 32.6 (d, ³J_{C-P} = 5.6 Hz, CH_{3tBu}), 28.5 (s, CH_{iPr}), 28.4 (s, CH_{iPr}), 28.1 (s, CH₂), 26.1 (s, CH_{3iPr}), 25.7 (d, ³J_{C-P} = 1.8 Hz, CH₂), 25.3 (s, CH_{3iPr}), 24.5 (s, CH_{3iPr}), 24.4 (s, CH_{3iPr}), 6.1 (s, Si-CH₃), 4.3 (d, ³J_{C-P} = 1.8 Hz, Si-CH₃), 1.4 (d, ²J_{C-P} = 14.2 Hz, Si⁺-CH₃), 0.7 (d, ²J_{C-P} = 13.4 Hz, Si⁺-CH₃).

C_{ipso} attached to boron atom could not be detected.

³¹P NMR (121 MHz, CD₂Cl₂): δ = 39.6 (¹J_{P-Si} = 132 Hz).

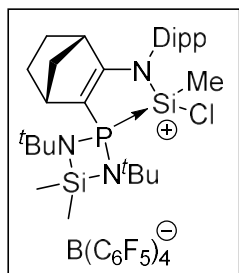
¹¹B NMR (96 MHz, CD₂Cl₂): δ = -16.6 (s, BAr).

¹⁹F NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ = -133.0 (br, C_{Ar-Fortho}), -163.7 (t, J_{F-F} = 20.3 Hz, C_{Ar-Fpara}), -167.5 (t, J_{F-F} = 18.3 Hz, C_{Ar-Fmeta}).

²⁹Si NMR (60 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.4 (d, ²J_{Si-P} = 2.9 Hz, SiMe₂), 6.1 (d, ¹J_{Si-P} = 132.0 Hz, Si⁺).

Elemental Analysis: Calc. for C₅₅H₅₅BF₂₀N₃PSi₂: C, 53.45; H, 4.49; N, 3.40. Found: C, 53.21; H, 4.43; N, 3.38.

M.p. = 86.1 °C.

Synthesis of **6b**:


To a solution of **5b** (300 mg, 0.49 mmol) in dichloromethane (3 mL) was added potassium tetrakis(pentafluorophenyl)borane (0.352, 0.49 mmol). After stirring for 10 min, the solution was filtered then the solvents are removed under vacuum to give **6b** as a white powder (0.504 g, 82 %).

Crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were obtained from a concentrated dichloromethane solution.

A 50-50 diastereomer mixture is obtained.

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.47-7.40 (m, 2H, CH_{dipp}), 7.35-7.26 (m, 4H, CH_{dipp}), 3.43 (s, 2H, CH_{bridgehead}), 3.07 (sept, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.91 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 1H, CH_{iPr} overlapped with CH_{iPr}), 2.89 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 1H, CH_{iPr} overlapped with CH_{iPr}), 2.83-2.70 (br, 1H, CH_{iPr} overlapped by CH_{bridgehead}), 2.83-2.70 (br, 2H, CH_{bridgehead} overlapped by CH_{iPr}), 2.05-1.89 (m, 4H, CH₂), 1.81-1.66 (m, 4H, CH₂), 1.64-1.56 (m, 2H, CH₂), 1.45 (d, ⁴J_{H-P} = 0.88 Hz, 9H, CH_{3tBu}), 1.44 (d, ⁴J_{H-P} = 0.87 Hz, 3H, CH_{3tBu}), 1.40 (d, ⁴J_{H-P} = 0.98 Hz, 3H, CH_{3tBu}), 1.40-1.36 (m, 2H, CH₂), 1.38 (d, ⁴J_{H-P} = 0.94 Hz, 3H, CH_{3tBu}), 1.32-1.26 (m, 12H, CH_{3iPr}), 1.21-1.14 (m, 12H, CH_{3iPr} overlapped by Si⁺-CH₃), 1.21-1.14 (d, ³J_{H-P} = 4.1 Hz*, 3H, Si⁺-CH₃ overlapped by CH_{3iPr}), 1.03 (d, ³J_{H-P} = 4.1 Hz, 3H, Si⁺-CH₃), 0.81 (d, ²J_{H-P} = 2.2 Hz, 6H, Si-CH₃), 0.70 (d, ²J_{H-P} = 2.5 Hz, 6H, Si-CH₃).

* coupling constant determined by HSQC ²⁹Si-¹H.

¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 192.4 (d, ²J_{C-P} = 23.2 Hz, N-C), 192.3 (d, ²J_{C-P} = 23.2 Hz, N-C), 148.6 (br d, J_{C-F} = 240.4 Hz, C_{Ar-F}), 148.1 (s, C_{dipp}), 147.9 (s, C_{dipp}), 147.0 (s, C_{dipp}), 146.7 (s, C_{dipp}), 138.6 (br d, J_{C-F} = 245.1 Hz, C_{Ar-F}), 136.7 (br d, J_{C-F} = 246.4 Hz, C_{Ar-F}), 130.7 (d, ³J_{C-P} = 2.8 Hz, N-C_{dipp}), 130.6 (d, ³J_{C-P} = 2.6 Hz, N-C_{dipp}), 130.4 (s, CH_{dipp}), 130.3 (s, CH_{dipp}), 126.3 (s, CH_{dipp}), 126.2 (s, CH_{dipp}), 125.8 (s, CH_{dipp}), 125.7 (s, CH_{dipp}), 124.4 (broad s, B-C_{Ar}), 99.3 (d, ¹J_{C-P} = 74.6 Hz, C-P), 99.2 (d, ¹J_{C-P} = 72.8 Hz, C-P), 54.4 (d, C_{tBu} overlapped by deuterated solvent), 54.2 (d, ²J_{C-P} = 1.5 Hz, C_{tBu}), 53.7 (d, ²J_{C-P} = 1.2 Hz, C_{tBu}), 53.5 (d, ²J_{C-P} = 1.2 Hz, C_{tBu}), 48.9 (d, ³J_{C-P} = 6.7 Hz, CH₂), 48.4 (d, ³J_{C-P} = 6.1 Hz, CH₂), 45.3 (s, CH_{bridgehead}), 45.2 (s, CH_{bridgehead}), 41.8 (s, CH_{bridgehead}), 41.6 (s, CH_{bridgehead}), 32.8 (d, ³J_{C-P} = 5.6 Hz, 2 CH_{3tBu}), 32.5 (d, ³J_{C-P} = 5.8 Hz, CH_{3tBu}), 32.4 (d, ³J_{C-P} = 5.6 Hz, CH_{3tBu}), 28.8 (s, CH_{iPr}), 28.7 (s, CH_{iPr}), 28.6 (s, CH_{iPr}), 28.5 (s, CH_{iPr}), 27.9 (s, CH₂), 27.6 (s, CH₂), 26.1 (s, CH_{3iPr}), 25.7 (s, CH_{3iPr}), 25.5 (d, ³J_{C-P} = 1.8 Hz, CH₂), 25.5 (d, ³J_{C-P} = 1.8 Hz, CH₂), 25.3 (s, CH_{3iPr}), 25.1 (s, CH_{3iPr}), 25.0 (s, CH_{3iPr}), 24.9 (s, CH_{3iPr}), 24.4 (s, CH_{3iPr}), 24.3 (s, CH_{3iPr}), 6.0 (s, Si-CH₃), 5.9 (s, 2 Si-CH₃), 4.4 (d, ²J_{C-P} = 18.9 Hz, Si⁺-CH₃), 4.3 (d, ³J_{C-P} = 1.7 Hz, Si-CH₃), 4.2 (d, ³J_{C-P} = 1.7 Hz, Si-CH₃), 3.7 (d, ²J_{C-P} = 18.0 Hz, Si⁺-CH₃).

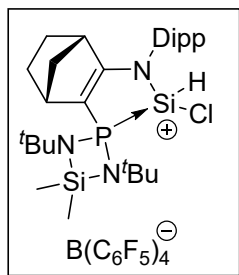
^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 30.2$ ($^1J_{\text{P-Si}} = 172.6$ Hz), 30.0 ($^1J_{\text{P-Si}} = 171.2$ Hz).

^{11}B NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -16.6$ (s, BAr).

^{19}F NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -132.5$ (br, $\text{C}_{\text{Ar-Fortho}}$), -163.3 (t, $J_{\text{F-F}} = 20.5$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-Fpara}}$), -167.0 (t, $J_{\text{F-F}} = 19.3$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-Fmeta}}$).

^{29}Si NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 23.8$ (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 2.5$ Hz, SiMe_2), 23.8 (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 2.7$ Hz, SiMe_2), -0.3 (d, $^1J_{\text{Si-P}} = 172.6$ Hz, Si^+), -2.1 (d, $^1J_{\text{Si-P}} = 171.2$ Hz, Si^+).

M.p. = 157.7 °C.

Synthesis of **6c**:


To a solution of **5c** (300 mg, 0.50 mmol) in dichloromethane (3 mL) was added potassium tetrakis(pentafluorophenyl)borane (0.360, 0.50 mmol). After stirring for 10 min, the solution was filtered then the solvents are removed under vacuum to give **6c** as a white powder (0.511 g, 82 %).

Crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were obtained from a concentrated chloroform solution.

A single diastereomer is obtained.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.49-7.43 (m, 1H, CH_{dipp}), 7.33-7.28 (m, 2H, CH_{dipp}), 5.90 (d, 1H, ²J_{H-P} = 58.4 Hz, SiH), 3.45 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 2.96 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.87 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 1H, CH_{iPr} overlapped by CH_{bridgehead}), 2.83 (s, 1H, CH_{bridgehead} overlapped by CH_{iPr}), 2.07-1.93 (m, 2H, CH₂), 1.82-1.60 (m, 4H, 2 CH₂), 1.43 (d, 9H, ⁴J_{H-P} = 0.8 Hz, CH_{3tBu}), 1.41 (d, 9H, ⁴J_{H-P} = 0.8 Hz, CH_{3tBu}), 1.29 (d, 3H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH_{3iPr}), 1.27 (d, 3H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH_{3iPr}), 1.24 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2 CH_{3iPr}), 0.80 (s, 3H, SiMe₂), 0.72 (s, 3H, SiMe₂).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 192.3 (d, ²J_{C-P} = 22.2 Hz, N-C), 148.2 (br d, J_{C-F} = 241.3 Hz, C_{Ar-F}), 146.7 (s, C_{dipp}), 146.6 (s, C_{dipp}), 138.3 (br d, J_{C-F} = 244.9 Hz, C_{Ar-F}), 136.2 (br d, J_{C-F} = 244.1 Hz, C_{Ar-F}), 130.4 (s, CH_{dipp}), 130.1 (s, N-C_{dipp}), 125.6 (s, 2 CH_{dipp}), 100.3 (d, ¹J_{C-P} = 76.7 Hz, C-P), 53.5 (br, C_{tBu}), 53.4 (br, C_{tBu}), 48.3 (d, J_{C-P} = 6.4 Hz, CH₂), 44.8 (d, ³J_{C-P} = 10.0 Hz, CH_{bridgehead}), 41.6 (s, CH_{bridgehead}), 32.6 (d, ³J_{C-P} = 5.8 Hz, CH_{3tBu}), 32.4 (d, ³J_{C-P} = 5.8 Hz, CH_{3tBu}), 28.8 (s, CH_{iPr}), 28.6 (s, CH_{iPr}), 27.6 (s, CH₂), 25.1 (s, CH_{3iPr}), 24.8 (d, J_{C-P} = 1.7 Hz, CH₂), 24.7 (s, CH_{3iPr}), 24.5 (s, CH_{3iPr}), 24.2 (s, CH_{3iPr}), 5.1 (s, SiMe₂), 3.9 (d, ³J_{C-P} = 1.7 Hz, SiMe₂). C_{ipso} attached to boron atom could not be detected.

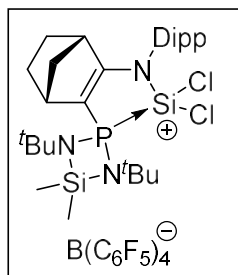
³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = 28.2 (¹J_{Si-P} = 169.1 Hz, ²J_{P-H} = 58.5 Hz).

¹¹B NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = -16.6 (s, BAr).

¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃): δ = -132.5 (br, C_{Ar-Fortho}), -163.3 (t, J_{F-F} = 20.5 Hz, C_{Ar-Fpara}), -167.0 (t, J_{F-F} = 19.3 Hz, C_{Ar-Fmeta}).

²⁹Si NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 24.0 (s, SiMe₂), -23.3 (d, ¹J_{Si-P} = 169.1 Hz, Si⁺).

M.p. = 150.3 °C.

Synthesis of **6d**:

To a solution of **5d** (300 mg, 0.47 mmol) in dichloromethane (3 mL) was added potassium tetrakis(pentafluorophenyl)borane (0.340, 0.47 mmol). After stirring for 10 min, the solution was filtered then the solvents are removed under vacuum to give **6d** as a white powder (0.466 g, 77 %).

Crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were obtained from a concentrated chloroform solution.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.54-7.24 (m, 3H, CH_{dipp}), 3.48 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 3.01 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.93-2.77 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 1H, CH_{iPr} overlapped by CH_{bridgehead}), 2.88-2.77 (s, 1H, CH_{bridgehead} overlapped by CH_{iPr}), 2.12- 1.55 (m, 2H, CH₂), 2.12-1.55 (m, 2H, CH₂), 2.12- 1.55 (m, 2H, CH₂), 1.46 (s, 9H, CH_{3tBu}), 1.45 (s, 9H, CH_{3tBu}), 1.33 (d, 3H, ³J_{H-H} = 5.5 Hz, CH_{3iPr}), 1.31 (d, 3H, ³J_{H-H} = 5.5 Hz, CH_{3iPr}), 0.80 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, CH_{3iPr}), 0.85 (s, 3H, SiMe₂), 0.75 (s, 3H, SiMe₂).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 191.7 (d, ²J_{C-P} = 20.2 Hz, N-C), 148.0 (br d, J_{C-F} = 243.6 Hz, C_{Ar-F}), 147.2 (s, C_{dipp}), 146.9 (s, C_{dipp}), 138.3 (br d, J_{C-F} = 245.5 Hz, C_{Ar-F}), 136.3 (br d, J_{C-F} = 247.4 Hz, C_{Ar-F}), 130.3 (s, CH_{dipp}), 129.0 (br, N-C_{dipp}), 125.8 (s, CH_{dipp}), 125.7 (s, CH_{dipp}), 98.6 (d, ¹J_{C-P} = 80.1 Hz, C-P), 54.3 (d, ³J_{C-P} = 1.9 Hz, C_{tBu}), 54.1 (d, C_{tBu} overlapped by deuterated solvent), 47.9 (d, J_{C-P} = 6.8 Hz, CH₂), 45.3 (d, ²J_{C-P} = 9.6 Hz, CH_{bridgehead}), 41.6 (d, ³J_{C-P} = 1.2 Hz, CH_{bridgehead}), 32.4 (d, ³J_{C-P} = 5.9 Hz, CH_{3tBu}), 31.9 (d, ³J_{C-P} = 5.9 Hz, CH_{3tBu}), 28.4 (s, CH_{iPr}), 28.3 (s, CH_{iPr}), 27.1 (s, CH₂), 25.3 (s, CH_{3iPr}), 24.9 (d, J_{C-P} = 1.9 Hz, CH₂), 24.6 (s, CH_{3iPr}), 24.4 (s, CH_{3iPr}), 24.3 (s, CH_{3iPr}), 5.3 (s, SiMe₂), 3.7 (d, ³J_{C-P} = 1.4 Hz, SiMe₂).

C_{ipso} attached to boron atom could not be detected.

³¹P NMR (121 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.8 (¹J_{Si-P} = 237.4 Hz).

¹¹B NMR (96 MHz, CD₂Cl₂): δ = -16.6 (s, BAr).

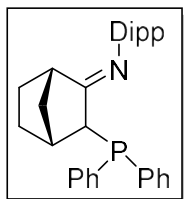
¹⁹F NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ = -133.0 (br, C_{Ar-Fortho}), -163.7 (t, J_{F-F} = 20.3 Hz, C_{Ar-Fpara}), -167.5 (t, J_{F-F} = 18.3 Hz, C_{Ar-Fmeta}).

²⁹Si NMR (60 MHz, CD₂Cl₂): δ = 25.6 (d, ²J_{Si-P} = 2.88 Hz, SiMe₂), -21.6 (d, ¹J_{Si-P} = 237.4 Hz, Si⁺).

Elemental Analysis: Calc. for C₅₃H₄₉BCl₂F₂₀N₃PSi₂: C, 49.86; H, 3.87; N, 3.29. Found: C, 49.79; H, 3.83; N, 3.35.

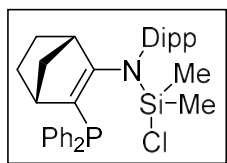
M.p. = 189.4 °C.

Synthesis of **7**:



Following a reported procedure.¹ To a solution of imine **1** (10.00 g, 37.1 mmol) in THF (80 mL) was added dropwise at -80 °C a solution of *n*-butyllithium 1.6 M in hexane (23.2 mL, 37.1 mmol) and stirred for 1 h. The reaction mixture was warmed up to room temperature and stirred for 1 h, then cooled again to -80 °C and chlorodiphenylphosphine (6.84 mL, 37.1 mmol) was added dropwise. The resulting solution was warmed up to room temperature and stirred for 1 h, then the solvent was removed under vacuum. Product **7** was extracted with pentane. After evaporation of the solvent, the solid was washed with a minimum of acetonitrile to give **7** as a white powder (11.08 g, 66 % yield).

Spectroscopic data of **1** are in perfect agreement with the values already reported.

Synthesis of **8a**:

To a solution of iminophosphine **7** (1.01 g, 2.2 mmol) in THF (25 mL) was added dropwise at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a solution of *n*-butyllithium 1.6 M in hexane (1.4 mL, 2.2 mmol) and stirred for 1 h. The reaction mixture is then warmed up to room temperature and stirred for 1 h, then cooled again to $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and dichlorodimethylsilane (0.27 mL, 2.2 mmol) was added dropwise. The resulting solution was warmed up to room temperature and stirred for 1 h before removal of the solvent under vacuum. Product **8a** was extracted with heptane and colourless crystals were obtained from a saturated heptane solution at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1.11 g, 88 % yield).

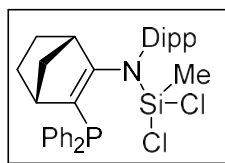
^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.45-6.97 (m, 13H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + 3\text{CH}_{\text{dipp}}$), 3.70 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.36-3.12 (br, 2H, CH_{iPr}), 3.06 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 1.89-1.71 (m, 1H + 1H, CH_2), 1.60-1.42 (m, 2H, CH_2), 1.35-1.28 (m, 1H, CH_2), 1.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.15 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.04 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.82-0.20 (br, 6H + 1H, 2 Si- $\text{CH}_3 + \text{CH}_2$), 0.74 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 165.0 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 21.2\text{ Hz}$, N-C), 148.8 (s, C_{dipp}), 148.7 (s, C_{dipp}), 146.2 (s, C_{dipp}), 146.2 (s, C_{dipp}), 143.7 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 12.5\text{ Hz}$, P- C_{Ph}), 140.4 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 3.6\text{ Hz}$ N- C_{dipp}), 138.6 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 17.4\text{ Hz}$, P- C_{Ph}), 136.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 25.2\text{ Hz}$, CH_{Ph}), 131.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 15.1\text{ Hz}$, CH_{Ph}), 129.1 (s, CH_{Ph}), 128.2 (s, CH_{Ph}), 127.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.5\text{ Hz}$, CH_{Ph}), 127.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.0\text{ Hz}$, CH_{Ph}), 126.3 (s, CH_{dipp}), 125.4 (s, CH_{dipp}), 124.6 (s, CH_{dipp}), 107.2 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 21.5\text{ Hz}$, C-P), 49.1 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.2 (s, CH_2), 47.0 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.2\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 28.5 (s, CH_{iPr}), 28.2 (s, CH_{iPr}), 27.7 (s, CH_2), 27.6 (s, CH_2), 25.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.0 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.8\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 5.1 (br, Si- CH_3).

^{31}P NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ = -25.4.

^{29}Si NMR (60 MHz, CD_2Cl_2): δ = 11.5.

M.p. = $101.1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Synthesis of **8b**:

To a solution of iminophosphine **7** (2.94 g, 6.5 mmol) in THF (25 mL) was added dropwise at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a solution of *n*-butyllithium 1.6 M in hexane (4.14 mL, 6.5 mmol) and stirred for 1 h. The reaction mixture is then warmed up to room temperature and stirred for 1 h, then cooled again to $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and trichloromethylsilane (0.78 mL, 6.5 mmol) was added dropwise. The resulting solution was warmed up to room temperature and stirred for 1 h before removal of the solvent under vacuum. Product **8b** was extracted with heptane and pale-yellow crystals were obtained from a saturated heptane solution at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2.48 g, 67 % yield).

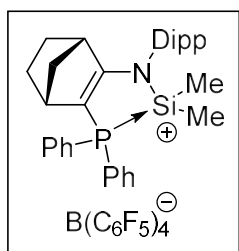
^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 7.43-6.90 (m, 13H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) + 3 CH_{dipp} , 3.91 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.42 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, 1H, CH_{iPr}), 3.28 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, 1H, CH_{iPr}), 3.08 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 1.91-1.76 (m, 1H, CH_2), 1.75-1.50 (m, 2H, CH_2), 1.45-1.30 (m, 1H, CH_2), 1.24 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.17 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.09 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.95-0.80 (m, 1H, CH_2), 0.78 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.44 (s, 3H, Si-CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 162.7 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 20.7\text{ Hz}$, N-C), 149.2 (d, $^5J_{\text{C-P}} = 6.2\text{ Hz}$, C_{dipp}), 146.2 (d, $^5J_{\text{C-P}} = 2.2\text{ Hz}$, C_{dipp}), 143.4 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 12.4\text{ Hz}$, P- C_{Ph}), 138.9 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 3.8\text{ Hz}$ C-N), 138.1 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 17.6\text{ Hz}$, P- C_{Ph}), 136.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 25.4\text{ Hz}$, CH_{Ph}), 131.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 15.1\text{ Hz}$, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 129.1 (s, CH_{Ph}), 128.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.1\text{ Hz}$, CH_{Ph}) overlapped by deuterated solvent), 127.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.9\text{ Hz}$, CH_{Ph} overlapped by deuterated solvent), 126.5 (s, CH_{dipp}), 125.4 (s, CH_{dipp}), 125.1 (s, CH_{dipp}), 111.1 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 24.0\text{ Hz}$, C-P), 49.2 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 4.9\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.4 (s, CH_2), 47.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5.1\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 28.7 (s, CH_{iPr}), 28.2 (s, CH_{iPr}), 27.5 (s, CH_2), 27.4 (s, CH_2), 26.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.2\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.1 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.8 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.6 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 6.9 (s, Si-CH_3).

^{31}P NMR (121 MHz, C_6D_6): δ = -26.1.

^{29}Si NMR (60 MHz, C_6D_6): δ = -5.0.

M.p. = $94.3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Synthesis of **9a**:


To a solution of **8a** (136 mg, 0.25 mmol) in dichloromethane (2 mL) was added potassium tetrakis(pentafluorophenyl)borane (179 mg, 0.25 mmol). After stirring for 10 min, the solution was filtered and all the volatiles are removed under vacuum to give **9a** as a white powder (213 mg, 72 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.83-7.56 (m, 10H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 7.45-7.20 (m, 3H, CH_{dipp}), 3.55 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.06 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.79 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.66 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.10-1.91 (m, 2 + 1H, CH_2), 1.67-1.58 (m, 1H, CH_2), 1.53-1.41 (m, 2H, CH_2), 1.28 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.26 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.14 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.06 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.81 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 6.6$ Hz, 3H, Si- CH_3), 0.51 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 6.6$ Hz, 3H, Si- CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 187.5 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 16.4$ Hz, N-C), 148.7 (br d, $J_{\text{C-F}} = 241.3$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 148.0 (s, C_{dipp}), 147.9 (s, C_{dipp}), 138.8 (br d, $J_{\text{C-F}} = 244.6$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 136.7 (br d, $J_{\text{C-F}} = 247.3$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 134.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.4$ Hz, CH_{Ph}), 134.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.4$ Hz, CH_{Ph}), 133.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.2$ Hz, CH_{Ph}), 132.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.3$ Hz, CH_{Ph}), 131.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.2$ Hz, N- C_{dipp}), 131.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.5$ Hz, CH_{Ph}), 130.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.7$ Hz, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{dipp}), 125.8 (s, CH_{dipp}), 125.7 (s, CH_{dipp}), 121.7 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 70.3$ Hz, P- C_{Ph}), 119.5 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 74.0$ Hz, P- C_{Ph}), 86.7 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 73.2$ Hz, C-P), 49.3 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.0$ Hz, CH_2), 45.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 8.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 42.8 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 1.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 29.1 (s, CH_2), 28.7 (s, CH_{iPr}), 28.6 (s, CH_{iPr}), 26.4 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 2.1$ Hz, CH_2), 25.6 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.4 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 23.6 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), -0.33 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 15.0$ Hz, Si^+-CH_3), -3.0 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 11.0$ Hz, Si^+-CH_3).

C_{ipso} attached to boron atom could not be detected.

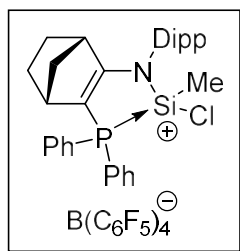
$^{31}\text{P NMR}$ (121 MHz, CD_2Cl_2): δ = -20.8 ($^1J_{\text{P-Si}} = 82.1$ Hz).

$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CD_2Cl_2): δ = -132.9 (br, $\text{C}_{\text{Ar-Fortho}}$), -163.6 (t, $J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-Fpara}}$), -167.4 (t, $J_{\text{F-F}} = 18.1$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-Fmeta}}$).

$^{11}\text{B NMR}$ (96 MHz, CD_2Cl_2): δ = -16.6 (s, BAr).

$^{29}\text{Si NMR}$ (60 MHz, CD_2Cl_2): δ = 27.2 (d, $^1J_{\text{Si-P}} = 82.1$ Hz).

M.p. = 84.6 °C.

Synthesis of **9b**:

To a solution of **8b** (300 mg, 0.53 mmol) in dichloromethane (2 mL) was added potassium tetrakis(pentafluorophenyl)borane (380 mg, 0.53 mmol). After stirring for 10 min, the solution was filtered by cannula and evaporated under vacuum to give **9b** as a white powder (484 mg, 76 %).

Major isomer (76 %):

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.89-7.60 (m, 10H, P(C₆H₅)₂), 7.48-7.39 (m, 1H, CH_{dipp}), 7.37-7.29 (m, 1H, CH_{dipp}), 7.24-7.19 (m, 1H, CH_{dipp}), 3.58 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 3.28 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.83 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 2.46 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.11- 1.91 (m, 2H, CH₂), 1.68-1.34 (m, 4H, 2 CH₂), 1.28 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.27 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.08 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 0.94 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 0.83 (d, ³J_{H-P} = 4.3 Hz, 3H, Si-CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 185.9 (d, ²J_{C-P} = 13.1 Hz, N-C), 148.6 (br d, J_{C-F} = 241.7 Hz, C_{Ar}-F), 148.4 (s, C_{dipp}), 147.5 (s, C_{dipp}), 138.7 (br d, J_{C-F} = 243.8 Hz, C_{Ar}-F), 136.7 (br d, J_{C-F} = 243.8 Hz, C_{Ar}-F), 135.4 (d, J_{C-P} = 3.4 Hz, CH_{Ph}), 135.2 (d, J_{C-P} = 3.5 Hz, CH_{Ph}), 134.0 (d, J_{C-P} = 11.1 Hz, CH_{Ph}), 132.6 (d, J_{C-P} = 11.4 Hz, CH_{Ph}), 131.5 (d, J_{C-P} = 12.8 Hz, CH_{Ph}), 130.9 (d, J_{C-P} = 13.3 Hz, CH_{Ph}), 130.5 (s, CH_{dipp}), 126.2 (s, CH_{dipp}), 125.6 (s, CH_{dipp}), 124.5 (br, B-C_{Ar}), 119.5 (d, ¹J_{C-P} = 72.5 Hz, P-C_{Ph}), 116.4 (d, ¹J_{C-P} = 77.5 Hz, P-C_{Ph}), 89.2 (d, ¹J_{C-P} = 74.6 Hz, C-P), 49.1 (d, ³J_{C-P} = 5.5 Hz, CH₂), 45.4 (d, ²J_{C-P} = 8.5 Hz, CH_{bridgehead}), 43.1 (d, ³J_{C-P} = 1.8 Hz, CH_{bridgehead}), 29.0 (s, 2 CH_{iPr}), 28.8 (s, CH₂), 26.1 (d, ³J_C = 2.3 Hz, CH₂), 25.5 (s, CH_{3iPr}), 25.5 (s, CH_{3iPr}), 24.8 (s, CH_{3iPr}), 23.1 (s, CH_{3iPr}), 0.0 (d, ²J_{C-P} = 15.1 Hz, Si⁺-CH₃).

C_{ipso} attached to boron atom could not be detected.

³¹P NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ = -24.3 (¹J_{P-Si} = 124.6 Hz).

¹⁹F NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ = -133.0 (br, C_{Ar}-F_{ortho}), -163.6 (t, J_{F-F} = 20.4 Hz, C_{Ar}-F_{para}), -167.4 (t, J_{F-F} = 18.1 Hz, C_{Ar}-F_{meta}).

¹¹B NMR (160 MHz, CD₂Cl₂): δ = -16.6 (s, BAr).

²⁹Si NMR (99 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.4 (d, ¹J_{Si-P} = 124.6 Hz).

M.p. = 78.8 °C.

Minor isomer (24 %):

All signals marked with * are overlapped by signals of the major isomer.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.89-7.59 (m, 10H, P(C₆H₅)₂*), 7.48-7.39 (m, 1H, CH_{dipp}*), 7.37-7.29 (m, 1H, CH_{dipp}*), 7.24-7.19 (m, 1H, CH_{dipp}*), 3.58 (s, 1H, CH_{bridgehead}*), 2.98 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.89-2.79 (br, 1H, CH_{iPr}*), 2.89-2.79 (br, 1H, CH_{bridgehead}*), 2.11-1.91 (m, 2H, CH₂*), 1.68-1.34 (m, 4H, 2 CH₂*), 1.31 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.26 (d, 3H, CH_{3iPr}*), 1.20 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.18 (d, ³J_{PH} = 4.4 Hz, 3H, Si-CH₃ overlapped with CH_{3iPr}), 1.17 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 3H, CH_{3iPr} overlapped with Si-CH₃).

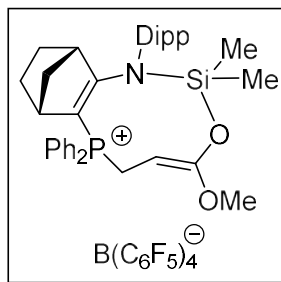
¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 187.3 (d, ²J_{C-P} = 13.9 Hz, N-C), 148.7 (br d, J_{C-F} = 241.7 Hz, C_{Ar-F}), 148.6 (s, C_{dipp}), 147.5 (s, C_{dipp}*), 138.7 (br d, J_{C-F} = 243.8 Hz, C_{Ar-F}), 136.7 (br d, J_{C-F} = 243.8 Hz, C_{Ar-F}), 135.3 (d, J_{C-P} = 3.5 Hz, CH_{Ph}), 135.1 (d, J_{C-P} = 3.4 Hz, CH_{Ph}), 133.3 (d, J_{C-P} = 11.3 Hz, CH_{Ph}), 133.1 (d, J_{C-P} = 11.3 Hz, CH_{Ph}), 131.4 (d, CH_{Ph}*), 131.0 (d, CH_{Ph}*), 129.9 (s, CH_{dipp}), 126.2 (s, CH_{dipp}), 125.8 (s, CH_{dipp}), 124.5 (br, B-C_{Ar}), 118.8 (d, ¹J_{C-P} = 76.4 Hz, P-C_{Ph}), 118.3 (d, ¹J_{C-P} = 75.2 Hz, P-C_{Ph}), 87.0 (d, ¹J_{C-P} = 73.7 Hz, C-P), 49.1 (d, CH₂*), 45.5 (d, ²J_{C-P} = 8.8 Hz, CH_{bridgehead}), 42.8 (s, CH_{bridgehead}), 28.9 (s, 2 CH_{iPr}), 28.5 (s, CH₂), 26.5 (d, ³J_{C-P} = 2.5 Hz, CH₂), 25.8 (s, CH_{3iPr}), 25.3 (s, CH_{3iPr}), 24.6 (s, CH_{3iPr}), 24.4 (s, CH_{3iPr}), 2.9 (d, ²J_{C-P} = 17.8 Hz, Si⁺-CH₃).

³¹P NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ = -24.1 (¹J_{P-Si} = 117.4).

¹⁹F NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ = -132.9 (br, C_{Ar-Fortho}), -163.6 (t, J_{F-F} = 20.4 Hz, C_{Ar-Fpara}), -167.4 (t, J_{F-F} = 18.1 Hz, C_{Ar-Fmeta}).

¹¹B NMR (160 MHz, CD₂Cl₂): δ = -16.6 (s, BAr).

²⁹Si NMR (99 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.3 (d, ¹J_{Si-P} = 117.4 Hz).

Synthesis of **10**:


In a J. Young NMR tube, to a solution of **9a** (50.0 mg, 0.042 mmol) in dichloromethane (0.3 mL) was added methyl acrylate (3.78 μ L, 0.042 mmol) then the solution is warmed up at 50 °C for 4 hours. Then solution was evaporated under vacuum and the resulting crude was washed with 3 x 0.3 mL of pentane. Product **10** was isolated as a white powder in 60 % yield (32 mg).

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.83-7.53 (m, 8H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 7.43-7.36 (m, 1H, CH_{dipp}), 7.32-7.25 (m, 2H, CH_{dipp} overlapped by $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 7.32-7.25 (m, 2H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ overlapped by CH_{dipp}), 3.94 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H-P}} = 25.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.2$ Hz, $\text{CH}=\text{C}$), 3.78 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 17.7$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.2$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2$), 3.52 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 17.7$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2$), 3.44 (s, 3H, $\text{O}-\text{CH}_3$), 3.41 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.11 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.93 (br, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.49 (br, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 1.99-1.90 (m, 1H, CH_2), 1.80-1.52 (m, 3H, CH_2), 1.48-1.41 (m, 1H, CH_2), 1.38 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.31 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.27 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.24 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.11-1.07 (m, 1H, CH_2), 0.40 (s, 3H, $\text{Si}-\text{CH}_3$), -0.04 (s, $\text{Si}-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 177.6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 2.9$ Hz, $\text{N}-\text{C}$), 156.9 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.5$ Hz, $\text{CH}=\text{C}-\text{O}$), 148.5 (br d, $J_{\text{C-F}} = 243.7$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 147.6 (s, C_{dipp}), 146.7 (s, C_{dipp}), 138.6 (br d, $J_{\text{C-F}} = 244.4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 137.4 (s, C_{Dipp}), 136.6 (br d, $J_{\text{C-F}} = 244.4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 134.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.1$ Hz, CH_{Ph}), 133.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.8$ Hz, CH_{Ph}), 131.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.2$ Hz, CH_{Ph}), 131.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.7$ Hz, CH_{Ph}), 130.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.9$ Hz, CH_{Ph}), 130.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 13.0$ Hz, CH_{Ph}), 129.5 (s, CH_{dipp}), 128.6 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 91.3$ Hz, $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$), 125.9 (s, CH_{dipp}), 125.6 (s, CH_{dipp}), 123.7 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 89.6$ Hz, $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$), 92.2 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 73.2$ Hz, $\text{C}-\text{P}$), 67.8 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 10.6$ Hz, $\text{CH}=\text{C}$), 56.0 (s, $\text{O}-\text{CH}_3$), 52.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 12.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 49.9 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 10.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 46.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.8$ Hz, CH_2), 28.8 (s, CH_{iPr}), 28.5 (s, CH_2), 28.4 (s, CH_{iPr}), 28.3 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 58.2$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2$), 26.2 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 2.8$ Hz, CH_2), 25.5 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.1 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.8 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 23.7 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), -0.8 (s, $\text{Si}-\text{CH}_3$), -1.6 (s, $\text{Si}-\text{CH}_3$).

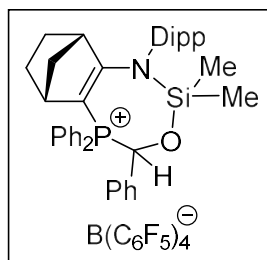
C_{ipso} attached to boron atom could not be detected.

^{31}P NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ = 20.9 (s).

^{19}F NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ = -133.0 (br, $\text{C}_{\text{Ar-Fortho}}$), -163.7 (t, $J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-Fpara}}$), -167.5 (t, $J_{\text{F-F}} = 18.1$ Hz, m of $\text{C}_{\text{Ar-Fmeta}}$).

^{11}B NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): δ = -16.6 (s, BAr).

^{29}Si NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): δ = 5.0 (s).

Synthesis of **11**:


In a J. Young NMR tube, to a solution of **9a** (50.0 mg, 0.042 mmol) in deuterated dichloromethane (0.3 mL) was added benzaldehyde (4.3 μ L, 0.042 mmol). The reaction immediately proceeds to give adduct **11** in a mixture of 2 diastereomers in a 68:32 ratio. Product **7** was isolated as a white powder in 66 % yield (36 mg).

Suitable crystals for X-Ray diffraction were obtained by layering of pentane in dichloromethane.

Major isomer (68 %):

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.91-7.80 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.78-7.68 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.68-7.62 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.50-7.40 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.38-7.28 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.23-7.15 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.93-6.87 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.39 (broad s, 1H, P-CH-O), 3.58 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.20 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 1H, 2 CH_{iPr}), 2.92 (br, 2H, 2 $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.01-1.92 (m, 1H, CH_2), 1.81-1.70 (m, 1H, CH_2), 1.58-1.48 (m, 2H, CH_2), 1.40 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.37-1.28 (m, 9H, 3 $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.27-1.23 (m, 1H, CH_2), 1.17-1.10 (m, 1H, CH_2), 0.67 (s, 3H, Si- CH_3), 0.02 (s, 3H, Si- CH_3).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 177.9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5.2$ Hz, N-C), 148.6 (br d, $J_{\text{C-F}} = 243.7$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 147.6 (s, C_{dipp}), 146.8 (s, C_{dipp}), 138.6 (br d, $J_{\text{C-F}} = 244.4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 136.6 (s, N- C_{dipp}), 136.5 (br d, $J_{\text{C-F}} = 244.4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 135.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.8$ Hz, CH_{Ph}), 135.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.8$ Hz, CH_{Ph}), 134.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.3$ Hz, CH_{Ph}), 133.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.1$ Hz, CH_{Ph}), 131.2 (s, $\text{C}_{\text{ipso}}(\text{benzaldehyde})$), 130.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.2$ Hz, CH_{Ph}), 130.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.3$ Hz, CH_{Ph}), 129.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.9$ Hz, CH_{Ph}), 129.6 (s, CH_{Ph}), 129.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.6$ Hz, CH_{Ph}), 127.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.8$ Hz, CH_{Ph}), 126.2 (s, 2 CH_{dipp}), 125.8 (s, 2 CH_{dipp}), 124.4 (br, B- C_{Ar}), 118.7 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 86.1$ Hz, P- C_{Ph}), 116.3 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 83.0$ Hz, P- C_{Ph}), 90.0 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 91.5$ Hz, C-P), 73.4 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 62.0$ Hz, CH-O), 49.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 10.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.7$ Hz, CH_2), 46.6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 8.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 28.7 (s, CH_{iPr}), 28.6 (s, CH_{iPr}), 27.9 (s, CH_2), 26.6 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 2.5$ Hz, CH_2), 25.1 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.8 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.5 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.5 (s, Si- CH_3), -1.4 (s, Si- CH_3).

