



HAL
open science

Etude de nouveaux cations silyliums pour la synthèse et la catalyse

Claire Laye

► **To cite this version:**

Claire Laye. Etude de nouveaux cations silyliums pour la synthèse et la catalyse. Chimie organique. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0259 . tel-03905957

HAL Id: tel-03905957

<https://theses.hal.science/tel-03905957v1>

Submitted on 19 Dec 2022

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

Par CLAIRE LAYE

ETUDE DE NOUVEAUX CATIONS SILYLIUMS POUR LA SYNTHÈSE
ET LA CATALYSE

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

Soutenue le 14 décembre 2020

Membre du jury :

M. TATON Daniel	Professeur, Université de Bordeaux	Président
M. DONNARD Morgan	Chargé de recherche, CNRS	Rapporteur
M. FENSTERBANK Louis	Professeur, Sorbonne Université	Rapporteur
M. BACEIREDO Antoine	Directeur de recherche, CNRS	Examineur
M. LANDAIS Yannick	Professeur, Université de Bordeaux	Examineur
M. ROBERT Frédéric	Chargé de recherche, CNRS	Examineur

A mes amis et ma famille,

A Nicolas,

« La chance ne sourit qu'aux esprits bien préparés. »

Louis Pasteur

L'objectif de cette thèse est l'étude d'une nouvelle famille d'ions silyliums et leur potentiel pour la catalyse. Ces espèces cationiques possèdent des propriétés remarquables en tant qu'acides de Lewis. L'un de ces objectifs consistait à maîtriser leur grande réactivité, *via* la stabilisation intramoléculaire de l'ion silylium par une base de Lewis. Une série de dérivés silylquinoléiniums a ainsi été générée afin de déterminer le meilleur compromis réactivité/stabilité. L'étude de ces cations silylés par différentes techniques (RMN multinucléaire, diffraction aux rayons X et calculs DFT) a mis en évidence leurs modes de stabilisation intramoléculaires *via* un cycle-à-4 très contraint. Des études ont également permis d'évaluer la stabilité configurationnelle du centré silylé et d'étudier sa capacité à conserver l'information chirale pour de futures applications en catalyse asymétrique. Un second axe de recherche a visé l'application de ces ions silyliums en tant que catalyseurs acides de Lewis pour la synthèse organique. Un équilibre entre le produit de Sila-Friedel-Crafts avec des arènes riches et l'intermédiaire *ipso* correspondant a ainsi été mis en évidence. Une nouvelle méthode de réduction des oxydes de phosphines en présence de silanes et catalysée par le cation trityle a été développée. Finalement, la polymérisation d'esters cycliques, tels que l' ϵ -caprolactone et le carbonate de triméthylène, a été catalysée par les cations silylquinoléiniums. Différentes méthodes d'analyse (RMN, MALDI-TOF, SEC) ont permis de différencier les polymères cycliques et linéaires obtenus en fonction de la quantité d'amorceur introduite dans le milieu réactionnel. Le caractère vivant et contrôlé a été attesté. Une étude expérimentale et théorique a mis en évidence le mécanisme de ces deux polymérisations.

Mots clés : Ions silylium, Acide de Lewis, Silylquinoléinium, Catalyse, Polymérisation.

The objective of this thesis is the study of a new family of silylium ions and their potential for catalysis. These cationic species have remarkable properties as Lewis acids. One of the objectives was to control their high reactivity, *via* the intramolecular stabilization of the silylium ion by a Lewis base. A series of silylquinolinium derivatives was thus generated to determine the best reactivity/stability compromise. The study of these silylated cations by different techniques (multinuclear NMR, X-ray diffraction and DFT calculations) revealed their intramolecular stabilization modes *via* a highly constrained 4-membered ring. Studies have also made it possible to evaluate the configurational stability of the silicon center and to study its capacity to retain chiral information for future applications in asymmetric catalysis. A second line of research aimed at the application of these silylium ions as Lewis acid catalysts for organic synthesis. An equilibrium between the Sila-Friedel-Crafts product with electron-rich arenes and the corresponding *ipso* intermediate was thus demonstrated. A new method for the reduction of phosphine oxides in the presence of silanes and catalyzed by the trityl cation was developed. Finally, the polymerization of cyclic esters, such as ϵ -caprolactone and trimethylene carbonate, was catalyzed by silylquinolinium cations. Different analytical methods (NMR, MALDI-TOF, SEC) made it possible to differentiate the cyclic and linear polymers obtained according to the amount of initiator introduced into the reaction medium. The living and controlled character has been attested. An experimental and theoretical study highlighted the mechanism of these two polymerizations.

Key words: Ions Silylium, Lewis acid, Silylquinolinium, Catalysis, Polymerization.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier Eric Fouquet de m'avoir offert l'opportunité d'effectuer ma thèse au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires. C'est un environnement très agréable et propice pour se former au travail de recherche.

Je souhaite tout particulièrement remercier mes directeurs de thèse, Prof. Dr. Yannick Landais et Dr. Frédéric Robert pour m'avoir accompagnée au cours de ces trois ans. Je vous suis reconnaissante pour votre encadrement, votre disponibilité et votre confiance.

Je souhaite remercier Dr. Morgan Donnard, Prof. Dr. Louis Fensterbank, Dr. Antoine Baceiredo, Prof. Dr. Daniel Taton pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse afin d'évaluer mes travaux.

Je souhaite remercier l'Agence Nationale de la Recherche pour mon financement ainsi que pour le partenariat WISSI (*Weakly Interactions of Stabilized Silylium Ions*) avec l'équipe du Prof. Dr. Tsuyoshi Kato et du Dr. Eddy Maerten à Toulouse, et l'équipe du Pr. Dr. Thomas Müller à Oldenbourg.

Un grand merci à ce dernier pour son accueil chaleureux au sein de son laboratoire à l'institut Carl Von Ossietzky pendant deux mois. Merci à mes différents collègues allemands Saskia, Anastasia, Wiebke, Andrea (du service RMN) et Marc (pour la DRX) qui m'ont fait me sentir comme un membre de leur groupe de recherche durant mon séjour. Je tiens particulièrement à remercier Sandra Künzler qui est devenue une amie après plusieurs mois à partager la même paillasse et à travailler en collaboration sur la même thématique de chiralité des ions silyliums.

Je souhaite également remercier l'ensemble des collaborateurs du CESAMO à Bordeaux avec lesquels j'ai pu travailler lors de ces trois années : Cybille Rossy pour son aide avec la RMN, Christelle Absalon pour sa formation sur le MALDI-TOF et les différentes analyses MS, et Aline Lacoudre pour les analyses par Diffraction aux Rayons X.

Merci beaucoup à Amélie Vax du LCPO pour la formation et l'accès aux analyses SEC. Je tenais à remercier le Prof. Dr. Daniel Taton pour ses conseils sur la thématique de polymérisation.

Merci aux différents étudiants, et certains désormais docteurs, de l'ISM (Morgan, Thifanie, Nicolas, Julien, Quentin, Yoan, Alexis, Amaury, etc.) pour les bons moments, la bonne humeur. Merci à Maxime, Nathalie et Marine pour m'avoir accompagnée aux cours de Yoga où nous avons bien rigolé (et souffert un peu quand même) tous les mercredi soir. Merci Lisa pour ton amitié et nos cours de fitness. Un grand merci à Laura pour sa gentillesse, pour avoir pris soin de mes plantes, et surtout pour tous nos cours de danse ! Ça me rend triste de ne plus pouvoir t'accompagner désormais et je te souhaite une excellente continuation.

Merci à mes collègues, Iman, Damien, Nivesh, Nitin, Suman, Gulbin, Vincent, Shuai, Martin, Dickson pour ces bons moments au laboratoire. Merci à tous pour votre soutien et vos conseils. Un immense merci à mon ami/mentor Anthony qui m'a tant aidée et appris sur les ions silyliums. Je te souhaite une excellente carrière et une belle vie avec ta femme et ta fille. Je ne peux pas parler de mes collègues sans mentionner Jonathan, le super héros du labo ! Toujours disponible pour donner un coup de main, chanter en concert avec moi. En bref, un vrai soutien moral et un véritable ami.

Merci à tous mes amis de Strasbourg et d'ailleurs pour votre soutien et votre amitié si précieuse. C'est une vraie chance d'avoir pu voyager tout autour de l'Europe pour vous voir ou vous recevoir dans ma ville d'accueil.

Merci à ma famille, et belle-famille pour votre présence et bienveillance. Merci beaucoup à mes parents et à ma sœur pour leur soutien tout au long de ses trois ans malgré la distance. Un remerciement particulier pour toi maman, d'avoir relu et corrigé mes fautes de français.

Et, pour finir, merci à toi, Nicolas. Ton amour a été indispensable à ma réussite. Merci pour ton soutien au quotidien, tes conseils avisés et de m'avoir rendu tant de fois le sourire. A notre nouvelle vie à Bâle !

Table des matières

Remerciements	7
Liste des abréviations	15
CHAPITRE 1	17
Chapitre 1 : Etat de l'art sur les ions silyliums.....	19
1. Définition de l'acidité de Lewis	19
2. L'atome de silicium et son acidité de Lewis	20
2.1. Généralités	20
2.2. Vers les ions silyliums	22
3. Ions silyliums	23
3.1. Définition d'un ion silylium, nomenclature.....	23
3.2. Réactivité et stabilité, comparaison avec le carbone.....	24
3.3. Synthèse des ions silyliums	25
3.3.1. Rupture de la liaison Silicium-Hydrogène	25
3.3.2. Rupture de la liaison Silicium-Carbone	25
3.3.3. Redistribution	27
3.4. Importance du choix du solvant.....	27
3.5. Importance du choix de l'anion.....	28
4. Stratégies de stabilisation des ions silyliums.....	31
5. Applications des ions silyliums en catalyse	33
5.1. Réaction de Diels Alder	33
5.2. Réaction d'hydrosilylation.....	36
5.2.1. Hydrosilylation d'alcènes	36
5.2.2. Hydrosilylation de liaisons CO, CN.....	37
5.2.3. Hydrosilylation de cyclopropanes.....	40
5.3. Activation de liaisons C-F.....	41
5.3.1. Réaction d'hydrodéfluoration.....	41
5.3.2. Réaction de Friedel-Crafts.....	44
5.4. Réaction d'aldolisation de Mukaiyama et Hosomi-Sakurai	47
5.4.1. Réaction d'aldolisation de Mukaiyama.....	47
5.4.2. Réaction de Hosomi-Sakurai	48
5.5. Réaction de cycloaddition (5+1).....	49
5.6. Réaction de Sila-Friedel-Crafts	49
5.7. Activation de petites molécules.....	51

6. Conclusion	53
CHAPITRE 2	55
Chapitre 2 : Synthèse d'ions silyliums stabilisés par une quinoléine	57
1. Etat de l'art de l'utilisation de l'azote afin de stabiliser les ions silyliums	57
2. Synthèse des quinolylsilanes	59
2.1. Synthèses des 8-bromoquinoléines	59
2.2. Synthèse des silanes de départ	61
2.3. Comparaison des silanes obtenus	65
3. Synthèse des silylquinoléniums	67
3.1. Synthèse des cations silylés	67
3.2. Comparaison des ions silyliums formés	69
4. Evidences structurales	71
4.1. RMN ¹⁵ N	71
4.2. RMN DOSY ¹ H	74
4.3. Calculs DFT	76
4.4. Diffraction des rayons X	79
5. Acidité de Lewis	81
5.1. Etat de l'art sur les échelles de mesure de l'acidité de Lewis	81
5.2. Mesure de l'acidité de Lewis	83
6. Conclusion	85
CHAPITRE 3	87
Chapitre 3 : Chiralité Si-centrée	89
1. Etat de l'art	89
1.1. Silicium chiral tétravalent	89
1.1.1. Intérêts de la chiralité sur le silicium	89
1.1.2. Stabilité configurationnelle	91
1.2. Chiralité portée par le cation	92
1.2.1. Chiralité portée par le squelette	92
1.2.2. Chiralité mixte	93
1.2.3. Chiralité Si-centrée	96
1.3. Chiralité portée par l'anion	96
2. Concepts envisagés	99
3. Synthèse d'un silane énantiopur	99
3.1. Dédoublément de sels diastéréoisomères	100
3.2. Dédoublément par séparation d'éthers de silyle diastéréoisomériques	101
3.3. Dédoublément cinétique pour l'obtention d'éthers de silyle diastéréoisomériques	103

3.4. Réduction pour l'obtention d'un silane énanti enrichi	105
3.5. Diffraction des rayons X du silane énantio pur (S)-(+)-84	106
4. Mémoire de chiralité	108
4.1. Addition d'une source d'hydrure	109
4.1.1. Tests de mémoire de chiralité	109
4.1.2. Comparaison et proposition mécanistique	110
4.2. Etude du sous-produit observé à -80°C	113
4.3. Addition d'un nucléophile	117
5. Approche par dédoublement cinétique dynamique	120
6. Conclusion	121
CHAPITRE 4	123
Chapitre 4 : Utilisation des silylquinoléiniums en synthèse organique	125
1. Les réactions de Diels-Alder	125
2. Activation de liaison C-F	128
3. Sila-Friedel-Crafts	130
3.1. N-Méthyle indole	130
3.2. Diméthylaniline	132
4. Réduction des oxydes de phosphines en phosphines	135
4.1. Etat de l'art	135
4.2. Utilisation de notre catalyseur pour cette réaction	137
4.3. Optimisation des conditions opératoires	139
4.3.1. Choix du solvant	139
4.3.2. Choix de la température	139
4.3.3. Choix et quantité du réducteur	140
4.3.4. Choix et quantité du catalyseur	142
4.3.5. Influence de la concentration	143
4.3.6. Importance de l'atmosphère inerte	144
4.4. Bibliothèque de phosphines	145
4.4.1. Synthèse des oxydes de phosphines	145
4.4.2. Bibliothèque de phosphines secondaires et tertiaires	146
4.4.3. Bibliothèque de bisphosphines tertiaires	148
4.4.4. Evaluation de la chimiosélectivité	149
4.5. Chiralité P-centrée	151
4.5.1. Monophosphine secondaire	152
4.5.2. Monophosphine tertiaire	155
4.5.1. Bisphosphine	156

4.6. Etude mécanistique	159
4.6.1. Investigation par RMN	159
4.7. Conclusion	164
5. Conclusion	165
CHAPITRE 5	167
Chapitre 5 : Utilisation des silylquinoléiniums pour la synthèse de polymères.....	169
1. Etat de l'art	169
1.1. Intérêt pour les polyesters aliphatiques.....	169
1.2. Synthèse des polyesters par polycondensation	170
1.3. Synthèse des polyesters par ouverture de cycle	171
1.3.1. Voie cationique	171
1.3.2. Voies anionique et nucléophile.....	173
1.3.3. Activation bifonctionnelle	176
1.3.4. Réactions secondaires.....	177
1.4. Synthèse des polyesters cycliques.....	178
1.4.1. Fermeture de cycle.....	179
1.4.2. Expansion de cycle	179
2. Concept envisagé.....	181
3. Description des méthodes analytiques employées.....	181
3.1. MALDI	182
3.2. SEC	183
4. Optimisation des conditions opératoires	185
4.1. Choix du solvant et de la température	186
4.2. Choix du catalyseur	189
5. Impact de la quantité d'amorceur	192
6. Etude des polymères linéaires poly(ϵ -caprolactones).....	196
6.1. Identification	196
6.2. Répétabilité de la réaction	198
6.3. Polymérisation contrôlée	200
6.4. Polymérisation vivante	202
7. Etude des polymères cycliques poly(ϵ -caprolactones).....	204
7.1. Identification	204
7.2. Polymérisation contrôlée	205
7.3. Polymérisation vivante	207
7.4. Comparaison avec le trityle TPFPB	210
8. Etude mécanistique.....	212

8.1. Investigations par RMN	212
8.1.1. Etude de différents mélanges	212
8.1.2. Ajouts consécutifs d'un équivalent de monomère	217
8.2. Proposition mécanistique.....	220
9. Polymères à blocs.....	222
9.1. Activations de lactones	223
9.2. Activation du DL-Lactide	224
9.3. Activation du carbonate de triméthylène	225
9.3.1. Activation du monomère	225
9.3.2. Identification des polymères formés	225
9.3.3. Polymérisation cyclique contrôlée.....	228
9.3.4. Polymérisation cyclique vivante	232
9.3.5. Copolymérisation PCL-PTMC	235
10. Conclusion	238
CONCLUSION GENERALE	239
Conclusion générale	241
Perspectives	245
EXPERIMENTAL PART	247
General Informations	249
Experimental part - Chapter 2	251
Experimental part - Chapter 3	294
Experimental part - Chapter 4	313
Experimental part - Chapter 5	352
X-Ray structures	361

Liste des abréviations

Les abréviations concernant des termes en anglais sont indiquées en italique.

(+)-DIP-Cl : (+)-B-chlorodiisopinocampénylborane

ACE : Active Chain-End propagation mechanism

AM : Activated Monomer propagating mechanism

BCF : Tris(pentafluorophényl)borate

BDE : Bound-Dissociation Energy

BEMP : 2-tert-butylimino-2-diéthylamino-1,3-diméthylperhydro-1,2,3-diazaphosphorine

BINOL : 1,1'-Bi-2-Naphtol

BL : β -butyrolactone

Bn : Benzyle

BSC : Bartlett-Condon-Schneider

CL : ϵ -Caprolactone

DBU : 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ène

DIBAL-H : Hydrure de diisobutylaluminium

DOSY : Diffusion Ordered Spectroscopy

DFT : Density Functional Theory

DMAP : 4-(diméthylamino)pyridine

dRI : Détecteur à Indice de Réfraction

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : Differential Scanning Calorimetry

Et : Ethyle

FBN : *p*-Fluorobenzonitrile

FLP : Frustrated Lewis Pairs

Fm : 9-fluorénylméthyle

Hal : Halogène

HDF : Hydrodéfluoration

HMBC : Heteronuclear Multiple Bond Correlation

GPC : Chromatographie à Permation de Gel

***i*-Pr** : *iso*-Propyle

IDPi : Imidodiphosphorimidate

IR : InfraRouge

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

LA : DL-Lactide

LA : Lewis Acid

LB : Lewis Base

LDI : Désorption/Ionization par Laser

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MALDI : Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization

Me : Méthyle

Mes : Mésityle
MMA : Méthacrylate de méthyle
M_n : Masse molaire moyenne en poids
MS : Spectrométrie de Masse
MTBD : N-Méthyl 1,4,7-triazabicyclodécène
MTDA : Méthyl Triméthylsilyl Diméthylcétène Acétale
M_w : Masse molaire moyenne en nombre
n-Bu : *normal*-Butyle
NHC : *N*-HétéroCycliques
p-TSA : *para*-toluènesulfonique
PCL : Poly(ε-Caprolactone)
PDI : Indice de PolyDispersité
Pd-NP : Nanoparticules de Palladium
PGA : Poly(Acide Glycolique)
Ph : Phényle
PLA : Poly(Acide Lactide)
PMMA : Polyméthacrylate de méthyle
PPA : Acide PolyPhosphorique
PPY : 4-pyrrolidinopyridine
REACH : Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals
REP : Ring-Expansion Polymerization
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
ROP : Ring Opening Polymerization
SE_{Ar} : Substitution Electrophile Aromatique
SEC : Chromatographie d'Exclusion Stérique
S_{N2} : Substitution Nucléophile de type 2
t-Bu : *tert*-Butyle
ta : Température ambiante
TBD : 1,4,7-triazabicyclodécène
Tf : Triflate
TMC : Carbonate de TriMéthylène
TMS : TriMéthylSilyle
TOF : Time Of Flight
TOF : Turn Over Frequency
TON : Turn Over Number
TFPB : Tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate
TPFPB : Tétrakis(pentafluorophényl)borate
UV : UltraViolet
VdW : Van der Waals
VL : δ-valérolactone
WCA : Weakly Coordinating Anion

CHAPITRE 1

Etat de l'art sur les ions
silyliums

Chapitre 1 : Etat de l'art sur les ions silyliums

1. Définition de l'acidité de Lewis

En 1923, J. Brønsted¹, T. Lowry² et G. N. Lewis³ ont indépendamment établi leur théorie sur l'acidité. Les deux premiers auteurs ont déterminé qu'un acide (HA) est une espèce qui a tendance à céder un ou plusieurs protons alors qu'une base (B) est une espèce qui a tendance à accepter un ou plusieurs protons (**Schéma 1**). Cette définition de l'acidité est connue aujourd'hui sous le nom "acidité de Brønsted".



Schéma 1 : Acidité de Brønsted

Lewis quant à lui suggère qu'un acide de Lewis (AX₃) est une espèce qui peut se lier à un doublet d'électrons ; et une base de Lewis (DL₃) est une espèce qui peut combler une lacune électronique. L'adduit de Lewis est le résultat d'une réaction entre un acide et une base de Lewis où une liaison de coordination permet de stabiliser le système global (**Schéma 2**).

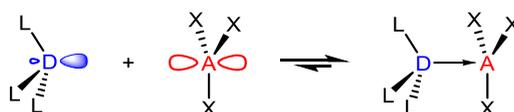


Schéma 2 : Acidité de Lewis

Lorsqu'un encombrement stérique est localisé à proximité du centre acide et/ou basique, la formation de la liaison de coordination est inhibée, formant de ce fait des paires de Lewis frustrées (*Frustrated Lewis Pairs* en anglais ou FLP). Brown est le premier à avoir observé ce phénomène en 1942⁴, notamment entre la 2,6-lutidine et le triméthylborane (**Schéma 3**).

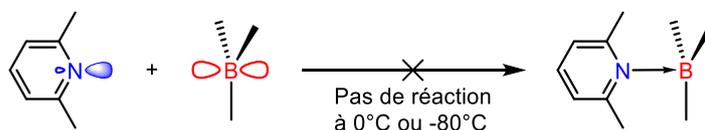


Schéma 3 : Première paire de Lewis frustrée de Brown

L'exacerbation de l'acidité et de la basicité des deux composés initiaux constituant la paire de Lewis frustrée a été exploitée par Stephan⁵, lors de l'activation du dihydrogène. En 2013, une étude théorique a mis en évidence que la densité électronique du doublet non liant de la base de Lewis se reporte dans l'orbitale anti-liante σ^* du dihydrogène. La densité électronique de l'orbitale liante σ du dihydrogène se reporte quant à elle dans l'orbitale vacante de l'acide de Lewis. Cette activation duale du dihydrogène permet la rupture de liaison H-H (**Schéma 4**)⁶.

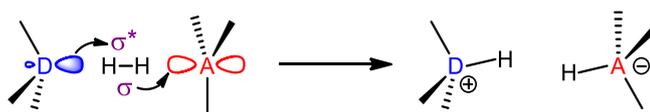


Schéma 4 : Modèle du transfert d'électron pour cliver le dihydrogène par une FLP

¹ J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, 42, 718–728.

² T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, 42, 43–47.

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

⁴ H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 325–329.

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

⁶ T. A. Rokob, I. Bakó, A. Stirling, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4425–4437.

2. L’atome de silicium et son acidité de Lewis

2.1. Généralités

Etant l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre, le silicium a un impact majeur sur l'économie mondiale moderne. Le dioxyde de silicium et les silicates sont utilisés dans des applications industrielles, par exemple pour le raffinage de l'acier ou comme composants du ciment, du mortier et pour la production du verre⁷. De plus, les propriétés semi-conductrices du silicium sont extrêmement importantes notamment parce que les semi-conducteurs sont installés dans les ordinateurs, les téléphones portables, etc. Le silicium représente un élément primordial de la technologie moderne parce qu'il possède aussi un rôle important de semi-conducteur dans le développement des panneaux solaires photovoltaïques, qui est actuellement l'une des technologies clés dans la lutte contre le changement climatique⁸. Néanmoins, les propriétés chimiques du silicium ne sont pas moins importantes que ses propriétés physiques.

Le silicium est le 14^{ème} élément du tableau périodique de Mendeleïv et se positionne juste en dessous du carbone. Son électronégativité sur l'échelle de Pauling est plus faible que ce dernier ($\chi_{\text{Si}} = 1.90$ et $\chi_{\text{C}} = 2.55$), tandis que son rayon atomique est plus grand ($r_{\text{Si}} = 1.1$ et $r_{\text{C}} = 0.7$). Le silicium effectue des liaisons plus longues que le carbone, mais certaines liaisons sont bien plus fortes, comme avec l'oxygène et le fluor (**Tableau 1**).^{9,10}

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

^a Énergies de dissociation de liaison issues de la référence 9.

^b Longueurs issues de la base de donnée CCCBDB.

^c Longueurs issues de la référence 10.

Tableau 1 : Comparaison des forces et énergies de liaisons entre le carbone et le silicium

Le silicium possède quatre électrons de valence au vu de sa configuration électronique ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$). Comme le carbone, il forme généralement après hybridation quatre liaisons (**Figure 1**).

⁷ W. Zulehner, B. Neuer, G. Rau, *Silicon – Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2000**.

⁸ S. De Wolf, A. Descoedres, Z. C. Holman, C. Ballif, *Green* **2012**, *2*, 7-24.

⁹ Y. R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, **2007**.

¹⁰ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.

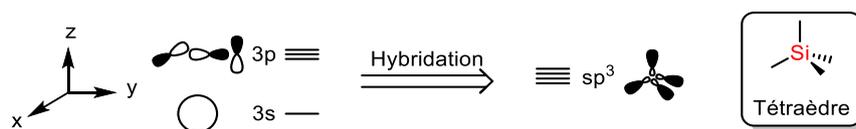


Figure 1 : Hybridation de type sp^3 des orbitales du silicium

Contrairement au carbone, le silicium peut étendre sa valence vers la penta- ou l'hexacoordination. Cette hypervalence est expliquée par une hybridation partielle des orbitales atomiques (OA) s et p formant un système sp^2p où l'OA p est impliquée dans une liaison à trois centres et quatre électrons (3c-4e)¹¹. L'écart énergétique important entre les orbitales p et d du silicium rend une hybridation sp^2dp très peu probable¹². Les trois orbitales moléculaires (OM) résultantes sont liantes, non-liantes et anti-liantes (**Figure 2**). Ce modèle reflète les propriétés expérimentales des silicates (Si^IV) : l'OM non-liante occupée par deux électrons place sa densité électronique sur les ligands en positions apicales ; des ligands très électronégatifs tels que le fluor, l'oxygène ou le chlore sont indispensables pour stabiliser le recouvrement 3c-4e ; les ligands électroattracteurs exacerbent l'électropositivité de l'atome de silicium le rendant meilleur acide de Lewis.

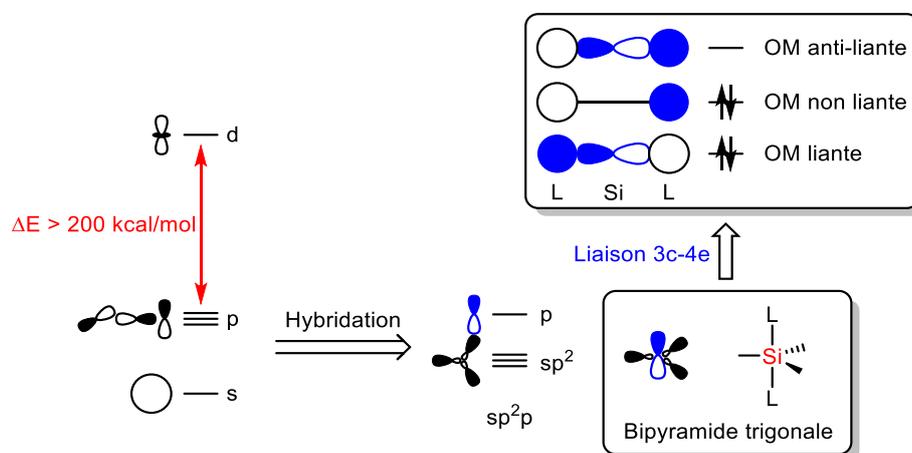


Figure 2 : Hybridation sp^2p du silicium pentavalent, et liaison 3c-4e

En résumé, lorsque le silicium passe de tétra- à pentavalent, il devient plus électrophile alors que ses substituants deviennent plus nucléophiles. Il peut alors accueillir un sixième ligand et ainsi atteindre l'hexavalence dans laquelle il perd son acidité de Lewis alors que ses substituants deviennent très nucléophiles (**Figure 3**).

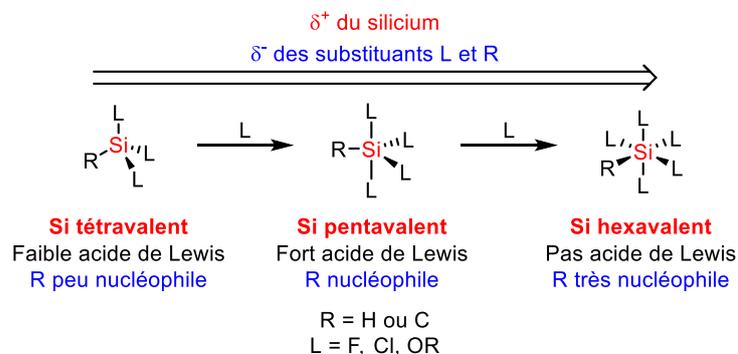


Figure 3 : Hypervalence du silicium

¹¹ C. A. Ramsden, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 111.

¹² E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7940–7951.

Comme nous avons pu le constater à travers ses propriétés électroniques, le silicium possède des propriétés d’acide de Lewis. Afin de favoriser celle-ci en catalyse organique, il est nécessaire d’activer le silicium en choisissant judicieusement ces substituants afin de faciliter l’accession aux différents états de valence. La première méthode revient à placer des substituants électroattracteurs (halogènes, substituants oxygénés ou azotés) autour du centre silylé afin de réduire sa charge partielle par délocalisation électronique. Un autre moyen d’activer un organosilane tétravalent est d’introduire une contrainte cyclique. En effet, si une tension de cycle est présente dans un organosilane tétravalent, elle prédisposera le silicium à l’hypervalence car la contrainte angulaire sera moindre en plaçant ses substituants en position axiale et équatoriale. Elle conduira le composé dans un état thermodynamiquement plus stable (**Figure 4**).

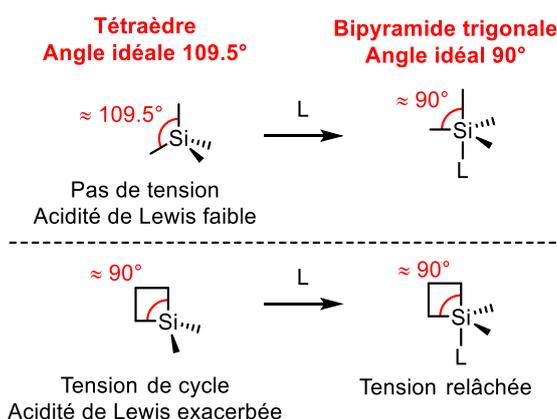


Figure 4 : Tension de cycle et acidité de Lewis des organosilanes

La dernière solution pour exacerber l’acidité de Lewis du silicium présente chez le silicium pentavalent et tétravalent consiste à passer à un silicium trivalent qui possède une acidité de Lewis bien plus prononcée.

2.2. Vers les ions silyliums

L’acidité de Lewis des dérivés silylés peut être exacerbée par la présence d’une liaison Si-X très polarisée et facilement rompue. Les triflates de silyles (R_3SiOTf) en sont de parfaits exemples grâce à la forte polarisation de la liaison silicium-oxygène associée à la grande stabilité de l’anion triflate. Cependant la nature de cette liaison est covalente plutôt que ionique (**Schéma 5**).



Schéma 5 : Acidité de Lewis des triflates de silyle

Cet anion est très facilement substitué par des bases de Lewis et nucléophiles pour former une paire d’ions, poussant ainsi l’équilibre dans le sens de produits ioniques. On suppose que plus l’anion sera stabilisé plus la liaison avec le groupement silylé sera faible, et plus l’électrophilie et donc l’acidité de Lewis du silicium sera forte. Ghosez a ainsi synthétisé le triflimide de triméthylsilyle **1** ($TMSNTf_2$)¹³. Une étude par spectroscopie RMN de ce composé a été réalisée et son déplacement chimique en silicium a été comparé au $TMSOTf$ **2**. En effet, la RMN du silicium ^{29}Si traduit l’environnement électronique autour de ce dernier. Plus le silicium est électrodéficient (déblindé), plus son déplacement chimique est déplacé vers les hautes fréquences. Dans ce cas précis, le $TMSNTf_2$ possède un déplacement chimique plus élevé

¹³ B. Mathieu, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5497–5500.

que TMSOTf (respectivement 55.9 et 43.5 ppm) traduisant ainsi une plus grande acidité pour le dérivé triflimide (**Figure 5**). Cette observation est confirmée par une acidité de Lewis supérieure du triflimide dans la réaction de Diels-Alder entre l'acrylate de méthyle et divers diènes¹³.

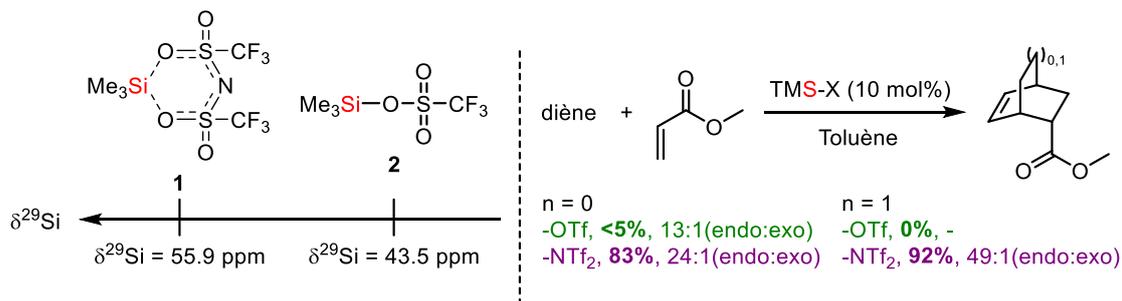


Figure 5 : Déplacements chimiques en RMN ²⁹Si du TMSNTf₂ et TMSOTf et comparaison de leurs réactivités pour les réactions de cycloaddition

Finalement, malgré la très grande réactivité de ces composés, ils sont toujours dotés d'une liaison Si-O et Si-N covalente, formant des composés tétravalents. En parvenant à dissocier totalement le cation silyle et son anion, des acides de Lewis extrêmement forts seront ainsi formés : les ions silyliums.

3. Ions silyliums

3.1. Définition d'un ion silylium, nomenclature

D'après la nomenclature IUPAC¹⁴, un *cation silylé* correspond à n'importe quelle espèce comportant un silicium cationique quelque soit son état de coordination. Les *ions silyliums* correspondent aux cations trivalents [R₃Si⁺] formés à partir de silanes tétravalents. Le terme *ions silaniums* désignent quant à eux les cations pentavalents [R₅Si⁺] obtenus à partir de silanes tétravalents.

Les ions silyliums peuvent être classés par leur nombre de substituants organiques : tertiaires (trois), secondaires (deux) ou primaires (un) (**Figure 6**). L'ion silylium H₃Si⁺ ne porte quant à lui que des hydrogènes comme substituants. Les ions silyliums peuvent être ensuite définis comme hétéroleptiques (au moins deux substituants différents) ou homoleptiques (trois substituants identiques).

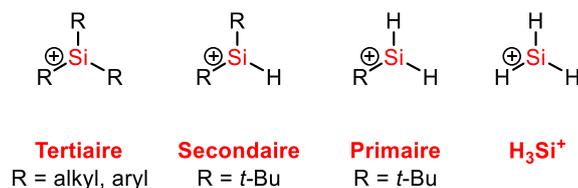


Figure 6 : Classification des ions silyliums

L'ion silylium est ainsi une espèce chargée positivement, tricoordinée, et qui possède une géométrie planaire trigonale, avec des angles de liaison idéalement de 120°. De ce fait, ils sont isolobaux et isostructuraux des boranes [R₃B] et des carbéniums [R₃C⁺]¹⁵ (**Figure 7**).

¹⁴ N. G. Connelly, T. Dahmus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC recommendations 2005*, RSC Publishing/IUPAC, **2005**.

¹⁵ V. Y. Lee, *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 351–369.

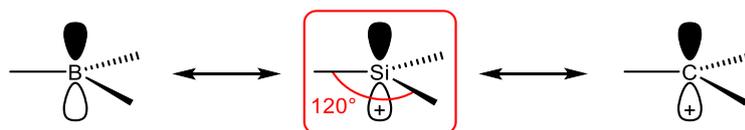


Figure 7 : Structure et géométrie d’un ion silylium, similarité avec les boranes et les carbéniums

Malgré leur relation proche avec les carbocations dont la structure a été prouvée dès le début du XX^{ème} siècle, les ions silyliums n’ont été formellement reportés qu’en 1997¹⁶. Une preuve structurale n’a été obtenue par diffraction des rayons X qu’en 2002 par le groupe de Lambert¹⁷, soit 100 ans après leurs homologues plus légers. Ceci reflète bien leur très grande réactivité qui rend leur étude beaucoup plus difficile.

3.2. Réactivité et stabilité, comparaison avec le carbone

Comme nous l’avons indiqué précédemment, les différences principales entre l’atome de silicium et celui du carbone concernent l’électronégativité, la polarisation, et le rayon atomique : le silicium est remarquablement plus électropositif que le carbone (1.90 vs. 2.55 sur l’échelle de Pauling), plus polarisable, et significativement plus gros. Ainsi, le silicium devrait s’accommoder plus facilement que le carbone d’une charge positive, rendant la génération et la stabilisation des ions silyliums R_3Si^+ plus aisées comparées à leurs analogues R_3C^+ . Ce résultat est vérifié en phase gazeuse, où un grand nombre de dérivés de cations silylés ont été générés facilement et identifiés avec succès¹⁵.

En revanche, en phase condensée, la situation s’inverse, les ions carbéniums sont stabilisés bien plus rapidement. La grande instabilité des ions silyliums, qui peut être surprenante à première vue, est due à l’exceptionnelle électrophilie des ions silyliums (excédant grandement celle des carbéniums). En effet, en raison de la différence d’électronégativité avec le carbone, les liaisons Si-C sont polarisées et la densité électronique est attirée par le carbone, laissant une charge partielle positive sur le silicium qui s’ajoute dans le cas des ions silyliums à la charge positive liée à l’orbitale p vacante. Les ions silyliums souffrent alors d’une accumulation de charges positives. A cause de la longueur des liaisons importante et du mauvais recouvrement de leur orbitale 3p vacante avec les orbitales des éléments présents comme substituants (carbone, azote, oxygène), cette charge peut difficilement être délocalisée par hyperconjugaison ou π -conjugaison. Mais l’instabilité est surtout d’origine cinétique car la formation de liaisons longues éloigne les substituants du centre cationique des ions silyliums, diminuant ainsi sa protection stérique. Ils sont donc accessibles à n’importe quel nucléophile (σ -, π - ou n -donneur) présent en solution ou même à l’état solide. Ces défauts de stabilisation contribuent à expliquer l’instabilité cinétique des ions silyliums mais aussi leur exceptionnelle acidité de Lewis.

En conséquence, il semble essentiel afin d’éviter de perdre partiellement ou totalement l’acidité de Lewis du cation silylé par interaction avec une base de Lewis externe, de choisir avec soin le solvant, le contre-anion et les substituants du silicium. Il convient de répondre à deux demandes majeures : apporter suffisamment de protection stérique du centre cationique afin de le protéger des attaques externes à la fois du contre-anion et du solvant (stabilisation cinétique) ; apporter une forte donation électronique pour stabiliser la charge positive du silicium (stabilisation thermodynamique).

¹⁶ J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 400–401.

¹⁷ K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. I. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825–827.

3.3. Synthèse des ions silyliums

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

3.3.1. Rupture de la liaison Silicium-Hydrogène

Inspirée par la réaction de Bartlett-Condon-Schneider (BSC)¹⁸, Corey a appliqué aux silanes la réaction de transfert d’hydrure entre un carbénium et un silane¹⁹. Cette réaction généralement nommée Bartlett-Condon-Schneider, mais aussi parfois protocole ou méthode de Corey, est reconnue comme la méthode la plus populaire et la plus utilisée pour générer des ions silyliums. En présence d’un acide de Lewis, la liaison Si-H peut se rompre et former l’ion silylium et l’adduit de Lewis hydrogéné. Bien que le cation carboné soit plus stable que le cation silylé, la force motrice de la réaction est la formation d’une liaison C-H plus forte que la liaison Si-H (**Schéma 6**).

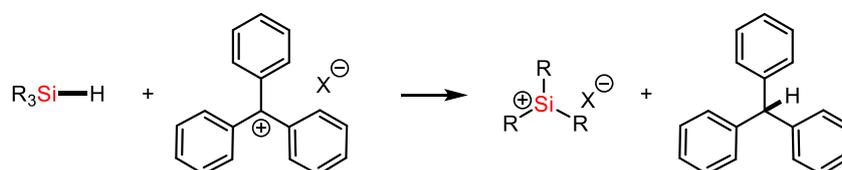


Schéma 6 : Transfert d’hydrure par la réaction de Bartlett-Condon-Schneider

Le cation trityle est l’acide de Lewis le plus employé pour cette réaction, avec différents contre-anions très peu coordinants, permettant d’obtenir le cation silylé dans des temps de réactions très brefs (quelques secondes à quelques minutes). L’inconvénient majeur de l’utilisation de ce cation trityle provient de son encombrement stérique qui peut rendre la réaction très lente voire inexistante pour un silane fortement encombré.

3.3.2. Rupture de la liaison Silicium-Carbone

Typiquement, la réaction de Corey ne permet pas de préparer des cations triarylsilyliums à cause de l’encombrement stérique des réactifs. Ainsi, l’ion trimésitylsilylium **3** a été synthétisé par rupture hétérolytique d’une liaison Si-C. Cette stratégie alternative permet de former des ions silylium en faisant cette fois-ci l’abstraction d’un anion allylique à partir d’un allylsilane (**Schéma 7**).

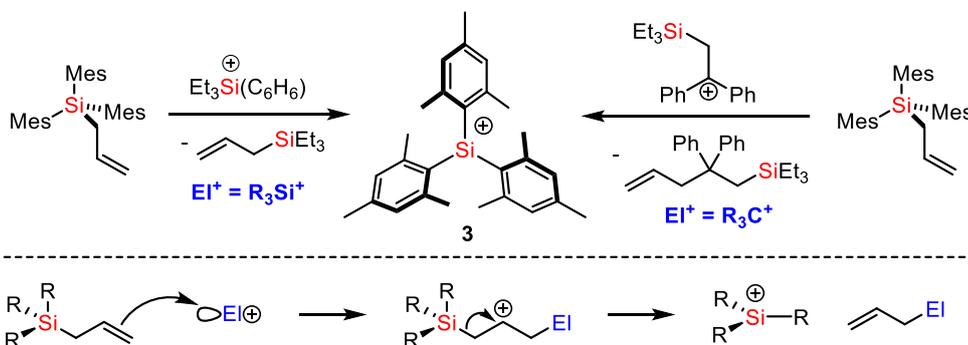


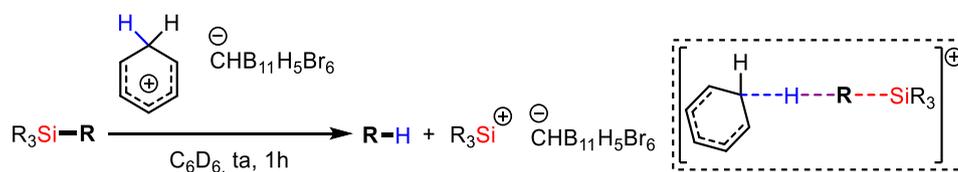
Schéma 7 : Rupture de liaison silicium-carbone pour la synthèse du trimésitylsilylium (anion TFPFB omis pour plus de clarté)

¹⁸ P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531-1539.

¹⁹ J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237–3238.

Cette méthode nécessite des électrophiles très forts tels que des carbocations ou des ions aréniums silylés et un bon groupement partant sur le silicium²⁰. Ce groupement partant est souvent un substituant allylique, le centre réactif étant ainsi éloigné de la gêne stérique. En effet, comme illustré au **Schéma 7**, le groupement allyle est activé par l’acide de Lewis (sur le centre en γ) formant un carbénium stabilisé par l’effet β du silicium. Cet intermédiaire se fragmente ensuite pour former l’électrophile allylé comme sous-produit et l’ion silylium désiré.

Récemment, Oestreich a développé une nouvelle méthode d’accès à la synthèse de cations silylés par rupture de liaisons Si-C(sp³) en utilisant le benzénium carborane décrit par Reed [C₆H₇][HCB₁₁H₅Br₆]²¹. Cet acide de Brønsted très fort permet la formation d’un cation silylé stabilisé par l’anion directement à partir de précurseurs non fonctionnalisés de type SiR₄ (R = Me, Et, *n*-Bu). De plus, d’autres substituants tels que les allyles, vinyles, benzyles et phényles sont des groupes partants possibles (**Tableau 2**, entrée 4-7)²². En outre, grâce à cette méthode, le groupe d’Oestreich a été le premier à accéder au cation (triméthylsilyl)diméthylsilylium [Me₃Si-SiMe₂]⁺. Une étude théorique réalisée semble indiquer que le proton attaque le groupement carboné sur la face opposée au centre silylé, s’apparentant ainsi à un mécanisme de type substitution électrophile SE₂.



Entrée	Silane	Alcane	Silylium
1	R ₄ Si (R = Me, Et, <i>n</i> -Bu)	R-H	R ₃ Si ⁺
2	<i>i</i> -Pr ₂ MeSi-Me	Me-H	<i>i</i> -Pr ₂ MeSi ⁺
3	<i>t</i> -BuMe ₂ Si-Me	Me-H	<i>t</i> -BuMe ₂ Si ⁺
4	R ₃ Si-Allyl (R = <i>i</i> -Pr, Me)	Allyl-H	R ₃ Si ⁺
5	Me ₃ Si-Vinyl	Vinyl-H	Me ₃ Si ⁺
6	Me ₃ Si-Ph	Ph-H	Me ₃ Si ⁺
7	Me ₃ Si-Bn	Bn-H	Me ₃ Si ⁺
8	Me ₃ Si-SiMe ₂ -Me	Me-H	[Me ₃ Si-SiMe ₂] ⁺

Tableau 2 : Rupture de liaison silicium-carbone par protonation de silanes

Très récemment, cette équipe a étendu cette méthodologie aux silanes secondaires et primaires²³. C’est actuellement la seule méthode connue pour synthétiser de tels composés. Ces ions silyliums, substitués (ou non) par des groupements *t*-Bu et stabilisés par les carboranes, sont accessibles soit par la rupture d’une liaison Si-C(sp²) soit par déhydrogénation (**Schéma 8**). Il n’est pas possible d’appliquer la seconde voie pour obtenir le SiH₃⁺ à cause de la nature volatile et pyrophorique du composé SiH₄.

²⁰ J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5001–5008.

²¹ C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796–1804.

²² Q. Wu, Z.-W. Qu, L. Omann, E. Irran, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9176–9179.

²³ Q. Wu, E. Irran, R. Müller, M. Kaupp, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Science* **2019**, *365*, 168–172.

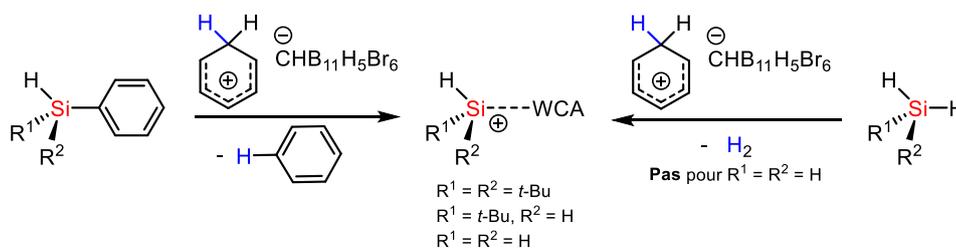


Schéma 8 : Accès aux ions silyliums secondaires, tertiaires et SiH_3^+

3.3.3. Redistribution

Une autre méthode de préparation des ions triarylsilyliums a été développée en 2011 par Müller. Ce dernier utilise le phénomène de redistribution pour effectuer la synthèse d'ions silyliums issue de silanes très encombrés qui ne peuvent pas être obtenus directement par réaction de BSC. Dans cette réaction, le diarylméthylsilane **A** est traité avec le cation trityle et forme l'intermédiaire cationique **B**. Ce dernier est non-stabilisé et réagit directement avec le silane **A** avec un échange de substituants pour former le cation triarylsilylé **C** et le sous-produit triméthylsilane (**Schéma 9**)^{24,25}.



Schéma 9 : Synthèse d'ions silyliums encombrés par redistribution

Cette méthode permet l'accès aux dérivés xylyl-, duryl-, pentaméthylphényl-triisopropylphényl-triarylsilylium à partir des dérivés diarylalkylsilanes, avec différents substituants alkyles possibles (Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu).

3.4. Importance du choix du solvant

L'impact du solvant sur la stabilité et la réactivité des ions silyliums a été démontré dès les premières études. Dans un premier temps, les solvants polaires aprotiques ont été envisagés afin de favoriser la formation d'espèces ioniques. Cependant, les espèces générées en présence d'acétonitrile étaient immédiatement complexées au solvant pour former des silylnitriliums (**Schéma 10**). Le même phénomène a également été identifié en présence d'éthers, tel que le diéthyléther, avec la production de l'oxonium correspondant²⁶. Dans les deux cas, l'adduit de Lewis généré apparaît plus stable, impliquant pour le silylium la perte d'une grande partie de sa réactivité.

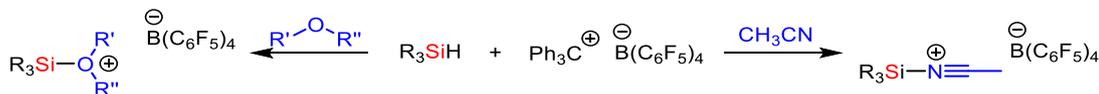


Schéma 10 : Complexation des ions silyliums par les solvants polaires

Les solvants aromatiques polarisables tels que le benzène et le toluène se sont par la suite avérés être de bons solvants pour la synthèse de cations silylés en solution. L'atome de silicium interagit avec le solvant

²⁴ A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636–12638.

²⁵ A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 4713–4722.

²⁶ M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1993**, *22*, 153–156.

aromatique en formant un intermédiaire de Wheland dont la liaison Si-Ar est intermédiaire entre une coordination σ et π , offrant une stabilisation aux ions silyliums tout en les maintenant très réactifs (**Figure 8**).

En utilisant le contre-anion tétrakis(pentafluorophényl)borate (TPFPB), un système biphasique est formé dans le toluène et le benzène. La phase inférieure contient le silyl borate et autres espèces ioniques obtenus en forte concentration. La phase supérieure quant à elle contient l’excès des espèces neutres telles que le triphénylméthane, les silanes, et autres sous-produits neutres. Ce phénomène peut être mis à profit pour isoler l’ion silylium en ne gardant que la phase inférieure.



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

Les solvants aromatiques halogénés, tels que le fluorobenzène, le chlorobenzène et le 1,2-dichlorobenzène sont aussi de très bons solvants. Leurs systèmes aromatiques moins riches les rendent plus inertes vis-à-vis des réactions secondaires et se complexent généralement aux ions silyliums par leur(s) hétéroatome(s) (**Figure 8**). De plus, ces derniers ont l’avantage de former un système homogène (ce qui n’est pas le cas des solvants aromatiques), ce qui peut être d’un grand intérêt pour les études RMN.

La stabilisation par les solvants aromatiques halogénés ou non reste la méthode la plus commune pour synthétiser des cations silylés. Cette stratégie de stabilisation est pratique puisque la synthèse peut directement être réalisée dans ces solvants. Il faut retenir que la sphère de coordination du silicium des ions arénium silylés passe de trois (cas idéal pour les *ions silyliums*), à quatre. C’est pourquoi le terme général de *cation silylé* semble plus approprié pour ces espèces cationiques.

Le dichlorométhane peut également être considéré comme un bon solvant pour les ions silyliums. Il possède l’avantage de produire une solution homogène, d’être moins onéreux et il permet d’effectuer des réactions à très basses températures (-95°C). En revanche, son utilisation devient toutefois contre-indiquée pour la synthèse des ions silyliums peu stabilisés puisqu’en raison de la force de liaison Si-Cl élevée, ils ont tendance à abstraire facilement un ion chlorure pour former le chlorosilane correspondant et conduire à des dégradations²⁷ (**Schéma 11**).

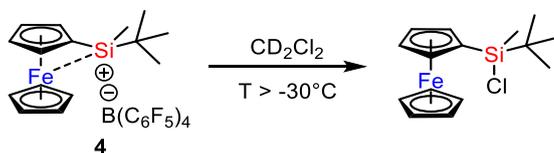


Schéma 11 : Réaction d’abstraction d’ion chlorure du dichlorométhane par un ion silylium

3.5. Importance du choix de l’anion

Une étape importante pour l’isolation des cations silylés a été franchie avec le développement de nouveaux contre-anions. En effet, différents anions très peu coordinants (WCA pour *Weakly Coordinating Anions*) ont été testés permettant d’obtenir des paires d’ions où les interactions entre le cation silylé et

²⁷ H. F. T. Klare, K. Bergander, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9077–9079.

l'anion sont minimales. Les ions triflates (TfO^-) et perchlorate (ClO_4^-) forment une liaison covalente oxygène-silicium. Les dérivés de l'antimoine (SbF_6^- et SbCl_6^-) et le tétrafluoroborate (BF_4^-) conduisent à une dégradation très rapide de l'ion silylium par abstraction d'un halogène pour former un halogène silylé très stable²⁸. Afin d'éviter la rupture de la liaison bore-fluor, le tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate (TPFPB) a été testé, les fluors étant remplacés par des substituants aromatiques appauvris. Il convient toutefois de noter que ce dernier peut quand même se dégrader lorsque les ions silyliums deviennent trop réactifs, conduisant alors à la formation du fluorosilane correspondant²⁹ (**Schéma 12**).

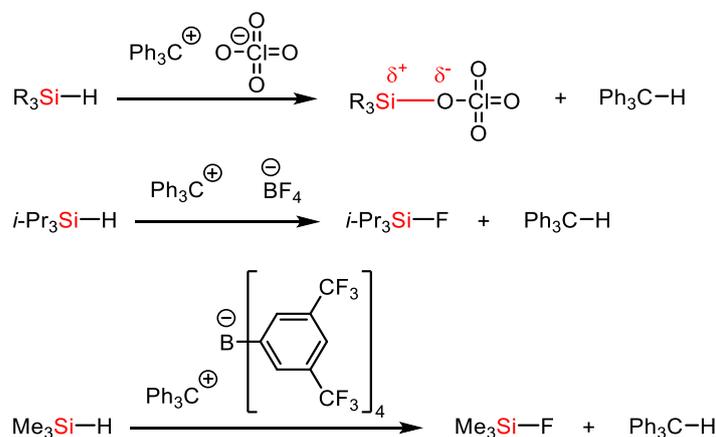


Schéma 12 : Comportement des ions silyliums vis-à-vis de différents anions

Un autre anion borate, extrêmement stable et très peu coordinant a été testé avec succès, le TFPFB³⁰. Ses caractéristiques proviennent de son squelette perfluoré : les fluors ayant un effet inductif électroattracteur très fort, ils permettent de diffuser la charge négative portée par l'atome de bore sur l'ensemble du squelette, et de réduire ainsi la nucléophilie portée par cet atome. De plus, l'effet mésomère donneur du fluor réduit considérablement sa nucléophilie ($\text{C}=\text{F}^+$). Depuis son développement, cet anion a permis l'obtention de nombreux cations silylés ce qui fait de lui le contre-anion de routine, accessible à partir de son sel de trityle commercial.

En revanche, les limites de l'anion TFPFB ont été rapportées dans les années 2000³¹. L'anion apparait stable face aux cations pentaméthylbenzénium et mésitylénium mais il se dégrade face aux aromatiques protonés de moindre substitution tels que les cations xylénium, toluénium et benzénium (**Schéma 13**). Ainsi le triéthylsilylium stabilisé par TFPFB complexé au toluène se décompose en quelques jours.

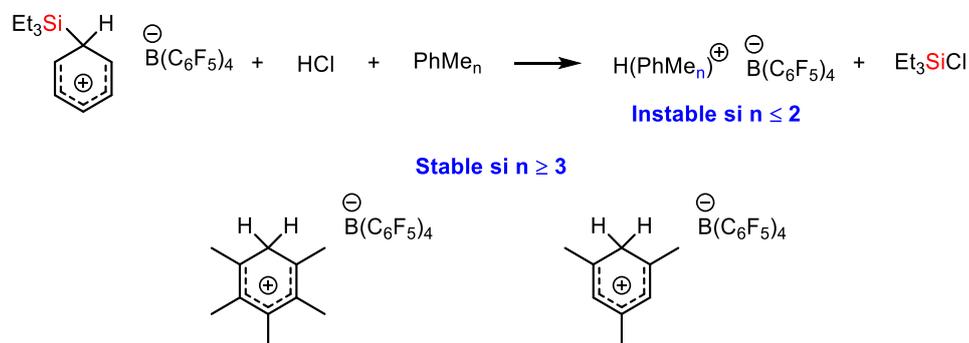


Schéma 13 : Limite de stabilité de l'anion TFPFB

²⁸ G. A. Olah, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4942–4943.

²⁹ M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697–6700.

³⁰ J. C. W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570–8571.

³¹ C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, P. D. W. Boyd, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6314–6315.

La dernière catégorie de contre-anions très peu coordinants (WCA) est celle des carboranes. Cette famille de composés se présente sous la forme de polyèdres d’atomes de bore. Elle regroupe les composés perhalogénés *closo*-dodécarborates $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ ($X = Cl, Br$)³², halogénés monocarba-*closo*-dodécarborates $[RCB_{11}H_{(11-n)}X_n]^-$ avec ($R = H, alkyl$; $X = F, Cl, Br, I$; $n = 6, 11$) et *closo*-dodécarborates substitué par une amine $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ (**Schéma 14**). La stabilité remarquable de ces anions provient principalement de la cage B_{12} ou CB_{11} puisque l’aromaticité σ y est délocalisée³³. La présence des substituants halogénés permet de les rendre inertes vis-à-vis des cations très électrophiles. La basicité du contre-anion diminue en augmentant la substitution en halogène, suggérant ainsi que ces derniers écrantent la charge négative centrale, plus ou moins fortement en fonction de la nature de l’halogène utilisé, dans l’ordre $X = I > Br, Cl, F$. Ce phénomène peut être attribué à la polarisabilité décroissante de l’halogène³⁴. De plus, ces anions carboranes ont un atout majeur : leur très bonne aptitude à cristalliser par rapport à l’anion TFPFB qui a plutôt tendance à former des liquides ioniques à cause de son squelette perfluoré.

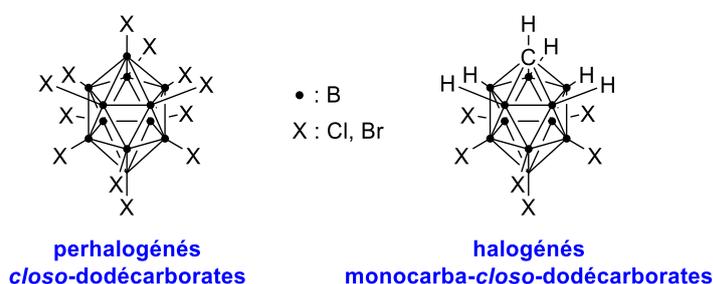


Schéma 14 : Différents types de carboranes

Grâce aux propriétés des carboranes, Reed a obtenu plusieurs clichés de structures d’ions silylium par diffraction des rayons X, notamment du premier silylium parfaitement plan : l’ion trimésitylsilylium **3** (**Figure 9**)³¹.

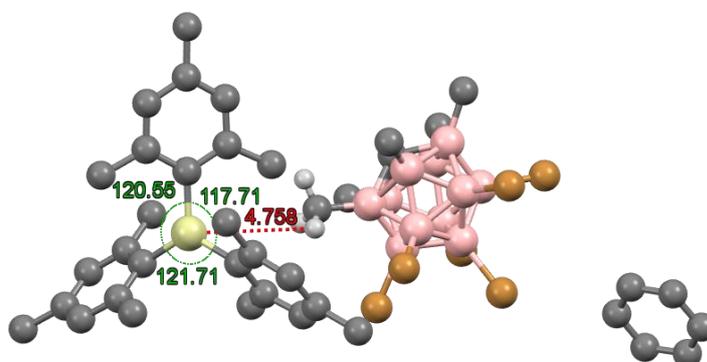


Figure 9 : Structure DRX de l’ion trimésitylsilylium carborane $[MesSi][CHMe_5Br_6]$ **3** co-cristallisé avec une molécule de benzène

La planéarité de l’ion est démontrée par la somme des angles des liaisons formées par le silicium ($\Sigma\alpha_{Si} = 360.0^\circ$). Cette valeur est celle attendue pour une structure trigonale plane qui possède, par définition, des angles de 120° . En outre, l’interaction avec l’anion est également mesurée à travers la distance cation-anion la plus courte. Ici, $d_{Si-H} = 4.758 \text{ \AA}$ est largement supérieure à la somme de leur rayon de van der Waals ($\Sigma r_{vdW(Si-H)} = 3.30 \text{ \AA}$, avec $r_{vdW(Si)} = 2.10 \text{ \AA}$ et $r_{vdW(H)} = 1.10 \text{ \AA}$)³⁵. A ce jour, les anions carboranes sont les anions les plus inertes jamais observés avec une limite de stabilité toujours inconnue mais présentent

³² M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223–5230.

³³ C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133–139.

³⁴ C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121–128.