^{31}P NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ = 21.5 (s).

^{19}F NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ = -133.0 (br, $\text{C}_{\text{Ar-Fortho}}$), -163.7 (t, $J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-Fpara}}$), -167.5 (t, $J_{\text{F-F}} = 18.1$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-Fmeta}}$).

^{11}B NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): δ = -16.6 (s, BAr).

^{29}Si NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.5 (s).

Minor isomer (32 %):

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.91-7.80 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.78-7.68 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.68-7.62 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.51-7.40 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.38-7.28 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.23-7.15 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.10-7.03 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.85-6.80 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.39 (broad s, 1H, P-CH-O), 3.27 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.20 (m, 1H, CH_{iPr}), 2.92 (br, 1H, CH_{bridgehead}), 2.81 (br, 1H, CH_{bridgehead}), 2.01-1.92 (m, 1H, CH₂), 1.92-1.82 (m, 1H, CH₂), 1.79-1.70 (m, 1H, CH₂), 1.58-1.48 (m, 1H, CH₂), 1.37-1.28 (m, 9H, 3 CH_{3iPr}), 1.21 (d, ³J_{H-P} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.17-1.10 (m, 1H, CH₂), 1.03-0.96 (m, 1H, CH₂), 0.85 (s, 3H, Si-CH₃), 0.09 (s, 3H, Si-CH₃).

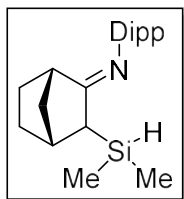
¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 177.7 (d, ²J_{C-P} = 5.2 Hz, N-C), 148.6 (br d, J_{C-F} = 243.7 Hz, C_{Ar-F}), 147.5 (s, C_{dipp}), 146.5 (s, C_{dipp}), 138.6 (br d, J_{C-F} = 244.4 Hz, C_{Ar-F}), 137.1 (s, C_{Dipp}), 136.5 (br d, J_{C-F} = 244.4 Hz, C_{Ar-F}), 135.7 (d, J_{C-P} = 2.8 Hz, CH_{Ph}), 135.4 (d, J_{C-P} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 134.8 (d, J_{C-P} = 9.8 Hz, CH_{Ph}), 133.6 (d, J_{C-P} = 9.3 Hz, CH_{Ph}), 132.7 (s, ipso of (C₆H₅)benzaldehyde), 131.0 (d, J_{C-P} = 11.9 Hz, CH_{Ph}), 130.8 (d, J_{C-P} = 3.3 Hz, CH_{Ph}), 130.5 (d, J_{C-P} = 3.8 Hz, CH_{Ph}), 129.5 (s, CH_{Ph}), 129.3 (d, J_{C-P} = 3.1 Hz, CH_{Ph}), 126.9 (d, J_{C-P} = 4.2 Hz, CH_{Ph}), 125.8 (s, CH_{dipp}), 125.7 (s, CH_{dipp}), 124.4 (br, ipso of BAr), 119.7 (d, ¹J_{C-P} = 82.2 Hz, P-C_{Ph}), 115.2 (d, ¹J_{C-P} = 87.4 Hz, P-C_{Ph}), 83.8 (d, ¹J_{C-P} = 93.5 Hz, C-P), 73.5 (d, ¹J_{C-P} = 59.6 Hz, P-CH-O), 49.8 (d, ²J_{C-P} = 10.5 Hz, CH_{bridgehead}), 48.0 (d, ²J_{C-P} = 10.4 Hz, CH_{bridgehead}), 46.0 (d, J_{C-P} = 4.0 Hz, CH₂), 28.7 (s, CH_{iPr}), 28.5 (s, CH_{iPr}), 28.3 (s, CH₂), 26.4 (d, ³J_{C-P} = 2.5 Hz, CH₂), 25.4 (s, CH_{3iPr}), 25.0 (s, CH_{3iPr}), 24.7 (s, CH_{3iPr}), 24.0 (s, CH_{3iPr}), -1.7 (s, Si-CH₃), -3.5 (s, Si-CH₃).

³¹P NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ = 22.2 (s).

¹⁹F NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ = -133.0 (br, C_{Ar-Fortho}), -163.7 (t, J_{F-F} = 20.4 Hz, C_{Ar-Fpara}), -167.5 (t, J_{F-F} = 18.1 Hz, C_{Ar-Fmeta}).

¹¹B NMR (160 MHz, CD₂Cl₂): δ = -16.6 (s, BAr).

²⁹Si NMR (99 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.9 (s).

Synthesis of **12**:

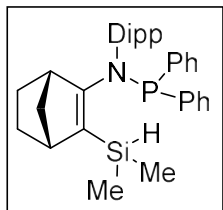
To a solution of imine **1** (2.000 g, 7.42 mmol) in THF (30 mL) was added dropwise at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a solution of *n*-butyllithium 1.6M in hexane (4.64 mL, 7.42 mmol) and stirred for 1 h. The reaction mixture is then warmed up to room temperature and stirred for 1 h, then cooled again to $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and chlorodimethylsilane (0.82 mL, 7.42 mmol) was added dropwise. The resulting solution was warmed up to room temperature and stirred for 1 h before removal of the solvent under vacuum. Product **12** was extracted with heptane and colourless crystals were obtained from a saturated heptane solution at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1.511 g, 62 %).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 7.22-7.06 (m, 6H, 2 CH_{dipp}), 4.96 (sept, 1H, $\text{Me}_2\text{SiHCl}^*$), 4.21 (sept, 1H, $J_{\text{H-H}} = 3.7\text{ Hz}$, Me_2SiH), 3.09 (sept, 1H, CH_{iPr} overlapped by CH_{iPr}), 3.06 (sept, 1H, CH_{iPr} overlapped by CH_{iPr}), 2.53 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.28 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 1.66 (m, 1H, CH-Si), 1.63-1.32 (m, 4H, 4 CH of CH_2), 1.30 (d, 3H, $J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.29 (d, 3H, $J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.26 (d, 3H, $J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.23-1.20 (m, 2H, CH of CH_2), 1.20 (d, 3H, $J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.00-0.93 (m, 1H, 1 CH of CH_2), 0.38 (d, 3H, $J_{\text{H-H}} = 3.7\text{ Hz}$, Me_2SiH), 0.16 (d, 3H, $J_{\text{H-H}} = 3.7\text{ Hz}$, Me_2SiH), 0.14 (d, 1H, Me_2SiHCl).

* 5 % of Me_2SiHCl in the product

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 181.3 (s, N-C), 148.2 (s, N- C_{dipp}), 137.3 (s, C_{iPr}), 136.3 (s, C_{iPr}), 123.6 (s, CH_{dipp}), 123.3 (s, CH_{dipp}), 123.2 (s, CH_{dipp}), 42.5 (s, CH-Si), 42.4 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 38.2 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 37.2 (s, CH_2), 31.1 (s, CH_2), 28.7 (s, CH_{iPr}), 28.2 (s, CH_{iPr}), 24.9 (s, CH_2), 24.4 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.3 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 22.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 22.8 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), -3.8 (s, 3H, SiCH_3), -4.0 (s, 3H, SiCH_3).

^{29}Si NMR (60 MHz, C_6D_6): δ = -12.9.

Synthesis of **13**:

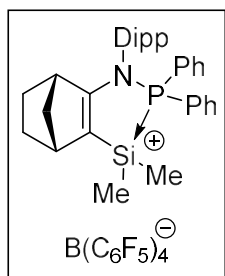
To a solution of **12** (1.01 g, 3.1 mmol) in THF (25 mL) was added dropwise at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a solution of *n*-butyllithium 1.6M in hexane (1.93 mL, 3.1 mmol) and stirred for 1 h. The reaction mixture is then warmed up to room temperature and stirred for 1 h, then cooled again to $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and chlorodiphenylphosphine (0.58 mL, 3.1 mmol) was added dropwise. The resulting solution was warmed to RT and stirred for 1h before removal of the solvent under vacuum. Product **13** was extracted with heptane and colourless crystals were obtained from a saturated heptane solution at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.763g, 43% yield).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.58\text{--}7.43$ (m, 4H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), $7.32\text{--}7.10$ (m, 7H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ and 2 CH_{dipp}), $7.05\text{--}6.99$ (m, 1H, CH_{dipp}), 4.54 (br, SiH), 3.57 (sept, $J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH_{iPr}), 3.32 (sept, $J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, CH_{iPr}), 3.29 (br, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.04 (br, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 1.97–1.83 (m, 1H, CH_2), 1.79–1.50 (m, 4H, 2 CH_2), 1.34 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.23 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.15–1.08 (m, 1H, CH_2), 0.79 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.65 (br, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.56 (br, CH_3Si), 0.51 (br, CH_3Si).

^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 166.9$ (d, $J_{\text{C-P}} = 21.9$ Hz, N-C), 149.5 (br, C_{iPr}), 148.4 (s, C_{iPr}), 142.3 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 29.7$ Hz, CH_{Ph}), 141.5 (br, C-N), 136.1 (br, CH_{Ph}), 132.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 17.8$ Hz, CH_{Ph}), 130.1 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 128.4 (d, CH_{Ph} overlapped by deuterated solvent), 128.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.9$ Hz, CH_{Ph}), 128.0 (s, CH_{dipp}), 125.1 (s, CH_{dipp}), 124.9 (s, CH_{dipp}), 111.3 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 11.4$ Hz, C-Si), 47.6 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 3.3$ Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.4 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 46.9 (s, CH_2), 29.0 (s, CH_{iPr}), 28.6 (s, CH_2), 28.5 (s, CH_{iPr}), 26.2 (s, CH_2), 26.1 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.2 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.1 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 23.3 (br, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), -0.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.2$ Hz, Si- CH_3), -1.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.5$ Hz, Si- CH_3).

^{31}P NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 57.2$.

^{29}Si NMR (60 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -30.6$ (d, $J_{\text{Si-P}} = 8.9$ Hz).

Synthesis of **14**:

To a solution of **13** (200 mg, 0.40 mmol) in benzene (2 mL) was added trityle tetrakis(pentafluorophenyl)borane (342 mg, 0.37 mmol) and stirred 10 min. Two phases were formed, the upper phase was removed and the lower phase washed twice by benzene (1 mL). Lower phase was dried under vacuum to obtain the product **14** as a white powder (0.344 mg, 78 %).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.79-7.69 (m, 2H, P(C₆H₅)₂), 7.59-7.47 (m, 4H, P(C₆H₅)₂), 7.44-7.35 (m, 1H, CH_{dipp}), 7.32-7.18 (m, 3H, P(C₆H₅)₂ and CH_{dipp}), 7.17-7.06 (m, 2H, P(C₆H₅)₂), 7.01-6.97 (m, 1H, CH_{dipp}), 3.42 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 3.11 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.70 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 2.50 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.15-1.97 (m, 2H, CH₂), 1.73-1.39 (m, 4H, CH₂), 1.15 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.05 (d, ³J_{H-P} = 7.7 Hz, 3H, Si-CH₃), 1.00 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 0.50 (d, ³J_{H-P} = 9.7 Hz, 3H, Si-CH₃), 0.43 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 0.18 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 3H, CH_{3iPr}).

¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 176.9 (d, ²J_{C-P} = 16.8 Hz, N-C), 149.2 (d, J_{C-P} = 1.9 Hz, C_{iPr}), 148.8 (d, J_{C-P} = 1.4 Hz, C_{iPr}), 148.5 (br d, J_{C-F} = 245.0 Hz, ArC-F), 138.8 (br d, J_{C-F} = 244.6 Hz, ArC-F), 136.6 (br d, J = 246.5 Hz, ArC-F), 136.2 (d, J = 2.8 Hz, CH_{Ph}), 135.3 (d, J = 2.8 Hz, CH_{Ph}), 134.9 (d, J = 12.2 Hz, CH_{Ph}), 132.1 (d, J = 1.5 Hz, CH_{Ph}), 131.4 (d, J_{C-P} = 3.7 Hz, N-C_{dipp}), 131.1 (d, J_{C-P} = 1.1 Hz, CH_{dipp}), 130.8 (d, J = 12.6 Hz, CH_{Ph}), 130.6 (d, J = 11.8 Hz, CH_{Ph}), 126.1 (s, CH_{dipp}), 125.8 (s, CH_{dipp}), 124.2 (d, ¹J_{C-P} = 62.9 Hz, CH_{Ph}), 116.9 (d, ¹J_{C-P} = 69.9 Hz, CH_{Ph}), 110.4 (d, ¹J_{C-P} = 22.7 Hz, C-Si), 49.3 (s, CH₂), 44.5 (d, ²J_{C-P} = 3.9 Hz, CH_{bridgehead}), 43.7 (d, ²J_{C-P} = 6.6 Hz, CH_{bridgehead}), 29.8 (s, CH_{iPr}), 29.5 (s, CH_{iPr}), 27.9 (s, CH₂), 26.0 (s, CH_{3iPr}), 26.0 (s, CH₂), 24.6 (s, CH_{3iPr}), 23.3 (s, CH_{3iPr}), 21.5 (s, CH_{3iPr}), 1.1 (d, ²J_{C-P} = 10.5 Hz, Si⁺-CH₃), -4.4 (d, ²J_{C-P} = 10.1 Hz, Si⁺-CH₃).

³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = -41.9 (J_{P-Si} = 47.9 Hz).

¹⁹F NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ = -133.0 (br, C_{Ar-Fortho}), -163.7 (t, J_{F-F} = 20.3 Hz, C_{Ar-Fpara}), -167.5 (t, J_{F-F} = 17.6 Hz, C_{Ar-Fmeta}).

¹¹B NMR (128 MHz, CD₂Cl₂): δ = -16.6 (s, BAr).

²⁹Si NMR (80 MHz, CD₂Cl₂): δ = 12.3 (d, J_{Si-P} = 47.9 Hz).

CHAPITRE 3

Synthèse et réactivité d'ions silylium stabilisés par un sulfure

Chapitre 3 : Synthèse et réactivité d'ions silylium stabilisés par un sulfure

Les ions silylium stabilisés par des phosphines, présentés dans le chapitre précédent, se sont montrés relativement peu réactifs. La flexibilité synthétique de notre modèle nous permet d'envisager facilement le changement de la nature de la base de Lewis employée, afin de limiter la donation électronique vers le centre silylé cationique. Les calculs théoriques démontrent que l'énergie de liaison entre le silylium parent SiH_3^+ et H_2S est bien plus faible que celle obtenue avec H_3P (Tableau 1). Le remplacement du motif phosphine par un sulfure devrait donc nous conduire à un système présentant une acidité de Lewis accrue.

Tableau 1. Energies de liaison calculées entre un donneur d'électron (Do) et l'ion silylium SiH_3^+

$[\text{Do} \rightarrow \text{SiH}_3]^+$	
Do	Energie de liaison (kJ/mol)
H_3P	239
H_2S	194

1. Préparation et caractérisation d'ions silylium stabilisés par le phénylthioéther

Comme précédemment, la déprotonation de l'imine **1** à l'aide de butyllithium conduit au sel de lithium qui réagit avec le diphenyldisulfure pour donner l'iminosulfure **2** avec un bon rendement (Schéma 1). L'iminosulfure étant soluble dans le pentane, il est aisément séparé du phénylthiolate généré par extraction du brut réactionnel. L'iminosulfure a été caractérisé par spectroscopie RMN, et en particulier en RMN ^1H , le proton CH-S en α de l'imine est identifié à 4,00 ppm.

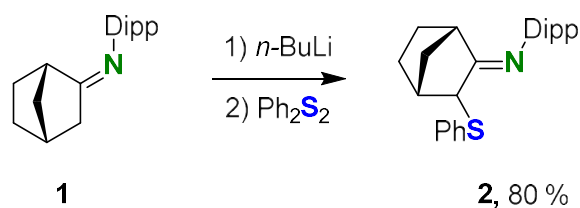


Schéma 1. Synthèse de l'iminosulfure

Le chlorosilane **3** est obtenu par ajout de trichlorométhylsilane sur le sel de lithium de l'iminosulfure **2** (Schéma 2). La disparition du signal en RMN ^1H correspondant au proton en α de l'imine et l'apparition de deux signaux en RMN ^{13}C à 108,0 ppm (s, C-S) et 149,3 ppm (s, N-C) confirment la formation du fragment énamine. La structure du composé a été confirmée par diffraction des rayons X (voir Annexe). Celle-ci montre qu'il n'existe aucune interaction entre le sulfure et le silane à l'état solide.

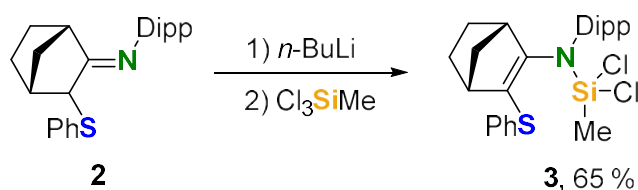


Schéma 2. Synthèse du dichlorométhylsilane **3**

Le premier test de synthèse de l'ion silylium **4** a été réalisé en utilisant la méthode de Kira avec le sel de potassium tetrakis(pentafluorophényl)borate (Schéma 3). Malheureusement, aucune réaction n'est observée, même en forçant les conditions réactionnelles (80 °C pendant plusieurs heures).

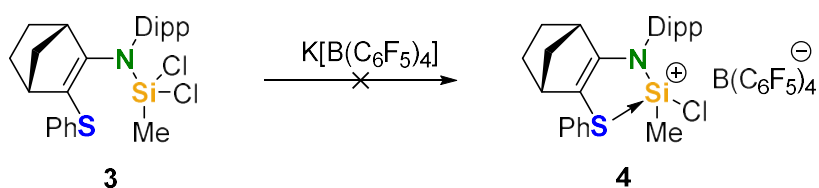


Schéma 3. Réaction du silane précurseur avec le borate de potassium

D'autres réactifs connus pour abstraire des chlorures tels que AgSbF_6 et AgOTf ont également été testés, mais sans succès. Avec AgSbF_6 , de nombreux produits de décompositions sont observés. Le triflate d'argent conduit quant à lui à la formation sélective d'un produit unique comme l'indique la RMN ^{29}Si , avec un signal relativement blindé à -18,1 ppm comparé au signal à -5.3 ppm du composé **3** de départ (Figure 1). Ce produit correspond probablement à un autre silane dans lequel l'un des atomes de chlore a été substitué par un triflate.¹

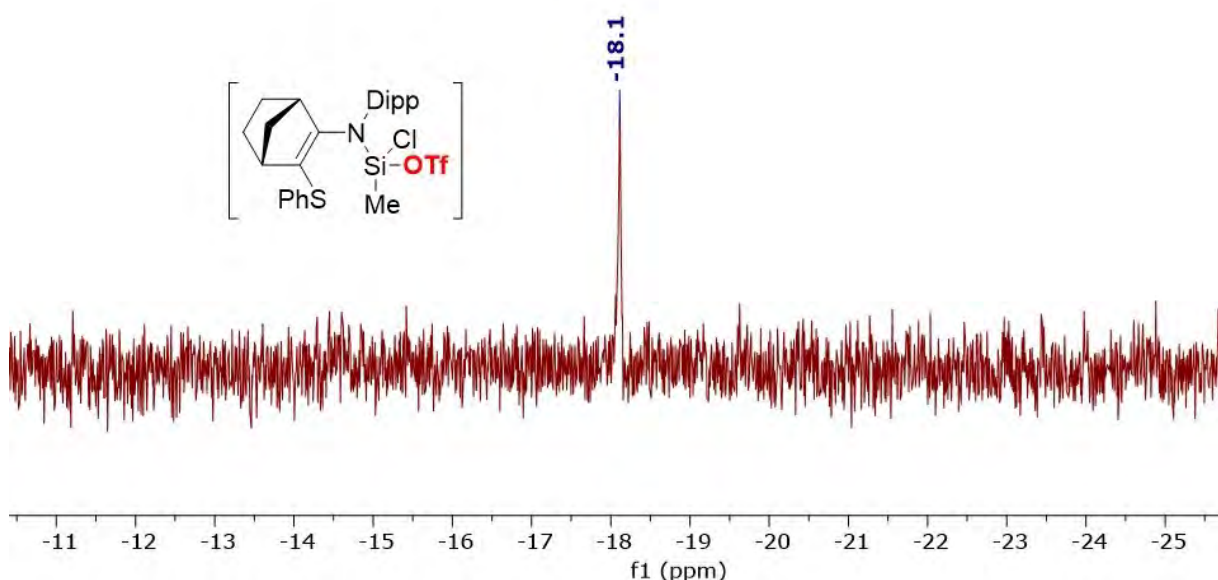


Figure 1. RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ de **3** après réaction avec AgOTf

Considérant cette absence de résultat, la préparation de l'ion silylium a été reconsidérée *via* l'abstraction d'hydrure. Pour cela l'hydrogénosilane **5** a été préparé, avec un rendement de 67 %, en utilisant le diméthylchlorosilane (Schéma 4). La formation du composé **5** est confirmée par RMN ^1H avec la disparition du signal du proton CH-S de l'imino-sulfure **2** et l'apparition d'un signal sous la forme d'un heptuplet à 4,83 ppm ($J_{\text{H-H}} = 3,3$ Hz) correspondant au proton Si-H . Comme précédemment, aucune interaction entre l'atome de soufre et le silane n'est relevée en solution ou à l'état solide (cf. diffraction des rayons X en Annexe).

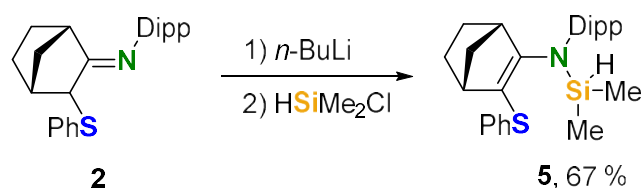


Schéma 4. Synthèse du précurseur d'ion silylium stabilisé par le soufre

En utilisant le cation trityle pour arracher l'hydrure, l'ion silylium **6** est obtenu sélectivement et isolé par cristallisation à basse température, avec un rendement de 44 % (Schéma 5).

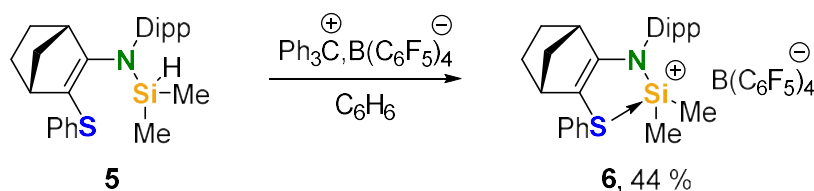


Schéma 5. Synthèse de l'ion silylium **6** stabilisé par le sulfure

En RMN ^{29}Si , l'ion silylium **6** présente un signal à 54,3 ppm, à champ plus faible comparé aux ions silylium **7** et **8** stabilisés par une phosphine ($\delta = 27,2$ et $6,1$ ppm respectivement) (Figure 2). Ce déplacement chimique est dans la même zone que d'autres ions silylium stabilisés par un sulfure décrits par les groupes de Müller² (modèles **9** et **10**) ou d'Oestreich³ (modèles **11** et **12**) (Figure 2). Cette valeur confirme la plus faible donation électronique de la base de Lewis soufrée, ce qui devrait conduire à un centre silicié plus électrophile.

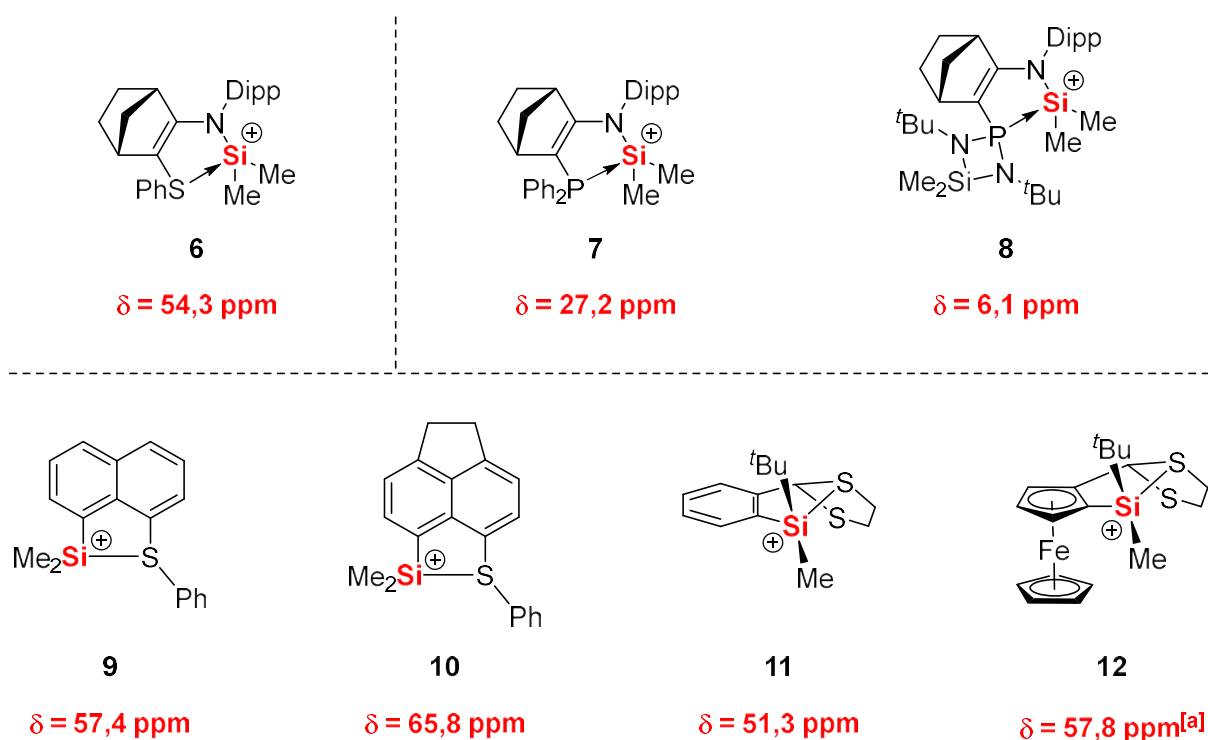


Figure 2. Déplacement chimique en RMN ^{29}Si de différents ions silylium stabilisés par une base de Lewis. Contre ion omis pour plus de clarté. [a] Déplacement chimique de l'isomère majoritaire (d.r = 21 :28 :19 :32)

L'ion silylium **6** ayant pu être obtenu sous forme cristalline, sa structure a été confirmée par diffraction des rayons X (Figure 3). Le centre silicié adopte une géométrie tétraédrique attestant de la donation électronique de l'atome de soufre dans l'orbitale vacante de l'ion silylium. La liaison Si1-S1 mesure 2,2792(11) Å, légèrement plus longue qu'une liaison silicium soufre classique (de l'ordre de 2,10 Å), ce qui confirme une interaction faible entre le soufre et le centre silylé.

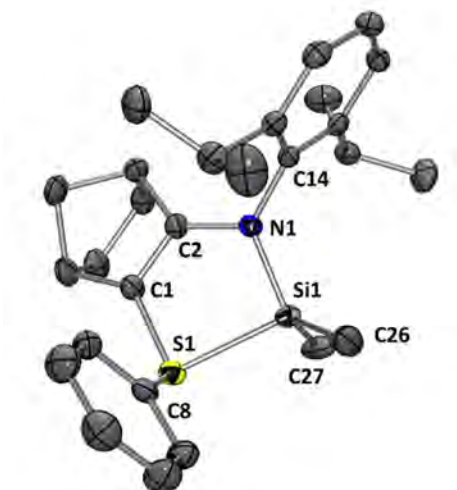


Figure 2. Partie cationique de l'ion silylium **6**. Les atomes d'hydrogène et le contre ion $[B(C_6F_5)_4]^-$ ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : S1-C1 1,752(3), S1-C8 1,803(3), S1-Si1 2,279(1), Si1-N1 1,737(2), Si1-C27 1,822(3), Si1-C26 1,823(3), N1-C2 1,387(3), N1-C14 1,452(3), C1-C2 1,356(4); C1-S1-C8 106,66(14), C1-S1-Si1 89,12(10), C8-S1-Si1 106,12(10), N1-Si1-C27 116,18(15), N1-Si1-C26 113,22(14), C27-Si1-C26 117,61(19), N1-Si1-S1 93,99(8), C27-Si1-S1 111,46(12), C26-Si1-S1 100,39(13), C2-N1-C14 121,4(2), C2-N1-Si1 112,37(18), C14-N1-Si1 125,72(18), C2-C1-S1 118,0(2), C1-C2-N1 123,0(3).

Afin de confirmer ces premières analyses, différents tests de réactivités de l'ion silylium **6** ont été réalisés.

2. Réactivité de l'ion silylium stabilisé par le phényl-thioéther

2.1. Réaction avec le parafluorobenzonitrile

Comme précédemment, nous avons débuté nos tests par l'ajout d'un équivalent de *p*-fluorobenzonitrile sur l'ion silylium **6** selon le protocole de Müller pour estimer son acidité de Lewis. En RMN ^{19}F , un signal légèrement blindé à -107,3 ppm est obtenu, nous indiquant que nous avons formé autre chose qu'une coordination de l'azote du nitrile sur le centre silicié (un déblindage est classiquement obtenu avec $\delta < -103,5$ ppm, signal du *p*-fluorobenzonitrile libre). En fait, on observe l'insertion du nitrile dans la liaison Si-S conduisant à l'hétérocycle **13**

(Schéma 6). La RMN ^{29}Si confirme la transformation de l'ion silylium **6** en silane **13** avec un signal à 9,8 ppm.

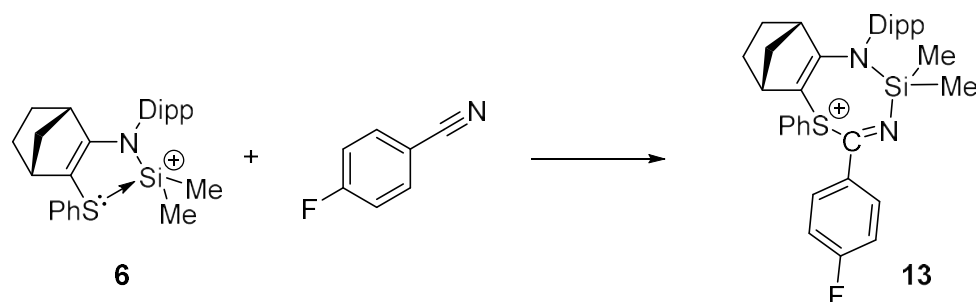
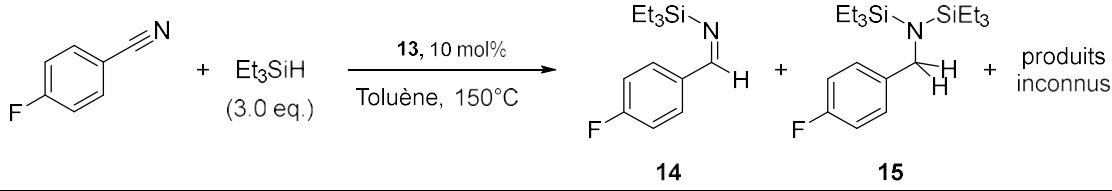


Schéma 6. Insertion du *p*-fluorobenzonitrile dans la liaison S->Si.

A partir du dérivé **13**, il était intéressant de savoir si l'addition de triéthylsilane pouvait régénérer l'ion silylium **6** et donner le produit d'hydrosilylation du nitrile, cependant aucune réaction n'a été observée.

En condition catalytique, l'ajout de 10 mol% de **13**, de 3 équivalents de triéthylsilane et en présence d'un équivalent de *p*-fluorobenzonitrile, les produits de mono- et de double hydrosilylation sont observés dans le toluène à 150 °C (sous pression en tube RMN J. Young, Tableau 2). Après 4 h, une conversion totale du *p*-fluorobenzonitrile est obtenue. La distribution entre mono- et double hydrosilylation évolue plus lentement puisqu'il faut 3 jours pour consommer l'intégralité du produit de mono-hydrosilylation. De plus, dans ces conditions assez dures, 30 % de produits non identifiés sont obtenus (deux signaux correspondants chacun à 15 % sont observés en RMN ^{19}F).

Tableau 2. Résultats de la catalyse d'hydrosilylation du p-fluorobenzonitrile



	Conversion	14	15	Produits inconnus
4 h	96 %	47 %	16 %	32 %
21 h	99 %	27 %	36 %	30 %
72 h	99 %	0 %	65 %	30 %

2.2. Catalyse de la réaction de Diels-Alder

Il a été constaté dans le chapitre 2 que l'ion silylium stabilisé par la diphénylphosphine est capable de former un adduit avec l'acrylate de méthyle. Dans un premier temps, une réaction équimolaire entre l'ion silylium **6** et l'acrylate de méthyle a été réalisée. Il s'avère qu'aucune réaction n'a lieu (Schéma 7).

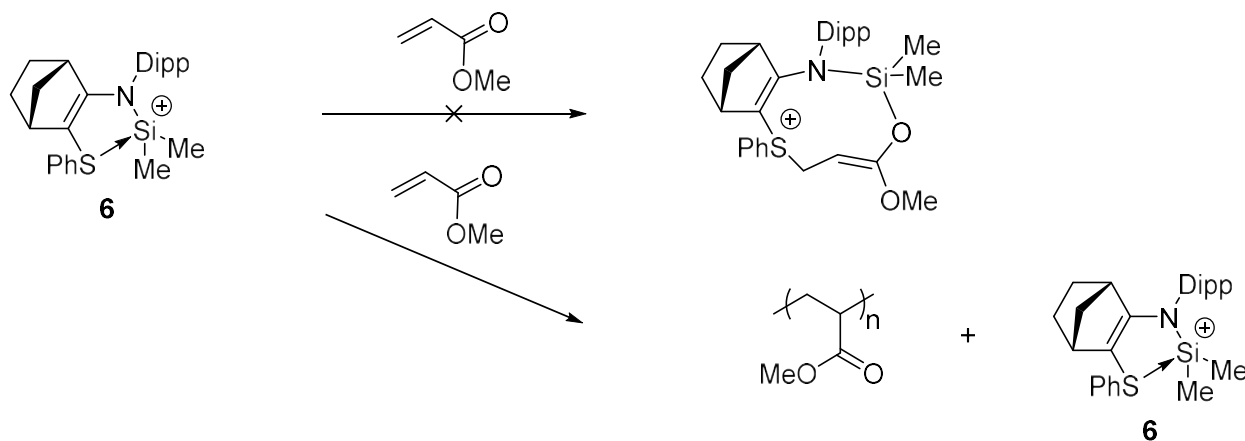


Schéma 7. Réaction de l'ion silylium **6** avec l'acrylate de méthyle

En revanche, l'analyse par spectroscopie RMN du brut réactionnel met en évidence la consommation totale de l'acrylate de méthyle. Il est probable que l'acrylate de méthyle soit convertit en un polymère (PMA). De plus, l'ion silylium **6** qui demeure inchangé et le spectre ^1H obtenu pourrait correspondre avec celui décrit pour le polymère dans la littérature⁴ (Figure

3). Cette information n'a pas pu être corroborée par RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du fait de la largeur des signaux obtenus.⁵

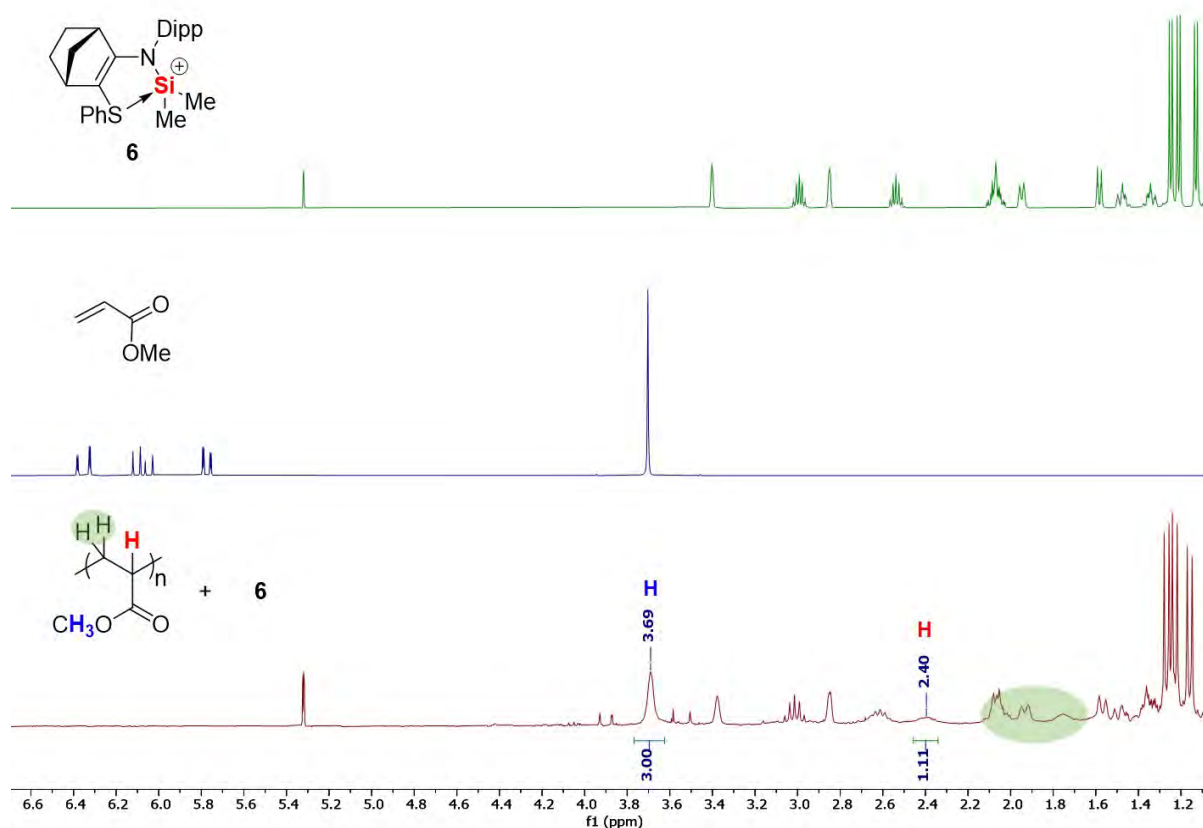


Figure 3. De haut en bas : spectres RMN ^1H de l'ion silylium **6** seul, de l'acrylate de méthyle seul et après réaction stœchiométrique entre **6** et l'acrylate de méthyle

L'étude du comportement du cation **6** en tant que catalyseur de polymérisation mériterait des travaux complémentaires qui n'ont pas été réalisés dans le cadre de cette thèse.

Dans les conditions de la réaction de Diels-Alder (1 équivalent 2,3-diméthylbutadiène pour 2 équivalents d'acrylate de méthyle), l'ajout de 10 mol% de **6** conduit là encore à une consommation de l'acrylate de méthyle à hauteur de 90 % en moins de 10 min à température ambiante (Schéma 8). Le cycloadduit **16** est formé très majoritairement lorsque le ratio 2,3-diméthylbutadiène/acrylate de méthyle est de 2/1. Si les réactifs sont mélangés en quantités stœchiométriques, une compétition entre les réactions de Diels-Alder et la polymérisation est observée.

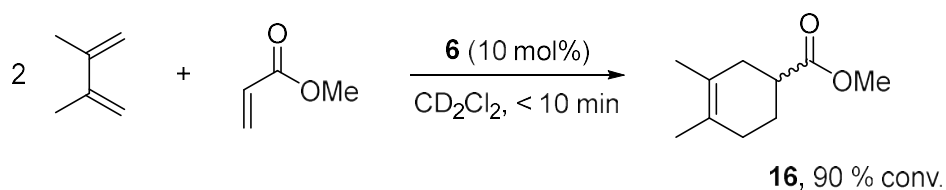


Schéma 8. Catalyse de la réaction de Diels-Alder à l'aide de l'ion silylium **6**

La conversion limitée à 90 % peut s'expliquer par la dégradation du catalyseur **6** dans le milieu, comme le montre l'analyse RMN du milieu réactionnel en fin de réaction.

2.3. Formation d'adduits avec les dérivés carbonylés

Tout comme l'ion silylium **7**, l'ion silylium **6** réagit avec le benzaldéhyde pour donner le produit d'insertion **17**. Une réactivité similaire est observée avec les cétones activées telles que la trifluoroacétophénone ou l'acétophénone à température ambiante conduisant aux hétérocycles **18** et **19**. Tous ces composés sont obtenus sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères sauf dans le cas de l'adduit **19** (Schéma 9). Les ions sulfonium **17** et **19** sont rapidement formés alors que l'insertion avec la trifluoroacétophénone nécessite environ 3 h. Le carbonyle de la trifluoroacétophénone étant bien plus électrophile que celui de l'acétophénone (en raison de l'effet électroattracteur du groupement trifluorométhyle), la lenteur de l'insertion dans ce cas laisse supposer que la première étape de la réaction est une attaque nucléophile de l'oxygène du carbonyle vers le centre silicié. Ceci est confirmé par l'absence de réaction de **6** avec la perfluoroacétophénone, dont l'oxygène est beaucoup moins nucléophile.

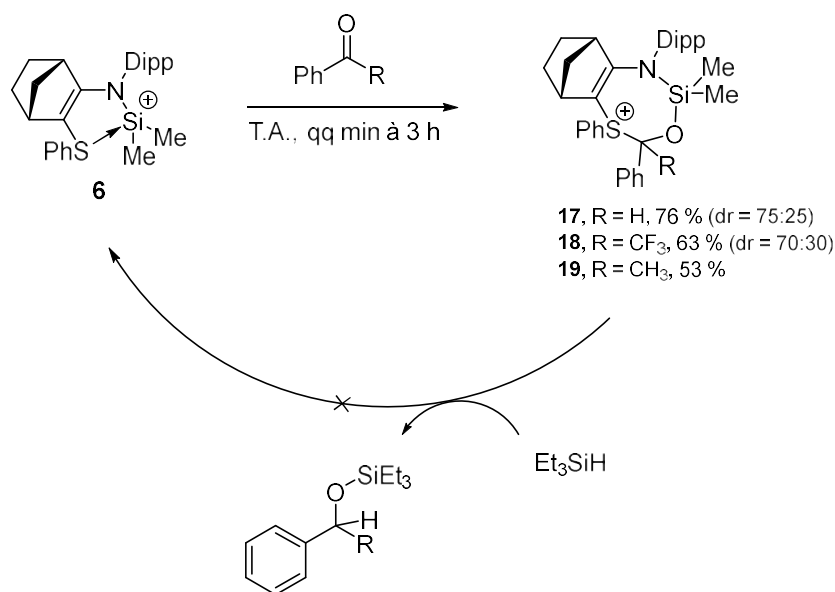


Schéma 9. Formation d'adduits **17-19** par l'ajout d'un équivalent de dérivé carbonyle

La RMN ²⁹Si des trois produits d'insertion indique des déplacements chimiques relativement blindés par rapport à l'ion silylium **6** ($\delta = 54,3$ ppm), respectivement à 12,3, 10,5 et 8,3 ppm pour les isomères majoritaires de **17**, **18** et **19**. Le carbone de la fonction éther silylé C-O-Si des différents adduits (isomère majoritaire) est identifié en RMN ¹³C{¹H} à 76,9, 84,2 ($J_{\text{C-F}} = 28,4$ Hz) et 83,1 ppm.

Là encore, l'ajout de triéthylsilane sur ces 3 adduits **17-19** ne conduit à aucune réaction, même après plusieurs heures à 80 °C (Schéma 9).

2.4. Hydrosilylation de fonction carbonyle

Comme dans le cas de l'adduit obtenu entre l'ion silylium stabilisé par la diphénylphosphine et le benzaldéhyde, les composés **17-19** sont des catalyseurs actifs pour la réaction d'hydrosilylation des dérivés carbonylés (Tableau 3). Les conditions réactionnelles sont ici bien plus douces, puisque la réaction est quasi-totale en quelques minutes à température ambiante. Ainsi, avec le benzaldéhyde 96 % de conversion sont obtenus en moins de 10 minutes avec seulement 5 mol% de **17** (Tableau 3, entrée 1). Pour l'acétophénone, la

transformation est un peu plus lente puisqu'avec 10 mol% de l'adduit **18**, 3 h sont nécessaires pour obtenir une conversion quasi-complète (Tableau 3, entrée 2-3). Enfin, pour la trifluoroacétophénone, l'hydrosilylation n'a pas lieu à température ambiante mais à 50 °C, en présence de 10 mol% de l'adduit **19**, on obtient 92 % de conversion en 3 h (Tableau 3, entrée 4-6). L'étude mécanistique de cette hydrosilylation fera l'objet du 3^e paragraphe de ce chapitre.

Tableau 3. Hydrosilylation de différents dérivés carbonyles catalysée par les hétérocycles **17-19**

entrée	Cat.	R	x (mol%)	T	t	Conversion
1	17	H	5	25 °C	< 10 min	96 % ^[a]
2	18	Me	10	25 °C	2 h	82% ^[a]
3	18	Me	10	25 °C	3 h	98 % ^[a]
4	19	CF ₃	10	25 °C	24 h	0 % ^[b]
5	19	CF ₃	10	50 °C	1 h	78 % ^[b]
6	19	CF ₃	10	50 °C	3 h	92 % ^[b]

^[a]conversion calculée par RMN ¹H entre les protons du groupement R du carbonyle et le produit d'hydrosilylation (H),

^[b]conversion calculée entre le triéthylsilane (SiH) de départ et le produit d'hydrosilylation (H) en RMN ¹H

Il est important de noter que la réaction d'hydrosilylation de la trifluoroacétophénone est beaucoup plus rapide en utilisant 10 mol% de l'ion silylium **6** de départ et non son adduit **19**. En effet, en présence d'un équivalent de triéthylsilane, à 25°C, on observe 90 % de conversion en moins de 15 minutes (Schéma 10). Sachant que la formation de l'adduit **19** avec la trifluoroacétophénone est une réaction lente, ce résultat démontre que l'ion silylium **6** est un catalyseur plus actif que l'adduit **19**.

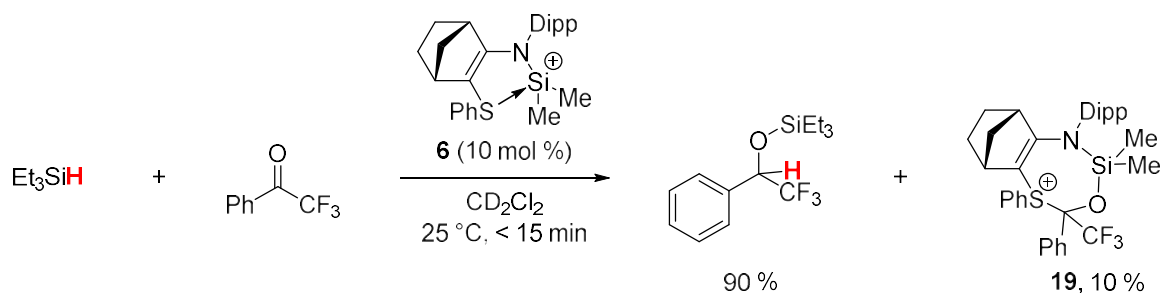


Schéma 10. Hydrosilylation de la trifluoroacétophénone en présence de 10 mol% de silylium 6

En accord avec cette observation, la réaction d'un mélange équimolaire d'ion silylium **6**, de triéthylsilane et de trifluoroacétophénone conduit à la consommation très rapide du silane pour former majoritairement le produit d'hydrosilylation (80 %) en quelques minutes (Schéma 11). Dans ces conditions, seuls 24 % du l'ion silylium **6** sont convertis en adduit **19**.

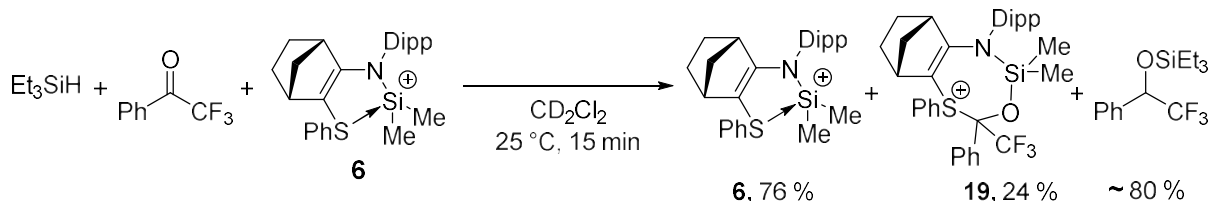


Schéma 11. Réaction stœchiométrique d'hydrosilylation de la trifluoroacétophénone en présence d'ion silylium 6

La formation des adduits avec le benzaldéhyde (**17**) et l'acétophénone (**18**) étant immédiate, nous ne pouvons pas évaluer l'activité de l'ion silylium **6** pour l'hydrosilylation des dérivés carbonylés correspondants.

D'un point de vue mécanistique, le système catalytique suivant basé sur l'ion silylium **6** peut être considéré pour l'hydrosilylation de la trifluoroacétophénone (Schéma 12).

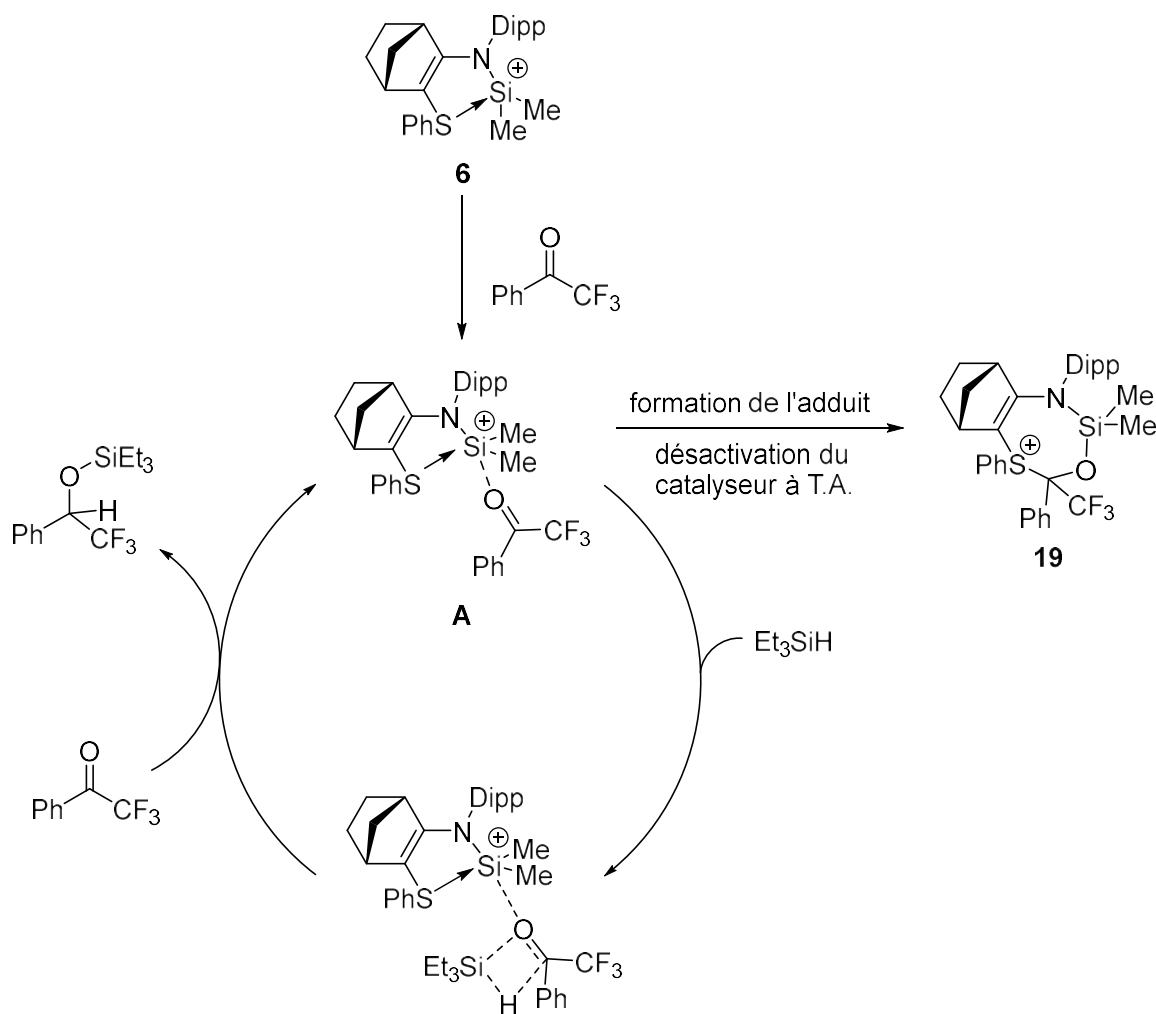
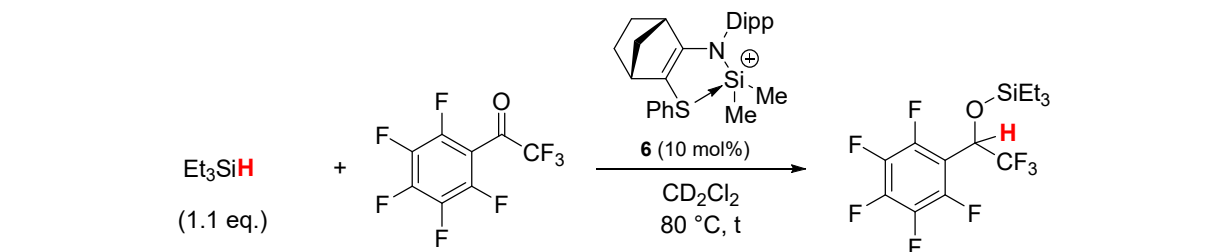


Schéma 12. Cycle catalytique proposé pour la réaction d'hydrosilylation de la trifluoroacétophénone

L'ion silylium **6** pourrait activer la trifluoroacétophénone sur le centre silylé cationique, permettant sa réduction par le triéthylsilane, suivi de la substitution du produit d'hydrosilylation par une nouvelle cétone pour boucler le cycle catalytique. En compétition avec ce cycle, l'espèce transitoire **A** pourrait conduire à l'adduit **19**, qui lui n'est pas actif à T.A. La formation de cet adduit correspondrait donc à une désactivation de l'ion silylium **6** dans ces conditions.

Similairement, alors que l'ion silylium **6** ne conduit pas à la formation d'adduit avec la perfluoroacétophénone, 78 % du produit d'hydrosilylation peut être obtenu à 80 °C en 72 h (Tableau 4). Ce produit s'accompagne de 11 % de fluorotriéthylsilane ainsi que des traces d'autres sous-produits non identifiés.

Tableau 4. Hydrosilylation de la perfluoroacétophénone catalysée par **6**



t	Conv. ^[a]	perfluoroacétophénone ^[b]	Et ₃ SiF ^[b]	produit ^[b]
1 h	20 %	80 %	trace	20 %
6 h	60 %	40 %	2 %	58 %
72 h	99 %	11%	11 %	78%

^[a]conversion calculée par rapport au silane de départ (Et₃SiH) en RMN ¹H. ^[b]sélectivité calculée en RMN ¹⁹F.

L'étude de la réactivité de l'adduit **17** a alors été considérée. Dans une réaction apparentée, l'adduit **17** permet la catalyse d'allylation du benzaldéhyde (Schéma 13). Une conversion de 99 % des réactifs est observée en moins de 10 minutes à température ambiante.

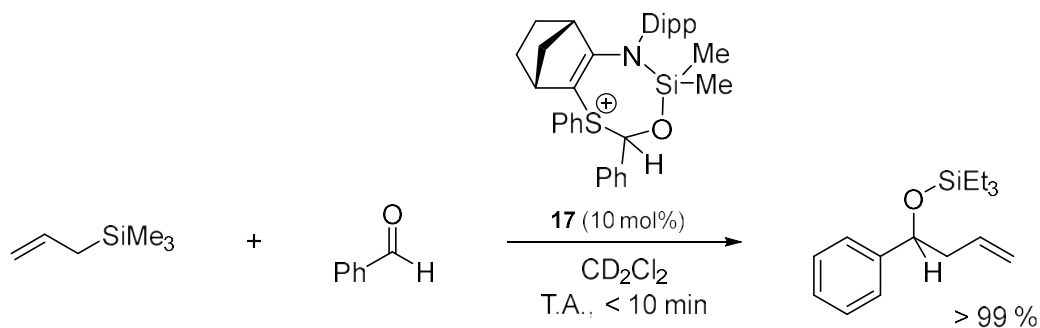


Schéma 13. Allylation du benzaldéhyde catalysée par **17**

3. Considérations mécanistiques et calculs DFT pour la réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde

Les résultats expérimentaux obtenus sont en accord avec une activité catalytique des adduits **17-19**. En effet, ces composés sont thermiquement très stables, et ne réagissent pas avec le triéthylsilane. De plus, aucune réaction d'échange entre dérivés carbonylés n'a pu être mise en évidence (Schéma 14).

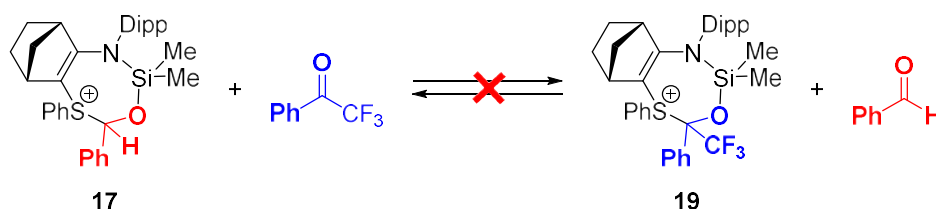


Schéma 14. Tentative d'échange du dérivé carbonylé

L'hydrosilylation de la trifluoroacétophénone a également été réalisée en présence de 10 mol% de l'adduit obtenu avec le benzaldéhyde **17** (Schéma 15). Environ 90 % de conversion sont obtenus en 7 h à 50 °C, mais surtout, aucune trace du produit d'hydrosilylation du benzaldéhyde n'a pu être détectée.

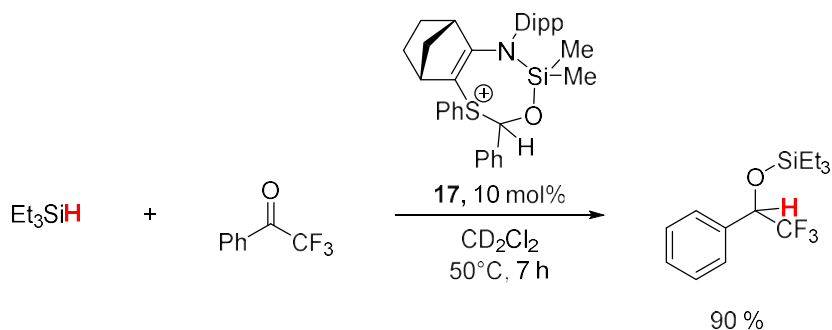


Schéma 15. Catalyse d'hydrosilylation de la trifluoroacétophénone avec l'adduit **17**

Au regard de la littérature et de l'activité des silanes cycliques tétravalents de Denmark⁶ et de Corriu,⁷ présentée dans le chapitre 1, le premier électrophile considéré a été le centre silicié. L'hétérocycle des composés **17-19** obtenu après insertion du dérivé carbonyle pourrait favoriser la formation d'un silane pentavalent activant l'un des réactifs : le benzaldéhyde ou le triéthylsilane. Cette approche a été étudiée par calculs DFT en collaboration avec l'équipe du Pr. Thomas Müller sur l'adduit **17** formé avec le benzaldéhyde (Schéma 16).

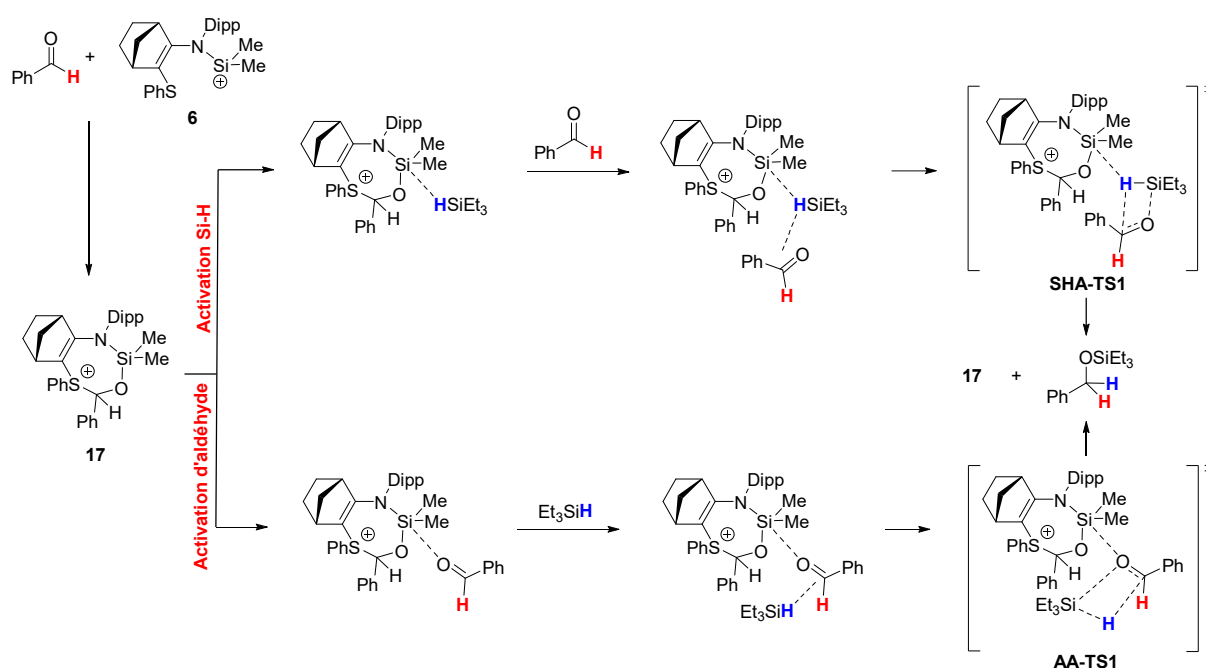


Schéma 16. Mécanismes hypothétiques de catalyse d'hydrosilylation du benzaldéhyde par l'activation de silane ou de benzaldéhyde

Activation de l'aldéhyde :

L'activation du benzaldéhyde et l'approche du silane sont envisageables puisque les barrières énergétiques valent respectivement 15 et 29 kJ/mol (Figure 4). L'état de transition pour conduire au produit d'hydrosilylation est en revanche haut en énergie (153 kJ/mol), rendant cette étape incompatible avec nos conditions expérimentales de catalyse à température ambiante.

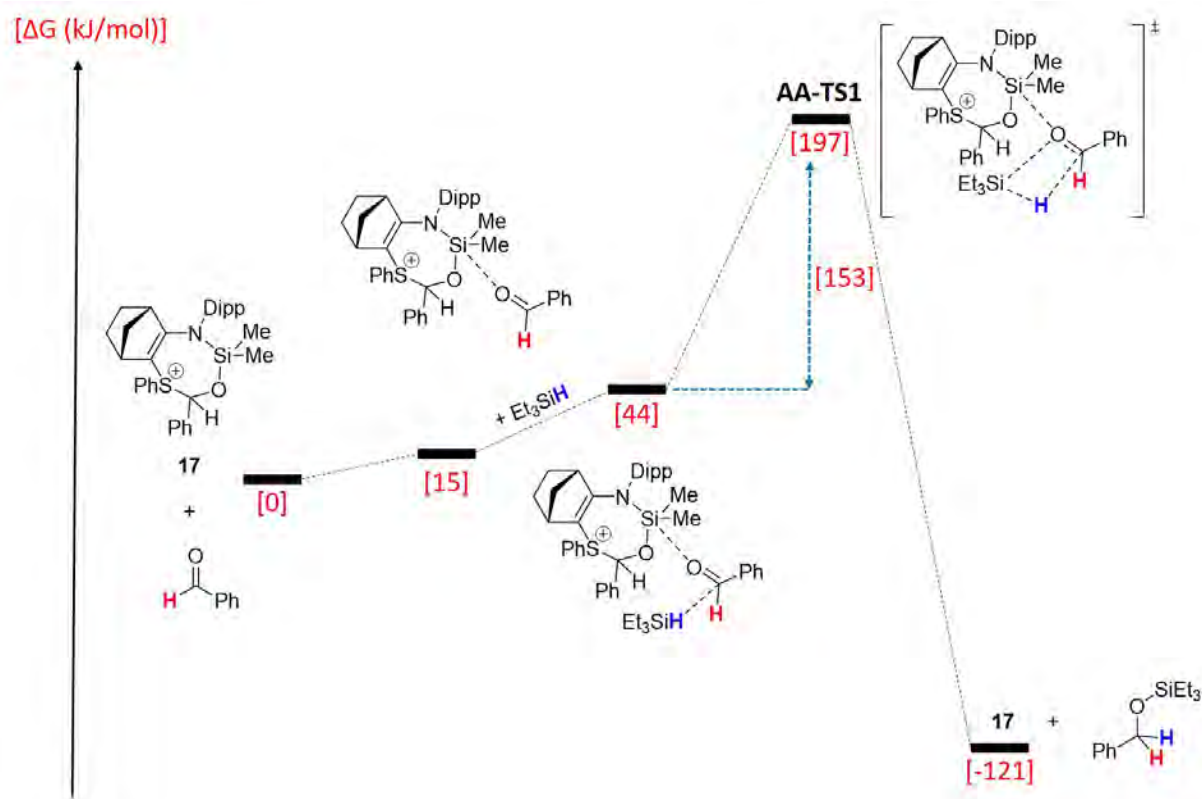
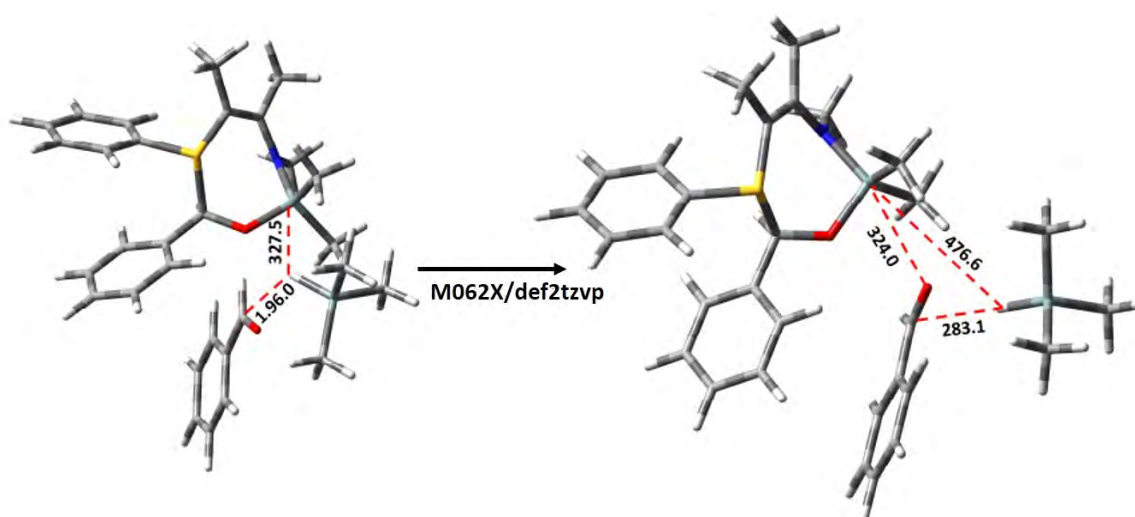


Figure 4. Diagramme énergétique de l'activation du benzaldéhyde par l'adduit **14** pour l'hydrosilylation. Calculs DFT réalisés avec le model M062X/def2tzvp en phase gaz

Activation du silane:

L'alternative à cette première proposition consiste en l'activation du silane. La première étape nécessite 28 kJ/mol. L'état de transition n'a cependant pas pu être localisé et l'optimisation de la géométrie conduit à ce que l'oxygène du benzaldéhyde soit plus proche du centre réactif que l'hydrogène du triéthylsilane (Figure 5).



En s'intéressant aux orbitales frontières, il s'avère que les orbitales de l'atome de silicium ne sont ni impliquées au niveau de la HO ni au niveau de la BV (Figure 6). La BV est constituée de la liaison C-S et des orbitales π du phényle porté par l'atome de soufre.

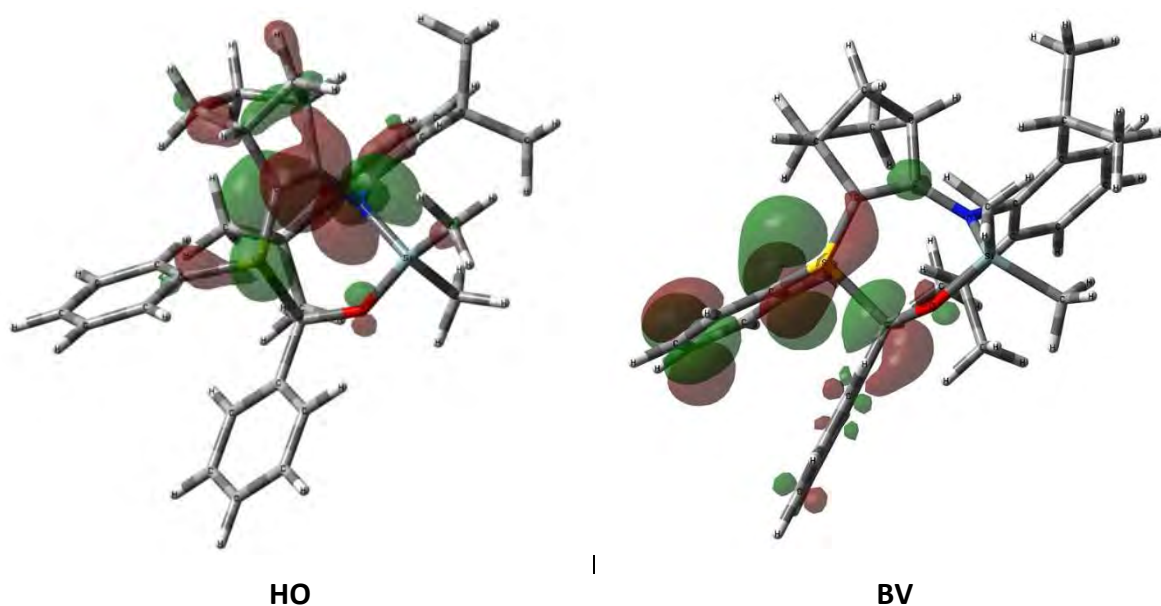


Figure 6. Orbitales moléculaires HO et BV de l'adduit **17**

Ces éléments conduisent maintenant à considérer le centre carboné de la liaison C-S en tant que centre électrophile (Figure 7).

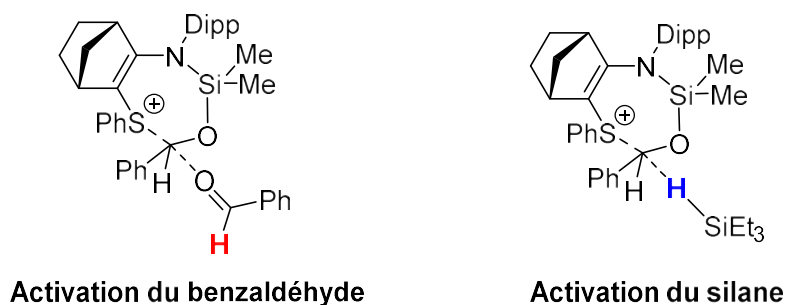


Figure 7. Activation du benzaldéhyde ou du triéthylsilane par la fonction carbonyle de l'adduit

Les calculs DFT semblent indiquer que la rupture de la liaison C-S est envisageable puisque la barrière énergétique ne vaut que 19 kJ/mol (Figure 8). La forme cyclique étant plus stable, cela justifierait nos observations expérimentales, notamment en spectroscopie RMN où seul le produit **17** est observé.

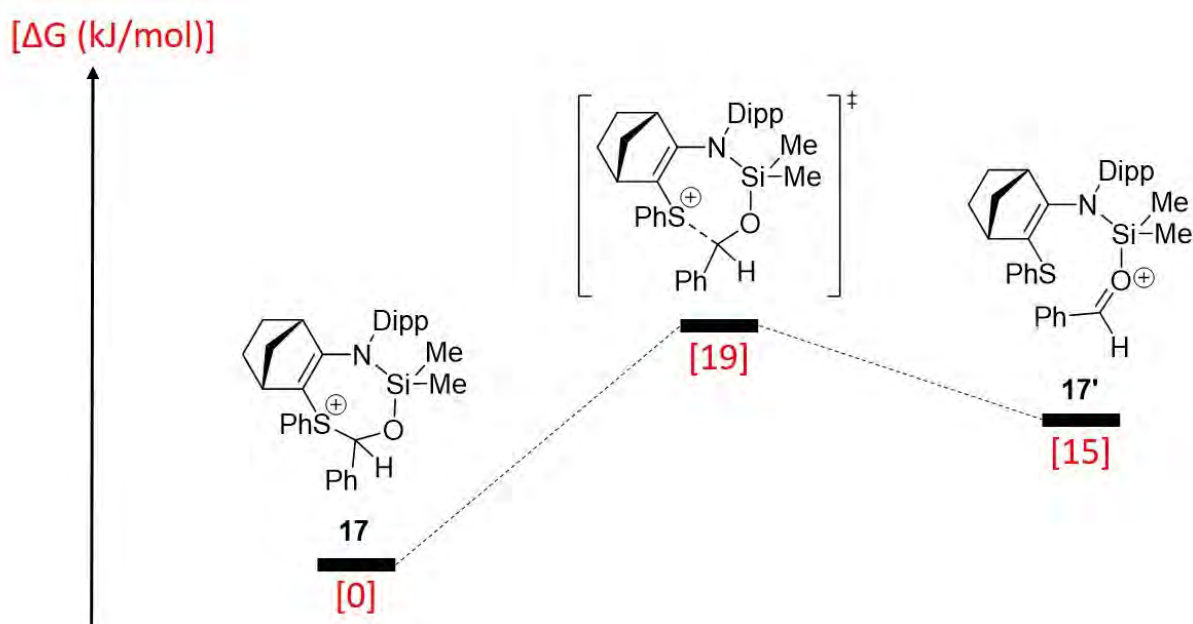


Figure 8. Diagramme énergétique montrant l'ouverture possible de l'adduit **17** sous la forme d'un équilibre. Calculs réalisés avec le modèle M062X/def2tzvp en phase gaz

De nouveaux calculs sont donc en cours pour nous aider dans la compréhension de nos systèmes catalytiques.

Pour conclure, les calculs DFT montrent que l'atome de silicium n'est pas le centre actif de l'adduit **17** pour la catalyse d'hydrosilylation du benzaldéhyde. Les calculs indiquent en revanche, un équilibre possible entre la forme fermée **17** et une forme ouverte **17'** qui permettrait l'activation des réactifs *via* le carbone électrophile de l'adduit.

4. Perspectives

Afin améliorer nos systèmes, il serait intéressant d'envisager de réduire un peu plus la donation électronique du soufre en utilisant des substituants électroattracteurs sur le substituant phényle (Figure 9). Automatiquement, l'acidité de Lewis devrait être améliorée. Ceci pourrait aussi conduire à favoriser une forme ouverte des adduits et pourquoi pas améliorer l'efficacité de nos systèmes comme nous l'avons vu pour la catalyse de la trifluoroacétophénone quand l'adduit n'est pas totalement formé (cf. schéma 12).

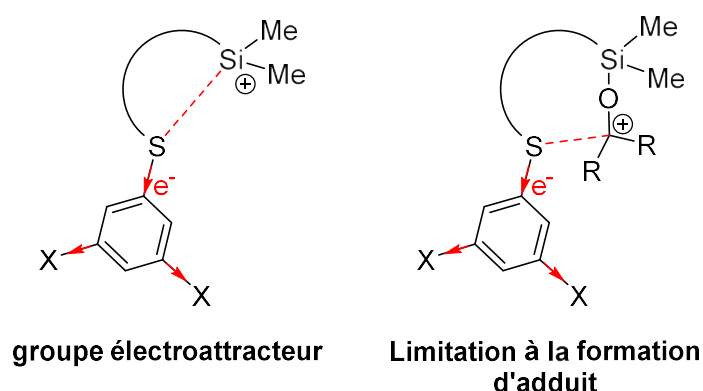


Figure 9. Ions silylium plus électrophiles, vers la limite de la formation d'adduit ?

Une autre hypothèse, toujours en considérant le résultat de la catalyse d'hydrosilylation de la trifluoroacétophénone, il serait intéressant d'empêcher la formation d'adduits avec les dérivés carbonylés par l'introduction d'une gêne stérique en position ortho autour de l'atome de soufre (Figure 10). Les substituants $R' = \text{Me}$ ou $i\text{Pr}$ seraient de bonnes pistes.