³⁵ M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.

néanmoins l'inconvénient majeur de ne pas être disponibles commercialement mais seulement à l'issue de synthèses relativement fastidieuses.

4. Stratégies de stabilisation des ions silyliums

Les véritables ions silyliums "libres" sont extrêmement rares. Comme nous avons pu le remarquer précédemment, la première espèce à avoir été isolée et caractérisée plus tard par diffraction des rayons X est le trimésitylsilylium ion **3**. Actuellement, à notre connaissance, seules deux autres structures, confirmées par cristallographie, sont authentifiées comme de véritables ions silyliums libres : les (duryl)₃Si⁺ **5**³⁶ et (C₆Me₅)₃Si⁺ **6**³⁷(Schéma 15). Pour chacun de ces trois cations, les deux groupements méthyles en position *ortho* sur chaque substituant aryle jouent un rôle crucial pour la protection de l'orbitale vacante 3*p* des attaques de nucléophiles comme les molécules de solvant ou de contre-anion. Ils sont donc caractérisés par une sphère de coordination trigonale plane et un déplacement chimique en RMN ²⁹Si > 200 ppm. A l'inverse, les cations silylés stabilisés par le solvant (Figure 8) présentent plutôt avec une sphère de coordination de type pyramide trigonale et leurs déplacements chimiques s'observent dans la région ²⁹Si = 88-98 ppm.

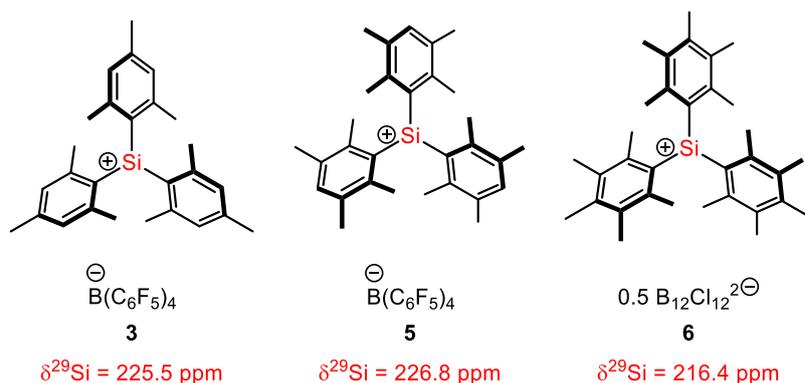


Schéma 15 : Ions silyliums libres

Cependant, ces structures bien particulières limitent également l'approche des réactifs pour un emploi de ces substrats en catalyse. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux acides de Lewis silylés où l'ion silylium est stabilisé tout en conservant sa bonne réactivité.

La stratégie adoptée par les différents groupes de recherche se focalise sur la stabilisation intramoléculaire des cations silylés. Entropiquement plus favorable, les ions silyliums sont stabilisés par une base de Lewis portée par le squelette silylé, permettant ainsi de réduire les interactions intermoléculaires. La nature de cette interaction (Figure 10) et la géométrie du squelette permettent de réguler la force de cette stabilisation intramoléculaire et ainsi de mieux contrôler la réactivité de ces cations.

³⁶ J. B. Lambert, L. Lin, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8537–8539.

³⁷ A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 4713–4722.

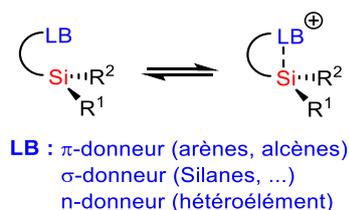


Figure 10 : Stabilisation intramoléculaire d’un ion silylium par une base de Lewis

Prenons l’exemple reporté par Müller en 2001 avec ses travaux pionniers sur les silyles-borates **7**. Le centre silylé est stabilisé par un pont Si-H-Si à trois centres et deux électrons³⁸ (**Figure 11**). Ce motif structural a ensuite été adopté par Panisch pour la synthèse du silyle-borate stabilisé par le groupement naphthyle **8**³⁹.

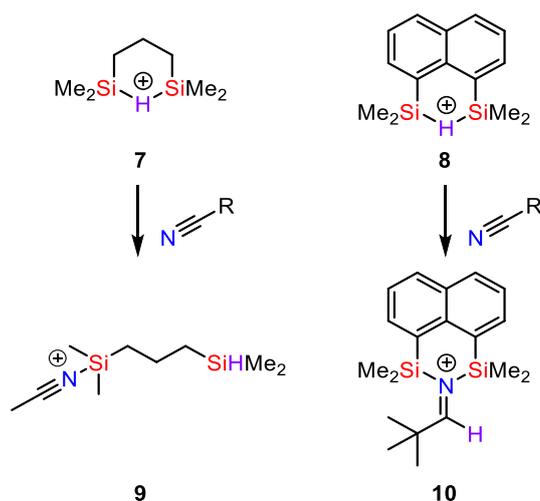


Figure 11 : Exemples pour la stabilisation Si-H-Si des silyles borates et leur réactivité avec les nitriles (anion TPFBP omis pour plus de clarté)

Malgré leur stabilisation identique, la réactivité de ces cations silylés **7** et **8** vis-à-vis des nitriles diffère d’un composé à l’autre. Tandis que le cation de Müller forme l’ion nitrilium **9**, le cation silylé de Panisch forme quant à lui l’ion nitrilium **10** (**Figure 11**). Le composé dérivé naphthyle **8** se montre plus stable puisqu’il survit en solution chauffée dans du toluène, plusieurs jours tandis que le cation silylé **7** se décompose à température ambiante. Ces propriétés distinctes soulignent l’importance du squelette carboné en termes de réactivité et de stabilité des ions silyliums.

De plus, la possibilité d’influencer et de contrôler l’acidité de Lewis du centre silicium en utilisant différents types de donneurs a été démontrée par le groupe de Siegel. Pour leurs cations silylés, ils ont utilisé un squelette 2,6-diarylphényle, où la stabilisation est réalisée par des interactions avec les centres latéraux. Ils ont démontré qu’en utilisant comme substituant un arène latéral riche en électron, ils forment le cation **12** où une coordination π prédomine⁴⁰. Dans le cas du cation silylé **11**, l’interaction fluor-silicium domine⁴¹. Les différents modèles de coordination (degrés de substitution des cycles aromatiques et présence ou non d’halogènes) conduisent à des acidités de Lewis distinctes, estimables *via* leurs résonances par RMN du ²⁹Si (**Figure 12**).

³⁸ T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3033–3036.

³⁹ R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676–9682.

⁴⁰ S. Duttwyler, Q.-Q. Do, A. Linden, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1719–1722.

⁴¹ P. Romanato, S. Duttwyler, A. Linden, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7828–7829.

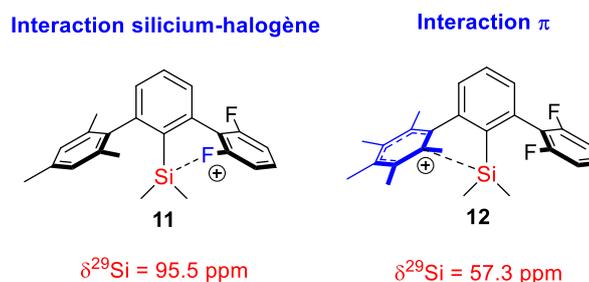


Figure 12 : Comparaison des déplacements chimiques en ^{29}Si du cation silylé **11** stabilisé par un substituant fluoro et du cation **12** stabilisé par coordination π

Ainsi par ces travaux, nous pouvons déduire que la nature de la base de Lewis interne utilisée joue un rôle primordial dans la stabilisation et la réactivité de l'ion silylium obtenu.

5. Applications des ions silyliums en catalyse

Après des années passées à tenter d'isoler les ions silyliums, les chimistes ont réussi à "apprivoiser" leur forte électrophilie afin de les exploiter en synthèse. Diverses applications ont été développées basées sur leur utilisation comme catalyseurs (réaction de Diels Alder), comme "facilitateurs catalytiques auto-régénérants" (réaction d'hydrodéfluoration, diverses réactions d'hydrosilylation, aldolisation de Mukaiyama et la réaction de Hosomi-Sakurai) ou comme réactifs à part entière (réaction de Friedel-Crafts et pour l'activation de petites molécules).

5.1. Réaction de Diels Alder

Les ions silyliums ont été utilisés en tant qu'acides de Lewis dans des réactions de cyclisation de Diels-Alder particulièrement difficiles, notamment la cycloaddition de l'acrylate de méthyle et du 1,3-cyclohexadiène, qui est environ 500 fois moins réactif que le cyclopentadiène⁴². Un des premiers acides de Lewis Si-centré utilisé en catalyse, le $\text{Me}_3\text{Si}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$ **2** (TMSOTf) n'est pas assez réactif pour cette application. Le triflimide-acide de Lewis $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{O}_2\text{SCF}_3)_2$ **1** (TMSNTf₂) semble déjà un meilleur catalyseur⁴³, mais l'utilisation des ions silyliums permet d'obtenir d'excellentes activités catalytiques. Par exemple, l'ion silylium stabilisé par le toluène $[\text{Et}_3\text{Si}(\text{toluène})]^+$ catalyse la réaction avec un rendement de 97%⁴⁴. Le silylferrocénium **4** se révèle encore plus réactif et il démontre une excellente réactivité à basse température⁴⁵ (**Schéma 16**). Ainsi, la très grande acidité des ions silyliums permet d'activer des diénophiles particulièrement peu réactifs.

⁴² H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9176.

⁴³ B. Mathieu, L. Ghosez, *Tetrahedron* **2002**, 58, 8219–8226.

⁴⁴ K. Hara, R. Akiyama, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, 7, 5621–5623.

⁴⁵ H. F. T. Klare, K. Bergander, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9077–9079.

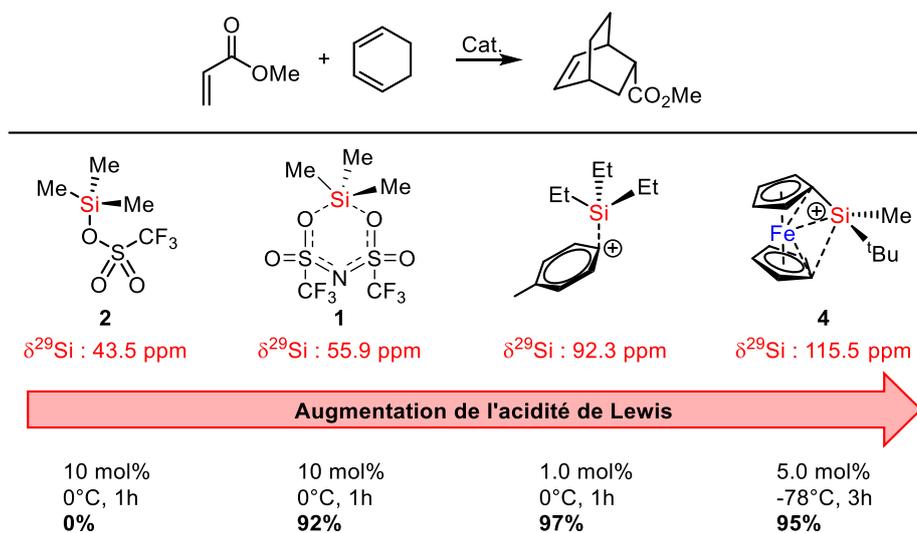


Schéma 16 : Réactivité des acides de Lewis Si-centré et des ions silyliums comme catalyseurs pour les réactions de Diels-Alder racémiques (anion TFPFB omis pour plus de clarté)

Le défi que le groupe d'Oestreich tente de relever depuis quelques années est l'emploi de silyliums chiraux pour effectuer des réactions de Diels-Alder énantiosélectives. Pour réaliser une catalyse asymétrique, on peut soit incorporer des substituants chiraux (présentant une chiralité par exemple C-centrée) au cation silylé très réactif ou encore un ion silylium présentant une chiralité Si-centrée. L'étude a débuté en 2012, avec le squelette ferrocène qui semblait prometteur au vu de sa réactivité préalablement démontrée. L'ion silylium (*S_p*)-**4** possède une chiralité planaire mais qui ne lui permet pas d'induire la moindre énantiosélectivité dans la réaction de Diels-Alder⁴⁶ (**Schéma 17**). La chiralité axiale des systèmes binaphtyles se montre plus porteuse d'espoir, et les ions silyliums stabilisés intramoléculeirement par le substituant thioéther permettent de catalyser différents carbonyles α,β -insaturés pour donner des produits comme l'exemple **16**⁴⁷. Des modifications ont été apportées au catalyseur (*S*)-**13** en ajoutant un second groupement chiral binaphtyle qui est désormais bien plus performant puisque les excès énantiomériques atteignent désormais 81%⁴⁸.

⁴⁶ R. K. Schmidt, H. F. T. Klare, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 5376–5383.

⁴⁷ V. H. G. Rohde, M. F. Müller, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 3358–3373.

⁴⁸ P. Shaykhutdinova, M. Oestreich, *Synthesis* **2019**, *51*, 2221–2229.

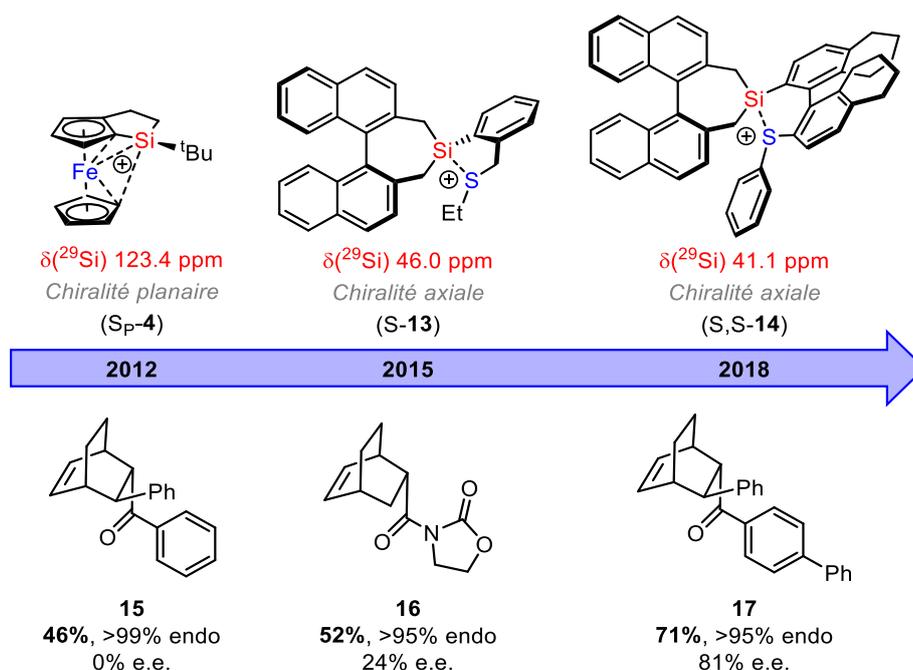


Schéma 17 : Développement de catalyseurs silyliums chiraux pour induire la chiralité dans des réactions de Diels-Alder (anion TFPFB omis pour plus de clarté)

Une autre possibilité pour obtenir une induction de la chiralité en utilisant les ions silyliums comme catalyseurs est d'employer un cation achiral et un contre-anion chiral. Cette voie de synthèse a été exploitée par List qui génère la paire d'ions **18** par une activation acide (de Brønsted) de l'éther d'énol silylé, et catalyse la réaction de Diels-Alder asymétrique entre l'acrylate **19** et le cyclopentadiène pour obtenir l'adduit **20** avec 94% e.e. (**Schéma 18**)⁴⁹.

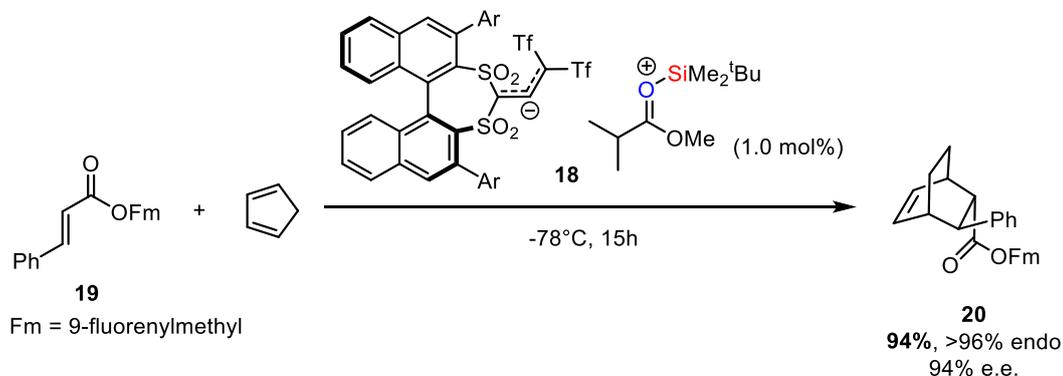


Schéma 18 : Réaction de Diels-Alder asymétrique dirigée par le contre-anion

Comme mentionné précédemment, certaines réactions n'emploient pas les ions silyliums comme de "véritables" catalyseurs. En effet, en utilisant des espèces catalytiques isotopiquement marquées, on devrait en fin de réaction retrouver intégralement ces mêmes espèces. Or dans les différents cas présentés ci-dessous, les silyliums sont consommés de manière irréversible. En revanche, ils sont régénérés *in situ* par une seconde source de silane au cours de la réaction, ce qui fait d'eux des facilitateurs catalytiques auto-régénérants.

⁴⁹ T. Gatzemeier, M. van Gemmeren, Y. Xie, D. Hofler, M. Leutzsch, B. List, *Science* **2016**, 351, 949–952.

5.2. Réaction d’hydrosilylation

5.2.1. Hydrosilylation d’alcènes

Lambert a démontré le premier qu’un ion silylium pouvait être additionné sur une liaison C-C insaturée pour générer un carbocation β -silylé stable⁵⁰. L’introduction d’une quantité catalytique de trityle TPFPB permet d’amorcer la réaction en générant le triéthylsilylium stabilisé par le solvant aromatique (benzène ou toluène). Celui-ci réagit avec le 1,1-diphényléthylène pour former le carbocation secondaire **21**. L’abstraction d’un hydrure du silane par ce cation fournit le produit d’hydrosilylation et régénère le silylium permettant de poursuivre le cycle catalytique (**Schéma 19**)⁵¹.

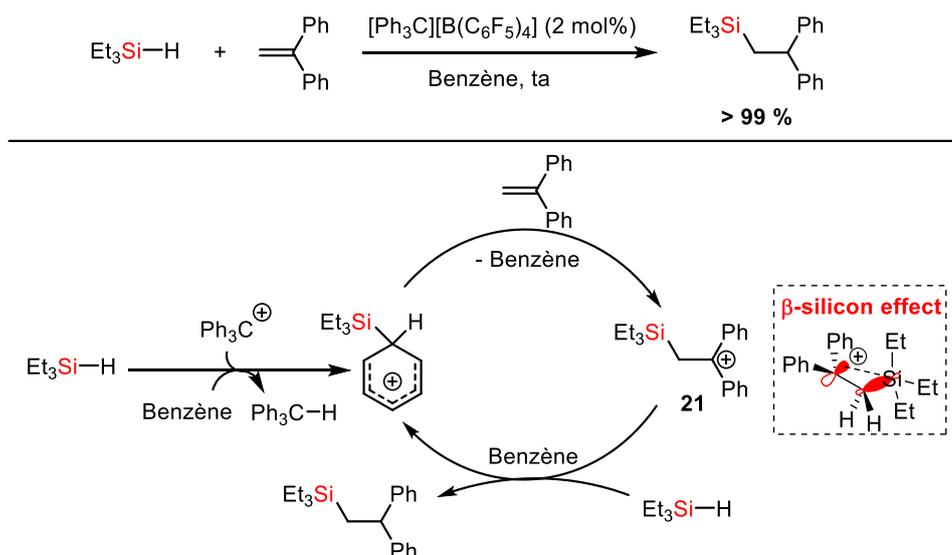


Schéma 19 : Réaction d’hydrosilylation d’alcènes et son mécanisme (anion TPFPB omis pour plus de clarté)

En plus de l’exemple précédent, une version intramoléculaire d’hydrosilylation a également été décrite pour accéder aux silanorbornanes *via* la formation du carbocation indiqué dans le **Schéma 20**⁵².

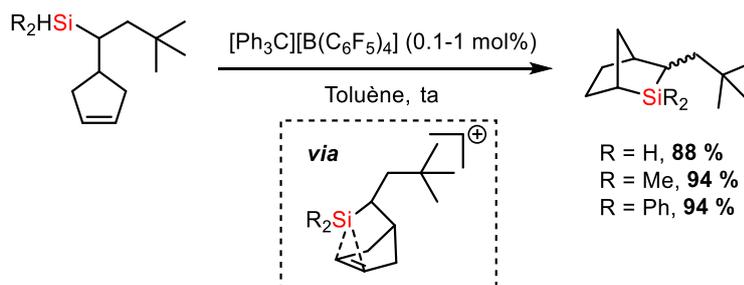


Schéma 20 : Réaction d’hydrosilylation intramoléculaire

Plus récemment, cette réactivité a été exploitée pour la formation de tétralines silylés en réalisant une réaction d’hydrosilylation entre un alcyne et un hydrosilane benzylique (**Schéma 21**)⁵³. L’addition du cation silylé stabilisé par le solvant et de l’alcyne est suivie par une réaction intramoléculaire de type addition de Friedel-Crafts entre le groupement phényle et le cation vinylique. L’intermédiaire de Wheland obtenu **22** peut se réarranger en cation **24** stabilisé par l’effet β du silicium. Finalement, un transfert

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

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

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

⁵³ H. Arii, T. Kurihara, K. Mochida, T. Kawashima, *Chem Commun* **2014**, *50*, 6649–6652.

d'hydruire entre une nouvelle molécule de silane et le carbénium libère le produit silatétraline et régénère le catalyseur. Ce groupe de chercheurs a également démontré que si une quantité stœchiométrique de base est additionnée dans le milieu réactionnel alors le produit **23** sera obtenu. En effet, l'intermédiaire de Wheland **22** est alors déprotonné pour former l'alcène.

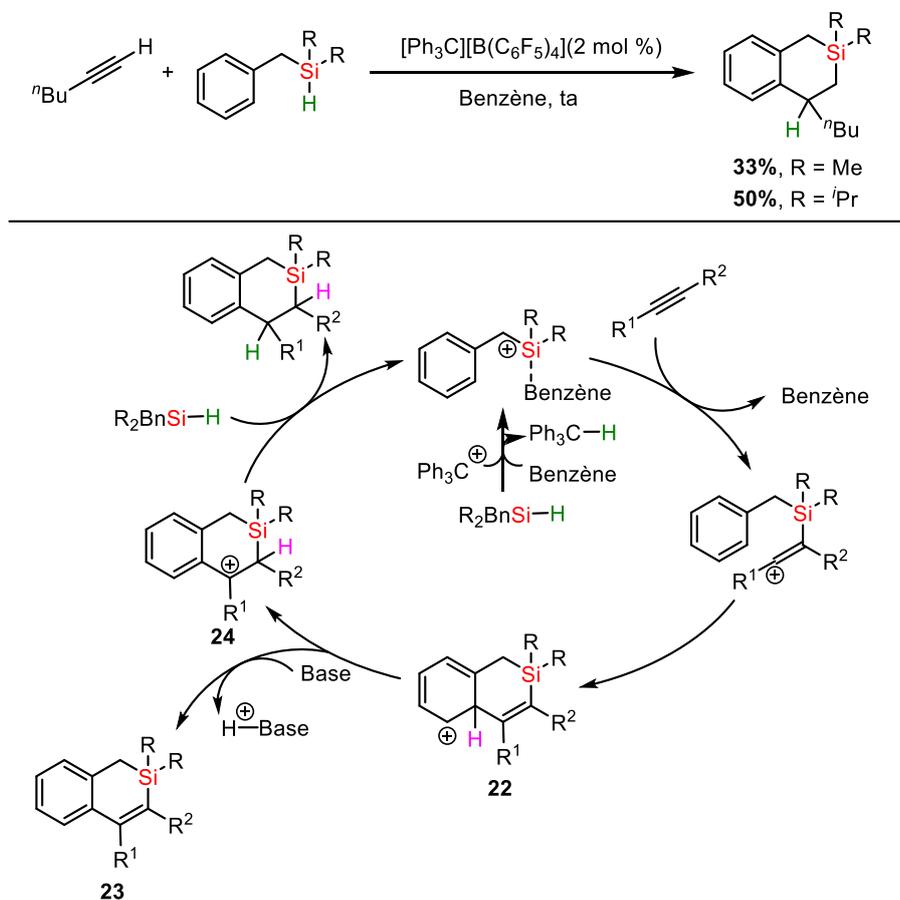


Schéma 21 : Réaction d'hydrosilylation des liaisons C-C triples par les ions silyliums et son mécanisme (anion TFPFB omis pour plus de clarté)

5.2.2. Hydrosilylation de liaisons CO, CN

Piers catalyse la réaction de réduction des cétones par les silanes avec le triéthylsilylium(toluène) TFPFB. Expérimentalement, un mélange équimolaire de triéthylsilane et d'acétophénone engendre un mélange de produits (**Schéma 22**)⁵⁴. Le mécanisme proposé débute par la formation d'un adduit lorsque le silylium réagit avec la cétone, en équilibre avec le silyloxy carbénium **25**. Ce carbocation peut ensuite être réduit par une molécule de silane qui génère le ditriéthylsilyloxonium **26**. Le disiloxane se dissocie rapidement pour former le carbocation **27**, immédiatement réduit par un second équivalent de silane pour former le produit éthylbenzène et régénérant le catalyseur. Ce mécanisme proposé explique notamment l'absence de l'éther silylé en fin de réaction.

⁵⁴ D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098.

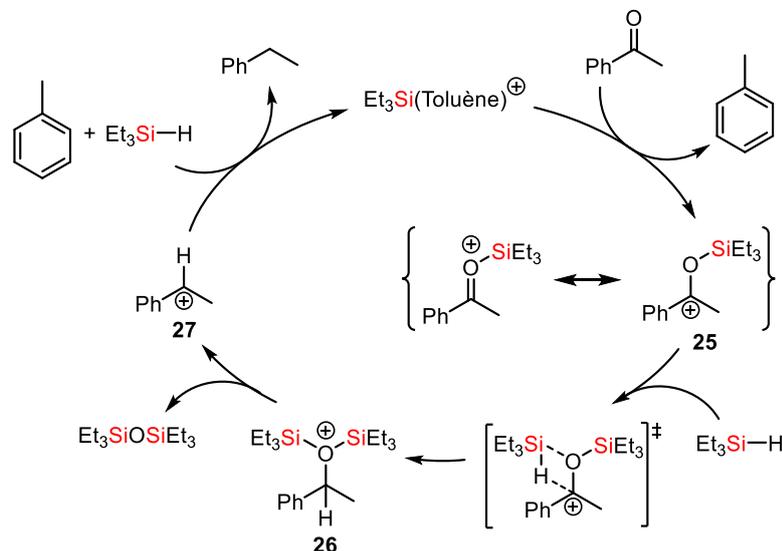
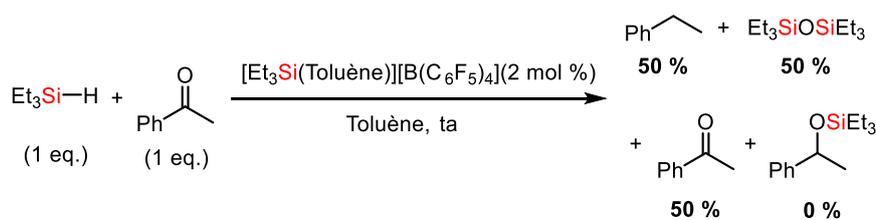


Schéma 22 : Réaction de désoxygénation de cétones et son mécanisme (anion TPFPB omis pour plus de clarté)

Oestreich a démontré quelques années plus tard qu'il était possible de s'arrêter à la formation de l'éther silylé (**Schéma 23**)⁵⁵. En utilisant le silane **28** et une quantité catalytique de trityle TPFPB, le silylium **4** stabilisé intramoléculairement par le fer, forme le silyloxycarbénium **30** en se complexant à l'acétophénone, puis est réduit par le silane **28**. Contrairement au cas précédent, l'encombrement stérique autour de l'ion silylium ainsi que sa stabilisation intramoléculaire évitent la formation de l'hexaéthylsiloxane au profit de la formation de l'éther de silyle **29**.

⁵⁵ K. Müther, M. Oestreich, *Chem Commun* **2011**, 47, 334–336.

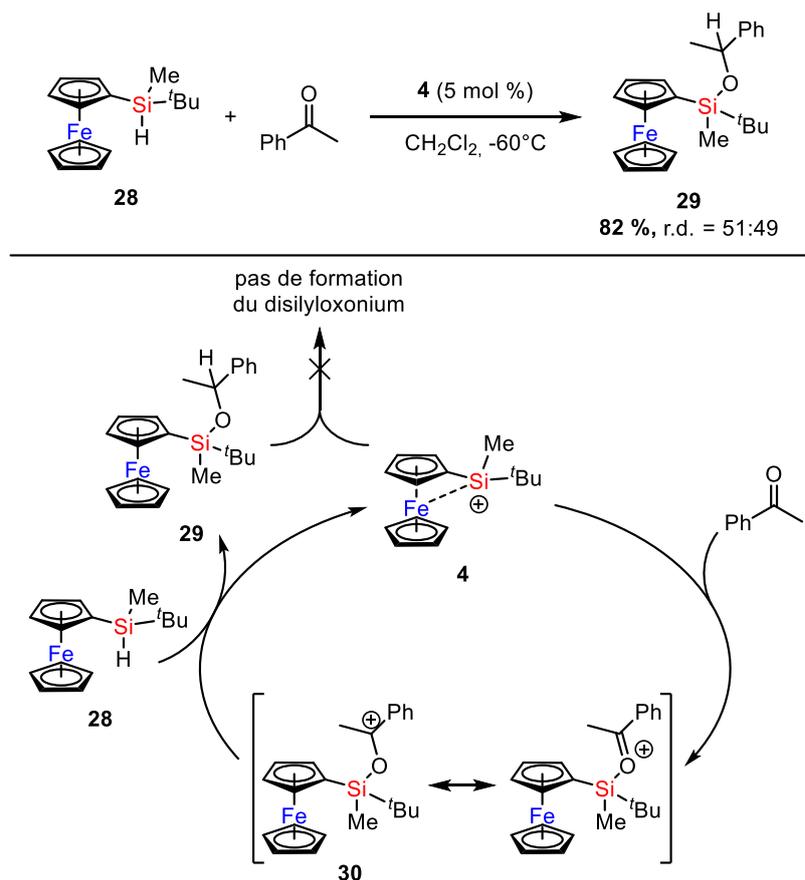


Schéma 23 : Réaction de désoxygénation de cétones catalysée par le silylium **4** et son mécanisme (anion TFPB omis pour plus de clarté)

En 2013, le groupe d'Oestreich a décrit avec ce même silylium **4** la possibilité de réduire également des imines. Le mécanisme reste similaire à celui présenté ci-dessus mais il conduit cette fois-ci à l'amine silylée après hydrolyse (**Schéma 24**)⁵⁶.

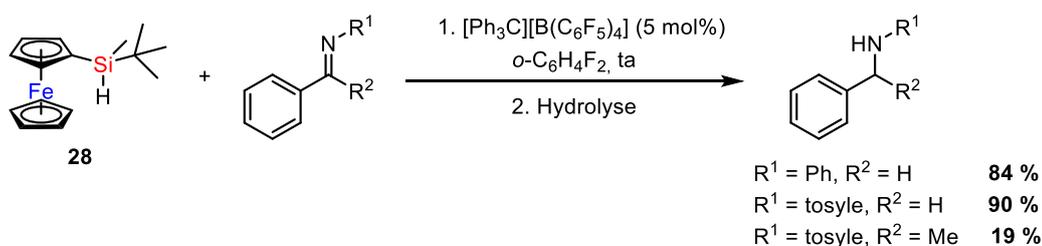


Schéma 24 : Réaction de réduction d'imines

La réactivité des ions silyliums envers les liaisons C-O a également été exploitée par Chen afin d'effectuer une polymérisation vivante et contrôlée des acrylates avec d'excellentes polydispersités (1.05-1.1)⁵⁷. En effet, l'acétal de cétène silylé (MTDA) réagit avec le trityle TFPB et forme le composé **31** après abstraction d'un hydrogène vinylique. Cette molécule équivaut à une molécule de monomère MMA (méthacrylate de méthyle) activée par un ion silylium **MMA-Si⁺**. L'addition d'une seconde molécule de MTDA sur le cation **31** conduit à la formation du composé **32** qui joue le rôle d'amorceur dans cette polymérisation. En effet, cette espèce qui possède d'un côté un acétal de cétène silylé et de l'autre un ester coordonné au silylium va pouvoir être transférer sur un monomère de MMA. Ce monomère activé donne le cation **31** qui

⁵⁶ K. Müther, J. Mohr, M. Oestreich, *Organometallics* **2013**, *32*, 6643–6646.

⁵⁷ Y. Zhang, E. Y.-X. Chen, *Macromolecules* **2008**, *41*, 36–42.

s’additionne à l’extrémité de la chaîne en croissance et libère le silylium permettant la propagation (**Schéma 25**).

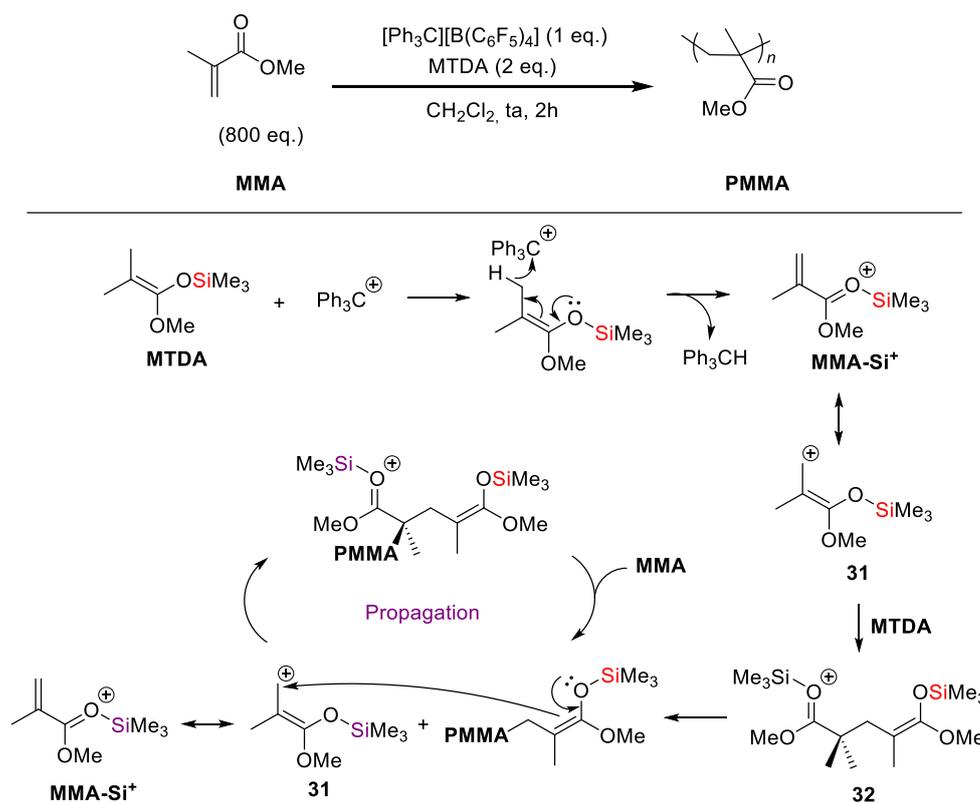


Schéma 25 : Réaction de polymérisation du MMA et son mécanisme (anion TFPFB omis pour plus de clarté)

Les silyliums ont également été utilisés en tant qu’intermédiaires réactionnels et non comme catalyseurs pour diverses réactions décrites par Gagné : réduction chimiosélective d’esters α,β -insaturés, hémicétals, amides⁵⁸.

5.2.3. Hydrosilylation de cyclopropanes

Très récemment, Oestreich a exploité la γ -hyperconjugaison du silicium (recouvrement avec le lobe arrière de la liaison- σ Si-C(sp^3)) pour stabiliser un carbocation afin d’effectuer la réaction d’hydrosilylation de cyclopropanes non activés. En effet, le silylium, formé à partir du silane **33** et une quantité catalytique de cation trityle TFPFB, réagit avec le cyclopropane pour former le carbénium **34**. Celui-ci dont le groupement R^1 doit être arylique est stabilisé par γ -hyperconjugaison. Un réarrangement [1,2]-H de Wagner-Meerwein permet de convertir le carbocation **34** en **35** β -stabilisé. Ces deux carbéniums réagissent avec le silane **33** pour produire **36** et **36'**, régénérant ainsi le silylium (**Schéma 26**)⁵⁹.

⁵⁸ T. A. Bender, P. R. Payne, M. R. Gagné, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 85–90.

⁵⁹ A. Roy, V. Bonetti, G. Wang, Q. Wu, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1213–1216.

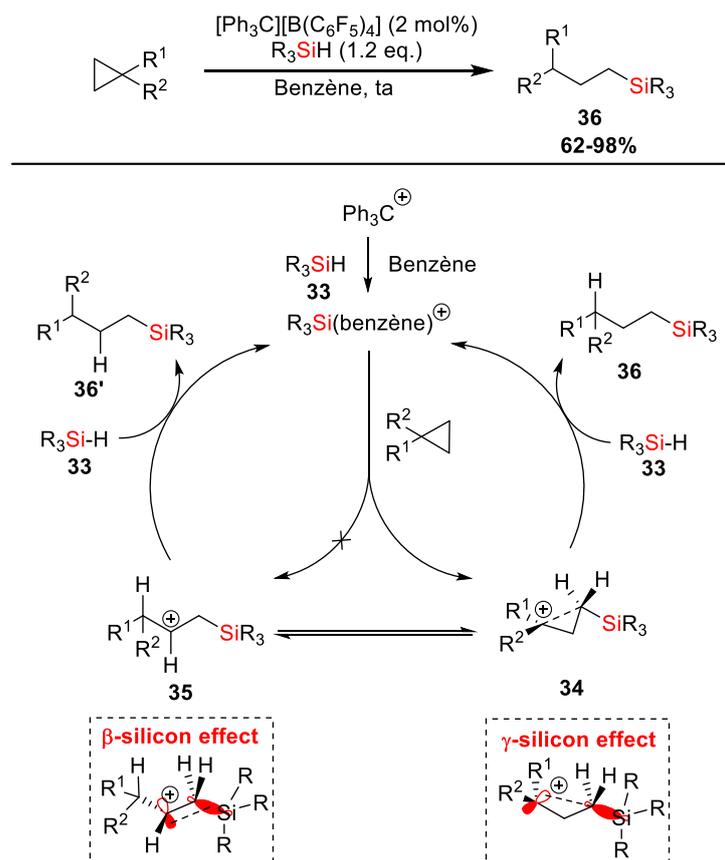


Schéma 26 : Réaction d'hydrosilylation des cyclopropanes et son mécanisme (anion TFPB omis pour plus de clarté)

5.3. Activation de liaisons C-F

L'activation de liaisons C-F par les silyliums est un domaine qui a été très exploré du fait de la forte affinité du silicium pour le fluor. En effet, la barrière d'activation pour effectuer la rupture hétérolytique d'une liaison C(sp³)-F étant élevée en raison de l'importante énergie de dissociation de la liaison C-F (BDE (C-F) = 500-545 kJ/mol), un fort acide de Lewis est nécessaire⁶⁰.

5.3.1. Réaction d'hydrodéfluoration

Ozerov rapporte une réaction d'hydrodéfluoration (HDF) amorcée par le trityle et catalysée par les silyliums. Cette réaction fonctionne sur des fluorures benzyliques et aliphatiques mais pas sur les fluorures aromatiques (**Schéma 27**)⁶¹.

⁶⁰ I. Mallov, A. J. Ruddy, H. Zhu, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 17692–17696.

⁶¹ C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188–1190.

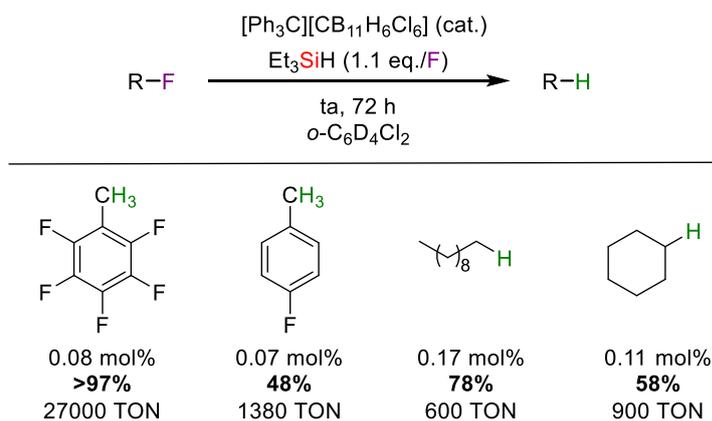


Schéma 27 : Réaction d’hydrodéfluorination⁶²

Les réactions de défluoration commencent par l’abstraction de l’atome de fluor par le silylium pour générer un fluorosilane très stable et un carbocation. Ce dernier est ensuite réduit par un équivalent de silane, produisant ainsi l’alcane correspondant et régénérant le silylium. Cette réaction est très favorable thermodynamiquement car la liaison Si-F est plus forte que C-F, et la liaison C-H est plus forte que la liaison Si-H (**Schéma 28**). Cette réaction peut également être étendue à une réaction plus générale d’hydrodéhalogénéation de la liaison C-Hal avec Hal = F, Cl ou Br⁶³.

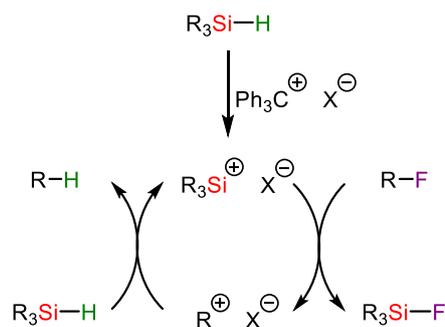


Schéma 28 : Mécanisme général de la réaction d’hydrodéfluorination

Müller a réalisé cette même réaction de HDF mais en utilisant le silylium **37** stabilisé intramoléculairement par une liaison Si-H. Le mécanisme débute comme précédemment avec l’abstraction d’un fluorure par le silylium **37** pour fournir le fluorosilane **38** et un carbocation. Ce dernier abstrait ensuite l’hydrure de **38** pour former le produit hydrogéné et le bis-silylfluoronium **39**. Le catalyseur est régénéré par la réaction de **39** avec une quantité stœchiométrique de triéthylsilane, reformant **38** et la cation triéthylsilylium. Une dernière abstraction de fluorure permet de reformer le catalyseur **37** et de produire le triéthylfluorosilane (**Schéma 29**)⁶⁴.

⁶² TON (*Turn Over Number*) : Nombre de cycles catalytiques effectués par le catalyseur avant de s’inactiver.

⁶³ C. Douvris, C. M. Nagaraja, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4946–4953.

⁶⁴ R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676–9682.

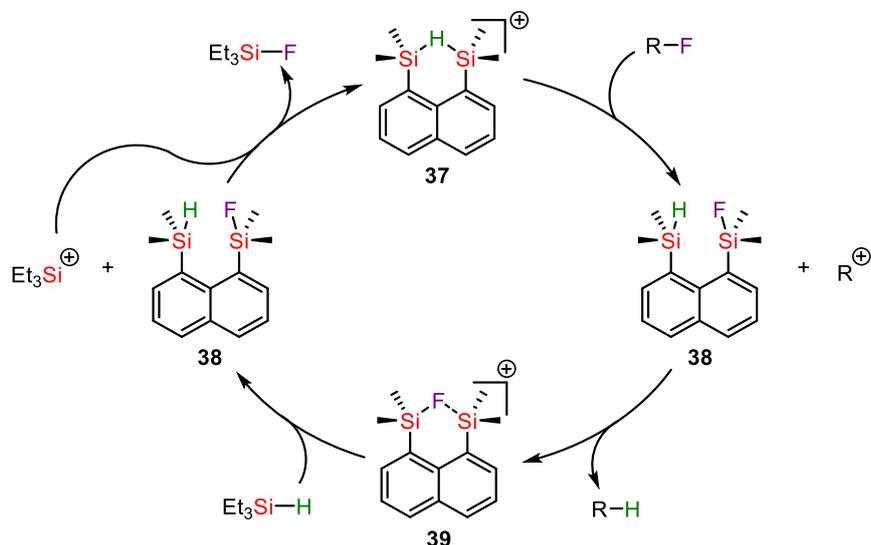
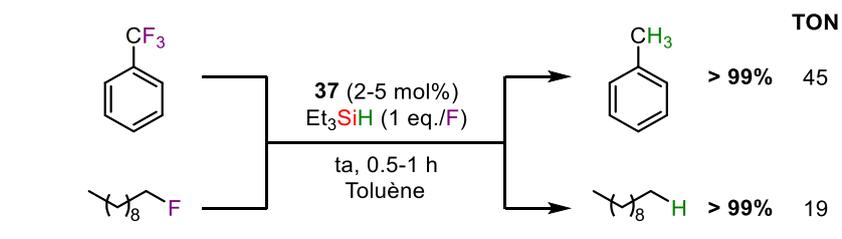


Schéma 29 : Réaction d'hydrodéfluoruration par le silylium **37** et son mécanisme (anion TFPB omis pour plus de clarté)

Plus récemment, le groupe de Müller a démontré que les silylchalconiums étaient également de bons catalyseurs pour cette réaction. L'activité catalytique est étroitement liée à la basicité de Lewis du chalcogène ($O < S > Se > Te$)⁶⁵. Le mécanisme proposé procède probablement *via* une métathèse de liaison- σ concertée au vu de la formation exclusive du *n*-décane linéaire. Un mélange d'isomères du décane aurait été obtenu dans le cas de la formation d'un carbocation primaire à cause de réactions de réarrangement (**Schéma 30**).

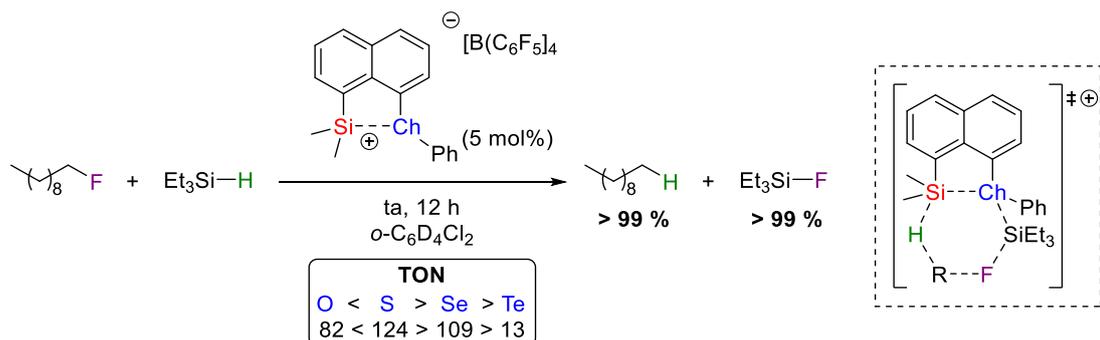


Schéma 30 : Réaction et intermédiaire clé pour la réaction d'hydrodéfluoruration des silylchalconiums

En 2017, Stephan a rapporté l'hydrodéfluoruration par étape du trifluorotoluène en utilisant une quantité stœchiométrique de silylphosphoniums acycliques ou cycliques. Pour cette réaction, une seule liaison C-F est activée et les deux autres atomes de fluor peuvent être successivement substitués via deux nouvelles mono-hydrodéfluorinations en réagissant avec PhCF_2H et PhCFH_2 (**Schéma 31**). A ce jour, aucun autre

⁶⁵ N. Kordts, S. Künzler, S. Rathjen, T. Sieling, H. Großekappenberg, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 10068–10079.

réactif d’hydrodéfluoruration basé sur les silyliums n’est capable de transférer sélectivement une seule liaison C-F du trifluorotoluène⁶⁰.

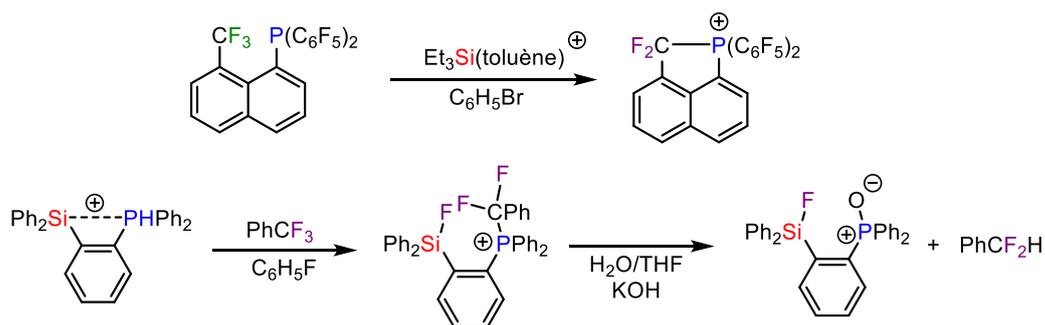
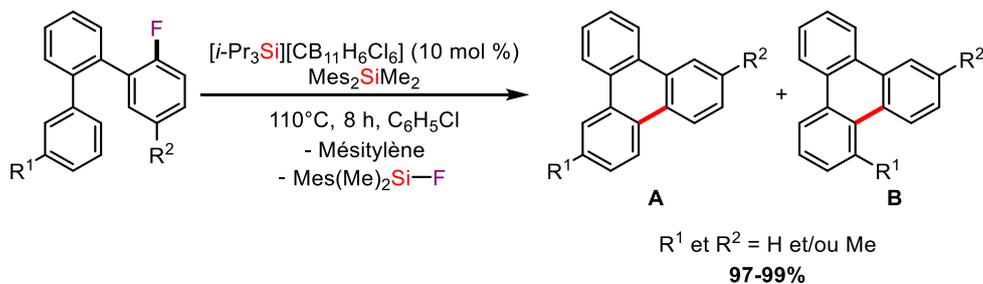


Schéma 31 : Activation de liaison C-F par les silylphosphoniums (anion TFPFB omis pour plus de clarté)

5.3.2. Réaction de Friedel-Crafts

La rupture d’une liaison C(sp²)-F est beaucoup plus difficile comparée à l’activation de la liaison C(sp³)-F parce que les cations aryles et vinyles sont instables⁶⁶. Siegel et coll., pionniers dans le domaine, ont développé une réaction intramoléculaire de Friedel-Crafts élégante à partir d’arènes fluorés pour former des composés aromatiques polycycliques avec de très bons rendements⁶⁷. Cette réaction débute par le triisopropylsilylium qui se coordine à l’atome de fluor de **40** et forme un cation stabilisé par l’atome d’halogène de l’anion carborane par σ -donation. Le carbone devient désormais suffisamment électrophile pour induire une substitution aromatique, pour obtenir le carbocation cyclique **41** et le triisopropylfluorosilane. L’arylsilane électroniquement riche, le dimésyldiméthylsilane, est protoné par **41** et forme le produit de Friedel-Crafts et le carbocation β -silylé **42** qui agit comme source externe d’ion silylium. Après protodésilylation, le sous-produit mésitylène est formé et le véritable catalyseur de la réaction, le mésityldiméthylsilylium **43**, est synthétisé (**Schéma 32**).



⁶⁶ H. F. T. Klare, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6999–7002.

⁶⁷ O. Allemann, S. Duttwyler, P. Romanato, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Science* **2011**, *332*, 574–577.

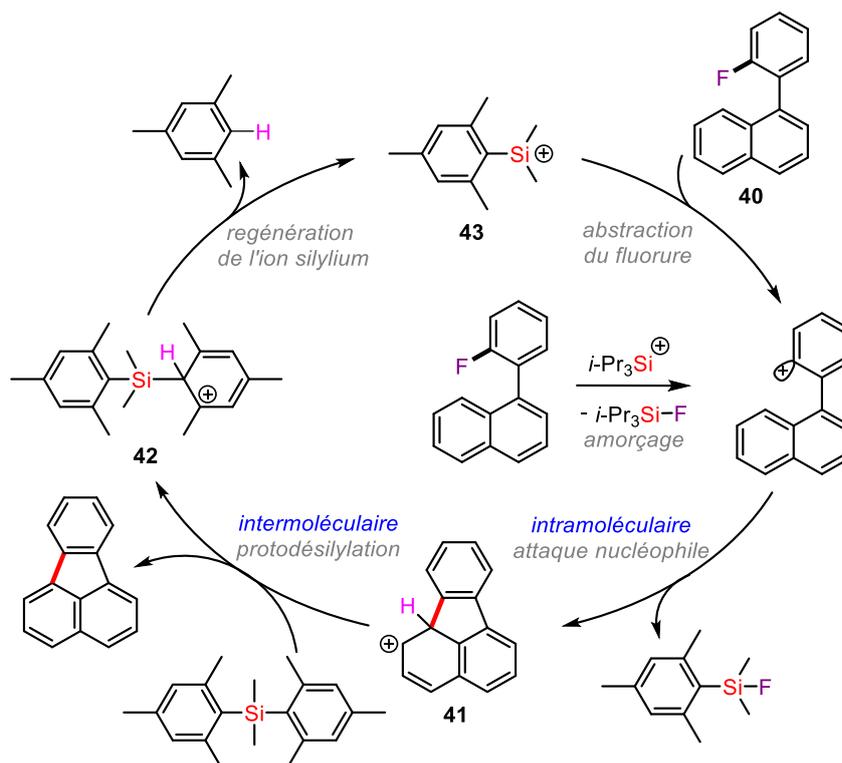


Schéma 32 : Réaction de Friedel-Crafts catalysée par les silylium et son mécanisme (anion $CB_{11}H_6Cl_6$ omis pour plus de clarté)

Cette méthodologie a été appliquée dans le domaine des matériaux pour l'optoélectronique, notamment pour la préparation de l'hexa-*peri*-hexabenzoborazinocoronène **45** à partir de la borazine **44** (Schéma 33)⁶⁸.

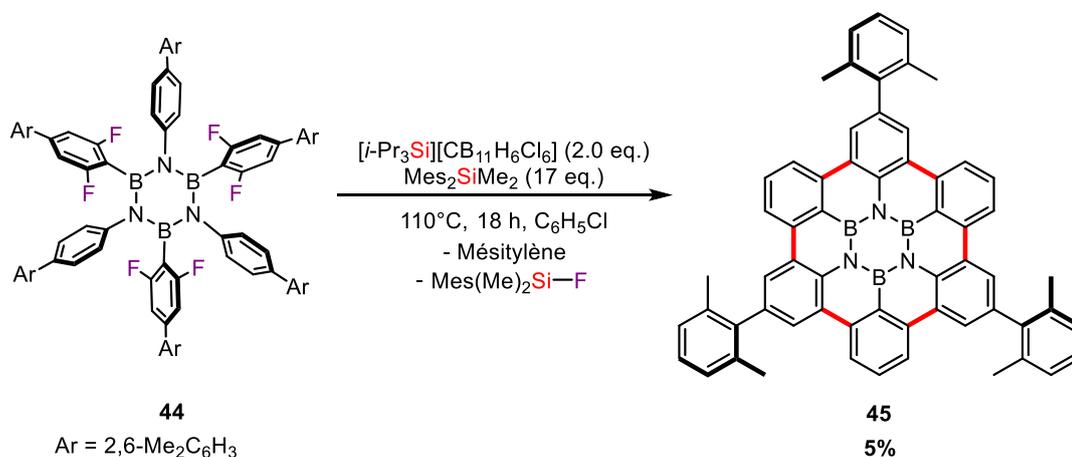


Schéma 33 : Application en sciences des matériaux

Le protocole développé par Siegel ne permet pas de couplage intermoléculaire entre des aryles fluorés et des hydrocarbures. Le groupe de Nelson y a pu parvenir en utilisant l'effet β du silicium grâce au groupement *ortho*-silylé du substrat fluoré. Il permet, non seulement, une arylation C-H d'arènes non activés de type Friedel-Crafts, mais, il agit aussi comme groupement directeur et comme précurseur d'ions silylium, maintenant le cycle catalytique (Schéma 34)⁶⁹. Le mécanisme proposé fait intervenir un cation

⁶⁸ J. Dosso, J. Tasseroul, F. Fasano, D. Marinelli, N. Biot, A. Fermi, D. Bonifazi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4483–4487.

⁶⁹ B. Shao, A. L. Bagdasarian, S. Popov, H. M. Nelson, *Science* **2017**, *355*, 1403–1407.

phényle β-silylé après l’abstraction d’un ion fluorure par le silylium. L’insertion de la liaison C-H conduit au silylarénium qui régénère le cation silylé intramoléculairement et forme le produit désiré.

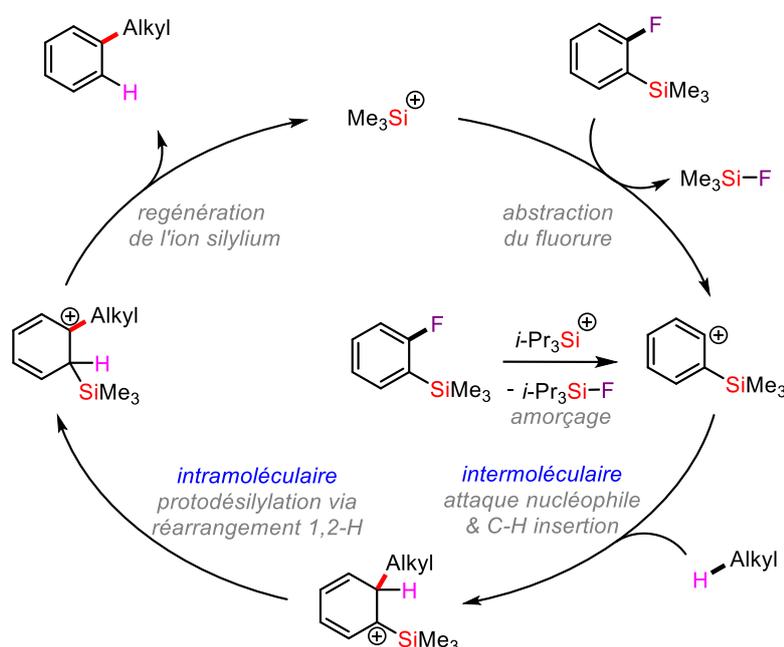
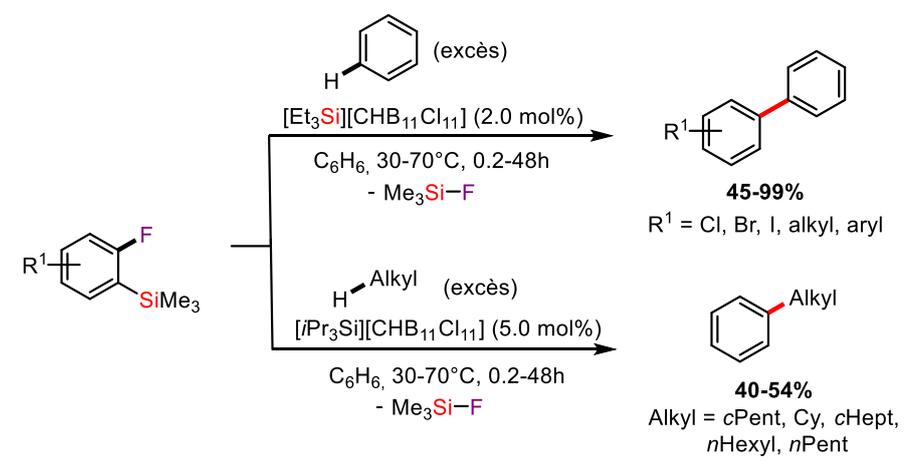


Schéma 34 : Réaction d’arylation d’arènes et d’alcane par les silyliums et son mécanisme (anion $CB_{11}H_6Cl_6$ omis pour plus de clarté)

L’efficacité de cette méthodologie est notamment illustrée par le rare exemple de fonctionnalisation directe du méthane (**Schéma 35**).

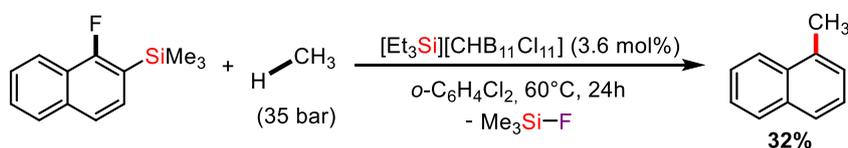


Schéma 35 : C-H arylation du méthane catalysée par l’ion silylium

Le champ d’application de cette réaction a été étendu en utilisant les triflates de vinyliques cycliques, selon un mécanisme très similaire à celui illustré dans le **Schéma 34** avec comme intermédiaire réactionnaire un cation vinylique (**Schéma 36**)⁷⁰. Cette fois-ci, une source extérieure, Et_3SiH , devient nécessaire pour régénérer le catalyseur.

⁷⁰ S. Popov, B. Shao, A. L. Bagdasarian, T. R. Benton, L. Zou, Z. Yang, K. N. Houk, H. M. Nelson, *Science* **2018**, *361*, 381–387.

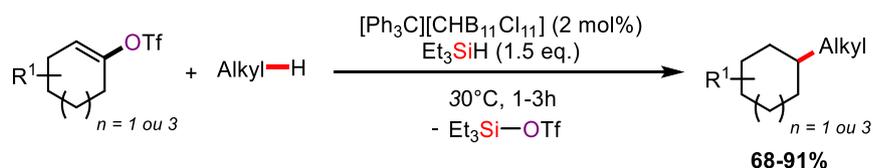


Schéma 36 : Activation de liaison C-H catalysée par les silyliums

5.4. Réaction d'aldolisation de Mukaiyama et Hosomi-Sakurai

5.4.1. Réaction d'aldolisation de Mukaiyama

Sawamura a développé une méthodologie de formation des liaisons C-C exploitant la super acidité de Lewis des ions silyliums. Les cétones acycliques, cycliques ou substituées par deux groupements alkyles participent à la réaction d'aldolisation de Mukaiyama pour fournir les β -hydroxycétones correspondantes avec d'excellents rendements (**Schéma 37**)⁷¹.

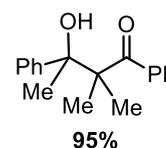
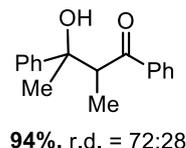
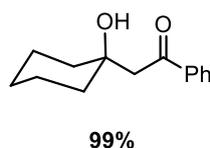
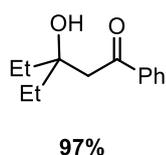
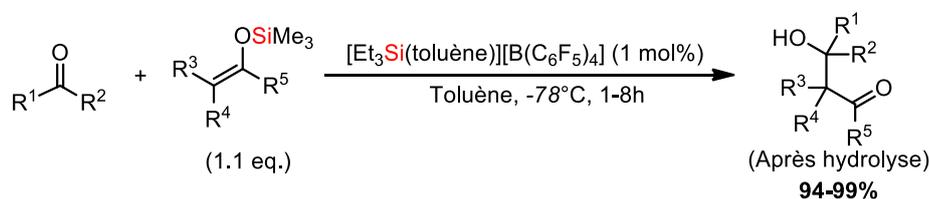


Schéma 37 : Aldolisation de Mukaiyama catalysée par les ions silyliums

Le groupe de List a récemment proposé une variante asymétrique de cette réaction en utilisant l'ion silylcarboxonium formé *in-situ* comme catalyseur avec un contre-anion chiral. Une très grande variété d'esters 1,3-dicarboxyliques chiraux a été obtenue avec d'excellents rendements et excès énantiomériques⁷². L'ester silylé **46** initie le cycle catalytique après la réaction du précatalyseur imidodiphosphorimidate IDPi sur l'acétal de cétène silylé. Après le transfert du silicium provoquant l'attaque nucléophile, le produit doublement silylé **47** est obtenu. La silylation d'un nouveau substrat permet de régénérer le catalyseur et de libérer le produit **48**, observé par RMN avec un rapport Z/E > 99:1, qui est en accord avec la conformation *s-cis* du réactif α,β -insaturé. Ce dernier est ensuite hydrolysé pour libérer le produit final (**Schéma 38**).

⁷¹ K. Hara, R. Akiyama, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5621–5623.

⁷² T. Gatzmeier, P. S. J. Kaib, J. B. Lingnau, R. Goddard, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2464–2468.

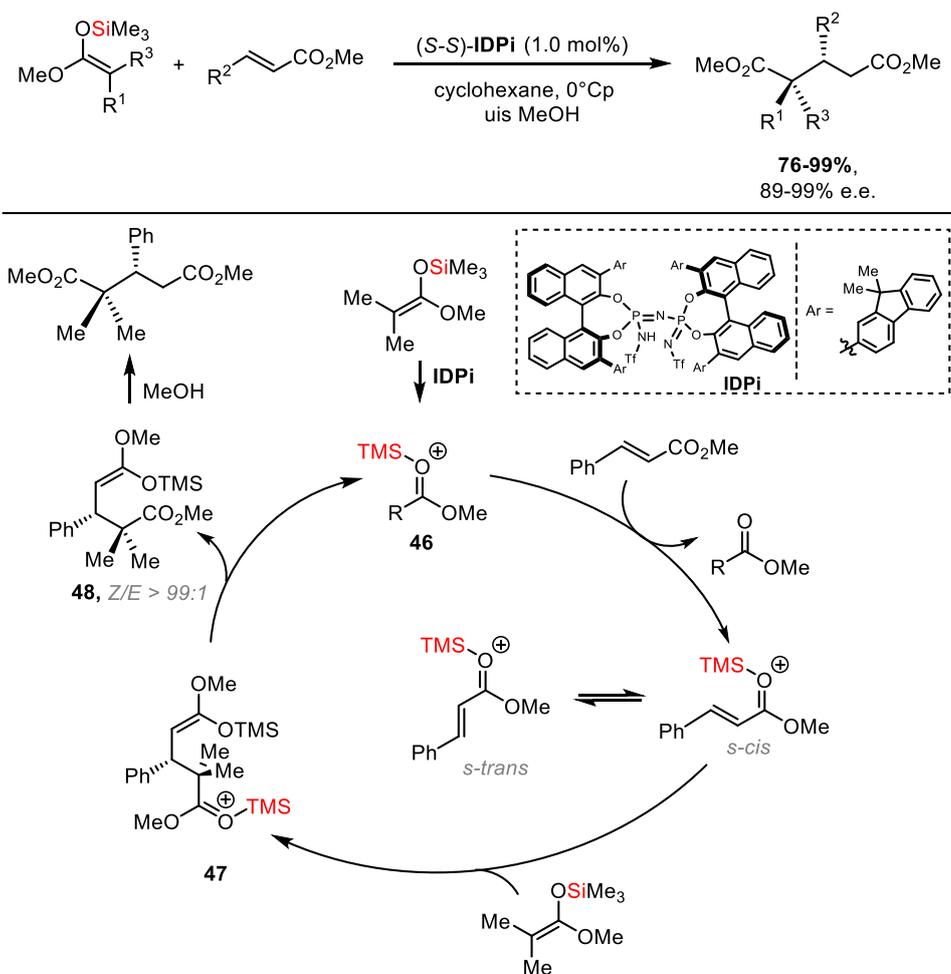


Schéma 38 : Réaction d'aldolisation de Mukaiyama asymétrique catalysée par les ions silyliums et son mécanisme (contre-anion chiral omis du mécanisme pour plus de clarté)

5.4.2. Réaction de Hosomi-Sakurai

Le même groupe avait déjà mis au point la réaction asymétrique de Hosomi-Sakurai quelques années auparavant⁷³. La génération *in-situ* du carboxonium silylé permet l'attaque nucléophile des silanes allyliques sur des aldéhydes substitués pour fournir l'alcool homoallylique correspondant de façon énantiosélective. Cette méthodologie permet d'obtenir des produits variés avec de très bons rendements et de bons excès énantiomériques (**Schéma 39**).

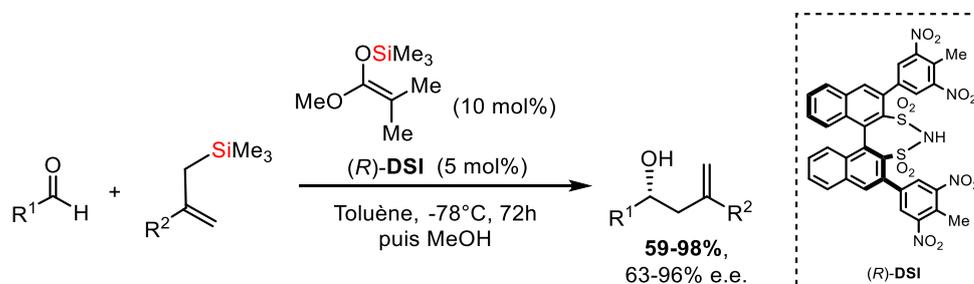


Schéma 39 : Réaction de Hosomi-Sakurai asymétrique catalysée par les ions silyliums

⁷³ M. Mahlau, P. García-García, B. List, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 16283–16287.

5.5. Réaction de cycloaddition (5+1)

Une autre application a été développée récemment par le groupe d’Oestreich : la cycloaddition (5+1) des cyclopropanes vinyliques possédant un groupement aryle⁷⁴. Cette nouvelle réaction commence par la formation d’un ion silylium stabilisé par le solvant qui réagit avec la double liaison C=C du cyclopropane vinylique pour former le carbocation **49** stabilisé par l’effet β du silicium. Le β-silylcarbénium est ensuite le lieu d’un réarrangement intramoléculaire avec un transfert de proton [1,3] de l’atome de silicium sur le carbone en position benzylique. Le produit résultant est le silylium stabilisé par le chlorobenzène **50**, qui se réarrange à nouveau pour être stabilisé par le cyclopropane en configuration-*cis*. Après une expansion de cycle et un transfert de phényle [1,2], le carbénium stabilisé par l’effet β **51** est obtenu. Un transfert d’hydrure du silane Et₂SiH₂ permet de former l’intermédiaire C(sp³)-H/ion silylium, qui libère le produit final et régénère le catalyseur après association avec le solvant (**Schéma 40**). Il est également possible d’obtenir les produits 3-phényl-1-silacyclohexane et 3-benzyltétrahydrosilole par cette méthodologie en changeant les conditions opératoires.

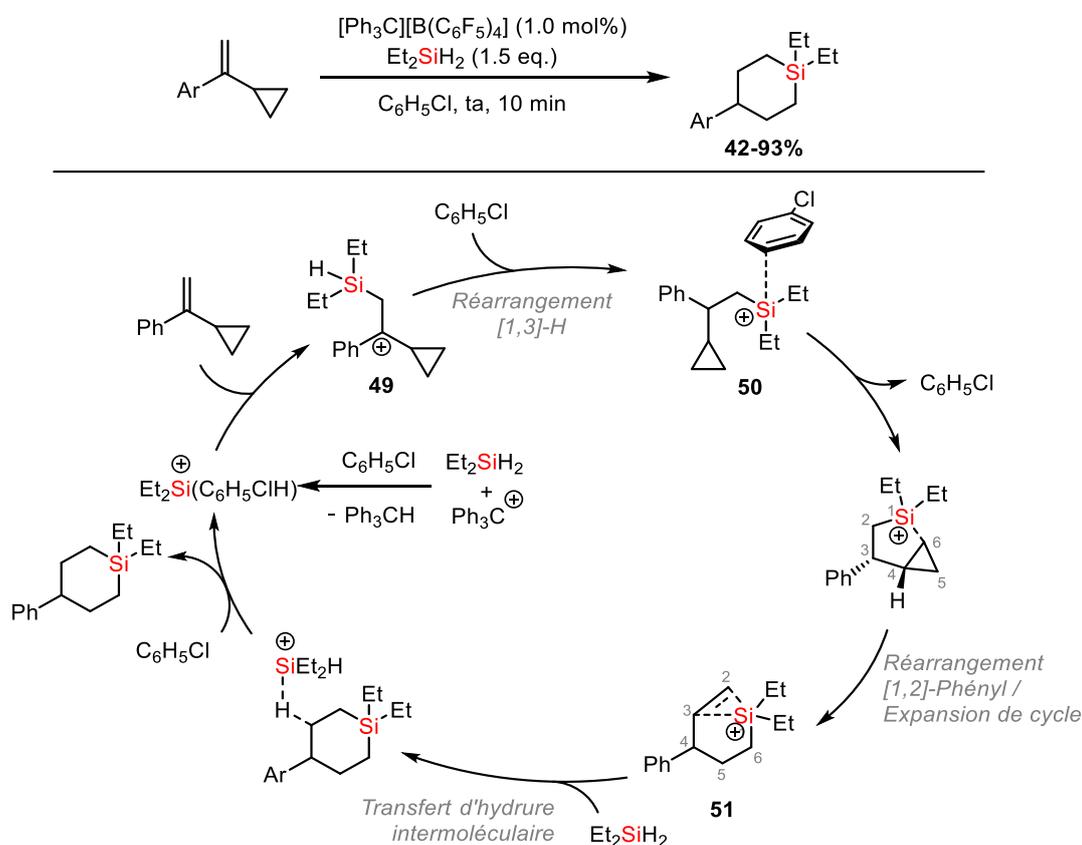


Schéma 40 : Réaction de cycloaddition [5+1] des vinylocyclopropanes avec les ions silyliums et son mécanisme (anion TFPFB omis pour plus de clarté)

Les ions silyliums peuvent également être utilisés directement en tant que réactifs.

5.6. Réaction de Sila-Friedel-Crafts

La silylation de composés (hétéro)aromatiques cycliques se révèle plus difficile à contrôler que la réaction d’alkylation de Friedel-Crafts avec des électrophiles C-centrés. Le problème majeur rencontré pour ces réactions s’explique par la facile réversibilité de la réaction de protodésilylation. Pour la réaction

⁷⁴ T. He, G. Wang, V. Bonetti, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, anie.202004320.

d'alkylation, la reprotonation est favorisée en position *para* car l'intermédiaire de Wheland cationique est mieux stabilisé par hyperconjugaison et par l'effet inductif donneur du groupement alkyle (**Schéma 41**)⁷⁵. Pour la réaction analogue de silylation, en revanche, la reprotonation est favorisée en position *ipso*, où l'intermédiaire de Wheland Si-stabilisé reste énergétiquement accessible, d'où l'éjection aisée de l'ion silylium. L'équilibre global de la réaction pèse en faveur du produit de départ. Pour favoriser la formation du produit, les protons doivent être retirés du milieu réactionnel en utilisant par exemple une base en excès.

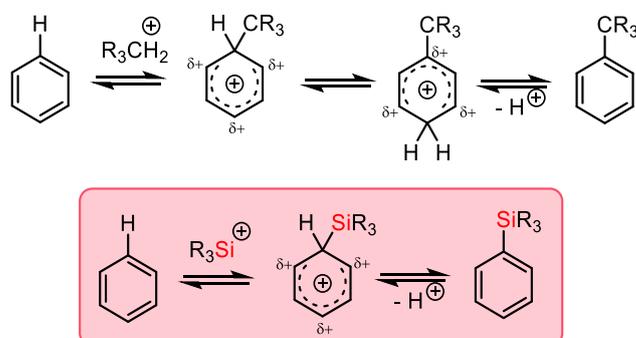


Schéma 41 : Réaction difficile de Sila-Friedel-Crafts

Cette solution a été employée pour la synthèse des dibenzosiloles⁷⁶. L'abstraction de l'hydrure du silane génère l'ion silylium correspondant qui réalise une silylation de type Friedel-Crafts intramoléculaire. La base (ici, la 2,6-lutidine) permet de capter le proton afin de former le produit avec un bon rendement (**Schéma 42**).

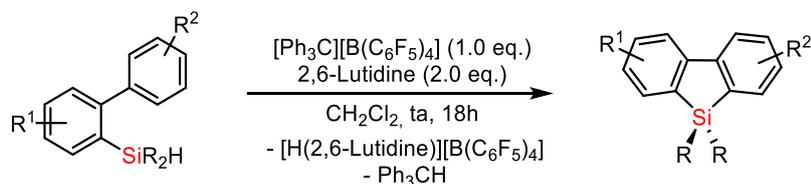


Schéma 42 : Réaction de Sila-Friedel-Crafts intramoléculaire en utilisant une base pour piéger les protons

Une autre alternative à l'utilisation d'une base dans le milieu réactionnel consiste à former H_2 à partir de H^+ . Plusieurs méthodes ont été développées par le groupe d'Oestreich pour réaliser une telle réaction sur des hétérocycles azotés et des arènes riches. Ces réactions ont comme point commun d'être régiosélectives puisque la silylation a lieu majoritairement en position C3 pour les dérivés indoles et pyrroles et en position *para* pour les arènes riches. La première méthodologie impliquant des ions silyliums a employé un catalyseur avec du ruthénium⁷⁷. Cette réaction a également été effectuée dans des conditions acides de Brønsted avec la protonation du silane par l'acide de Brookhart **52** conduisant au silanium **53** (**Schéma 43**)⁷⁸. Après perte de l'hydrogène, l'ion silylium est stabilisé par le solvant ou l'éther puis il réagit avec l'indole *via* une réaction de substitution électrophile aromatique (SE_{Ar}). L'intermédiaire de Wheland **54** généré protone une molécule de silane et forme le produit de Sila-Friedel-Crafts. La perte de dihydrogène du silanium régénère le catalyseur de la réaction. Une approche similaire

⁷⁵ F. Cacace, M. E. Crestoni, G. D. Petris, S. Fornarini, F. Grandinetti, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 3099–3107.

⁷⁶ S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14192–14193.

⁷⁷ H. F. T. Klare, M. Oestreich, J. Ito, H. Nishiyama, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3312–3315.

⁷⁸ Q.-A. Chen, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7868–7871.

pour l’activation des hydrosilanes a également été étudiée avec un acide de Lewis basé sur un sel métallique⁷⁹.

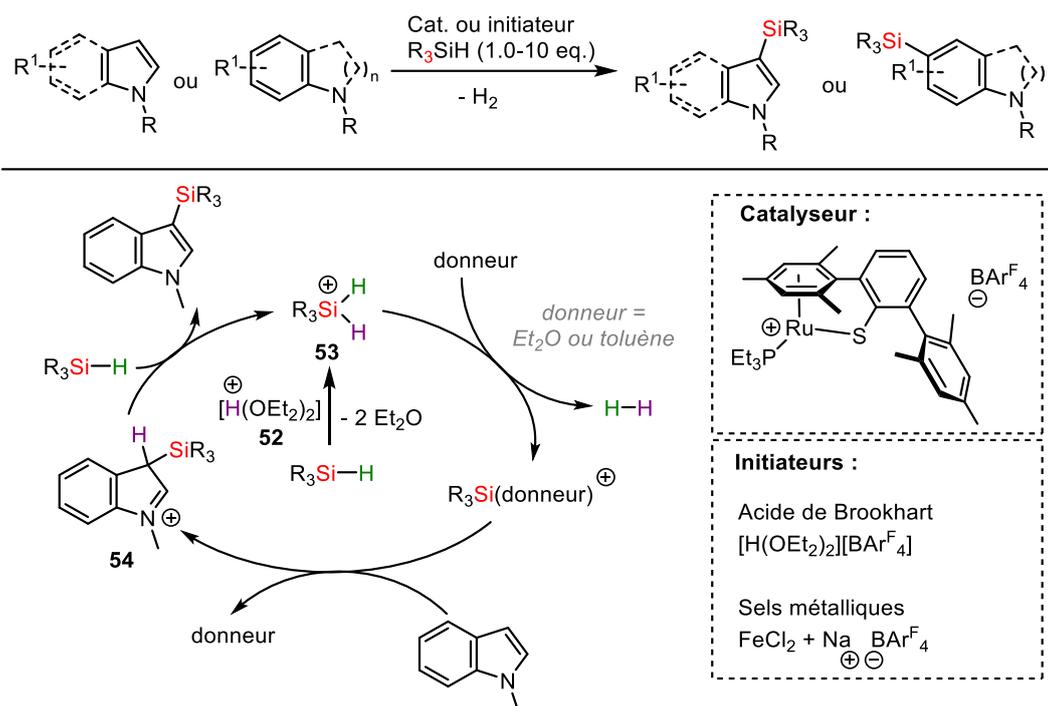


Schéma 43 : Réaction de Sila-Friedel-Crafts intermoléculaire en libérant H₂ et mécanisme avec l’acide de Brookhart (anion BAR^F₄ omis pour plus de clarté)

5.7. Activation de petites molécules

Les silanes Et₃SiH et *i*-Pr₃SiH sont capables de réduire le dioxyde de carbone CO₂ en présence d’une quantité stœchiométrique de trityle TFPFB dans du chlorobenzène pour former, après hydrolyse, de l’acide formique et du méthanol. La réaction du silylium pré-synthétisé Et₃Si(benzène) TFPFB avec le CO₂ dans le benzène résulte en la formation de l’acide benzoïque après hydrolyse (**Schéma 44**)⁸⁰.

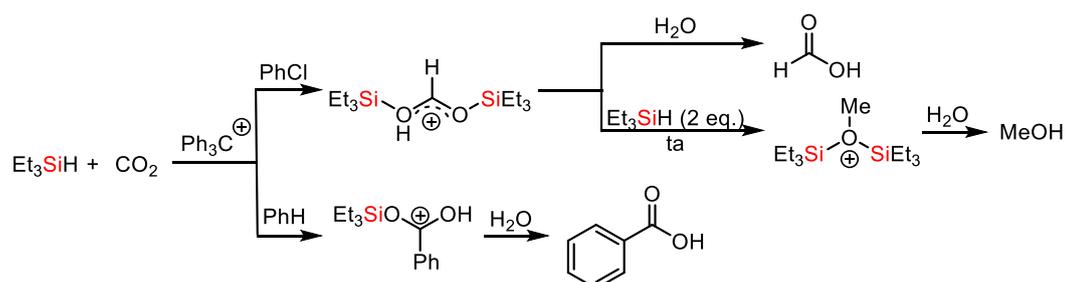


Schéma 44 : Réactions entre le Et₃SiH et le CO₂ (anion TFPFB omis pour plus de clarté)

Avec des phosphines très encombrées, le tris(pentaméthylphényl)silylium TFPFB **3** peut former des paires de Lewis frustrées. La formation des FLP est confirmée par l’observation des déplacements chimiques en RMN ²⁹Si et ³¹P du mélange qui restent identiques à ceux des produits de départ seuls. Le groupe de Müller a montré la capacité de cette espèce à cliver le dihydrogène à température ambiante formant le

⁷⁹ Q. Yin, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3204–3207.

⁸⁰ A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981–2984.

tris(pentaméthylphényl)silane et le trimésitylphosphonium TFPFB. De plus, cette espèce peut se coordonner au CO₂ pour former l’acylphosphonium silylé (**Schéma 45**)⁸¹.

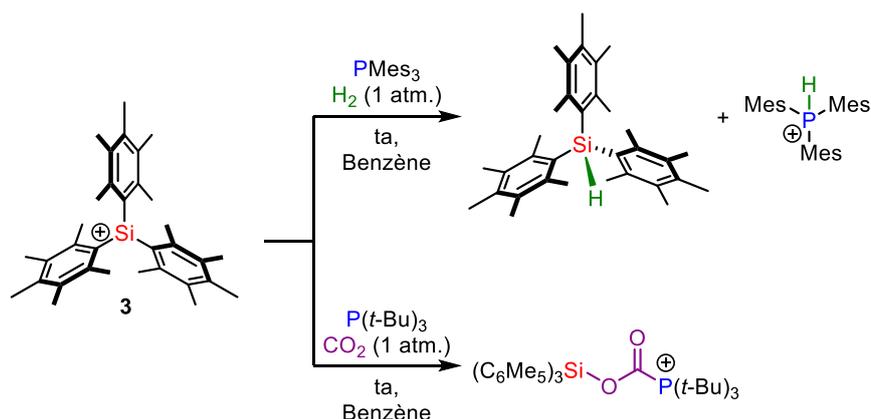


Schéma 45 : Activation de petites molécules avec les FLP silyliums/phosphines (anion TFPFB omis pour plus de clarté)

Cantat *et al.* ont travaillé avec la paire de Lewis frustrée azote/silicium **55**. Ils ont récemment mis en évidence qu’il est possible de former à la fois un adduit avec le CO₂ et le SO₂ avec insertion de l’espèce ZO₂ (Z = C, S) dans la liaison Si-N (**Schéma 46**)⁸².

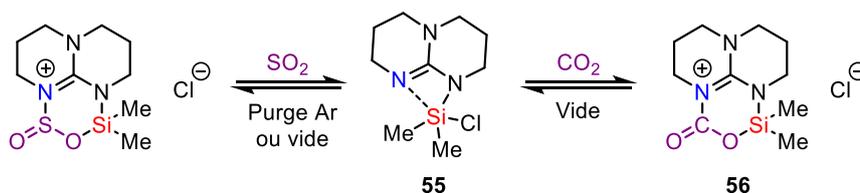


Schéma 46 : Activation de CO₂ et SO₂ avec les FLP silyliums/TBD (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]-dec-5-ène)

L’adduit **56** est un intermédiaire réactionnel dans la réaction d’hydroboration avec le CO₂ catalysé par **55** (**Schéma 47**)⁸³.

⁸¹ M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736–6744.

⁸² A. Adenot, N. von Wolff, G. Lefèvre, J. Berthet, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 8118–8126.

⁸³ N. von Wolff, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, T. Cantat, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4526–4535.

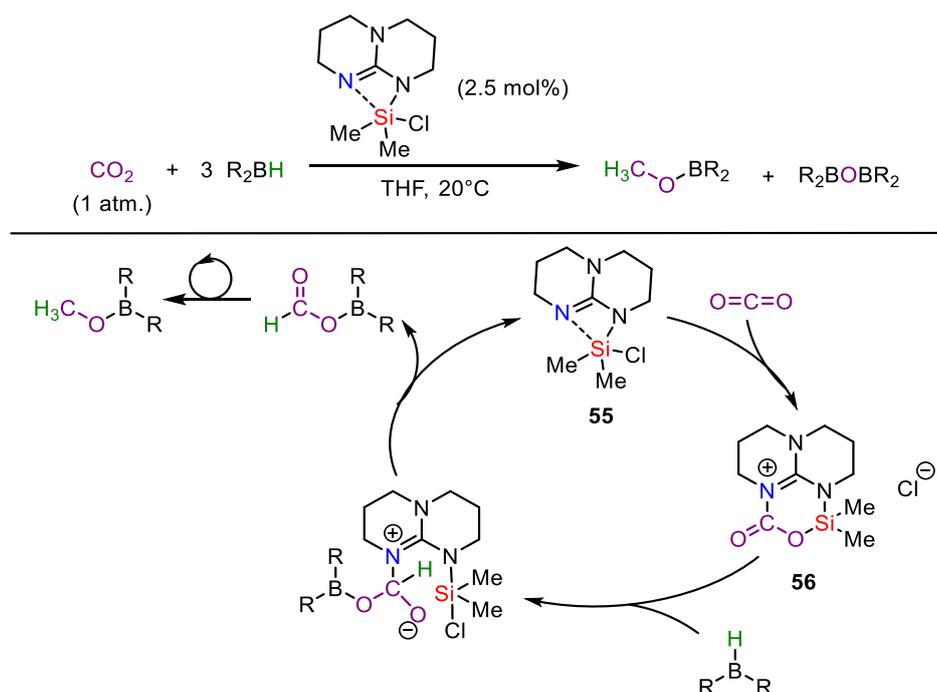


Schéma 47 : Réaction d'hydroboration avec CO_2 catalysée par la FLP silylium/TBD et son mécanisme

De façon similaire, le pyridylsilyl hydroborate **57** stabilisé intramoléculairement est capable de rompre la triple liaison CO, de former une liaison C-H et deux liaisons C-C (**Schéma 48**)⁸⁴.

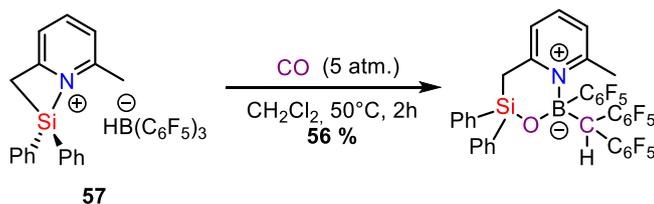


Schéma 48 : Activation de CO avec le silylpyridium $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$

6. Conclusion

Contrairement à la chimie des carbéniums qui est très bien développée désormais, le domaine de leurs homologues silylés, les ions silyliums, nécessite encore beaucoup d'investigations. Cependant, cette thématique de recherche a énormément progressé ces dernières années avec des avancées cruciales pour la synthèse et les applications synthétiques de ces intermédiaires réactifs.

Après un démarrage principalement centré sur l'aspect théorique et structural des ions silyliums, le domaine de recherche s'étend de plus en plus à leurs réactions et notamment à leur emploi en catalyse. En effet, les premiers efforts ont été concentrés sur la bonne combinaison du solvant de réaction, du contre-anion, et des substituants autour du silicium afin de pouvoir confirmer la structure du premier silylium "libre" en 2002, grâce à la structure aux rayons-X d'un cristal attestant l'absence de coordination intra- et intermoléculaire entre le centre silylé et les espèces ou centres nucléophiles environnants.

Les méthodes synthétiques pour accéder à de tels composés sont désormais fiables, ce qui permet d'axer les recherches sur de nouvelles applications à partir de mécanismes originaux. La communauté du silicium

⁸⁴ M. Devillard, B. de Bruin, M. A. Siegler, J. I. van der Vlugt, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 13628–13632.

s’est donc concentrée sur l’utilisation de ces composés dans le domaine des matériaux et de la chimie organique. Les ions silyliums (à la fois pré-synthétisé ou générés *in situ*) sont capables de catalyser de nombreuses transformations chimiques efficacement. De part leur acidité de Lewis particulièrement élevée, de nombreuses autres réactions pourraient être catalysées par ces composés.

Lors de ces travaux, nous avons cherché à développer et à caractériser de nouveaux catalyseurs silyliums stabilisés par une quinoléine (**CHAPITRE 2**). Dès la mise en évidence de leurs structures, nous avons axé nos travaux sur l’aspect chiralité, principalement pour déterminer si ces cations sont capables (ou non) de conserver et/ou de transmettre une information chirale (**CHAPITRE 3**). Finalement, les deux derniers chapitres de ce manuscrit portent sur l’application de ces molécules en catalyse. L’emploi de ces cations silylés pour de nouvelles réactions de synthèse organique est exploré au **CHAPITRE 4**. Le **CHAPITRE 5** se concentre sur l’ouverture de cycles des esters aliphatiques et des carbonates pour former des polymères d’intérêt.

CHAPITRE 2

Synthèse d'ions silyliums
stabilisés par une quinoléine

Chapitre 2 : Synthèse d'ions silyliums stabilisés par une quinoléine

La méthode de stabilisation des ions silyliums qui a été retenue dans ce manuscrit est l'utilisation d'une base de Lewis portée par le squelette carboné sur l'atome de silicium. Notre choix s'est arrêté sur la quinoléine afin que l'atome d'azote joue le rôle de base de Lewis.

1. Etat de l'art de l'utilisation de l'azote afin de stabiliser les ions silyliums

L'atome d'azote a déjà suscité l'attention de chercheurs pour stabiliser un atome de silicium chargé positivement. Les premiers travaux reportés remontent à 1963, lorsque Corey et West ont isolé le silanium **58**, qui est un ion silylium pentavalent⁸⁵. Il est le résultat de la réaction entre le triphényldosilane et la 2,2-bipyridine (**Schéma 49**).

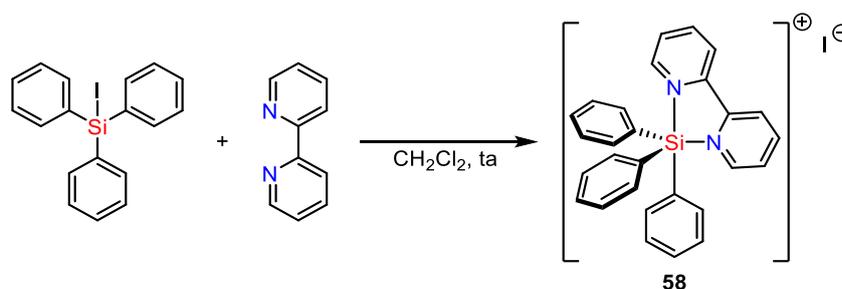


Schéma 49 : Synthèse du silanium synthétisé par Corey et West

Vingt ans plus tard, la première structure par diffraction des rayons X d'un cation silylé tétravalent stabilisé par une pyridine, complètement dissociée de son anion est obtenue (**Figure 13**)⁸⁶. La longueur de liaison Si-N de ce composé est plus longue que les composés silylés tétravalents traditionnels (1.86 Å vs 1.75 Å). De plus, en analysant les angles autour de l'atome du silicium, on note une distorsion de la pyramide trigonale. La valeur obtenue de 340.81° est comprise entre la géométrie tétraédrique et celle d'un plan trigonal. Par conséquent, la géométrie du composé reflète le caractère sp² de l'ion silylium qui est atténué par la coordination de la pyridine.

⁸⁵ J. Y. Corey, Robert. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 4034–4035.

⁸⁶ K. Hensen, T. Zengerly, P. Pickel, G. Klebe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 725–726.

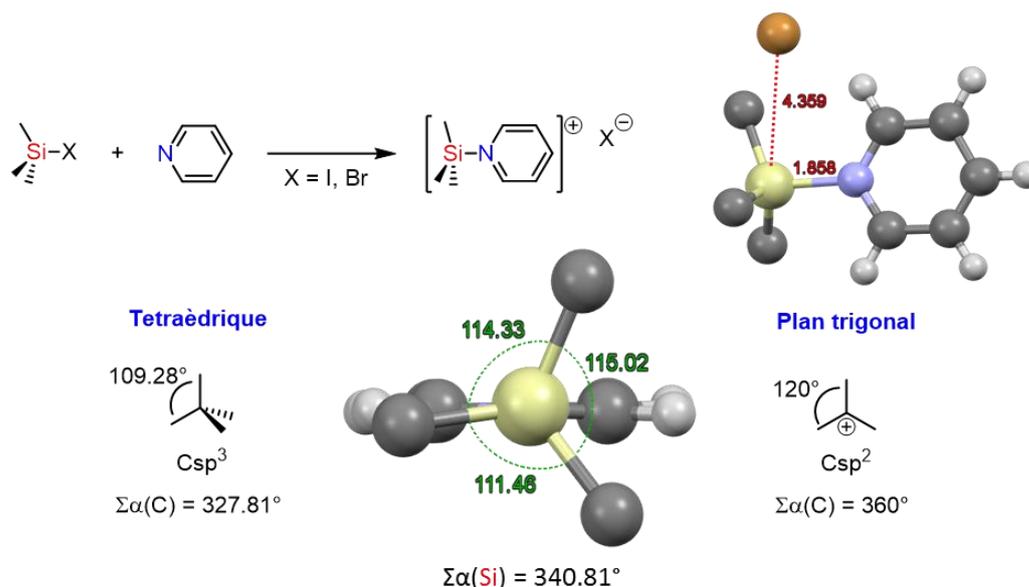


Figure 13 : Structure DRX de l'iodure de triméthylsilylpyridinium⁸⁷

L'étude de l'interaction entre un ion silylium et une pyridine a été complétée par Lambert en apportant des données spectrométriques pertinentes⁸⁸. Il a étudié un exemple très similaire au précédent dans lequel la pyridine peut déplacer le groupement perchlorate pour former le cation silylpyridinium (**Schéma 50**). Les signaux aromatiques en RMN ¹³C ne varient que très peu pour les groupements phényles attachés au silicium. En revanche, on note une variation de +12 ppm pour le carbone en position *para* entre la pyridine libre et l'adduit.

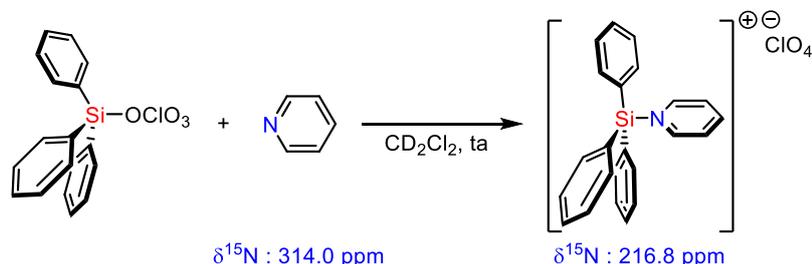


Schéma 50 : Synthèse et données spectrales caractéristiques du perchlorate de triphénylsilylium

Une observation très intéressante, et qui sera reprise au cours de ce manuscrit, concerne les déplacements chimiques en RMN ¹⁵N. Une variation d'environ -100 ppm est enregistrée, qui peut être considéré comme un déblindage pour ce noyau puisque les déplacements chimiques sont sur une échelle inversée en raison de son rapport gyromagnétique négatif. Ainsi, ces informations spectroscopiques attestent de la quaternisation de la pyridine lors de la formation du complexe.

L'azote n'a pas uniquement été utilisé pour effectuer une *n*-donation, il a été récemment employé pour stabiliser les ions silyliums par stabilisation π . En effet, les groupements amino portés par le silicium stabilisent le cation par donation π en plus de la *n*-donation puisque le cation est isolé sous la forme d'une espèce dimérique tout en maintenant la réactivité propre de ces espèces très électrophiles (**Schéma 51**)⁸⁹.

⁸⁷ Structure DRX issu de la Cambridge Structural Database (deposition number 1120553).

⁸⁸ J. B. Lambert, W. J. Schulz, J. A. McConnell, Wojciech. Schilf, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2201–2210.

⁸⁹ N. Kramer, H. Wadepohl, L. Greb, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 7764–7767.

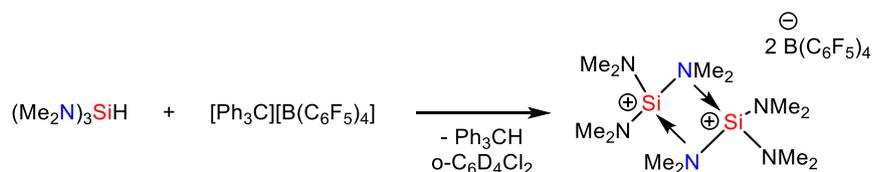


Schéma 51 : Synthèse de la formation du dimère silaguanidium

2. Synthèse des quinolylsilanes

Précédemment dans l'équipe des travaux ont été réalisés par le Dr. Fernandes sur des ions silyliums stabilisés par les pyridines et leurs dérivés. Malheureusement, il existe un inconvénient majeur à l'usage de ces composés : ils sont très difficilement chromatographiables car ils ont tendance à se dégrader facilement par protodésilylation (**Figure 14**). Nous avons choisi de travailler avec les quinoléines en espérant que le squelette rigide permettrait d'obtenir une aussi bonne réactivité tout en améliorant sa stabilité.

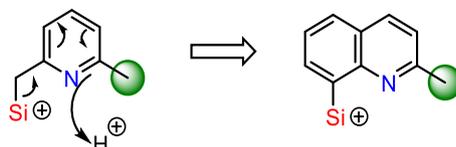


Figure 14 : Modification des systèmes silylméthylpyridines pour réduire leurs instabilités

2.1. Synthèses des 8-bromoquinoléines

Différents dérivés de la quinoléine ont été utilisés afin de synthétiser des quinolylsilanes qui possèdent des fonctions variées à proximité de l'azote, ainsi que des groupements activant pour rendre cet atome plus ou moins nucléophile (**Schéma 52**).

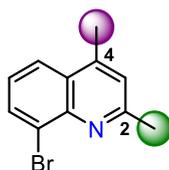


Schéma 52 : Quinoléine qui pourra être fonctionnalisée en position 2 (verte) et en position 4 (violette) pour moduler la réactivité des ions silyliums à travers son squelette

Dans les cas où la position 4 correspond à un proton, le protocole décrit par Threadgill a été suivi pour y installer un substituant méthyle ou phényle (**Schéma 53**)⁹⁰. En suivant cette voie de synthèse, la 2-bromoaniline a été acylée avec le chlorure de cinnamoyle pour obtenir le composé **59** avec un excellent rendement grâce à la réaction de Schotten-Baumann. La réaction de Friedel-Crafts avec AlCl_3 permet de convertir **59** en quinolin-2-one **60** avec un rendement de 38%. Le produit non-bromé a également été isolé. La réaction de **60** avec POBr_3 à 140°C convertit le lactame en dibromoquinoline **61** quantitativement. Il était prévisible que la position 2 soit plus réactive que la position 8 lors du couplage catalysé au Palladium à cause de son caractère électrophile plus fort, causé par le cycle aromatique contenant l'azote.

⁹⁰ A.-M. Lord, M. F. Mahon, M. D. Lloyd, M. D. Threadgill, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 868–877.

Ainsi la réaction de Suzuki avec l'acide phénylboronique permet d'obtenir le 8-bromo-2-phénylquinoléine **62** avec un très bon rendement.

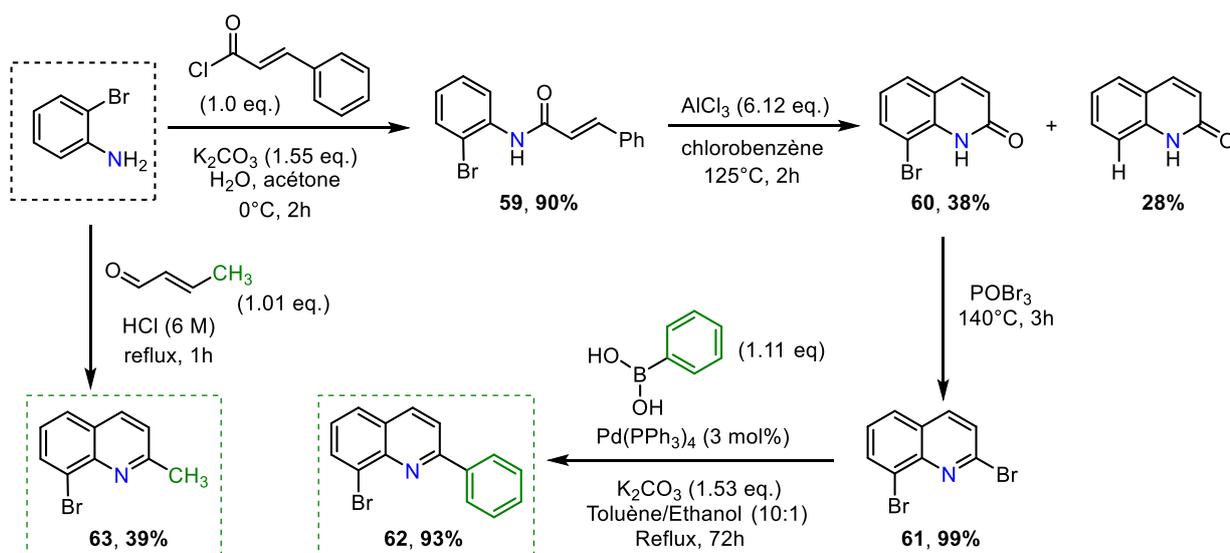


Schéma 53 : Voie de synthèse pour accéder au 8-bromo-2-méthylquinoléine **63** et 8-bromo-2-phénylquinoléine **62**

Finalement, une voie alternative a été préférée pour accéder au composé 8-bromo-2-méthylquinoléine **63** (Schéma 53). La réaction de Doebner-Miller entre la 2-bromoaniline et le but-2-enal permet d'accéder à **63** avec un rendement modéré.

D'autres squelettes ont été synthétisés au laboratoire par mon collègue le Dr. Kumar (Schéma 54). La première étape qui permet d'accéder à l'intermédiaire commun 8-bromo-quinolin-4-ol **64** s'effectue à partir de la 2-bromoaniline et de l'éthyle 3-oxobutanoate ou de l'éthyle 3-oxo-3-phénylpropanoate dans de l'acide polyphosphorique (PPA)⁹¹. Il est ensuite possible de méthyler l'alcool et de former ainsi le 8-bromo-4-méthoxy-2-méthylquinoléine **65** avec 81% (Schéma 54). Une autre possibilité revient à substituer le groupement hydroxy- par un halogénure comme le chlore. Le trichlorure de phosphoryle a été employé pour substituer le groupement hydroxy, avec un bon rendement pour le composé 2-méthylquinoléine **66** et un excellent rendement pour le composé 2-phénylquinoléine **67**.

Cet intermédiaire chloré peut réagir avec l'acide paratoluènesulfonique (*p*-TSA), en présence d'un large excès d'amine secondaire (pipéridine ou pyrrolidine) et former après 12h à $160^\circ C$ les produits azotés correspondants. Les rendements de ces substitutions nucléophiles sont très bons (**68-70**, 73-90%).

⁹¹ C. Zang, Y. Liu, Z.-J. Xu, C.-W. Tse, X. Guan, J. Wei, J.-S. Huang, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10253–10257.

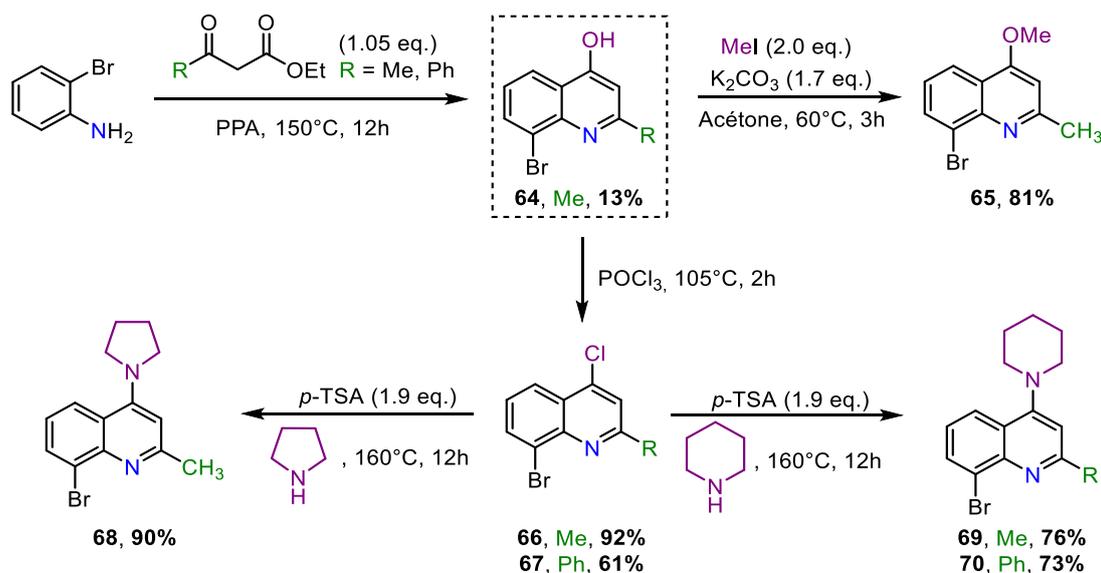


Schéma 54 : Synthèse des différents squelettes quinoléines synthétisés au sein du laboratoire

2.2. Synthèse des silanes de départ

La silylation des 8-bromoquinoléines ne s'est pas révélée si simple, en effet les espèces lithiées intermédiaires subissent la migration de la charge négative à travers le noyau aromatique les rendant très instables. Ce phénomène est favorisé par la répulsion électrostatique du doublet non liant de l'azote⁹². Néanmoins plusieurs stratégies ont été développées au cours de ces travaux, et la synthèse de chaque chlorosilane employé a été réalisée dans des conditions opératoires optimisées.

La méthodologie plus "classique" de silylation engendre la formation du substrat lithié en position 8 avec le *n*-butyllithium à -78°C . Cet échange métal-halogène est suivi d'un piégeage avec le diméthylchlorosilane très peu encombré. Les quinoléinyldiméthylsilanes sont obtenus avec des rendements très variés (19-98 %, **Schéma 55**). Les groupements en positions 2 et 4, indiqués respectivement en violet et en vert semblent avoir un effet important sur cette réaction.

⁹² J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, Wiley, Hoboken, N.J, **2009**.

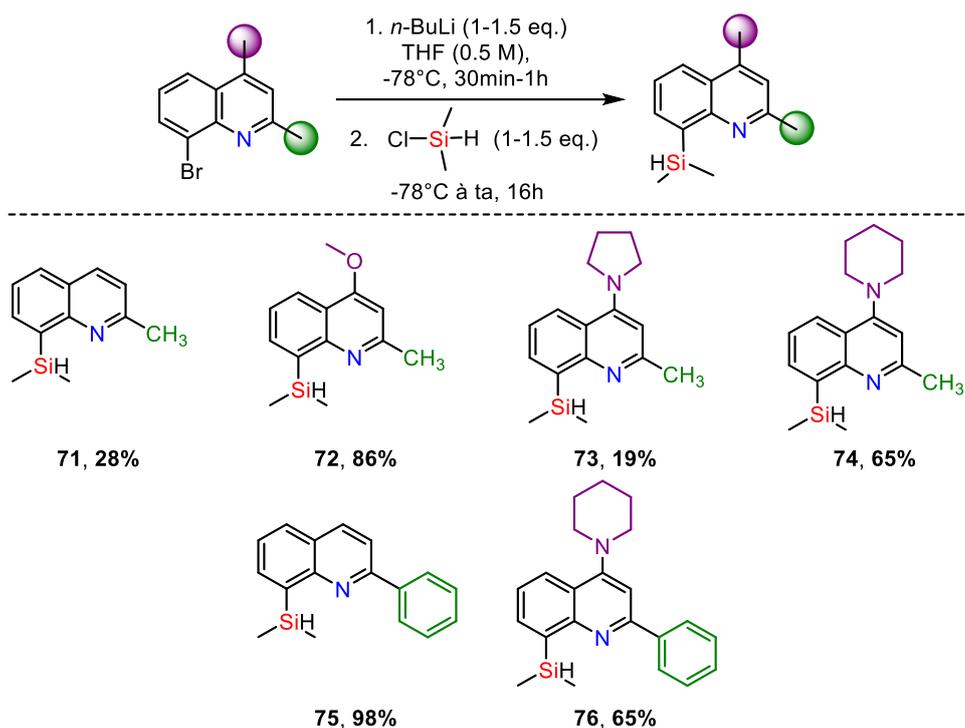


Schéma 55 : Synthèse des quinoléinyldiméthylsilanes

Pour les chlorosilanes plus encombrés, cette méthodologie s'applique également mais les rendements obtenus sont vraiment très faibles. Une méthode de piégeage alternative du produit lithié est ici employée en introduisant dans le milieu réactionnel le substrat bromé et le diisopropylchlorosilane. Le *n*-butyllithium est ajouté goutte à goutte pendant 1 heure au mélange préalablement refroidi à -78°C. Une fois le milieu réactionnel revenu à température ambiante, les composés silylés sont isolés avec des rendements modérés à bons (52-74%, **Schéma 56**). Ainsi pour le composé **77**, le rendement avec le protocole "classique" de silylation s'élevait seulement de 13% mais avec cette méthode "*d'internal quench*" on parvient à accéder à des rendements de 74%.

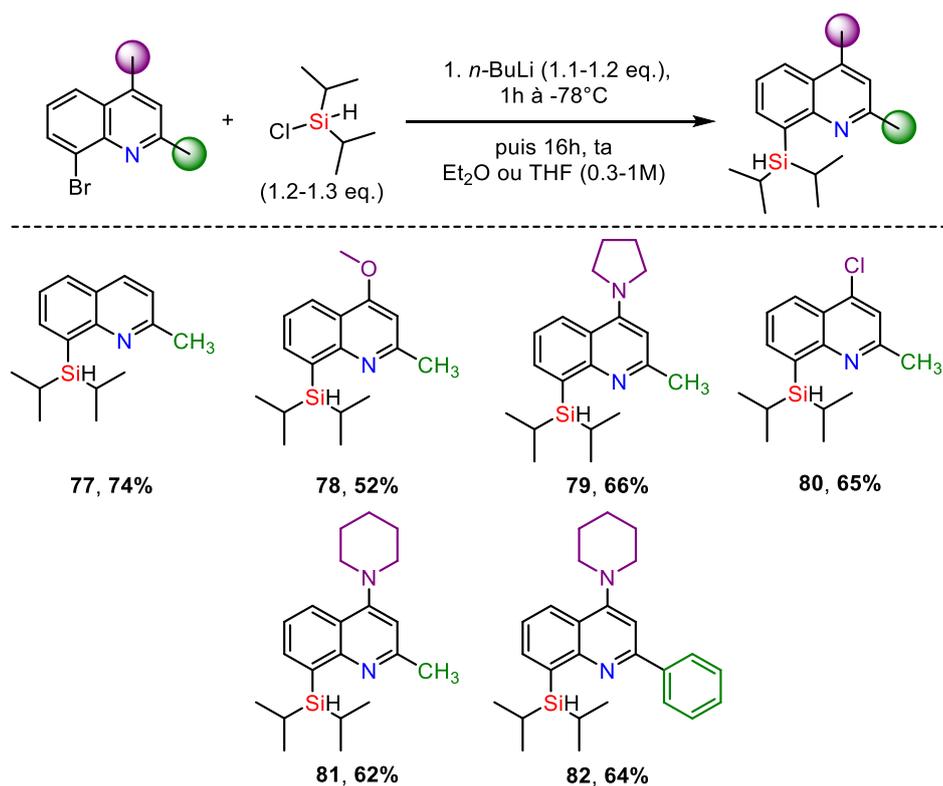


Schéma 56 : Synthèse des quinoléinyldiisopropylsilanes

Lorsque le *tert*-butyl(méthyl)chlorosilane synthétisé est utilisé pour la réaction de silylation, les meilleurs rendements ont été répertoriés en employant deux équivalents de *tert*-butyllithium additionnés rapidement au substrat bromé sous atmosphère inerte à très basse température. Une fois la lithiation complète, le chlorosilane est additionné. Les produits sont isolés après traitement avec des rendements moyens à bons (**Schéma 57**). Le produit **83** a été également synthétisé de façon identique mais avec un cycle aromatique naphthyle.

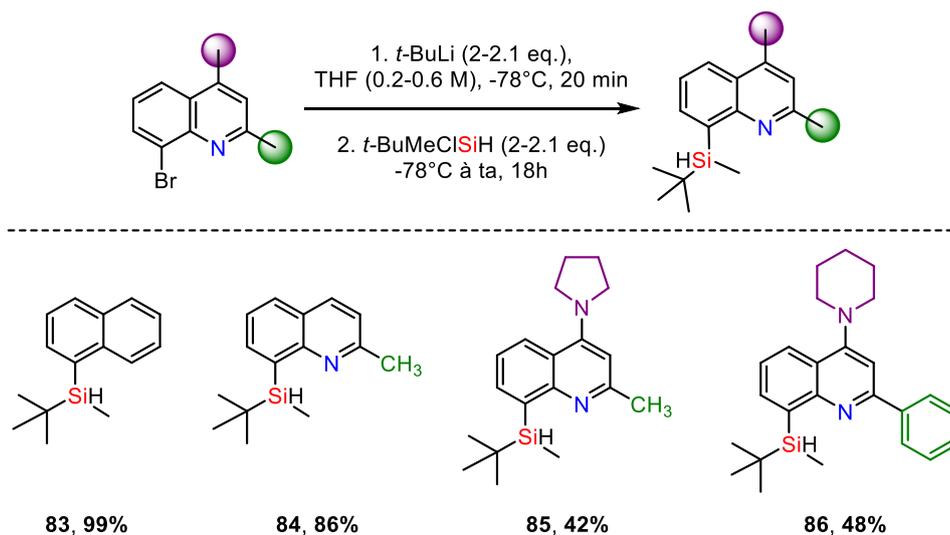


Schéma 57 : Synthèse des quinoléinyl-*tert*-butyl(méthylsilanes)

Il est crucial de titrer le *n*-BuLi et de n'ajouter qu'un seul équivalent malgré l'hypothèse qu'un second équivalent irait s'associer avec l'azote du cycle aromatique et faciliterait la réaction. En fait, le second équivalent favorise en réalité l'alkylation en position 11. En effet, l'excès du *n*-BuLi va permettre la déprotonation du CH₃ car les protons sur un groupement alkyle en position C2 sont particulièrement

acides en raison de la stabilisation de l'anion formé et le fait qu'il existe une forme de résonance avec l'anion énaminate⁹². L'électrophile présent dans le milieu réactionnel va pouvoir alors s'additionner en position 11 et former une chaîne alkyle plus longue (**Schéma 58**). Le produit 8-(diisopropylsilyl)-2-pentylquinoléine **87** est ainsi obtenu, et il reste difficilement séparable du produit désiré **77** car leurs polarités sont très similaires. De la même façon, le produit 8-(*tert*-butyl(méthyl)silyl)-2-néopentylquinoléine **88** a été identifié comme sous-produit.

De plus, il est important de mentionner ici, que les composés sont sensibles à la chromatographie sur silice. En effet, si la silice n'est pas désactivée, alors les dérivés silanol et disiloxane sont fréquemment isolés (*cf* **EXPERIMENTAL PART**).

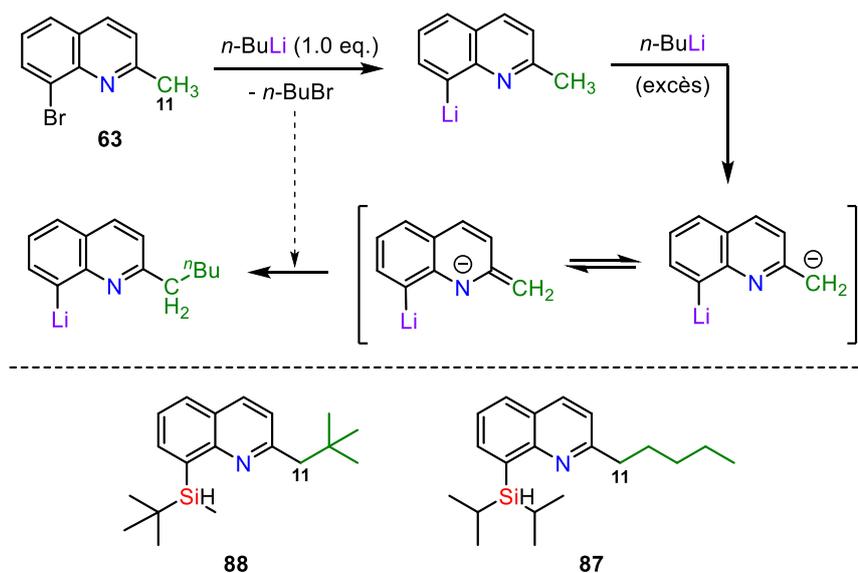


Schéma 58 : Voie réactionnelle pour expliquer la formation des sous-produits isolés **87** et **88**

Nous avons également tenté d'introduire un chlorosilane très encombré, le di-*tert*-butylchlorosilane. Celui-ci ne parvient pas à être introduit en position 8 malgré les différentes méthodologies testées. Effectivement, le groupement silylé s'insère en position 11 (**Schéma 59**), certainement dû à un échange entre un proton du groupement alkyle en position 2 et le lithium. Le chlorosilane très encombré rencontre certainement trop de gêne stérique en position 8, et déplace l'équilibre vers la formation du composé 2-((di-*tert*-butylsilyl)méthyl)quinoléine **89** isolé.

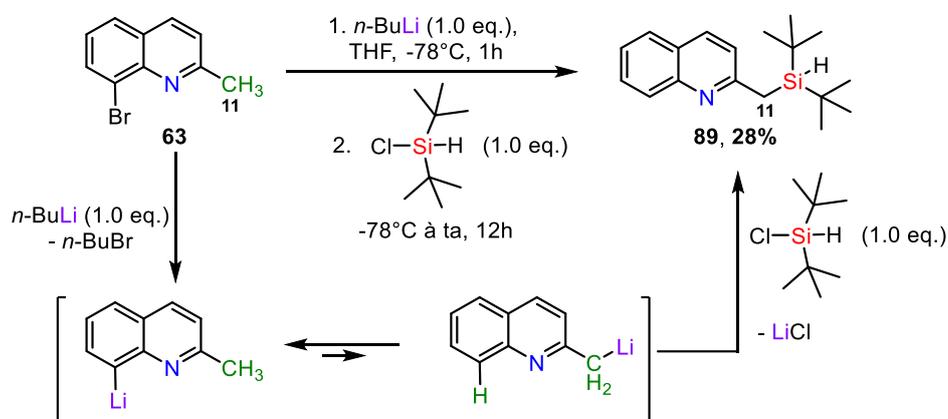


Schéma 59 : Voie réactionnelle pour expliquer la formation du 2-((di-*tert*-butylsilyl)méthyl)quinoléine

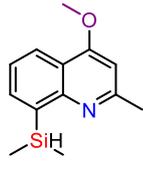
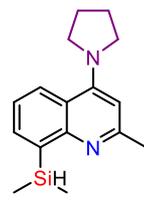
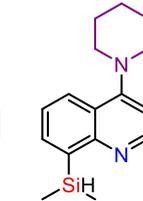
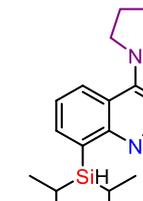
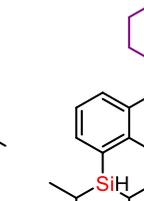
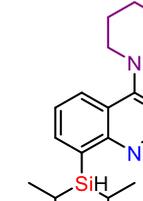
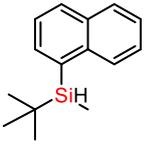
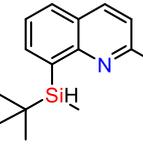
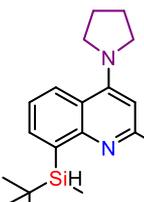
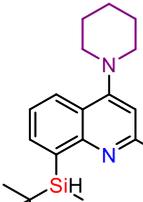
En conclusion, nous sommes parvenus à introduire plusieurs groupements silylés sur différents squelettes dérivés de la quinoléine avec des rendements moyens à très bons.

2.3. Comparaison des silanes obtenus

Tous les silanes synthétisés n'ont pas été préalablement décrits dans la littérature, c'est pourquoi ils ont été caractérisés par spectrométrie RMN multinucléaire, par spectrométrie infra-rouge et par spectrométrie de masse haute-résolution. Certaines valeurs RMN et IR ont été résumées dans le **Tableau 3**. Les silanes (**71-86**) présentent des déplacements chimiques attendus pour l'atome d'hydrogène attaché à l'atome de silicium $\delta^1\text{H}_{\text{Si-H}} = 4.04$ à 4.84 ppm et leurs déplacements correspondants en RMN ^{29}Si sont compris entre 12.1 et -18.1 ppm. Ici, il est important de noter que les déplacements chimiques en ^{29}Si des composés diméthylsilylés diffèrent beaucoup de ceux des substrats *tert*-butyl(méthyl)silylés. En effet, les premiers sont compris entre -17.4 et -18.1 ppm, tandis que les seconds qui possèdent le groupement *tert*-butyle supplémentaire, sont bien plus déplacés vers les bas champs ($\delta^{29}\text{Si} = 2.6$ à -6.4 ppm). L'effet du groupement *tert*-butyle pour la résonance en ^{29}Si a déjà été décrit dans la littérature. Par exemple, le composé 5-méthyl-*tert*-butylsilyl-6-phénoxyacénaphthalène synthétisé par le Dr. Künzler montre un déplacement chimique $\delta^{29}\text{Si} = 3.1$ ppm⁹³. Le composé décrit par le Dr. Fernandes ayant une structure assez proche de **83**, le 2-(*tert*-butyl)-6-((*tert*-butyl(méthyl)silyl)méthyl)pyridine **90** possède un déplacement chimique de $\delta^{29}\text{Si} = 2.3$ ppm⁹⁴.