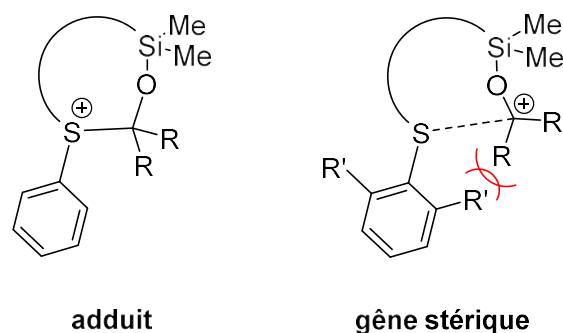


Figure 10. Ions silylium envisagés pour empêcher la formation d'un adduit

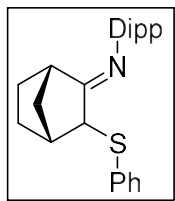
5. Conclusion

Un nouveau ion silylium stabilisé par une base de Lewis de type sulfure a été synthétisé à partir d'un hydrogénosilane par abstraction d'hydrure en suivant la méthode de Bartlett-Condon-Schneider. Cet ion silylium est stable en solution à température ambiante, et il a été caractérisé en solution par spectroscopie RMN et à l'état solide par diffraction des rayons X. L'augmentation de l'acidité de Lewis par rapport aux systèmes stabilisés par une phosphine a été montrée par RMN ^{29}Si et par la plus grande réactivité vis-à-vis des dérivés carbonylés pour former différents adduits. De manière surprenante, les adduits obtenus catalysent l'hydrosilylation des dérivés carbonylés et des calculs DFT sont en cours afin de mieux comprendre les processus d'activation catalytique.

Références bibliographiques

- (1) Robertson, A. P. M.; Friedmann, J. N.; Jenkins, H. A.; Burford, N. Exploring Structural Trends for Complexes of Me₂E(OSO₂CF₃)₂ (E = Si, Ge, Sn) with Pyridine Derivatives. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (59), 7979–7981. <https://doi.org/10.1039/C4CC01109K>.
- (2) Kordts, N.; Künzler, S.; Rathjen, S.; Sieling, T.; Großekappenberg, H.; Schmidtman, M.; Müller, T. Silyl Chalconium Ions: Synthesis, Structure and Application in Hydrodefluorination Reactions. *Chemistry – A European Journal* **2017**, 23 (42), 10068–10079. <https://doi.org/10.1002/chem.201700995>.
- (3) Rohde, V. H. G.; Pommerening, P.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. Intramolecularly Sulfur-Stabilized Silicon Cations as Lewis Acid Catalysts. *Organometallics* **2014**, 33 (13), 3618–3628. <https://doi.org/10.1021/om500570d>.
- (4) Li, Q.; Bao, Y.; Wang, H.; Du, F.; Li, Q.; Jin, B.; Bai, R. A Facile and Highly Efficient Strategy for Esterification of Poly(Meth)Acrylic Acid with Halogenated Compounds at Room Temperature Promoted by 1,1,3,3-Tetramethylguanidine. *Polym. Chem.* **2013**, 4 (9), 2891–2897. <https://doi.org/10.1039/C3PY00155E>.
- (5) Kawamura, T.; Toshima, N.; Matsuzaki, K. Assignment of Finely Resolved ¹³C NMR Spectra of Polyacrylates. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, 196 (10), 3415–3424. <https://doi.org/10.1002/macp.1995.021961026>.
- (6) Denmark, S. E.; Griedel, B. D.; Coe, D. M.; Schnute, M. E. Chemistry of Enoxysilacyclobutanes: Highly Selective Uncatalyzed Aldol Additions. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (16), 7026–7043. <https://doi.org/10.1021/ja00095a004>.
- (7) Boyer, J.; Corriu, R. J. P.; Perz, R.; Reye, C. Reduction Selective de Composés Carbonylés Par Catalyse Hétérogène à La Surface Des Sels. *Tetrahedron* **1981**, 37 (11), 2165–2171. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)97975-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)97975-X).

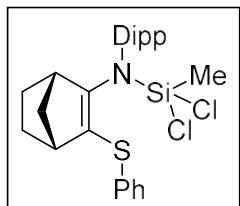
Partie expérimentale

Synthesis of **2**:

To a solution of imine **1** (2.04 g, 37.1 mmol) in 30 mL of THF at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added *n*-butyllithium (1.6 M, 12.1 mL, 7.6 mmol) and the mixture was allowed to warm up to room temperature over 1 h under stirring. The solution was cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and diphenyldisulfide (1.65 g, 7.6 mmol) was added. The mixture was allowed to warm up to room temperature and the solvent was removed under vacuum. Product **2** was extracted 3 x 30 mL of pentane and then removed under vacuum. The resulting solid was washed with acetonitrile (3 x 20 mL). Compound **2** was dried under vacuum and obtained as a white solid (2.30 g, 80 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.61-7.53 (m, 2H, S(C_6H_5)), 7.43-7.33 (m, 2H, S(C_6H_5)), 7.33-7.23 (m, 1H, S(C_6H_5)), 7.21-7.04 (m, 3H, CH_{dipp}), 4.00 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0\text{ Hz}$, CH-S), 3.03-2.79 (m, 2H, 2 CH_{iPr}), 2.63 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.55 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.22-2.11 (m, 1H, CH_2), 1.99-1.72 (m, 1H, CH_2), 1.72-1.38 (m, 4H, CH_2), 1.38-1.08 (m, 12H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 178.5 (s, N-C), 146.8 (s, N- C_{dipp}), 136.8 (s, C_{iPr}), 136.6 (s, C_{SAr}), 136.5 (s, C_{iPr}), 130.9 (s, S(C_6H_5)), 129.4 (s, S(C_6H_5)), 126.9 (s, S(C_6H_5)), 124.0 (s, CH_{dipp}), 123.3 (s, CH_{dipp}), 123.2 (s, CH_{dipp}), 56.1 (s, CH-S), 42.7 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 42.0 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 36.1 (s, CH_2), 28.4 (s, CH_{iPr}), 28.3 (s, CH_{iPr}), 27.8 (s, CH_2), 24.9 (s, CH_2), 24.5 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.0 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 22.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 22.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$).

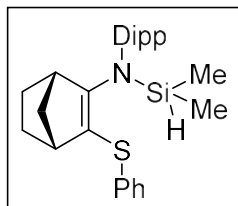
Synthesis of **3**:

To a solution of iminosulfide **2** (2.3 g, 6.1 mmol) in THF (30 mL) was added dropwise at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a solution of *n*-butyllithium 1.6M in hexane (3.81 mL, 6.1 mmol) and stirred for 1 h. The reaction mixture is then warmed up to room temperature and stirred for 1 h, then cooled again to $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and trichloromethylsilane (0.71 mL, 6.1 mmol) was added dropwise. The resulting solution was warmed to RT and stirred for 1 h before removal of the solvent under vacuum. Product **3** was extracted with pentane and then dried under vacuum to give white powder (1.933 g, 65 % yield).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.33-6.91 (m, 5H, of $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$ overlapping by CH_{dipp}), 7.33-6.91 (m, 3H, CH_{dipp} overlapping by $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 3.78 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.30 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, 1H, CH_{iPr}), 3.19 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, 1H, CH_{iPr}), 2.67 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 1.97-1.66 (m, 2H, CH_2), 1.66-1.53 (m, 2H, CH_2), 1.34-0.98 (m, 12H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$ overlapping by CH_2), 1.34-0.98 (m, 2H, CH_2 overlapping by $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.52 (s, 3H, Si- CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 149.3 (s, N-C), 149.1 (s, C_{iPr}), 146.8 (s, C_{iPr}), 138.5 (s, S- C_6H_5), 137.0 (s, N- C_{dipp}), 128.6 (s, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 128.4 (s, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 127.6 (s, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 124.6 (s, CH_{dipp}), 124.5 (s, CH_{dipp}), 124.1 (s, CH_{dipp}), 108.0 (s, C-S), 47.8 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.0 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 43.6 (s, CH_2), 28.4 (s, CH_{iPr}), 28.3 (s, CH_2), 27.8 (s, CH_{iPr}), 26.6 (s, CH_2), 24.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.7 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.5 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.5 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 6.2 (s, Si- CH_3).

^{29}Si NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = -5.4.

Synthesis of **5**:

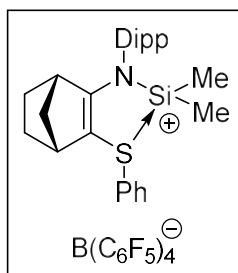
To a solution of iminosulfide **2** (2.102 g, 5.6 mmol) in THF (30 mL) was added dropwise at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a solution of *n*-butyllithium 1.6M in hexane (3.48 mL, 5.6 mmol) and stirred for 1 h. The reaction mixture is then warmed up to room temperature and stirred for 1 h, then cooled again to $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and chlorodimethylsilane (0.62 mL, 5.6 mmol) was added dropwise. The resulting solution was warmed to RT and stirred for 1h before removal of the solvent under vacuum. Product **5** was extracted with pentane and then dried under vacuum to give pale yellow powder (1.625 g, 67 % yield).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.34\text{--}6.84$ (m, 3H, of $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$ overlapping by CH_{dipp}), $7.34\text{--}6.84$ (m, 3H, CH_{dipp} overlapping by $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 4.83 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 3.3$ Hz, 1H, SiH), 3.47–3.26 (m, 2H, CH_{iPr}), 2.88 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.81 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 1.66–1.40 (m, 4H, CH_2 overlapping by CH_2), 1.66–1.40 (m, 1H, CH_2 overlapping by CH_2), 1.33 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.19 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.15 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.91–0.81 (m, 1H, CH_2), 0.41 (d, $J = 3.1$ Hz, Si- CH_3), 0.26 (d, $J = 3.3$ Hz, Si- CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 148.0$ (s, N-C), 140.6 (s, C_{iPr}), 139.9 (s, C_{iPr}), 128.9 (s, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 127.8 (s, S- C_6H_5), 127.7 (s, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 127.2 (s, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 124.8 (s, CH_{dipp}), 124.4 (s, CH_{dipp}), 124.3 (s, CH_{dipp}), 103.5 (s, C-S), 47.6 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.1 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 43.8 (s, CH_2), 28.4 (s, CH_{iPr}), 27.8 (s, CH_2), 27.7 (s, CH_{iPr}), 27.6 (s, CH_2), 25.2 (s, CH_{iPr}), 25.0 (s, CH_{iPr}), 24.8 (s, CH_{iPr}), 24.7 (s, CH_{iPr}), 0.9 (s, Si- CH_3), -1.1 (s, Si- CH_3).

^{29}Si NMR (60 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.9$.

M.p. = $93.7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Synthesis of **6**:


To a solution of **5** (0.500 g, 1.15 mmol) in benzene (4 mL) was added trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borane (0.953 g, 1.03 mmol) and stirred 10 min. Two phases were formed, the upper phase was removed and the lower phase washed twice by benzene (1 mL). Lower phase was dried under vacuum. Then pale brown powder was dissolved in minimum of chloroform and placed at -25°C . Yellow crystal of **6** was filtered and washed one time by a minimum of chloroform and dry under vacuum

(0.509 g, 44 %)

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.72-7.68 (m, 3H, of $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 7.53-7.48 (m, 2H, of $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 7.40-7.36 (m, 1H, CH_{dipp}), 7.30-7.26 (m, 1H, CH_{dipp}), 7.20-7.16 (m, 1H, CH_{dipp}), 3.40 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.99 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.85 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.54 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.13-2.01 (m, 2H, CH_2), 1.97-1.93 (m, 1H, CH_2), 1.61-1.55 (m, 1H, CH_2), 1.52-1.43 (m, 1H, CH_2), 1.39-1.31 (m, 1H, CH_2), 1.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.21 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.13 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.98 (s, 3H, Si- CH_3), 0.85 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.45 (s, 3H, Si- CH_3).

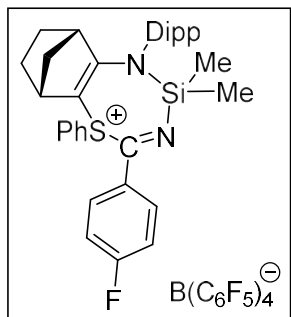
^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 175.9 (s, N-C), 148.3 (br d, $J_{\text{C-F}} = 242.3$ Hz, ArC-F), 148.0 (s, C_{iPr}), 147.4 (s, C_{iPr}), 138.4 (br d, $J_{\text{C-F}} = 244.2$ Hz, ArC-F), 136.4 (br d, $J_{\text{C-F}} = 244.2$ Hz, ArC-F), 132.9 (s, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 131.7 (s, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 130.2 (s, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 129.8 (N- C_{Dipp}), 127.1 (s, CH_{dipp}), 125.6 (s, CH_{dipp}), 125.6 (s, CH_{dipp}), 124.2 (s, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 91.5 (s, C-S), 46.8 (s, CH_2), 44.1 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 43.3 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 28.6 (s, CH_{iPr}), 28.3 (s, CH_2), 28.2 (s, CH_{iPr}), 26.1 (s, CH_2), 25.6 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.1 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.5 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 22.4 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 2.1 (s, Si- CH_3), -3.8 (s, Si- CH_3).

^{19}F NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ = -133.0 (br, $\text{C}_{\text{Ar-Fortho}}$), -163.6 (t, $J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-Fpara}}$), -167.4 (t, $J_{\text{F-F}} = 18.1$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-Fmeta}}$).

^{11}B NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): δ = -16.6 (s, BAr).

^{29}Si NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): δ = 54.3 (s, SiMe_2).

M.p. = 114.1°C .

Synthesis of **13**:

To a solution of **6** (50 mg, 0.045 mmol) in dichloromethane (0.3 mL) was added p-fluorobenzonitrile (5.4 mg, 0.045 mmol). Reaction proceed immediately to give the adduct **13** that was directly analysed by NMR.

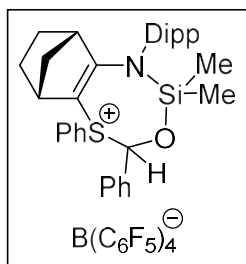
¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.61-7.55 (m, 4H, of S-C₆H₅ and CH_{dipp}), 7.49-7.38 (m, 4H, of S-C₆H₅ and CH_{dipp}), 6.90-6.83 (m, 2H, C₆H₄F), 6.80-6.74 (m, 2H, C₆H₄F), 3.50 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 3.19 (m, 1H, CH_{bridgehead}), 3.00 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.97-2.91 (m, 1H, CH₂), 2.21-2.05 (m, 3H, 2 CH₂), 2.01 (sept, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 1H, CH_{iPr}), 1.90-1.80 (m, 1H, CH₂), 1.55-1.49 (m, 1H, CH₂), 1.41 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.35 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.32 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.28 (s, 3H, Si-CH₃), 1.16 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 0.59 (s, 3H, Si-CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 208.7 (s, N-C), 180.9 (s, C=N), 164.8 (d, ¹J_{C-F} = 254.7 Hz, C_{Ar-F}), 148.5 (br d, J_{C-F} = 240.9 Hz, ArC-F), 143.5 (s, C_{iPr}), 141.7 (s, C_{iPr}), 138.6 (br d, J_{C-F} = 245.0 Hz, ArC-F), 136.9 (s, S-C₆H₅), 136.6 (br d, J_{C-F} = 244.0 Hz, ArC-F), 133.9 (s, N-C_{Dipp}), 133.9 (d, ⁴J_{C-F} = 3.2 Hz, *i* of C₆H₄F), 132.8 (s, *i* of S-C₆H₅), 132.0 (s, *i* of S-C₆H₅), 131.4 (d, J_{C-F} = 8.8 Hz, C₆H₄F), 131.2 (s, CH_{dipp}), 127.5 (s, *i* of S-C₆H₅), 127.2 (s, CH_{dipp}), 127.0 (s, CH_{dipp}), 124.4 (br, *i* of BAr), 115.7 (d, J_{C-F} = 21.9 Hz, C₆H₄F), 70.3 (s, C-S), 47.5 (s, CH_{bridgehead}), 45.1 (s, CH_{bridgehead}), 39.6 (s, CH₂), 29.4 (s, CH_{iPr}), 28.9 (s, CH_{iPr}), 26.7 (s, CH₂), 25.6 (s, CH_{3iPr}), 25.4 (s, CH_{3iPr}), 25.0 (s, CH_{3iPr}), 24.6 (s, CH_{3iPr}), 24.0 (s, CH₂), 0.9 (s, Si-CH₃), -0.6 (s, Si-CH₃).

¹⁹F NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ = -107.3 (td, J_{F-H} = 8.4, 4.5 Hz, C₆H₄F), -133.0 (br, o of ArC-F), -163.6 (t, J_{F-F} = 20.4 Hz, *p* of ArC-F), -167.5 (t, J_{F-F} = 18.1 Hz, *m* of ArC-F).

¹¹B NMR (160 MHz, CD₂Cl₂): δ = -16.6 (s, BAr).

²⁹Si NMR (99 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.8 (s, SiMe₂).

Synthesis of **17**:

To a solution of **6** (300 mg, 0.27 mmol) in dichloromethane (2.0 mL) was added benzaldehyde in solution of dichloromethane 0.98 M (0.27 mL, 0.27 mmol). Reaction proceeds immediately and then the crude evaporated under vacuum. The solid obtained was washed 3 x 1 mL of pentane (after addition of pentane the solid became an oil). Oily product was dry under vacuum to obtained the adduct **17** as a yellow powder (250 mg, 76 %).

Major isomer (75 %):

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.68-7.28 (m, 8H, S(C₆H₅) and 3 CH_{dipp}), 7.13-7.06 (m, 1H, CH_{PhCHO}), 7.02-6.96 (m, 2H, CH_{PhCHO}), 6.39-6.33 (m, 2H, CH_{PhCHO}), 5.60 (s, 1H, CHO), 3.33-3.27 (m, 2H, 2 CH_{bridgehead}), 2.99-2.85 (sept, 1H, CH_{iPr} overlapped by signals of minor isomer), 2.47 (sept, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.43-2.31 (m, 2H, 2 CH₂), 2.17-1.86 (m, 3H, 3 CH₂), 1.83-1.65 (m, 1H, CH₂), 1.42 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.40 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.31 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.28 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.17 (s, 3H, Si-CH₃), 0.48 (s, 3H, Si-CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 212.0 (s, N-C), 148.5 (br d, J_{C-F} = 241.3 Hz, ArC-F), 143.8 (s, C_{iPr}), 142.2 (s, C_{iPr}), 138.6 (br d, J_{C-F} = 244.8 Hz, ArC-F), 136.6 (br d, J_{C-F} = 244.8 Hz, ArC-F), 135.5 (s, C_{PhCHO}), 135.5 (s, C_{Ph}), 132.6 (s, N-CDipp), 132.2 (s, CH_{dipp}), 131.9 (s, C_{Ph}), 130.3 (s, C_{Ph}), 129.8 (s, C_{Ph}), 129.2 (s, C_{Ph}), 128.7 (s, C_{Ph}), 128.2 (s, C_{Ph}), 127.3 (s, C_{Ph}), 127.3 (s, CH_{dipp}), 127.2 (s, CH_{dipp}), 124.6 (br, *i* of BAr), 76.9 (s, CH-O), 68.5 (s, C-S), 49.3 (s, CH_{bridgehead}), 43.6 (s, CH_{bridgehead}), 40.6 (s, CH₂), 29.7 (s, CH_{iPr}), 28.6 (s, CH_{iPr}), 26.7 (s, CH₂), 26.1 (s, CH_{3iPr}), 25.8 (s, CH_{3iPr}), 25.4 (s, CH₂), 24.7 (s, CH_{3iPr}), 24.5 (s, CH_{3iPr}), 3.3 (s, Si-CH₃), 0.2 (s, Si-CH₃).

²⁹Si NMR (99 MHz, CD₂Cl₂): δ = 12.3 (s, Si-CH₃)

Minor isomer (25 %):

All signals marked with * are overlapped by signals of the major isomer.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.68-7.28 (m, 12H, all Ar* signal excepted for 1H CH_{PhCHO}), 7.14-7.06 (m, 1H, CH_{PhCHO} *), 5.44 (s, 1H, CHO), 2.99-2.85 (m, 4H, 2 $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$ + CH_{iPr} + 1H CH_2^*), 2.66 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.17-1.86 (m, 2H, CH_2^*), 1.83-1.65 (m, 3H, CH_2^*), 1.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.40 (d, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$ *), 1.33 (s, 3H, Si- CH_3^*), 1.26 (d, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$ *), 1.25-1.21 (m, 1H, CH_2^*), 1.00 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.62 (s, 3H, Si- CH_3).

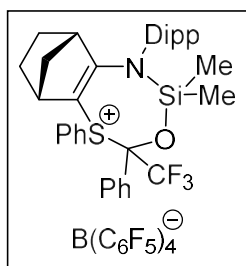
^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 212.9 (s, N-C), 148.5 (br d, $J_{\text{C-F}} = 241.3$ Hz, ArC-F), 143.6 (s, C_{iPr}), 141.5 (s, C_{iPr}), 138.6 (br d, $J_{\text{C-F}} = 244.8$ Hz, ArC-F), 136.7 (s, C_{PhCHO}), 136.6 (br d, $J_{\text{C-F}} = 244.8$ Hz, ArC-F), 133.4 (s, N- C_{dipp}), 132.1 (s, CH_{dipp}), 131.1 (s, C_{Ph}), 130.4 (s, C_{Ph}), 129.2 (s, C_{Ph}), 128.1 (s, C_{Ph}), 127.2 (s, CH_{dipp}), 127.2 (s, CH_{dipp}), 124.6 (br, *i* of BAr), 80.4 (s, CH-O), 68.8 (s, C-S), 46.6 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 44.8 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 38.3 (s, CH_2), 29.1 (s, CH_{iPr}), 28.8 (s, CH_{iPr}), 27.6 (s, CH_2), 25.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.2 (s, CH_2), 25.0 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.7 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.6 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.2 (s, Si- CH_3), 0.8 (s, Si- CH_3).

Signal of 3 C_{Ph} could not be detected due to overlapping

^{19}F NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ = -133.1 (br, o of ArC-F), -163.8 (t, $J_{\text{FF}} = 20.4$ Hz, *p* of ArC-F), -167.6 (t, $J_{\text{FF}} = 19.2$ Hz, *m* of ArC-F).

^{11}B NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): δ = -16.7 (s, BAr).

^{29}Si NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.4 (s, Si- CH_3).

Synthesis of **18**:

To a solution of **6** (200 mg, 0.18 mmol) in dichloromethane (2.0 mL) was added trifluoroacetophenone in solution of dichloromethane 0.36 M (0.50 mL, 0.18 mmol) and stirred 3h. The resulting solution was evaporated under vacuum. The solid obtained was washed 3 x 1 mL of pentane (after addition of pentane the solid became an oil). Oily product was dry under vacuum to obtained the adduct **18** as a pale brown powder (145 mg, 63 %).

Major isomer (70 %):

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.96-6.95 (m, 11H, S(C₆H₅) + 3 CH_{dipp} + 3 CH_{PhCOCF₃}), 6.55-6.48 (m, 2H, 2 CH_{PhCOCF₃}), 3.83 (m, 1H, CH_{bridgehead}), 3.37 (m, 1H, CH_{bridgehead}), 3.24 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.72 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.47-2.33 (m, 1H, CH₂), 2.28-1.88 (m, 5H, 3 CH₂), 1.49-1.27 (m, 12H, CH_{3iPr}), 1.24 (s, 3H, Si-CH₃), 0.68 (s, 3H, Si-CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 211.4 (s, N-C), 148.1 (br d, J_{C-F} = 241.1 Hz, ArC-F), 144.3 (s, C_{iPr}), 142.7 (s, C_{iPr}), 138.3 (s, CH_{PhCOCF₃}), 136.9 (br d, J_{C-F} = 244.5 Hz, ArC-F), 136.3 (br d, J_{C-F} = 244.2 Hz, ArC-F), 132.2 (s, N-CD_{iPr}), 132.1 (s, CH_{dipp}), 131.3 (s, SC_{Ph}), 130.8 (s, SC_{Ph}), 129.9 (s, SC_{Ph}), 129.3 (s, CH_{PhCOCF₃}), 128.7 (s, CH_{PhCOCF₃}), 128.3 (s, SC_{Ph}), 127.3 (s, CH_{dipp}), 127.2 (s, CH_{dipp}), 123.8 (br, *i* of BAr), 84.2 (q, J_{C-F} = 28.3 Hz, PhCOCF₃), 72.6 (s, C-S), 47.4 (s, CH_{bridgehead}), 44.2 (s, CH_{bridgehead}), 41.2 (s, CH₂), 28.2 (s, CH₂), 27.8 (s, CH_{iPr}), 27.6 (s, CH_{iPr}), 27.4 (s, CH₂), 25.8 (s, CH_{3iPr}), 24.9 (s, CH_{3iPr}), 24.4 (s, CH_{3iPr}), 23.9 (s, CH_{3iPr}), 2.8 (s, Si-CH₃), -0.5 (s, Si-CH₃).

Signal of carbon *ipso* of PhCOCF₃ is not visible.

¹⁹F NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ = -68.6 (br, CF₃), -133.0 (br, *o* of ArC-F), -163.6 (t, J_{FF} = 20.4 Hz, *p* of ArC-F), -167.5 (t, J_{FF} = 19.2 Hz, *m* of ArC-F).

¹¹B NMR (96 MHz, CD₂Cl₂): δ = -16.6 (s, BAr).

²⁹Si NMR (99 MHz, CD₂Cl₂): δ = 10.5 (s, Si-CH₃).

Minor isomer (30 %):

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.96-6.95 (m, 11H, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$ + 3 CH_{dipp} + 3 $\text{CH}_{\text{PhCOCF}_3}$), 6.37-6.31 (m, 2H, 2 $\text{CH}_{\text{PhCOCF}_3}$), 3.64 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.41 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.75 (sept, 1H, CH_{iPr} overlapped by CH_{iPr} of major isomer), 2.68 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.28-1.88 (m, 5H, 3 CH_2), 1.72-1.63 (m, 1H, CH_2), 1.49-1.27 (m, 12H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.94 (s, 3H, Si- CH_3), 0.76 (s, 3H, Si- CH_3).

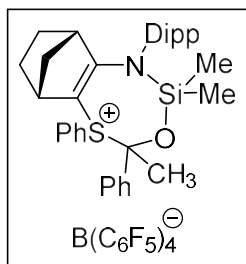
^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 210.5 (s, N-C), 148.1 (br d, $J_{\text{C-F}} = 241.1$ Hz, ArC-F), 144.7 (s, C_{iPr}), 143.8 (s, C_{iPr}), 138.3 (br d, $J_{\text{C-F}} = 244.5$ Hz, ArC-F), 136.3 (br d, $J_{\text{C-F}} = 244.2$ Hz, ArC-F), 132.4 (s, N- C_{dipp}), 132.0 (s, CH_{dipp}), 131.9 (s, $\text{CH}_{\text{PhCOCF}_3}$), 131.1 (s, SC_{Ph}), 130.8 (s, SC_{Ph} overlapped by major isomer), 129.8 (s, SC_{Ph}), 129.4 (s, $\text{CH}_{\text{PhCOCF}_3}$), 128.6 (s, $\text{CH}_{\text{PhCOCF}_3}$), 128.2 (s, SC_{Ph}), 127.2 (s, CH_{dipp}), 127.1 (s, CH_{dipp}), 123.8 (br, *i* of BAr), 73.7 (s, C-S), 47.9 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 45.6 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 40.2 (s, CH_2), 28.5 (s, CH_2), 27.9 (s, CH_{iPr}), 27.7 (s, CH_{iPr}), 27.6 (s, CH_2), 26.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 23.8 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 22.8 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.5 (s, Si- CH_3), -0.3 (s, Si- CH_3).

Signal of PhCOCF_3 and carbon *ipso* of PhCOCF_3 are not visible.

^{19}F NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ = -68.1 (s, CF_3), -133.0 (br, *o* of ArC-F), -163.6 (t, $J_{\text{FF}} = 20.4$ Hz, *p* of ArC-F), -167.5 (t, $J_{\text{FF}} = 19.2$ Hz, *m* of ArC-F).

^{11}B NMR (96 MHz, CD_2Cl_2): δ = -16.6 (s, BAr).

^{29}Si NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): δ = 11.1 (s, Si- CH_3).

Synthesis of **19**:

To a solution of **6** (79.3 mg, 0.071 mmol) in dichloromethane (1.0 mL) was added acetophenone (8.31 μ L, 0.071 mmol) and stirred 3h. Reaction proceeds immediately and then the crude evaporated under vacuum. The solid obtained was washed 2 x 1 mL of pentane (after addition of pentane the solid became an oil). Oily product was dry under vacuum to obtained the adduct **19** as a pale brown powder (46.3 mg, 53 %).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.68-6.89 (m, 11H, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$) + 3 CH_{dipp} + 3 $\text{CH}_{\text{PhCOCH}_3}$, 6.31-6.17 (m, 2H, 2 $\text{CH}_{\text{PhCOCH}_3}$), 3.46 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.23 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.14 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.67 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.38-2.26 (m, 1H, CH_2), 2.22-1.64 (m, 5H, 3 CH_2), 2.12 (s, 3H, PhCOCH_3), 1.42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.43 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.31 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.30 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.07 (s, 3H, Si- CH_3), 0.56 (s, 3H, Si- CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 212.2 (s, N-C), 148.5 (br d, $J_{\text{C-F}} = 241.2$ Hz, ArC-F), 144.7 (s, C_{iPr}), 142.5 (s, C_{iPr}), 141.0 (s, C_{Ph}), 138.8 (br d, $J_{\text{C-F}} = 245.4$ Hz, ArC-F), 136.6 (br d, $J_{\text{C-F}} = 245.2$ Hz, ArC-F), 133.7 (s, N- C_{Dipp}), 132.5 (s, C_{Ph}), 132.3 (s, C_{Ph}), 132.2 (s, CH_{dipp}), 130.7 (s, C_{Ph}), 129.7 (s, C_{Ph}), 129.6 (s, C_{Ph}), 127.6 (s, 2 C_{Ph} overlapped), 127.5 (s, CH_{dipp}), 127.2 (s, CH_{dipp}), 83.1 (s, PhCOCH_3), 73.5 (s, C-S), 58.5 (s, PhCOCH_3), 47.5 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 44.3 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 42.4 (s, CH_2), 30.1 (s, CH_{iPr}), 28.3 (s, CH_{iPr}), 28.2 (s, CH_2), 28.0 (s, CH_2), 26.3 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.7 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.5 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.3 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 2.4 (s, Si- CH_3), 1.0 (s, Si- CH_3).

^{19}F NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ = -133.0 (br, o of ArC-F), -163.6 (t, $J_{\text{FF}} = 20.4$ Hz, *p* of ArC-F), -167.5 (t, $J_{\text{FF}} = 19.2$ Hz, *m* of ArC-F).

^{11}B NMR (96 MHz, CD_2Cl_2): δ = -16.6 (s, BAr).

^{29}Si NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.3 (s, Si- CH_3).

CHAPITRE 4

Synthèses et réactivité de cation silyliumylidène

Chapitre 4 : Synthèses et réactivité de cation silyliumylidène

1. Etat de l'art

1.1. Généralités

Les silyliumylidènes sont des espèces chargées positivement hautement réactives, monocoordinées, ne possédant que quatre électrons de valence. Ils présentent deux orbitales vacantes et un doublet non liant (Figure 1).

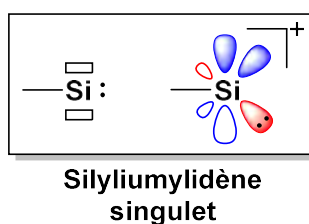


Figure 1. Représentation schématique d'un silyliumylidène

Les silyliumylidènes ne possédant qu'un seul substituant, il est très difficile d'apporter une stabilisation cinétique suffisante pour obtenir une espèce stable. La plupart des silyliumylidènes sont donc stabilisés thermodynamiquement, par l'ajout d'un ou plusieurs ligands donneurs **L**, afin de venir compenser leur déficience électronique (Figure 2).

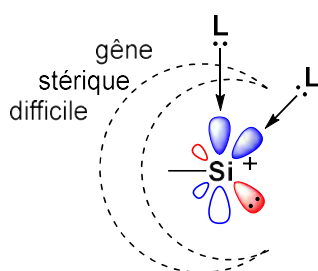


Figure 2. Mode de stabilisation des silyliumylidènes

Le premier silyliumylidène HSi^+ , le plus petit fragment de silicium possible, a été détecté pour la première fois en phase gazeuse dans le spectre visible du soleil par Douglas et Lutz en 1970.¹ Le principe général de synthèse des silyliumylidènes reste le même que pour tous les ions silylium vus au chapitre 1, à la différence près que le précurseur n'est en général pas un silane mais un silylène auquel il faut « abstraire » un substituant X , pour former une espèce chargée positivement (Figure 3).

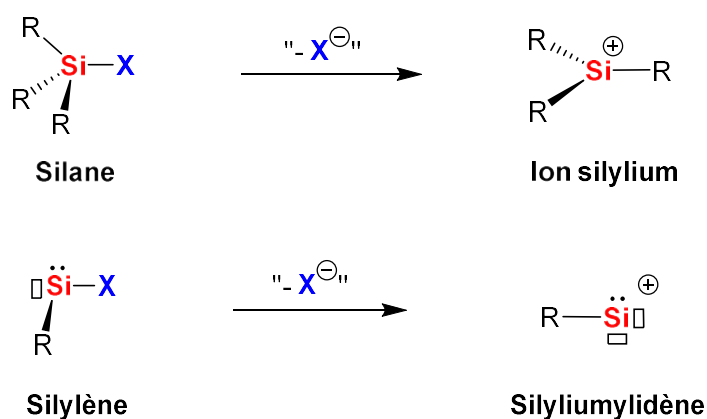


Figure 3. Principe de synthèse des ions silylium et des silyliumylidènes

1.2. Premiers silyliumylidènes

C'est en 2004 que Jutzi *et al.* décrivent le premier silyliumylidène stable en phase condensée.² Le silyliumylidène **1** a été obtenu par protonolyse d'un groupement Cp^* du décaméthylsilicocène à l'aide du cation pentaméthylcyclopentényle $[\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ dans le dichlorométhane (Schéma 1). La stabilité du cation **1** dans dichlorométhane est remarquable pour une espèce censée être hautement réactive, elle est cependant très sensible à l'air et à l'humidité.

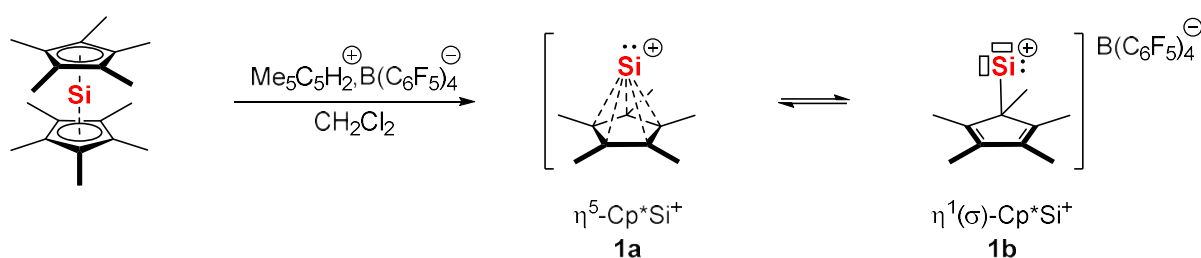


Schéma 1. Protonolyse du décaméthylsilicocène pour la formation du premier silyliumylidène stable

La structure du cation **1**, obtenue par diffraction des rayons X, donne une bonne idée de l'origine de sa stabilité. En effet, cette structure montre que le silicium n'est pas monocoordiné mais η^5 -coordiné au ligand Cp^* et donc **1a** respecte la règle de l'octet. Ces données structurales sont confirmées par le signal observé en RMN ^{29}Si dont le déplacement chimique est très blindé à -400,2 ppm, en accord avec l'hypercoordination du centre silylé.

Le silyliumylidène **1** reste très réactif et en particulier vis-à-vis de nucléophiles tels que $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ pour conduire au disilène **3** via la formation intermédiaire du silylène **2**.³ Un nucléophile plus encombré tel que le 2,6-bis(2,4,6-triisopropylphényl)phényle lithium, conduit à la formation du silylène **4** qui est stable à température ambiante (Schéma 2).⁴

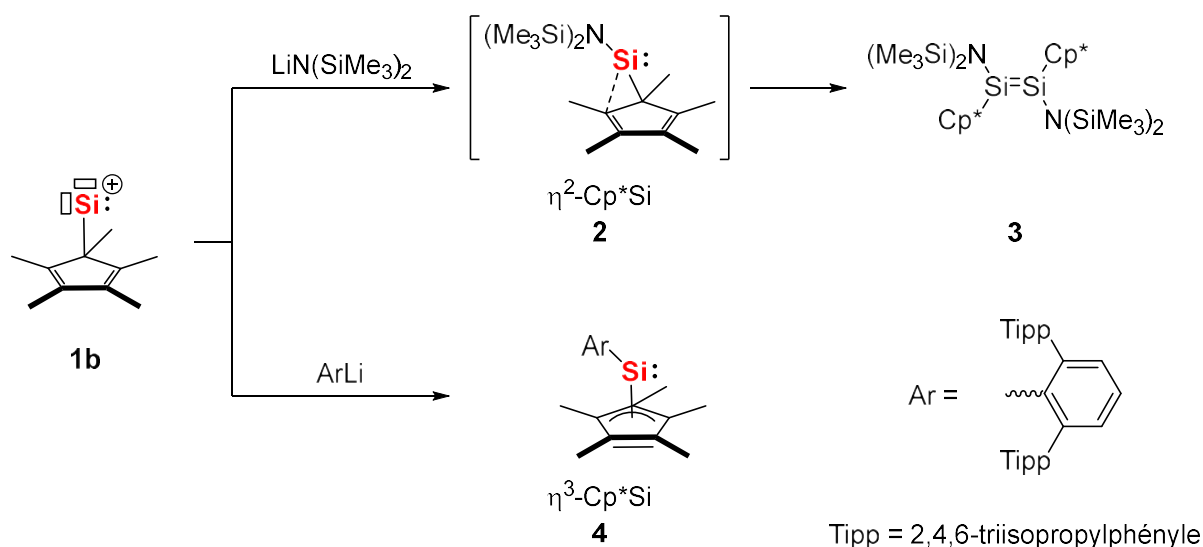


Schéma 2. Réactivité électrophile du silyliumylidène **1**

Les calculs DFT suggèrent que pour le silylène intermédiaire **2**, le centre silylé est coordonné η^2 au Cp*, alors qu'une coordination η^3 est établie par l'étude structurale du composé **4**.

1.3. Silyliumylidènes stabilisés par des ligands azotés

1.3.1. Ligand β -diketiminat

Driess et al. ont décrit la synthèse des espèces Si(II) cationiques **6** et **7** stabilisées par délocalisation de 6 électrons π aromatiques.⁵ Ces deux silyliumylidènes sont préparés à partir du silylène **5**, respectivement par l'ajout, soit d'un acide de Lewis, soit d'un acide de Brønsted (Schéma 3).

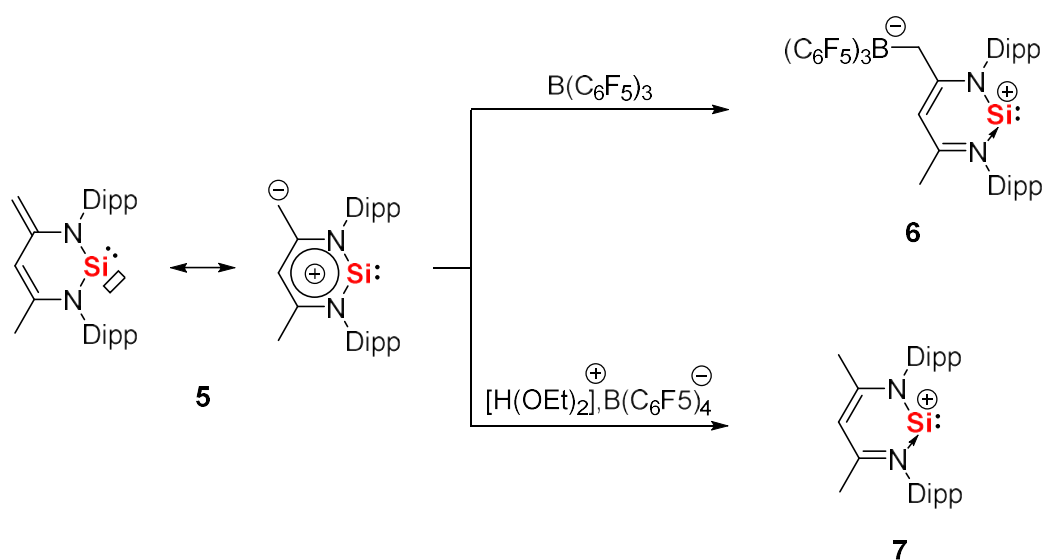


Schéma 3. Synthèse de silyliumylidènes stabilisés par ajout d'un acide de Lewis ou par protonolyse

L'espèce zwitterionique **6** est décrite comme instable dans le dichlorométhane à température ambiante, mais a pu être caractérisée par spectroscopie RMN dans le THF. En particulier, en RMN ²⁹Si, un déplacement chimique à 40,5 ppm est observé, relativement blindé par rapport au précurseur **5** ($\delta = 88,4$ ppm). L'auteur justifie le déplacement chimique obtenu par la délocalisation π des électrons entre l'atome de silicium et le ligand β -diketiminat.

L'utilisation de $[H(OEt)_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ conduit au silyliumylidène **7** stabilisé par le doublet de l'imine, celui-ci est plus stable dans le dichlorométhane. Le silyliumylidène **7** a été caractérisé par spectroscopie RMN. Un déplacement chimique est observé à 69,3 ppm en RMN ^{29}Si , traduisant là encore la délocalisation d'électrons π et son caractère aromatique.

1.3.2. Ligand amidinate

Le groupe de So a décrit un silyliumylidène **9** stabilisé par un ligand amidinate et une base de Lewis additionnelle, fortement donneuse.⁶ Ce silyliumylidène est synthétisé à partir du bis-silylène **8** par clivage oxydant de la liaison Si-Si avec l'ion triméthylsilylium-DMAP et l'ajout d'un léger excès de DMAP (Schéma 4).

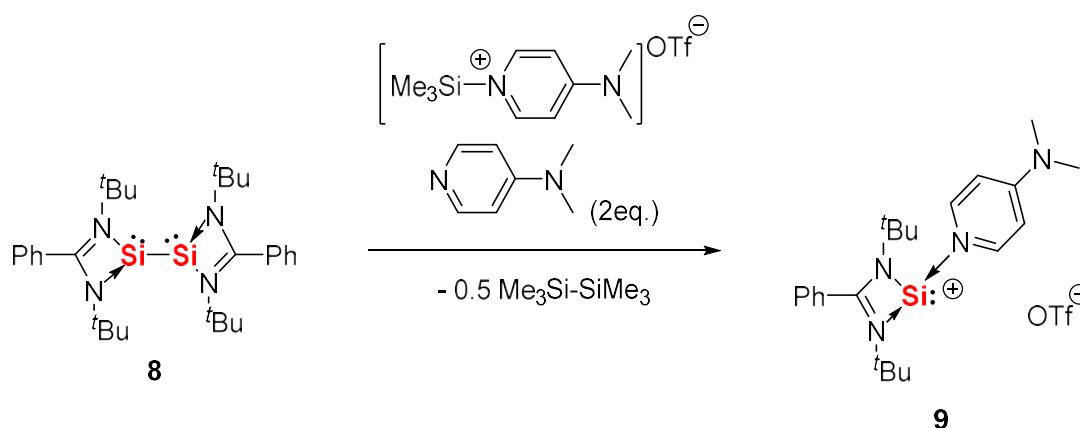


Schéma 4. Silyliumylidène stabilisé intermoléculairement par la DMAP et intramoléculairement par le ligand amidinate

Le silyliumylidène **9** présente un déplacement chimique très blindé en RMN ^{29}Si à -82,3 ppm, comparativement aux silyliumylidènes précédents **6** et **7**. Ce blindage est expliqué par la complexation de la DMAP qui réduit l'acidité de Lewis du silyliumylidène.

Du fait du caractère héli-labile du ligand DMAP, le composé **9** reste très réactif. Il réagit immédiatement avec une source d'hydrure pour conduire au silylsilylène **10** avec une

décoordination de la DMAP. La formation de **10** peut être expliquée par la formation d'un hydrogénosilylène intermédiaire qui dimérise via l'insertion dans la liaison Si-H, suivie d'une migration d'hydrure (Schéma 5).

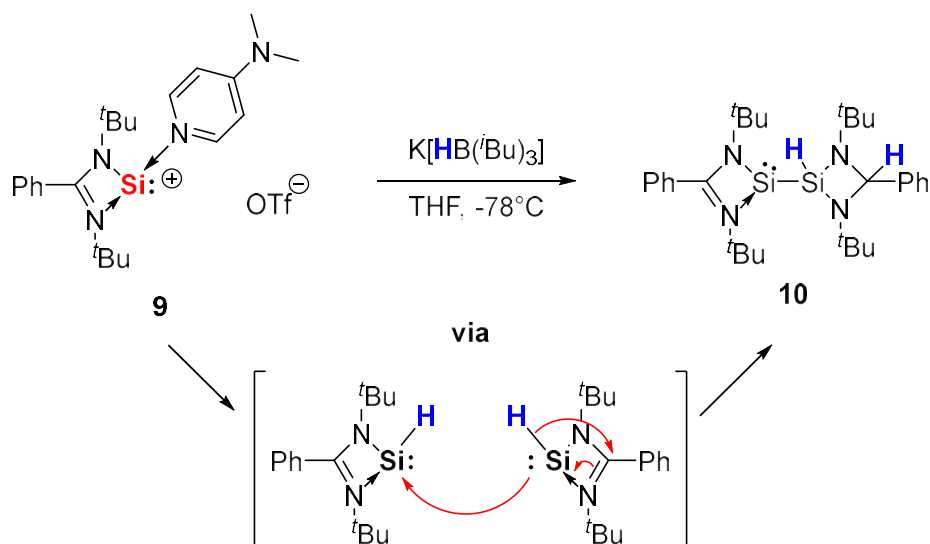


Schéma 5. Réaction du silyliumylidène **9** avec le triisobutylhydroborate de potassium

Le composé **9** peut être oxydé par le soufre élémentaire pour former le triflate de silanethionium **11**, prouvant ainsi la présence d'un doublet non-liant sur l'atome de silicium de **9** (Schéma 6).

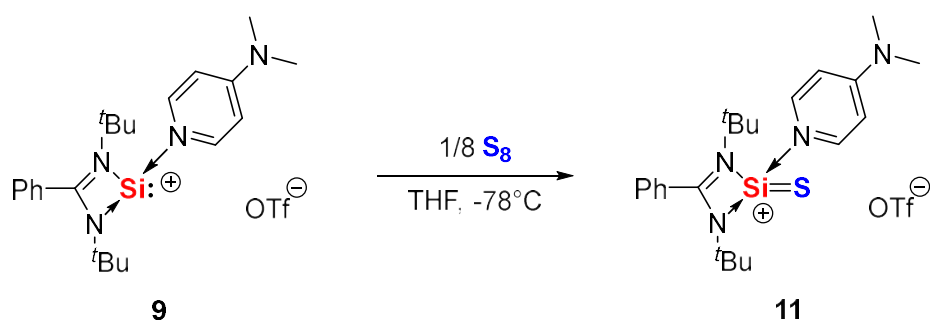
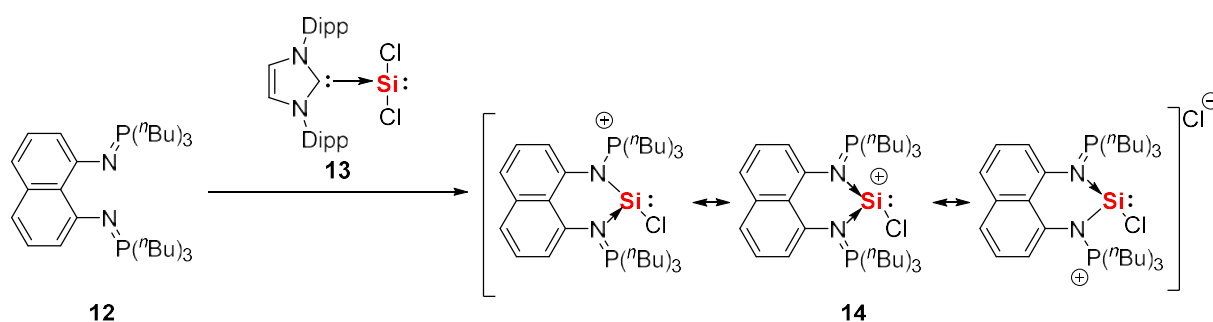


Schéma 6. Oxydation de **9** par le soufre élémentaire

A noter que le silyliumylidène **9** a été utilisé comme ligand pour les métaux de transition tels que le tungstène ou le rhodium.⁷

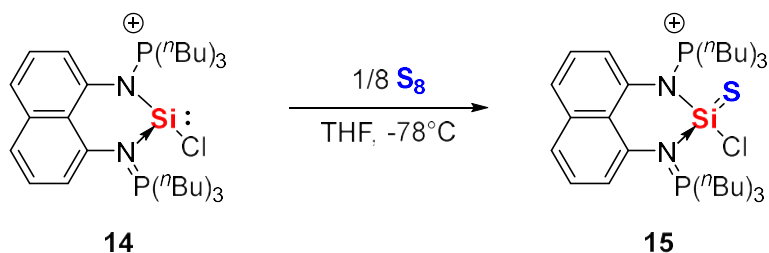
1.3.3. Ligand phosphazène

Le groupe de Driess a décrit la synthèse du silyliumylidène **14** en utilisant un ligand fortement donneur tel que le bis-phosphazène **12** qui réagit avec le dichlorosilylène **13** en substituant le NHC et en arrachant un chlorure (Schéma 7).



Le déplacement chimique à -3,3 ppm en RMN ²⁹Si est en accord avec la très forte donation du ligand bis-phosphazène.⁸ Le silyliumylidène obtenu est parfaitement stable à l'état solide et se dégrade lentement en solution dans le dichlorométhane. L'analyse de la structure obtenue par diffraction des rayons X indique que la charge positive est délocalisée sur les deux fonctions P=N et est en accord avec les trois formes mésomères proposées dans le schéma 7.

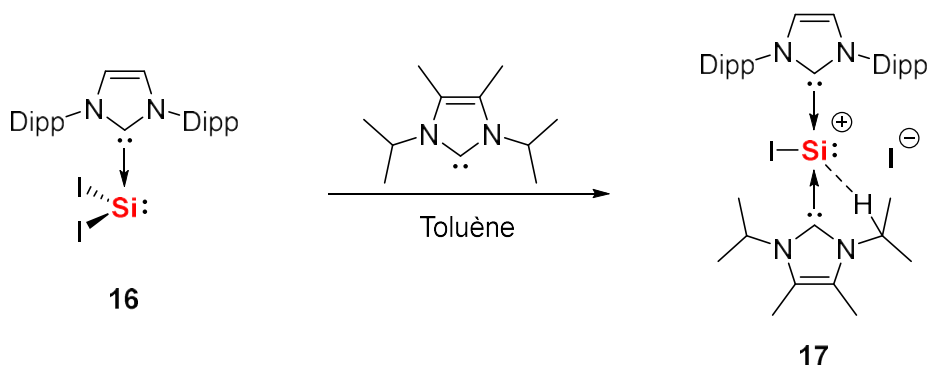
Le silyliumylidène **14** peut être oxydé facilement avec le soufre élémentaire pour conduire à la formation originale du cation chlorosilathionium **15** (Schéma 8).



1.4. Silyliumylidènes stabilisés des ligands carbonés, de type NHC

Les NHC sont aussi de très bons ligands pour stabiliser les silyliumylidènes. En effet, leur caractère σ -donneur fort est déjà largement reconnu en chimie de coordination mais aussi pour la stabilisation d'espèces très réactives telles que les radicaux.^{9,10}

Le groupe de Filippou a préparé le silyliumylidène **17** stabilisé par deux ligands de type NHC. Il est obtenu par addition d'un équivalent de NHC sur un complexe NHC-silylène **16**, entraînant la dissociation de la liaison Si-Iode. La caractérisation de **17** en RMN ^{29}Si met en évidence une interaction de type anagostique (liaison à caractère plus électrostatique qu'une liaison agostique) Si-H_{*i*Pr} avec une faible constante de couplage $J_{\text{Si-H}} = 10,4 \text{ Hz}$ (Schéma 9).¹¹ Cette interaction est confirmée à l'état solide, en effet l'analyse par diffraction des rayons X montre une distance courte Si-H de 2,57(1) Å (somme des rayons de Van der Waals du silicium et de l'hydrogène : 3,30 Å). En RMN ^{29}Si , le déplacement chimique à relativement haut champ ($\delta = -55,4 \text{ ppm}$), confirme la forte donation des deux ligands NHC. A ce jour, aucune réactivité pour le silyliumylidène **17** n'a été décrite.



Les groupes de Parameswaran et So ont préparé l'hydrogénosilyliumylidène **19** en déplaçant un ligand NHC(Dipp) associé au clivage homolytique de la liaison Si-Si du composé **18** (Schéma 10).¹² Les auteurs suggèrent le passage par un intermédiaire radicalaire venant abstraire un H \cdot du toluène pour former **19**. L'hydrogénosilyliumylidène **19** est stable sous atmosphère inerte

mais est très instable en solution. De façon intéressante, le proton Si-H présente un déplacement chimique très déblindé ($\delta = 9,73$ ppm) dû à la présence d'un centre Si (II) cationique pauvre en électron.

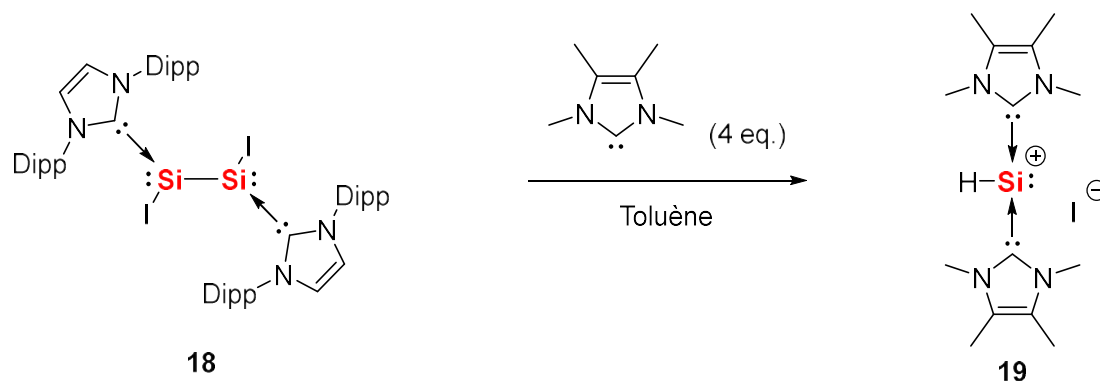


Schéma 10. Clivage homolytique de la liaison Si-Si pour la formation du silyliumylidène **19** stabilisé par deux NHC

La réactivité de cet hydrogénosilyliumylidène **19** est riche : il catalyse notamment la réduction du CO₂ en présence de boranes.¹³ En fonction du borane employé, différents produits d'hydroboration sont obtenus à 90 °C dans le benzène deutéré (en tube RMN haute pression J. Young). Lorsque le pinacolborane (HBpin) est utilisé (Schéma 11, **A**), 98 % de formoxyborane, produit de réduction de CO₂, est obtenu avec seulement 2 % de sous-produit résultant de la décomposition de HBpin. Avec [BH₃,SMe₂], un mélange dans un ratio 1:4 entre [B(OMe)₃] et [BO(OMe)]₃ est obtenu (Schéma 11, **B**) . Enfin, avec le catécholborane (HBcat), le diborate éther est majoritairement formé à hauteur de 70 %, accompagné de 12 % de méthoxyborane (Schéma 11, **C**).

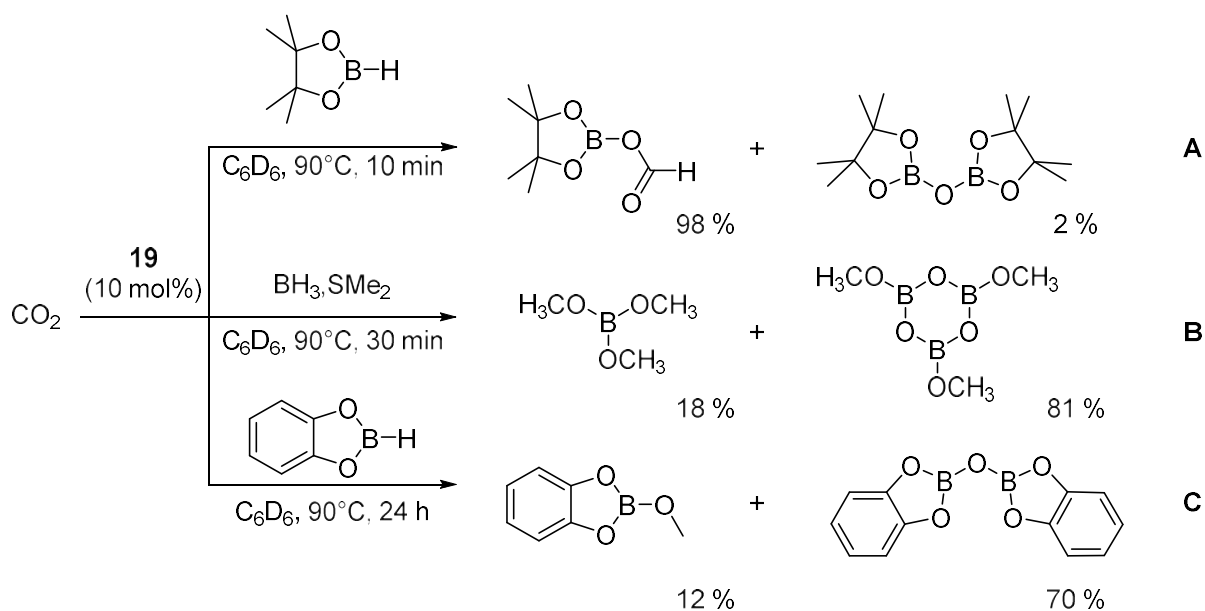


Schéma 11. Catalyse d'hydroboration du CO_2 par le silyliumylidène **19**

Cette hydroboration catalytique est également applicable aux dérivés carbonylés tels que les cétones et les aldéhydes. A titre d'exemple, l'hydroboration par HBpin de l'acétophénone est réalisée en 6 h à 90°C en présence de 10 mol% du silyliumylidène **19** (Schéma 12).

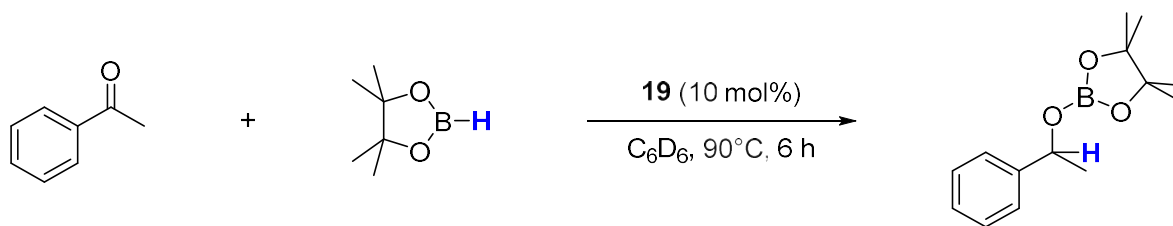


Schéma 12. Exemple d'hydroboration catalytique de l'acétophénone par le pinacolborane

En 2013, Driess a décrit la synthèse du silyliumylidène **20**, formé là encore par dissociation de liaison silicium halogène du silylène **13**, par ajout d'un ligand di-carbène (Schéma 13).¹⁴

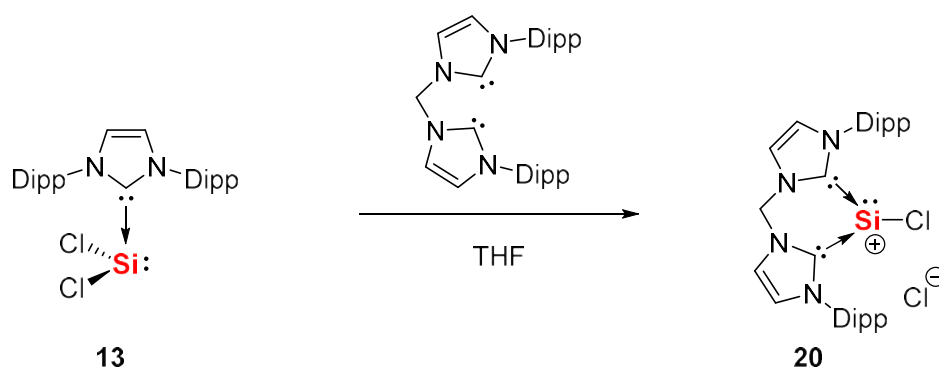


Schéma 13. Synthèse de silyliumylidène stabilisé par un ligand di-carbone bident

A ce jour, la seule réactivité du silyliumylidène **20** concerne sa réduction pour former un complexe de silicium (0) dont la réactivité a été décrite.¹⁵

Plus récemment, en s'inspirant des travaux de Müller,¹⁶ Inoue a décrit la synthèse des silyliumylidènes **21a,b** substitués par des groupements aromatiques très encombrés de type Tipp ou *m*-Ter (2,6-Mes₂C₆H₃), et stabilisés par deux ligands NHC.¹⁷ Cette synthèse est particulièrement intéressante, puisqu'elle est réalisée à partir d'un simple dichloroarylsilane (Schéma 14). En RMN ²⁹Si, les composés **21a** et **21b** présentent des déplacements chimiques à haut champ, respectivement à -69,5 ppm et à -68,9 ppm, très voisin du silyliumylidène **17** ($\delta = -55,4$ ppm).

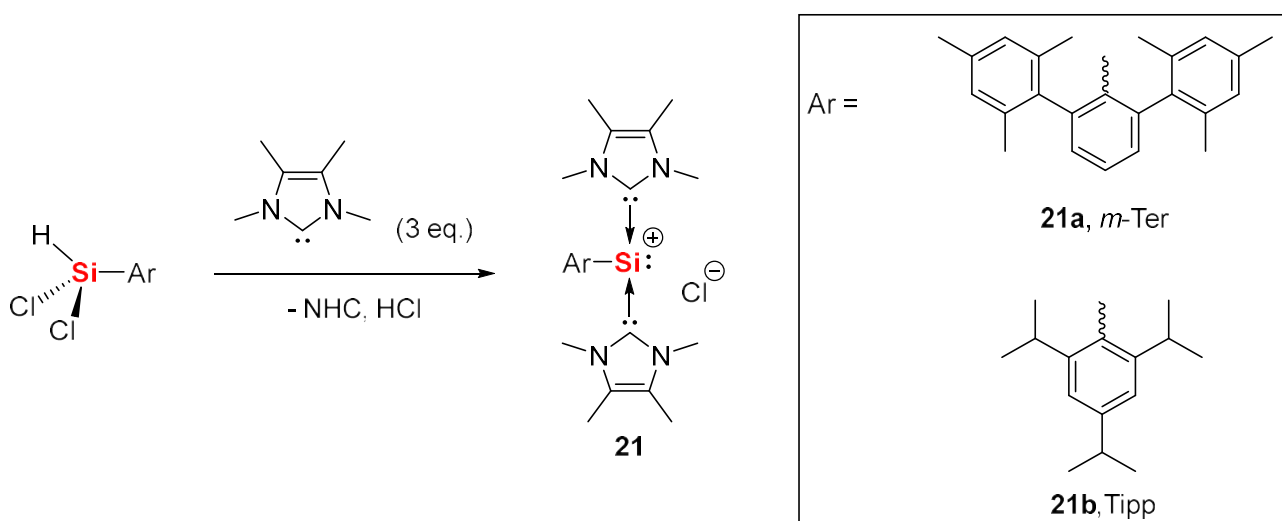


Schéma 14. Synthèse des silyliumylidènes **21a,b** à partir d'un dichloroarylsilane

La réactivité du silyliumylidène **21a** est riche. Son caractère ambiphile est illustré par sa réaction avec trois molécules de phénylacétylène qui conduit sélectivement au cis-dialcynylsilane **22** (Schéma 15). La configuration cis du produit **22** ainsi que le mécanisme de réaction ont fait l'objet de calculs DFT.

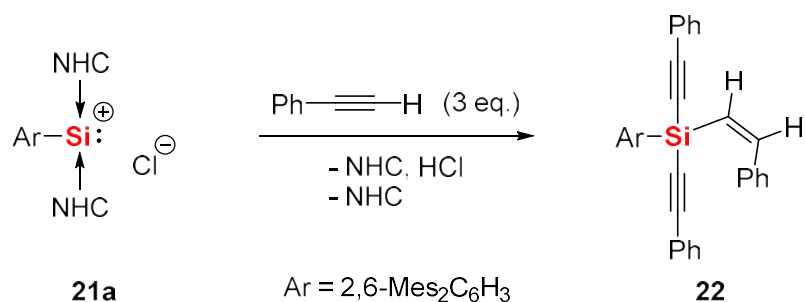


Schéma 15. Réactivité du silyliumylidène **21a** avec le phénylacétylène

Le silyliumylidène **21a** est également capable de réduire le CO₂ en CO en se transformant en silanone cationique **23** stabilisée par deux ligands NHC (Schéma 16).¹⁸

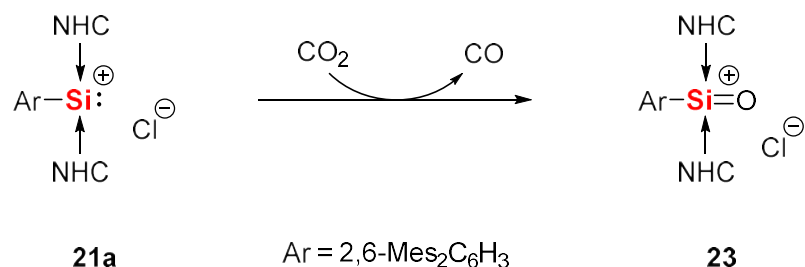


Schéma 16. Réduction de CO₂ et formation d'une silanone cationique

D'autres silyliumylidènes substitués par un aryle, stabilisés par deux ligands NHC ont été préparés par dissociation de di-silylènes, avec une sélectivité très dépendante des NHC utilisés.¹⁹

2. Préparations et caractérisations de silyliumylidènes stabilisés par un ligand phosphine

Au sein de notre équipe, la chimie des silyliumylidènes a été initiée dans le cadre des travaux de thèse de Raphaël Nougé.²⁰ Ces résultats préliminaires sont décrits dans la partie 2.1.

2.1. Résultats préliminaires

2.1.1. Synthèse et étude théorique

L'introduction bibliographique de ce chapitre montre qu'il est possible de préparer des silyliumylidènes en utilisant différents types de ligands azotés ou carbonés. Cependant, aucun exemple de silyliumylidène stabilisé par un ligand phosphine n'ayant été décrit, R. Nougé lors de ses travaux de thèse s'est intéressé à un modèle amino(phosphino) dérivé du norbornène qui avait déjà été utilisé précédemment dans l'équipe pour la stabilisation d'espèces hautement réactives.²¹

Dans un premier temps, le chlorosilylène **27**, a été choisi comme précurseur, en utilisant la méthode de Kira pour arracher le chlorure.²² Malheureusement, le silyliumylidène attendu **24** n'a pas été obtenu car il réagit immédiatement avec le chlorosilylène **27** de départ pour donner l'adduit **28** (Schéma 17).

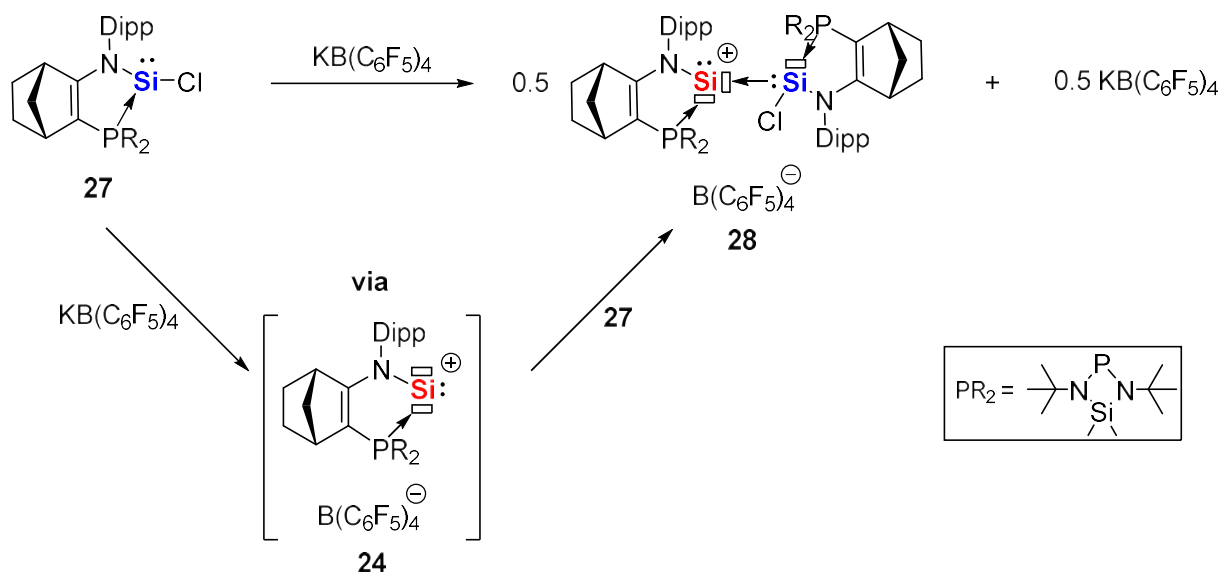


Schéma 17. Réaction d'abstraction de chlorure du chlorosilylène par le tétrakis(pentafluorophényl)borate de potassium

La formation de l'adduit **28** correspond en fait à une stabilisation du silyliumylidène **24** par le chlorosilylène qui se comporte comme un ligand L. Pour éviter cette réaction, l'abstraction du chlorure a été réalisée en présence de différentes bases de Lewis, ce qui a permis de préparer les silyliumylidènes **29a-d** (Schéma 18).

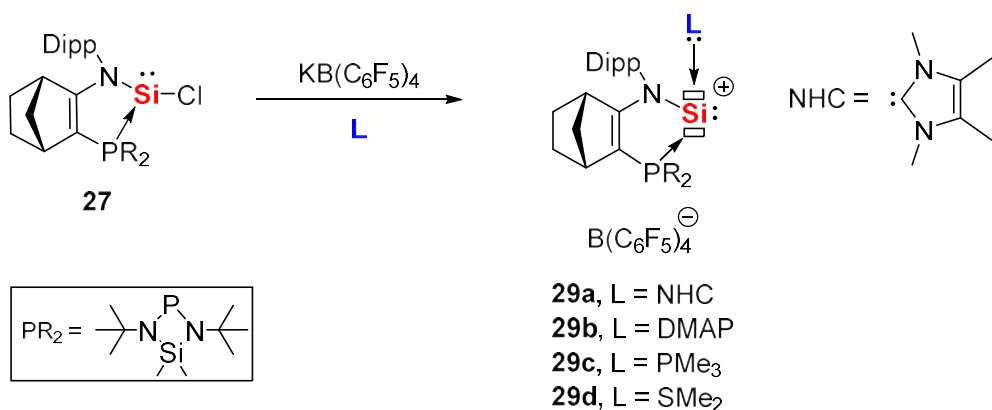
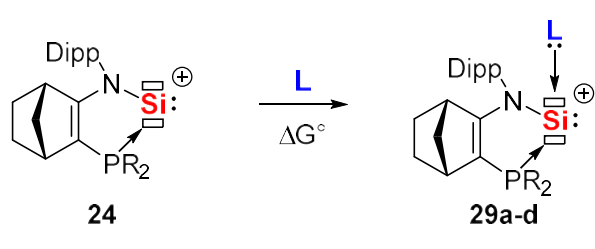


Schéma 18. Synthèse de silyliumylidènes stabilisés par un ligand L

Les calculs DFT ont montré que l'énergie libre de Gibbs la plus faible est obtenue avec le ligand SMe₂ ($\Delta G^\circ = -8,5$ kcal/mol pour **29d**, Tableau 1). Cette énergie traduit la labilité du ligand

stabilisant. Le ligand SMe_2 est donc le plus labile de la série, ce qui devrait se traduire par une plus grande réactivité du silyliumylidène **29d**.

Tableau 1. Energie libre de Gibbs calculée pour chaque base de Lewis



L	Silyliumylidène	ΔG° (kcal/mol)
SMe_2	29d	-8,5
PMe_3	29c	-12,8
DMAP	29b	-22,8
NHC	29a	-37,6

Les niveaux énergétiques HO et BV ont été calculés pour les composés **29a**, **29c** et **29d** (Figure 4). L'énergie des orbitales HO-BV du silyliumylidène libre **24** sont plus basses que celles des silyliumylidènes stabilisés par une base de Lewis externe (**29a**, **29c** et **29d**). Naturellement l'énergie de la HO (-9,42 eV) pour le composé **29d** est inférieure à celles de **29a** et **29b** puisque le ligand SMe_2 est donneur d'électrons plus faible. La différence d'énergie entre les orbitales HO et BV des différents silyliumylidènes stabilisés par une base de Lewis est encore la plus faible dans le cas du composé **29d** stabilisé par SMe_2 ($\Delta E_{\text{HO-BV}} = 6,01$ eV), ce qui devrait se traduire par un caractère ambiphile plus prononcé.

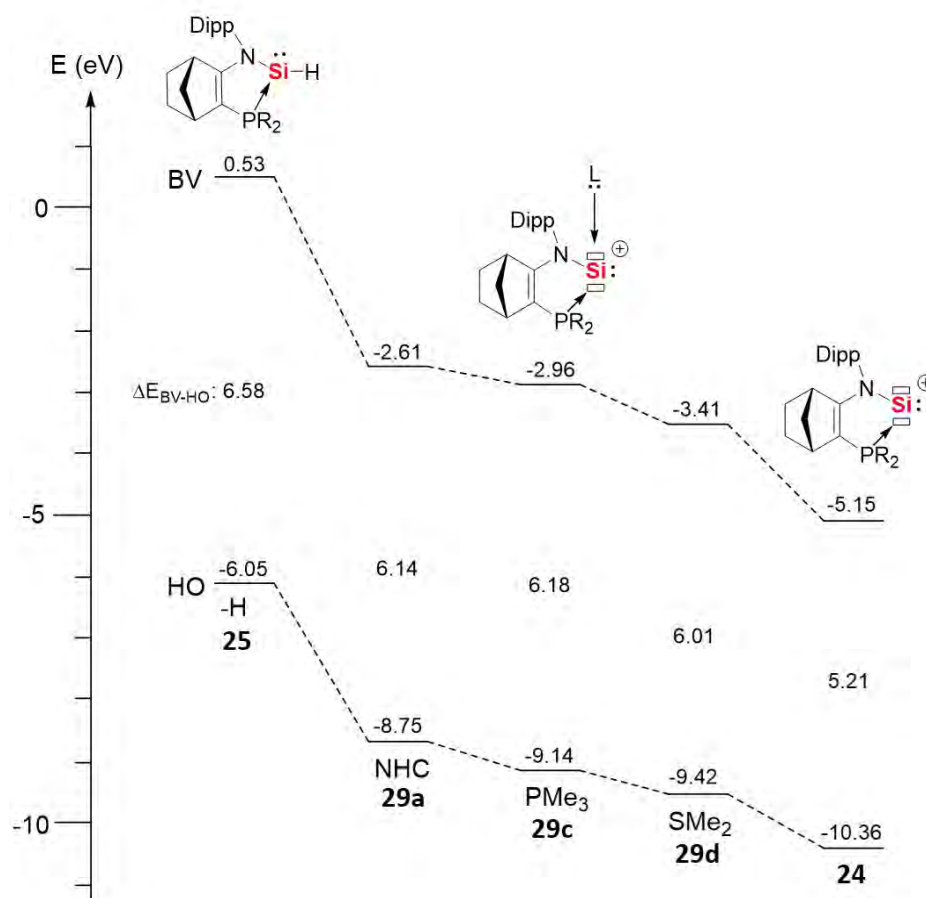


Figure 4. Niveaux énergétiques des HO et BV calculés par DFT pour les composés **24**, **25**, **29a**, **29c** et **29d**

2.1.2. Réactivité du silyliumylidène **29d** stabilisé par le diméthylsulfure

La réaction rapide à température ambiante du silyliumylidène **29d** avec le 2,3-diméthylbutadiène conduit au silylacyclopentène **30** et confirme ainsi le caractère ambiphile de **29d** (Schéma 19). L'ion silylium **30** présente un déplacement chimique de 11,1 ppm ($J_{Si-P} = 125,6$ Hz) très proche des ions silylium précédemment synthétisés au chapitre 2.