⁹³ T. Müller, S. Künzler, S. Rathjen, K. Rüger, M. S. Würdemann, M. Wernke, P. Tholen, C. Girschik, M. Schmidtman, Y. Landais, *Chem. – Eur. J.* **2020**, chem.202002977.

⁹⁴ A. Fernandes, C. Laye, S. Pramanik, D. Palmeira, Ö. Ö. Pekel, S. Massip, M. Schmidtman, T. Müller, F. Robert, Y. Landais, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 564–572.

					
71	72	73	74	75	76
4.71 ppm	4.75 ppm	4.74 ppm	4.69 ppm	4.84 ppm	4.80 ppm
0.51 ppm	0.55 ppm	0.57 ppm	0.56 ppm	0.58 ppm	0.56 ppm
-17.5 ppm	-17.6 ppm	-18.1 ppm	-18.1 ppm	-17.4 ppm	-17.6 ppm
-2.8 ppm	-2.6 ppm	-2.5 ppm	-2.6 ppm	-2.8 ppm	-2.5 ppm
2106 cm ⁻¹	2090 cm ⁻¹	2091 cm ⁻¹	2100 cm ⁻¹	2104 cm ⁻¹	2113 cm ⁻¹
					
77	78	79	80	81	82
4.05 ppm	4.06 ppm	4.08 ppm	4.06 ppm	4.04 ppm	4.15 ppm
-	-	-	-	-	-
11.7 ppm	11.8 ppm	12.1 ppm	12.2 ppm	11.9 ppm	12.1 ppm
-	-	-	-	-	-
2078 cm ⁻¹	2076 cm ⁻¹	2082 cm ⁻¹	2067 cm ⁻¹	2073 cm ⁻¹	2076 cm ⁻¹
					
83	84	85	86		
4.70 ppm	4.39 ppm	4.35 ppm	4.44 ppm		
0.50 ppm	0.55 ppm	0.55 ppm	0.53 ppm		
-6.4 ppm	2.2 ppm	2.6 ppm	1.0 ppm		
-5.8 ppm	-6.2 ppm	-5.8 ppm	-5.8 ppm		
2116 cm ⁻¹	2091 cm ⁻¹	2080 cm ⁻¹	2090 cm ⁻¹		

Déplacement chimique $\delta^1\text{H}_{\text{Si-H}}$
 Déplacement chimique $\delta^1\text{H}_{\text{Si-Me}}$
 Déplacement chimique $\delta^{29}\text{Si}$
 Déplacement chimique $\delta^{13}\text{C}_{\text{Si-Me}}$
 Vibration IR $\nu(\text{Si-H})$

Tableau 3 : Paramètres spectrométriques RMN et IR pertinents pour les silanes synthétisés au cours de cette thèse (RMN dans le chloroforme-*d*₃)

De la même manière, les substrats qui possèdent le groupement diisopropylsilyle sont déblindés par rapport aux deux autres familles, avec des déplacements compris entre 11.7 et 12.2 ppm. Ce résultat se situe proche du composé triisopropylsilane (12 ppm)⁹⁵. On peut conclure que le déplacement chimique par RMN ²⁹Si est très sensible aux groupements fonctionnels à proximité du silicium, et notamment à leurs encombrements stériques. Plus le silane est encombré, plus son signal sera déplacé vers les bas champs. Il ne semble pas que les groupements en position 2 et 4 fassent varier l'environnement autour du silicium : les déplacements chimiques en RMN ¹H_{Si-H}, ¹H_{Si-Me} et ¹³C_{Si-Me} sont sensiblement identiques pour les silanes **71** à **76** (Tableau 3). De plus, au regard des bandes d'absorption IR pour la vibration de la liaison Si-H, les silanes **71** à **86** émettent entre 2073-2116 cm⁻¹ ce qui corrèle bien avec ce qui est attendu (2080-2280 cm⁻¹).

⁹⁵ W. Huynh, M. Conley, *Dalton Trans.* **2020**, 10.1039.D0DT02099K.

3. Synthèse des silylquinoléniuns

3.1. Synthèse des cations silylés

Les différents silanes **71-86** en main, nous avons cherché à produire les ions silyliums correspondants. Pour se faire, nous avons réalisé la réaction de Corey entre ces derniers et le trityle borate $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**Schéma 60**). Les cations **91-106** ont été totalement caractérisés par spectrométrie RMN multinucléaire.

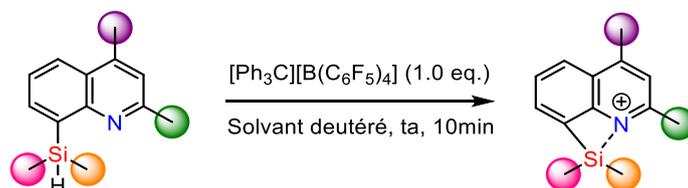


Schéma 60 : Schéma général pour la synthèse des silylquinoléniuns borates

A cause de leur instabilité, les cations silyliums ne peuvent pas être isolés et leurs rendements sont donc mesurés en intégrant le triphénylméthane qui est formé en quantité stœchiométrique comme sous-produit. Celui-ci est inerte et joue le rôle d'étalon interne. Les rendements des cations silylés sont compris entre 51 et 80% (**Tableau 4**), à l'exception de **91** et **95** qui forment des mélanges très complexes. Il semblerait alors que les groupements en position 4, dans le cas des groupements diméthylsilyles, soient primordiaux pour augmenter la nucléophilie de l'azote et compenser le manque de protection stérique autour du silicium.

Les déplacements chimiques en RMN ^{29}Si des silylborates sont déplacés vers les bas champs par rapport à leurs précurseurs correspondants ($\Delta\delta^{29}\text{Si}_{\text{cation-silane}} = 39.9 - 88.0$ ppm), ce qui est induit par leur ionisation. En effet, le déplacement chimique en RMN ^{29}Si est reconnu comme un bon indicateur du caractère silylium d'une espèce ionique R_3Si^+ qui dévie de la planéarité. L'accumulation de charge positive sur l'atome de silicium se reflète par une augmentation de son déplacement chimique. Prenons l'exemple de l'espèce $i\text{-Pr}_3\text{Si-X}$. Le déplacement chimique de $i\text{-Pr}_3\text{Si-H}$ est de 12 ppm dans le toluène. Lorsque la liaison Si-H est remplacée par des groupements électroattracteurs, son signal est déblindé ($\delta^{29}\text{Si}(i\text{-Pr}_3\text{SiCl}) = 36$ ppm, $\delta^{29}\text{Si}(i\text{-Pr}_3\text{SiOTf}) = 42$ ppm), jusqu'à son maximum accessible pour l'espèce $\delta^{29}\text{Si}([i\text{-Pr}_3\text{Si}][\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Cl}_6]) = 115$ ppm.⁹⁵

En général dans la littérature, les ions triarylsilyliums possèdent des résonances en RMN ^{29}Si entre 210 et 230 ppm tandis que les cations silylés stabilisés par le solvant ont des déplacements chimiques proche de $\delta^{29}\text{Si} = 88\text{-}97$ ppm.⁹⁶ Les déplacements chimiques obtenus pour **91-106** sont compris entre 81.6 et 46.4 ppm (**Tableau 4**). A l'exception de **103**, les déplacements chimiques en ^{29}Si RMN des cations silylés sont indépendant du solvant utilisé. Par exemple, pour l'espèce **104**, $\delta^{29}\text{Si} = 64.3$ (CD_2Cl_2), 63.8 ($o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$), 63.7 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) ce qui écarte l'hypothèse d'une interaction entre le centre silylé positivement chargé et le solvant de la réaction. Par conséquent, la stabilisation du centre silylé électrodéficient a uniquement lieu de façon intramoléculaire par l'azote de l'hétérocycle.

⁹⁶ V. Y. Lee, *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 351–369.

91, - 60.2 ppm Δ 77.7 ppm	92, 71% 56.1 ppm Δ 73.7 ppm	93, 65% 46.4 ppm Δ 64.5 ppm	94, 72% 49.8 ppm Δ 67.9 ppm	95, - 63.7 ppm Δ 81.1 ppm	96, 74% 50.6 ppm Δ 68.2 ppm
97, 72 % 66.8 ppm Δ 55.1 ppm	98, 70 % 61.4 ppm Δ 49.6 ppm	99, 75 % 67.3 ppm Δ 55.2 ppm	100, 61% 52.1 ppm Δ 39.9 ppm	101, 61% 54.3 ppm Δ 42.4 ppm	102, 75% 54.6 ppm Δ 42.5 ppm
103, - 81.6 ppm Δ 88.0 ppm	104, 80% 64.3 ppm Δ 62.1 ppm	105, 76% 49.1 ppm Δ 46.5 ppm	106, 51% 51.6 ppm Δ 50.6 ppm		

Rendement mesuré par RMN ^1H
 Déplacement chimique $\delta^{29}\text{Si}$
 Différence des déplacements $\delta^{29}\text{Si}$
 entre l'ion silylium et le silane de départ

Tableau 4 : Rendement et déplacement RMN ^{29}Si des cations silyliums formés, la différence entre ceux-ci et leurs silanes de départ (RMN dans le dichlorométhane- d_2)

On note néanmoins le cas particulier de **103**. C'est le seul ion silylium généré qui ne peut pas être stabilisé par un atome d'azote. Ce cation dépend fortement du solvant puisqu'en solution dans le dichlorobenzène- d_4 , celui-ci se dégrade notamment en attaquant le contre-anion TFPFB (**Figure 15**). En effet, il est clairement visible que cet anion ne reste pas intact lors de la formation du cation silylé hautement réactif, les signaux du contre-anion intact soulignés en bleu ne sont plus les seuls pics présents sur le spectre RMN, indiquant la formation d'une nouvelle espèce.

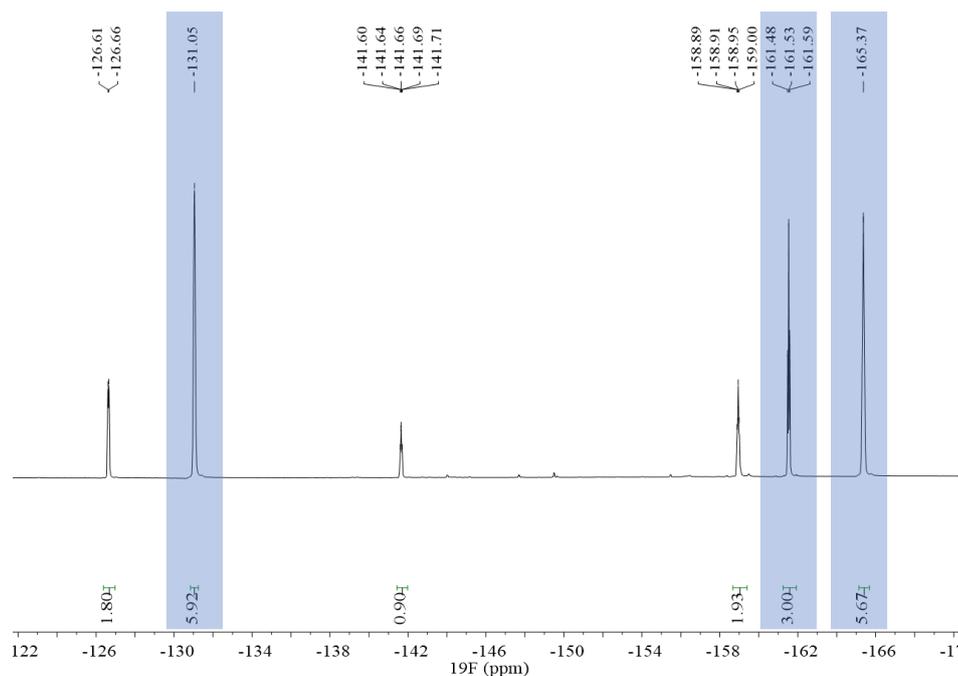


Figure 15 : Spectrométrie RMN ¹⁹F du mélange réactionnel de la réaction BSC avec le silane **103** dans le dichlorobenzène-d₄
(les pics surlignés en bleu sont les seuls pics visibles lorsque le contre-anion TFPFB est intact)

En revanche, le déplacement chimique observé dans le toluène est de 81.6 ppm malgré une observation du cation silylé difficile à cause du mélange bi-phasique obtenu. Ce signal est en accord avec la formation d'un cation silylé stabilisé par le solvant aromatique.

3.2. Comparaison des ions silyliums formés

Contrairement aux silanes **71-86** qui pouvaient être classés en fonction des groupements substituants du silicium, les cations silylés **91-106** montrent une autre tendance (**Tableau 5**). Il semblerait que le groupement en position 4 soit le facteur le plus influent sur le déplacement chimique en RMN ²⁹Si. En effet, prenons l'exemple des composés qui contiennent le groupement pipéridinyle en position 4 dont les déplacements chimiques en RMN ²⁹Si sont compris entre 49.8 et 54.6 ppm. La variation des substituants portés par l'atome de silicium n'a plus qu'un effet minime puisque le composé **94** peu encombré a un déplacement très similaire à **106** et **102** ($\delta^{29}\text{Si}_{94} = 49.8$ ppm, $\delta^{29}\text{Si}_{106} = 51.6$ ppm et $\delta^{29}\text{Si}_{102} = 54.6$ ppm). La différence de déplacement chimique entre **94** et **102** se réduit à 4.8 ppm alors qu'elle s'élevait à 36.2 ppm pour leurs silanes respectifs. Malgré l'effet atténué de l'encombrement stérique des substituants autour du silicium, la tendance observée pour les silanes paraît la même que pour leurs homologues cationiques avec : $\delta^{29}\text{Si}(\text{Me}_2\text{Si}^+) < \delta^{29}\text{Si}(\text{tBuMeSi}^+) < \delta^{29}\text{Si}(\text{iPr}_2\text{Si}^+)$.

Le groupement en position 2 ne semble toujours pas avoir une forte influence sur l'environnement du silicium puisque la différence de déplacement chimique en RMN ²⁹Si entre un groupement méthyle et un groupement phényle apparaît très faible ($\Delta\delta^{29}\text{Si}_{96-94} = 0.8$ ppm et $\Delta\delta^{29}\text{Si}_{102-101} = 0.3$ ppm). Ces observations ne sont pas spécifiques au groupement pipéridinyle, mais elles sont valables pour l'ensemble des cations formés.

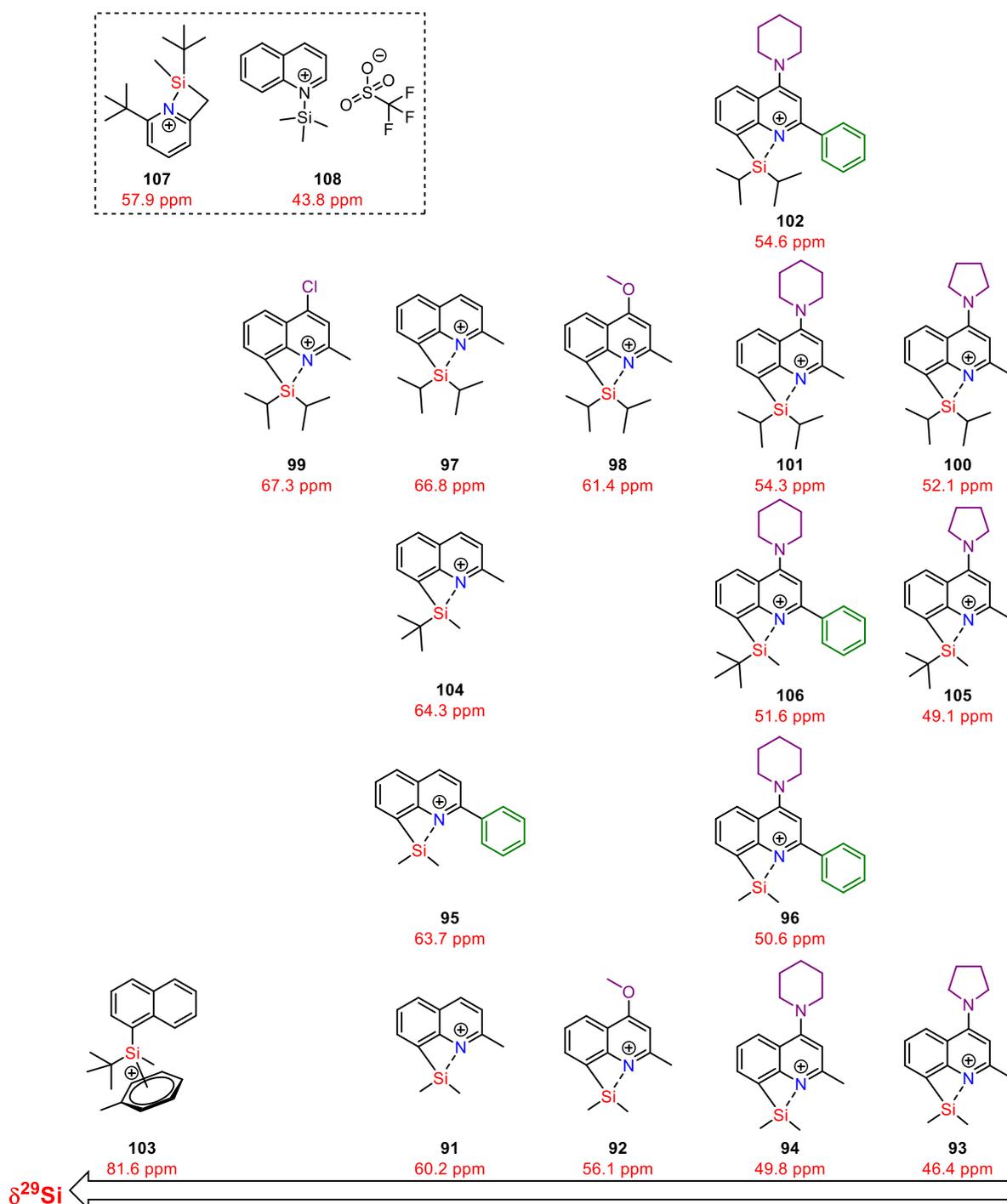


Tableau 5 : Classement des cations silylés formés en fonction de leurs déplacements chimiques en RMN ²⁹Si

Il semblerait que les cations silylés les plus stabilisés, et donc les moins acides de Lewis, sont ceux qui possèdent un groupement pyrrolidinyne en position 4 ($\delta^{29}\text{Si}_{\text{pyrrolidinyne}} = 46.4\text{-}52.1$ ppm). Ils sont suivis des cations qui portent également une base azotée en position *para* de l'azote de l'hétérocycle : le groupement pipéridinyne ($\delta^{29}\text{Si}_{\text{pipéridinyne}} = 49.8\text{-}54.6$ ppm). Ces deux faibles bases ont des pK_a proches l'un de l'autre, mais la pyrrolidine paraît légèrement plus basique que son homologue cycle-à-6 (pK_{pyrrolidine} = 11.31 et pK_{pipéridine} = 11.20)⁹⁷ ce qui implique donc une plus grande stabilisation du silicium

⁹⁷ W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6th edition, Elsevier/Butterworth-Heinemann, Amsterdam; Boston, 2009.

électrodéficient. Le groupement *O*-méthoxy qui possède des propriétés de bon électrodonneur procure une stabilisation légèrement moins forte puisque les déplacements chimiques des cations silylés sont de $\delta^{29}\text{Si}_{\text{OMe}} = 56.1\text{-}61.4$ ppm. Lorsqu'il n'existe aucun groupement en position 4, les déplacements chimiques deviennent légèrement plus élevés ($\delta^{29}\text{Si}_\emptyset = 60.2\text{-}66.8$ ppm). Le groupement chloro joue ici un rôle légèrement électroattracteur sur l'hétérocycle en diminuant la stabilisation du silicium ($\delta^{29}\text{Si}_{99} = 67.3$ ppm). Il n'est pas surprenant de trouver le composé **103** comme étant celui qui ait la valeur la plus importante en déplacement chimique en RMN ^{29}Si puisqu'il n'est pas stabilisé de manière intramoléculaire.

Nous avons ensuite cherché à mesurer le déplacement chimique du ^{29}Si dans le cas où un atome de silicium serait directement complexé à l'azote de la quinoléine. Pour se faire, nous avons synthétisé le 1-(triméthylsilyl)quinoléin-1-ium trifluorométhanesulfonate **108** (Tableau 5). Les déplacements chimiques de nos cations silylés sont tous supérieurs au déplacement chimique obtenu de $\delta^{29}\text{Si}_{108} = 43.8$ ppm. Par conséquent, il existe une stabilisation partielle, plus ou moins importante, due à l'atome d'azote mais qui permet de conserver les propriétés acides de Lewis des cations silylés. De plus, nous comparons nos différents cations **91-106** avec le composé **107** synthétisé par le Dr. Fernandes (Tableau 5). Le déplacement de ce silylpyridinium protégé stériquement, à la fois sur la pyridine mais également par les groupements sur l'atome de silicium se situe entre les valeurs des composés substitués par le groupement *O*-méthoxy et en absence de groupement en position 4 ($\delta^{29}\text{Si}_{\text{OMe}} < \delta^{29}\text{Si}_{107} = 57.9$ ppm $< \delta^{29}\text{Si}_\emptyset$). Nous supposons alors que nous sommes en présence d'une structure similaire avec stabilisation directe du silicium par l'atome d'azote de la quinoléine avec la formation d'un cycle-à-4 tendu qui permet de maintenir la réactivité espérée.

4. Evidences structurales

Malgré les indications sur les structures des composés silylés recueillies par spectrométrie RMN ^{29}Si , cette technique n'est pas suffisante pour établir de manière non ambiguë leur géométrie. Du fait de leur réactivité, les outils classiques tels que la spectrométrie de masse, l'infrarouge et l'analyse élémentaire ne sont pas accessibles. Ces limites d'accès aux informations structurales des composés formés doivent être compensées par d'autres techniques plus originales, et notamment la spectrométrie RMN ^{15}N et DOSY ^1H qui seront employées afin de confirmer ces structures.

4.1. RMN ^{15}N

La première étape a été d'analyser en détail les déplacements de l'atome d'azote puisqu'il est impliqué dans la stabilisation du silicium. Comme il a été mentionné au début de ce chapitre, la spectrométrie RMN ^{15}N peut apporter des informations importantes sur la nature des liaisons autour de cet atome.

Contrairement aux noyaux couramment utilisés, le rapport gyromagnétique de l'azote est négatif. Cela signifie que l'échelle des déplacements chimiques est inversée. Ainsi, un atome d'azote qui subit un déblindage aura un déplacement chimique plus faible, contrairement à ce qui est observé dans le cas de la RMN du ^1H ou du ^{29}Si . La spectrométrie ^1D du ^{15}N est beaucoup moins sensible que celle du proton ^1H et du carbone ^{13}C mais elle détient une gamme de déplacement chimique bien plus importante (0 à 900 ppm). De plus, l'azote ^{15}N est un isotope très peu abondant (0.4%). Afin de palier à ces deux problèmes,

une expérience RMN HMBC ^1H - ^{15}N est utilisée puisqu'elle emploie une technique à base de transfert d'aimantation.

Grâce à cette technique d'analyse, les déplacements chimiques des silanes et des cations silylés correspondants ont été obtenus. Prenons l'exemple du composé **84** qui possède un déplacement chimique de $\delta^{15}\text{N} = 313.5$ ppm, son produit cationique **104** enregistre un déplacement chimique $\delta^{15}\text{N} = 215.4$ ppm (**Figure 16**).

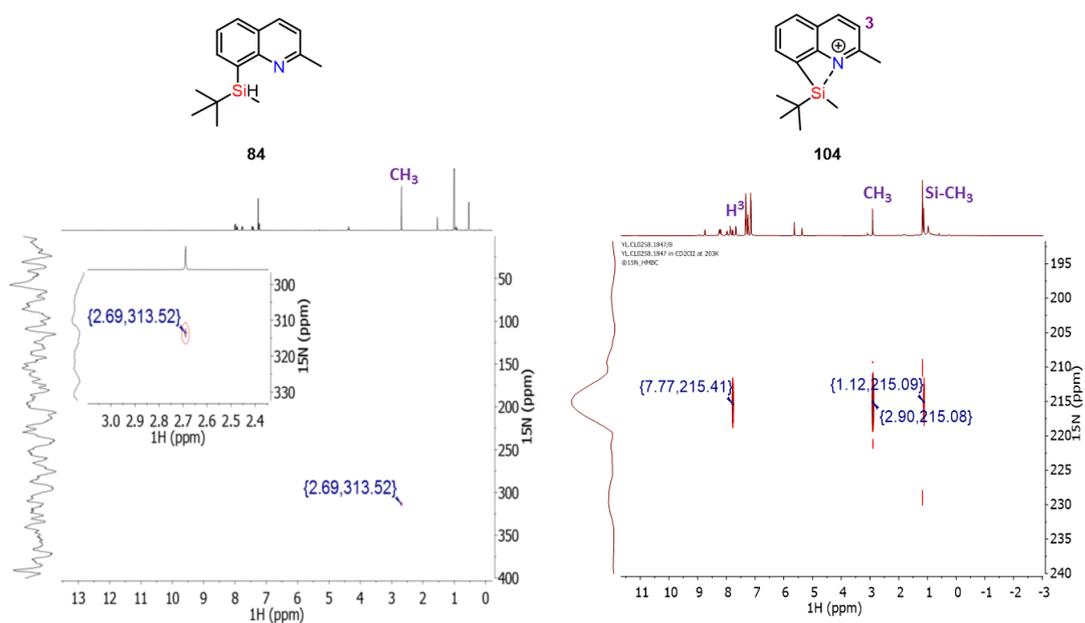


Figure 16 : Spectrométrie ^1H - ^{15}N HMBC du silane **84** (à gauche) et du silylquinolinium **104** (à droite)

Sur le spectre ^1H - ^{15}N HMBC du cation silylé, on peut constater que le déplacement de l'azote couple avec trois signaux de la RMN du ^1H . Ces signaux correspondent à la position 3, au groupement méthyle en position 2 mais surtout au groupement méthyle porté par le silicium. Cette corrélation indique ainsi que l'azote forme une liaison avec le silicium. Dans le cas où les substrats portent deux atomes d'azote, les déplacements chimiques de ces derniers sont observés de la même façon.

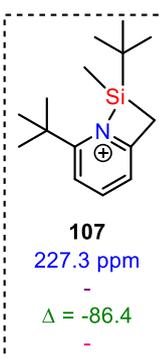
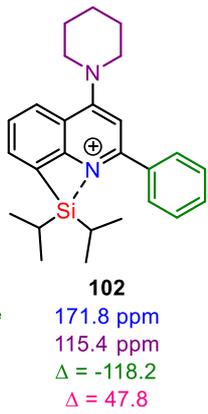
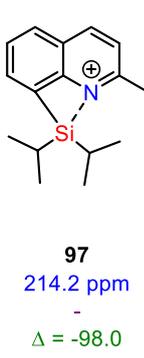
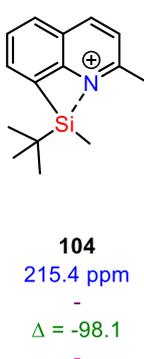
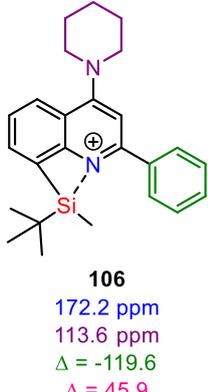
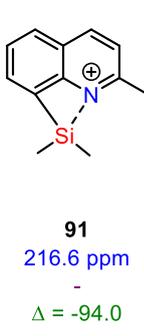
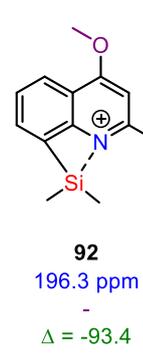
 <p>107 227.3 ppm - $\Delta = -86.4$ -</p>	<p>Déplacement chimique $\delta^{15}\text{N}_{\text{quinoléine}}$ Déplacement chimique $\delta^{15}\text{N}_{\text{position4}}$ Différence des déplacements $\delta^{15}\text{N}_{\text{quinoléine}}$ entre l'ion silylium et le silane de départ Différence des déplacements $\delta^{15}\text{N}_{\text{position4}}$ entre l'ion silylium et le silane de départ</p>		 <p>102 171.8 ppm 115.4 ppm $\Delta = -118.2$ $\Delta = 47.8$</p>	
 <p>97 214.2 ppm - $\Delta = -98.0$ -</p>	 <p>98 190.4 ppm - $\Delta = -101.4$ -</p>	 <p>101 174.9 ppm 110.2 ppm $\Delta = -120.6$ $\Delta = 43.7$</p>	 <p>100 169.3 ppm 126.0 ppm $\Delta = -113.9$ $\Delta = 44.5$</p>	
 <p>104 215.4 ppm - $\Delta = -98.1$ -</p>	 <p>106 172.2 ppm 113.6 ppm $\Delta = -119.6$ $\Delta = 45.9$</p>	 <p>105 171.5 ppm 126.4 ppm $\Delta = -111.8$ $\Delta = 44.4$</p>		
 <p>99 210.2 ppm - $\Delta = -99.4$ -</p>	 <p>91 216.6 ppm - $\Delta = -94.0$ -</p>	 <p>92 196.3 ppm - $\Delta = -93.4$ -</p>	 <p>94 178.9 ppm 110.3 ppm $\Delta = -114.1$ $\Delta = 43.3$</p>	 <p>93 173.3 ppm 125.8 ppm $\Delta = -106.7$ $\Delta = 42.6$</p>

Tableau 6 : Déplacement chimique en RMN ^{15}N des cations silyliums formés, la différence entre ceux-ci et leurs silanes de départ, classés en fonction de leurs déplacements chimiques en RMN ^{29}Si

Une fois les valeurs notées, la différence de déplacement chimique pour chaque atome d'azote est calculée. Pour l'azote du noyau aromatique, la différence de déplacement chimique entre l'ion silylium et le silane est comprise entre -94.0 et -120.6 ppm (**Tableau 6**). Les conclusions tirées précédemment pour

le silicium restent également valables pour cet atome. Effectivement, les groupements attachés au silicium influencent peu les déplacements chimiques de l'azote mais leurs effets atténués sont classés dans l'ordre $\delta^{15}\text{N}_{\text{quinoléine}}(\text{Me}_2\text{Si}^+) < \delta^{15}\text{N}_{\text{quinoléine}}(\text{tBuMeSi}^+) < \delta^{15}\text{N}_{\text{quinoléine}}(\text{iPr}_2\text{Si}^+)$. Prenons le cas où il n'existe aucun groupement en position 4, on peut alors classer $\delta^{15}\text{N}_{91} = 216.6 < \delta^{15}\text{N}_{104} = 215.4 < \delta^{15}\text{N}_{97} = 214.2$ ppm puisque l'échelle de déplacement s'inverse. La différence de déplacement chimique de l'azote 15 entre le silane et l'ion silylium s'évalue de -94.0 à -100.1 ppm pour cette famille de composés.

Concernant les produits qui possèdent deux atomes d'azote, la différence de déplacement chimique observée devient plus importante. Par exemple, pour les composés qui portent le groupement pipéridinyle en position 4, l'azote de la quinoléine subit une différence comprise entre -114.4 et -120.6 ppm. Ce déblindage plus conséquent implique que l'azote s'investit davantage dans la stabilisation pour cette famille de composés, ce qui est cohérent avec leurs déplacements en ^{29}Si plus modéré. L'azote en position *para* est impliqué dans cette plus grande stabilisation car son déplacement varie également. Par exemple, le composé **81** a un déplacement chimique de $\delta^{15}\text{N}_{\text{pipéridine}} = 66.5$ ppm, son produit cationique **101** présente lui un déplacement chimique de $\delta^{15}\text{N}_{\text{pipéridine}} = 110.2$ ppm. La différence de déplacement chimique est dans ce cas positive ($\Delta\delta^{15}\text{N}_{\text{pipéridine101-81}} = +43.7$ ppm). Les différents composés ont des déplacements chimiques similaires ($\Delta\delta^{15}\text{N}_{\text{pyrrolidine ou pipéridine}} = 42.6 - 47.8$ ppm).

Si nous comparons nos travaux avec le composé **107**, nous remarquons que celui-ci subit un déplacement en RMN ^{15}N de -86.4 ppm. Ce déblindage est plus faible que pour les silylquinoléiniums. Ce résultat pourrait s'expliquer par la différence de géométrie entre la quinoléine qui forme un cycle à 4 plus contraint que dans le cas de la pyridine où le silicium est lié à un carbone sp^3 .

En conclusion, le déblindage de l'azote de la quinoléine, corrélé au blindage de la base azotée en position 4 semble confirmer la formation d'une liaison stabilisante intramoléculaire entre la quinoléine et le silicium chargé positivement. La participation de l'azote en position 4 par résonance semble renforcer cette stabilisation.

4.2. RMN DOSY ^1H

Grâce à la spectrométrie ^{29}Si et ^{15}N nous avons mis en évidence une interaction Si-N pour les espèces cationiques **91-106**. Il est désormais important de pouvoir distinguer avec certitude la différence entre une interaction Si-N intramoléculaire et une association de deux molécules de cations silylés stabilisant le silicium de manière intermoléculaire. Pour se faire, nous avons employé la technique DOSY ^1H (*Diffusion Ordered Spectroscopy*) qui permet de différencier plusieurs composés d'un mélange par leur poids moléculaire. En effet, deux composés diffusent différemment dans le solvant deutéré à cause de leurs relaxations qui sont uniques. La relaxation d'un composé dépend fortement de son poids moléculaire et de sa forme tridimensionnelle. Ainsi, le coefficient de diffusion D obtenu pour chaque composé donnera une indication sur la masse molaire de celui-ci.

Dans notre cas, nous avons appliqué cette technique au mélange réactionnel contenant **104**. Comme attendu, sur le spectre DOSY ^1H de la **Figure 17** deux espèces sont visibles : le sous-produit de la réaction de Corey, le triphénylméthane (trait noir) et notre composé cationique (trait bleu).

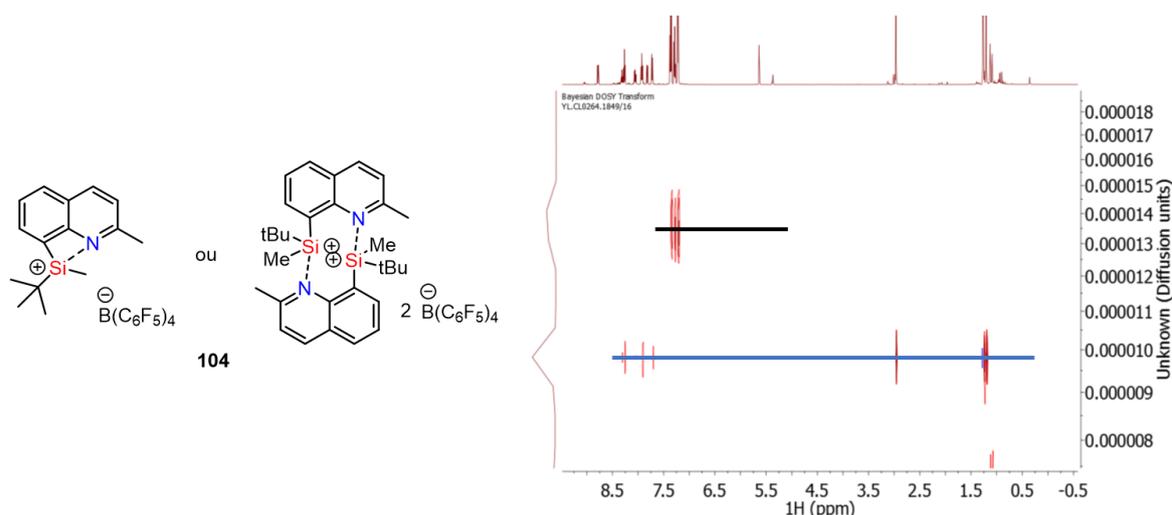


Figure 17 : Spectrométrie DOSY ^1H du silylquinoléinium **104** dans le dichlorométhane- d_2

Après traitement, les valeurs des coefficients de diffusion obtenus sont $D_{\text{Ph}_3\text{CH}} = 13.8 \text{ e}^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le triphénylméthane (de masse molaire $M_{\text{Ph}_3\text{CH}} = 244.34 \text{ g/mol}$), et $D_{104} = 9.82 \text{ e}^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le cation silylé. Cette valeur est très proche de celle obtenue pour le trityle tétrakis(pentafluorophényl)borate $D_{\text{Ph}_3\text{C.TPPFB}} = 9.81 \text{ e}^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ de masse molaire $M_{\text{Ph}_3\text{C.TPPFB}} = 922.37 \text{ g/mol}$. Nous pouvons donc en déduire que le composé présent dans la solution se trouve sous forme monomérique, de masse molaire $M_{104} = 921.46 \text{ g/mol}$. En effet, la forme dimérique qui implique une masse molaire deux fois plus importante aurait eu un coefficient de diffusion très différent de celui du trityle TPPFB. Ici, les espèces apparaissent sous la forme de paires ioniques malgré l'utilisation d'un anion très peu coordonnant.⁹⁸

Le coefficient de diffusion dépend également de plusieurs paramètres tels que le spectromètre utilisé, la concentration de la solution à analyser, la viscosité du solvant et la température d'analyse. Le produit **104** a été analysé en Allemagne à Oldenbourg, contrairement aux composés suivants qui ont été étudiés à Bordeaux. Ces valeurs ne peuvent donc pas être insérées dans la **Figure 18** car trop de paramètres ont varié.

Dans la **Figure 18**, une droite d'étalonnage a d'abord été construite en utilisant la moyenne des valeurs obtenues expérimentalement pour les composés de structures et de masses moléculaires connues : Ph_3CH , $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Les valeurs de D_{produit} ainsi obtenues ont ensuite été soustraites à la valeur de référence $D_{\text{référence}} = D([\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_{\text{moyenne}})$ pour obtenir ΔD . La fonction $\Delta D = f(\Delta M)$ décrit donc une droite de calibration décroissante puisque le coefficient de diffusion est inversement proportionnel au poids moléculaire⁹⁹.

⁹⁸ P. S. Pregosin, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2006**, *49*, 261–288.

⁹⁹ D. P. Valencia, F. J. González, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 129–132.

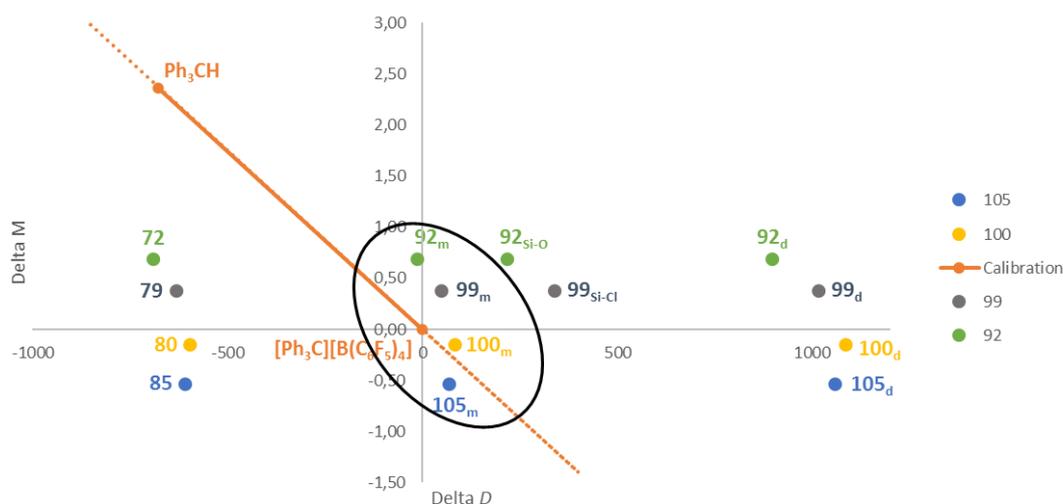


Figure 18 : Graphique de retraitement pour les spectres DOSY ^1H avec $\Delta D = f(\Delta M)$ pour plusieurs silylquinoléiniums

En plaçant les différents composés testés avec plusieurs structures possibles (la structure monomérique X_m , dimérique X_d , ou sous sa forme de silane X) il est clairement visible que les configurations X_m forment les points les plus proches de la droite (**Figure 18**). Nous avons également songé à une stabilisation potentielle par l'oxygène pour le composé **92** ou par le chlore pour **99** (**Schéma 61**) en regard de l'affinité du silicium pour ces éléments, mais ces valeurs paraissent trop éloignées du résultat théorique. La forme dimérique et le composé non ionisé sont écartés à cause de l'éloignement également trop important par rapport à la droite.

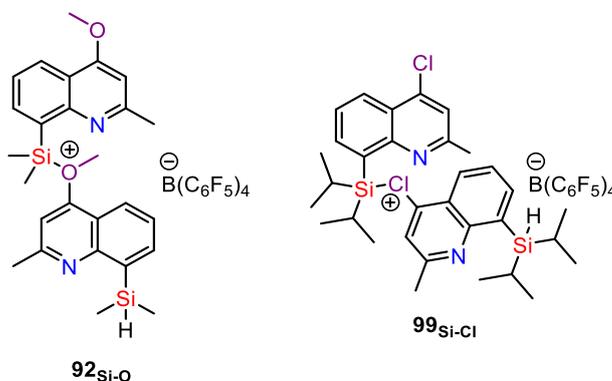


Schéma 61 : Composés calculés et insérés dans la **Figure 18**

En conclusion, selon la spectrométrie RMN multinucléaire (^{29}Si , ^{15}N , DOSY ^1H) nous sommes parvenus à synthétiser une bibliothèque de cations silylés stabilisés par interaction Si-N intramoléculaire dont il est possible de moduler la force.

4.3. Calculs DFT

En parallèle de la synthèse de ces composés, une étude théorique a été réalisée au sein de notre équipe afin d'obtenir plus d'informations sur ces derniers. Les déplacements chimiques en RMN ^{29}Si ont été calculés par le Dr. Robert à l'aide d'une courbe de calibration qui a été construite à partir de déplacements chimiques calculés et expérimentaux pour des ions silyliums décrits dans la littérature (**Figure 19**). Après des calculs à haut niveau pour obtenir les structures optimisées des produits (M06-2X/Def2-TZVPP), les

valeurs calculées des RMN ont été établies en reportant sur cette échelle le blindage σ des composés inconnus (DFT M06L/Def2-TVPP (GIAO) // M06-2X/Def2-TZVPP).

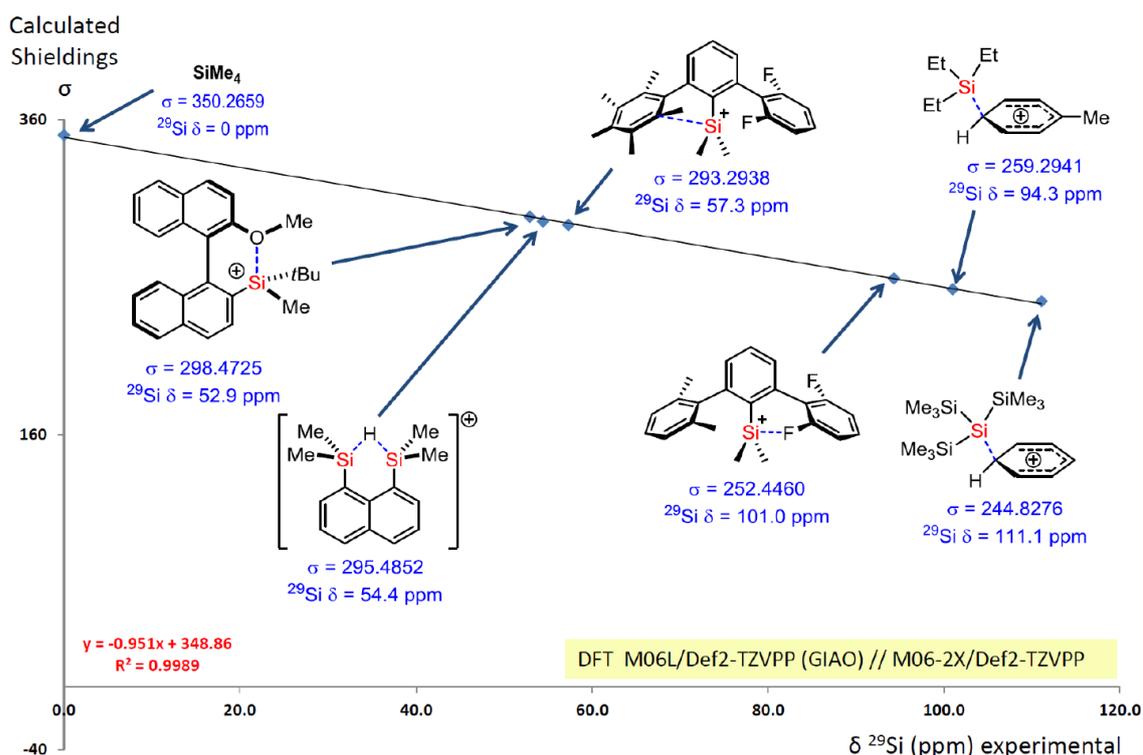


Figure 19 : Echelle utilisée par le Dr. Robert pour le calcul des déplacements chimique en ^{29}Si RMN

Plusieurs composés ont ainsi été calculés (**Tableau 7**). Nous constatons une très bonne corrélation des valeurs théoriques et expérimentales pour le déplacement en RMN ^{29}Si , reflétant un très bon indice de confiance de la géométrie simulée pour ces composés.

92	101	102
$\delta^{29}\text{Si}_{\text{exp}}$ 56.1 ppm	54.3 ppm	54.6 ppm
$\delta^{29}\text{Si}_{\text{calc}}$ 57.6 ppm	58.5 ppm	54.4 ppm
104	105	106
64.3 ppm	49.1 ppm	51.6 ppm
63.0 ppm	50.6 ppm	53.5 ppm

Tableau 7 : Comparaison des déplacements chimiques des cations silylés en RMN ^{29}Si calculés par DFT et expérimentaux

La géométrie des différents cations, stabilisés ou non en position 4 se présente de la même façon que pour le cation silylium **104** que nous allons détailler. Les composés cationiques se révèlent être bien

stabilisés intramoléculairement par l'azote de la quinoléine, en accord avec les données spectrales (**Figure 20**). Il apparaît clairement que cette structure est contrainte, comme on l'avait supposé vis-à-vis du déplacement de l'azote 15. Effectivement, l'angle C_9C_8Si calculé est de 88.46° , celui de C_9NSi est de 87.88° tandis que théoriquement cette valeur devrait être 120° . La distance calculée entre les atomes de silicium et d'azote est de 1.889 \AA , ce qui est en accord avec les observations de la littérature.

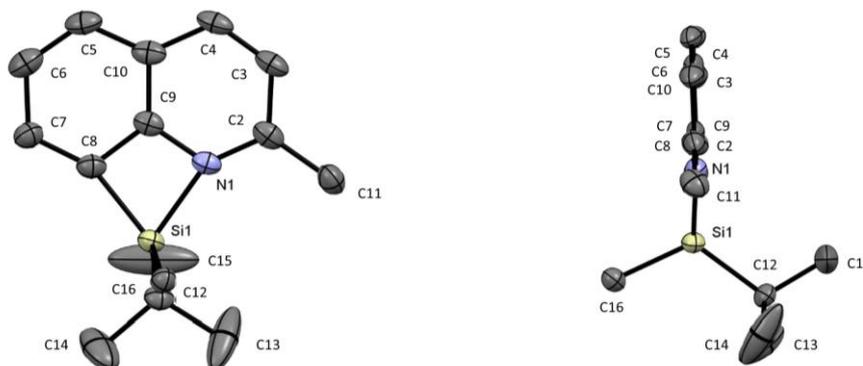


Figure 20 : Structure de l'ion silylium **104** calculée par DFT (les hydrogènes et le contre-anion TFPB a été omis pour plus de clarté)

Nous avons compilé ces résultats avec ceux calculés pour les autres cations silylés représentatifs du panel des substrats synthétisés (**Tableau 8**). Lorsque nous regardons les distances d_{N-Si} nous remarquons que plus le cation est stabilisé, plus celle-ci est courte ($d_{N-Si\ 104} = 1.889 \text{ \AA} < d_{N-Si\ 92} = 1.867 \text{ \AA} < d_{N-Si\ 106} = 1.853 \text{ \AA} < d_{N-Si\ 105} = 1.846 \text{ \AA}$). En revanche la liaison entre le C8 et le silicium reste sensiblement identique ce qui a une incidence sur les angles entre ces atomes. L'angle C_9NSi devient de plus en plus obtus tandis que l'angle C_9C_8Si devient de plus en plus aigu. Par conséquent, l'atome de silicium se rapproche de l'azote et s'éloigne encore plus de la valeur théorique de 120° (Angle $C_9C_8Si_{104} = 88.46^\circ > \text{Angle } C_9C_8Si_{105} = 87.13^\circ$).

Ions silyliums	104	92	106	102	105
d_{N-Si}	1.889 \AA	1.867 \AA	1.856 \AA	1.853 \AA	1.846 \AA
d_{C8-Si}	1.876 \AA	1.876 \AA	1.881 \AA	1.880 \AA	1.877 \AA
$d_{C4-X} (X = O \text{ ou } N)$	-	1.314 \AA	1.346 \AA	1.347 \AA	1.331 \AA
$\Sigma\alpha(Si)$	352.48°	352.54°	350.12°	350.59°	351.52°
Angle C_9C_8Si	88.46°	87.88°	88.08°	87.94°	87.13°
Angle C_9NSi	87.88°	89.06°	90.05°	89.95°	90.25°

Tableau 8 : Comparaison des distances et des angles calculés par DFT des cations silylés

De plus, nous nous sommes également intéressés à la distance entre l'atome de carbone en position 4 et l'hétéroatome du groupement donneur. Pour le composé **92**, la liaison calculée $d_{C4-O} = 1.314 \text{ \AA}$ se situe entre une liaison C-O (1.43 \AA) et C=O (1.22 \AA). Ce résultat semble en adéquation avec l'effet donneur du groupement O-Méthoxy qui stabilise le cycle aromatique. Pour les composés avec le groupement pipéridinyle, la distance $d_{C4-N} = 1.346 \text{ \AA}$ est plus longue que la liaison avec le composé au groupement pyrrolidinyle ($d_{C4-N\ 105} = 1.331 \text{ \AA}$). Pour ces structures, la liaison C_4-N se rapproche davantage d'une liaison C=N que C-N (1.30 et 1.47 \AA respectivement).

En outre, la planéarité du silylium est malgré tout plutôt bien conservée selon les calculs DFT puisque la somme des angles autour du silicium est comprise entre 350.12° et 352.54° (pour une valeur théorique de 360° pour un ion silylium parfaitement "libre"). Tous ces résultats géométriques calculés s'accordent parfaitement avec les résultats expérimentaux observés par spectroscopie RMN.

4.4. Diffraction des rayons X

De nombreuses tentatives ont été effectuées pour cristalliser un de ces cations TFPFB afin d'obtenir une preuve irréfutable de leurs structures. Malheureusement, nous ne sommes parvenus qu'à obtenir des huiles brunes. Au cours de mon séjour à l'Université de Oldenbourg, sous la supervision du Pr. Müller, j'ai pu tester plusieurs contre-anions borates et carboranes. J'ai eu la chance de profiter de l'expertise de son équipe dans le domaine des ions silyliums pendant deux mois. C'est notamment en employant le protocole expérimental d'une des doctorantes, S. Rathjen, que des monocristaux ont finalement été obtenus par diffusion lente d'hexane et/ou de toluène dans une solution de $104_2[B_{12}Br_{12}]$ dans le dichlorométhane sous atmosphère inerte. La diffraction des rayons X a permis l'accès à sa structure et sa géométrie, en présence de molécules de CH_2Cl_2 (**Figure 21**).

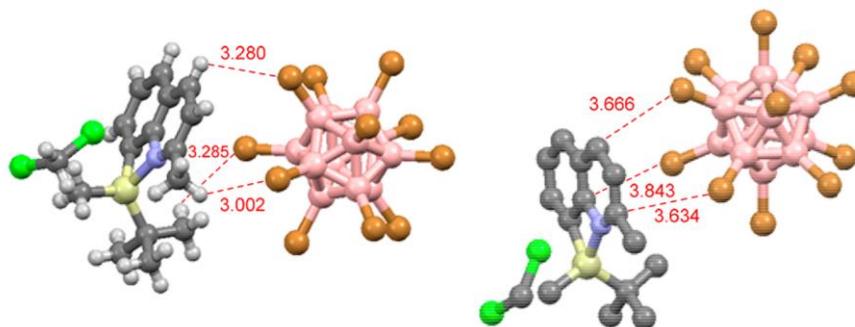


Figure 21 : Structure obtenue par DRX du cation silylé $104_2[B_{12}Br_{12}]$ (hydrogènes omis pour plus de clarté à droite)

Le composé $104_2[B_{12}Br_{12}]$ cristallise avec un groupe d'espace triclinique $P-1$ et montre une bonne séparation des cations et des anions. La distance la plus faible entre un brome du *closo*-borate et de l'atome de silicium est de $d_{Si-Br} = 4.814 \text{ \AA}$, et pour l'atome d'azote $d_{N-Br} = 3.984 \text{ \AA}$. Néanmoins, les valeurs les plus courtes cations/anions obtenues ne concernent pas ces hétéroatomes mais se situent entre les atomes d'hydrogène et de brome ($d_{H-Br} = 3.002 \text{ \AA}$, **Figure 21** à gauche). Ces valeurs sont significativement plus longues que les sommes de leurs rayons de Van der Waals, respectivement ($\Sigma r_{vdW,Si-Br} = 3.95 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{vdW,N-Br} = 3.40 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{vdW,H-Br} = 2.95 \text{ \AA}$ avec $r_{vdW,H} = 1.10 \text{ \AA}$, $r_{vdW,Br} = 1.85 \text{ \AA}$, $r_{vdW,N} = 1.55 \text{ \AA}$, $r_{vdW,Si} = 2.10 \text{ \AA}$)¹⁰⁰.

Il est intéressant de noter que le contre-anion semble assez éloigné du silicium. En fait, les distances cations/anions les plus courtes restent à proximité des atomes de carbone des noyaux aromatiques de la quinoléine (**Figure 21** à droite). Nous ne pouvons pas écarter un effet de *packing*, mais ce phénomène pourrait également provenir d'une délocalisation de la charge positive du cation silylé sur le cycle hétéroaromatique. La représentation de l'orbitale moléculaire LUMO calculée révèle effectivement une accumulation de cette charge positive principalement sur la quinoléine (**Figure 22**).

¹⁰⁰ M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.

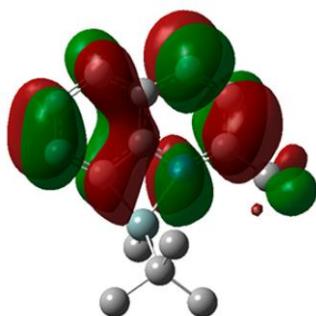


Figure 22 : Représentation de la LUMO du silylquinoléinium $104_2[B_{12}Br_{12}]$

La longueur de la liaison Si-N de $104_2[B_{12}Br_{12}]$ à l'état solide est mesurée à $d_{Si-N} = 1.886 \text{ \AA}$. Cette valeur est légèrement plus longue que celle reportée pour le composé acyclique, l'iodure de triméthylsilylpyridinium (1.858 \AA)¹⁰¹, et bien plus longue que ce qui peut être attendu pour la liaison Si-N d'un iminosilane $H_2Si=NH$ (1.74 \AA)¹⁰². Celle-ci est donc allongée et traduit la présence d'une liaison polarisée. D'après la définition mathématique de l'ordre de liaison de Pauling ($d_n = d_1 - \log n$ où $n =$ l'ordre de liaison, $d_n =$ la longueur de la liaison observée et $d_1 =$ la longueur de la liaison de référence¹⁰³) il est possible de calculer un ordre de liaison $n = 0.57$ (avec $d_n = 1.886 \text{ \AA}$ et $d_1 = 1.74 \text{ \AA}$). Ce résultat peut donc être traduit par une interaction entre l'atome de silicium et d'azote approximativement à 57% covalente. De ce fait, le centre silylé est efficacement stabilisé par la quinoléine et la délocalisation de la charge positive est plus prononcée sur l'azote que sur le silicium (car le pourcentage obtenu est supérieur à 50%). Ce résultat géométrique est en adéquation avec la délocalisation observée par le calcul de la LUMO (**Figure 22**).

De plus, nous avons étudié différents angles pertinents du cristal $104_2[B_{12}Br_{12}]$. La pyramidalisation du cation silylium constitue un paramètre important pour juger de sa stabilisation par une base de Lewis. Pour rappel, Lambert et Reed ont montré par DRX que l'ion triméthylsilylium possède une somme des angles autour du silicium de $\Sigma\alpha(Si) = 360^\circ$, en parfait accord avec la géométrie sp^2 planaire (*vide infra*). Ici, nous pouvons constater que $\Sigma\alpha(Si) = 352.76^\circ$ ce qui induit une base pratiquement planaire, laissant espérer une très haute réactivité du centre silylé malgré la délocalisation de la charge positive sur l'azote.

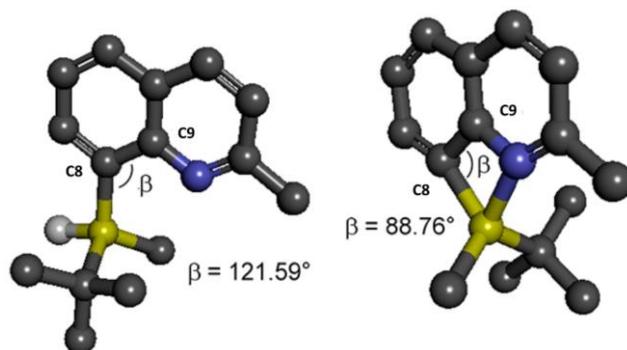


Figure 23 : Géométrie et angles de liaisons du silane **84** et du cation silylé $104_2[B_{12}Br_{12}]$

Lorsqu'on s'intéresse au cycle-à-quatre formé par la stabilisation Si-N, nous pouvons constater la déformation conséquente des angles de liaisons SiC_8C_9 et C_9NSi . En effet, l'angle SiC_8C_9 nommé aussi "bay angle" mesure 88.76° tandis qu'il mesurait 121.59° pour le silane précurseur **84** (**Figure 23**). On peut donc observer l'effet très important de l'effet de l'azote sur le silicium. De même, l'angle C_9NSi est très distordu avec une valeur de 89.20° . Néanmoins, la somme des angles autour de l'azote atteint $\Sigma\alpha(N)=359.76^\circ$, et

¹⁰¹ K. Hensen, T. Zengerly, P. Pickel, G. Klebe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 725–726.

¹⁰² L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542–553.

¹⁰³ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, New York, **1960**.

est donc très proche de la valeur idéale. Le silazacyclobutane apparaît pratiquement plan avec un angle dièdre C_9C_8SiN de -2.38° (**Figure 23**), très différent des angles dièdres déterminés pour le cyclobutane (25°)¹⁰⁴ ou le silacyclobutane (33.5°)¹⁰⁵. Enfin, ce cycle à quatre chaînons et le noyau aromatique ne sont pas tout à fait coplanaires, l'atome de silicium étant hors du plan de la quinoléine d'environ 3.4° .

Paramètres	Expérimental	Calculé
d_{N-Si}	1.886 Å	1.889 Å
d_{C_8-Si}	1.878 Å	1.876 Å
$\Sigma\alpha(Si)$	352.76°	352.48°
$\Sigma\alpha(N)$	359.76°	359.99°
Angle C_9C_8Si	88.76°	88.46°
Angle C_9NSi	89.20°	87.88°
$\alpha(C_9C_8SiN)$	-2.38°	-0.95°

Tableau 9 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées pour certains paramètres

La structure du cristal ne permet pas seulement de fournir des preuves concernant la structure de **104**, elle permet également de vérifier la fiabilité des calculs de mécanique quantique réalisés au niveau théorique DFT M06-2X/Def2-TZVPP pour la structure des espèces cationiques synthétisées. Nous notons que l'ensemble de ces données calculées par DFT restent très fidèles aux données expérimentales (**Tableau 9**). La déviation des paramètres listés est de l'ordre de 0.06-1.5%. Seule la prédiction de la distorsion de l'angle dièdre s'avère un peu éloignée ($\Delta = 1.43^\circ$) de la réalité expérimentale. Par conséquent, pour tous les autres paramètres, ce niveau de théorie est validé et les résultats obtenus par calculs DFT peuvent être considérés comme très proches de la géométrie du cation silylé.

En conclusion, l'ensemble des analyses RMN, des calculs DFT et la structure DRX témoignent d'une stabilisation du silicium *via* une liaison Si-N intramoléculaire. La géométrie autour du silicium et le déplacement chimique élevé en RMN ^{29}Si semble indiquer une grande électrophilie de ce centre, plus ou moins atténuée en fonction du groupement placé en position 4. Or la réactivité et l'efficacité des ions silyliums paraissent corrélés avec leurs acidités de Lewis, qui dépendent de la substitution de leurs centres silylés mais surtout de leurs environnements stabilisants. Il est donc important de mesurer l'acidité de Lewis de nos composés avant de les utiliser comme catalyseurs pour de futures applications.