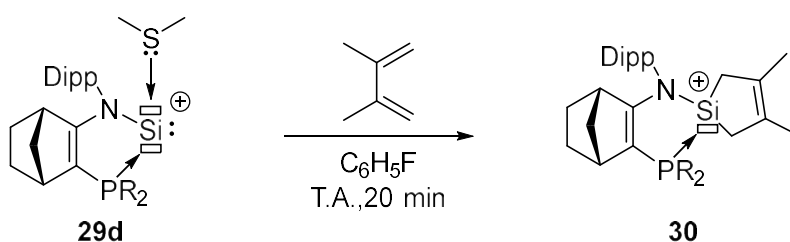


Schéma 19. Réaction entre le silyliumylidène **29d** et la 2,3-diméthylbutadiène

Le même type de cycloaddition est obtenu avec le diphénylacétylène (Schéma 20). L'ion silacyclopropénium **31** a été entièrement caractérisé par RMN et par diffraction des rayons X. La RMN ^{29}Si du composé **31** montre un déplacement chimique très blindé à $-96,4$ ppm ($J_{\text{Si-P}} = 186,6$ Hz), typique pour des silacyclopropènes.²²

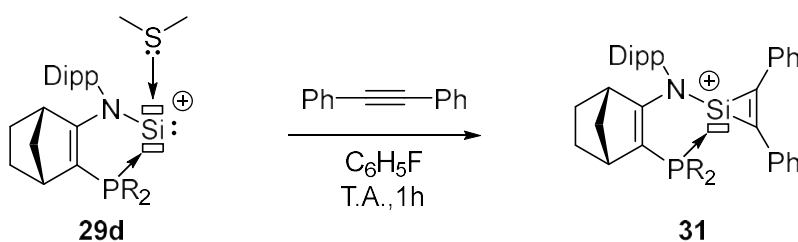


Schéma 20. Réaction entre le silyliumylidène **29d** et le diphénylacétylène

Le silyliumylidène **29d** réagit également avec le triéthylsilane par addition oxydante pour conduire à l'ion silylium **32** (Schéma 21). Sa formation est confirmée par la présence en RMN ^1H du signal caractéristique de la liaison Si-H à $5,33$ ppm avec une constante de couplage $J_{\text{P-H}} = 17,8$ Hz, confirmant l'insertion de l'hydrure du triéthylsilane sur le silyliumylidène **29d**.

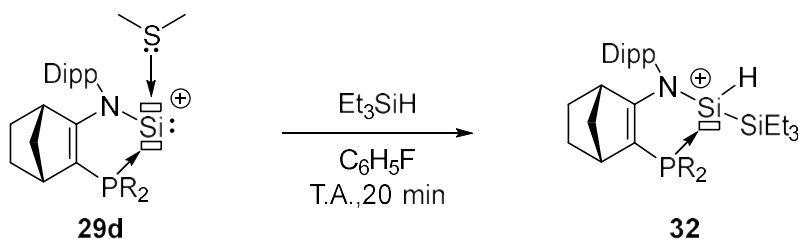


Schéma 21. Réaction entre le silyliumylidène **29d** et le triéthylsilane

De façon intéressante, le silyliumylidène **29d** réagit instantanément avec l'éthylène pour donner le cation silacyclopropyle **33** (Schéma 22). Si le temps de réaction est prolongé, le composé **34**, résultant de l'insertion d'une molécule supplémentaire d'éthylène dans la liaison Si-P est obtenu.

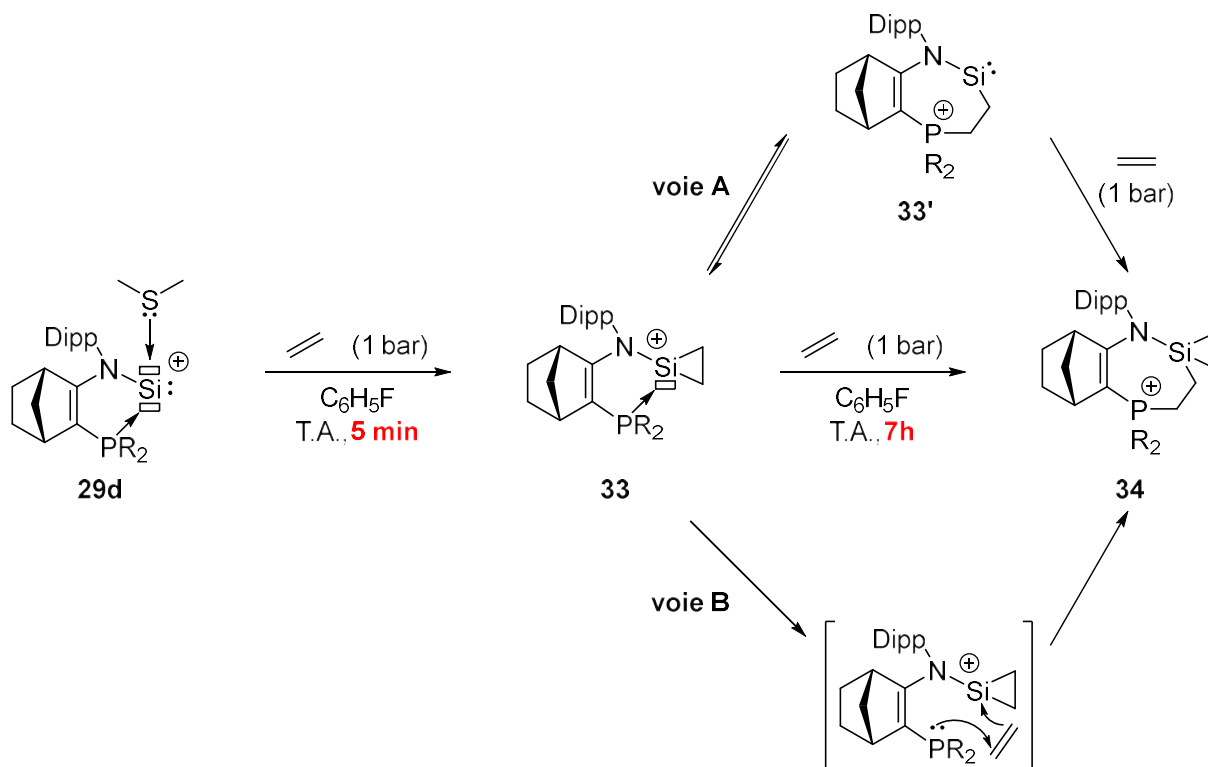


Schéma 22. Voies envisagées pour la formation du composé **34**

Deux mécanismes ont été étudiés pour justifier la formation du phosphonium **34**. La première voie consiste en un équilibre entre l'ion silylium **33** et le silylène **33'** résultant de l'insertion migratoire du fragment éthylène dans la liaison Si-P, qui réagit ensuite avec une nouvelle molécule d'éthylène pour donner **34** (Schéma 22, **voie A**). L'autre voie envisagée est l'insertion directe de l'éthylène dans la liaison Si-P en agissant comme une FLP (Schéma 22, **voie B**). Des calculs DFT ont montré que l'interconversion entre l'ion silylium **33** et le silylène **33'** est légèrement endothermique (1,8 kcal/mol) et que la barrière énergétique reste raisonnable

(22,1 kcal/mol). L'intermédiaire **33'** a d'ailleurs pu être piégé par ajout de DMAP. Il est donc probable que le mécanisme de la réaction emprunte cette voie A.

Le silyliumylidène **29d** stabilisé par SMe_2 présente une très grande réactivité. La réactivité de son analogue **29c**, stabilisé par PMe_3 , est voisine même si les temps de réaction sont légèrement plus longs (non présentée ici). L'exploration de nouvelles réactivités s'est donc limitée à ces deux modèles **29c** et **29d**.

2.2. Nouvelles réactivités des silyliumylidènes

2.2.1. Silyliumylidène stabilisé par le diméthylsulfure

La réaction de cycloaddition entre le silyliumylidène stabilisé par le diméthylsulfure **29d** et l'azobenzène a été considérée afin d'obtenir un hétérocycle tendu. Le produit de cycloaddition [2+1] n'est pas observé contrairement au silylium **35**, issu d'une cycloaddition [4+1] suivie par une réaction de migration d'un hydrogène permettant la réaromatisation du phényle (Schéma 23). L'analyse des données RMN ^{31}P ($\delta = 25,3$ et $25,0$ ppm) indique la formation de deux diastéréoisomères (70 : 30), à cause du nouveau centre stéréogène au niveau de l'atome de silicium. En RMN ^1H deux signaux sont observés à 6,30 et 6,19 ppm pour les protons N-H des deux diastéréoisomères (aucune corrélation en RMN HSQC (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). En RMN ^{29}Si , les signaux à -31,9 ppm et à -27,9 ppm apparaissent sous la forme de doublets avec une grande constante de couplage identique $J_{\text{P-Si}} = 181,6$ Hz prouvant que l'azobenzène ne s'est pas inséré dans la liaison phosphore-silicium.

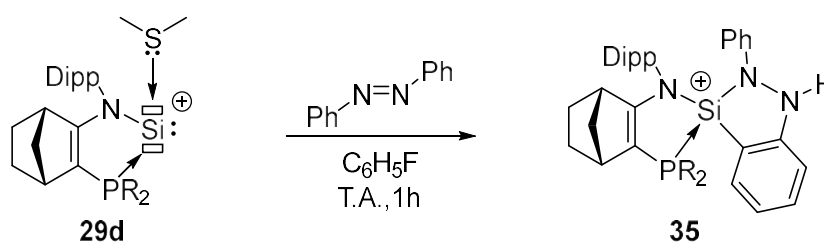


Schéma 23. Cyclo-addition [4+1] avec l'azobenzène

Précédemment l'ion silylium **32** a été synthétisé par l'ajout de triéthylsilane sur le silyliumylidène **29d**. Ce dernier a été placé sous pression de CO₂ afin de voir si le produit d'hydrosilylation pouvait être généré et le silyliumylidène **29d** reformé (Schéma 24).

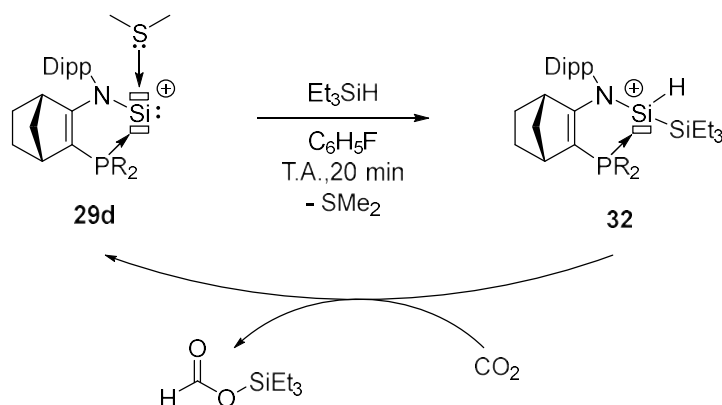


Schéma 24. Réaction attendue entre l'ion silylium **32** et le CO₂

De manière surprenante, une réaction sélective est observée en 1h à 80 °C et conduit à l'insertion du CO₂ dans la liaison Si-Si (Schéma 25).

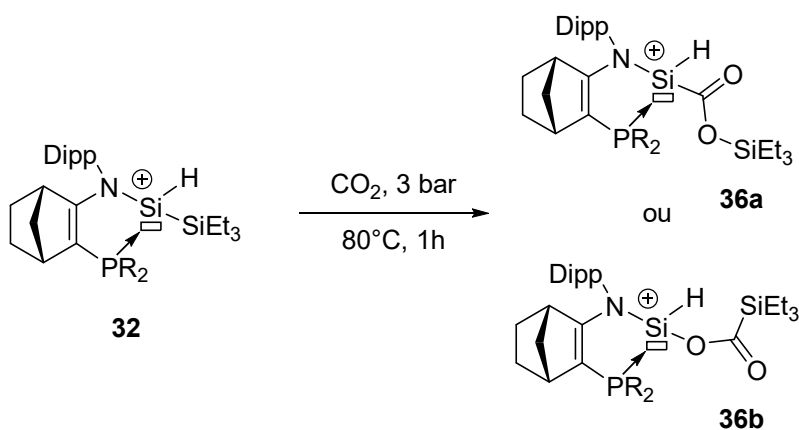


Schéma 25. Réaction d'insertion du CO₂ dans la liaison Si-Si

La RMN ³¹P indique clairement la disparition des signaux de **32** et l'apparition de nouveaux signaux à 27,3 ppm et 26,9 ppm correspondant à la formation d'un nouveau composé **36a,b**

sous la forme de deux diastéréoisomères (56 : 44). La liaison Si-H n'a pas été touchée car les signaux caractéristiques à 5,60 et 5,53 ppm, sous forme de doublets ($J_{P-H} = 74,0$ et $75,5$ Hz, respectivement), sont toujours présents. Le carbone quaternaire C=O est difficile à observer en RMN $^{13}C\{^1H\}$ mais la RMN $^{13}C\{^1H, ^{31}P\}$ permet d'identifier deux singulets à 171,1 et 169,7 ppm (Figure 5), prouvant ainsi l'insertion du CO₂ dans la liaison Si-Si. Il est cependant très difficile de conclure quant à la formation préférentielle du composé **36a** ou **36b**.

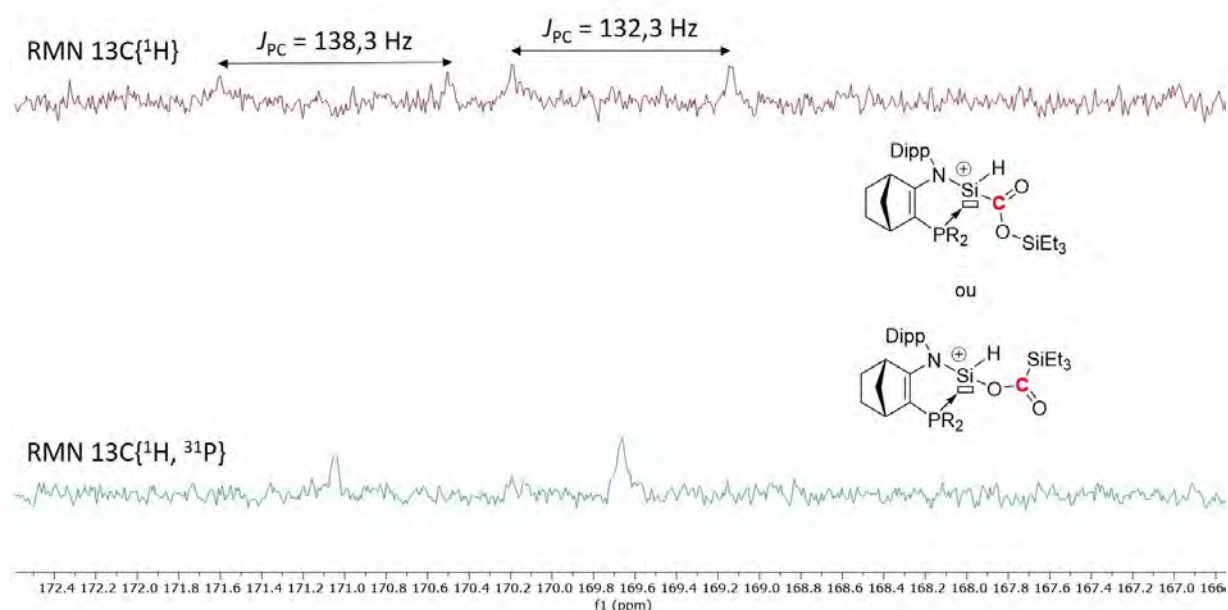


Figure 5. RMN $^{13}C\{^1H\}$ et $^{13}C\{^1H, ^{31}P\}$ du composé **36a** ou **36b**

Le composé **32** a ensuite été placé en présence DMAP, afin de voir s'il était possible de reformer le silyliumylidène stabilisé par la DMAP **29b** et de libérer du triéthylsilane dans le but d'utiliser l'ion silylium **32** en tant que catalyseur (Schéma 26). Seul l'hydrogènesilylène **25** et la DMAP N-silylée sont formés. Les données spectroscopique concordent avec celles du silylène **25**,²³ notamment en RMN ^{31}P avec des signaux caractéristiques à 88,4 et 87,6 ppm ($J_{P-Si} = 142,2$ Hz) et en RMN 1H avec les signaux à 5,43 et 5,29 ppm correspondant au proton Si-H.

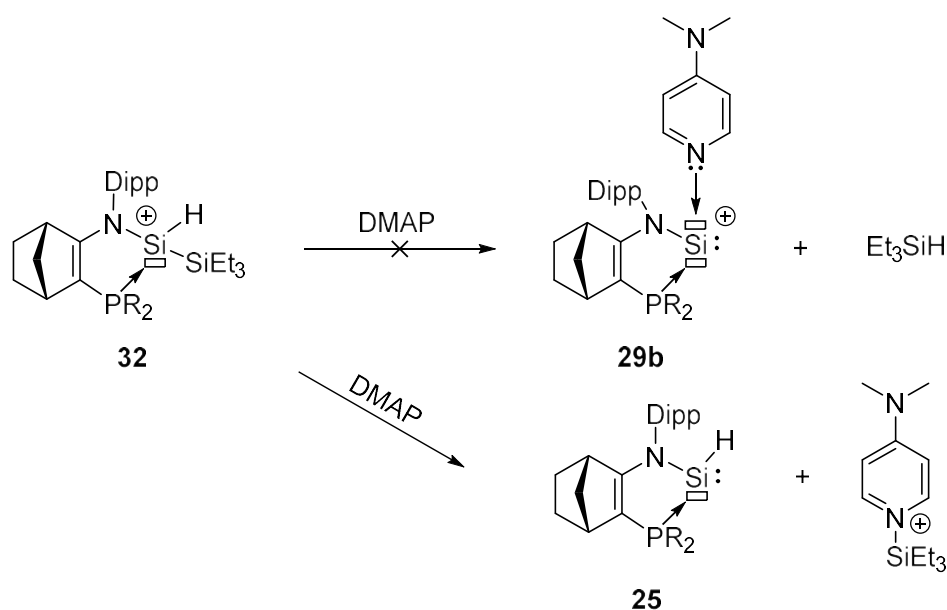


Schéma 26. Réaction de l'ion silylium **32** avec la DMAP

En employant un équivalent PMe_3 en tant que base de Lewis, une faible réactivité conduisant à seulement 6 % du silyliumylidène **29c** est observée. En présence de 5 équivalents, la conversion passe à 10 % (Schéma 27). Malgré plusieurs heures de chauffage à 60 °C, la réaction n'a pas évolué davantage.

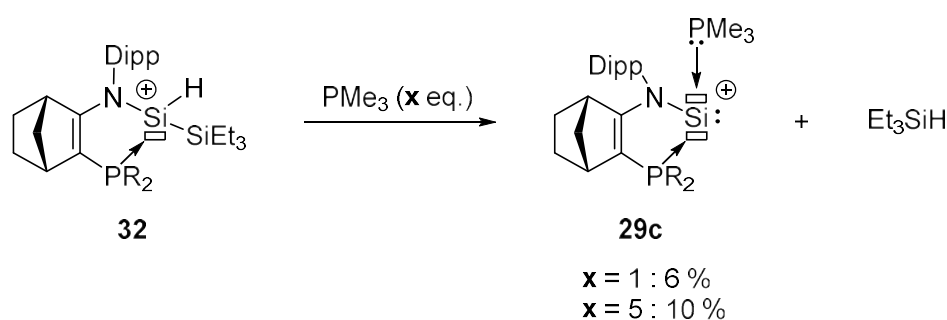
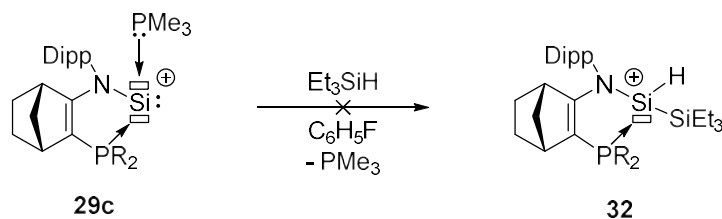


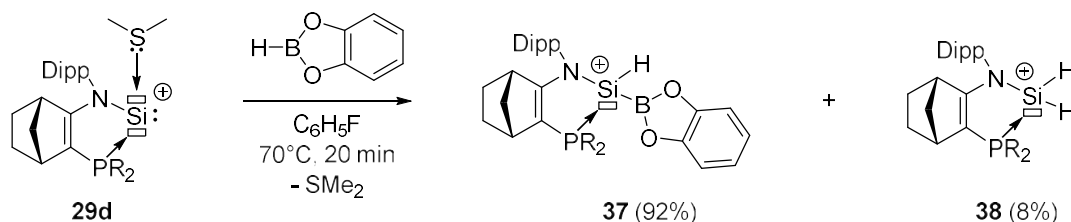
Schéma 27. Réaction entre l'ion silylium **32** et la triméthylphosphine suivie par RMN ^{31}P

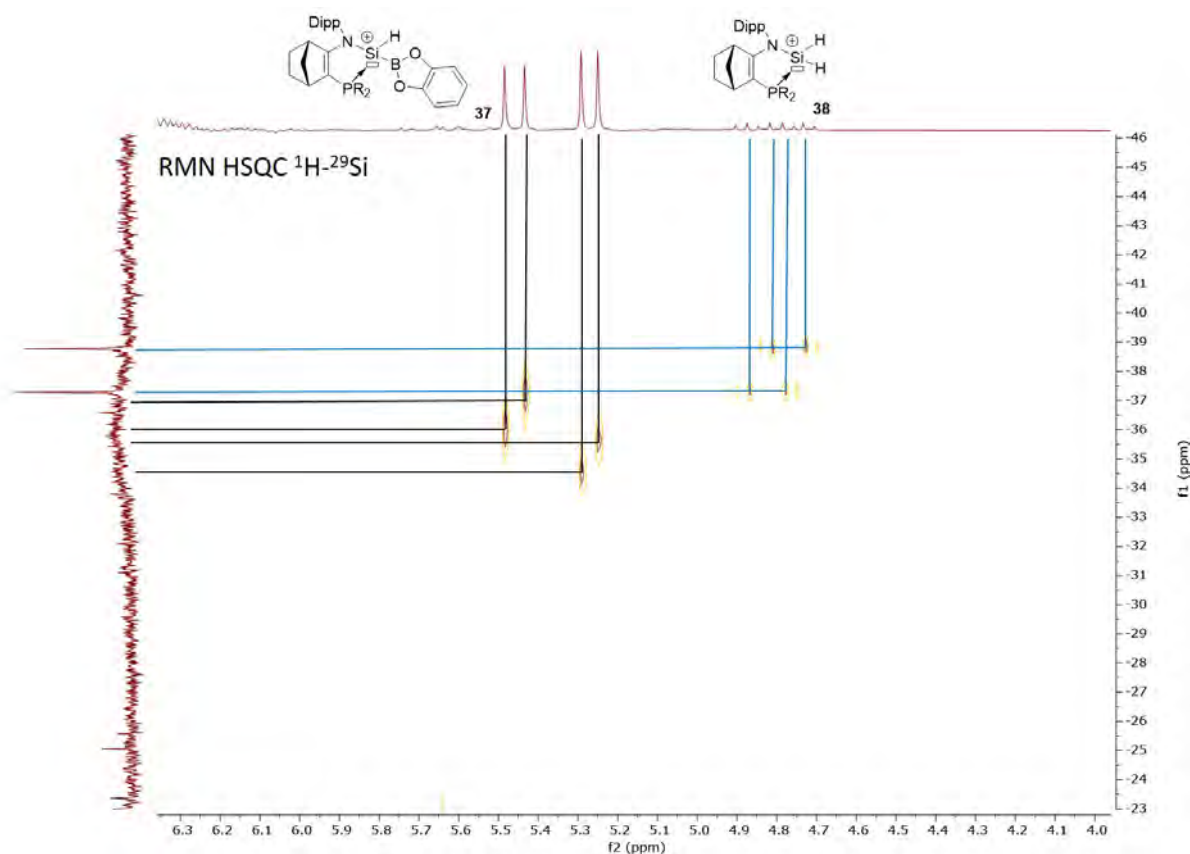
Un équilibre n'est cependant pas envisagé car le silyliumylidène stabilisé par la triméthylphosphine **29c** ne réagit pas avec le triéthylsilane (Schéma 28).


 Schéma 28. Pas de réaction entre le silyliumylidène **29c** et le triéthylsilane

D'autres réactions d'addition de produit donneur d'hydrure tel que le catecholborane ou le pinacolborane ont été étudiées afin de former une liaison Si-B atypique possiblement très réactive.

L'ajout de catécholborane sur le silyliumylidène **29d** conduit à 70 °C à l'ion silylium **37**, accompagné de traces de l'ion dihydrogéné-silylium **38** (ratio 9 : 1, Schéma 29).²³ La formation de **37** est confirmée par spectroscopie RMN ³¹P par la formation de deux diastéréoisomères caractérisés par des signaux à 38,5 et 38,1 ppm (48 : 52). La RMN ¹H montre clairement la formation d'une liaison Si-H avec deux signaux sous forme de doublets à 5,46 et 5,27 ppm ($J_{\text{P-H}} = 25,2$ et 21,1 Hz, respectivement). Enfin un signal large à environ -35,8 ppm en RMN ²⁹Si témoigne du couplage entre l'atome de silicium et l'atome de bore et une RMN HSQC (¹H, ²⁹Si{¹H}) montre clairement la corrélation du signal large du silicium avec les signaux Si-H (Figure 6). En RMN ¹¹B, le bore est difficilement observable cependant un signal large dans le bruit de fond est observé vers 31,2 ppm.


 Schéma 29. Réaction du silyliumylidène **29d** avec le catécholborane.


 Figure 6. RMN HSQC(^1H $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$) du composé **37**

L'ion silylium **37** réagit avec le CO_2 à 80°C en 1 heure pour donner les ions silylium **38a** ou **38b** résultant de l'insertion du CO_2 dans la liaison Si-B (Schéma 30). La formation des produits **38a** ou **38b** est confirmée par spectroscopie RMN par l'apparition de deux nouveaux signaux à 25,0 et 24,5 ppm (57 : 43) en RMN ^{31}P et un signal à 22.2 ppm en RMN ^{11}B . Les grandes constantes de couplage $J_{\text{P-Si}}$ de 187,3 et 182,9 Hz observées en RMN ^{29}Si confirment l'interaction entre l'atome de silicium et l'atome de phosphore. De plus, en RMN ^1H , les doublets à 5,95 ppm et 5,85 ppm ($J_{\text{P-H}}$ de 68,6 et 65,9 Hz) sont en accord avec la présence de la liaison Si-H. En RMN ^{13}C , le carbone du CO n'a en revanche pas pu être observé, ce qui pourrait indiquer que le produit formé serait **38b**. En effet, il est bien connu que le bore perturbe la relaxation des atomes de carbone auxquels il est lié.

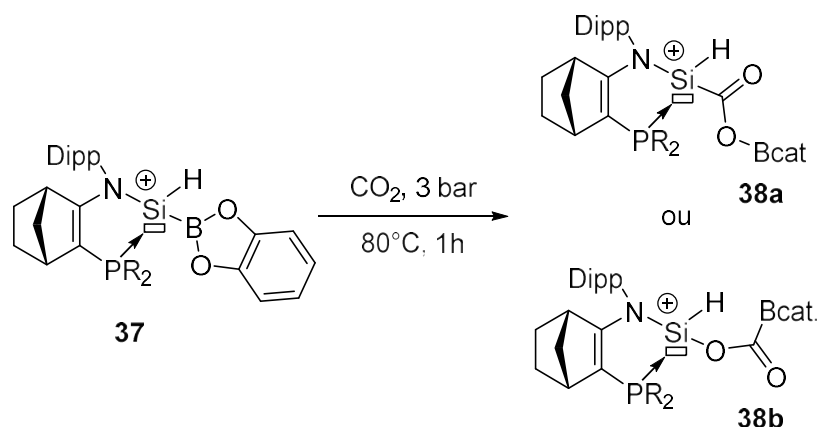


Schéma 30. Réaction de l'ion silylium **37** avec le CO_2

D'autres tests de réactivité ont été réalisés et en particulier, l'ion silylium **37** ne réagit pas avec N_2 , CO et l'éthylène.

Le silyliumylidène **29d**, stabilisé par le diméthylsulfure, réagit également avec le pinacolborane pour conduire après 20 min à 70°C à l'ion silylium **39** qui présente des données spectroscopiques proches de celle de l'ion silylium **37** (Schéma 31). En RMN ^{31}P , un nouveau signal avec déplacement chimique apparaît à 40,0 ppm (2 signaux superposés) proche de ceux observés pour l'ion silylium **37** ($\delta = 38,5$ et $38,1$ ppm). La RMN ^1H montre clairement l'apparition de deux signaux doublets, correspondant à la formation de la liaison Si-H à 5,15 ppm ($J_{\text{P-H}} = 24,5$ Hz) et à 5,00 ppm ($J_{\text{P-H}} = 18,8$ Hz). Le bore apparaît une fois encore sous la forme d'un signal large en RMN ^{11}B à 30,9 ppm.

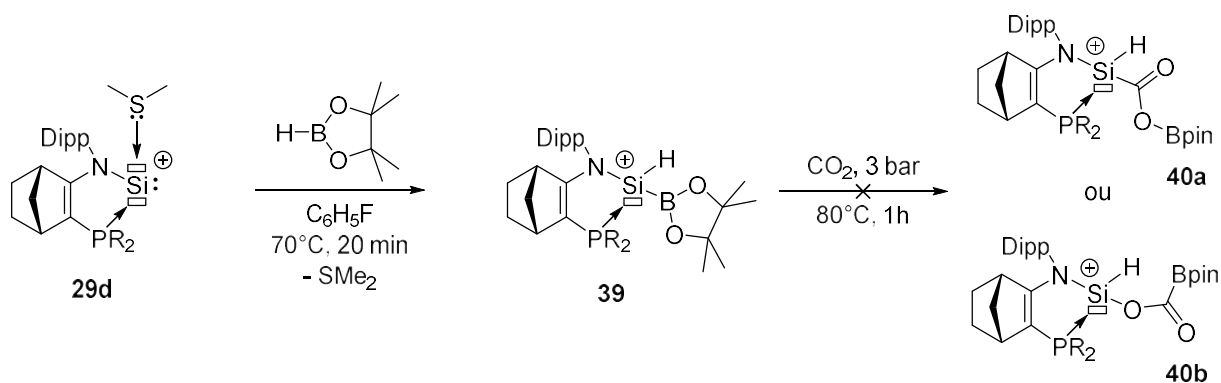


Schéma 31. Formation de l'ion silylium **39** par addition du pinacolborane sur le silyliumylidène **29d**

En revanche, l'ion silylium **39** ne réagit pas avec le CO₂ pour former les composés **40a** ou **40b** attendus comme dans le cas de **37** (Schéma 31).

2.2.2. Silyliumylidène stabilisé par la triméthylphosphine

Le silyliumylidène stabilisé par la triméthylphosphine **29c** réagit avec CO₂ pour conduire à la silanone cationique **41** stabilisée par l'oxyde de triméthylphosphine, et en libérant deux équivalents de monoxyde de carbone (Schéma 32).

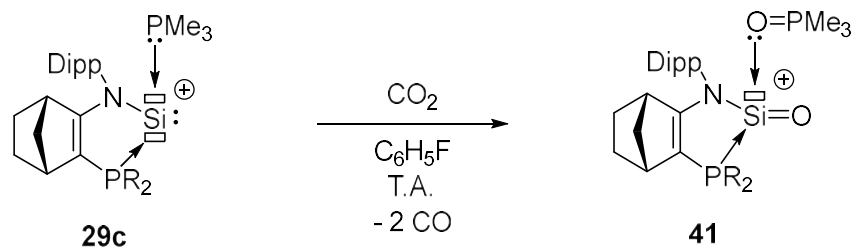


Schéma 32. Réduction de CO₂ par le silyliumylidène **29d**

La caractérisation par spectroscopie RMN de ce composé reste difficile car la réaction n'a lieu qu'à température ambiante et le produit n'est pas thermiquement stable (50 % de dégradation en 2 h). Cette dégradation est probablement due à la haute réactivité des silanones. En effet la liaison Si=O étant très polarisée, les réactions d'oligomérisation sont favorisées. La structure de la silanone **41** a toutefois pu être déterminée à l'état solide par diffraction des rayons X, sur des monocristaux obtenus par une cristallisation rapide lors de l'évaporation du solvant (Figure 7). Le centre silylé se présente sous la géométrie tétraédrique et la longueur de la liaison Si=O est de 1,513 Å est comparable à celle des silanones cationiques déjà décrites dans la bibliographie.^{18,24} De plus, les longueurs de liaison Si1-O1 de 1,711 Å et S1-P1 de 2,306 Å sont plus longues que les liaisons classiques Si-O et Si-P de l'ordre de 1,61 Å et 2,27 Å respectivement, traduisant une faible donation de l'oxyde de phosphine par l'oxygène et de la phosphine sur le centre silylé cationique.

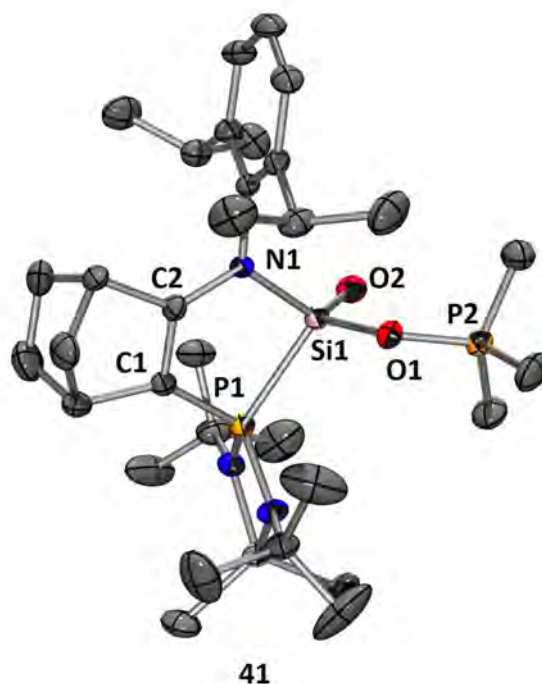


Figure 7. Structure moléculaire de **41**. Les atomes d'hydrogène, les molécules de solvant et le contre ion $[B(C_6F_5)_4]^-$ ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : P(1)-C(1) 1,728(4), P(1)-Si(1) 2,3056(15), Si(1)-O(2) 1,513(3), Si(1)-O(1) 1,711(3), Si(1)-N(1) 1,769(3), N(1)-C(2) 1,352(5), C(1)-C(2) 1,372(5), O(2)-Si(1)-O(1) 110,15(15), O(2)-Si(1)-N(1) 122,64(16), O(1)-Si(1)-N(1) 105,40(14), O(2)-Si(1)-P(1), 119,18(12), O(1)-Si(1)-P(1) 105,77(11).

3. Conclusion

Après un bref rappel bibliographique sur la synthèse et la réactivité des silyliumylidènes, les travaux initiés dans l'équipe ont démontré l'intérêt de nos systèmes stabilisés par le squelette norbornène via le groupement phosphine et une base de Lewis externe de type SMe_2 .

Nous avons pu mettre en évidence que l'utilisation de silyliumylidènes présente un intérêt particulier pour la formation d'ions silylium atypiques (formation de liaisons Si-Si et Si-B), plus réactifs que les ions silylium décrits dans le chapitre 2, notamment vis-à-vis de l'activation de CO_2 .

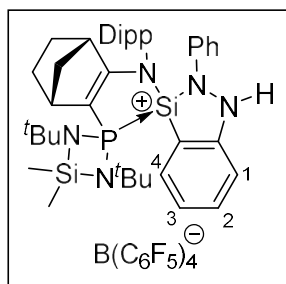
Enfin, une silanone cationique originale a été obtenue par oxydation, à l'aide de CO_2 , du silyliumylidène **29c** stabilisé par PMe_3 . Même si sa stabilité en solution est limitée, sa structure a été confirmée par diffraction des rayons X.

Références bibliographiques

- (1) Douglas, A. E.; Lutz, B. L. Spectroscopic Identification of the SiH⁺ Molecule: The A1Π–X1Σ⁺ System. *Can. J. Phys.* **1970**, *48* (3), 247–253. <https://doi.org/10.1139/p70-034>.
- (2) Jutzi, P.; Mix, A.; Rummel, B.; Schoeller, W. W.; Neumann, B.; Stammler, H.-G. The (Me₅C₅)Si⁺ Cation: A Stable Derivative of HSi⁺. *Science* **2004**, *305* (5685), 849. <https://doi.org/10.1126/science.1099879>.
- (3) Jutzi, P.; Mix, A.; Neumann, B.; Rummel, B.; Schoeller, W. W.; Stammler, H.-G.; Rozhenko, A. B. Reversible Transformation of a Stable Monomeric Silicon(II) Compound into a Stable Disilene by Phase Transfer: Experimental and Theoretical Studies of the System {[(Me₃Si)₂N] (Me₅C₅Si)_n with n = 1,2. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (34), 12137–12143. <https://doi.org/10.1021/ja902153u>.
- (4) Jutzi, P.; Leszczyńska, K.; Neumann, B.; Schoeller, W. W.; Stammler, H.-G. [2,6-(Trip)₂H₃C₆](Cp*)Si: A Stable Monomeric Arylsilicon(II) Compound. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (14), 2596–2599. <https://doi.org/10.1002/anie.200805749>.
- (5) Driess, M.; Yao, S.; Brym, M.; van Wüllen, C. Low-Valent Silicon Cations with Two-Coordinate Silicon and Aromatic Character. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (40), 6730–6733. <https://doi.org/10.1002/anie.200602327>.
- (6) Yeong, H.-X.; Xi, H.-W.; Li, Y.; Lim, K. H.; So, C.-W. A Silyliumylidene Cation Stabilized by an Amidinate Ligand and 4-Dimethylaminopyridine. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19* (35), 11786–11790. <https://doi.org/10.1002/chem.201300255>.
- (7) Yeong, H.-X.; Li, Y.; So, C.-W. A Base-Stabilized Silyliumylidene Cation as a Ligand for Rhodium and Tungsten Complexes. *Organometallics* **2014**, *33* (13), 3646–3648. <https://doi.org/10.1021/om500232f>.
- (8) Filippou, A. C.; Chernov, O.; Blom, B.; Stumpf, K. W.; Schnakenburg, G. Stable N-Heterocyclic Carbene Adducts of Arylchlorosilylenes and Their Germanium Homologues. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16* (9), 2866–2872. <https://doi.org/10.1002/chem.200903019>.
- (9) Doddi, A.; Peters, M.; Tamm, M. N-Heterocyclic Carbene Adducts of Main Group Elements and Their Use as Ligands in Transition Metal Chemistry. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (12), 6994–7112. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00791>.
- (10) Martin, C. D.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. Carbene-Stabilized Main Group Radicals and Radical Ions. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (8), 3020–3030. <https://doi.org/10.1039/C3SC51174J>.
- (11) Filippou, A. C.; Lebedev, Y. N.; Chernov, O.; Straßmann, M.; Schnakenburg, G. Silicon(II) Coordination Chemistry: N-Heterocyclic Carbene Complexes of Si₂⁺ and Si⁺. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (27), 6974–6978. <https://doi.org/10.1002/anie.201301363>.
- (12) Li, Y.; Chan, Y.-C.; Leong, B.-X.; Li, Y.; Richards, E.; Purushothaman, I.; De, S.; Parameswaran, P.; So, C.-W. Trapping a Silicon(I) Radical with Carbenes: A Cationic CAAC–Silicon(I) Radical and an NHC–Parent-Silyliumylidene Cation. *Angewandte Chemie*

- International Edition* **2017**, *56* (26), 7573–7578.
<https://doi.org/10.1002/anie.201702760>.
- (13) Leong, B.-X.; Lee, J.; Li, Y.; Yang, M.-C.; Siu, C.-K.; Su, M.-D.; So, C.-W. A Versatile NHC-Parent Silyliumylidene Cation for Catalytic Chemo- and Regioselective Hydroboration. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (44), 17629–17636. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06714>.
- (14) Xiong, Y.; Yao, S.; Inoue, S.; Epping, J. D.; Driess, M. A Cyclic Silylone (“Siladicarbene”) with an Electron-Rich Silicon(0) Atom. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (28), 7147–7150. <https://doi.org/10.1002/anie.201302537>.
- (15) Yao, S.; Xiong, Y.; Driess, M. A New Area in Main-Group Chemistry: Zerovalent Monoatomic Silicon Compounds and Their Analogues. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (8), 2026–2037. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00285>.
- (16) Müller, T. Stability, Reactivity, and Strategies for the Synthesis of Silyliumylidenes, RSi:+. A Computational Study. *Organometallics* **2010**, *29* (5), 1277–1283. <https://doi.org/10.1021/om9010998>.
- (17) Ahmad, S. U.; Szilvási, T.; Inoue, S. A Facile Access to a Novel NHC-Stabilized Silyliumylidene Ion and C–H Activation of Phenylacetylene. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (84), 12619–12622. <https://doi.org/10.1039/C4CC05181E>.
- (18) Ahmad, S. U.; Szilvási, T.; Irran, E.; Inoue, S. An NHC-Stabilized Silicon Analogue of Acylium Ion: Synthesis, Structure, Reactivity, and Theoretical Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (17), 5828–5836. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01853>.
- (19) Agou, T.; Hayakawa, N.; Sasamori, T.; Matsuo, T.; Hashizume, D.; Tokitoh, N. Reactions of Diaryldibromodisilenes with N-Heterocyclic Carbenes: Formation of Formal Bis-NHC Adducts of Silyliumylidene Cations. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20* (30), 9246–9249. <https://doi.org/10.1002/chem.201403083>.
- (20) Nougé, Raphaël. Silylènes stabilisés par des phosphines : précurseurs de nouveaux cations silyliumylidènes et hétérocycles insaturés, 2018.
- (21) Rodriguez, R.; Gau, D.; Contie, Y.; Kato, T.; Saffon-Merceron, N.; Baceiredo, A. Synthesis of a Phosphine-Stabilized Silicon(II) Hydride and Its Addition to Olefins: A Catalyst-Free Hydrosilylation Reaction. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (48), 11492–11495. <https://doi.org/10.1002/anie.201105639>.
- (22) Kira, M.; Hino, T.; Sakurai, H. Chemistry of Organosilicon Compounds. 292. An NMR Study of the Formation of Silyloxonium Ions by Using Tetrakis[3,5-Bis(Trifluoromethyl)Phenyl]Borate as Counteranion. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (17), 6697–6700. <https://doi.org/10.1021/ja00043a013>.
- (23) Berthe, J. Nouvelles Espèces à Basse Coordinence Du Germanium : Synthèse et Réactivité, 2013.
- (24) Sen, S. S. A Stable Silanone with a Three-Coordinate Silicon Atom: A Century-Long Wait Is Over. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (34), 8820–8822. <https://doi.org/10.1002/anie.201404793>.