5. Acidité de Lewis

5.1. Etat de l'art sur les échelles de mesure de l'acidité de Lewis

Depuis quelques décennies, plusieurs méthodes et échelles ont été mises au point afin de mesurer l'acidité de Lewis de différents composés électrophiles¹⁰⁶. Ces méthodes sont basées sur la formation d'un adduit de Lewis où la base de Lewis sert de sonde. L'exemple le plus commun est la méthode de Gutmann-

¹⁰⁴ Z. Rappoport, J. F. Liebman, *The Chemistry of Cyclobutanes*, Wiley, Chichester, England; Hoboken, NJ, **2005**.

¹⁰⁵ V. P. Novikov, M. Dakkouri, L. V. Vilkov, *J. Mol. Struct.* **2006**, *800*, 146–153.

¹⁰⁶ L. Greb, *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24*, 17881–17896.

Beckett. L'acide de Lewis d'intérêt (LA) est traité avec l'oxyde de triéthylphosphine (Et₃PO) pour former l'adduit LA/LB (Schéma 62)^{107,108}.

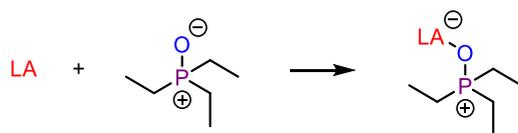


Schéma 62 : Formation de l'adduit acide de Lewis/Et₃PO pour mesurer l'acidité de Lewis selon Gutmann Beckett

La différence de déplacement chimique en RMN ³¹P entre l'oxyde de phosphine libre et l'adduit sert à mesurer l'acidité de Lewis. La **Figure 24** montre les valeurs Δδ³¹P du tris(pentafluorophényl)borate (BCF), de l'ion trimésitylsilylium et de l'ion borénium^{23,24}.

$$\Delta\delta^{31}\text{P} = \delta^{31}\text{P}_{\text{LA}/\text{Et}_3\text{PO}} - \delta^{31}\text{P}_{\text{Et}_3\text{PO}}$$



Figure 24 : Détermination de la valeur Δδ³¹P qui mesure l'acidité de Lewis selon Gutmann Beckett et les valeurs Δδ³¹P de trois acides de Lewis.

Un second exemple est la méthode de Child qui relie le déplacement chimique en RMN du ¹H de l'atome γ du crotonaldéhyde lors de sa coordination avec un acide de Lewis¹⁰⁹. Cette méthode ne s'applique pas pour les acides de Lewis silylés car l'adduit acide de Lewis/crotonaldéhyde formé est instable et se dégrade¹¹⁰. Une autre méthode a été développée par Hilt et son équipe. Ils se sont basés sur le déplacement chimique ²H de l'atome γ du deutérium de la pyridine perdeutérée lors de la coordination de l'acide de Lewis¹¹¹.

Les méthodes de Hilt et du Gutmann-Beckett ont démontré toutes les deux la grande acidité des ions silyliums. Malheureusement, ces méthodes ne sont pas valables pour les acides de Lewis silylés stabilisés par un donneur. En effet, l'interaction entre le silicium et la sonde est si forte qu'elle annule l'interaction Si-donneur^{26,112}. Ce constat est confirmé avec l'exemple de la comparaison du cation trimésitylsilylium **3** et de l'ion diméthylsilylsélénium **109**. Selon l'échelle de Gutmann-Beckett, les acides de Lewis se révèlent pratiquement identiques malgré leurs propriétés électroniques très distinctes comme l'indiquent leurs déplacements chimiques par RMN ²⁹Si (**Figure 25**).

¹⁰⁷ U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatshefte Für Chem.* **1975**, *106*, 1235–1257.

¹⁰⁸ M. A. Beckett, D. S. Brassington, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 530–533.

¹⁰⁹ R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 801–808.

¹¹⁰ H. Großekappenberg, M. Reißmann, M. Schmidtman, T. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 4952–4958.

¹¹¹ G. Hilt, A. Nödling, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 7071–7075.

¹¹² A. R. Nödling, K. Müther, V. H. G. Rohde, G. Hilt, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 302–308.

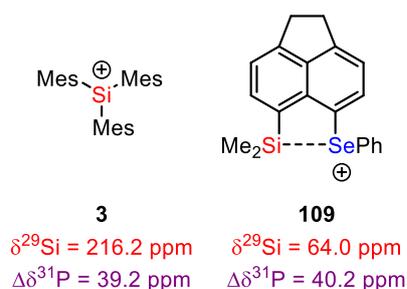


Figure 25 : Comparaison des déplacements chimiques par RMN ^{29}Si des ions triméthylsilylium et du silylsélénium et leurs valeurs $\Delta\delta^{31}\text{P}$ sur l'échelle Gutmann-Beckett

L'équipe du Professeur Müller a montré très récemment que le *p*-fluorobenzonitrile (FBN) est un bon candidat pour sonder l'acidité de Lewis des ions silyliums stabilisés intramoléculeirement. De part sa structure, le nitrile joue le rôle de la base de Lewis tandis que le fluor, qui est un hétéroélément dont le déplacement est très sensible aux altérations stéréoélectroniques, permet de construire l'échelle d'acidité. L'adduit de Lewis se forme sans pour autant briser la liaison intramoléculaire des composés silylés stabilisés par un groupement donneur (**Figure 26**)¹¹³.

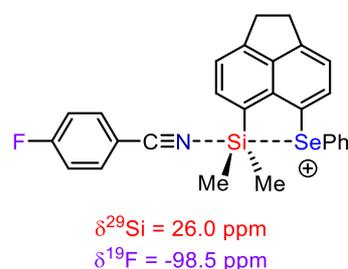


Figure 26 : Formation de l'ion nitrilium afin de mesurer l'acidité de Lewis selon Müller

Ainsi, pour reprendre l'exemple précédent, il est désormais possible de distinguer clairement le cation triméthylsilylium **3** de l'ion diméthylsilylsélénium **109**. Plus le composé est acide de Lewis plus son déplacement en RMN ^{19}F sera déblindé et plus la constante de couplage en $^1J_{\text{C-F}}$ sera conséquente (**Figure 27**).

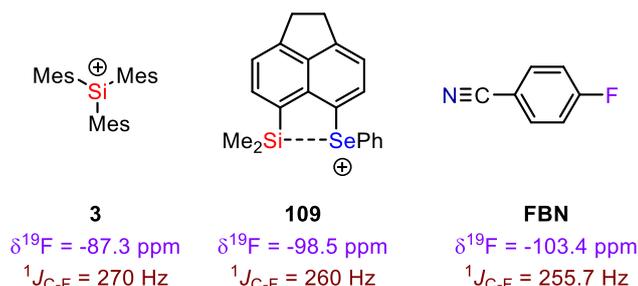


Figure 27 : Comparaison des déplacements chimiques par RMN ^{19}F et de la constante de couplage en $^1J_{\text{C-F}}$ des ions triméthylsilylium et du silylsélénium avec la sonde FBN sur l'échelle Müller¹¹³

5.2. Mesure de l'acidité de Lewis

Nous avons souhaité comparer nos composés à ceux décrits dans la littérature en employant l'échelle la plus adaptée pour nos composés stabilisés par une liaison Si-N intramoléculaire. Nous avons donc introduit le *p*-fluorobenzonitrile au cation silylé préalablement formé dans le dichlorométhane- d_2

¹¹³ S. Künzler, S. Rathjen, A. Merk, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 15123–15130.

(Schéma 63). Les composés **97**, **98**, **99** et **104** ont conduit à des résultats spectrométriques attendus tandis que pour les composés possédant des substituants azotés en position 4, la réaction ne semble pas avoir eu lieu. En effet, le déplacement chimique reporté correspond à la sonde isolée. L'interaction intramoléculaire Si-N pourrait être trop forte pour permettre la formation du complexe pentavalent nécessaire à la mesure de l'acidité pour ces composés.¹¹³

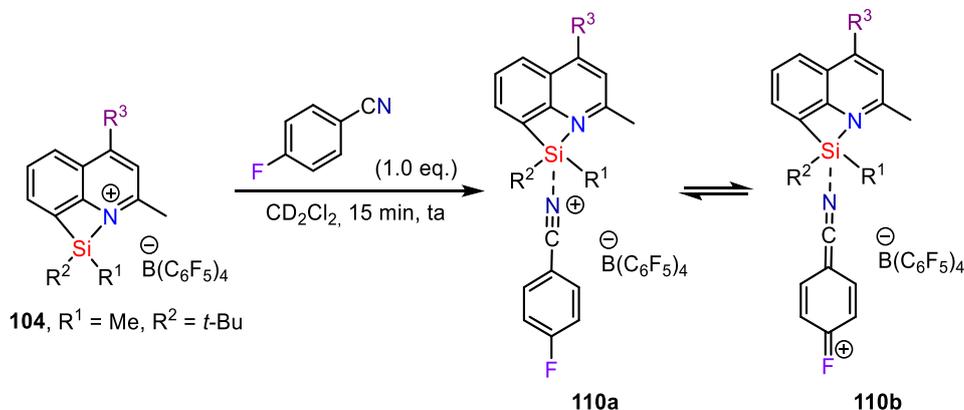


Schéma 63 : Formation du complexe qui permet de mesurer l'acidité de Lewis selon Müller

Décrivons plus précisément l'exemple du composé **104**. L'ion nitrilium **110** est caractérisé par un déplacement chimique en RMN ^{29}Si de $\delta^{29}\text{Si} = 23.6$ ppm, et se situe dans la gamme des ions nitriliums silylés ($\delta^{29}\text{Si} = 6\text{-}40$ ppm)¹¹³. Le signal ^{19}F NMR de l'atome de fluor en *para* a été déplacé lors de la formation du complexe **110a** de $\Delta\delta^{19}\text{F} = 8.9$ ppm vers les bas champs. Le déblindage de l'atome de fluor et l'augmentation de la constante de couplage $^1J_{\text{C-F}}$ sont indicatifs de l'importance de la structure de résonance quinoïde **110b**. Le déplacement de l'atome d'azote de l'ion nitrilium se situe entre le déplacement de l'azote libre du silane **84** ($\delta^{15}\text{N}_{84} = 315.5$ ppm) et celui du cation silylé ($\delta^{15}\text{N}_{104} = 215.4$ ppm) avec $\delta^{15}\text{N}_{110} = 292.7$ ppm. La liaison Si-N intramoléculaire est ainsi allongée mais n'est pas rompue. Ces indices spectrométriques vont dans le sens de la formation d'un complexe pentavalent.

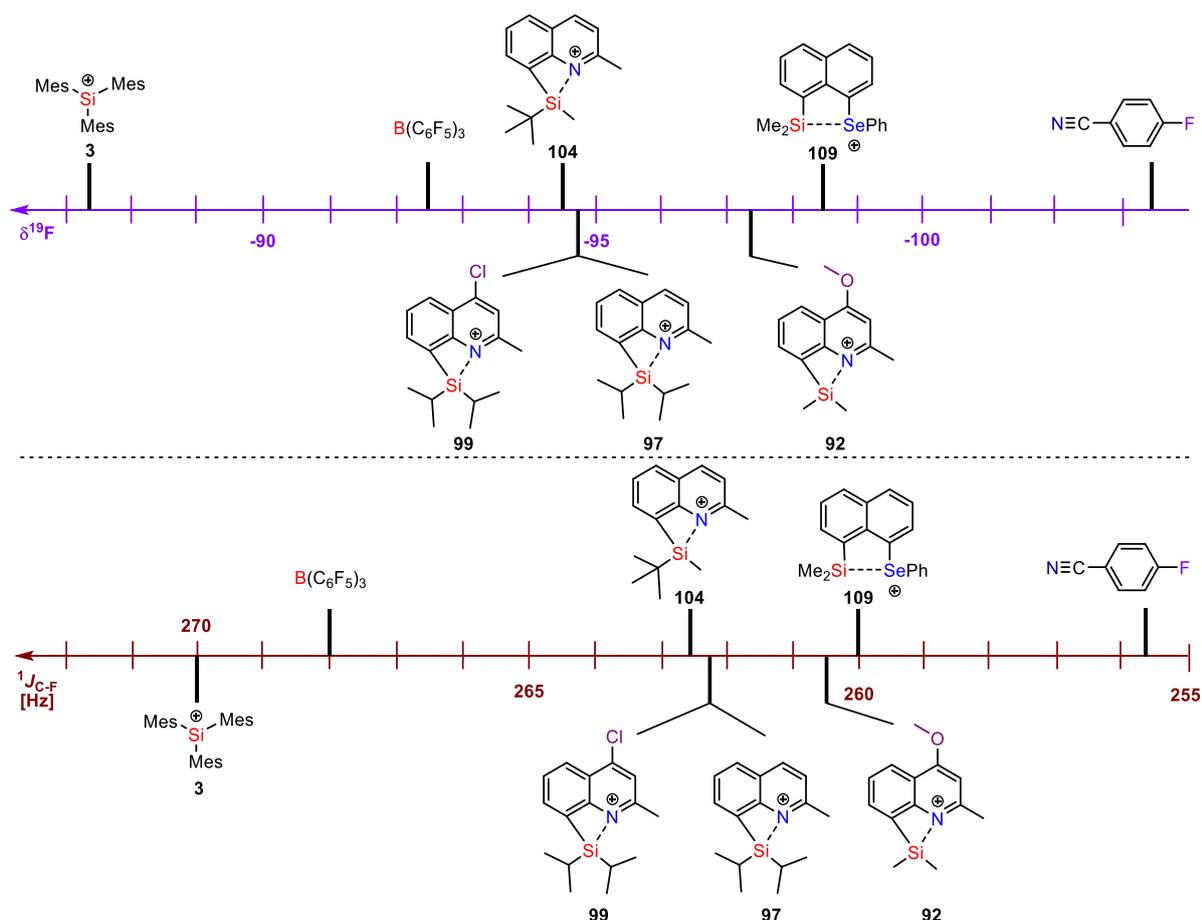


Figure 28 : Comparaison de l'acidité de Lewis de différents composés sur l'échelle basée sur le déplacement chimique $\delta^{19}\text{F}$ lors de la complexation de FBN, et sur l'échelle basée sur la constante de couplage ${}^1J_{\text{C-F}}$ de ce même complexe (solvant CD_2Cl_2)

Nous avons reporté les différentes valeurs obtenues pour nos cations silylés ainsi que les composés qui servaient d'exemple sur les échelles du Pr. Müller. Nos composés se situent bien dans le domaine des cations silylés stabilisés de manière intramoléculaire par une base de Lewis. Nous pouvons constater que l'ordre des composés reste identique lorsqu'ils sont classés selon leur déplacement chimique en RMN ^{19}F ou par leur constante de couplage ${}^1J_{\text{C-F}}$. Il apparaît alors que le composé le moins acide de Lewis correspond sans surprise au composé **92**. En revanche, les composés **99** et **97** sont très similaires et légèrement moins acide que le composé **104**. Au vu de ses déplacements par spectrométrie RMN, nous supposons que ce dernier serait moins déblindé une fois complexé. Néanmoins, pour ces trois composés, les valeurs obtenues sont très proches.

6. Conclusion

Au cours de cette étude, les précurseurs des ions silyliums ont été synthétisés afin de générer une diversité de structures. La réaction de Bartlett-Condon-Schneider, consistant en l'abstraction de l'hydrure porté par le silicium vers le carbone du trityle, a permis l'obtention d'un panel de cations silylés. L'influence des substituants, de tailles et géométries différentes, a pu être élucidée sans équivoque par spectrométrie RMN multinucléaire, par diffraction des rayons X et supportée par des calculs DFT. Leurs propriétés acides de Lewis ont également été sondées à l'aide de l'échelle de Müller.

CHAPITRE 3

Chiralité Si-centrée

Chapitre 3 : Chiralité Si-centrée

Dans le chapitre précédent, nous avons caractérisé plusieurs cations silylés comportant notamment des substituants *tert*-butyle et méthyle sur le silicium en plus du motif quinoléyl, par exemple le composé **104**. Nous chercherons dans ce chapitre à analyser et exploiter cette chiralité introduite sur le centre silylé.

1. Etat de l'art

1.1. Silicium chiral tétravalent

1.1.1. Intérêts de la chiralité sur le silicium

Malgré l'abondance du silicium dans la croûte terrestre, aucun élément organosilicié naturellement chiral n'a été reporté. Dans la nature, la chiralité est présente sous des formes variées et les espèces comportant une chiralité C-centrée sont très courantes et largement exploitées. Les développements réalisés en chimie organique et par l'industrie pharmaceutique, avec l'essor de la synthèse asymétrique, ont suscité un intérêt croissant pour la recherche de nouveaux composés organosilylés chiraux, et plus particulièrement où la chiralité est Si-centrée.

Historiquement, en 1907, Kipping reporta le premier exemple d'un silane comportant un centre silylé stéréogénique^{114,115}. Il aura fallu un demi-siècle pour voir apparaître les premières études sur la stéréochimie des substances Si-chirale à plus grande échelle. Sommer mentionna en 1959 le dédoublement d'un silane chiral tétra-substitué¹¹⁶, et ouvra la voie d'une nouvelle ère pour la synthèse asymétrique organosiliciée (**Schéma 64**).

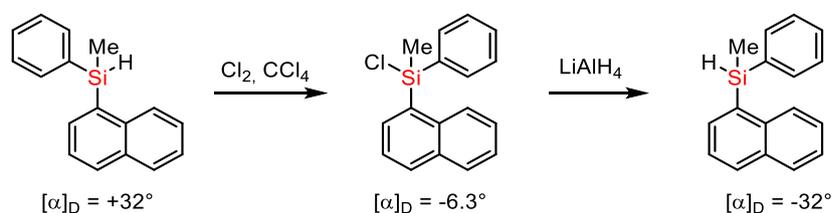


Schéma 64 : Premières réactions décrites sur des silanes chiraux, avec pure rétention et pure inversion de configuration

Après ces découvertes, de nombreux travaux ont été réalisés dans les années 1960 à 1980, où une large variété de composés optiquement actifs avec un centre silylé asymétrique a été obtenue. Divers protocoles de dédoublement ont été employés afin d'améliorer la synthèse de composés organosilylés chiraux. La contribution des groupes de recherche de Sommer¹¹⁷ et de Corriu¹¹⁸ a posé les fondations de la chimie du silicium organique et notamment de ses aspects purement stéréochimiques. Jusqu'à aujourd'hui, la préparation des silanes Si-stéréogéniques sous forme énantiopures implique souvent ces méthodes.

¹¹⁴ F. S. Kipping, *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, 91, 209–240.

¹¹⁵ F. S. Kipping, *J. Chem. Soc. Trans.* **1908**, 93, 457–473.

¹¹⁶ L. H. Sommer, C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 1013–1013.

¹¹⁷ L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New-York, **1965**.

¹¹⁸ R. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, ed. S. Patai, Z. Rappoport, Wiley, New York, **1989**.

Les composés qui portent un centre silylé stéréogénique possèdent un fort potentiel dans de nombreux domaines de la chimie. Par exemple, ils peuvent être utilisés comme catalyseurs solides chiraux sous la forme de matériaux organosilicates mésoporeux.¹¹⁹ La majorité des applications concerne le transfert de chiralité du silicium vers le carbone¹²⁰. Les composés contenant un atome de silicium stéréogénique peuvent servir également de sonde chirale pour élucider des mécanismes réactionnels comme l'ont montré les groupes d'Oestreich^{121,122} et de Strohmam¹²³. Dans ce dernier exemple, l'emploi d'une sonde chirale silyllithiée a permis de mettre en évidence deux voies mécanistiques différentes grâce à l'obtention de composés optiquement purs de chiralité opposée, en fonction de la nature de l'halogène utilisé (**Schéma 65**).

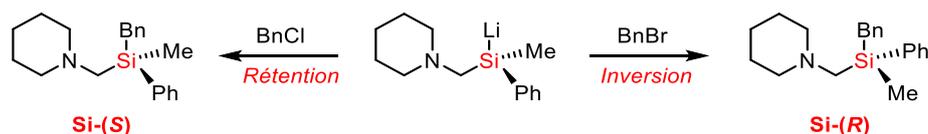


Schéma 65 : Réaction d'un composé silyllithié avec des halogénures de benzyle

En effet avec le bromure de benzyle, l'inversion de la configuration du silicium indique que la réaction procède *via* un échange halogénure-lithium suivie d'une attaque nucléophile du carbanion sur le centre silylé (**Schéma 66**). Lorsque le réactif est un dérivé chloré, la rétention de configuration de la sonde chirale indique un mécanisme de type S_N2 où l'atome de silicium joue le rôle du nucléophile (**Schéma 67**).

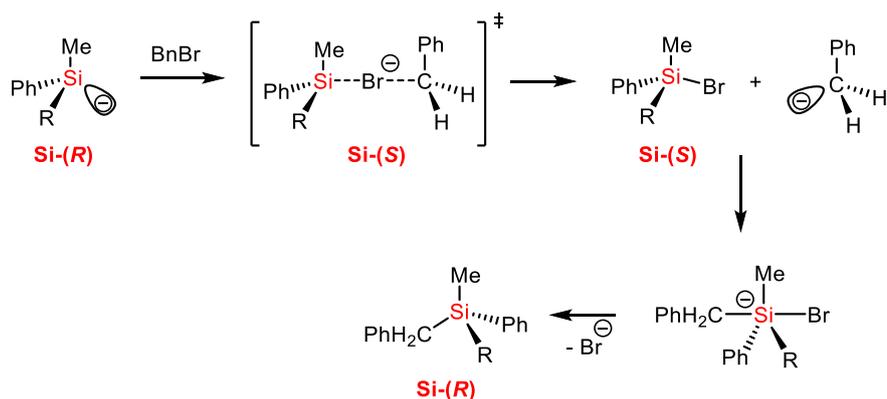


Schéma 66 : Mécanisme proposé pour la réaction avec le bromure de benzyle

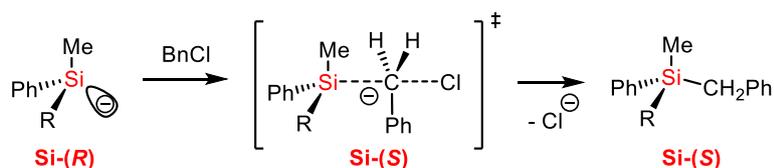


Schéma 67 : Mécanisme proposé pour la réaction avec le chlorure de benzyle

¹¹⁹ J. Morell, S. Chatterjee, P. J. Klar, D. Mauder, I. Shenderovich, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 5935–5940.

¹²⁰ L.-W. Xu, L. Li, G.-Q. Lai, J.-X. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1777–1790.

¹²¹ S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997–6000.

¹²² T. Fallon, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12488–12491.

¹²³ C. Strohmam, M. Bindl, V. C. Fraaß, J. Hörnig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1011–1014.

1.1.2. Stabilité configurationnelle

Néanmoins, le potentiel des composés chiraux Si-centrés n'est pas encore totalement exploité en raison de la capacité de l'atome de silicium à former un intermédiaire pentavalent stable. Ces intermédiaires ont tendance à se racémiser rapidement par pseudorotations de Berry¹²⁴ (**Schéma 68**) qui provoquent l'isomérisation au niveau du silicium par interconversion entre différentes configurations bipyramidales *via* à un état de transition pyramide base carrée de basse énergie^{125,126}.

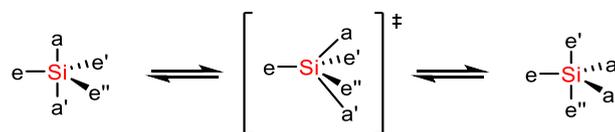


Schéma 68 : Pseudorotations de Berry d'un centre silicium pentacoordiné

Deux stratégies ont été élaborées afin d'éviter ces pseudorotations de Berry, et ainsi d'éviter la perte de l'information chirale qui est inéluctablement associée. En choisissant des substituants peu électronégatifs, tels que des groupements alkyles ou aryles, les intermédiaires pentavalents ne sont pas suffisamment stables et la réaction s'effectue sous contrôle cinétique. En choisissant un nucléophile carbanionique, Strohmann est ainsi parvenu à rompre sélectivement une liaison Si-C(sp³) (**Schéma 69**)¹²⁷.

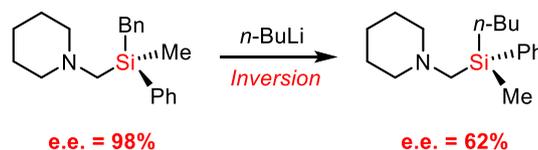


Schéma 69 : Substitution nucléophile du composé à chiralité Si-centrée via une rupture de la liaison Si-C(sp³)

La seconde stratégie consiste à se servir des effets stériques. Si le centre silylé stéréogène est intégré dans un système cyclique, sa stabilité configurationnelle est augmentée. Le passage par la conformation pyramide base carrée devient difficile, engendrant une très grande tension de cycle. Oestreich a démontré récemment que de tels systèmes cycliques permettent un bon contrôle de la réaction de chloration puis de réduction (**Schéma 70**)¹²⁸.

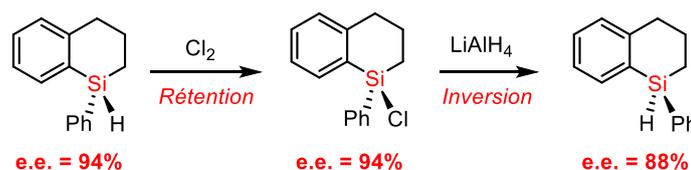


Schéma 70 : Chloration et réduction du silane cyclique

A l'inverse, les pseudorotations de Berry peuvent aussi être mises à profit pour effectuer un enrichissement énantiomérique d'un composé chiral de façon thermodynamique. Pour favoriser ce procédé, les substituants sur le silicium doivent être électronégatifs afin de stabiliser les intermédiaires pentavalents. Ces intermédiaires, lorsqu'ils sont chiraux, peuvent par pseudorotations de Berry conduire au diastéréoisomère thermodynamiquement le plus stable. En conclusion, l'enrichissement d'un

¹²⁴ R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933–938.

¹²⁵ R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, J. Y. Corey, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, C25–C30.

¹²⁶ L. J. P. van der Boon, S. Fuku-en, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, A. W. Ehlers, *Top. Catal.* **2018**, *61*, 674–684.

¹²⁷ S. G. Koller, J. O. Bauer, C. Strohmman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7991–7994.

¹²⁸ M. Oestreich, U. K. Schmid, G. Auer, M. Keller, *Synthesis* **2003**, 2725–2739.

diastéréoisomère est possible *via* épimérisation¹²⁹. Par exemple, Tamao a démontré en 1999 qu'un mélange de deux fluorosilanes diastéréomères peut, *via* traitement avec une quantité catalytique d'AgF dans l'acétonitrile, s'épimériser et conduire à la précipitation du (*R*_{Si})-fluorosilane (**Schéma 71**)¹³⁰.

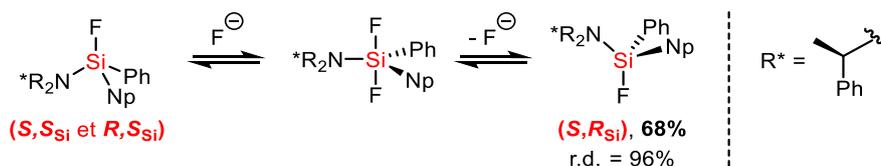


Schéma 71 : Résolution optique du fluorosilane *via* épimérisation

1.2. Chiralité portée par le cation

En général, il est possible d'introduire la chiralité sur les cations silylés de deux manières. Le premier procédé consiste à localiser la chiralité sur un substituant carboné lié au silicium. L'autre méthode consiste à générer directement la chiralité sur l'atome de silicium. Or, pour se faire, il est impératif que ce centre silylé soit stabilisé inter- ou intramoléculairement afin que le silicium soit tétracoordiné. Dans cette partie, plusieurs cations silyliums chiraux seront illustrés.

1.2.1. Chiralité portée par le squelette

Le premier cation silylé chiral a été décrit en 1988 par Jørgensen et Helmchen¹³¹. Ils ont développé un silylnitrilium avec un squelette binaphtyle à chiralité axiale, où le centre silylé reste achiral (**Schéma 72**)¹³². La chiralité se trouvant assez éloignée du centre réactif, les énantiosélectivités observées pour la réaction de Diels-Alder sont faibles (10% de e.e.).

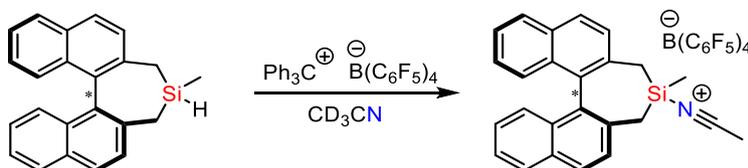


Schéma 72 : Silylnitrilium chiral de Jørgensen et Helmchen

Oestreich a repris ces travaux en 2015 en synthétisant des silylsulfoniums porteurs d'un squelette binaphtyle à chiralité axiale et stabilisés par un thioéthier¹³³. L'atome de soufre devient alors un centre asymétrique et des paires de diastéréoisomères sont observées (**Schéma 73**). Seul le catalyseur **13** permet un transfert partiel de chiralité (11% e.e.).

¹²⁹ J. O. Bauer, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4304–4307.

¹³⁰ A. Kawachi, H. Maeda, K. Mitsudo, K. Tamao, *Organometallics* **1999**, *18*, 4530–4533.

¹³¹ M. Johannsen, K. A. Jørgensen, G. Helmchen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7637–7638.

¹³² G. A. Olah, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9615–9617.

¹³³ V. H. G. Rohde, M. F. Müller, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 3358–3373.

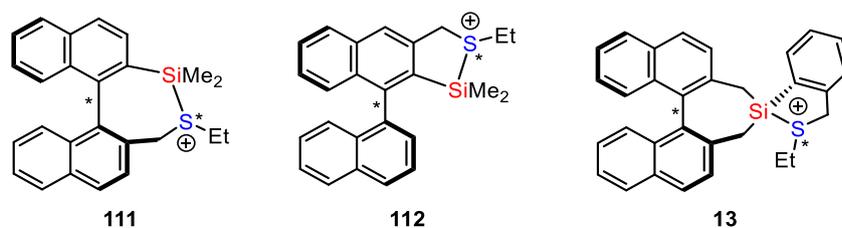


Schéma 73 : Silylsulfoniums chiraux d'Oestreich

Shaykutdinova a poursuivi cette stratégie en introduisant un squelette binaphtyle entre l'atome de silicium et l'atome de soufre (**Schéma 74**)¹³⁴. Le catalyseur **113** conduit à de meilleures stéréoinductions pour la réaction de Diels-Alder asymétrique (34% de e.e.). Des modifications des substituants sur l'atome de silicium ont été réalisées (comme pour **114** et **115**) ce qui engendre la diminution du transfert de chiralité (1-7% e.e.). A l'inverse, les modifications du groupement sur l'atome de soufre (**116**) ou du groupement binaphtyle qui relie le soufre au silicium (**14**) influencent de façon bénéfique la performance de ces acides de Lewis chiraux pour la réaction de Diels-Alder (53 et 67% e.e. respectivement)¹³⁵.

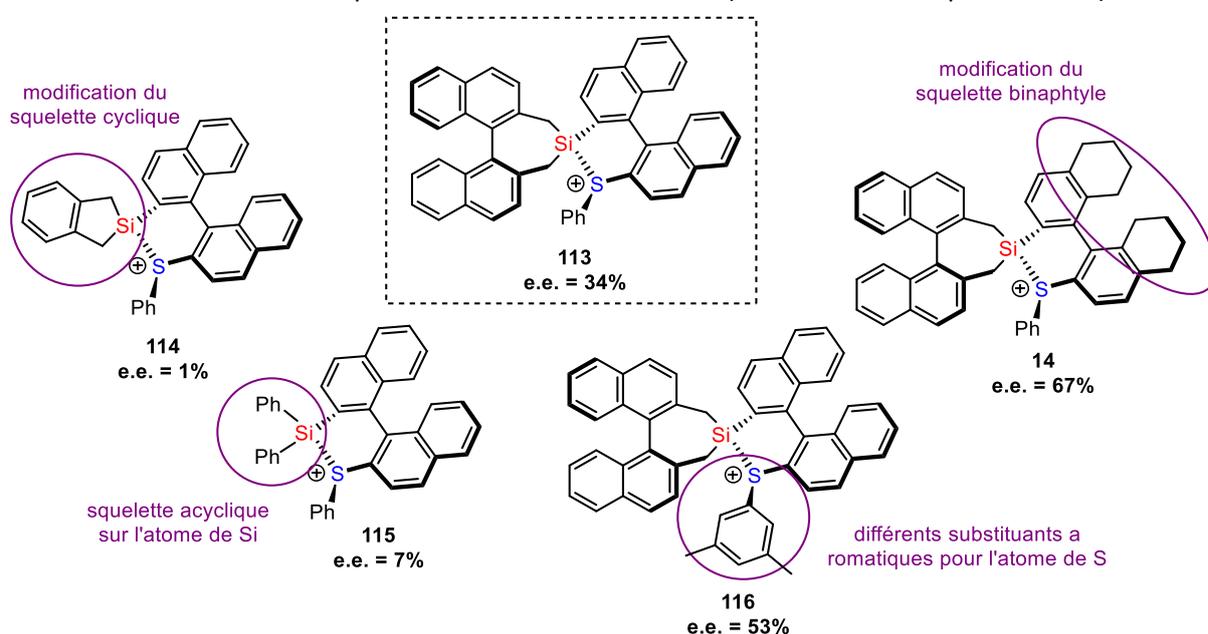


Schéma 74 : Silylsulfoniums chiraux complexes d'Oestreich

Pour tous ces exemples, le transfert de chiralité a lieu à travers le squelette chiral et l'atome de soufre chiral mais l'atome de silicium ne porte lui aucune chiralité.

1.2.2. Chiralité mixte

Des études, antérieures aux travaux d'Oestreich cités précédemment, ont été réalisées en 2015 par le Dr. Ducos, au sein de notre équipe, sur des acides de Lewis cationiques possédant à la fois la chiralité sur le squelette binaphtyle mais également sur l'atome de silicium (**Schéma 75**).

¹³⁴ P. Shaykutdinova, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7029–7033.

¹³⁵ P. Shaykutdinova, M. Oestreich, *Synthesis* **2019**, *51*, 2221–2229.

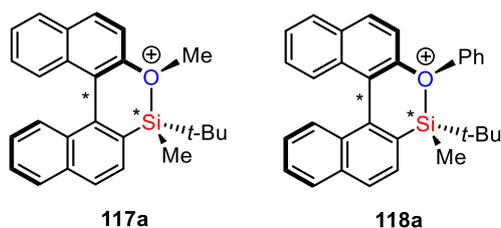


Schéma 75 : Silyloxoniums et cation silylium stabilisés, selon Landais et al.

Il a été montré que le silyloxonium **117a** peut être généré à partir de l'hydrosilane **119a** à température ambiante par la réaction de BSC. Après addition de l'hydrure d'aluminium-lithium à -78°C , il est possible de régénérer le silane de départ avec le même rapport diastéréomérique (**Schéma 76**). La réaction se déroule donc avec rétention de la configuration de l'atome de silicium¹³⁶.

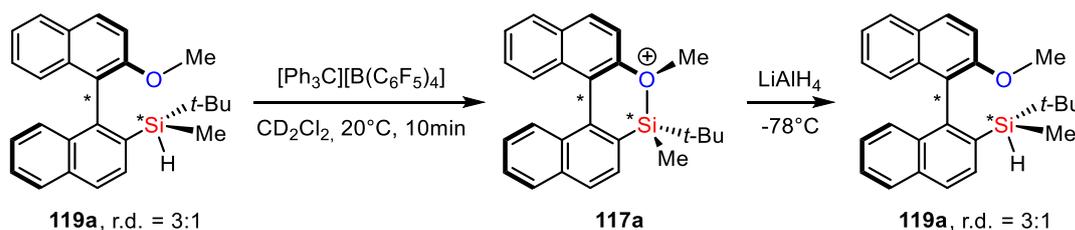


Schéma 76 : Transfert d'hydrure du silane **119a** pour former le silyloxonium **117a**, suivi de sa réduction

Le même phénomène est observé avec les diastéréoisomères **120**, avec la formation des ions silyliums correspondants **118** à -78°C , puis leurs réductions avec Bu_3SnH avec conservation du rapport de départ. La configuration du silane de départ est donc parfaitement conservée dans ces conditions opératoires lors de l'ionisation de ce composé.

Or, il a été montré qu'une épimérisation des silanes est également possible en fonction des conditions opératoires spécifiques. Lorsque les silanes **120a/120b** (d.r. 4.5:1) sont traités avec le trityle TFPFB à 20°C dans le dichlorobenzène, après 1h de réaction, une épimérisation des ions silyliums correspondants **118a/118b** est observée par RMN ^1H avec un rapport 10:1. Lorsque la même séquence est appliquée à un rapport d.r. 1:8 **120a/120b**, une épimérisation complète est également observée avec un rapport d.r. $>10:1$. Un transfert de chiralité du squelette a donc lieu vers le centre silylé (**Schéma 77**). Pour l'ion silylium **117**, aucune épimérisation à température ambiante n'est visible (**Schéma 76**) car l'interaction Si-O est plus forte que pour l'ion silylium **118**.

¹³⁶ P. Ducos, V. Liautard, F. Robert, Y. Landais, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 11573–11578.

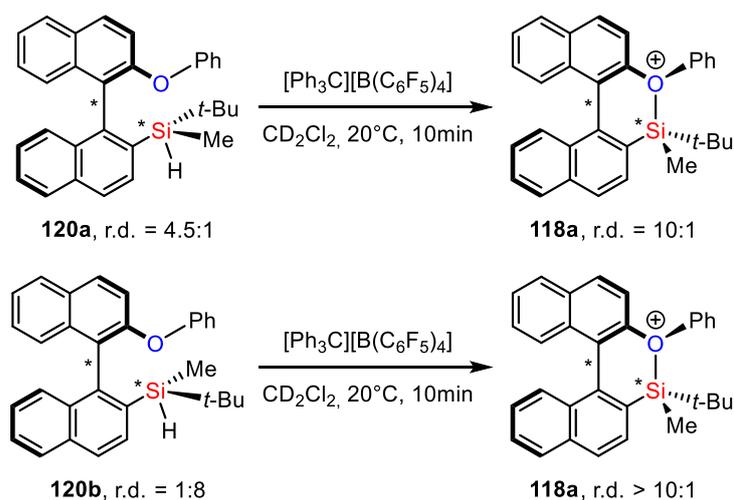


Schéma 77 : Epimérisation des silanes **120a** et **120b** lors de la formation du cation silylium

Par ailleurs, afin de faciliter l'épimérisation du silane **117**, une quantité catalytique d'éther ^tBuOMe est ajoutée dans le milieu afin de coordonner le cation silylium et ainsi rompre l'interaction intramoléculaire Si-O. Lorsque la réaction est réalisée avec le silane diastéréoisomériquement pur **119b** à -78°C, celui-ci est réduit avec rétention totale de la chiralité du silicium. En revanche, si la température de réaction n'est plus que de -20°C, alors une inversion de la chiralité du silicium est observée avec l'isolation du diastéréoisomère **119a** (Schéma 78).

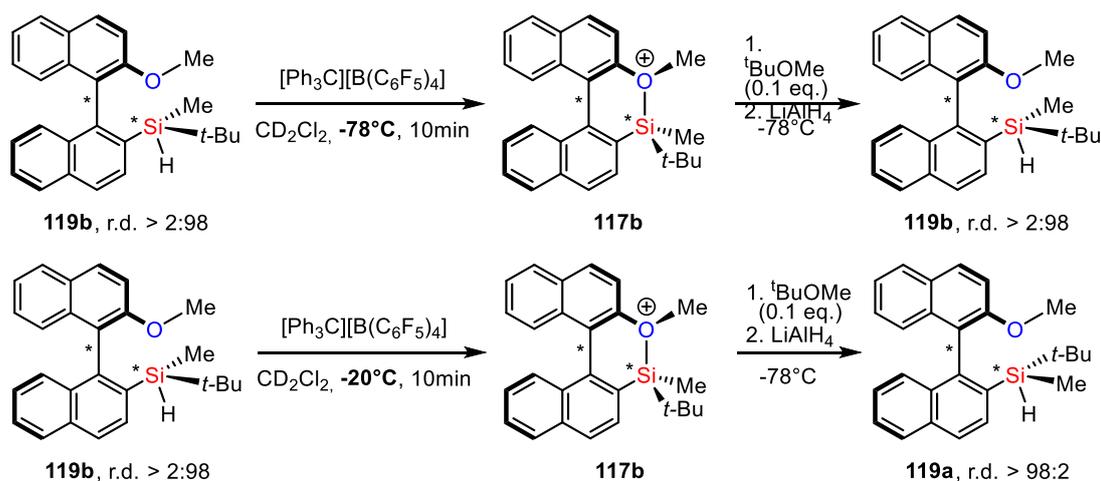


Schéma 78 : Epimérisation du silane **119b** à l'aide de l'ajout de ^tBuOMe au cation silylium **117b**

En conclusion, les résultats reportés avec ces silanes dérivés du binaphtyle sont très dépendants des conditions opératoires, de la nature de l'interaction de stabilisation intramoléculaire, et de l'emploi ou non d'un agent d'épimérisation.

Cependant, les squelettes binaphtyles ne sont pas les seuls squelettes chiraux utilisés dans la littérature. En 2014, Oestreich a rapporté les cations silylés stabilisés par l'oxazoline **121** et par le dithiolane **122** (Schéma 79)¹³⁷. Ces composés contiennent deux à trois centres asymétriques incluant l'atome de silicium chargé positivement.

¹³⁷ V. H. G. Rohde, P. Pommerening, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 3618–3628.

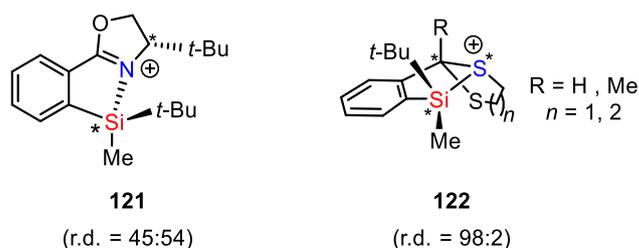


Schéma 79 : Silyloxazolium **121** et silylsulfoniums **122** chiraux d'Oestreich

Concernant la stabilisation par l'oxazoline énantiopure **121**, Oestreich a prouvé sans équivoque, grâce à la spectrométrie RMN, que la stabilisation a lieu uniquement *via* l'atome d'azote. En effet, l'atome d'oxygène est aussi un potentiel donneur pour la stabilisation du silicium. Une petite préférence pour la formation d'un des diastéréomères est observée lors de la réaction de BSC (**Schéma 79**). L'addition d'un équivalent d'acétonitrile au milieu réactionnel permet l'enrichissement d'un des diastéréoisomères *via* épimérisation. Néanmoins, le dérivé **121** ne présente aucune activité catalytique pour les réactions de Diels-Alder. A l'inverse, le composé **122**, stabilisé par une liaison Si-S plus faible, se forme de manière stéréosélective et conduit à une bonne activité catalytique pour ces réactions tests.

1.2.3. Chiralité Si-centrée

Quelques exemples d'ion silyliums comportant une chiralité centrée uniquement sur l'atome de silicium ont été publiés très récemment. Le cation **107** mentionné dans le chapitre précédent, obtenu par le Dr. Fernandes est le premier cation silylium homochiral Si-centré publié à notre connaissance¹³⁸. En parallèle à ces travaux, le Dr. Künzler a également réalisé une étude en collaboration avec notre équipe sur la chiralité des composés silyloxonium **123** et silylsulfonium **124** (**Schéma 80**)¹³⁹. Nous reviendrons plus en détails sur ces résultats dans la suite de ce chapitre.

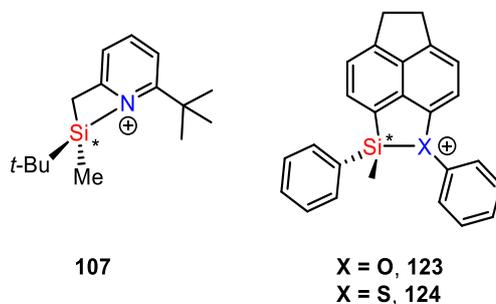


Schéma 80 : Ions silyliums chiraux Si-centrés

1.3. Chiralité portée par l'anion

Comme nous l'avons préalablement mentionné dans le **CHAPITRE 1**, un anion chiral peut être associé aux acides de Lewis forts comme les ions silyliums. L'objectif consiste ici à induire la chiralité à partir d'un intermédiaire cationique où l'anion est énantiomériquement pur. Le caractère de la liaison Si-X* covalente du catalyseur peut être atténué en modifiant le contre-anion. Afin d'augmenter l'acidité de Lewis du

¹³⁸ A. Fernandes, C. Laye, S. Pramanik, D. Palmeira, Ö. Ö. Pekel, S. Massip, M. Schmidtman, T. Müller, F. Robert, Y. Landais, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 564–572.

¹³⁹ T. Müller, S. Künzler, S. Rathjen, K. Rüger, M. S. Würdemann, M. Wernke, P. Tholen, C. Girschik, M. Schmidtman, Y. Landais, *Chem. – Eur. J.* **2020**, chem.202002977.

silicium, le contre-anion doit être faiblement nucléophile (**Schéma 81**). List a été le premier à adjoindre des contre-anions chiraux acides de Brønsted aux cations silylés dans diverses réactions asymétriques catalysées par les silyliums : Hosomi-Sakurai (avec l'acide fort DSI)¹⁴⁰ Diels-Alder (emploi d'un catalyseur bien plus acide : BALT)¹⁴¹, et aldolisation de Mukaiyama (utilisation d'un contre-anion extrêmement acide : IDPi)¹⁴².

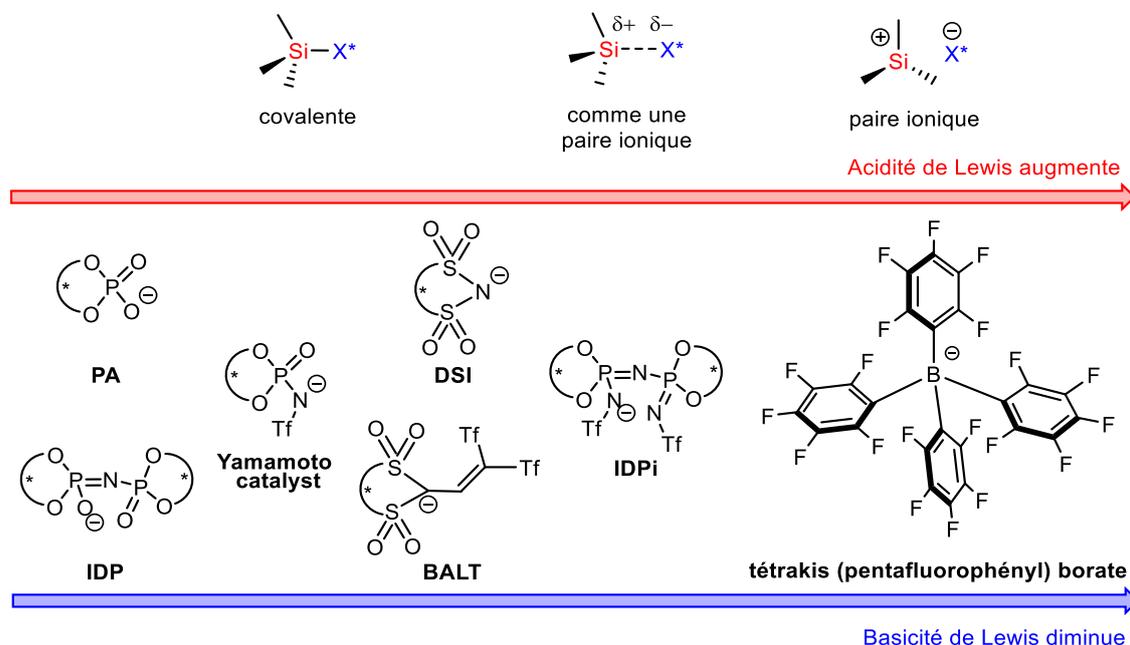


Schéma 81 : Effets des contre-anions chiraux sur l'acidité de Lewis des ions silyliums

Ces anions chiraux présentant toutefois une certaine nucléophilie ne sont pas stables en présence d'ions silyliums acides de Lewis forts. C'est pourquoi les anions borates perfluorés, réputés comme faiblement coordinants ont été envisagés récemment en modifiant le tétrakis(pentafluorophényl) borate $B(C_6F_5)_4^-$ (**Schéma 81**). Simultanément List et Oestreich ont synthétisé en 2017 le sel de sodium du borate **125**. La différence entre ces travaux réside dans le fait que le groupe de recherche d'Oestreich s'est intéressé à la substitution du sodium par différents cations, comme le lithium et le groupement trityle (**Schéma 82**)¹⁴³. La réaction de BSC a pu être testée entre différents silanes et le sel de trityle chiral mais les cations silylés formés sont instables. Cette dégradation est attribuée à la présence de substituants binaphtyles riches en électrons, et donc susceptibles de réagir avec le silicium cationique. List a également étudié le borate **126** très similaire à **125**¹⁴⁴. Changer l'unité chirale de la position *para* vers la position *mé*ta a permis un faible transfert de chiralité de ce catalyseur pour la réaction d'aldolisation de Mukaiyama (16 % de e.e.).

¹⁴⁰ M. Mahlau, P. García-García, B. List, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 16283–16287.

¹⁴¹ T. Gatzemeier, M. van Gemmeren, Y. Xie, D. Hofler, M. Leutzsch, B. List, *Science* **2016**, *351*, 949–952.

¹⁴² T. Gatzemeier, P. S. J. Kaib, J. B. Lingnau, R. Goddard, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2464–2468.

¹⁴³ P. Pommerening, J. Mohr, J. Friebe, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 2312–2316.

¹⁴⁴ C. De, R. Mitra, B. List, *Synlett* **2017**, *28*, 2435–2438.

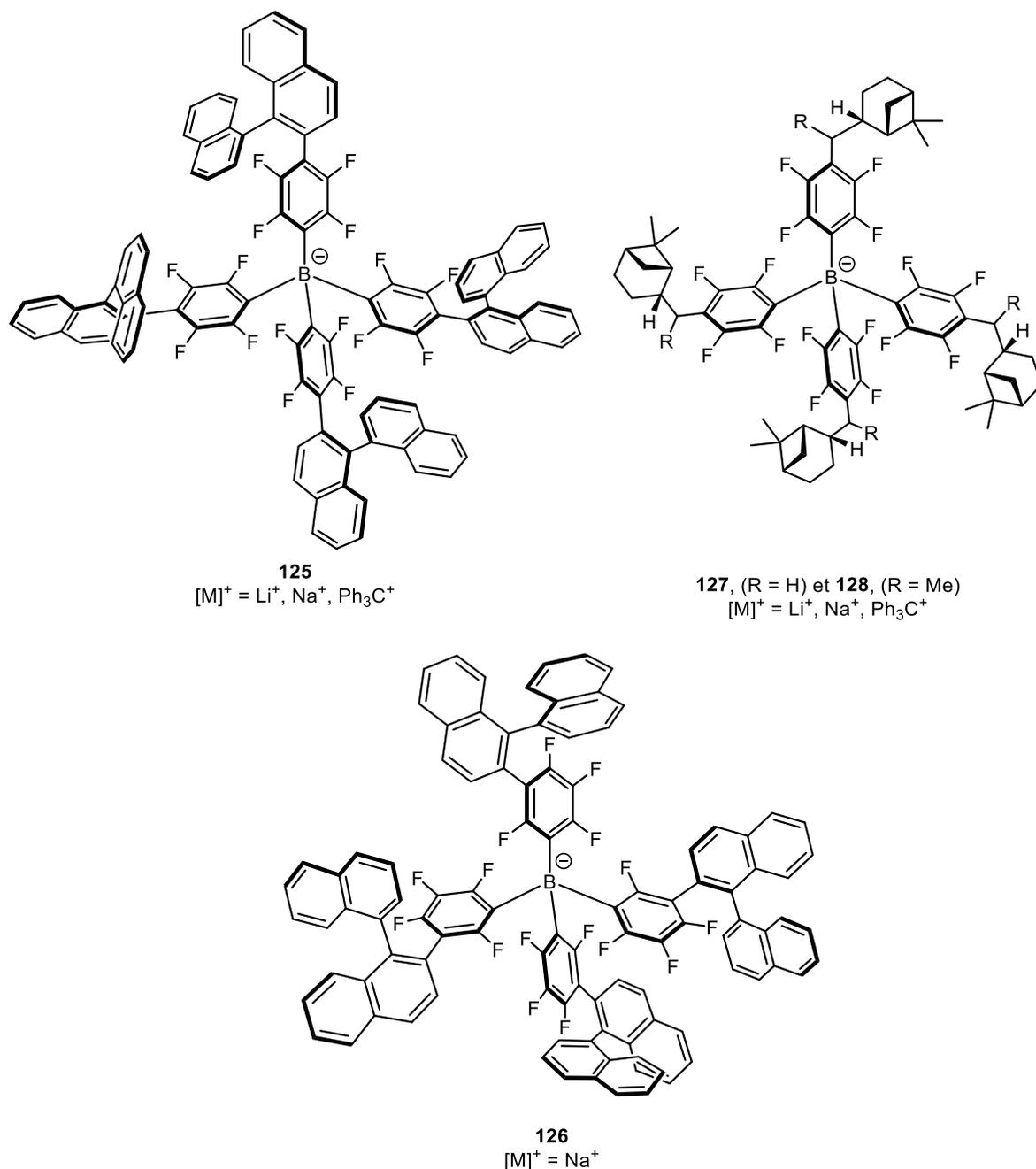


Schéma 82 : Contre-anions chiraux peu-coordinants borates perfluorés

Très récemment, Oestreich a donc synthétisé les nouveaux contre-anions **127** et **128** afin de pallier aux problèmes rencontrés avec **125**. La présence des groupements chiraux myrtanyles, aliphatiques, a permis la génération du cation silylcarboxonium [Et₃Si(substrat)][**128**], qui s'est toutefois avéré inefficace lors de la réaction de Diels-Alder, n'induisant aucune énantiosélectivité¹⁴⁵. En conclusion, à ce jour, les contre-anions chiraux de type borates associés aux cations silyliums, ont conduit à de très faibles inductions asymétriques.

¹⁴⁵ P. Pommerening, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2019, 7240–7246.

2. Concepts envisagés

Cette étude a été menée en collaboration avec le Dr. Fernandes et le Dr. Künzler. Notre objectif commun a consisté à synthétiser les premiers ions silyliums porteurs d'une chiralité Si-centrée et d'étudier leurs stabilités configurationnelles. En effet, les travaux du Dr. Ducos ont montré que la séquence abstraction (Ph_3C^+) - réduction (H^-) avec formation du cation silylé **119**, possédant une double chiralité axiale (binaphtyle) et Si-centrée, conduisait à une rétention de la configuration de l'atome de silicium. Ces travaux soulèvent cependant un certain nombre de questions. Par exemple, quelle est la stabilité configurationnelle du silicium quand la chiralité est uniquement portée par le silicium ? Quel est par conséquent l'impact du squelette chiral binaphtyle sur ce transfert de chiralité ? L'interaction silicium-base de Lewis est-elle suffisamment forte pour induire une conservation de l'information chirale (**Schéma 83**) ?

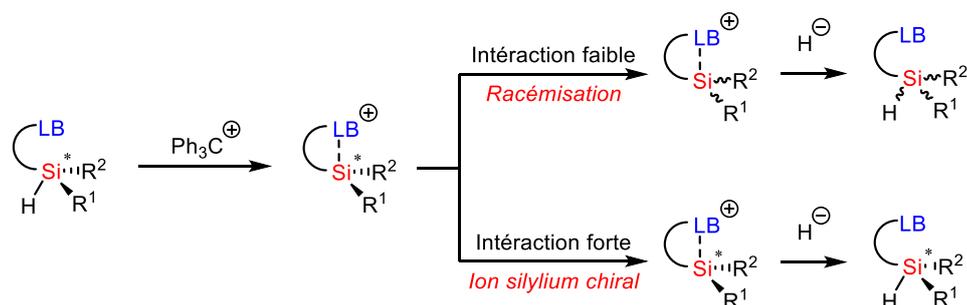


Schéma 83 : Stabilité configurationnelle des ions silyliums Si-chiraux stabilisés par une base de Lewis intramoléculaire

Dans un second temps, utilisant la possibilité d'épimérisation du centre silylé des silyliums en présence d'une base de Lewis¹³⁶, nous avons cherché à développer une méthodologie simple afin d'effectuer le dédoublement d'un hydrosilane racémique, *via* la formation préférentielle d'un diastéréomère cationique chiral par ajout d'un nucléophile chiral (**Schéma 84**).

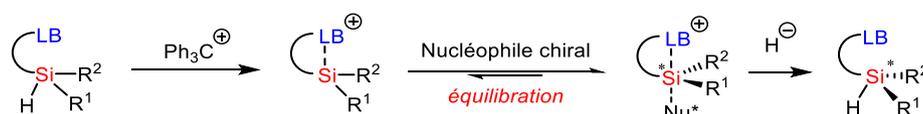


Schéma 84 : Induction de la chiralité par la formation d'un intermédiaire cationique silylé

3. Synthèse d'un silane énantiopur

Dans le chapitre précédent nous avons synthétisé les silanes **104**, **105** et **106** qui possèdent une chiralité centrée sur le silicium. Malheureusement, ces silanes sont obtenus sous la forme racémique, et leur dédoublement doit être réalisé afin d'obtenir des ions silyliums énantiomériquement enrichis. Dans la suite de cette étude, nous travaillerons avec le silane (\pm)-**104**.

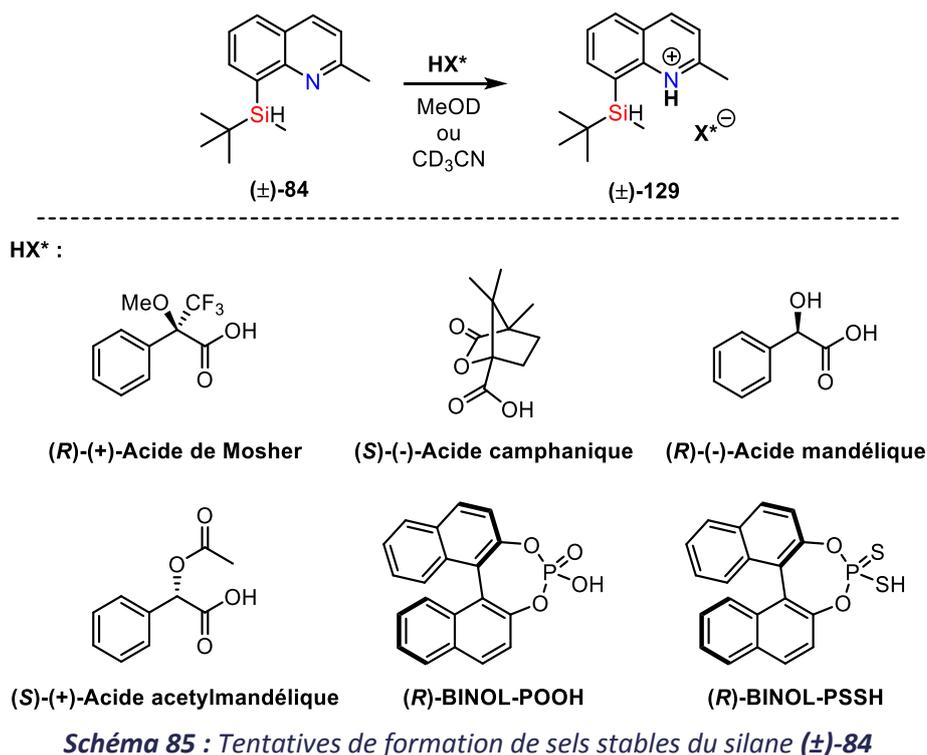
Différentes méthodes permettent de séparer les énantiomères d'un mélange racémique. La première approche consiste à incorporer sur la molécule cible un auxiliaire chiral permettant la formation d'une paire de diastéréoisomères. La séparation de ces isomères, chimiquement et physiquement différents, est ensuite théoriquement possible par cristallisation ou chromatographie. Le réactif chiral installé peut ensuite être clivé et ainsi permettre l'obtention des deux énantiomères¹⁴⁶. Il est également possible d'obtenir des sels diastéréoisomères à partir d'un mélange racémique, puis de les séparer par

¹⁴⁶ V. T. Trepohl, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6510–6518.

crystallisation fractionnée¹⁴⁷. La seconde approche consiste à effectuer un dédoublement cinétique *via* un processus énantiosélectif, capable de discriminer un énantiomère du mélange racémique.

3.1. Dédoublement de sels diastéréoisomères

Nous avons débuté nos travaux en cherchant à former des sels diastéréoisomériques par la réaction acide/base du silane (**±**)-**84** avec différents acides chiraux (**Schéma 85**). Les acides carboxyliques chiraux se sont révélés inefficaces puisqu'aucune réaction n'a eu lieu avec notre substrat après 24h dans le méthanol ou l'acétonitrile.