Partie expérimentale

Synthesis of **35**:

To a solution of **29d** (313 mg, 0.247 mmol) in fluorobenzene (2 mL) was added trans-azobenzene (45.0 mg, 0.247 mmol). After stirring for 20 min, all the volatiles are removed under vacuum. Yellow solid obtained was washed with pentane (3 x 1 mL) and then dried under vacuum to give **35** as a yellow powder (202 mg, 59 %).

Major isomer (70 %):

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (m, 1H, CH_{Ph1}), 7.50-6.89 (m, 10H, CH_{Ph} + CH_{Ph2} + CH_{Ph3} + CH_{dipp}), 6.81 (m, 1H, CH_{Ph4}), 6.30 (m, 1H, CH₂), 3.28 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 3.02 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.87 (sept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.70 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 2.04- 1.50 (m, 6H, CH₂), 1.13 (s, 9H, CH_{3tBu}), 1.05 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.02 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 0.93 (d, 3H, CH_{3iPr} overlapped by CH_{3tBu}), 0.92 (s, 9H, CH_{3tBu}), 0.62 (s, 3H, Si-CH₃), 0.55 (s, 3H, Si-CH₃), 0.17 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 3H, CH_{3iPr}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 191.3 (d, ²J_{C-P} = 20.7 Hz, N-C), 155.9 (d, ²J_{C-P} = 4.6 Hz, Si-C=CN), 148.3 (br d, J_{C-F} = 241.5 Hz, C_{Ar-F}), 147.2 (s, C_{dipp}), 147.1 (s, NC_{Ph}), 142.8 (s, C_{dipp}), 138.2 (br d, J_{C-F} = 245.1 Hz, C_{Ar-F}), 136.3 (br d, J_{C-F} = 243.4 Hz, C_{Ar-F}), 135.0 (s, C₁), 133.1 (s, C₂), 132.5 (d, J_{C-P} = 2.3 Hz, N-C_{dipp}), 129.9 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, C₃), 129.0 (s, CH_{Ph}), 126.1 (s, CH_{dipp}), 125.2 (s, CH_{dipp}), 124.2 (br, B-C_{Ar}), 123.3 (s, CH_{Ph}), 118.2 (s, CH_{dipp}), 114.1 (s, C₄), 109.7 (d, ²J_{C-P} = 25.5 Hz, Si-C=CN), 98.9 (d, ¹J_{C-P} = 67.4 Hz, C-P), 53.0 (d, ²J_{C-P} = 1.3 Hz, C_{tBu}), 52.9 (d, ²J_{C-P} = 1.2 Hz, C_{tBu}), 46.3 (d, ³J_{C-P} = 3.9 Hz, CH₂), 45.9 (d, ²J_{C-P} = 7.5 Hz, CH_{bridgehead}), 41.4 (s, CH_{bridgehead}), 32.9 (d, ³J_{C-P} = 5.7 Hz, CH_{3tBu}), 31.8 (d, ³J_{C-P} = 6.2 Hz, CH_{3tBu}), 28.9 (s, CH_{iPr}), 28.5 (s, CH_{iPr}), 27.5 (s, CH₂), 26.9 (s, CH₂), 26.1 (s, CH_{3iPr}), 25.5 (s, CH_{3iPr}), 24.8 (s, CH_{3iPr}), 24.0 (s, CH_{3iPr}), 6.3 (s, SiCH₃), 3.8 (d, ²J_{C-P} = 1.7 Hz, SiCH₃).

³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): δ = 25.3 (J_{P-Si} = 181.6 Hz).

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -132.9 (br, C_{Ar-Fortho}), -163.6 (t, J_{F-F} = 20.4 Hz, C_{Ar-Fpara}), -167.4 (t, J_{F-F} = 18.1 Hz, C_{Ar-Fmeta}).

¹¹B NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = -16.1 (s, BAr).

²⁹Si NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 20.7 (SiMe₂), -31.9 (d, J_{Si-P} = 181.6 Hz, Si⁺).

Minor isomer (30 %):

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.48 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ph}1}$), 7.45-6.89 (m, 11H, CH_{Ph} + $\text{CH}_{\text{Ph}2}$ + $\text{CH}_{\text{Ph}3}$ + CH_{dipp} + $\text{CH}_{\text{Ph}4}$), 6.19 (m, 1H, NH), 3.35 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.25 (sept, 1H, CH_{iPr} overlapped by $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$ of major isomer), 3.01 (sept, 1H, CH_{iPr} overlapped by major isomer), 2.84 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.04-1.50 (m, 6H, CH_2), 1.43 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.16 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.15 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.00 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 0.66 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.63 (s, 3H, Si-CH_3), 0.33 (s, 3H, Si-CH_3), 0.31 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$).

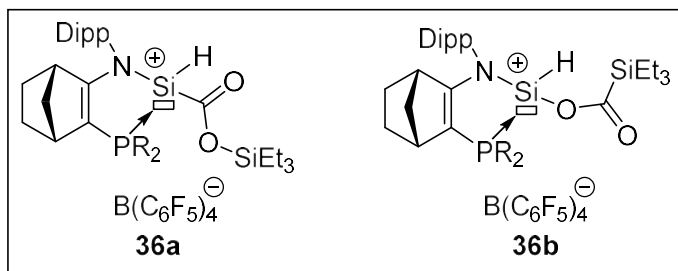
^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ = 191.2 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 21.8$ Hz, N-C), 155.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 2.9$ Hz, Si-C=CN), 148.3 (br d, $J_{\text{C-F}} = 241.5$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 147.2 (s, C_{dipp}), 146.1 (s, NC_{Ph}), 143.0 (s, C_{dipp}), 138.2 (br d, $J_{\text{C-F}} = 245.1$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 136.3 (br d, $J_{\text{C-F}} = 243.4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 134.0 (s, C_1), 133.8 (s, C_2), 133.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.4$ Hz, N- C_{dipp}), 129.6 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, C_3), 128.6 (s, CH_{Ph}), 126.1 (s, CH_{dipp} overlapped by major isomer), 125.6 (s, CH_{dipp}), 124.2 (br, B- C_{Ar}), 123.0 (s, CH_{Ph}), 118.2 (s, CH_{dipp} overlapped by major isomer), 115.3 (s, C_4), 106.9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 22.9$ Hz, Si-C=CN), 101.9 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 62.5$ Hz, C-P), 53.2 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 2.3$ Hz, C_{tBu}), 53.0 (s, C_{tBu}), 47.7 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 4.5$ Hz, CH_2), 46.4 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 7.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 41.3 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 33.3 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.3 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 28.5 (s, CH_{iPr}), 27.9 (s, CH_2), 27.8 (s, CH_{iPr}), 26.1 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.3 (s, CH_2), 25.2 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.4 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.0 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 6.6 (s, SiCH_3), 4.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 1.4$ Hz, SiCH_3).

^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3): δ = 23.0 ($J_{\text{P-Si}} = 181.6$ Hz).

^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ = -132.9 (br, $\text{C}_{\text{Ar-Fortho}}$), -163.6 (t, $J_{\text{F-F}} = 20.4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-Fpara}}$), -167.4 (t, $J_{\text{F-F}} = 18.1$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-Fmeta}}$).

^{11}B NMR (160 MHz, CDCl_3): δ = -16.1 (s, BAr).

^{29}Si NMR (99 MHz, CDCl_3): δ = 20.7 (SiMe_2), -27.9 (d, $J_{\text{Si-P}} = 181.6$ Hz, Si^+).

Synthesis of **36a** or **36b**:


In a J. Young NMR tube, to a solution of silyliumylidène **29d** (226 mg, 0.178 mmol) in fluorobenzene (0.3 mL) was added triethylsilane (28.4 μ L, 0.178 mmol). ³¹P NMR confirm the selective formation of silylium ion **32**. Then 3 bar of CO₂ was

added and the solution is warmed up at 80 °C for 1 hours. Then one drop of C₆D₆ was added in fluorobenzene solution and analyse by NMR.

Due to the solvent signal (C₆H₅F), ¹H NMR and aromatic region (134-110 ppm) in ¹³C{¹H} NMR were not fully analysed. Minor isomer signals are noted by *.

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 5.60 ($J_{\text{H-P}}$ = 74.0 Hz, SiH), 5,53 ($J_{\text{H-P}}$ = 75,5 Hz, SiH*).

¹³C NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 189.0 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 23.0 Hz, N-C), 188.1 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 22.3 Hz, N-C*), 171.1 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 138.3 Hz, C=O*), 169.7 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 132.3 Hz, C=O), 147.0 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 240.3 Hz, C_{Ar-F}), 145.6 (s, C_{dipp}*), 145.3 (s, C_{dipp}), 144.7 (s, C_{dipp}*), 144.6 (s, C_{dipp}), 136.7 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 242.6 Hz, C_{Ar-F}), 134.8 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 242.6 Hz, C_{Ar-F}), 99.0 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 70.0 Hz, C-P*), 96.9 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 71.7 Hz, C-P), 51.2 (s, C_{tBu}*), 50.9 (s, C_{tBu}), 50.7 (s, C_{tBu}*), 50.6 (s, C_{tBu}), 46.6 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 7.4 Hz, CH₂), 45.2 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 4.0 Hz, CH₂), 42.7 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 9.2 Hz, CH_{bridgehead}), 42.5 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 9.6 Hz, CH_{bridgehead}*), 39.6 (s, CH_{bridgehead}*), 39.4 (s, CH_{bridgehead}), 30.6 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 4.6 Hz, CH_{3tBu}*), 30.4 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 4.7 Hz, CH_{3tBu}), 30.1 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 5.2 Hz, CH_{3tBu}), 29.7 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 5.6 Hz, CH_{3tBu}*), 26.9 (s, CH_{iPr}*), 26.8 (s, CH_{iPr}), 26.7 (s, CH_{iPr}), 26.4 (s, CH_{iPr}*), 25.8 (s, CH₂), 25.6 (s, CH₂*), 22.9 (s, CH₂), 22.8 (s, CH₂*), 22.8 (s, CH_{3iPr}*), 22.7 (s, CH_{3iPr}*), 22.5 (s, CH_{3iPr}), 22.4 (s, CH_{3iPr}*), 22.3 (s, CH_{3iPr}*), 22.2 (s, CH_{3iPr}), 21.9 (s, CH_{3iPr}), 21.6 (s, CH_{3iPr}), 4.2 (s, Si(CH₂CH₃)₃*), 4.1 (s, Si(CH₂CH₃)₃), 3.7 (s, Si(CH₂CH₃)₃*), 3.5 (s, Si(CH₂CH₃)₃), 2.8 (s, SiCH₃*), 2.7 (s, SiCH₃), 1.4 (s, SiCH₃), 1.2 (s, SiCH₃*).

³¹P NMR (121 MHz, C₆D₆): δ = 27.3, 26.9*.

²⁹Si NMR (79 MHz, C₆D₆): δ = 25.8 (SiEt₃*), 25.6 (SiEt₃), 22.8 (SiMe₂*), 22.68 (SiMe₂), -40.7 (d, J = 184.9 Hz, SiH*), -44.9 (d, J = 181.3 Hz, SiH).

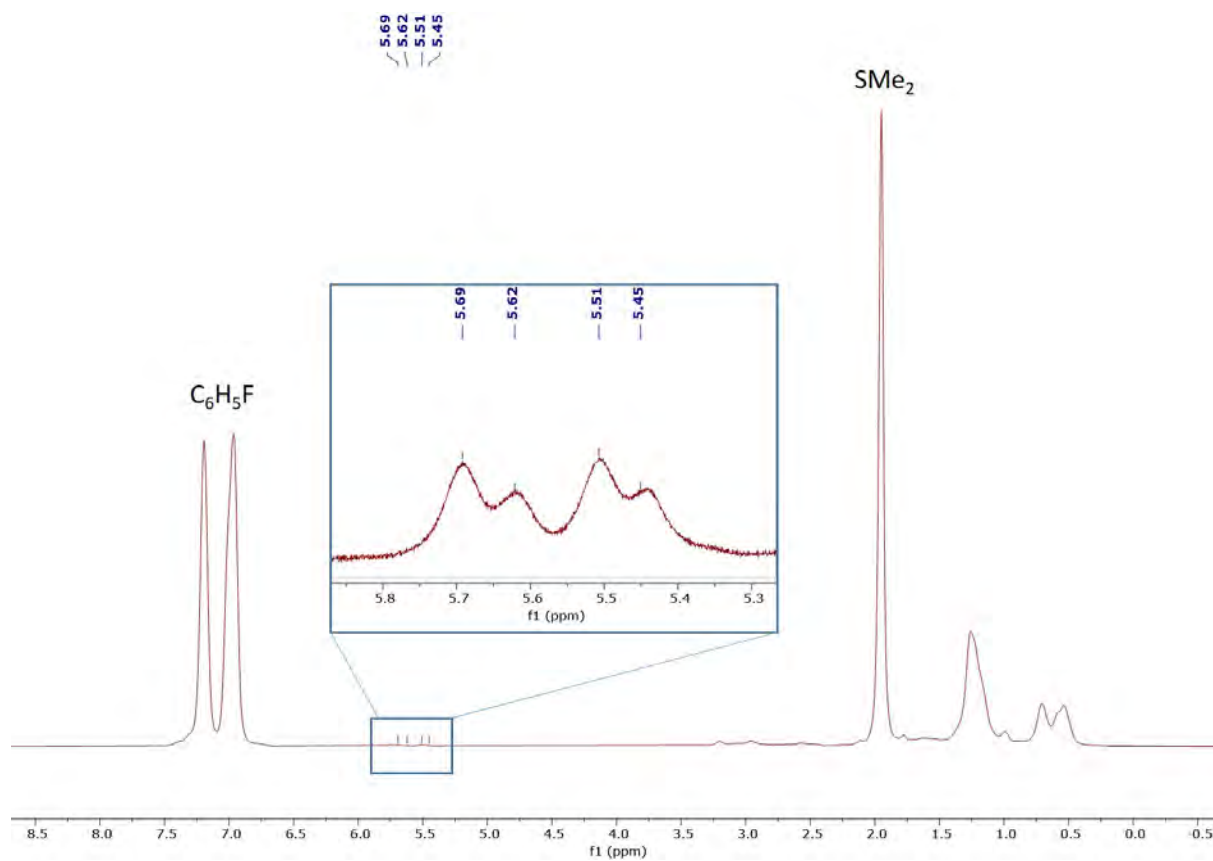
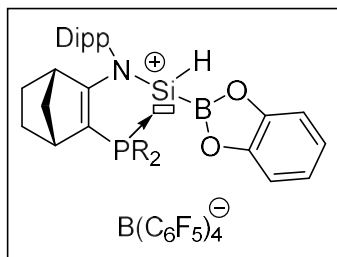


Figure S1: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6)

Synthesis of **37**:

In a J. Young NMR tube, to a solution of silyliumylidène **29d** (226 mg, 0.178 mmol) in fluorobenzene (0.3 mL) was added catecholborane (19.0 μ L, 0.178 mmol) and warmed 20 min at 70 °C. Then one drop of C_6D_6 was added in fluorobenzene solution and analyse by NMR.

Due to the solvent signal (C_6H_5F), 1H NMR and aromatic region (134-110 ppm) in $^{13}C\{^1H\}$ NMR were not fully analysed. Major and minor isomers could not be identified because of the diastereomer ratio of 48:52.

1H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 5.46 (d, J_{H-P} = 25.2 Hz, SiH), 5.27 (d, J_{H-P} = 21.1 Hz, SiH).

^{13}C NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 193.2 (d, J_{C-P} = 25.0 Hz, N-C), 192.9 (d, J_{C-P} = 24.7 Hz, N-C), 149.1 (d, J_{C-F} = 241.8 Hz, C_{Ar-F}), 147.4 (s, C_{dipp}), 147.3 (s, C_{dipp}), 146.9 (s, C_{dipp}), 146.8 (s, C_{dipp}), 138.9 (d, J_{C-F} = 242.6 Hz, C_{Ar-F}), 136.9 (d, J_{C-F} = 242.6 Hz, C_{Ar-F}), 102.1 (d, J_{C-P} = 71.9 Hz, C-P), 101.1 (d, J_{C-P} = 72.9 Hz, C-P), 53.6 (s, C_{tBu}), 53.6 (s, C_{tBu}), 53.2 (s, C_{tBu}), 53.1 (s, C_{tBu}), 49.2 (d, J_{C-P} = 6.9 Hz, CH_2), 48.9 (d, J_{C-P} = 5.2 Hz, CH_2), 44.8 (d, J_{C-P} = 10.5 Hz, $CH_{bridgehead}$), 44.4 (d, J_{C-P} = 11.1 Hz, $CH_{bridgehead}$), 41.8 (s, $CH_{bridgehead}$), 41.6 (s, $CH_{bridgehead}$), 32.2 (d, J_{C-P} = 3.1 Hz, CH_{3tBu}), 32.1 (d, J_{C-P} = 3.2 Hz, CH_{3tBu}), 31.8 (d, J_{C-P} = 6.1 Hz, CH_{3tBu}), 31.4 (d, J_{C-P} = 6.2 Hz, CH_{3tBu}), 29.0 (s, CH_{iPr}), 28.8 (s, CH_{iPr}), 28.6 (s, CH_{iPr}), 28.5 (s, CH_{iPr}), 27.9 (s, CH_2), 27.8 (s, CH_2), 25.8 (s, CH_{3iPr}), 25.5 (s, CH_{3iPr}), 25.2 (s, CH_2), 25.1 (s, CH_{3iPr}), 25.0 (s, CH_2), 24.3 (s, CH_{3iPr}), 23.7 (s, CH_{3iPr}), 23.6 (s, CH_{3iPr}), 23.6 (s, CH_{3iPr}), 23.5 (s, CH_{3iPr}), 4.7 (s, $SiCH_3^*$), 4.5 (s, $SiCH_3^*$), 3.0 (d, J_{C-P} = 2.0 Hz, $SiCH_3$), 2.9 (d, J_{C-P} = 2.0 Hz, $SiCH_3$).

^{31}P NMR (202 MHz, C_6D_6): δ = 38.5, 38.1.

^{29}Si NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = 21.7 (d, J_{Si-P} = 2.4 Hz, $SiMe_2$), 21.4 (d, J_{Si-P} = 2.4 Hz, $SiMe_2$), -35.8 (br, SiH).

^{11}B NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 31.2 (br, $B_{cat.}$), -16.1 (s, B_{Ar}).

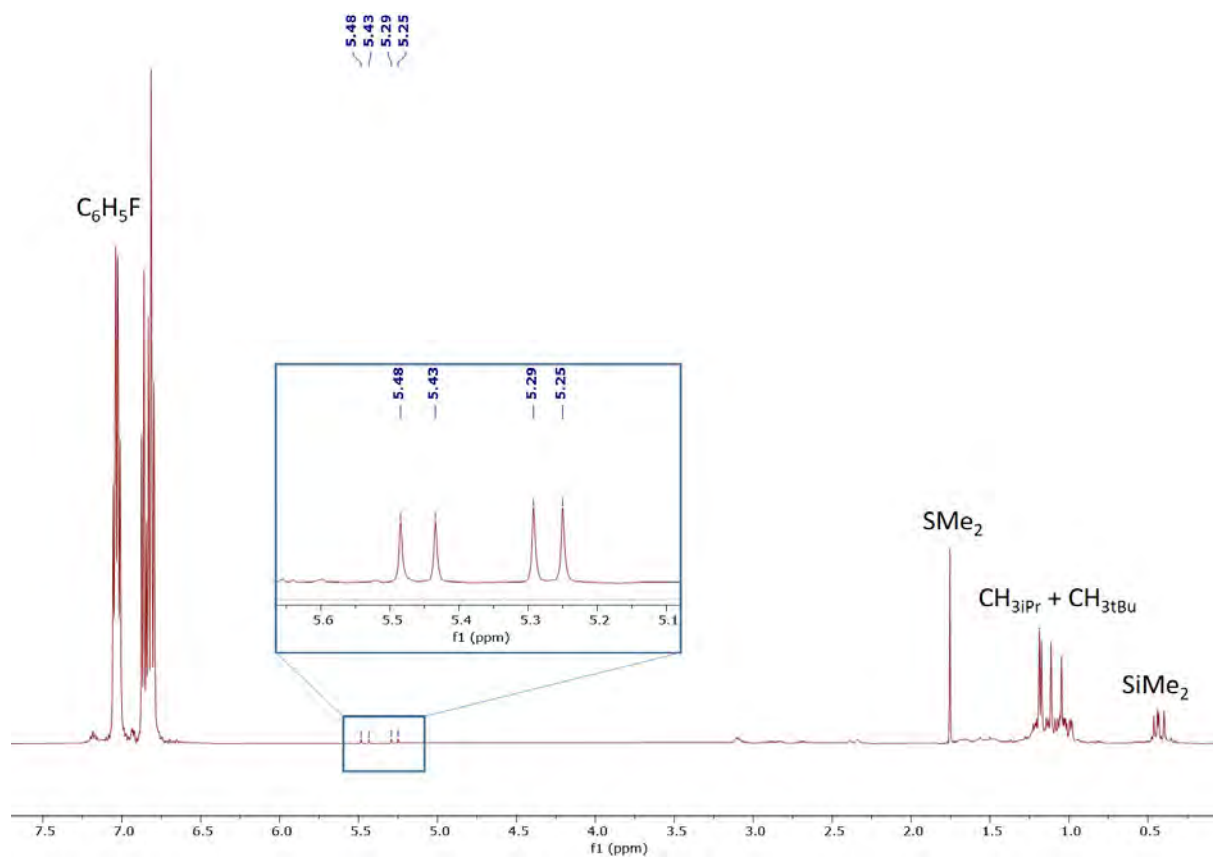
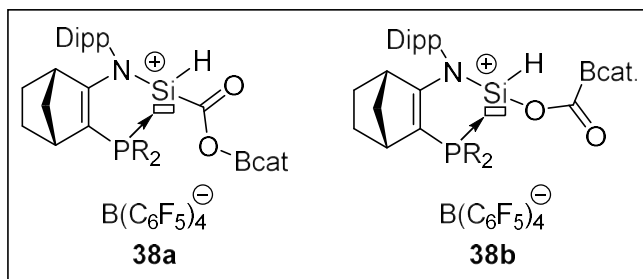


Figure S2: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6)

Synthesis of **38a** or **38b**:



In a J. Young NMR tube, to a solution of silyliumylidene **29d** (226 mg, 0.178 mmol) in fluorobenzene (0.4 mL) was added catecholborane (19.0 μL , 0.178 mmol). ^{31}P NMR confirm the selective formation of silylium ion **37**. Then 3 bar of CO_2 was added and the

solution is warmed up at 80 °C for 1 hours. Then one drop of CD_2Cl_2 was added in fluorobenzene solution and the solution was analysed by NMR.

Due to the solvent signal ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$), ^1H NMR was not fully analysed. Minor isomer signals are noted by *.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.95$ (d, $J_{\text{H-P}} = 68.6$ Hz, SiH), 5.85 (d, $J_{\text{H-P}} = 65.9$ Hz, SiH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR was not analysed due to the low selectivity (72 %) of the reaction (see Figure S4)

^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 25.0, 24.5^*$.

^{11}B NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 22.2$ (s, Bcat), -16.5 (s, Bar).

^{29}Si NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 24.0$ (s, SiMe₂), 23.9 (s, SiMe₂), -35.9 (d, $J_{\text{Si-P}} = 187.3$ Hz, SiH*), -38.9 (d, $J_{\text{Si-P}} = 182.9$ Hz, SiH).

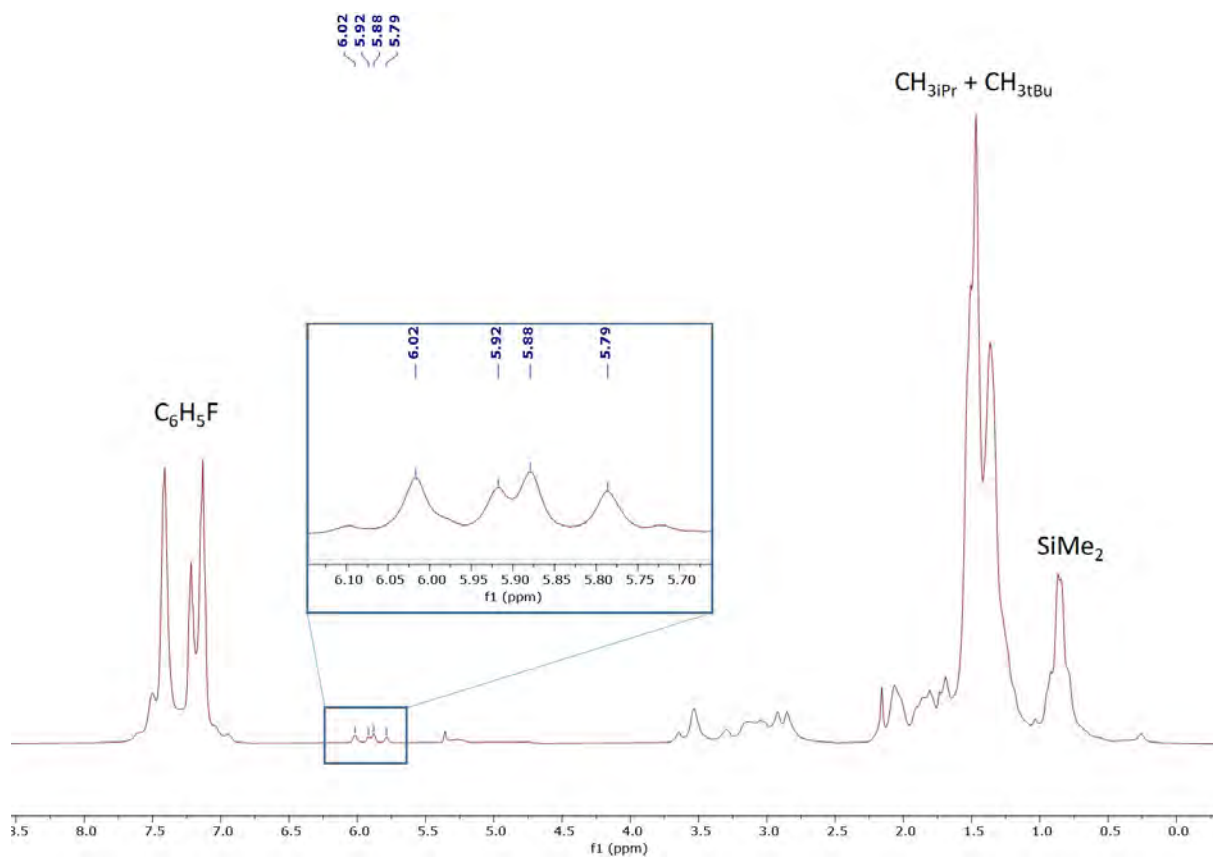


Figure S3: ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2)

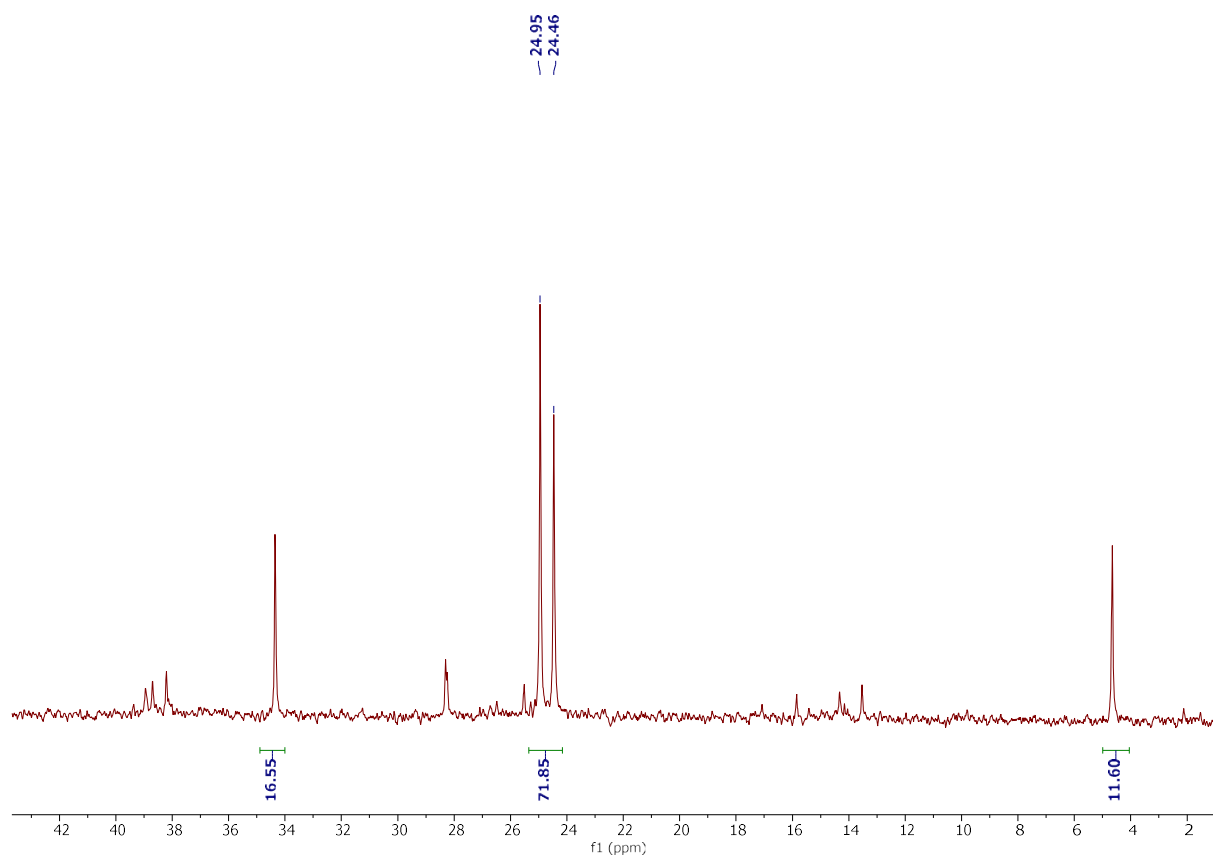
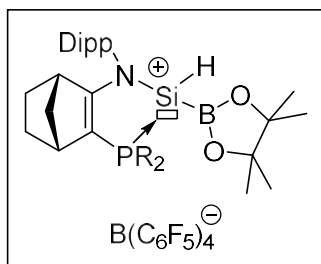


Figure S4: ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2)

Synthesis of **39**:



In a J. Young NMR tube, to a solution of silyliumylidène **29d** (226 mg, 0.178 mmol) in fluorobenzene (0.4 mL) was added pinacolborane (25.8 μ L, 0.178 mmol) and warmed 20 min at 70 °C. Then one drop of C_6D_6 was added in fluorobenzene solution and analysed by NMR.

1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 5.15 (d, J_{H-P} = 24.5 Hz, SiH), 5.00 ppm (J_{H-P} = 18.8 Hz, SiH)

^{31}P NMR (121 MHz, C_6D_6): δ = 40.0.

^{11}B NMR (96 MHz, C_6D_6): δ = 30.9 (Bpin.), -16.2 (BAr).

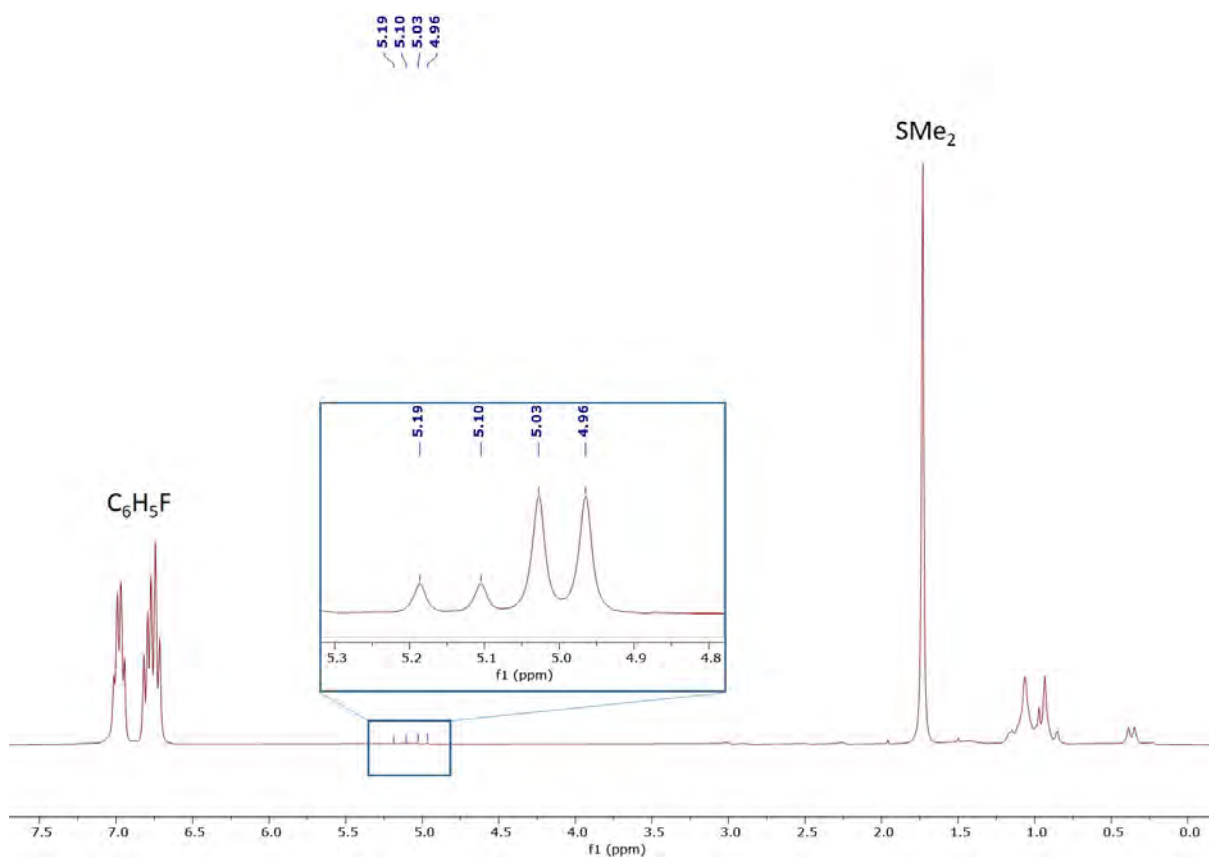


Figure S5: 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2)

Conclusion générale

En s'inspirant des travaux réalisés dans le groupe concernant la stabilisation de silylènes, nous avons développé dans cette thèse de nouveaux ions silylium stabilisés intramoléculairement par une base de Lewis de type phosphine ou sulfure.

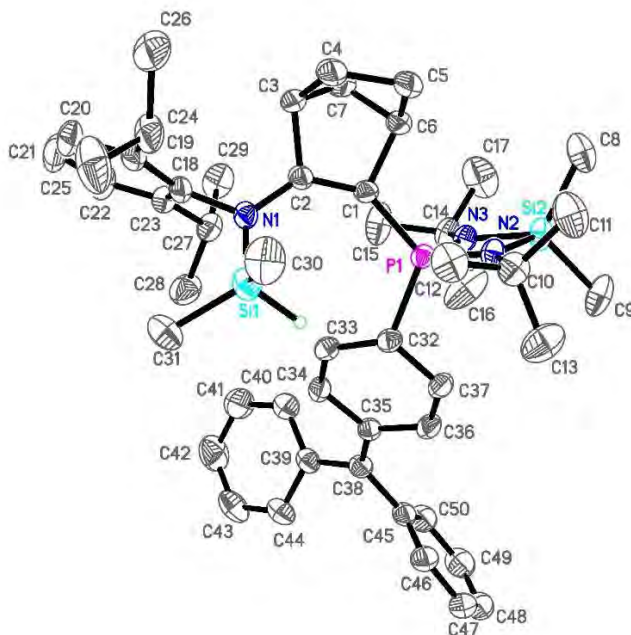
La synthèse d'une famille d'ions silylium stabilisés par un ligand de type phosphine a permis d'étudier l'interaction entre le centre silylé cationique et la base de Lewis. La caractérisation de ces espèces en solution et à l'état solide a permis une bonne compréhension de notre système. La modulation de la donation de la phosphine a permis l'obtention d'ions silylium présentant une réactivité intéressante en tant que paire frustrée de Lewis masqué. Ainsi l'insertion de différents dérivés carbonylés conduit à des adduits cycliques originaux à 7 et 9 chaînons. De plus, l'adduit formé avec le benzaldéhyde présente une activité catalytique modeste et inattendue pour la réaction d'hydrosilylation.