En revanche pour les acides phosphoriques, nous observons une réactivité inattendue. Au lieu de la formation des sels diastéréomériques stables attendus, nous remarquons un couplage entre l'acide et le silane engendrant la libération de dihydrogène (**Schéma 86**). En effet, il est possible de synthétiser dans un premier temps les sels formés avec le (R)-BINOL-POOH, dans le méthanol, sous la forme de diastéréoisomères **129**. Les signaux caractéristiques par spectrométrie RMN multinucléaire attestent de leur formation ($\delta^1\text{H}_{\text{Si-H}} = 4.78\text{-}4.70$, $\delta^{29}\text{Si} = -4.6$ ppm et $\delta^{31}\text{P} = 5.6$ ppm). Cependant, tous nos efforts pour cristalliser ces composés à basse température se sont avérés vains, conduisant à leur dégradation. Le signal caractéristique de la liaison Si-H disparaît sur le spectre RMN ^1H , et le déplacement du silicium est fortement déblindé. Les valeurs en RMN ^{29}Si des diastéréoisomères obtenus sont typiques d'une liaison covalente Si-O ($\delta^{29}\text{Si} = 11.9$ et 11.7 ppm). Ce phénomène est plus rapide dans l'acétonitrile.

¹⁴⁷ L. Pasteur, *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.* **1853**, 37, 162–166.

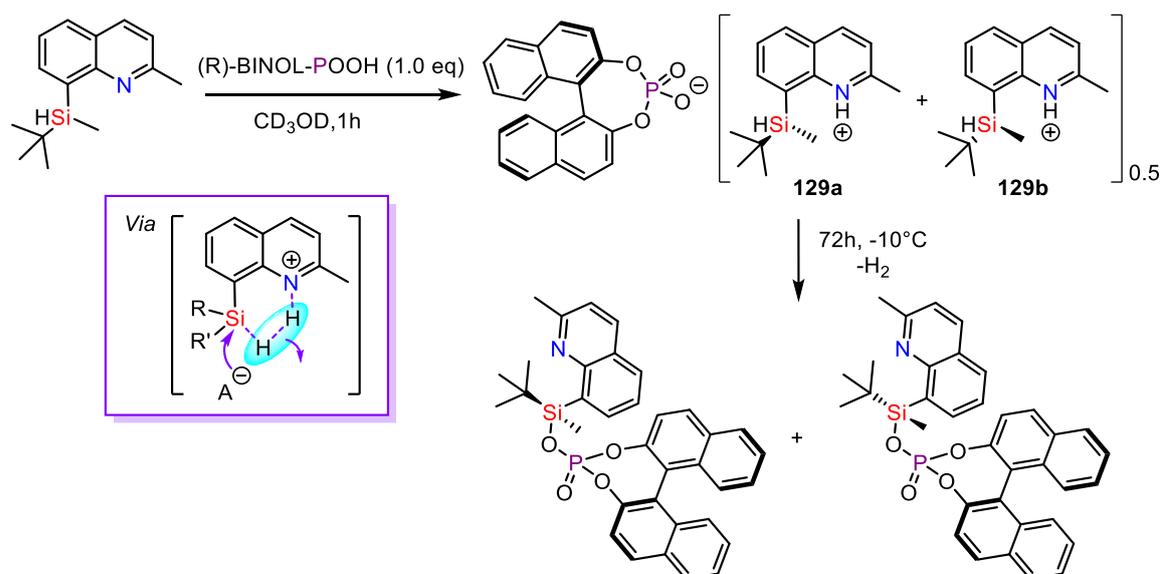


Schéma 86 : Réaction de dégradation du (R)-BINOL-POOH de quinoléinium par déshydrogénation

L'utilisation de l'acide dithiophosphorique (R)-BINOL-PSSH accélère ce procédé, car après seulement 48h dans le méthanol à -10°C , plus aucune trace des silanes protonés **129** n'est visible. En effet, les signaux caractéristiques ($\delta^1\text{H}_{\text{Si-H}} = 4.93\text{-}4.88$, $\delta^{29}\text{Si} = -15.4$ ppm et $\delta^{31}\text{P} = 132.7$ ppm) ont été remplacés par $\delta^{29}\text{Si} = 15.3$ et 15.2 ppm et $\delta^{31}\text{P} = 133.4$ ppm. Cette légère différence de réactivité coïncide avec la plus grande acidité du composé soufré par rapport à son homologue oxygéné. Ce constat est notamment visible par les déplacements chimiques déplacés vers les champs faibles.

Il semblerait donc que cette méthode de dédoublement ne soit pas applicable à notre silane (\pm)-**84**. Nous avons cependant tenté de tirer profit de cette réaction en essayant de séparer les deux diastéréoisomères formés sur colonne chromatographie et par cristallisation, mais sans succès.

3.2. Dédoublement par séparation d'éthers de silyle diastéréoisomériques

Face à cet échec, nous avons souhaité reprendre les travaux d'Oestreich qui se sont révélés efficaces pour un composé **131** similaire au silane (\pm)-**84**. La réaction de substitution nucléophile entre le (-)-mentholate de potassium et le chlorosilane aboutit aux éthers de silylmenthyle diastéréoisomériques **130a/130b** (Schéma 87)¹⁴⁶. Ces éthers sont séparés par colonnes de chromatographie successives, puis réduits séparément de façon stéréospécifique avec de l'hydrure de diisobutylaluminium (DIBAL-H). Cette réduction s'effectue avec rétention de configuration sur l'atome de silicium. Le silane (-)-**131** est ainsi obtenu avec d'excellents rendements et excès énantiomérique.

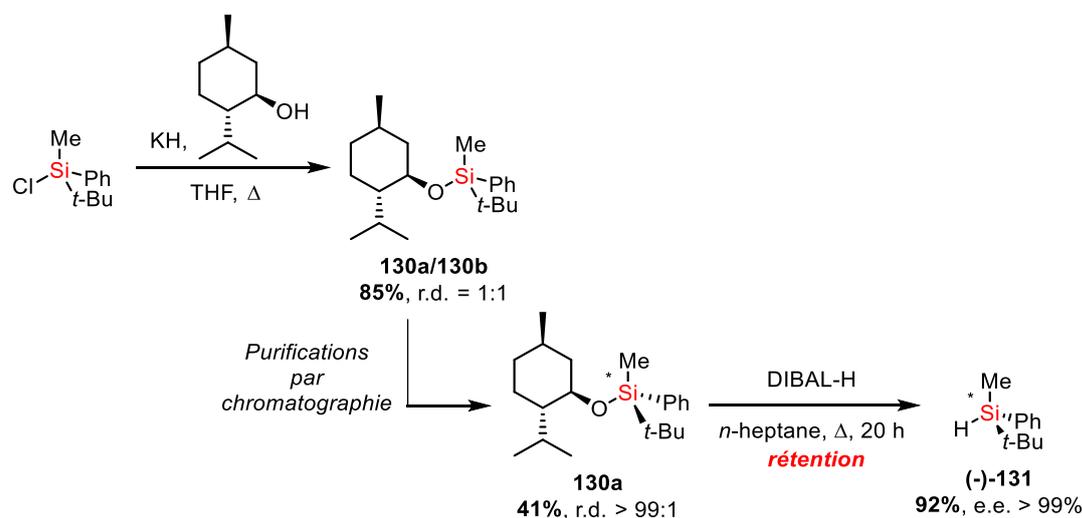


Schéma 87 : Dédoublément d'éthers de silylmenthyle diastéréoisomériques par Oestreich

De plus, des travaux ont été récemment menés au sein de notre laboratoire par le Dr. Pramanik sur la réaction de silylation déshydrogénative d'alcools à partir de silanes encombrés¹⁴⁸. Il a mis en évidence que l'utilisation de nanoparticules de Palladium (Pd-NP) greffés sur du charbon actif DARCO® permettait la formation d'éthers de silyle encombrés sans utiliser de base forte (**Schéma 88**).

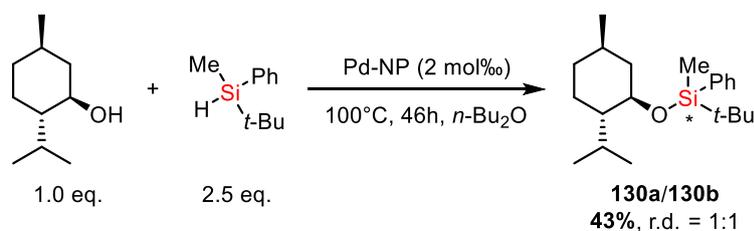


Schéma 88 : Réaction de silylation déshydrogénative développée par Pramanik

Le Dr. Pramanik, qui a travaillé avec moi sur cette thématique, a entrepris la synthèse des éthers de quinoléinylsilylmenthyle **132a/132b** en combinant ces deux méthodologies. Notre composé étant plus précieux que le (-)-menthol, qui est disponible commercialement, nous avons préféré inverser la stœchiométrie de la réaction de silylation en utilisant 3 équivalents d'alcool (**Schéma 89**). Dans ces conditions, les produits désirés **132a/132b** ont été obtenus sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères 1:1. Malheureusement, ces diastéréomères mentholés ne sont pas séparables par chromatographie sur colonne.

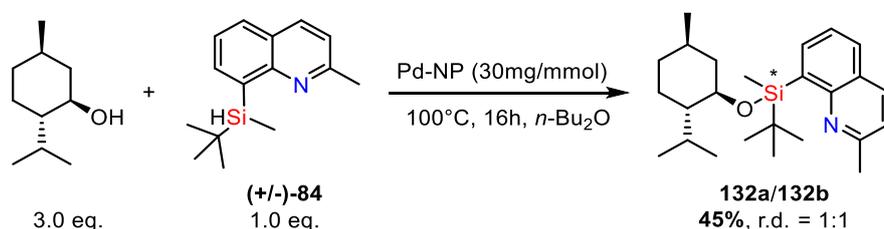


Schéma 89 : Synthèse des éthers de quinoléinylsilylmenthyle **132a/132b**

Nous avons donc testé d'autres alcools chiraux en espérant générer un couple de diastéréoisomères séparables et permettant d'isoler les énantiomères de (**±**)-84. Le (-)-bornéol a donné des résultats satisfaisants en suivant cette même méthodologie. Les composés **133a/133b** obtenus avec 69% de rendement et un rapport diastéréoisomérique de 1:1 ont été séparés avec succès par des

¹⁴⁸ S. Pramanik, A. Fernandes, V. Liautard, M. Pucheault, F. Robert, Y. Landais, *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 728–732.

chromatographies sur colonne successives (**Schéma 90**). Le composé **(1S,2R,4S,R_{Si})-133a** a pu être complètement isolé de **(1S,2R,4S,S_{Si})-133b**, qui lui présente un excellent r.d. de 3:97. La configuration absolue des diastéréoisomères formés a pu être attribuée grâce à l'obtention de monocristaux de **133b** et une étude de diffraction aux rayons-X.

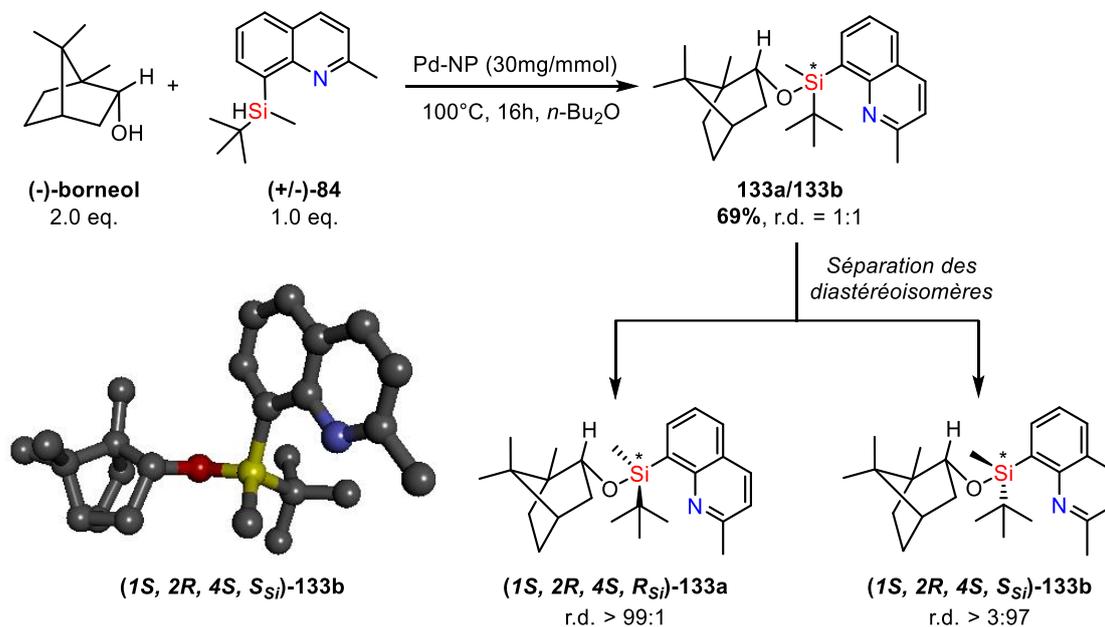


Schéma 90 : Synthèse des éthers de quinoléinylsilylbornéyle **133a/133b** et structure DRX de **133b**

3.3. Dédoublage cinétique pour l'obtention d'éthers de silyle diastéréoisomériques

En parallèle de ces travaux, le Dr. Pramanik et moi-même avons également exploré une deuxième voie de séparation des énantiomères par dédoublement cinétique. Nous avons testé la méthode décrite par le groupe d'Oestreich où la réaction de silylation déshydrogénative d'alcool est énantiosélective en utilisant le cuivre(I) comme catalyseur¹⁴⁹. Pour que la réaction soit sélective, l'alcool chiral employé doit comporter un groupement donneur éloigné de la fonction hydroxy afin de permettre une coordination bidentate du cuivre(I). L'alcoolate de cuivre(I) **134**, où l'alcool bidentate joue le rôle de ligand, est constitué à partir de l'espèce *tert*-butoxyle **135** (**Schéma 91**). Le complexe chélaté **134** réagit avec l'hydrosilane pour former le silyléther correspondant, ainsi que l'espèce catalytique active, l'hydruire de cuivre(I) **136**. Un nouveau cycle catalytique débute avec la réaction entre l'hydruire de cuivre(I) **136** et l'alcool bidentate, en dégageant de l'hydrogène et en régénérant le complexe **134**.

¹⁴⁹ S. Rendler, O. Plefka, B. Karatas, G. Auer, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 11512–11528.

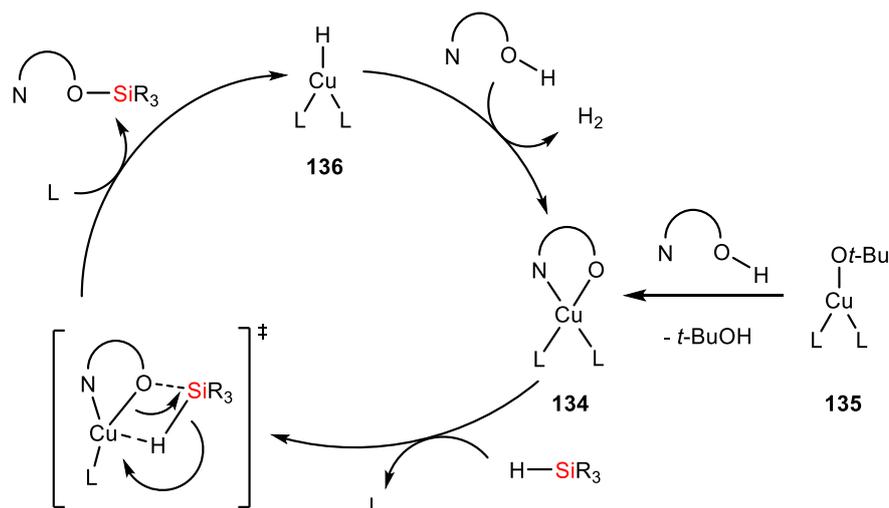


Schéma 91 : Illustration schématique du mécanisme du couplage Si-O par déshydrogénation catalysée par le cuivre(I)

Nous avons choisi comme alcool bidentate, en concertation avec le Dr. Künzler de l'équipe du Pr. Müller, le *tert*-butylpyridylméthanol **138**¹⁵⁰. Cet alcool n'est pas disponible commercialement et sa synthèse énantiosélective est nécessaire. La cétone **137** a été obtenue par lithiation de la 1-bromopyridine avec le *n*-butyllithium, suivie d'une réaction avec le pivalonitrile (**Schéma 92**)¹⁵¹. Après hydrolyse, la cétone est isolée avec un très bon rendement (94%).

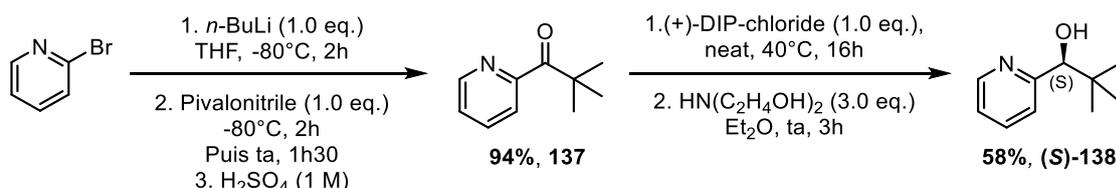


Schéma 92 : Synthèse énantiomériquement enrichie de la (*S*)-*tert*-butylpyridylméthanol **138**

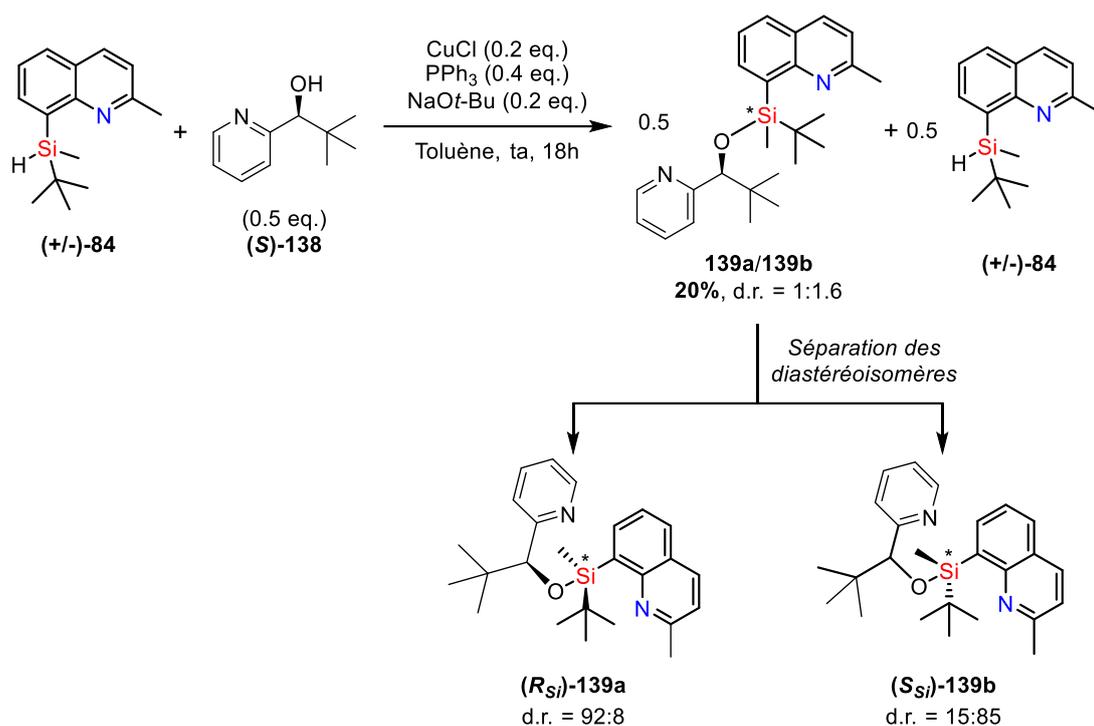
La cétone **137** est ensuite réduite par la (+)-*B*-chlorodiisopinocampénylborane ((+)-DIP-Cl) pour donner l'alcool (**S**)-**138**¹⁵² avec un rendement moyen de 58%. Sa pureté optique estimée par la mesure de son pouvoir rotatoire est satisfaisante (89% e.e. cf **EXPERIMENTAL PART**).

Une fois cet alcool chiral en main, nous avons appliqué le protocole décrit par Oestreich pour le dédoublement cinétique, avec le silane (**±**)-**84** racémique en présence de 0.5 équivalent de (**S**)-**138**¹⁴⁹. A la fin de la réaction, les éthers sont obtenus avec un rapport diastéréoisomérique de 1:1.6, en mélange avec le silane **84** légèrement énantioenrichi. Comme pour le (-)-bornéol, une succession de chromatographies sur colonne permet d'isoler les deux composés (**R_{Si}**)-**139a** et (**S_{Si}**)-**139b** avec un faible rendement de 20% mais avec de très bons rapports diastéréoisomériques (**Schéma 93**).

¹⁵⁰ T. Müller, S. Künzler, S. Rathjen, K. Rüger, M. S. Würdemann, M. Wernke, P. Tholen, C. Girschik, M. Schmidtman, Y. Landais, *Chem. – Eur. J.* **2020**, chem.202002977.

¹⁵¹ M. B. Díaz-Valenzuela, S. D. Phillips, M. B. France, M. E. Gunn, M. L. Clarke, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 1227–1232.

¹⁵² G. Chelucci, F. Soccolini, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 1235–1238.



En conclusion, cette seconde méthode permet d'atteindre l'objectif fixé, mais la faible stéréosélectivité observée ne permet pas de s'affranchir de l'étape de purification des diastéréoisomères. De plus, le rendement est ici forcément inférieur à celui atteint avec le (-)-bornéol, puisqu'au maximum, la conversion ne peut être que de 50%.

3.4. Réduction pour l'obtention d'un silane énanti enrichi

La réduction de ces quatre éthers a ensuite été tentée en reprenant les conditions précédemment décrites par Oestreich avec le DIBAL-H¹⁵³. Aucune réaction n'est observée dans l'heptane en raison d'un manque de solubilité. En revanche, avec le *m*-xylène, solvant aromatique apolaire, la conversion est complète après 30 min à 80°C. Les éthers silylés **(1S,2R,4S,RSi)-133a** et **(RSi)-139a** ont été réduits avec de bons rendements (67-70%, **Tableau 10**) avec rétention de configuration pour former le composé **(S)-(+)-84**. La configuration absolue de ce composé a été vérifiée par diffraction aux rayons X. De la même manière, les éthers silylés chiraux **(1S,2R,4S,SSi)-133b** et **(SSi)-139b** sont réduits en **(R)-(-)-84**. Après de très nombreuses difficultés, nous sommes finalement parvenus à trouver une colonne HPLC chirale appropriée permettant de séparer nos composés très apolaires (**Figure 29**). La mesure des rapports énantiomériques reflète parfaitement les rapports diastéréoisomériques. En conclusion, peu importe la méthode employée pour former ces composés, les énantiomères de **84** peuvent être isolés avec de bons rendements et de hauts niveaux d'énantiosélectivité.

¹⁵³ V. T. Trepohl, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6510–6518.

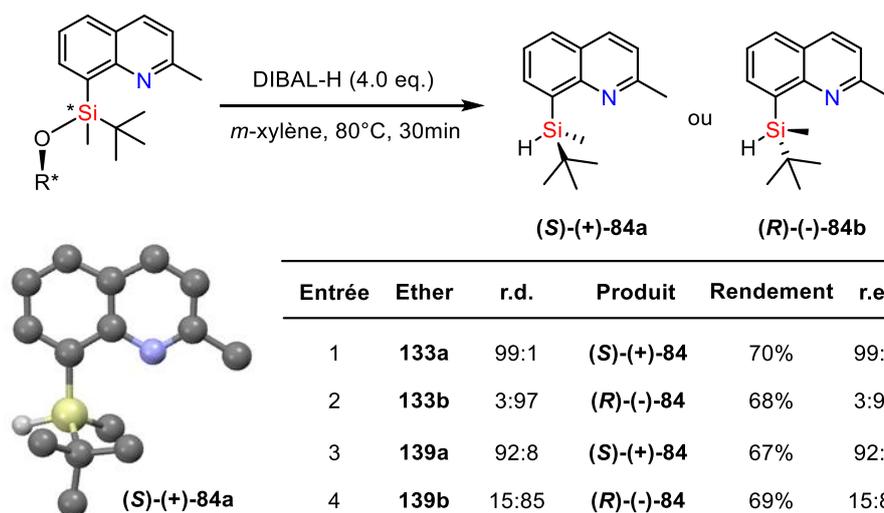


Tableau 10 : Réduction des silyléthers avec le DIBAL-H et structure DRX du silane **(S)-(+)-84**

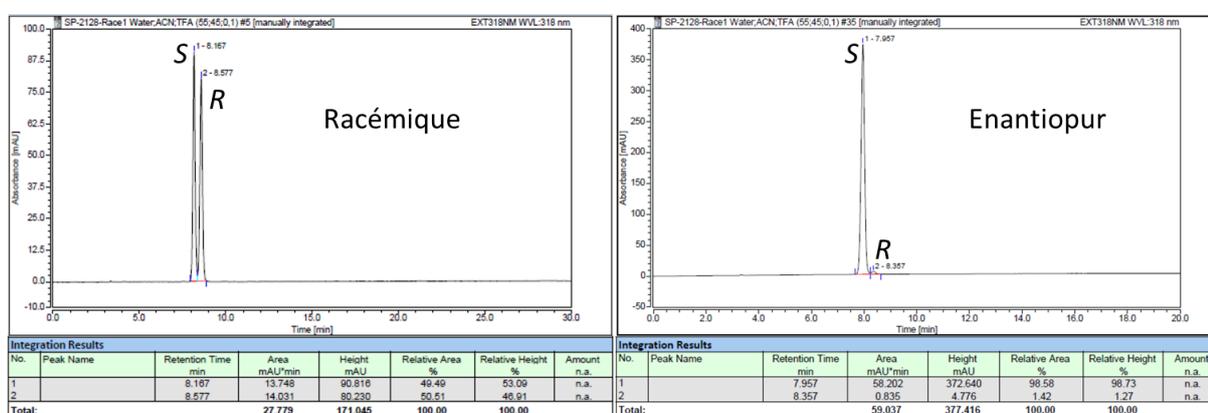


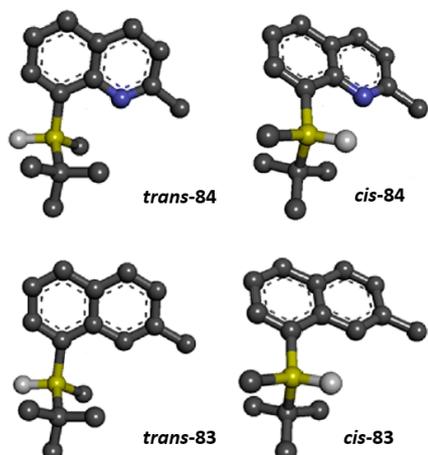
Figure 29 : HPLC chirale du silane (\pm) -84 et du silane **(S)-(+)-84**

3.5. Diffraction des rayons X du silane énantiopur **(S)-(+)-84**

La structure aux rayons X du silane **(S)-(+)-84** montre que l'atome d'hydrogène porté par l'atome de silicium est en position *trans* par rapport à l'azote, avec un angle dièdre de C_9C_8SiH de 165.8° . La somme des angles autour de l'atome de silicium est mesurée à $\Sigma\alpha(Si) = 338.3^\circ$, indiquant un aplatissement vers la forme trigonale planaire (pour une sphère de coordination tétraédrique $\Sigma\alpha(Si) = 328.2^\circ$). Cette déformation suggère une interaction Si-N au sein de l'hydrosilane. Si l'atome d'azote apporte de la densité électronique à l'atome de silicium, alors l'interaction entre l'atome de silicium et son hydrogène devrait être appauvrie (interaction $n-\sigma^*$). On relève une distance $d_{Si-H} = 1.448 \text{ \AA}$ et une vibration Si-H par infrarouge de 2091 cm^{-1} . La force relative d'une liaison Si-H peut être mesurée à partir du spectre FT-IR. Par comparaison, la vibration du composé **83** qui n'est pas stabilisée par l'azote est effectivement plus importante de 25 cm^{-1} . Ce déplacement semble indiquer un appauvrissement de la liaison Si-H dans le cas de la configuration *trans*-84.

Les deux conformations *trans*-84 et *cis*-84 ont été calculées par DFT avec une différence de 2 kcal/mol. Il est intéressant de souligner que la liaison Si-H du composé *trans*-84 est bien plus longue que celle du composé *cis*-84, ce qui est en adéquation avec une distance N-Si plus courte. La distance entre l'atome d'azote et le silicium mesurée sur le cristal est de $d_{N-Si} = 3.054 \text{ \AA}$. Les conformations pour le composé naphthalène **83**, sont très similaires à celles de **84**. En revanche, les isomères *trans*-83 et *cis*-83 sont bien plus proches en énergie, avec des longueurs de liaison très similaires. Aucune élongation de la liaison Si-

H n'est observée par rapport à celle du **cis-84**. Il semblerait donc que l'azote joue ici un rôle en créant une différence non négligeable entre les deux conformations *cis* et *trans*.



Conformation	Energie (kcal/mol)	d(N-Si)	d(Si-H)
<i>Trans-84</i>	0	3.0766 Å	1.4887 Å
<i>Cis-84</i>	+ 2.0	3.0701 Å	1.4756 Å
<i>Trans-83</i>	+ 0.4	-	1.4849 Å
<i>Cis-83</i>	0	-	1.4844 Å

Tableau 11 : Conformations calculées pour les silanes **84** et **83**, leurs énergies et leurs longueurs de liaison (tous les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de clarté, à l'exception de Si-H)

L'obtention de la structure RX du silane **81** où l'atome d'azote est plus nucléophile que pour le composé **84** confirme l'interaction entre l'atome d'azote et le silicium dans les silanes précurseurs de nos silyliums. La configuration *trans* est également celle observée à l'état solide (**Figure 30**). La somme des angles autour du silicium mesurée est plus importante $\Sigma\alpha(\text{Si}_{81}) = 340.1^\circ$ que pour le silane **84**. L'aplanissement du silicium plus prononcé pour cette structure est en adéquation avec une élongation de la liaison Si-H visible par infrarouge avec une vibration encore plus faible (2073 cm^{-1}), et une liaison Si-N plus importante ($d_{\text{N-Si}} = 3.078\text{ \AA}$). La distance entre l'atome de carbone en position 4 et l'atome d'azote du groupement pipéridine est de 1.420 \AA , ce qui est plus court qu'une liaison simple C-N. En revanche l'implication de ce groupement donneur est bien moindre que pour les ions silyliums où les calculs DFT, du composé similaire **102**, indiquait une liaison proche de 1.347 \AA (cf **Chapitre 2** Partie 4.3).

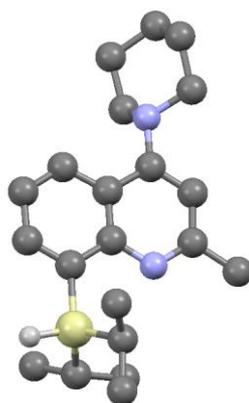


Figure 30 : Structure DRX du silane **81**

La configuration *trans* à l'état solide, qui apparaît également comme la plus stable selon les calculs DFT, pourrait indiquer le début d'une réaction de type $\text{S}_{\text{N}}2$ faisant intervenir les atomes d'azote et de silicium. L'atome d'azote jouerait alors le rôle du nucléophile et l'atome d'hydrogène le rôle du groupement partant. Cette hypothèse pourrait expliquer la liaison Si-H appauvrie de ces composés, révélée par la position de leur bande infrarouge.

Si le composé (**S**)-(+)-**84** peut être vu comme représentant le début de la réaction $\text{S}_{\text{N}}2$, alors l'atome de silicium devrait adopter une sphère de coordination qui est en transition entre la forme tétraédrique et

la bipyramide trigonale. Ceci peut être mesuré géométriquement par la différence entre la somme des angles équatoriaux et celle des angles axiaux, nommé $\Delta\Sigma(\Theta)$. Une structure tétraédrique présenterait une valeur $\Delta\Sigma(\Theta) = 0^\circ$, et une pyramide parfaitement trigonale posséderait une valeur de $\Delta\Sigma(\Theta) = 90^\circ$.¹⁵⁴ Lorsque nous appliquons cette définition à une réaction bimoléculaire de type S_N2 pour l'atome de silicium, nous obtenons la **Figure 31**. Le composé Me_3SiY où l'atome de silicium est parfaitement tétraédrique, indique une valeur $\Delta\Sigma(\Theta) = 0^\circ$. Lorsque le nucléophile X^- s'approche, la somme des angles autour du silicium augmente et se reflète par une valeur approximative de $\Delta\Sigma(\Theta) = 45^\circ$. Il atteint ensuite l'état de transition pentacoordiné, où l'atome de silicium présente une conformation bipyramidale trigonale, $\Delta\Sigma(\Theta) = 90^\circ$.¹⁵⁵

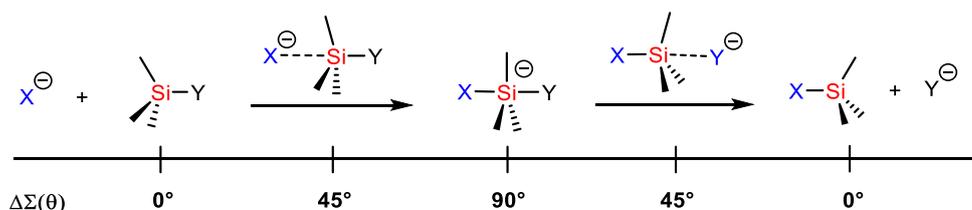


Figure 31 : Illustration schématique de la réaction de S_N2 et la valeur $\Delta\Sigma(\Theta)$ à chaque étape

Nous avons calculé cette valeur pour la structure **(S)-(+)-84** à l'état solide. Pour se faire, la somme des angles autour de l'atome de silicium ($\Sigma\alpha(\text{SiC}_3)$: angles équatoriaux) et la somme des angles entre la liaison Si-H et les liaisons Si-C ($\Sigma\alpha(\text{HSiC})$: angles axiaux) sont utilisées (**Figure 32**).

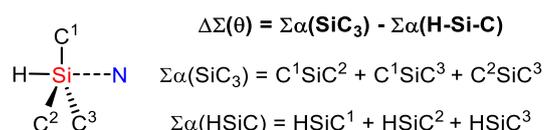


Figure 32 : Calculs effectués pour mesurer $\Delta\Sigma(\Theta)$ du silane **(S)-(+)-84**

La valeur obtenue de 20.6° est significativement plus importante que l'environnement parfaitement tétraédrique théorique. Il semblerait donc qu'un début de réaction S_N2 soit amorcé entre l'atome d'azote et le centre silylé, sans pour autant atteindre la pentacoordination. A titre de comparaison, le silane **81** a un angle $\Delta\Sigma(\Theta)$ de 24.5° , mettant clairement en évidence le rôle de l'azote du cycle aromatique induit par le groupement amino de la pipéridine sur la réactivité du composé. Néanmoins, les déplacements chimiques observés par spectrométrie RMN sont très éloignés de ce qui peut être attendu pour un centre silylé avec une pentacoordination¹⁵⁶. En conclusion, nous avons pu démontrer une légère interaction entre le silicium et l'azote, qui prédispose ce composé à la réaction de BSC.

4. Mémoire de chiralité

Afin de pouvoir employer le composé chiral **104** en tant que catalyseur asymétrique, il est essentiel que l'information chirale sur l'atome de silicium ne se perde pas lors l'ionisation du silane de départ **84**, et plus tard durant le cycle catalytique. Nous avons donc sondé dans cette partie l'intégrité chirale du cation silylé

¹⁵⁴ E. Hupf, M. Olaru, C. I. Raț, M. Fugel, C. B. Hübschle, E. Lork, S. Grabowsky, S. Mebs, J. Beckmann, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 10568–10579.

¹⁵⁵ A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2201–2207.

¹⁵⁶ J. Boyer, C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, J. C. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1989**, 43–51.

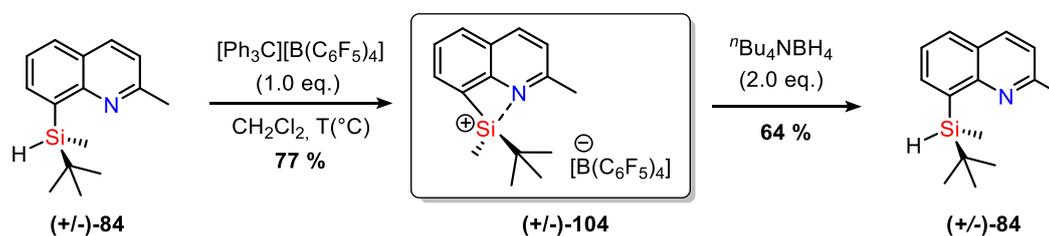
104. La mesure directe de son ratio énantiomérique étant très compliquée à cause de sa sensibilité à l'air, l'information doit être obtenue d'une manière indirecte.

4.1. Addition d'une source d'hydrure

4.1.1. Tests de mémoire de chiralité

Dans le but de mesurer le potentiel de ce catalyseur en synthèse asymétrique, nous avons développé une méthode qui consiste à induire la formation de l'ion silylium chiral de manière habituelle dans le dichlorométhane- d_2 à température ambiante, puis de le reconverter en silane par une opération de réduction en utilisant le borohydrure de *n*-tétrabutylammonium $n\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ (**Tableau 12**)¹³⁶. Une analyse RMN sera toujours effectuée afin d'observer la disparition complète du silane de départ avant d'injecter le réducteur dans le milieu réactionnel.

Une expérience préliminaire a été effectuée avec le silane racémique (**±**)-**84**, en présence de l'étalon externe, le mesitylène. On constate que les rendements mesurés sont très similaires à ceux calculés en utilisant comme étalon interne le triphénylméthane (formé comme sous-produit de la réaction de BSC) ou le mesitylène (injecté en quantité connue). Les rendements RMN sont de l'ordre de 77% pour la première étape (76 et 78% obtenus selon la méthode de l'étalon interne ou externe) et 64% pour l'ensemble du procédé (65% et 63%). On peut donc affirmer que la mesure du rendement RMN par mesure du Ph_3CH est fiable. Malheureusement, les rendements isolés sont plus faibles que les rendements RMN mesurés à cause de la sensibilité du silane sur colonne de silice (**Tableau 12**).



Entrée	Silane de départ r.e. (S:R)	Température	Silane réduit r.e. (S:R)	Rendement isolé
1	92:8	25°C	50:50	34%
2	83:17	-40°C	60:40	48%
3	99:1	-80°C	70:30	42%
4	3:97	-80°C	20:80	50%

Tableau 12 : Mémoire de chiralité du silylquinoléinium 104

Cette même procédure a été reproduite avec l'organosilane énantiomériquement enrichi (**S**)-(+)-**84** de rapport énantiomérique 92:8 (S:R). Le silane isolé est analysé par HPLC chirale. Cette séquence, réalisée à température ambiante, conduit à une racémisation complète du centre silylé (**Tableau 12**, entrée 1). Nous avons donc diminué la température de la réaction dans l'idée de limiter si possible la racémisation. Que le cation silylé **104a** soit généré à -40°C ou à -80°C, une perte partielle de la chiralité est constatée (de l'ordre de 30%). Ce résultat ne dépend pas de l'énantiomère utilisé puisque le composé (**R**)-(-)-**84** (d.e. 3:97) perd partiellement son information chirale, un rapport de 20:80 étant estimé à la fin de la séquence (**Tableau 12**, entrée 4). Néanmoins, le résultat de ses réactions est en accord avec la rétention de l'information chirale sur l'atome de silicium observée par le Dr. Ducos¹³⁶.

4.1.2. Comparaison et proposition mécanistique

Les composés **107** du Dr. Fernandes, **123** et **124** du Dr. Künzler présentent également une très forte racémisation à température ambiante. En revanche, à 0°C, l'information chirale du silane (-)-**90** est parfaitement transférée en employant la même séquence que pour notre composé (Schéma 97). De même, pour le silane soufré (-)-**141** la rétention de configuration est également totale à -40°C. A l'inverse, comme pour notre silane **84**, le composé oxygéné (-)-**140** voit son excès énantiomérique évoluer de 54% à 32% à basse température.

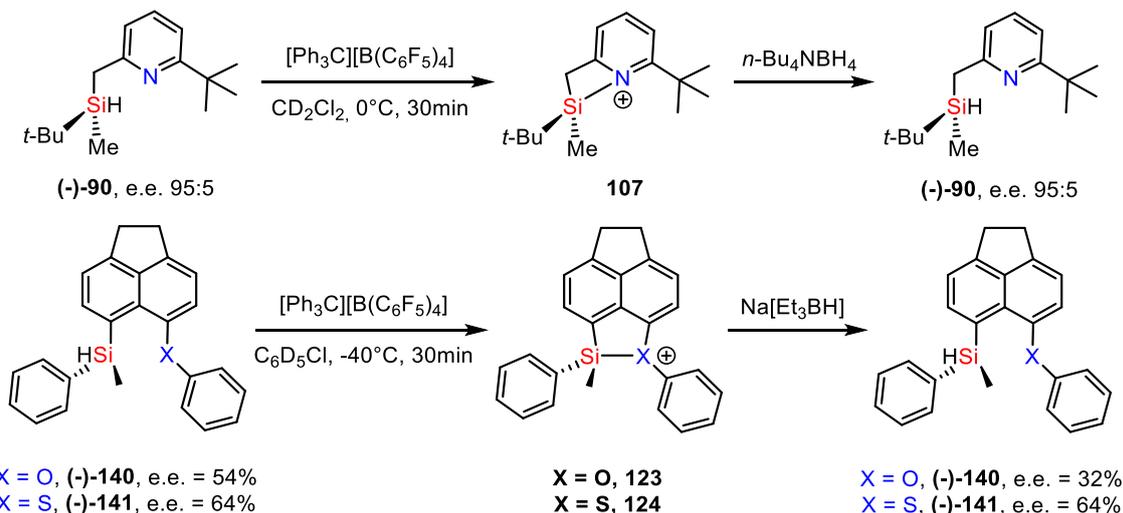


Schéma 94 : Résultats de la mémoire de chiralité pour les silanes chiraux (-)-**90**, (-)-**140** et (-)-**141**

Comment expliquer une telle différence ? Corriu a démontré que la tension de cycle dans les silanes pouvait influencer la stéréochimie du centre silylé lors de substitutions nucléophiles (Schéma 95)¹⁵⁷.

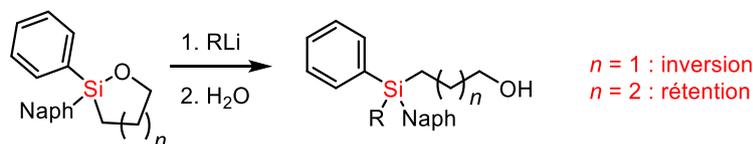


Schéma 95 : Substitution nucléophile à l'atome de silicium des organosilanes cycliques

Nous avons donc analysé plus en détail le cycle à 4 ou à 5 formé entre le silicium et le centre coordonnant des cations en question (Schéma 96). Lorsque nous comparons les ions silyliums azotés, les angles des cycles à 4 formés sont pratiquement identiques et ne permettent donc pas de conclure. En revanche, il existe une différence d'hybridation entre les carbones liés aux deux hétéroatomes des composés **104** et **107**. En effet, pour notre composé **104** les deux atomes de carbones reliant l'azote au silicium sont hybridés sp^2 , tandis que pour le composé pyridine, un carbone sp^2 et un carbone sp^3 forment le cycle tendu. On peut en déduire que le cycle est plus contraint dans le cas du composé **104**.

¹⁵⁷ R. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 261–274.

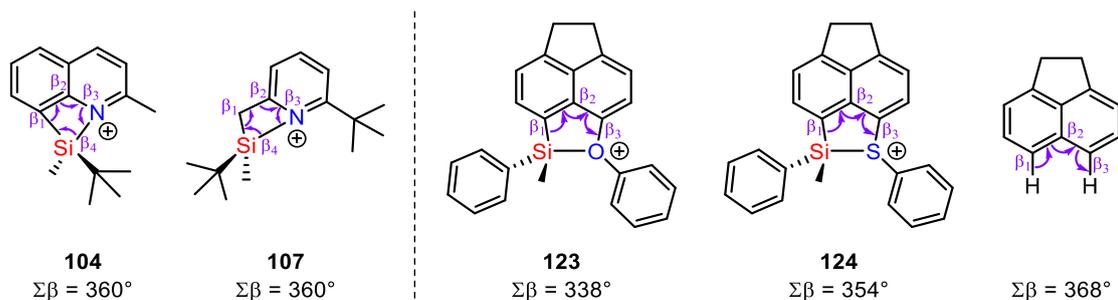
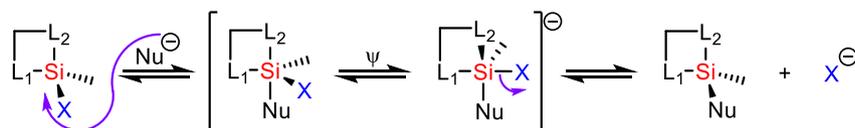


Schéma 96 : Représentation des angles calculés des différents cation silylés chiraux étudiés

Dans le cas des dérivés acénaphtyles, les carbones du cycle formé sont tous sp^2 , mais la nature de l'atome coordinant varie. Nous déduisons avec la somme des angles β calculés que le cycle formé dans l'ion silyloxonium **123** ($\Sigma\beta = 338^\circ$) est plus tendu que celui présent dans l'ion silylsulfonium **124** ($\Sigma\beta = 354^\circ$). Ces deux valeurs sont plus faibles que celle de l'acénaphthène non contraint ($\Sigma\beta = 368^\circ$)¹⁵⁸. En conclusion, il semblerait que les ions silyliums présentant des cycles plus contraints soient plus favorables à une racémisation partielle. Quel impact cela-a-t-il sur le mécanisme de la réaction ?

Dans cette même étude, Corriu a également montré que la présence d'un atome électro-négatif X exocyclique favorise une substitution nucléophile avec rétention de configuration, alors qu'un atome X endocyclique favorise l'inversion de configuration (**Schéma 97**)¹⁵⁷. Dans le premier cas, les angles aigus présents au sein du cycle tendu imposent que X occupe d'abord une position équatoriale puis une position apicale. Le nucléophile attaque le silane en position apicale, puis une pseudorotation de Berry déplace X de la position équatoriale vers la position apicale avant son départ. La substitution se fait donc avec rétention de configuration. Au contraire, si l'atome électro-négatif est au sein du cycle, il occupe la position apicale. Le nucléophile attaque sur la face opposée en occupant la seconde position apicale. La rupture de la liaison Si-X conduit donc à une inversion de configuration.

X exocyclique : rétention



X endocyclique : inversion

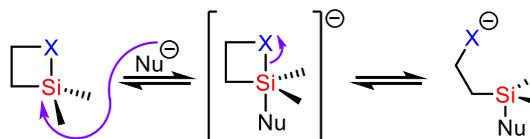


Schéma 97 : Rétention et inversion de configuration des organosilanes à tension de cycle (X : Atome électro-négatif)

Nous avons montré précédemment par une étude conformationnelle que le silane précurseur (**S**)-(+)-**84** était probablement déjà "engagé" dans un début de réaction S_N2 , l'atome d'azote (le nucléophile) interagissant assez fortement avec l'atome de silicium (centre électrophile). En présence du trityle TPFPB, l'abstraction de l'hydru-re pourrait donc procéder en *anti* de l'atome d'azote, selon un mécanisme de type S_N2 conduisant à une inversion de configuration au niveau du centre silylé. L'atome d'azote dans le cation **104a** étant ici endocyclique, la réaction se déroule également avec inversion de configuration. Le passage

¹⁵⁸ T. Müller, S. Künzler, S. Rathjen, K. Rüger, M. S. Würdemann, M. Wernke, P. Tholen, C. Girschik, M. Schmidtman, Y. Landais, *Chem. – Eur. J.* **2020**, chem.202002977.

par un intermédiaire pentacoordiné a été envisagé puis écarté par les calculs DFT, car ne constituant pas un minimum énergétique. Le silane ainsi régénéré est donc de configuration **(S)-(+)-84** (Schéma 98).

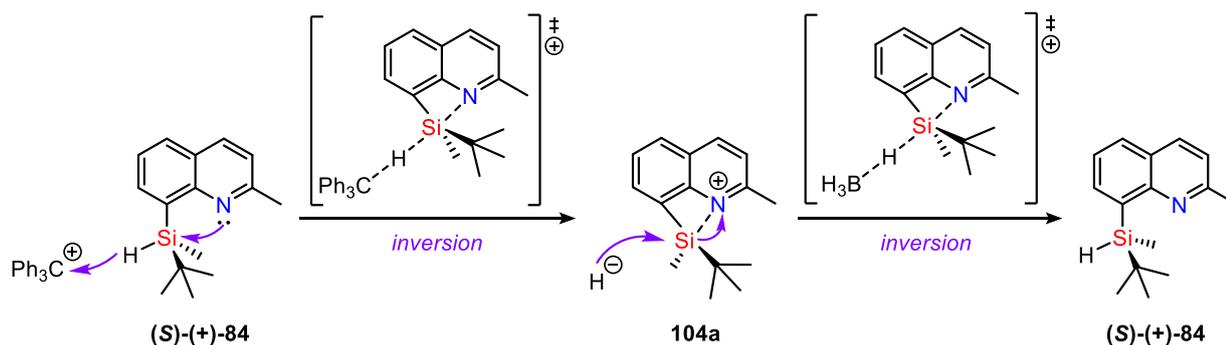


Schéma 98 : Proposition de mécanisme réactionnel pour l'ionisation du silane **(S)-(+)-84** et la réduction de l'ion silylium **104a** (anion TFPFB omis pour plus de clarté)

Ce mécanisme peut être comparé avec le phénomène existant en série carbonée avec un mécanisme dit de participation du groupe voisin. Un groupe riche en électrons (par exemple : S) porté par le carbone voisin au groupement partant (par exemple : I) accélère la substitution (Schéma 99). La rétention de la configuration du carbone où se fait la substitution s'effectue par un mécanisme de double inversion.

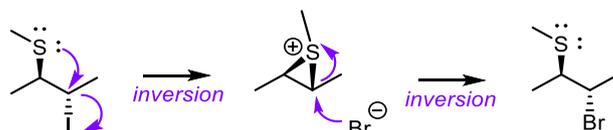


Schéma 99 : Mécanisme de participation du groupe voisin en série carbonée

Cependant, ce mécanisme ne permet pas de rationaliser la racémisation totale à température ambiante, partielle à basse température dans le cas des cycles très contraints (**104** et **123**) et l'absence de racémisation dans le cas des cycles moins contraints (**107** et **124**). Deux hypothèses peuvent cependant être évoquées afin d'expliquer un tel résultat.

La première hypothèse repose sur le fait que les intermédiaires réactionnels pentacoordinés peuvent subir des pseudorotations de Berry. Cela pourrait expliquer pourquoi la baisse de la température permet d'éviter la racémisation en limitant ce phénomène thermodynamique. Or un cycle plus contraint devrait permettre une meilleure conservation de l'information chirale lors de la séquence **(S)-(+)-84** → **104a** → **(S)-(+)-84** en empêchant l'échange des substituants axiaux et équatoriaux. Cette hypothèse est donc écartée au profit d'une seconde.

Les ions silyliums impliqués dans des cycles à 4 plus contraints, comportent également un atome de silicium plus planaire ($\Sigma\alpha(\text{Si})_{104} = 352.8^\circ$, $\Sigma\alpha(\text{Si})_{123} = 351.3^\circ$ vs $\Sigma\alpha(\text{Si})_{107} = 348.2^\circ$ et $\Sigma\alpha(\text{Si})_{124} = 345.0^\circ$)¹⁵⁹. Cette plus grande planéarité faciliterait l'approche de tout nucléophile présent dans le milieu (solvant, anion,...) conduisant à une inversion de configuration au niveau du silicium et ainsi à une racémisation du silane (Schéma 100). La gêne stérique induite par le groupement méthyle en position 2, favorise l'approche de l'hydrure en *anti*, générant ainsi majoritairement l'énantiomère **(S)-(+)-84**. L'énantiomère **(R)-(-)-84** résulterait alors de l'inversion de la configuration du centre silylé liée à la présence de nucléophiles (base de Lewis LB) dans le milieu. Dans le cas d'un atome de silicium plus pyramidalisé, ce phénomène serait inhibé à basse température.

¹⁵⁹ N. Kordts, S. Künzler, S. Rathjen, T. Sieling, H. Großekappenberg, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 10068–10079.

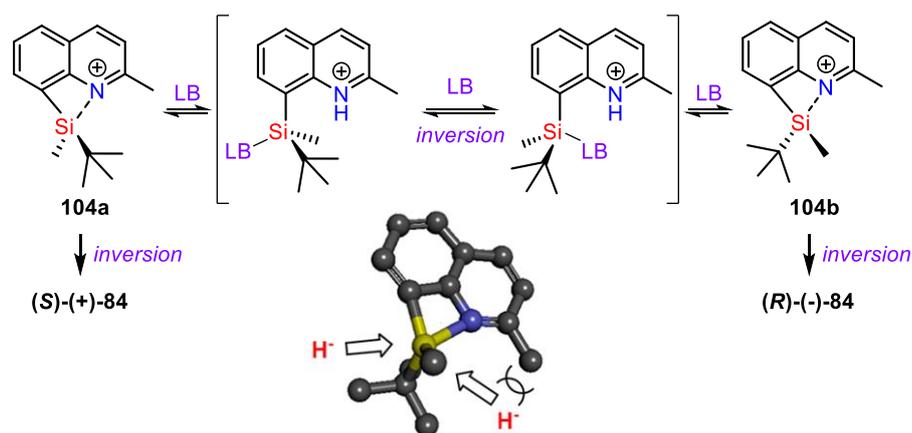


Schéma 100 : Rationalisation de la perte de chiralité du silylium **104**

4.2. Etude du sous-produit observé à -80°C

Afin de vérifier la conversion totale du silane de départ durant le test de la mémoire de chiralité, des analyses RMN multinucléaires ont été réalisées à basse température. Ces analyses ont été effectuées lors de mon séjour à l'institut du Professeur Müller à Oldenbourg car il est impossible de réaliser de telles expériences au CESAMO à Bordeaux.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la réaction de BSC n'est pas quantitative, une partie du silane de départ est converti en sous-produits non identifiés à température ambiante ($\delta^{29}\text{Si} = 8.4$ et 7.8 ppm). Ces déplacements chimiques ne correspondent ni au silanol ($\delta^{29}\text{Si} = 13.1$ ppm), ni aux siloxanes ($\delta^{29}\text{Si} = 3.3$ et 2.9 ppm). L'hypothèse de la formation du chlorosilane par abstraction d'un atome de chlore du dichlorométhane est écartée puisque ces mêmes sous-produits sont observés dans le solvant aromatique dichlorobenzène- d_4 .

Néanmoins, ces espèces non déterminées ne sont plus visibles lorsque la réaction est menée à -80°C . Face à ce constat, nous avons réalisé une étude de l'influence de la température sur la réaction (**Figure 33**). On visualise clairement la présence d'un produit secondaire unique, de l'ordre de 10%, dont le signal est $\delta^{29}\text{Si} = -15.8$ ppm. Lorsque la température remonte, les pics des signaux autour de 8 ppm augmentent progressivement. L'espèce désignée **142** reste toujours présente à 0°C , mais elle n'est plus observable à température ambiante.

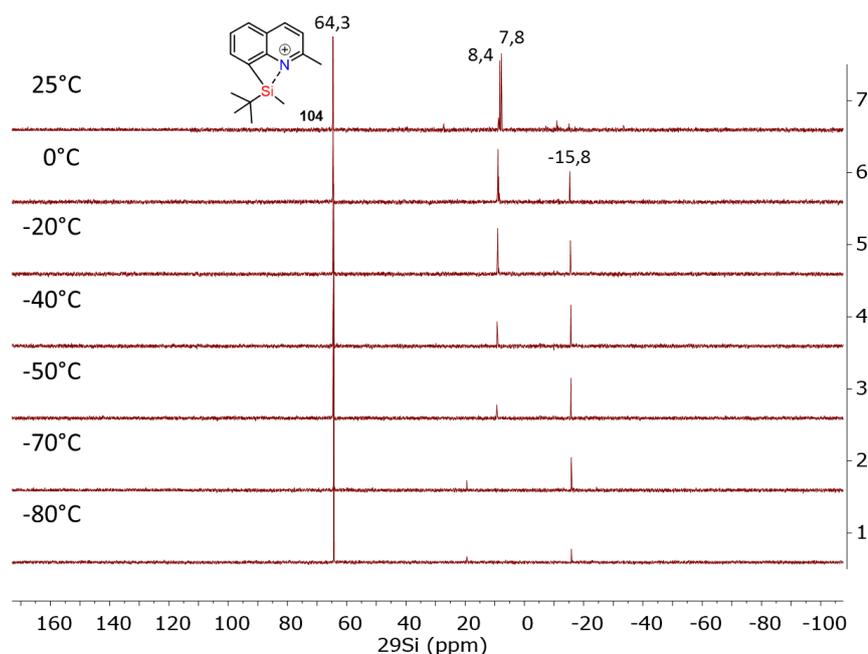
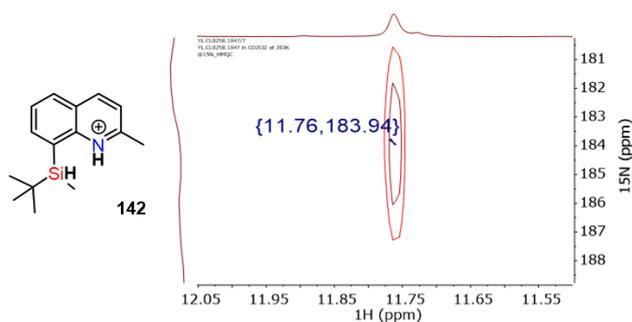


Figure 33 : Spectres RMN ^{29}Si INEPT de **104** généré à -80°C dans le dichlorométhane- d_2 , superposés avec la remontée en température de -80°C à 25°C du milieu réactionnel

Nous avons souhaité isoler, ou au moins identifier formellement, cette espèce instable à température ambiante. Dans un premier temps, nous avons effectué des analyses RMN bidimensionnelles afin de sonder l'environnement du silicium et de l'azote du composé **142**. Pour se faire, nous avons réalisé une RMN HMBC ^1H - ^{15}N du mélange réactionnel à -80°C . Le déplacement chimique de l'espèce minoritaire apparaît à $\delta^{15}\text{N} = 183.9$ ppm et corrèle avec un pic élargi à $\delta^1\text{H} = 11.8$ ppm (**Figure 34**). Ces données spectrales révèlent la présence d'une liaison N-H^+ . Afin d'évaluer l'environnement du silicium, une faible quantité de silane de départ a été additionné au milieu réactionnel. Grâce à la RMN HMBC ^1H - ^{29}Si , nous pouvons observer les trois espèces désormais présentes dans le milieu : l'ion silylium **104**, le silane de départ **84** et l'espèce qui nous intéresse ici **142** (légendés par des traits orange, gris et bleu respectivement, **Figure 34**). Il est aisé de remarquer la présence des taches de corrélation entourées en bleu indiquant la présence d'une liaison Si-H au sein de l'espèce **142**.



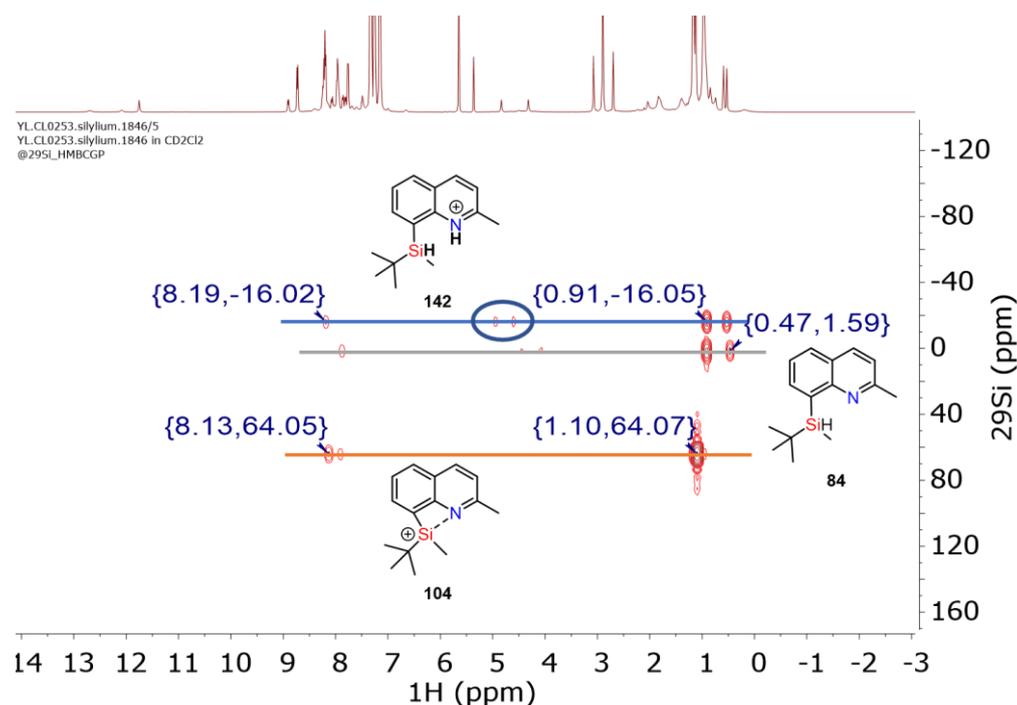


Figure 34 : Spectre HMBC ^1H - ^{29}Si et ^1H - ^{15}N permettant de caractériser l'espèce secondaire **142** à -80°C (anions TFPFB omis pour plus de clarté).

Nous supposons donc que l'espèce formée avec l'ion silylium **104** à basse température est le silane protoné **142**. Nous avons alors tenté de former puis d'isoler cette espèce afin de confirmer nos observations. Pour ce faire, nous avons protoné la quinoléine à l'aide de l'acide trifluoré anhydre (TFA). Cette espèce cationique est ensuite séchée, directement à l'aide de la rampe à vide afin d'éviter tout contact avec l'oxygène, puis un échange de contre-anion est réalisé avec l'anion très peu coordonnant, le tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate (BArF) (**Schéma 101**).

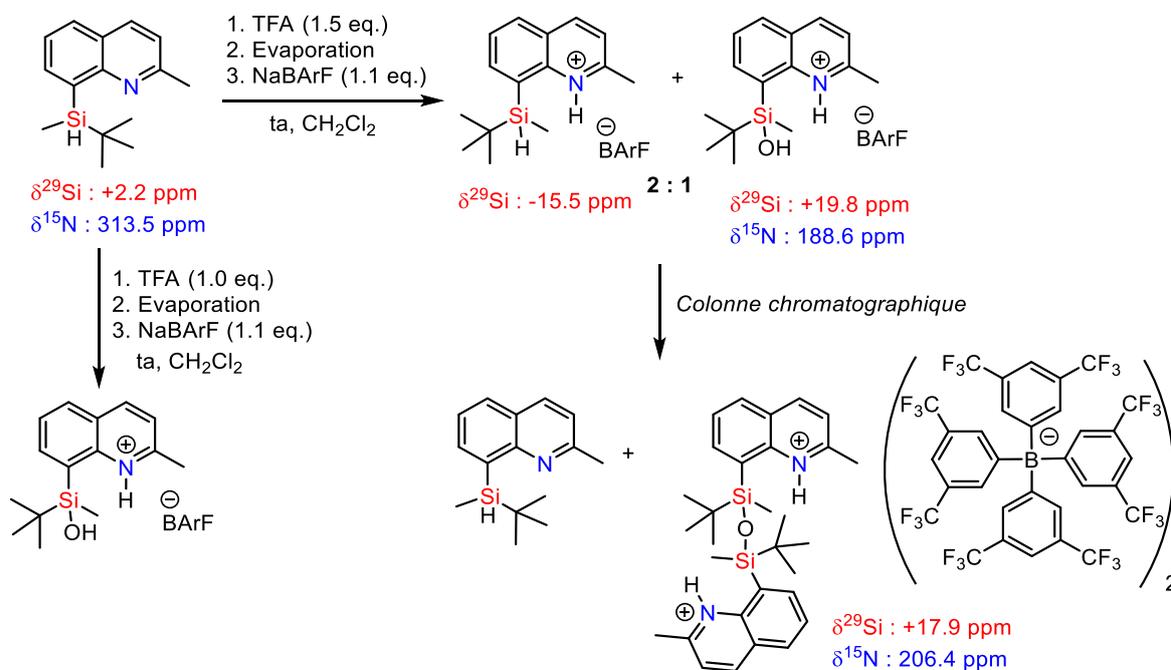


Schéma 101 : Tentative d'isolation de synthèse et d'isolation du composé **142**

Dans le cas où un excès d'acide est introduit, deux produits sont identifiés en mélange 2:1. Le composé majoritaire semble être le produit désiré, avec des déplacements chimiques très semblables à ceux observés pour le sous-produit formé à -80°C (**Tableau 13**). Le produit minoritaire de cette réaction, le

silanol quinoléinium, est également observé lorsque la réaction est réalisée avec une proportion stœchiométrique d'acide. Après purification par chromatographie sur colonne, malheureusement le produit **142** n'a pas pu être isolé, et ce sont les composés **84** et le dication siloxane qui ont été séparés (**Schéma 101**).

Nous ne sommes pas parvenus à isoler le composé silane quinoléinium, que ce soit avec le contre-anion TPFPB ou BArF. Néanmoins, pour ces deux composés observés en mélange, les déplacements chimiques en RMN ^{29}Si INEPT sont identiques. Les signaux caractéristiques en RMN ^1H paraissent très similaires : un pic élargi correspondant au proton lié à l'azote est visible à 11.8 ppm, le signal de la liaison Si-H est à 4.9 ppm et le substituant méthyle est à $\delta^1\text{H}_{\text{Si-Me}} = 0.6$ ppm (**Tableau 13**). Nous n'avons pas effectué l'expérience ^1H - ^{15}N du mélange brut, mais l'ensemble de ces données indiquent que ces deux molécules sont bien identiques et correspondent à la structure représentée.

	 142	
^{29}Si inept	-15.8 ppm	-15.5 ppm
^1H - ^{15}N HMBC	183.9 ppm	Non déterminé
^1H {N-H ⁺ }	11.82 ppm	11.79 ppm
^1H {Si-H}	4.90 ppm (br s)	4.88 ppm (q, J = 3.7 Hz)
^1H {Si-Me}	0.66 ppm	0.62 ppm (d, J = 3.7 Hz)

Tableau 13 : Comparaison de différents déplacements chimiques observés dans les mélanges par spectrométrie RMN multinucléaire qui pourrait permettre d'identifier **142**

Le Dr. Robert a calculé le déplacement chimique théorique pour ce cation avec le même niveau de calcul que celui utilisé pour les ions silyliums du **CHAPITRE 2**. Il montre qu'il existe deux conformères possibles, avec la liaison Si-H en position *syn* ou *anti* par rapport l'azote (**Schéma 102**). Le conformère *syn-142* semble dans ce cas plus stable que le composé *anti-142*, avec un niveau d'énergie inférieur de 1.2 kcal/mol. Celui-ci est donc favorisé, et son déplacement chimique calculé ($\delta^{29}\text{Si}_{\text{calc}}(\text{syn-142}) = -15.0$ ppm) est très proche de la valeur expérimentale obtenue. La présence des deux hydrogènes à proximité peut expliquer les difficultés rencontrées lors de son isolation et sa forte tendance à libérer du dihydrogène et à former le siloxane ou du silanol, en présence de traces d'eau. Ce phénomène a été observé notamment lors de l'ajout du (*R*)-BINOOL-POOH ou PSSH sur le silane (**Schéma 86**).

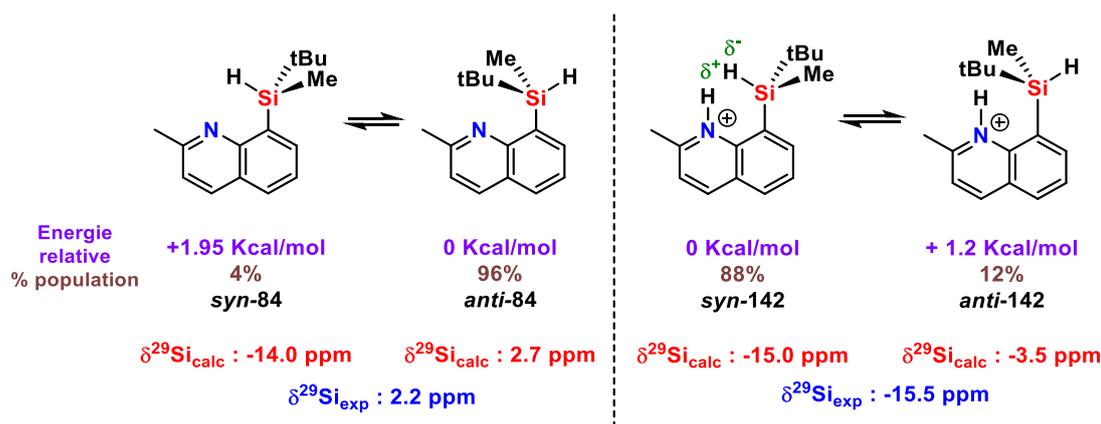


Schéma 102 : Calculs DFT des déplacements chimiques en RMN ^{29}Si des différentes conformations du silane **84** et du cation **142**

Nous avons également effectué ces mêmes calculs sur le silane non protoné, **84**. Nous savions déjà que le composé *anti* était largement favorisé énergétiquement (à 96%). Nous pouvons donc déduire que la valeur du déplacement chimique expérimental reflète très bien les structures calculées. En conclusion, grâce aux calculs nous pouvons quantifier les différences énergétiques entre les différents silanes en fonction de la position de l'hydrogène de la liaison Si-H, qui est reflétée par des déplacements chimiques en RMN ^{29}Si très éloignés. Des interactions de type électrostatique entre l'hydrogène du silane (δ^-) et l'hydrogène du quinolinium (δ^+) pourrait expliquer la prédominance de la conformation *syn-142* et la déshydrogénation qui s'ensuit. Néanmoins, ce produit ne semble avoir aucun impact sur le phénomène de mémoire chirale.

4.3. Addition d'un nucléophile

Nous avons ensuite exploré la possibilité d'inverser la configuration absolue du silylquinoléinium **104a** par l'ajout d'une base de Lewis. Notre hypothèse reposait sur l'existence d'une coordination entre cette base de Lewis et l'atome de silicium selon un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$, avec inversion de configuration (**Schéma 103**). Dans le cas où ce processus serait total, la réduction par un hydrure, permettrait ainsi d'accéder au silane de configuration opposée à celle de départ.

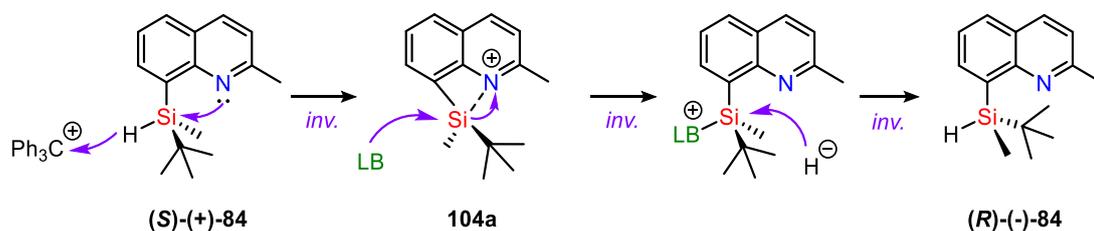


Schéma 103 : Mécanisme imaginé afin d'inverser la configuration absolue du silane de départ

Nous avons tout d'abord observé la réactivité de l'ion silylium en présence d'une molécule de pyridine, à basse température. Nous générons le silylpyridinium **143** à partir du silylium **104** racémique (**Schéma 104**). Ce nouveau composé est caractérisé par RMN multinucléaire. Il possède un déplacement chimique ^{29}Si de 30.0 ppm, bien inférieur à celui de l'ion silylium, indiquant une stabilisation Si-N qui n'induit plus de contrainte cyclique. La RMN ^{15}N nous permet de confirmer la stabilisation du silicium par la pyridine, et non plus par la quinoléine. En effet, la différence de déplacement chimique entre la forme libre de la pyridine et celle du cation silylé est de $\Delta\delta^{15}\text{N}_{\text{pyridine}} = -86.5$ ppm. Cette variation est opposée pour la quinoléine ($\Delta\delta^{15}\text{N}_{\text{quinoléine}} = 87.7$ ppm). Ces déplacements chimiques sont en accord avec un azote

aromatique complexé (et libre) et non avec une espèce pentavalente. En effet, dans ce cas les déplacements de la quinoléine et de la pyridine seraient similaires et de valeur moyenne. Néanmoins, ces observations spectroscopiques n'excluent pas la présence potentielle d'un équilibre entre la forme **104** et **143**.

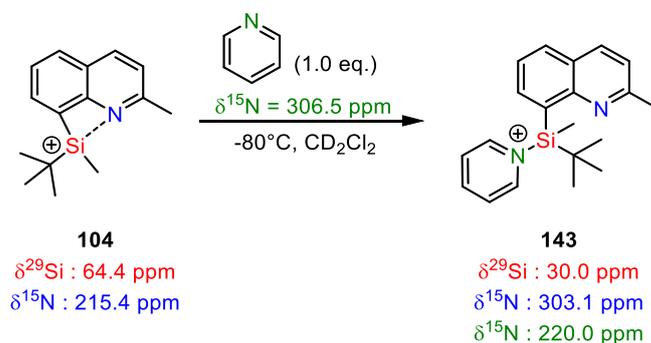
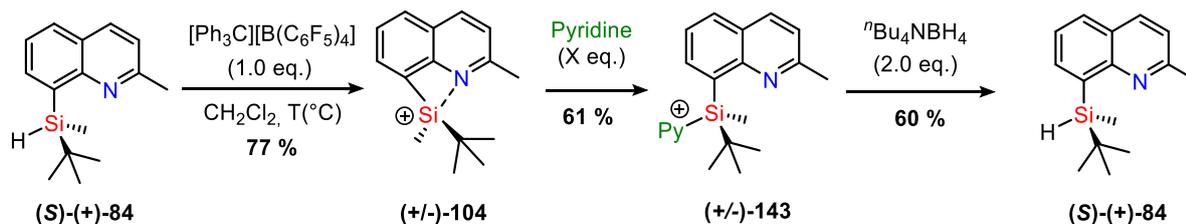


Schéma 104 : Formation à basse température du silylpyridinium **143**
(contre-anion TFPB omis pour plus de clarté)

Nous avons effectué la séquence réactionnelle dans un premier temps avec le silane racémique afin de déterminer les rendements RMN de la réaction globale à l'aide des deux méthodes décrites précédemment (*cf* Tests de mémoire de chiralité). La formation du silylpyridinium **143** s'effectue avec un rendement de 61%, puis cette espèce est réduite quantitativement par le borohydrure de *n*-tétrabutylammonium.

La répétition de ces réactions avec le composé énantiomériquement enrichi (**S**)-(+)-**84** ne permet pas de générer le silane (**R**)-(-)-**84** (Tableau 14). Une quantité stœchiométrique de pyridine par rapport à l'ion silylium a été ajoutée à -40°C et à -80°C (entrée 1 et 2) afin d'éviter le phénomène d'épimérisation mis en évidence entre le cation silylium et un nucléophile résiduel. Néanmoins, une perte d'information chirale très importante est observée. Le phénomène inverse a aussi été étudié en présence d'un large excès de base de Lewis additionnée afin de favoriser la formation du composé **143**. La racémisation est alors fortement ralentie, sans pour autant que la configuration absolue du silicium s'en trouve modifiée.



Entrée	Silane de départ r.e. (S:R)	Pyridine (nb eq.)	Température	Silane réduit r.e. (S:R)	Rendement isolé
1	92:8	0.8 eq.	-40°C	53:47	31%
2	92:8	0.8 eq.	-80°C	58:42	41%
3	83:17	10 eq.	-80°C	71:29	37%

Tableau 14 : Tentatives d'inversion de la configuration de **84** avec la pyridine

La rationalisation de ce résultat expérimental repose sur le principe de Curtin-Hammett : le cation silylium, même sous forme de traces, reste très réactif et serait donc réduit plus rapidement que le silylpyridinium acyclique. Dans de telles circonstances, l'ajout de la pyridine n'a pas d'influence sur la stéréochimie du centre silylé et c'est bien l'énantiomère (**S**)-(+)-**84** qui est obtenu après réduction. Ce postulat implique donc la présence d'un équilibre entre l'ion silylium **104** et le cation **143**. L'ajout d'un large excès de base

de Lewis pour déplacer un tel équilibre n'a pas induit l'effet désiré. Nous avons introduit ensuite une base de Lewis plus forte que la 2-méthylquinoléine ($pK_A = 5.4$) et que la pyridine ($pK_A = 5.2$): la 4-diméthylaminopyridine (DMAP, $pK_A = 10.1$).

Comme pour la pyridine, une étude spectroscopique est menée en amont avec le silane racémique (**Schéma 105**). La plus grande stabilisation par cette amine plus basique s'observe par un blindage plus important du déplacement chimique en RMN ^{29}Si ($\delta^{29}\text{Si} = 22.6$ ppm). L'azote libre de la quinoléine dans **144**, est mis en évidence par son déplacement chimique à 305.4 ppm, tandis que l'azote de la pyridine électroniquement enrichi subit une variation de -101.6 ppm. Ce déblindage plus important est dû à l'effet mésomère donneur du groupement diméthylamino qui engage une partie de ses électrons ($\Delta\delta^{15}\text{N} = 35.1$ ppm).

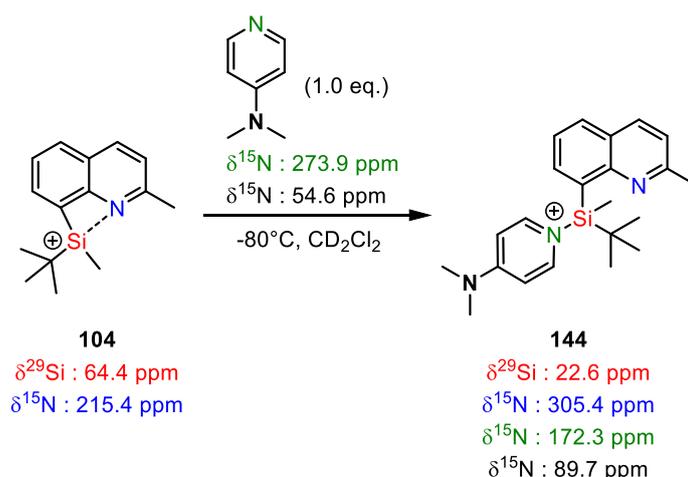
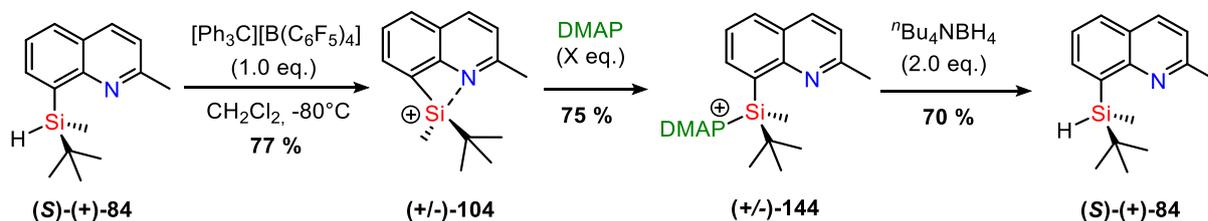


Schéma 105 : Formation à basse température du silylpyridinium **144**
 (contre-anion TFPFB omis pour plus de clarté)

Comme pour la pyridine, les rendements RMN de cette séquence ont été mesurés selon deux méthodes d'étalonnage puis, le procédé a été répété avec le silane énantiopur (**S**)-(+)-**84** à -80°C (**Tableau 15**). Les rendements mesurés légèrement plus élevés ne se répercutent pas sur les rendements isolés car le silane énantiomériquement pur étant précieux, nous avons travaillé sur de faibles quantités. Nous avons effectué deux expériences avec l'ajout de la base de Lewis plus nucléophile. Que ce soit en quantité stœchiométrique vis-à-vis du silylium ou en large excès, les produits obtenus sont très fortement racémisés avec une faible préférence pour la configuration de départ *S*.



Entrée	Silane de départ r.e. (S:R)	DMAP (nb eq.)	Silane réduit r.e. (S:R)	Rendement isolé
1	99:1	0.8 eq.	52:48	40%
2	99:1	10 eq.	58:42	33%

Tableau 15 : Tentatives d'inversion de la configuration de **84** avec la DMAP

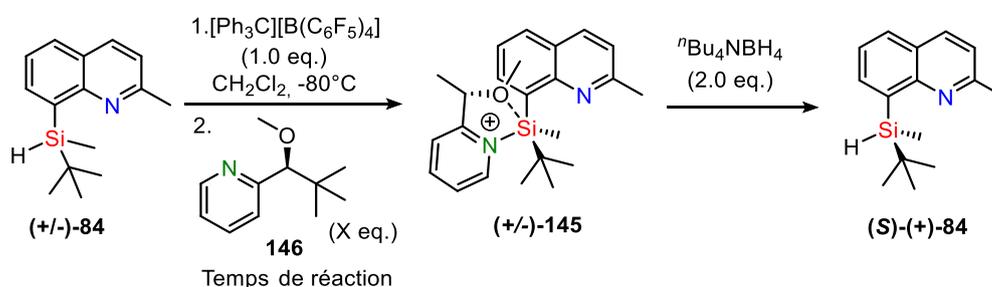
En conclusion, nous ne sommes pas parvenus à favoriser la formation du silane de configuration opposée en ajoutant une base de Lewis. Cette séquence réactionnelle mène à une importante racémisation, même

à -80°C et en employant une base plus nucléophile que la base de Lewis qui stabilise intramoléculairement le silicium. Il serait intéressant de réaliser ces expériences avec le composé **124** du groupe du Prof. Müller, puisque c'est le seul cation silylium chiral connu à ce jour, qui maintient parfaitement l'information chirale lors du test de mémoire de chiralité, et où l'excès énantiomérique du silane de départ est mesurable sans équivoque par HPLC chirale (ce qui n'est pas possible avec le composé **107**).

5. Approche par dédoublement cinétique dynamique

Dans cette nouvelle partie, nous explorons le second objectif que nous nous sommes fixés. Nous venons de démontrer qu'il est possible de conserver, plus ou moins efficacement la chiralité d'un ion silylium stabilisé. Notre but est donc de se servir de cette propriété afin d'effectuer le dédoublement cinétique dynamique d'un hydrosilane racémique, en passant par la formation préférentielle d'un diastéréoisomère cationique chiral (**Schéma 84**). Ainsi il serait possible d'éviter la formation de silyl-éther chiraux, la séparation fastidieuse des diastéréoisomères, et leurs réductions pour accéder aux silanes énantiomériques.

Nous avons ainsi repris la séquence précédente, mais en partant du silane racémique (**(±)**-**84**) et en employant un nucléophile chiral (**Tableau 16**). Nous avons modifié le composé (**S**)-**138**, précédemment employé comme agent chiral pour la résolution cinétique décrite par Oestreich, en protégeant l'alcool libre par un groupement méthyle. Ce composé semble idéal comme substrat modèle, puisqu'il possède un fragment pyridinyle dont nous savons que la coordination avec l'atome de silicium est efficace à -80°C , un centre stéréogène proche du silicium, porteur de 4 substituants stériquement bien différenciés dont un groupement alkoxy susceptible de former un chélate.



Entrée	Température	Temps	Nucléophile (nb eq.)	Silane réduit r.e. (S:R)	Rendement isolé
1	25°C	2h	1.0 eq.	49:51	24%
2	-80°C	1h30	1.0 eq.	54:46	50%
3	-80°C	15min	1.0 eq.	56:44	44%
4	-80°C	2 min	1.0 eq.	54:46	39%
5	-80°C	15min	2.5 eq.	58:42	55%

Tableau 16 : Dédoublement cinétique dynamique avec le composé chiral (**S**)-**146**

Sans surprise, à température ambiante la réaction fonctionne mais aucune chiralité n'est induite. Nous avons donc réalisé toute la séquence réactionnelle à -80°C en faisant varier le temps de réaction de l'étape d'addition du nucléophile chiral (**Tableau 16**, entrées 2-4). On peut remarquer qu'une légère induction de chiralité est présente avec la formation préférentielle du composé (**S**)-**(+)**-**84**, sans réelle influence du temps de réaction. Comme nous avons observé pour la pyridine dans le **Tableau 14**, une meilleure

conservation de l'information chirale est observée en présence d'un excès de nucléophile. Nous avons injecté 2.5 équivalents de **(S)-146**, après réduction au ${}^n\text{Bu}_4\text{NBH}_4$, le silane est isolé avec un rapport de 58:42 (S:R). Nous avons donc induit une légère énantiosélectivité en passant par un intermédiaire cationique silylé chiral.

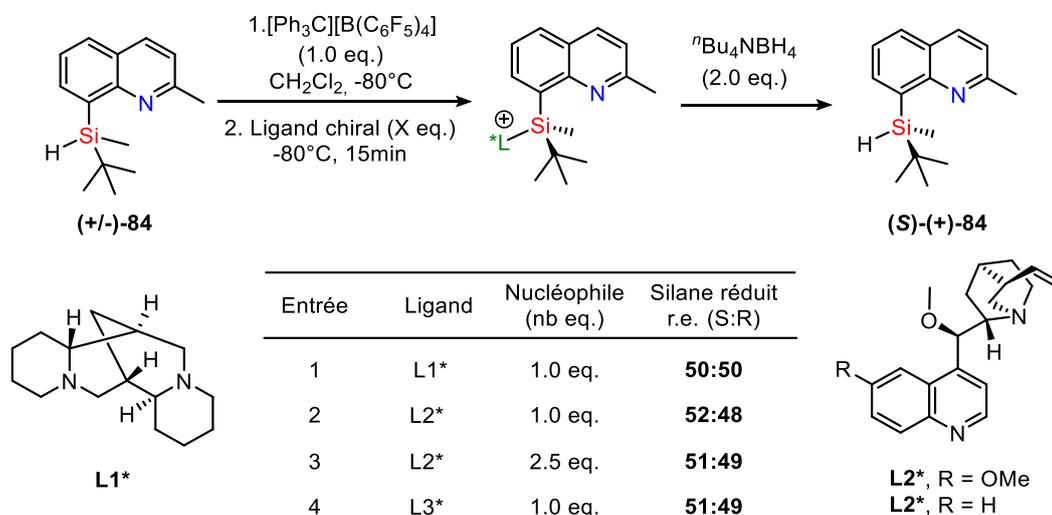


Tableau 17 : Dédoubléme \grave{c} nt cinétique dynamique avec différents ligands chiraux

Nous avons testé d'autres nucléophiles chiraux afin d'augmenter les niveaux d'induction chirale (**Tableau 17**). La (+)-spartéine, la cinchonidine et la quinidine préalablement O-méthylés ne permettent pas le dédoubléme \grave{c} nt cinétique dynamique de nos silanes.

En conclusion, nous avons démontré la faisabilité de cette approche en induisant un excès énantiomérique de 16%. Néanmoins, ce résultat reste trop faible pour devenir une solution envisageable. Des travaux supplémentaires sont à mener pour trouver un couple ligand chiral/ion silylium optimal.

6. Conclusion

Cette étude sur les silylquinoléiniums a mis en évidence la possibilité de conserver l'information chirale portée par l'atome de silicium stéréogène lorsque l'ion silylium **104** est formé à -80°C . Cette mémoire de chiralité nécessite obligatoirement une température très basse, sinon une racémisation totale est observée. Pour d'éventuelles applications en catalyse asymétrique, il sera primordial de surveiller la température afin de transférer efficacement la chiralité Si-centrée vers un centre carboné avec régénération du catalyseur chiral.

Nous ne sommes pas parvenus à inverser la configuration absolue du silane de départ par addition de nucléophile dans le milieu réactionnel. En revanche, nous avons apporté la preuve de concept d'un dédoubléme \grave{c} nt cinétique dynamique d'un silane racémique *via* la formation d'un cation silylé chiral.

CHAPITRE 4

Utilisation des silylquinoléiniums en synthèse organique

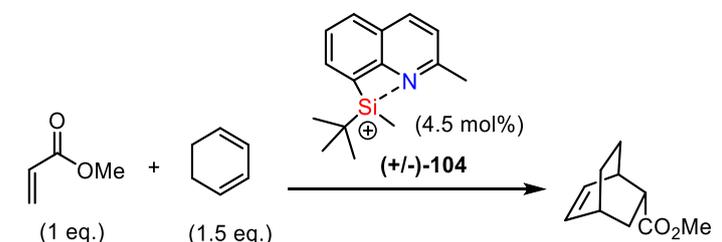
Chapitre 4 : Utilisation des silylquinoléiniums en synthèse organique

Après avoir étudié ces nouveaux ions silyliums stabilisés par l'azote, nous avons envisagé l'utilisation de ces derniers dans des processus de catalyse déjà connus dans un premier temps afin d'évaluer leurs activités catalytiques. De nouvelles réactions seront également testées.

1. Les réactions de Diels-Alder

La première réaction que nous avons étudiée est la réaction de Diels-Alder. Comme nous l'avons vu précédemment, cette réaction est un bon moyen de vérifier l'acidité de Lewis des ions silyliums. Nous avons choisi d'effectuer la réaction entre le 1,3-cyclohexadiène et l'acrylate de méthyle, décrite de nombreuses fois dans la littérature et reportée dans le **CHAPITRE 1**. Cette réaction présente un avantage : la cycloaddition ne peut pas s'effectuer en absence de catalyseur dans les conditions ambiantes à la différence du cyclopentadiène qui lui, réagit avec le diénophile pour former le produit de cyclisation en absence de catalyseur.

La réaction a été, dans un premier temps, catalysée par l'ion silylium **104** racémique, l'objectif étant de trouver les conditions opératoires optimales avant de tester notre catalyseur en version énantiométrique et d'évaluer les niveaux d'induction asymétrique.



Entrée	Solvant	Temp.@temps	Rendement (endo : exo)
1	C ₆ H ₅ Cl	-40°C à ta, 3 jours	traces
2	C ₆ H ₅ Cl	ta, 1h	-
3	CH ₂ Cl ₂	ta, 1h	>99%, (4:1)
4	CH ₂ Cl ₂	-40°C à ta, 3 jours	traces

Tableau 18 : Cyclisation de Diels-Alder entre le cyclohexadiène et l'acrylate de méthyle catalysée par **104** (Les rendements et les rapports endo:exo sont déterminés par GC)

Nous avons ainsi débuté notre étude dans le chlorobenzène afin de réduire la possibilité de former la sous-espèce protonée **142** identifiée à basse température. Nous avons précédemment démontré qu'il est crucial d'opérer à -40°C ou en-dessous afin de conserver la chiralité de l'ion silylium. Malheureusement, l'entrée 1 du **Tableau 18** montre que seules des traces du produit sont observées par GC lorsque la réaction est effectuée à -40°C. Lorsque la réaction est réalisée à température ambiante (Entrée 2, **Tableau 18**), nous n'observons pas non plus la formation du produit désiré mais une analyse GC-MS indique la

présence d'un produit de masse $M/Z = 166$. Cette masse pourrait correspondre à la formation du produit d'acylation de Friedel-Crafts entre le solvant et le diénophile (**Schéma 106**).

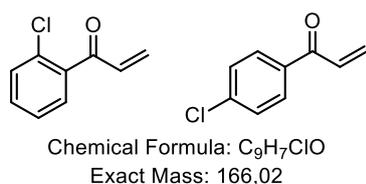


Schéma 106 : Produits d'acylation de Friedel-Crafts probablement dans le milieu réactionnel de l'entrée 2 du **Tableau 18**

Afin d'éviter la formation de ce produit secondaire, la réaction est réalisée dans le dichlorométhane (Entrées 3 et 4, **Tableau 18**). Ce solvant permet de former en une heure à température ambiante le produit souhaité avec un rapport endo:exo faible de 4:1. En revanche lorsque la température diminue, même après trois jours, seules des traces de produit sont observées en GC. En comparaison, le silylferrocénium **4** décrit par Oestreich permet d'accéder au produit désiré avec 95% de rendement et un rapport endo:exo >99:1 à -78°C après 3h¹⁶⁰. Nous pouvons donc conclure que l'activité catalytique de notre cation silylé est moyenne lorsqu'on la compare à la littérature (**Schéma 107**). Au vu de son acidité de Lewis, ce résultat n'est pas très surprenant. Les ions silylchalconiums **123** et **124** développés par le Dr. S. Künzler présentent une réactivité très similaire à notre catalyseur avec une absence de conversion lorsque la température est inférieure à 0°C . En outre, on peut d'ores et déjà conclure que notre catalyseur **104** ne permettra pas d'effectuer des réactions asymétriques de Diels-Alder à cause de la racémisation des ions silyliums à température ambiante.

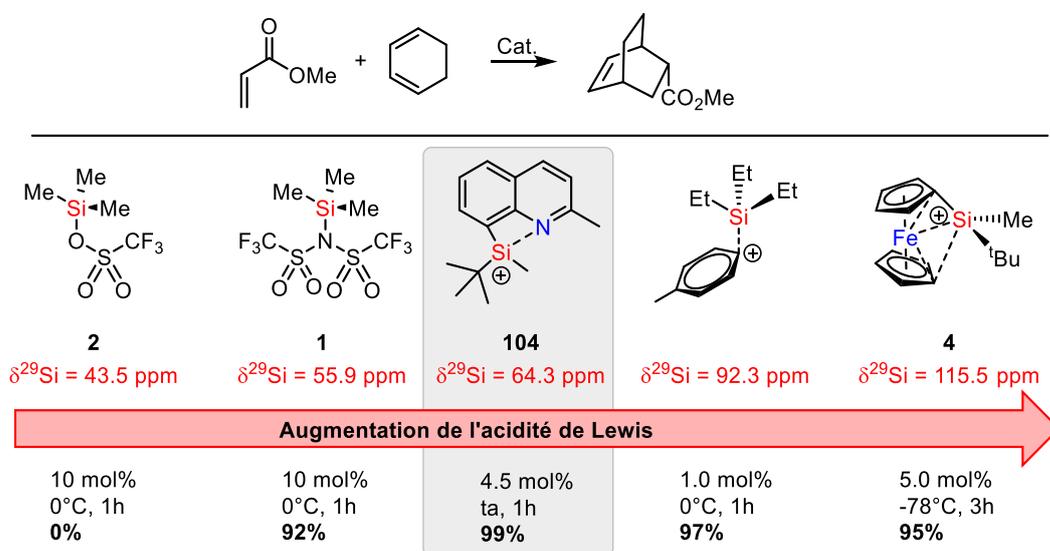


Schéma 107 : Comparaison de l'acidité de notre catalyseur **104** avec les autres acides de Lewis Si-centré décrits dans la littérature pour la réaction de Diels-Alder (anion TFPFB omis pour plus de clarté)

Oestreich a montré en 2012 que cette réaction peut être catalysée par $\text{H}(\text{BC}_6\text{F}_5)_4$, un acide de Brønsted très fort qui peut parfois être produit dans le milieu réactionnel par dégradation des ions silyliums¹⁶¹. Il est donc important de vérifier que la réactivité précédemment illustrée est bien le fait de l'acidité de Lewis de notre catalyseur et pas celle de protons générés *in situ*.

¹⁶⁰ H. F. T. Klare, K. Bergander, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9077–9079.

¹⁶¹ R. K. Schmidt, K. Mütter, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4421–4428.

La première solution envisagée a été d'ajouter une éponge à protons, la 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylpyridine **147** (DTBMP) dans le milieu réactionnel. Ce composé très encombré est censé être inerte en présence du cation silylé, or on peut observer par RMN du silicium une multitude de pics apparaître (**Figure 35**).

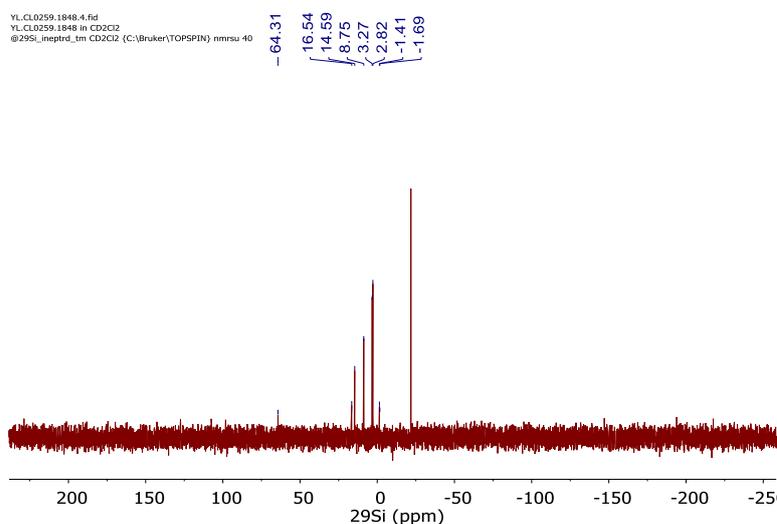


Figure 35 : Spectre RMN ^{29}Si inept du mélange catalyseur **104** et DTBMP **147** dans le dichlorométhane- d_2

En regardant le spectre RMN du ^1H de ce mélange équimolaire (**Figure 36**), une grande partie de **104** est consommée puisque le rapport entre le proton de $\text{Ph}_3\text{C-H}$ et le proton en H4 du catalyseur n'est plus de 1. Ce résultat est en accord avec le spectre RMN du silicium puisque le pic correspondant à l'ion silylium **104** ($\delta^{29}\text{Si} = 64.3$ ppm) est très faible. De plus, la pyridine **147** est partiellement protonée (environ 0.36 eq.). Il est difficile de déterminer si le proton provient d'une dégradation du milieu ayant lieu en l'absence de DTBMP ou de la présence de l'éponge à protons à l'origine de la dégradation de notre catalyseur.

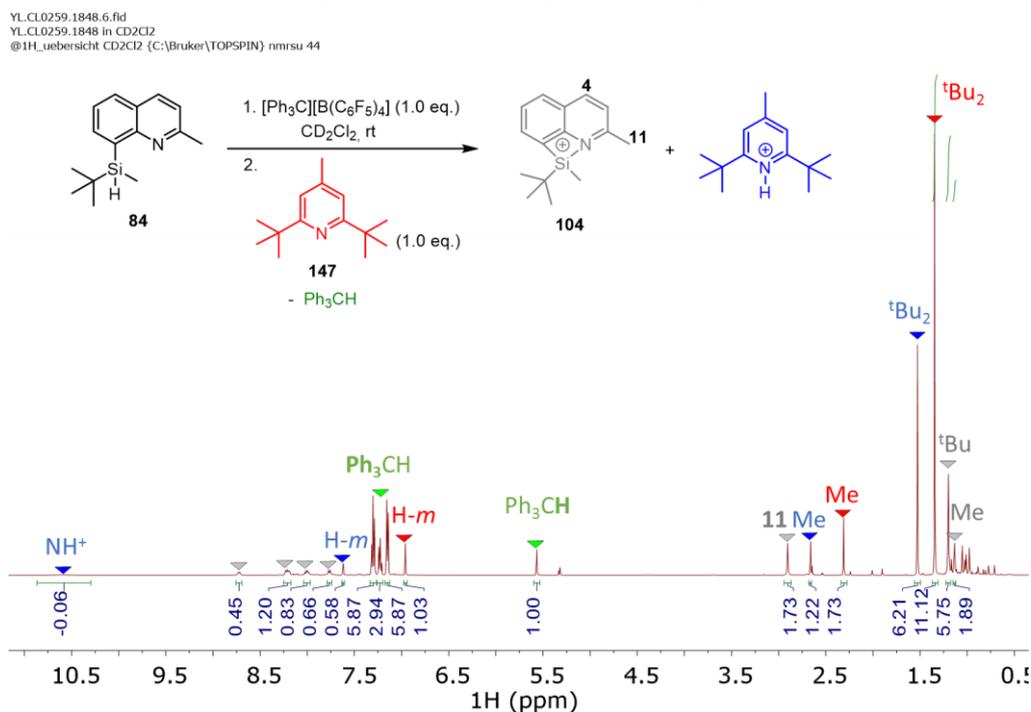


Figure 36 : Spectre RMN ^1H du mélange catalyseur **104** et DTBMP **147** dans le dichlorométhane- d_2

L'utilisation de ces bases encombrées ne permettant pas d'éliminer les traces de protons potentiellement présentes dans le milieu, nous avons effectué une réaction de Diels-Alder entre le 1,3-cyclohexadiène et la cyclohexanone. En effet, cette réaction est connue pour ne pas être catalysée par les acides de

Brønsted. L'acide triflique (TfOH) par exemple ne catalyse pas cette réaction alors que le silylferrocénium **4** y parvient en 24h à -40°C avec un rendement de 80%¹⁶¹ (Entrées 2 et 3, **Tableau 19**). Notre catalyseur **104** ne parvient pas à convertir plus de 5% des substrats de départ, même après 24h. La faible réactivité de notre ion silylium, assez éloignée de celle de **4** est néanmoins attribuée à son acidité de Lewis. Cette différence peut s'expliquer par la stabilisation de l'azote qui semble réduire significativement le caractère très électrophile du centre silylé cationique.

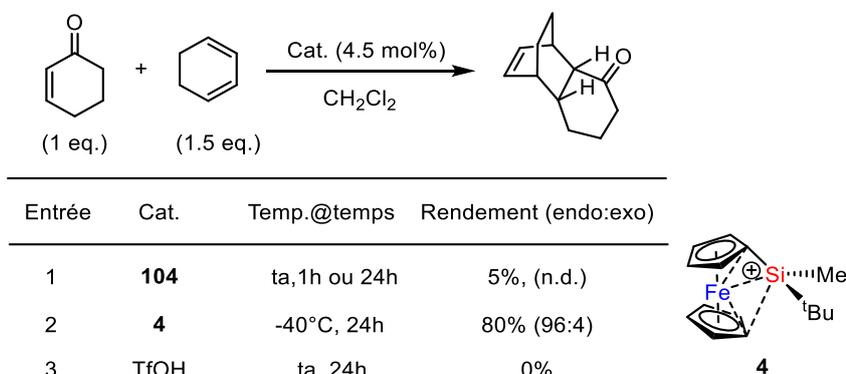


Tableau 19 : Comparaison des résultats de la cyclisation de Diels-Alder du cyclohexadiène avec la cyclohexanone catalysée par **104**, **4** et TfOH

2. Activation de liaison C-F

Nous avons également voulu comparer notre catalyseur pour une autre réaction "classique" des ions silyliums : l'hydrodéfluoruration. Nous avons débuté notre étude en mélangeant un équivalent du trifluorotoluène et de notre catalyseur **97** afin d'identifier le comportement de ce dernier en présence d'un composé où l'abstraction de fluor est possible. Dans le **Tableau 20** (entrée **A+B**), on peut remarquer que le signal de l'azote est déblindé de $\Delta(\delta^{15}\text{N}) = 35.4$ ppm ce qui indique que l'azote reste toujours en forte interaction avec le silicium (autrement $\Delta(\delta^{15}\text{N}) = \sim 100$ ppm). A l'inverse, le signal du silicium est blindé de $\Delta(\delta^{29}\text{Si}) = -37.3$ ppm, indiquant une interaction avec le fluor. Les signaux caractéristiques du fluor sont aussi très légèrement blindés ($\Delta(\delta^{19}\text{F}) = -0.3$ ppm) révélant une hausse de la densité électronique dans leur voisinage proche. L'intermédiaire pentavalent **148** est ainsi proposé afin d'expliquer ces observations.

	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}$ (ppm)	$\delta^{19}\text{F}$ (ppm)
Composés seuls	66.8	214.2	-62.7
A + B	29.5	249.6	-63.0

Tableau 20 : Déplacements chimiques des hétéroéléments dans le dichlorométhane- d_2 et intermédiaire réactionnel proposé pour un mélange 1:1 trifluorotoluène:catalyseur **148**

Nous avons ensuite engagé notre catalyseur **97** en quantité catalytique et en présence de 3.6 eq. de triéthylsilane pour réduire le trifluorotoluène. Comme nous pouvons le constater dans le **Tableau 21**, cette réaction est lente puisque 10 jours à 25°C sont nécessaires pour obtenir une conversion totale. En comparaison, dans des conditions similaires, le catalyseur **8** ne nécessite qu'une heure dans le toluène pour accomplir la même réaction¹⁶².

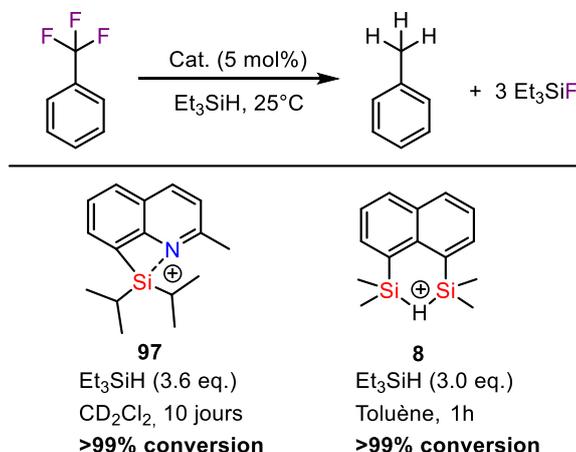


Tableau 21 : Comparaison des résultats de la réaction d'hydrodéfluoration du trifluorotoluène catalysée par les silyliums **97** et **8** (anion TFPFB omis pour plus de clarté)

Au vu de cette grande différence de réactivité, nous avons souhaité analyser le comportement de notre catalyseur sur un second réactif : le fluorodécyle. En effet, pour cette réaction, les espèces silylchalconiums **149**¹⁶³ dont la réactivité est similaire à celle de notre catalyseur pour la réaction de Diels-Alder, sont de bons catalyseurs même si le temps de réaction et la charge catalytique sont plus importants que pour **97**, leur durée de vie catalytique étant plus longues (13<TON<124 vs 45). Lorsque nous effectuons la réaction dans les mêmes conditions opératoires que pour les silylchalconiums, seulement 5% de produit est formé d'après la RMN ¹⁹F (**Tableau 22**). En conclusion, pour la suite des travaux de thèse, nous avons cherché à mettre à profit le squelette de notre catalyseur plutôt que de miser uniquement sur son acidité de Lewis qui s'avère plus modérée que celles des cations silyliums décrits dans la littérature.

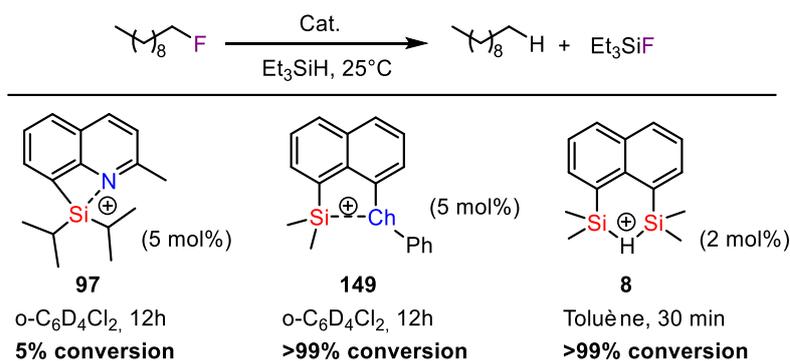


Tableau 22 : Comparaison des résultats de la réaction d'hydrodéfluoration du fluorodécyle catalysée par les silyliums **97**, **149** et **8** (anion TFPFB omis pour plus de clarté)

¹⁶² R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676–9682.

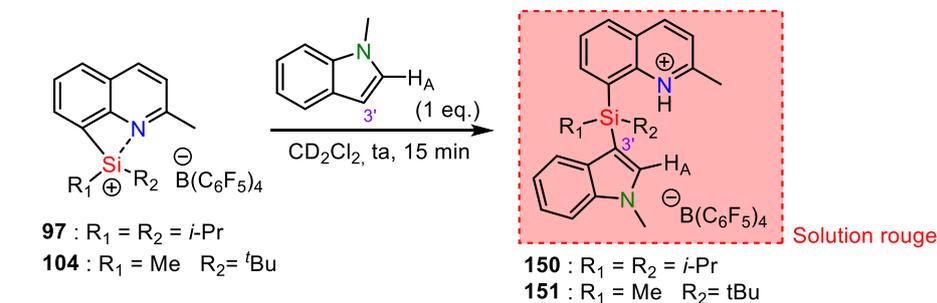
¹⁶³ N. Kordts, S. Künzler, S. Rathjen, T. Sieling, H. Großekappenberg, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 10068–10079.

3. Sila-Friedel-Crafts

Comme mentionné dans le **CHAPITRE 1**, il est possible d'effectuer des réactions de Sila-Friedel-Crafts sur des composés hétéroaromatiques et des arènes riches en présence d'un silane et d'un agent d'abstraction d'hydrogène (ex : cation trityle). Sur cette base, nous avons voulu réaliser cette réaction en employant notre ion silylium comme réactif afin d'obtenir des silanes tétrasubstitués, potentiellement asymétriques en utilisant un cation silylium chiral.

3.1. N-Méthyle indole

Nous avons débuté notre étude à l'échelle de la RMN avec le N-méthyle indole (**Tableau 23**). Une réaction immédiate de silylation en C3' a lieu pour former les produits **150** et **151** régioselectivement à partir des silyliums **97** et **104** respectivement. Les déplacements chimiques du silicium sont cohérents avec la formation d'un composé comportant un atome de silicium substitué par deux groupements alkyles et deux groupements aromatiques. Lorsqu'on compare les valeurs des déplacements chimiques de l'azote, les comportements des deux produits sont très similaires. On remarque que le signal de l'azote du squelette quinoléine est blindé avec $\Delta(\delta^{15}\text{N}_{\text{quinoléine}}) = -25.9$ ppm et -25.4 ppm pour **150** et **151** respectivement, avec des valeurs caractéristiques d'une liaison NH^+ . A l'inverse, le signal de l'azote du N-méthyle indole est déblindé $\Delta(\delta^{15}\text{N}_{\text{indole}}) = 16.8$ ppm et 15.7 ppm, indiquant un appauvrissement en électrons du squelette aromatique de l'indole. Ce résultat paraît en adéquation avec le déblindage de H_A , qui est un peu plus important dans le cas de **151** ($\Delta(\delta^1\text{H}_A) = 0.59$ ppm et 0.72 ppm). De plus, sa multiplicité s'accorde avec la formation du produit désiré.

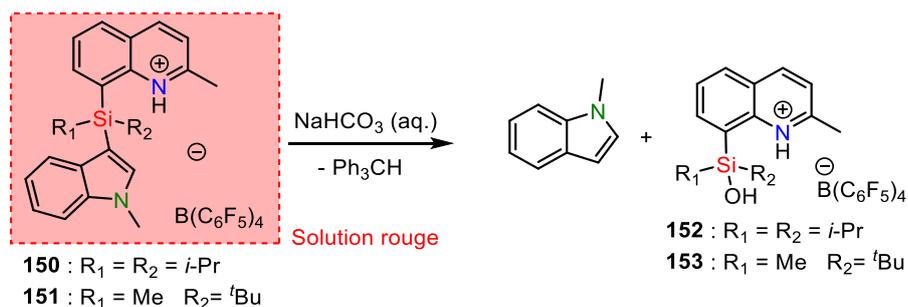


	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{quinoléine}}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{indole}}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}_A$ (ppm)	Rendement
Composés seuls 97	66.8	214.2	125.1	7.11 (d)	-
150	-7.8	189.5	141.9	7.70 (s)	64%
Composés seuls 104	64.3	215.4	125.1	7.11 (d)	-
151	-10.9	188.8	140.8	7.83 (s)	75%

Tableau 23 : Réaction de Sila-Friedel-Crafts entre le N-méthylindole et les silyliums **97** ou **104**.

*Déplacements chimiques des hétéroéléments caractéristiques de **150** et **151** dans le dichlorométhane- d_2*

Afin de confirmer la présence de ces espèces préalablement identifiées par spectrométrie RMN, nous avons souhaité isoler leurs dérivés déprotonés. Pour se faire, un traitement basique avec NaHCO_3 a été appliqué, suivi d'une purification sur plaque préparative. Malheureusement, les produits isolés ne correspondent pas à ceux désirés (**Tableau 24**). En effet, le composé silylé tétrasubstitué est désormais présent sous la forme de silanol dont la quinoléine est protonée en mélange avec le N-méthyle indole.



	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{quinoléine}}$ (ppm)	Rendement
Composés seuls 150	-7.8	189.5	-
152	17.8	197.5	95%
Composés seuls 151	-10.9	188.8	-
153	19.1	188.7	77%

Tableau 24 : Produits de Sila-Friedel-Crafts du *N*-méthylindole et des silyliums **150** ou **151** hydrolysés avec NaHCO_3 . Déplacements chimiques des hétéroéléments caractéristiques dans le dichlorométhane- d_2 . La formation de ce produit peut être expliquée par le mécanisme proposé au **Schéma 108**, où il existe un équilibre entre le produit de Sila-Friedel-Crafts **151** et l'iminium-*ipso* **151'**. Des calculs théoriques par DFT M06-2X/def2tzvpp ont été réalisés par le Dr. Robert au sein du laboratoire afin d'étayer nos résultats. Les déplacements des signaux RMN du silicium calculés sont très proches de ceux mesurés expérimentalement ($\Delta^{29}\text{Si}_{104} = 1.3$ et $\Delta^{29}\text{Si}_{151} = -1.9$ ppm). Le proton lié à l'atome d'azote de la quinoléine est en équilibre avec la position C3' de l'indole, avec un état de transition de +3.1 kcal/mol, ce qui est très bas en énergie. L'équilibre entre les deux formes est donc très rapide à température ambiante, et au vu des énergies relatives ΔG^0 , celui-ci est en faveur du produit de Sila-Friedel-Crafts **151**, seul signal visible expérimentalement par RMN ^{29}Si .

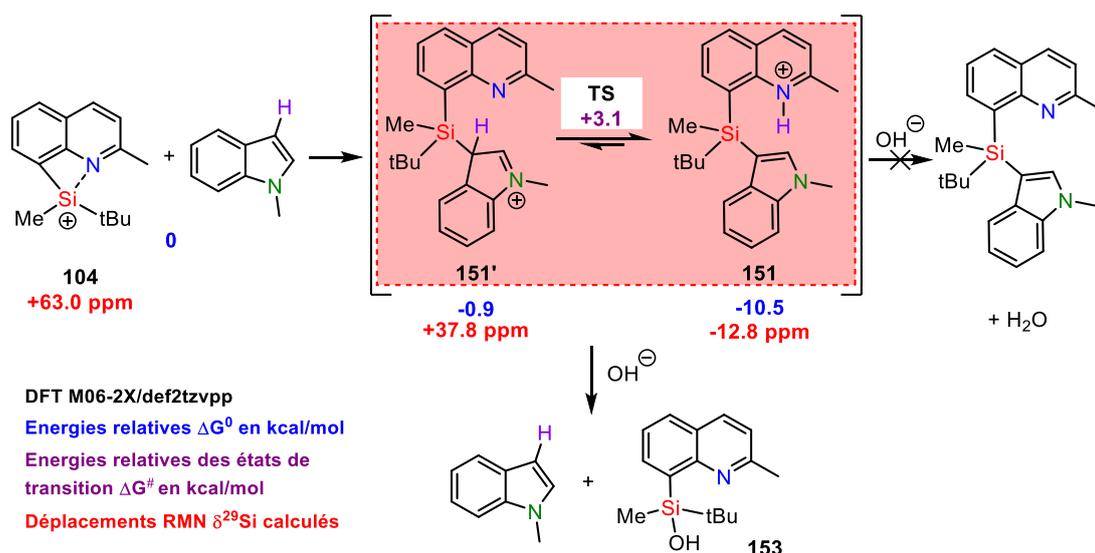


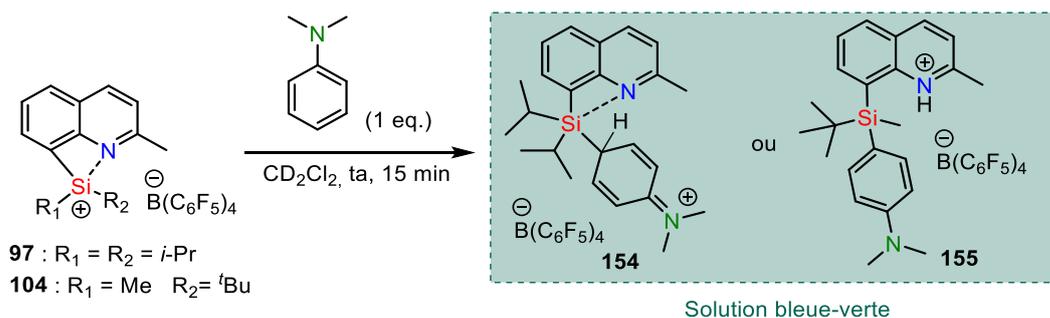
Schéma 108 : Equilibre calculé pour la réaction de Sila-Friedel-Crafts du *N*-méthyle indole et du cation silylium **104** (anion TFPB omis pour plus de clarté)

3.2. Diméthylaniline

Nous avons poursuivi notre étude à l'échelle RMN avec la diméthylaniline (**Tableau 25**). Une réaction immédiate de *para*-silylation a lieu pour former les produits **154** et **155** de façon régiosélective. Les déplacements chimiques du silicium sont cohérents avec les valeurs attendues pour ce type de produit. Lorsqu'on analyse les valeurs des déplacements chimiques de l'azote, on remarque cette fois une différence de comportement entre les deux espèces.

On constate que le signal de l'azote du squelette quinoléine est blindé avec $\Delta(\delta^{15}\text{N}_{\text{quinoléine}}) = -25.3$ ppm pour **155**, avec une valeur caractéristique d'une liaison NH^+ . A l'inverse, le signal de l'azote de la diméthylaniline est déblindé $\Delta(\delta^{15}\text{N}_{\text{indole}}) = 10.4$ ppm, soulignant un appauvrissement en électrons du squelette aromatique de l'aniline.

A *contrario*, pour le composé de substitution *ipso* **154**, le signal de l'azote du squelette quinoléine est déblindé de $\Delta(\delta^{15}\text{N}_{\text{quinoléine}}) = 32.6$ ppm indiquant une liaison Si-N où le silicium est pentavalent. De même, l'azote de l'aniline ne se trouve plus sous la forme amine mais sous la forme iminium au vu de son déplacement chimique. On peut donc conclure que pour l'ion silylium **104**, la silylation de la diméthylaniline engendre la déaromatation de ce dernier, également visible par RMN des protons aromatiques bien plus blindés que pour le composé **155** (cf **EXPERIMENTAL PART**).



	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{quinoléine}}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{aniline}}$ (ppm)	Rendement
Composés seuls 97	66.8	214.2	44.8	
154	8.2	246.8	185.0	60%
Composés seuls 104	64.3	215.4	44.8	-
155	-6.3	190.1	55.2	75%

Tableau 25 : Réaction de Sila-Friedel-Crafts sur la diméthylaniline et les silyliums **97** ou **104** et déplacements chimiques des hétéroéléments caractéristiques dans le dichlorométhane- d_2

Les tentatives pour isoler le produit **155** se sont avérées vaines conduisant là encore au silanol **153**. Le même traitement basique avec NaHCO_3 a été appliqué, suivi d'une purification sur plaque préparative. Les réactions ont également été traitées avec Na_2CO_3 anhydre sans parvenir pour autant à isoler les produits désirés. Une solution serait peut-être d'utiliser une résine basique pour isoler le produit de Sila-Friedel-Crafts.

De la même façon, des calculs théoriques ont été réalisés pour la diméthylaniline. Les déplacements des signaux RMN du silicium calculés sont plus éloignés de ceux mesurés expérimentalement ($\Delta^{29}\text{Si}_{155'} = 22.0$ et $\Delta^{29}\text{Si}_{155} = -4.9$ ppm). Le proton lié à l'atome d'azote de la quinoléine est en équilibre avec la position *para* de la diméthylaniline, avec un état de transition de 7.5 kcal/mol, ce qui reste très bas en énergie.

L'équilibre entre les deux formes est donc très rapide à température ambiante, et au vu des énergies relatives ΔG^0 , celui-ci est en faveur du produit de Sila-Friedel-Crafts **155**.

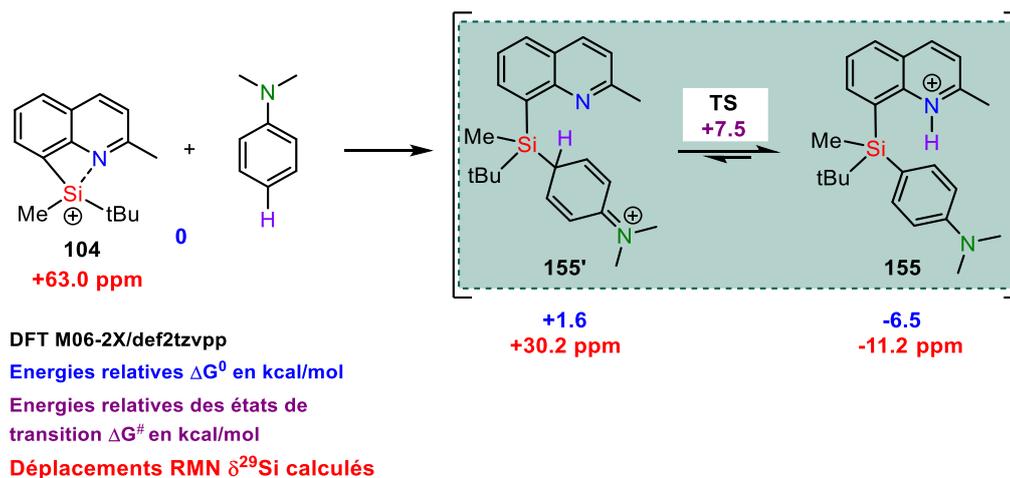


Schéma 109 : Equilibre calculé pour la réaction de Sila-Friedel-Crafts de la diméthylaniline et du cation silylium **104** (anion TFPFB omis pour plus de clarté)

Afin de mettre en évidence expérimentalement l'équilibre qui existe entre l'intermédiaire "ipso" (**151'** et **155'**) et le composé aromatique (**151** et **155**), il a été décidé d'ajouter dans un premier temps la N,N-diméthylaniline riche en électron sur le produit de la réaction entre le silylium **104** et le N-méthylindole. On observe un changement de couleur qui pourrait être une bonne indication de l'espèce présente. Cette observation est couplée à une étude des espèces en présence par spectrométrie RMN.