La flexibilité synthétique de notre système nous a permis de changer la base de Lewis employée et d'accéder à un ion silylium stabilisé par une base de Lewis de type sulfure. Cet ion silylium est stable en solution et présente une activité catalytique pour la réaction de Diels-Alder. Il permet également comme précédemment la formation d'adduits de type FLP avec les dérivés carbonylés. Ces adduits constituent de bien meilleurs catalyseurs pour la réaction d'hydrosilylation que leurs analogues phosphorés. Une étude par DFT a été réalisée afin de comprendre le mode d'action de ces adduits en catalyse. Ces premiers résultats ouvrent des perspectives concernant l'amélioration de ces systèmes notamment en utilisant des substituants électroattracteurs sur le phényl du sulfure pour augmenter encore l'acidité de Lewis. Une autre approche intéressante serait d'augmenter la gêne stérique autour du soufre afin d'empêcher la formation d'adduits et potentiellement profiter de l'acidité de Lewis du centre silylé.

Une étude sur la réactivité des silyliumylidènes a également été menée pour compléter des résultats obtenus dans notre groupe. L'addition oxydante de silanes ou de boranes sur le centre silicié cationique monovalent donne accès à des ions silylium atypiques (porteurs de liaisons Si-Si ou Si-B). Le silyliumylidene est oxydé par le CO₂ générant une silanone cationique originale peu stable en solution qui a toutefois pu être caractérisé à l'état solide.

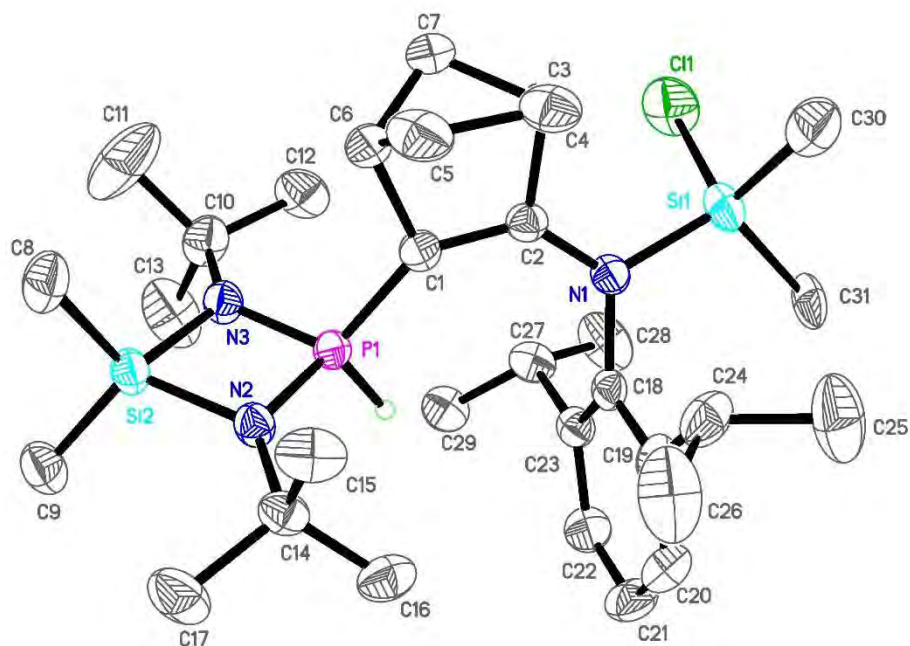
Annexe

Chapitre 2, composé 3 :

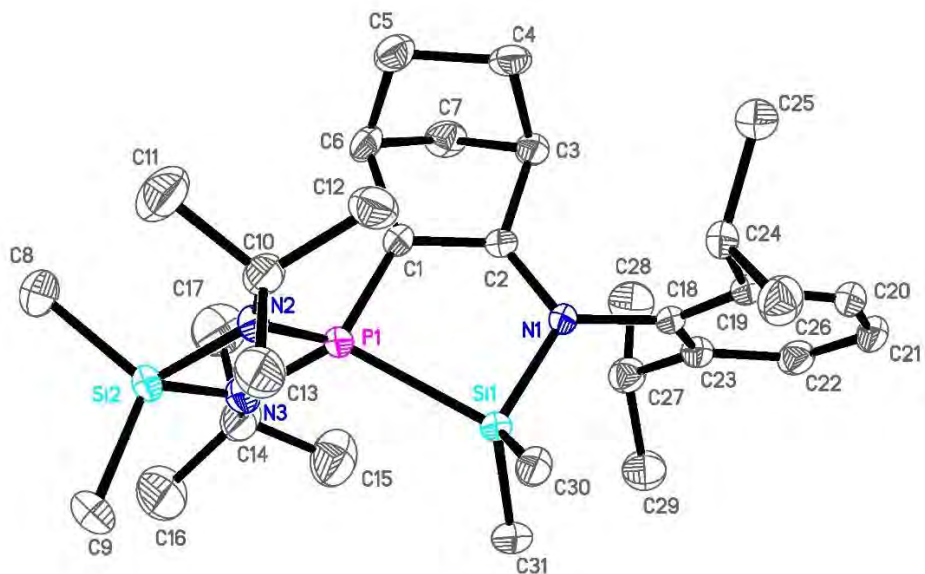


Empirical formula	C ₇₈ H ₇₉ B C ₁₈ F ₂₀ N ₃ P Si ₂
Formula weight	1820.00
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 13.9988(5) Å α = 95.8963(14)° b = 15.6534(6) Å β = 99.3396(14)° c = 20.7730(9) Å γ = 107.5134(14)°
Volume	4227.5(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.430 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.402 mm ⁻¹
F(000)	1864
Crystal size	0.600 x 0.400 x 0.200 mm ³
Theta range for data collection	2.925 to 28.304°
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -20 ≤ k ≤ 20, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	168196
Independent reflections	20934 [R(int) = 0.0364]
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6546
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	20934 / 542 / 1227
Goodness-of-fit on F ²	1.069
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0729, wR2 = 0.1893
R indices (all data)	R1 = 0.0998, wR2 = 0.2225
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.736 and -0.810 e.Å ⁻³

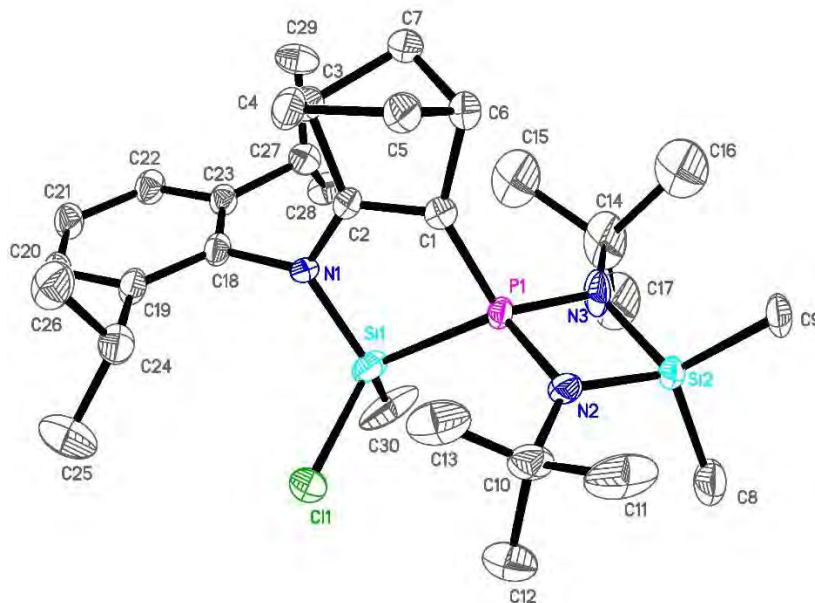
Chapitre 2, composé 5a :



Empirical formula	C ₅₅ H ₅₆ B Cl F ₂₀ N ₃ P Si ₂
Formula weight	1272.43
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 19.5438(8) Å α = 90° b = 16.9618(6) Å β = 95.1747(16)° c = 17.4816(8) Å γ = 90°
Volume	5771.5(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.464 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.241 mm ⁻¹
F(000)	2608
Crystal size	0.380 x 0.300 x 0.100 mm ³
Theta range for data collection	5.099 to 26.373°
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 24, -21 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	129093
Independent reflections	11695 [R(int) = 0.0470]
Completeness to theta = 25.242°	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7164
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11695 / 225 / 830
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0982
R indices (all data)	R1 = 0.0610, wR2 = 0.1114
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.475 and -0.361 e.Å ⁻³

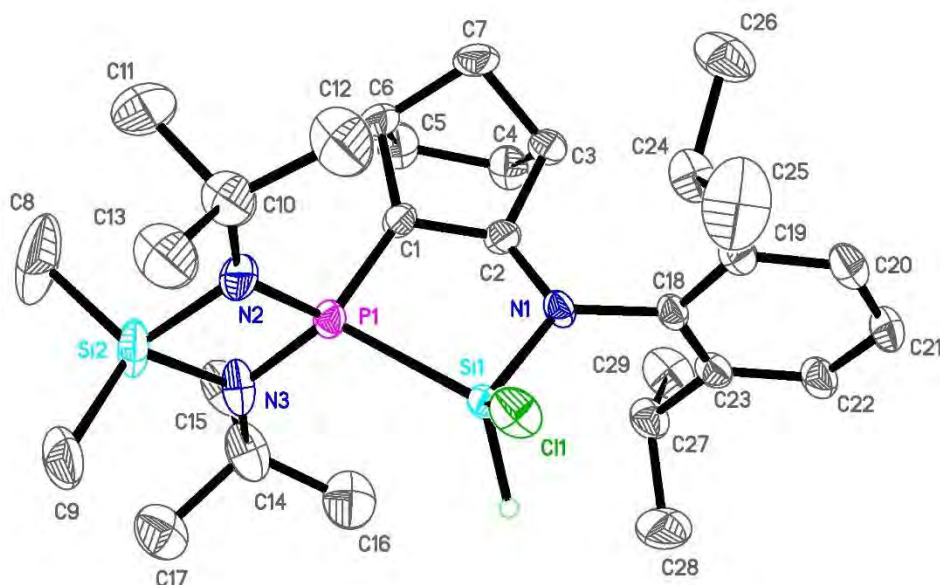
Chapitre 2, composé **6a** :

Empirical formula	C ₅₆ H ₅₇ B C ₁₂ F ₂₀ N ₃ P Si ₂	
Formula weight	1320.90	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 11.5839(14) Å	α = 90°.
	b = 22.927(3) Å	β = 93.577(4)°.
	c = 23.471(3) Å	γ = 90°.
Volume	6221.3(13) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.410 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.268 mm ⁻¹	
F(000)	2704	
Crystal size	0.300 x 0.200 x 0.100 mm ³	
Theta range for data collection	5.104 to 25.124°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -27 ≤ k ≤ 27, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	129891	
Independent reflections	10923 [R(int) = 0.0740]	
Completeness to theta = 25.124°	98.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7452 and 0.6487	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10923 / 249 / 868	
Goodness-of-fit on F ²	1.053	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0555, wR2 = 0.1342	
R indices (all data)	R1 = 0.0895, wR2 = 0.1549	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.564 and -0.409 e.Å ⁻³	

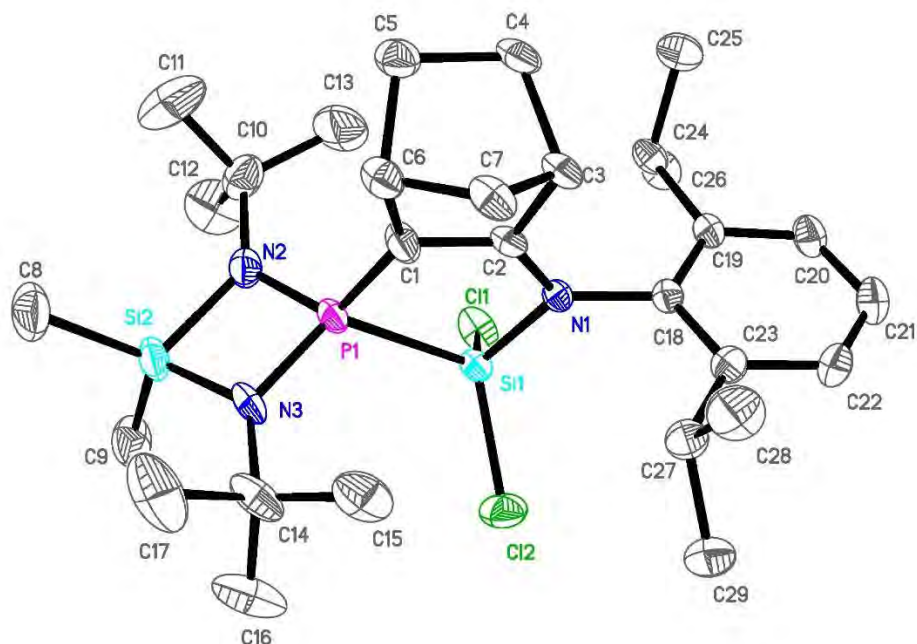
Chapitre 2, composé **6b** :

Empirical formula	C _{54.50} H ₅₃ B C ₁₂ F ₂₀ N ₃ P Si ₂	
Formula weight	1298.86	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 29.992(4) Å	α = 90°.
	b = 16.080(3) Å	β = 115.093(4)°.
	c = 26.534(4) Å	γ = 90°.
Volume	11589(3) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.489 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.286 mm ⁻¹	
F(000)	5304	
Crystal size	0.500 x 0.300 x 0.200 mm ³	
Theta range for data collection	5.114 to 26.371°.	
Index ranges	-37 ≤ h ≤ 37, -20 ≤ k ≤ 20, -33 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	127654	
Independent reflections	23393 [R(int) = 0.0609]	
Completeness to theta = 25.242°	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6147	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	23393 / 1442 / 1855	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0949, wR2 = 0.2476	
R indices (all data)	R1 = 0.1160, wR2 = 0.2690	
Absolute structure parameter	0.08(3)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.446 and -0.613 e.Å ⁻³	

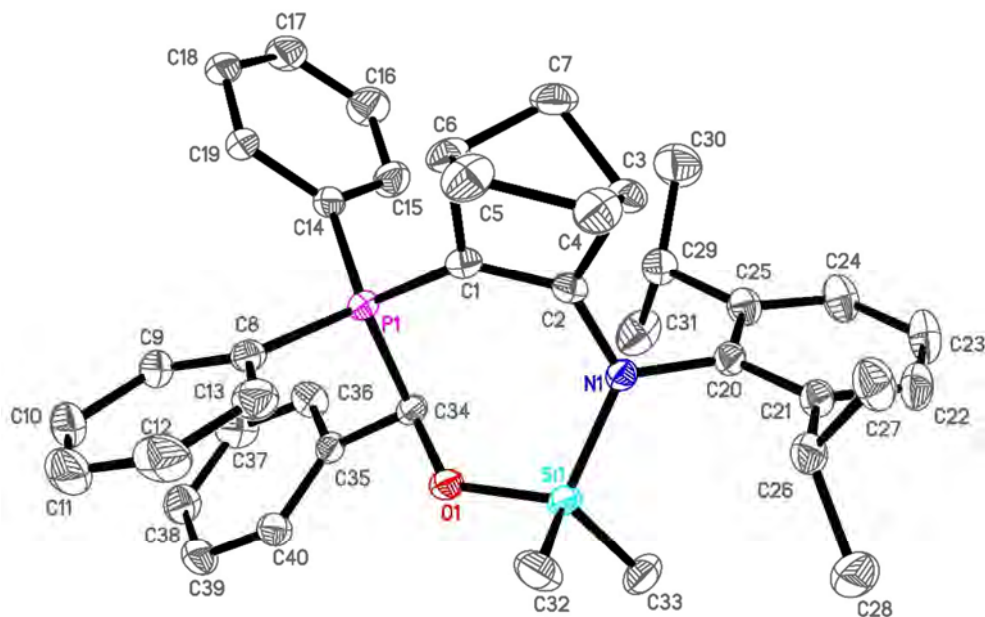
Chapitre 2, composé 6c :



Empirical formula	C _{53.50} H ₅₁ B C ₁₂ F ₂₀ N ₃ P Si ₂
Formula weight	1284.83
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pca2 ₁
Unit cell dimensions	a = 26.7339(13) Å α = 90° b = 16.0237(8) Å β = 90° c = 27.0439(12) Å γ = 90°
Volume	11585.0(10) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.473 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.285 mm ⁻¹
F(000)	5240
Crystal size	0.550 x 0.500 x 0.200 mm ³
Theta range for data collection	2.955 to 29.752°
Index ranges	-37 ≤ h ≤ 37, -22 ≤ k ≤ 22, -37 ≤ l ≤ 37
Reflections collected	345828
Independent reflections	32806 [R(int) = 0.0544]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7459 and 0.6767
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	32806 / 1486 / 1912
Goodness-of-fit on F ²	1.048
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0609, wR2 = 0.1390
R indices (all data)	R1 = 0.0976, wR2 = 0.1608
Absolute structure parameter	0.006(11)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.481 and -0.501 e.Å ⁻³

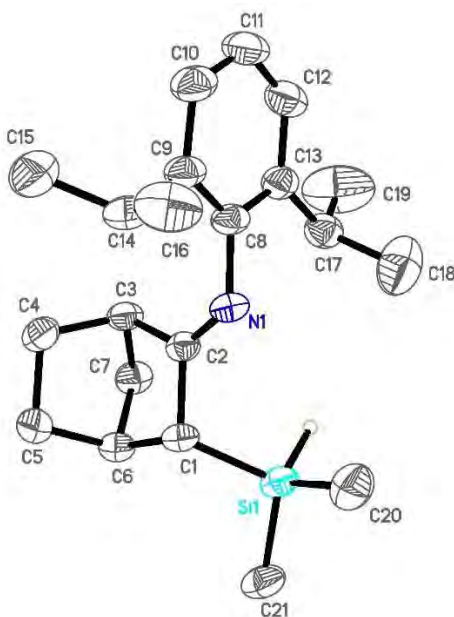
Chapitre 2, composé **6d** :

Empirical formula	C ₁₆₀ H ₁₄₈ B ₃ Cl ₉ F ₆₀ N ₉ P ₃ Si ₆
Formula weight	3949.80
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
Unit cell dimensions	a = 26.5544(7) Å α = 90° b = 27.0285(7) Å β = 90° c = 48.6806(12) Å γ = 90°
Volume	34939.3(16) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.502 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.330 mm ⁻¹
F(000)	16064
Crystal size	0.300 x 0.250 x 0.200 mm ³
Theta range for data collection	5.103 to 26.022°
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 32, -33 ≤ k ≤ 33, -60 ≤ l ≤ 60
Reflections collected	626615
Independent reflections	34101 [R(int) = 0.0979]
Completeness to theta = 25.242°	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7450 and 0.6980
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	34101 / 881 / 2501
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0562, wR2 = 0.1226
R indices (all data)	R1 = 0.1122, wR2 = 0.1521
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.080 and -0.762 e.Å ⁻³

Chapitre 2, composé **11** :

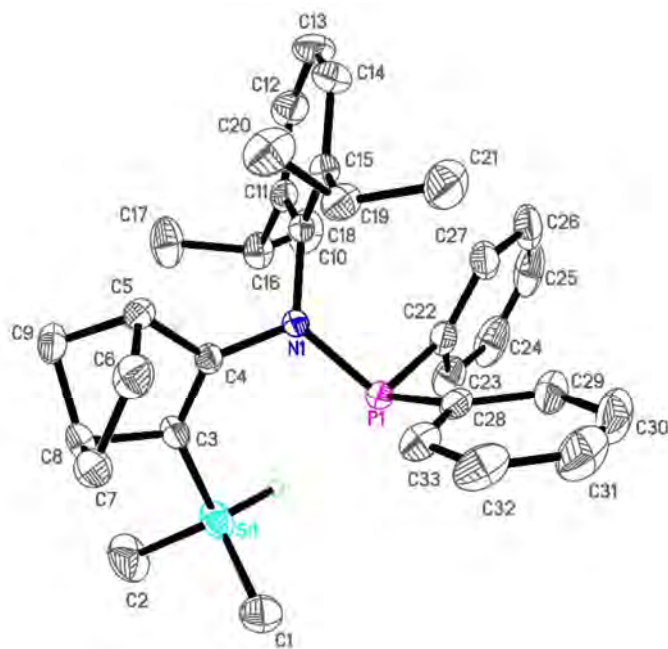
Empirical formula	C ₆₄ H ₄₇ B F ₂₀ N O P Si	
Formula weight	1295.89	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.4402(7) Å	α = 84.155(2)°.
	b = 15.3225(11) Å	β = 73.8436(19)°.
	c = 17.8826(12) Å	γ = 79.112(2)°.
Volume	2952.6(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.458 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.174 mm ⁻¹	
F(000)	1320	
Crystal size	0.220 x 0.160 x 0.060 mm ³	
Theta range for data collection	1.939 to 28.282°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	71507	
Independent reflections	14590 [R(int) = 0.0428]	
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7458 and 0.6933	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14590 / 182 / 854	
Goodness-of-fit on F ²	1.017	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1087	
R indices (all data)	R1 = 0.0831, wR2 = 0.1272	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.581 and -0.404 e.Å ⁻³	

Chapitre 2, composé 12 :



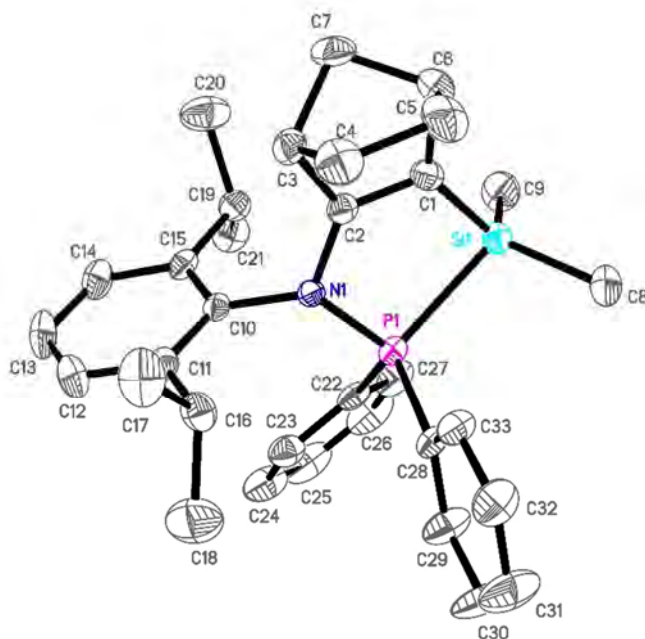
Empirical formula	C ₂₁ H ₃₃ N Si	
Formula weight	327.57	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.3601(8) Å	α = 90.559(3)°.
	b = 11.3897(8) Å	β = 101.695(3)°.
	c = 18.7800(15) Å	γ = 106.805(3)°.
Volume	2071.8(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.050 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.114 mm ⁻¹	
F(000)	720	
Crystal size	0.200 x 0.180 x 0.040 mm ³	
Theta range for data collection	1.110 to 25.111°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	37179	
Independent reflections	7334 [R(int) = 0.0770]	
Completeness to theta = 25.111°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7452 and 0.6996	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7334 / 1 / 433	
Goodness-of-fit on F ²	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0655, wR2 = 0.1575	
R indices (all data)	R1 = 0.1190, wR2 = 0.1877	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.647 and -0.456 e.Å ⁻³	

Chapitre 2, composé 13 :



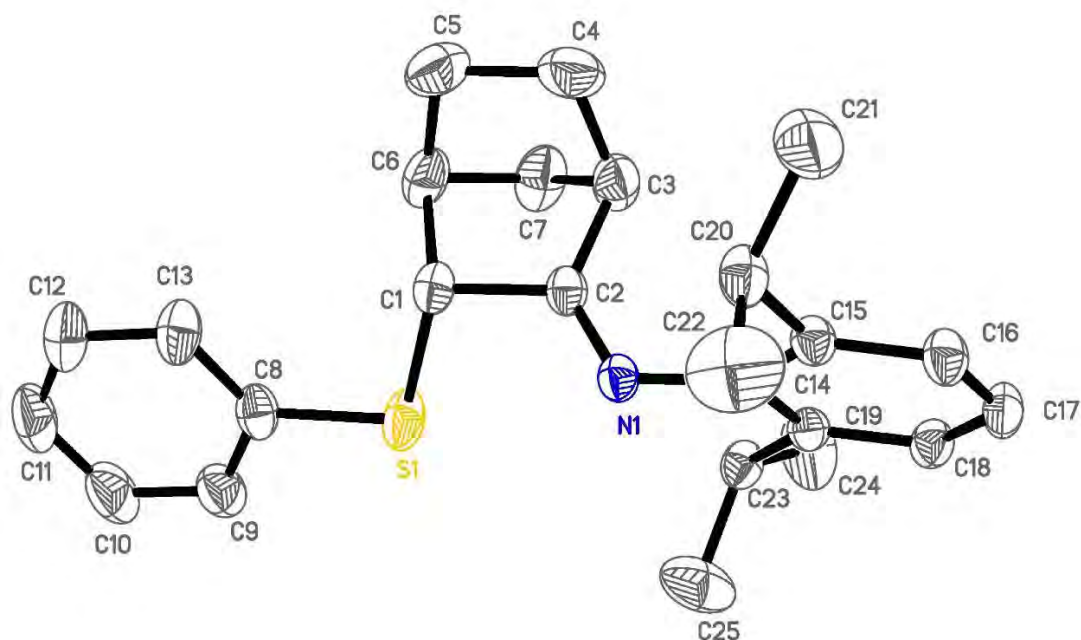
Empirical formula	C ₃₃ H ₄₂ N P Si	
Formula weight	511.73	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 15.0840(7) Å	α = 90°.
	b = 11.0537(5) Å	β = 107.4644(17)°.
	c = 18.7206(9) Å	γ = 90°.
Volume	2977.5(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.142 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.154 mm ⁻¹	
F(000)	1104	
Crystal size	0.300 x 0.240 x 0.200 mm ³	
Theta range for data collection	2.933 to 28.344°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 19, -14 ≤ k ≤ 14, -24 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	83665	
Independent reflections	7405 [R(int) = 0.0556]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6888	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7405 / 0 / 335	
Goodness-of-fit on F ²	1.017	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0893	
R indices (all data)	R1 = 0.0610, wR2 = 0.1004	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.296 and -0.325 e.Å ⁻³	

Chapitre 2, composé 14 :



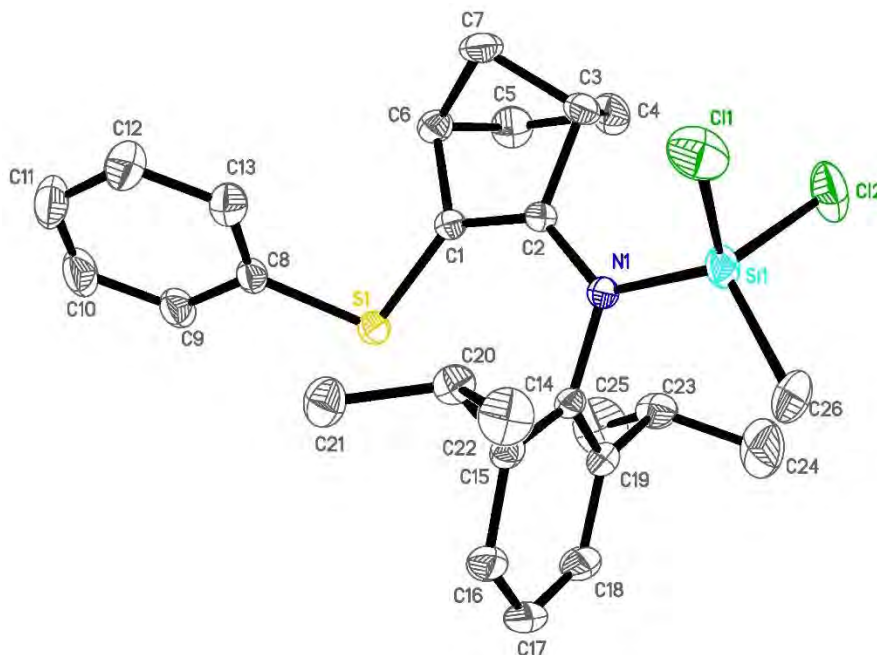
Empirical formula	C ₅₈ H ₄₃ B Cl ₂ F ₂₀ N P Si	
Formula weight	1274.70	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 17.8636(13) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 17.7019(12) Å	$\beta = 94.287(3)^\circ$.
	c = 35.250(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	11115.7(14) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.523 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.275 mm ⁻¹	
F(000)	5168	
Crystal size	0.220 x 0.160 x 0.100 mm ³	
Theta range for data collection	5.119 to 24.766°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -20 ≤ k ≤ 20, -41 ≤ l ≤ 41	
Reflections collected	138375	
Independent reflections	9428 [R(int) = 0.1774]	
Completeness to theta = 24.766°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7383 and 0.6827	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9428 / 73 / 818	
Goodness-of-fit on F ²	1.043	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0513, wR2 = 0.0820	
R indices (all data)	R1 = 0.1005, wR2 = 0.0963	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.545 and -0.413 e.Å ⁻³	

Chapitre 3, composé 2 :



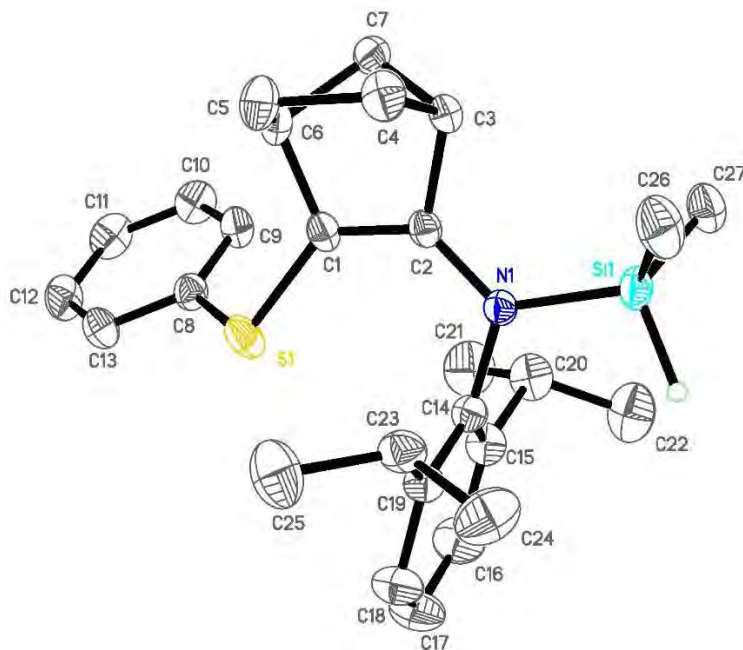
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₄ N O _{0.50} S
Formula weight	400.60
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.3625(7) Å α = 76.715(3)° b = 9.5352(8) Å β = 75.940(3)° c = 16.1793(13) Å γ = 69.707(3)°
Volume	1158.67(17) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.148 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.153 mm ⁻¹
F(000)	434
Crystal size	0.400 x 0.200 x 0.100 mm ³
Theta range for data collection	5.128 to 28.281°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	30758
Independent reflections	5711 [R(int) = 0.0400]
Completeness to theta = 25.242°	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6863
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5711 / 15 / 277
Goodness-of-fit on F ²	1.032
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0548, wR2 = 0.1389
R indices (all data)	R1 = 0.0714, wR2 = 0.1525
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.587 and -0.494 e.Å ⁻³

Chapitre 3, composé 3 :



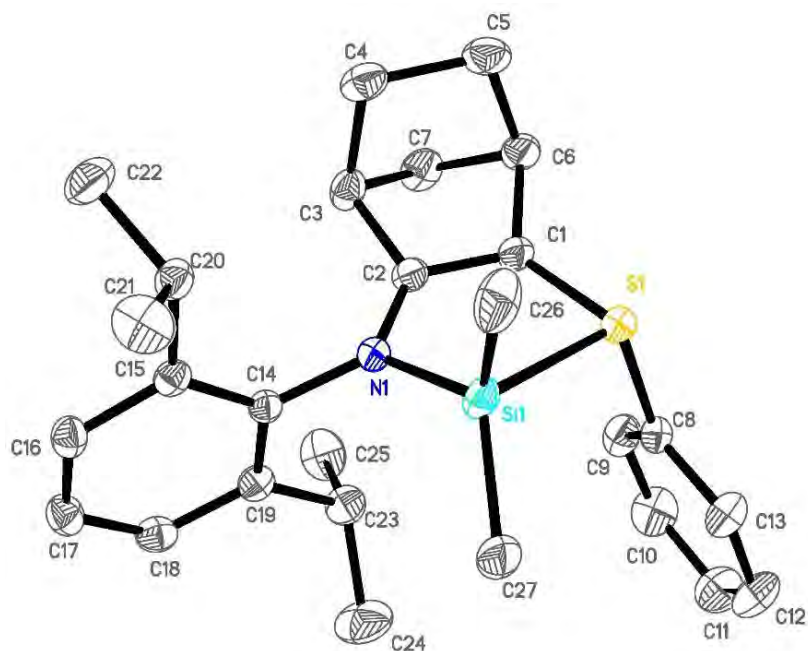
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₃ Cl ₂ N S Si	
Formula weight	490.58	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 9.7508(5) Å	α = 90°.
	b = 27.1837(15) Å	β = 96.3943(18)°.
	c = 9.8264(6) Å	γ = 90°.
Volume	2588.4(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.259 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.392 mm ⁻¹	
F(000)	1040	
Crystal size	0.600 x 0.350 x 0.200 mm ³	
Theta range for data collection	2.997 to 28.340°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 12, -36 ≤ k ≤ 36, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	67632	
Independent reflections	6424 [R(int) = 0.0218]	
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6919	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6424 / 0 / 285	
Goodness-of-fit on F ²	1.101	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0842	
R indices (all data)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0868	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.408 and -0.401 e.Å ⁻³	

Chapitre 3, composé 5 :

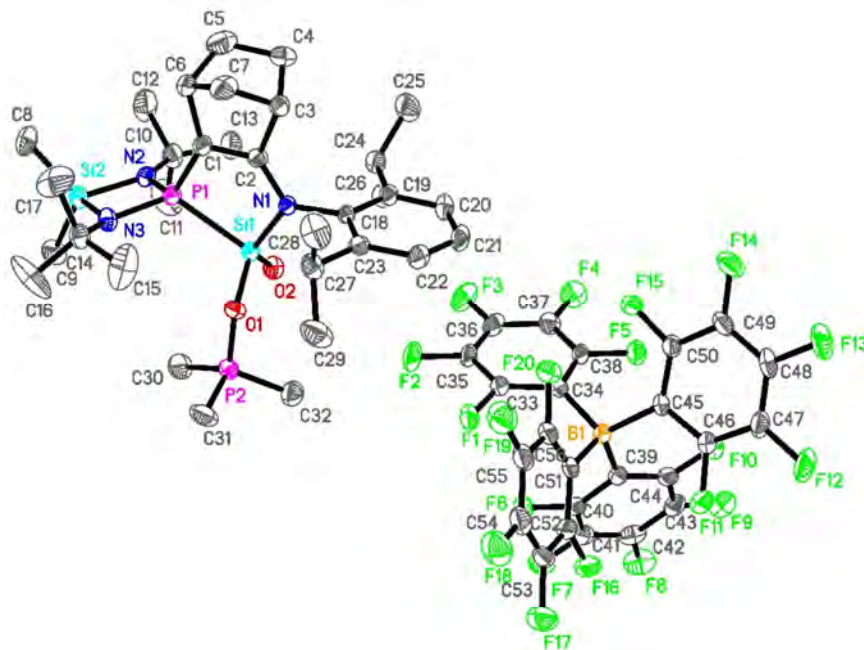


Empirical formula	C ₂₇ H ₃₇ N S Si	
Formula weight	435.72	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 14.7928(10) Å	α = 90°.
	b = 9.4574(7) Å	β = 105.480(2)°.
	c = 18.4498(14) Å	γ = 90°.
Volume	2487.5(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.163 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.192 mm ⁻¹	
F(000)	944	
Crystal size	0.400 x 0.250 x 0.100 mm ³	
Theta range for data collection	2.978 to 28.282°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 18, -12 ≤ k ≤ 12, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	58861	
Independent reflections	6164 [R(int) = 0.0502]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6964	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6164 / 0 / 281	
Goodness-of-fit on F ²	1.067	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.1260	
R indices (all data)	R1 = 0.0622, wR2 = 0.1381	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.627 and -0.323 e.Å ⁻³	

Chapitre 3, composé 6 :



Empirical formula	C ₂₇ H ₄₂ B F ₂₀ N S Si
Formula weight	1191.87
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 12.7325(8) Å α = 85.829(2)° b = 13.4053(9) Å β = 69.6571(17)° c = 16.4281(10) Å γ = 89.1970(19)°
Volume	2622.0(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.510 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.197 mm ⁻¹
F(000)	1212
Crystal size	0.360 x 0.160 x 0.150 mm ³
Theta range for data collection	5.100 to 26.259°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	62929
Independent reflections	10395 [R(int) = 0.0599]
Completeness to theta = 25.242°	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7453 and 0.6876
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10395 / 240 / 767
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0506, wR2 = 0.1028
R indices (all data)	R1 = 0.0939, wR2 = 0.1196
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.609 and -0.330 e.Å ⁻³

Chapitre 4, composé **41** :

Empirical formula	C ₅₆ H ₅₈ B F ₂₀ N ₃ O ₂ P ₂ Si ₂	
Formula weight	1313.98	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.4930(16) Å	α = 75.813(3)°
	b = 15.6898(18) Å	β = 68.308(3)°
	c = 16.9386(18) Å	γ = 85.191(3)°
Volume	3230.3(6) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.351 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.203 mm ⁻¹	
F(000)	1348	
Crystal size	0.200 x 0.200 x 0.080 mm ³	
Theta range for data collection	5.107 to 25.441°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -17 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	68907	
Independent reflections	11795 [R(int) = 0.1022]	
Completeness to theta = 25.242°	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7452 and 0.6494	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11795 / 0 / 790	
Goodness-of-fit on F ²	1.029	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0644, wR2 = 0.1357	
R indices (all data)	R1 = 0.1373, wR2 = 0.1634	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.955 and -0.347 e.Å ⁻³	