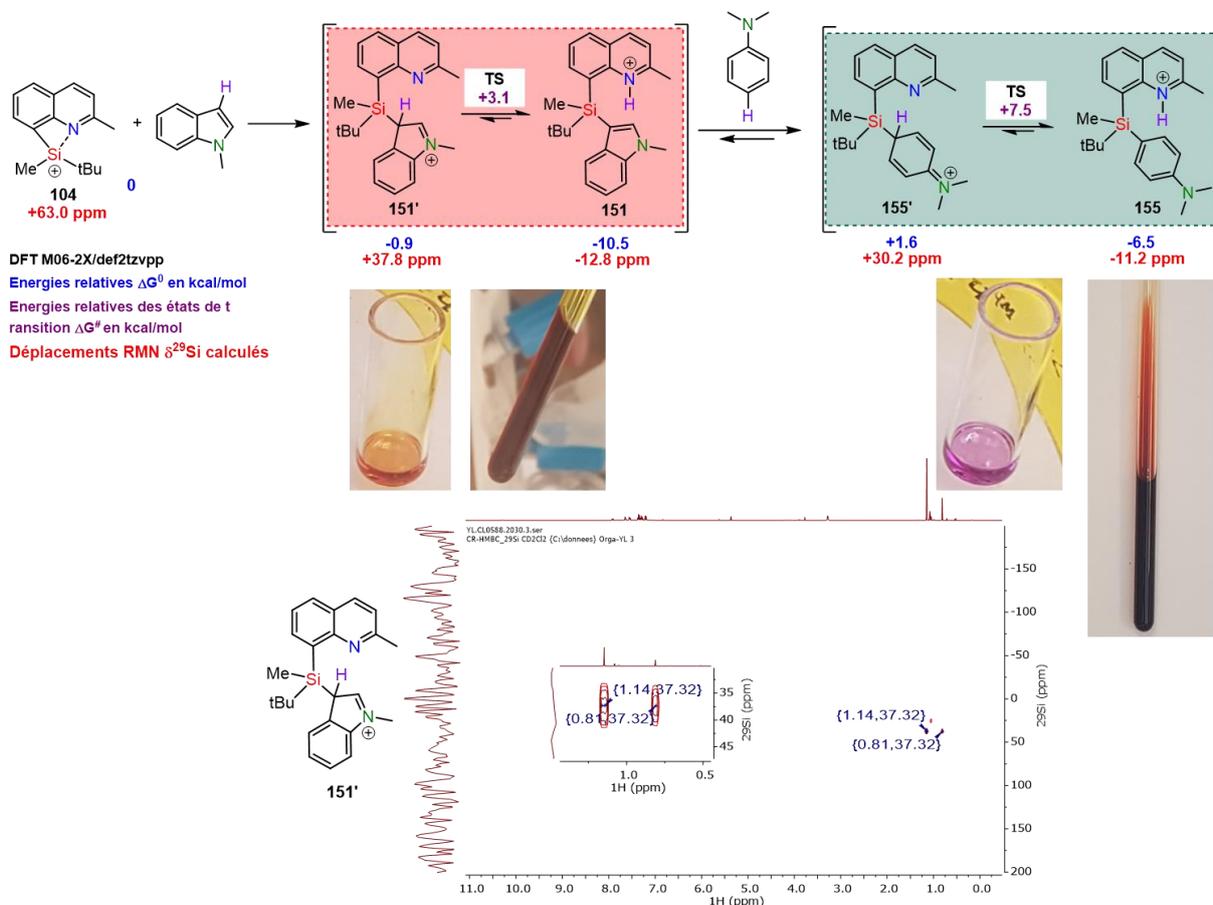


Figure 37 : Schéma réactionnel de la réaction réalisée. Photographies avant et après ajout de la diméthylaniline, et expérience HMBC ^1H - ^{29}Si du mélange après ajout de la diméthylaniline dans le dichlorométhane- d_2

Lorsque la diméthylaniline est ajoutée au mélange cation silylium-indole de couleur rouge, le milieu réactionnel conserve cette même couleur intense (**Figure 37**). Par spectroscopie RMN ^1H - ^{29}Si HMBC, l'espèce mise en avant présente un déplacement à +37.3 ppm, une valeur très proche de celle calculée pour l'espèce **151'** en équilibre avec le produit de Sila-Friedel-Crafts du N-méthyl-indole.

En parallèle, lorsque le N-méthylindole est ajouté à la solution bleu-verte résultant de la réaction entre le cation silylium et la N,N-diméthylaniline, la solution devient rouge et la même espèce **151'** est visible en HMBC ^1H - ^{29}Si (**Figure 38**).

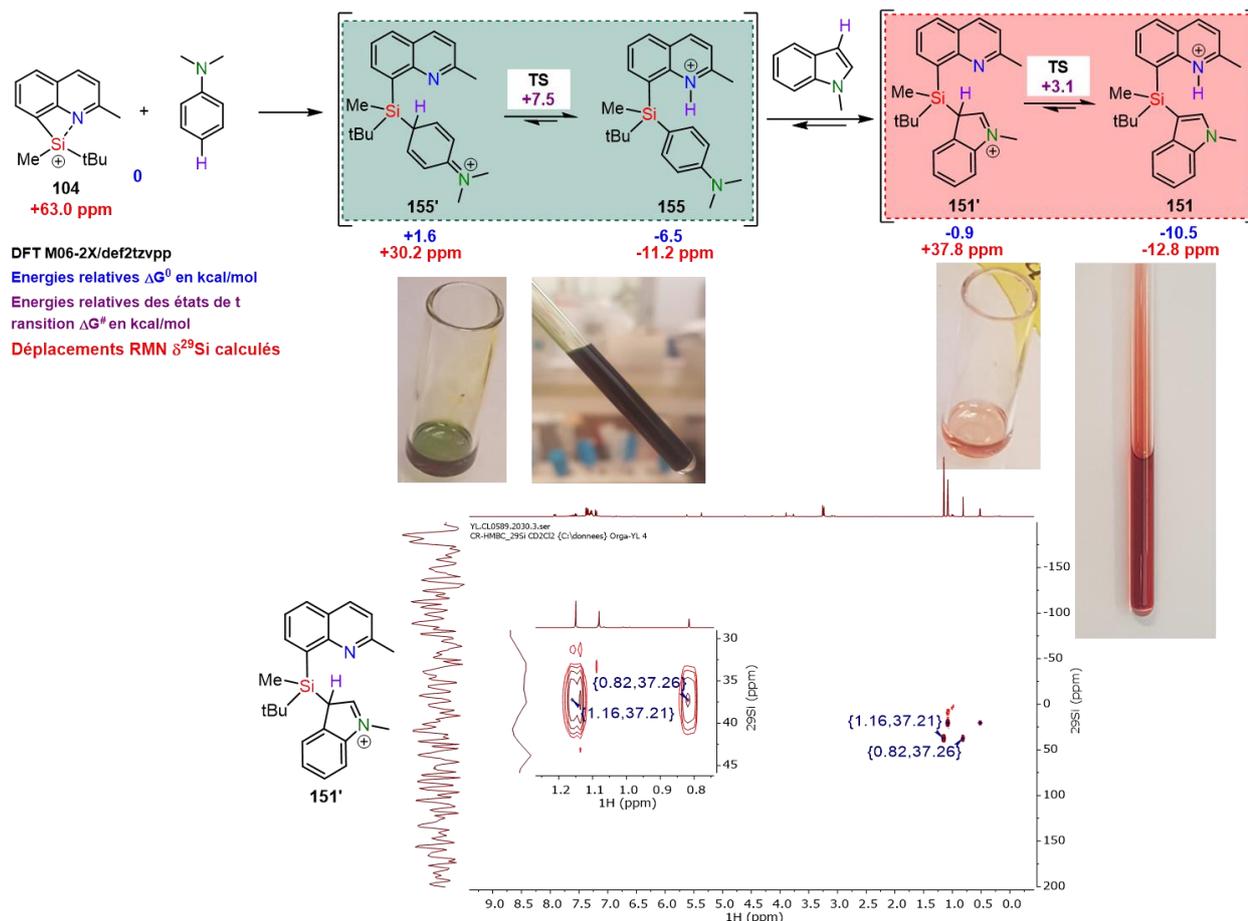


Figure 38 : Schéma réactionnel de la réaction réalisée. Photographies avant et après ajout de l'indole, et expérience HMBC ^1H - ^{29}Si du mélange après ajout de l'indole dans le dichlorométhane- d_2

La géométrie calculée des deux états de transition nous permet de visualiser la facilité des transferts d'hydrogène puisque l'azote de la quinoléine est idéalement placé pour l'abstraction. De plus, les longueurs de liaison sont relativement courtes ce qui pourrait expliquer la réversibilité des processus (**Figure 39**).

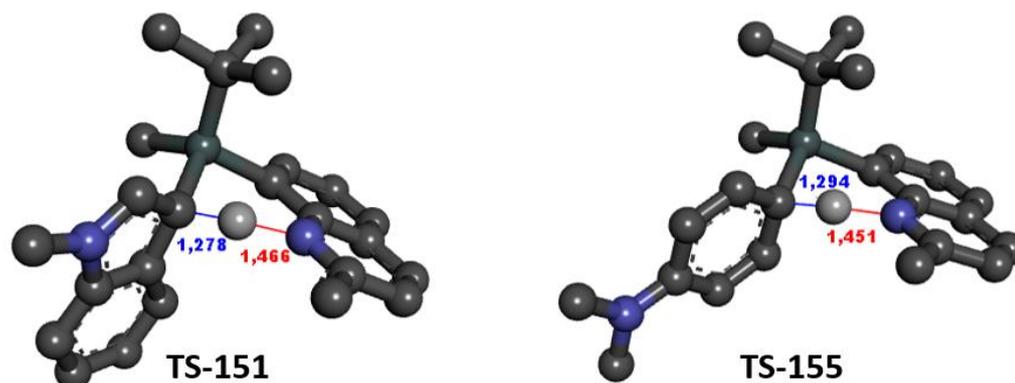


Figure 39 : Géométrie calculée des états de transition **TS-151** et **TS-155** (atomes d'hydrogène omis pour plus de clarté)

En conclusion, nous avons mis ici en évidence par calculs et par expérimentations la présence d'un équilibre entre le produit de Sila-Friedel-Crafts et l'intermédiaire *ipso* correspondant. Cet équilibre est rendu possible par la présence de l'atome d'azote de la quinoléine, qui facilite l'échange d'hydrogène entre l'intermédiaire dont la structure a été calculée mais qui n'est pas isolable et le produit de Sila-Friedel-Crafts observé, sous sa forme protonnée.

4. Réduction des oxydes de phosphines en phosphines

Nous avons ensuite cherché à employer les ions silyliums dans des réactions plus "inhabituelles" afin de d'étendre la palette de réactions possibles avec ces "super" électrophiles.

4.1. Etat de l'art

Nous nous sommes intéressés aux phosphines car elles ont un très large champ d'applications en chimie organique, notamment les réactions de Mitsunobu¹⁶⁴ (formation de liaisons C-O et C-N), Appel¹⁶⁵ (formation de liaisons C-Halogène) et Wittig¹⁶⁶ (formation de liaisons C=C). Par exemple, la triphénylphosphine (Ph_3P), un des composés organophosphorés les plus importants, est utilisée dans la synthèse industrielle de la vitamine A, des caroténoïdes et de nombreux autres alcènes *via* la réaction d'oléfination de Wittig¹⁶⁷. Le sous-produit de ces procédés est l'oxyde de triphénylphosphine (Ph_3PO), qui est produit chaque année à l'échelle de plusieurs centaines de tonnes et qui n'a quasiment aucune application industrielle. Actuellement, la majorité du Ph_3PO est considéré comme un déchet. Il est donc essentiel de développer des méthodes peu onéreuses permettant de recycler cet oxyde en Ph_3P à grande échelle. En outre, la réduction des oxydes de phosphines est la méthode la plus directe pour synthétiser des phosphines. Cependant, la réduction dans des conditions douces de cette liaison phosphore-oxygène très stable thermodynamiquement est difficile. En effet, l'énergie de la liaison P=O est de 502 kJ/mol,¹⁶⁸

¹⁶⁴ S. Fletcher, *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 739–752.

¹⁶⁵ V. S. C. de Andrade, M. C. S. de Mattos, *Curr. Org. Synth.* **2015**, 12, 309–327.

¹⁶⁶ B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863–927.

¹⁶⁷ T. Krachko, V. Lyaskovskyy, M. Lutz, K. Lammertsma, J. C. Slootweg, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 916–921.

¹⁶⁸ Y. Li, L.-Q. Lu, S. Das, S. Pisiewicz, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18325–18329.

bien supérieure à celles des autres groupements fonctionnels, avec l'ordre de stabilité suivant : P-O > C-H > C-O > C-C > C-N.

A ce jour, il existe un certain nombre de réactifs capables de réduire les oxydes de phosphines, tels que les hydrures d'aluminium^{169,170}, les boranes^{171,172}, les hydrosilanes ou encore les chlorosilanes^{173,174}. Ces composés hautement réactifs, souvent employés dans des conditions drastiques et/ou avec des temps de réaction longs, rarement compatibles avec une grande variété de groupements fonctionnels, ont été très bien décrits dans des revues récentes^{175,176}.

Les hydrosilanes peuvent être considérés comme des réducteurs de choix puisqu'ils sont peu toxiques et présentent une bonne réactivité. En absence de catalyseur, le mécanisme de la réaction de réduction des oxydes de phosphine par les silanes procède *via* un intermédiaire à 4-centres pour former le H-phosphonium. L'attaque de l'anion siloxane permet ensuite de relarguer la phosphine libre avec rétention de configuration (**Schéma 110**). En fonction de la nature du silane et/ou du catalyseur il est possible de contrôler la stéréosélectivité de la réduction des oxydes de phosphine. La pseudo-rotation du phosphorane pentacoordiné peut être responsable de la perte de stéréosélectivité observée dans certains cas¹⁷⁵.

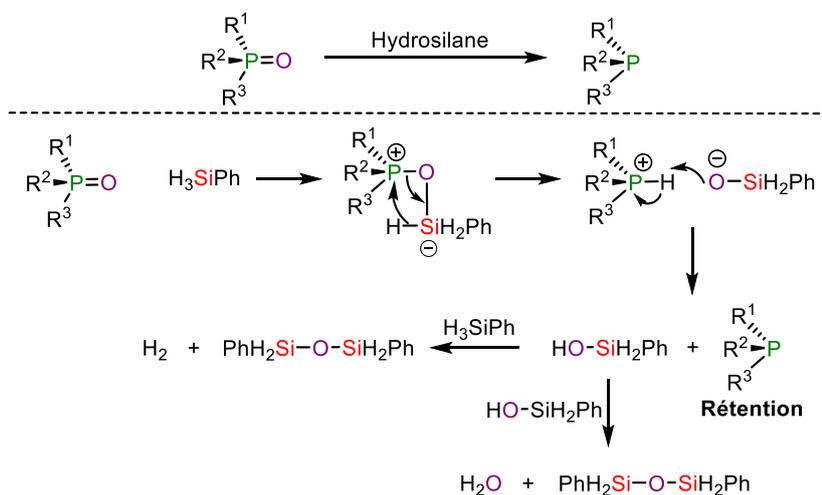


Schéma 110 : Mécanisme proposé pour la réduction avec le phénylsilane

Associés à un catalyseur nucléophile, acide de Lewis ou acide de Brønsted, les hydrosilanes permettent de réduire cette liaison avec des températures plus modérées. Plusieurs métaux ont été introduits comme catalyseurs, tels que les complexes de titane(IV)¹⁷⁷ puis plus récemment des complexes d'indium¹⁷⁸, de cuivre¹⁷⁹ et de fer¹⁸⁰. Des acides de Lewis non métalliques ont également été employés par Oestreich et Stephan en présence du triphénylsilane : B(C₆F₅)₃ et des cations fluorophosphoniums **156** et **157** (**Schéma**

¹⁶⁹ T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onozawa, T. Kusumoto, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5244–5252.

¹⁷⁰ S. Yang, X. Han, M. Luo, J. Gao, W. Chu, Y. Ding, *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, *85*, 1156–1160.

¹⁷¹ R. Köster, Y. Morita, *Angew Chem* **1965**, *77*, 589–590.

¹⁷² M. Kwiatkowska, G. Krasiński, M. Cypryk, T. Cierpień, P. Kiełbasiński, *Tetrahedron Asymmetry* **2011**, *22*, 1581–1590.

¹⁷³ L. Horner, W. D. Balzer, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 1157–1162.

¹⁷⁴ H. Fritzsche, U. Hasserodt, F. Korte, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1988–1993.

¹⁷⁵ D. Hérault, D. H. Nguyen, D. Nuel, G. Buono, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2508–2528.

¹⁷⁶ T. Kovacs, G. Keglevich, *Curr. Org. Chem.* **2017**, *21*, 569–585.

¹⁷⁷ T. Coumbe, N. J. Lawrence, F. Muhammad, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 625–628.

¹⁷⁸ L. Pehlivan, E. Métay, D. Delbrayelle, G. Mignani, M. Lemaire, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3151–3155.

¹⁷⁹ Y. Li, S. Das, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9727–9732.

¹⁸⁰ S. Rommel, C. Belger, J.-M. Begouin, B. Plietker, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1292–1301.

111, encadré vert)¹⁸¹. Les cations électrophiles permettent à la fois d'effectuer la réaction avec des températures plus faibles que $B(C_6F_5)_3$ et ils ont également montré une plus grande tolérance envers les autres groupements fonctionnels. Les acides de Brønsted permettent également d'effectuer la réduction des oxydes de phosphines, parmi lesquels on peut citer : l'acide phosphorique **158** (qui présente une bonne chimiosélectivité en présence d'aldéhyde et de cétone¹⁸²), l'acide trifluoré¹⁸³ et les acides boroniques **159**¹⁸⁴ (**Schéma 111**, encadré rose).

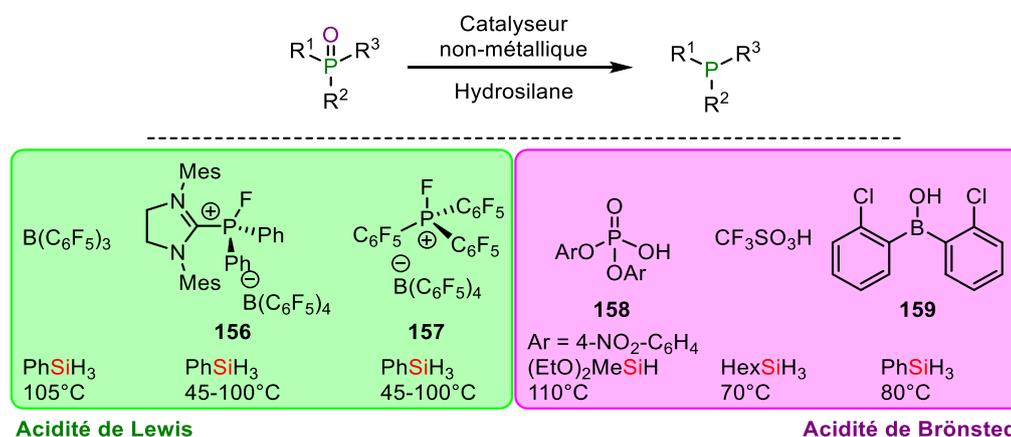


Schéma 111 : Catalyse non-métallique pour la réduction des oxydes de phosphine en utilisant les hydrosilanes comme réducteurs

4.2. Utilisation de notre catalyseur pour cette réaction

Nous avons envisagé l'emploi des ions silyliums stabilisés intramoléculairement comme catalyseur pour cette réaction au vu de la réactivité des cations fluorophosphoniums **156** et **157** de Stephan et Oestreich. En effet, nos silyliums pourraient se révéler plus performant pour la catalyse de la réduction des oxydes de phosphines avec les hydrosilanes grâce à leur plus grande acidité de Lewis¹⁸⁵.

Nous avons débuté notre étude en mélangeant un équivalent d'oxyde de triphénylphosphine et de notre catalyseur **97** afin d'identifier le comportement de ce dernier en présence de Ph_3PO qui servira de substrat modèle pour la suite de ce chapitre. Dans le **Tableau 26**, entrée **A+B**, on peut remarquer qu'un adduit **160** se forme et que le signal de l'azote est très déblindé de $\Delta(\delta^{15}N) = 89.8$ ppm, indiquant une absence d'interaction entre l'atome d'azote et l'atome de silicium. A l'inverse, le signal du silicium est blindé de $\Delta(\delta^{29}Si) = -41.3$ ppm, indiquant la formation d'une liaison covalente Si-O avec un couplage avec le phosphore et une multiplicité observée sous la forme de doublet. Le phosphore est déblindé ($\Delta(\delta^{31}P) = 27.5$ ppm), indiquant une baisse de la densité électronique dans son voisinage proche. La structure de silyloxyphosphonium **160** est donc proposée pour expliquer ces observations.

¹⁸¹ M. Mehta, I. Garcia de la Arada, M. Perez, D. Porwal, M. Oestreich, D. W. Stephan, *Organometallics* **2016**, *35*, 1030–1035.

¹⁸² Y. Li, L.-Q. Lu, S. Das, S. Pisiewicz, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18325–18329.

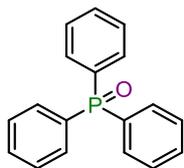
¹⁸³ M.-L. Schirmer, S. Jopp, J. Holz, A. Spannenberg, T. Werner, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 26–29.

¹⁸⁴ A. Chardon, O. Maubert, J. Rouden, J. Blanchet, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 4460–4464.

¹⁸⁵ C. A. Busacca, R. Raju, N. Grinberg, N. Haddad, P. James-Jones, H. Lee, J. C. Lorenz, A. Saha, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1524–1531.

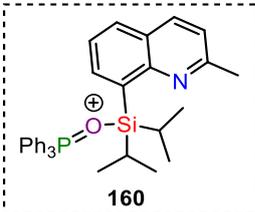


97
A



B

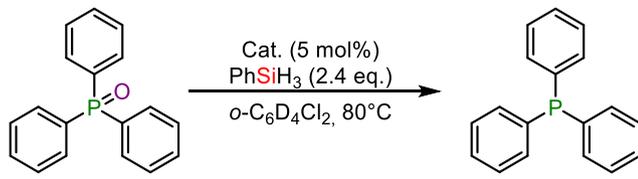
	δ ^{29}Si (ppm)	δ ^{15}N (ppm)	δ ^{31}P (ppm)
Composés seuls	66.8	214.2	25.2
A + B (160)	25.5 (d, J=19.4 Hz)	304.1	52.7



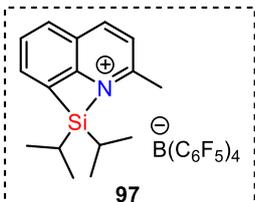
160

Tableau 26 : Etude par RMN ^{15}N , ^{29}Si et ^{31}P de l'intermédiaire réactionnel **160** résultant de la réaction de l'oxyde de triphénylphosphine et du cation silylium **97** dans un mélange 1:1

Nous avons ensuite engagé notre catalyseur **97** en quantité catalytique dans le *o*-dichlorobenzène deutéré afin de suivre plus aisément la réaction par spectrométrie RMN du ^{31}P . En présence de 2.4 eq. de triphénylsilane et après chauffage à 80°C, la réduction est totale après 3h (**Tableau 27**, entrée 1).

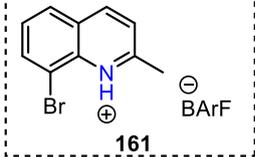


Entrée	Cata.	Temps	Conversion RMN
1	97	3h	>99%
2	[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]	2h	>99%
3	161	6h	80%
4	-^a	24h	21%



97





161

^a : 1 eq. de Ph₃SiH, sans catalyseur

Tableau 27 : Résultats de la réduction de Ph₃PO dans le *o*-dichlorobenzène-*d*₄ à 80°C, avec différents catalyseurs

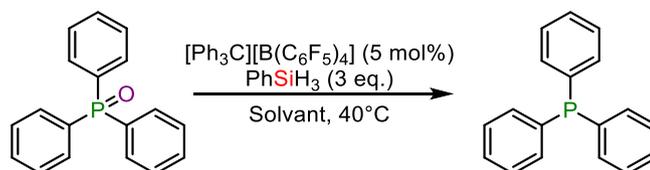
Satisfaits de ce premier résultat prometteur, nous avons effectué 3 réactions de contrôle afin de pouvoir attribuer l'origine de la réactivité observée. Le sel précurseur des ions silyliums, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], catalyse plus rapidement la réaction (**Tableau 27**, entrée 2) puisque après 2h à 80°C la conversion avec **97** est seulement de 87%. Le catalyseur **161** a également été testé afin de pouvoir attribuer la catalyse de notre ion silylium **97** à son acidité de Lewis et non à un acide de Brønsted issu de la réaction de la quinoléine avec des protons résiduels. En effet, dans la littérature il a été démontré que les acides de Brønsted sont capables de catalyser très efficacement cette réaction. On peut voir à l'entrée 3 du **Tableau 27** que la réaction est bien plus lente, après 6h la réaction atteint seulement 80% de conversion. A titre de comparaison, après 2h à 80°C avec **161**, seul 21% de produit était observé par RMN. On montre ainsi que l'activité de **97** est bien liée à son acidité de Lewis. Une dernière réaction de contrôle est effectuée avec 1 équivalent de phénylsilane, en absence de catalyseur. Sans surprise, une faible conversion est observée après 24h. On peut supposer qu'en doublant la quantité de réducteur la conversion serait légèrement plus rapide, mais comme après 6 jours à 80°C sans catalyseur la conversion est uniquement de 66%, il est certain que les trois catalyseurs ci-dessus accélèrent plus ou moins efficacement la réaction.

4.3. Optimisation des conditions opératoires

Au vu de la réactivité surprenante du trityle TFPFB, nous avons poursuivi l'optimisation de cette réaction avec ce catalyseur en lieu et place du silylium **97**. Son précurseur $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ étant un produit commercial, relativement bon marché. Il a été anticipé que le trityle TFPFB devrait probablement former *in situ* un ion silylium avec le silane (PhSiH_3) utilisé comme réducteur, capable d'activer les oxydes de phosphine.

4.3.1. Choix du solvant

L'activité du catalyseur $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ vis-à-vis de la réduction de l'oxyde de triphénylphosphine a été évaluée dans des conditions identiques en faisant varier la nature du solvant (**Tableau 28**). En présence d'*o*-dichlorobenzène la réaction devient totale après 38h (entrée 1). Dans le dichlorométhane, la cinétique est bien plus lente car après 38h à 40°C, 66% de Ph_3P est visible par RMN. Nous avons également testé des solvants apolaires (**Tableau 28**, entrées 3 et 4). La réactivité dans le benzène apparaît très similaire à celle de l'*o*-dichlorobenzène. En revanche, pour le toluène- d_8 la réduction est totale après 24h à 40°C.



Entrée	Solvant	Temps	Conversion RMN
1	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$	38h	>99%
2	CD_2Cl_2	38h	66%
3	C_6D_6	38h	>99%
4	C_7D_8	24h	>99%

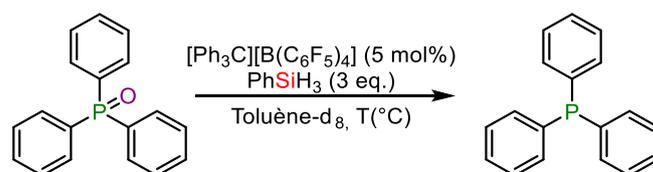
Tableau 28 : Réduction de Ph_3PO catalysée par le trityle TFPFB dans différents solvants deutérés à 40°C avec 3 eq. de PhSiH_3

Le toluène est donc un solvant idéal pour cette réaction, non seulement du point de vue cinétique, mais aussi pour sa faible toxicité comparée au benzène et aux solvants halogénés. Comme cette méthodologie a pour vocation de devenir une application industrielle, il est crucial de choisir un solvant toléré par l'industrie.

Il est important de noter que seuls l'oxyde de départ et la phosphine finale sont observés expérimentalement par RMN du phosphore dans les conditions ci-dessus.

4.3.2. Choix de la température

La température d'étude était fixée auparavant à 40°C, ce qui correspondait à la température d'ébullition du dichlorométhane. Nous avons donc pu augmenter la température dans le toluène afin de déterminer le meilleur compromis entre le coût énergétique et la rapidité de la réaction (**Tableau 29**). Sans surprise, en augmentant la température, le temps de réaction diminue très fortement. Ainsi, à 100°C, 30 minutes de réaction sont suffisantes pour obtenir une conversion totale, contre 24h à 40°C.



Entrée	Température	Temps	Conversion RMN
1	40°C	24h	>99%
2	60°C	4h30	>99%
3	80°C	1h30	>99%
4	100°C	0h30	>99%

Tableau 29 : Réduction de Ph_3PO catalysée par le trityle TFPFB dans le toluène- d_8 avec 3 eq. de $PhSiH_3$.
Etude de la température

Plusieurs relevés intermédiaires de conversion RMN pour chaque entrée permettent de tracer la conversion en phosphine en fonction du temps (**Figure 40**). Étonnamment, la tendance observée n'est pas logarithmique mais plutôt linéaire. Nous avons donc pu tracer une régression linéaire pour chaque température avec un coefficient de détermination R^2 satisfaisant. Le coefficient n'a pas été indiqué pour 100°C car nous n'avons pas effectué de mesures avant 1h de réaction.

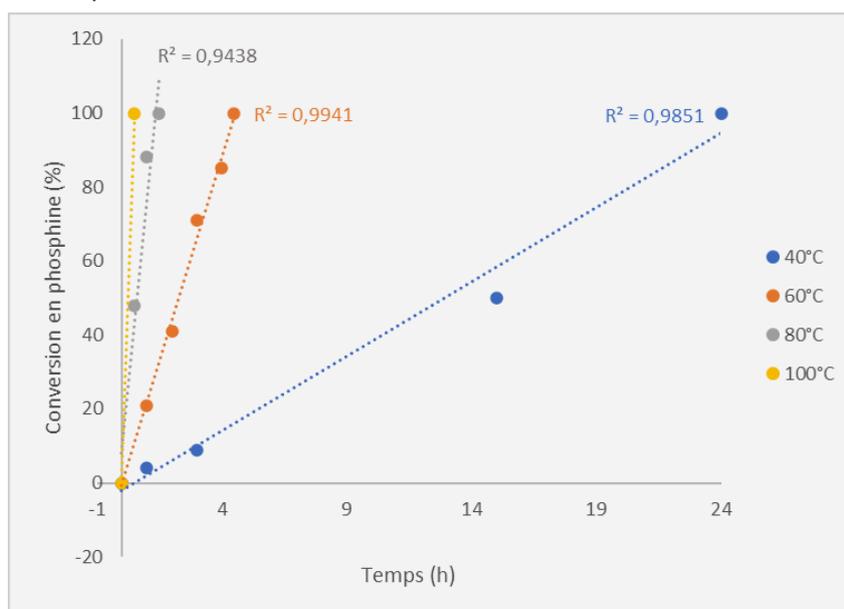


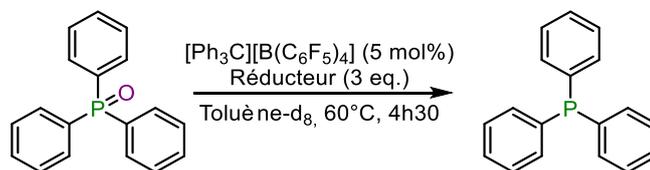
Figure 40 : Graphique représentant la conversion en phosphine (en %) en fonction du temps (en h) pour la réduction de Ph_3PO catalysée par le trityle TFPFB, avec 3 eq. de phénylsilane dans le toluène- d_8

En conclusion, nous pouvons remarquer une très nette augmentation entre la pente de la courbe bleue et les trois autres droites. Nous choisissons de poursuivre cette étude à 60°C afin de pouvoir mieux visualiser les effets des changements de paramètres. En effet, à des températures supérieures, la réaction devient trop rapide pour pouvoir déterminer l'influence d'un paramètre. La température de 80°C sera la température de choix pour l'application de cette méthodologie sur des substrats plus complexes.

4.3.3. Choix et quantité du réducteur

Différents silanes ont été testés afin de déterminer le meilleur réducteur (**Tableau 30**). Seul le phénylsilane montre une excellente réactivité, les autres composés (le triéthylsilane, le diphenylsilane, le

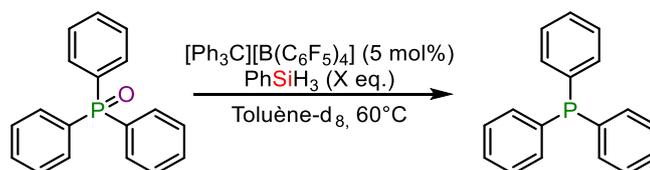
diéthoxyméthylsilane et le polyméthylhydrosilane (PMHS) présentent une activité nulle ou très faible après 4h30 à 60°C. La nature du silane a donc une forte influence sur la réactivité, qui peut être corrélée à son encombrement stérique et au nombre d'hydrogène lié au silicium. Ce résultat est en accord avec la littérature puisque c'est PhSiH_3 , l'hydrosilane le plus couramment utilisé dans les processus de réduction qui s'avère le plus réactif.



Entrée	Réducteur	Conversion RMN
1	PhSiH_3	>99%
2	Et_3SiH	-
3	Ph_2SiH_2	6%
4	$(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$	1%
5	PMHS	-

Tableau 30 : Réduction de Ph_3PO catalysée par le trityle TFPB dans le toluène- d_8 à 60°C avec 3 eq. de réducteur hydrosilane. Nature du silane

Nous nous sommes par la suite intéressés à la diminution de la quantité de réducteur injecté dans le milieu réactionnel (**Tableau 31**). En effet, dans la littérature ce dernier se trouve très souvent en excès par rapport à la phosphine. On peut observer pour les entrées 1 à 3 que la conversion est totale et que le temps de réaction s'allonge dès que la quantité de phénylsilane diminue. Lorsque la quantité de réducteur devient substœchiométrique, la conversion n'est plus totale (avec 0.33 ou 0.66 eq. de phénylsilane engagé). La conversion en Ph_3P s'arrête à 22% et 58% respectivement, la RMN du ^1H indiquant que le réducteur a été totalement consommé (entrée 3 et 4). Ainsi, il semblerait que le silane ne transfère pas ses trois hydrogènes. Cette information est importante d'un point de vue mécanistique, suggérant que seul un des trois hydrogènes présents sur la molécule de réducteur est engagé dans le mécanisme réactionnel.



Entrée	Qté (réduct.)	Temps	Conversion RMN
1	3 eq.	4h30	>99%
2	2 eq.	5h	>99%
3	1 eq.	6h30	>99%
4	0.66 eq.	6h ^a	58%
5	0.33 eq.	72h ^b	22%

^a : Plus de réducteur visible à partir de 4h

^b : Plus de réducteur visible à partir de 4h30

Tableau 31 : Réduction de Ph_3PO catalysée par le trityle TFPB dans le toluène- d_8 à 60°C. Quantité de phénylsilane

Ci-dessous, de façon similaire un graphique a été tracé pour la conversion en phosphine en fonction du temps (**Figure 41**). La même tendance linéaire est observée quelle que soit la quantité de réducteur introduite dans le milieu. Une exception peut être notée pour les entrées 4-5, avec un aplatissement de la courbe dû à la consommation totale du réducteur.

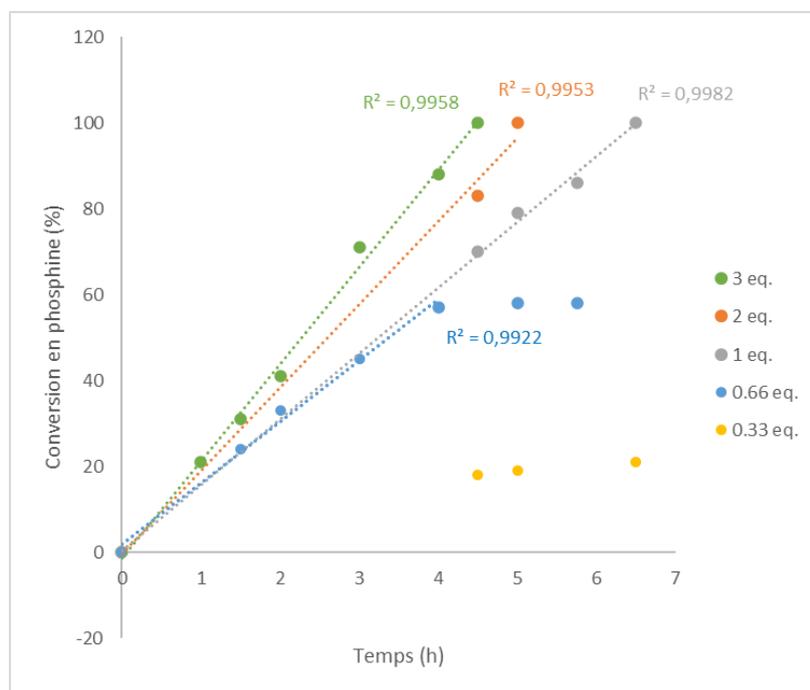
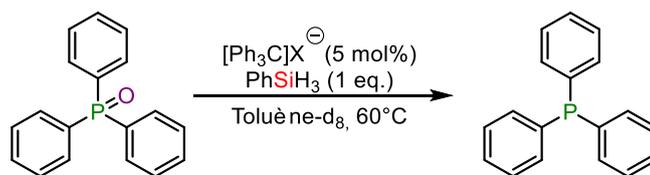


Figure 41 : Graphique représentant la conversion en phosphine (en %) en fonction du temps (en h) pour la réduction de Ph_3PO catalysée par le trityle TFPFB, avec différentes quantités de phénylsilane dans le toluène- d_8

Nous choisissons de poursuivre cette étude avec 1 eq. de réducteur afin de pouvoir mieux visualiser les effets des changements de paramètres. Pour des substrats plus complexes, 2 équivalents seront introduits dans le milieu réactionnel afin d'accélérer la réaction.

4.3.4. Choix et quantité du catalyseur

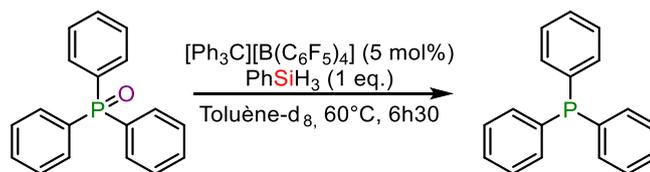
Nous avons auparavant discriminé le silylquinoléinium comme catalyseur, mais nous n'avons pas étudié l'influence du contre-anion. En effet, si le mécanisme procède *via* la formation d'un ion silylium alors il est primordial d'avoir un contre-anion très peu coordonnant tel que TFPFB. En revanche, si ce n'est pas le cas, la réaction serait plus économe avec le trityle BF_4 . Dans le **Tableau 32**, l'entrée 2 indique qu'aucune conversion n'est observée après 38h de réaction en présence de trityle BF_4 . Or le catalyseur n'est pas soluble dans ce solvant apolaire. Afin d'établir une meilleure comparaison, nous avons solubilisé ce dernier dans le dichlorométhane. La conversion observée est faible après 6h30 à 40°C. Ainsi nous pouvons conclure que le catalyseur le plus performant dans ces conditions est le trityle TFPFB et que la présence d'un contre-anion peu coordonnant est essentiel pour la cinétique de la réaction.



Entrée	X [⊖]	Temps	Solvant	Conversion RMN
1	B(C ₆ F ₅) ₄	6h30	C ₇ D ₈	>99%
2	BF ₄	38h	C ₇ D ₈	-
3	BF ₄	6h30	CD ₂ Cl ₂ (40°C)	24%

Tableau 32 : Réduction de Ph₃PO catalysée par le trityle TFPFB ou le trityle BF₄ dans le toluène-d₈ à 60°C avec 1 eq. de phénylsilane. Nature du contre-anion

Nous avons ensuite cherché à diminuer la quantité de catalyseur tout en maintenant une cinétique réactionnelle satisfaisante. Lorsque la charge catalytique est réduite, une perte importante de réactivité est observée. En cas d'absence de catalyseur dans ces conditions opératoires, aucune conversion n'est enregistrée au bout de 6h30 à 60°C (**Tableau 33**, entrée 4). En conclusion, 5 mol% de catalyseur correspond à la charge optimale pour nos conditions opératoires.

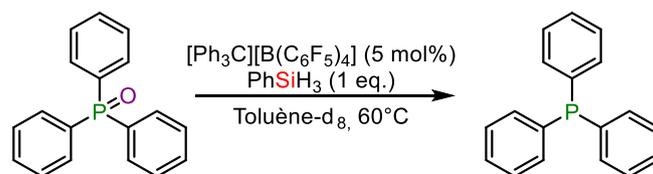


Entrée	Qté (Cata.)	Conversion RMN
1	5 mol%	>99%
2	2.5 mol%	37%
3	1 mol%	14%
4	-	-

Tableau 33 : Réduction de Ph₃PO catalysée par le trityle TFPFB dans le toluène-d₈ à 60°C avec 1 eq. de phénylsilane. Quantité de catalyseur

4.3.5. Influence de la concentration

Le dernier paramètre sur lequel nous pouvons interagir est la concentration du milieu réactionnel. D'un point de vue industriel, la quantité de solvant peut avoir un immense impact sur le coût d'un procédé. Lorsque la quantité de toluène est augmentée, la conversion n'atteint plus que 60% après 6h30 (**Tableau 34**, entrée 1). En revanche, lorsque la concentration est augmentée, la réaction est complète après seulement 4h30 au lieu de 60°C. Il est néanmoins important de noter que pour l'entrée 3 du **Tableau 34**, les limites de solubilité du toluène sont atteintes à température ambiante. Nous ne pourrions donc pas utiliser cette concentration d'un point de vue pratique, mais il est néanmoins possible d'augmenter la réactivité tout en réduisant la quantité de solvant pour une future application à plus grosse échelle.

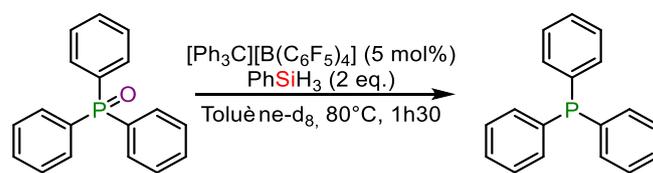


Entrée	Conc. (M)	Temps	Conversion RMN
1	0.36	6h30	60%
2	0.5	6h30	>99%
3	0.9	4h30	>99%

Tableau 34 : Réduction de Ph_3PO catalysée par le trityle TFPFB dans le toluène- d_8 à 60°C avec 1 eq. de phénylsilane. Concentration du milieu réactionnel

4.3.6. Importance de l'atmosphère inerte

Une limitation de nos conditions opératoires semble *a priori* être le besoin impératif d'une atmosphère inerte en raison de la formation supposée d'espèces intermédiaires sensibles à l'humidité voire l'oxygène, comme les cations silylés. Nous avons effectué deux réactions, dans les conditions optimisées avec notre réactif de référence. L'entrée 1 du **Tableau 35** se déroule dans les conditions inertes avec pesées en boîte à gants et manipulations en tube scellé. Pour l'entrée 2, aucune précaution particulière n'a été prise sans que cela ne semble affecter le rendement.



Entrée	Atmosphère	Conversion RMN
1	inerte	>99%
2	aérobique	>99%

Tableau 35 : Réduction de Ph_3PO catalysée par le trityle TFPFB dans le toluène- d_8 à 80°C avec 2 eq. de phénylsilane. Influence de l'atmosphère du milieu réactionnel

Ce résultat est surprenant mais présente un grand intérêt d'un point de vue pratique, puisqu'en comparaison, les cations fluorophosphoniums¹⁸⁶ de Stephan nécessitent par exemple une manipulation en boîte à gant. Lorsque nous comparons leurs efficacités pour catalyser le substrat modèle, nous pouvons remarquer dans le **Schéma 112** que notre catalyseur est bien plus réactif que $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. Concernant les deux autres catalyseurs **156** et **157** reportés par Oestreich et Stephan, les charges catalytiques et les températures de réaction sont plus faibles mais les temps de réaction sont bien plus longs qu'avec notre catalyseur. Or, nous avons pu noter précédemment dans ce chapitre que lorsque nos paramètres se rapprochent des valeurs décrites dans la littérature, nos temps de réactions s'allongent et deviennent similaires. Ce catalyseur possède donc des atouts certains, avec un mécanisme qui diffère de celui proposé pour la catalyse avec des acides de Lewis.

¹⁸⁶ M. Mehta, I. Garcia de la Arada, M. Perez, D. Porwal, M. Oestreich, D. W. Stephan, *Organometallics* **2016**, *35*, 1030–1035.

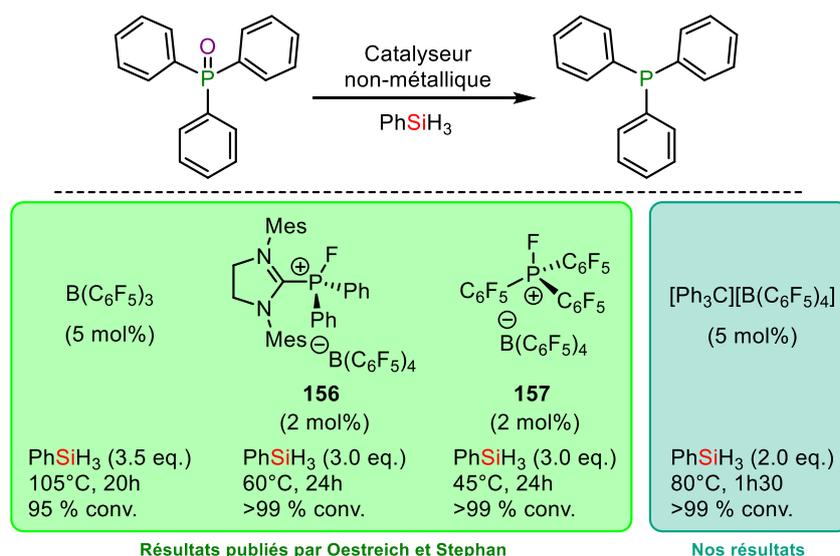


Schéma 112 : Comparatif de nos résultats optimisés et ceux décrits dans la littérature

4.4. Bibliothèque de phosphines

4.4.1. Synthèse des oxydes de phosphines

Avant de se lancer dans l'étude de la réduction de divers oxydes de phosphines, nous avons dû oxyder certaines phosphines d'intérêts afin de les réduire dans un second temps selon notre méthodologie. Pour ce faire, un protocole d'oxydation des phosphines basée sur l'utilisation d'un large excès d'eau oxygénée, $(\text{H}_2\text{O}_2)^{187}$, a été utilisé conduisant aux oxydes de phosphines attendues avec des rendements bons à excellents. Une exception est notée pour la 2-(diphénylphosphoryl)benzaldéhyde qui est obtenue avec un rendement modéré en raison de l'oxydation partielle du groupement aldéhyde en acide carboxylique (**Schéma 113**).

¹⁸⁷ C. A. Busacca, R. Raju, N. Grinberg, N. Haddad, P. James-Jones, H. Lee, J. C. Lorenz, A. Saha, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1524–1531.

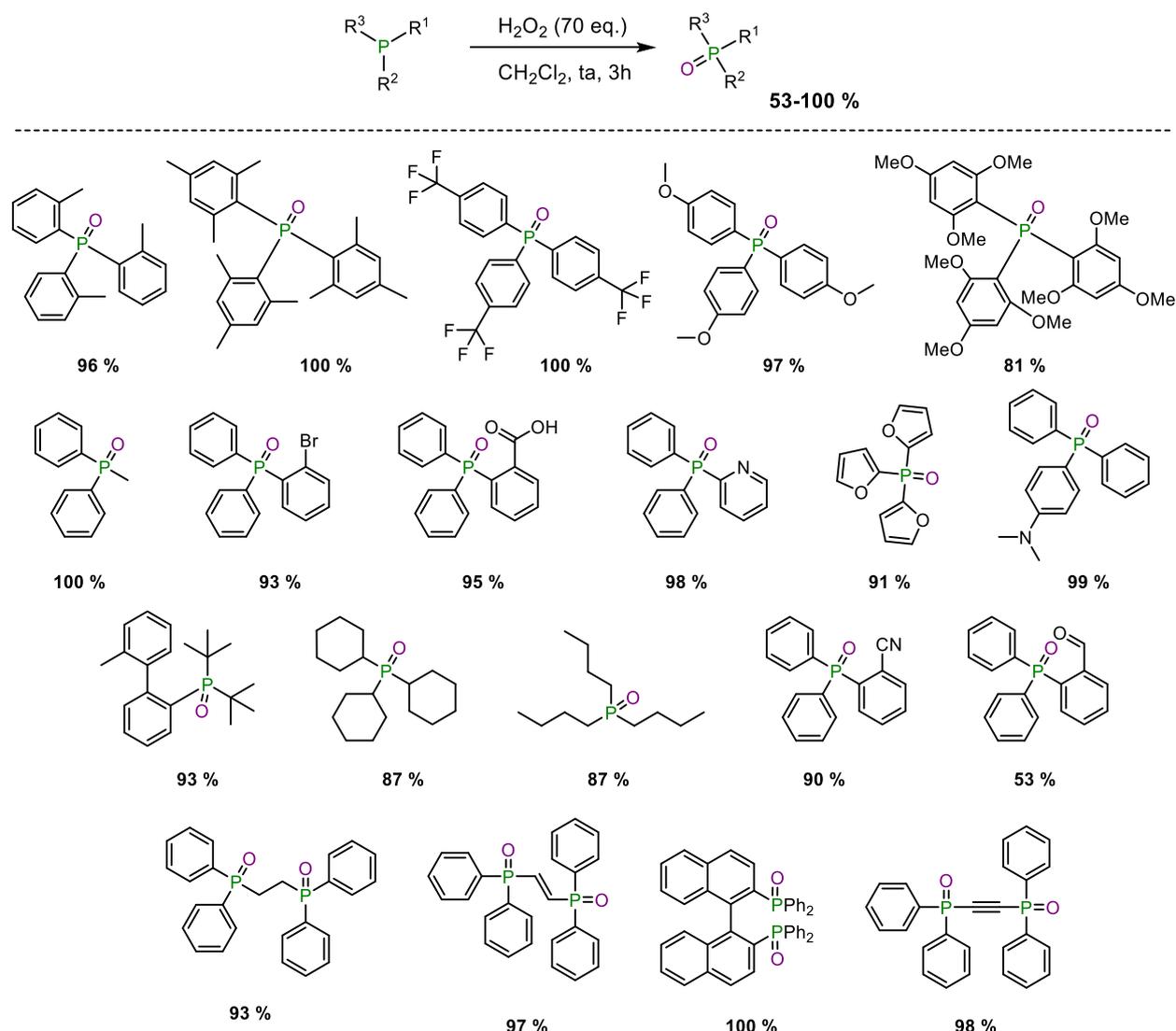


Schéma 113 : Bibliothèque d'oxyde de phosphines utilisés lors de ces travaux

4.4.2. Bibliothèque de phosphines secondaires et tertiaires

Avec les conditions expérimentales optimisées, nous avons exploré les possibilités d'applications pour notre système catalytique. Nous avons testé de nombreuses phosphines tertiaires et secondaires substituées par des groupements aromatiques et aliphatiques (**Tableau 36**).

La majorité des produits ont été réduits aisément avec une conversion totale à l'exception des produits très encombrés (entrées 4-6 et entrée 8). Malgré une température de chauffage de 100°C, l'encombrement stérique reste trop important pour obtenir de bonnes réactivités. En effet, après 4 jours de réaction, seulement 23% de tri-*o*-tolylphosphine ont été isolés (**Tableau 36**, entrée 5).

Concernant les autres phosphines tertiaires et secondaires aromatiques testées, une bonne réactivité est observée avec d'excellents rendements isolés compris entre 92-95%. Lorsque la phosphine possède un groupement électrodonneur OMe (entrée 3), en position *para*, ou un groupement électroattracteur par effet inductif, CF₃ (entrée 2), le temps de réaction s'allonge à 5-6 heures. Ce phénomène s'inverse pour la phosphine secondaire puisque la réaction a lieu à température ambiante en 1h30 (**Tableau 36**, entrée 12). En revanche, il est indispensable de protéger les phosphines secondaires sous la forme de leur adduit avec un groupement borane afin d'éviter l'oxydation spontanée à l'air et sur la silice.

Cette constatation expérimentale est également valable pour les oxydes de phosphines aliphatiques. Les phosphines protégées sont isolées avec d'excellents rendements (94-96%, entrées 9-10) à l'exception de la triéthylphosphine qui s'oxyde même sous sa forme phosphine-borane (**Tableau 36**, entrée 11). Sans surprise, l'oxyde de tricyclohexylphosphine, qui est plus encombré nécessite un temps de réaction plus important pour obtenir une réaction totale.

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{P} \\ | \\ \text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^3 \\ \mathbf{1} \end{array} & \xrightarrow[\text{Toluène, 80}^\circ\text{C}]{\begin{array}{c} [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \text{ (5 mol\%)} \\ \text{PhSiH}_3 \text{ (2.0 eq.)} \end{array}} & \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{P} \\ | \\ \text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^3 \\ \mathbf{2} \end{array}
 \end{array}$$

Entrée	1	Temps	2	Rendement (%)
1		1h30		95%
2		6h		92%
3		5h		94%
4 ^a		24h		-
5 ^a		4 jours		23%
6 ^a		24h		-
7		1h30		93%
8 ^a		4h		-
9		19h		96%
10		1h		94%
11		1h		99% ^b
12 ^c		1h30		93%

^a : Réaction chauffée à 100°C

^b : Rendement RMN (oxydation pendant la purification sur silice)

^c : Réaction à température ambiante

Tableau 36 : Application de notre méthodologie à la réduction des oxydes de monophosphine en monophosphines

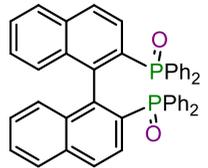
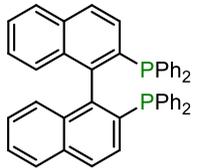
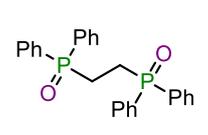
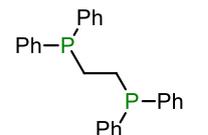
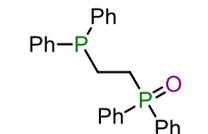
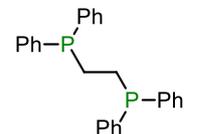
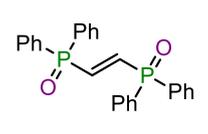
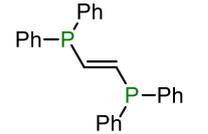
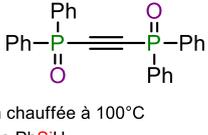
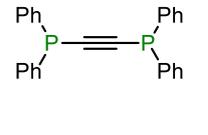
4.4.3. Bibliothèque de bisphosphines tertiaires

Après la mise en évidence de la faisabilité de nos conditions sur des oxydes de monophosphines variées, nous avons appliqué nos conditions opératoires pour la préparation de bisphosphines. Comme on peut le constater dans le **Tableau 37**, quatre différentes bisphosphines ont été obtenues sans optimisation supplémentaire avec des rendements isolés de 23 à 97% en partant des mono- ou dioxydes de bisphosphine.

Le rendement faible pour l'entrée 1 s'explique par l'encombrement stérique du substrat. Nous avons ensuite comparé la différence de réactivité entre le dioxyde de bisphosphine et le mono-oxyde de bisphosphine qui donne après réduction le même produit. Nous notons ici qu'il est bien plus rapide de réduire une fonction P=O que deux, même si le rapport entre la quantité de réducteur par rapport à la fonction P=O reste identique pour l'entrée 2 et 3 du **Tableau 37**. Pour l'entrée 4 et 5, nous remarquons que les rendements sont plus modérés, mais la réaction réduit sélectivement la liaison forte phosphore-oxygène plutôt que les liaisons carbone-carbone double et triple.

Il est utile de souligner qu'aucune trace de produit mono-oxyde de bisphosphine n'a été observée ni isolée lors de la réduction des composés dioxydes de bisphosphine. Oestreich et Stephan ont montré que ce type de composé posait des problèmes avec les catalyseurs reportés en formant des mélanges complexes entre les produits di-, mono-oxyde de phosphines et les bisphosphines libres.

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{P} \\ | \\ \text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^3 \\ \text{O} \end{array} & \xrightarrow[\text{Toluène, 80}^\circ\text{C}]{\begin{array}{c} [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \text{ (5 mol\%)} \\ \text{PhSiH}_3 \text{ (4.0 eq.)} \end{array}} & \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{P} \\ | \\ \text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^3 \end{array} \\
 \mathbf{1} & & \mathbf{2}
 \end{array}$$

Entrée	1	Temps	2	Rendement (%)
1 ^a		24h		23%
2		13h30		97%
3 ^b		4h		90%
4 ^a		9h		63%
5		1h30		50%

^a : Réaction chauffée à 100°C
^b : 2.0 eq. de PhSiH₃

Tableau 37 : Application de notre méthodologie à la réduction des mono- et dioxydes de bisphosphine en bisphosphines

4.4.4. Evaluation de la chimiosélectivité

Comme il a été constaté dans le **Tableau 36**, la fonction CF_3 n'est pas réduite alors qu'il a été démontré que les ions silyliums peuvent dans ces conditions réduire très efficacement cette fonction en CH_3 ¹⁸⁸. Ceci met en évidence la réactivité préférentielle pour l'oxyde de phosphine plutôt que pour l'activation des liaisons C-F. De plus, dans le **Tableau 37**, il a été mentionné que les liaisons C-C multiples n'étaient pas réduites, les réactions secondaires d'hydrosilylation de l'alcène et de l'alcyne n'étant pas observées malgré des conditions opératoires très proches de celles décrites dans la littérature pour de telles réactions¹⁸⁹.

Nous avons donc cherché à évaluer la chimiosélectivité de notre système catalytique en testant différentes phosphines fonctionnalisées (**Tableau 38**). Les oxydes de phosphines possédants des groupements hétéroaromatiques ont été réduites avec de très bon rendements (89%, entrées 1 et 2). Les fonctions acides carboxyliques, bromure, amine tertiaires et nitriles restent inchangées avec une sélectivité pour la liaison $\text{P}=\text{O}$ > 99:1. Ceci peut s'expliquer par la forte basicité de Lewis des oxydes de phosphine, conduisant à des interactions favorisées avec le silane.

¹⁸⁸ C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, 321, 1188–1190.

¹⁸⁹ J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2729–2736.

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{R}^1 \text{---} \text{P} \text{---} \text{R}^3 \\ \parallel \\ \text{O} \\ | \\ \text{R}^2 \end{array} & \xrightarrow[\text{Toluène, 80}^\circ\text{C}]{\begin{array}{c} [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \text{ (5 mol\%)} \\ \text{PhSiH}_3 \text{ (2.0 eq.)} \end{array}} & \begin{array}{c} \text{R}^1 \text{---} \text{P} \text{---} \text{R}^3 \\ | \\ \text{R}^2 \end{array} \\
 \mathbf{1} & & \mathbf{2}
 \end{array}$$

Entrée	1	Temps	2	Rendement (%)
1		1h30		89%
2		3h		89%
3		6h30		-
4		6h30		74%
5		30min		92%
6		3h30		80%
7		3 jours		90%
8		2h		87%

Tableau 38 : Evaluation de la chimiosélectivité de notre méthodologie

A l'exception de l'oxyde de phosphine de l'entrée 3 qui n'a pas donné le produit désiré, les autres substrats ont été réduits avec de très bons, voire d'excellents rendements (74-92%, entrées 4-8). Concernant l'entrée 7 du **Tableau 38**, nous remarquons qu'il s'agit du seul substrat qui est doublement réduit : non seulement la liaison P=O est réduite mais également l'aldéhyde. Or, le suivi de la réaction par RMN du phosphore **Figure 42**, indique que le composé désiré **163** est formé (encadré noir) puis réduit en faveur du composé isolé **164** (encadré bleu).

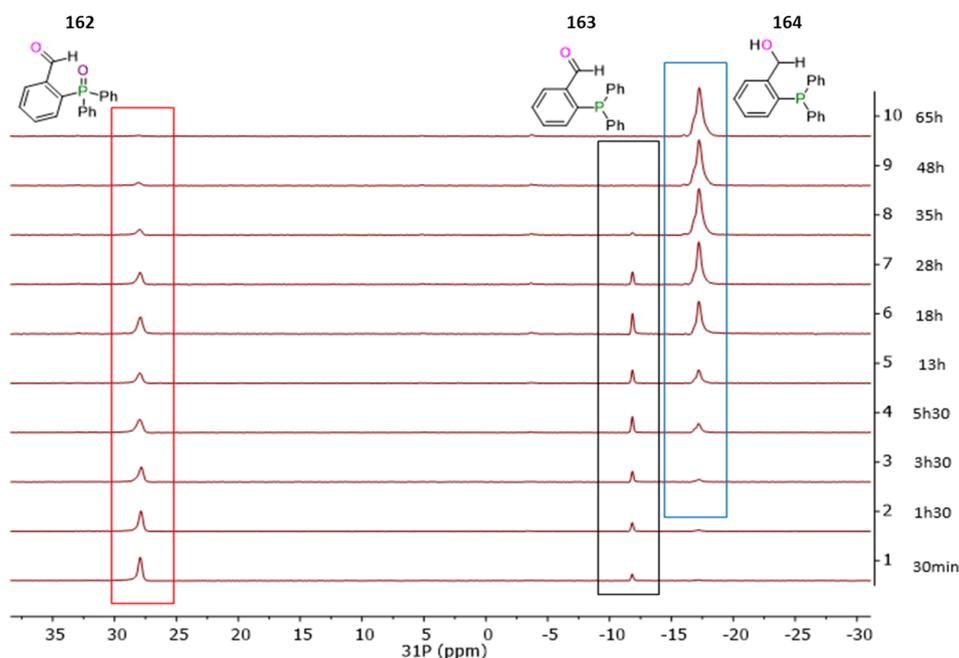


Figure 42 : Suivi cinétique de la réduction du 2-(diphénylphosphoryl)benzaldéhyde **162** par spectroscopie RMN ^{31}P

Nous avons donc réalisé une réaction de contrôle en présence du catalyseur et du réducteur, avec deux substrats en mélange équimolaire : l'oxyde de triphénylphosphine et le benzaldéhyde (**Schéma 114**). L'objectif est ici d'observer quelle liaison (P=O ou C=O) est réduite préférentiellement. Seul l'oxyde de phosphine est réduit ici. Ainsi, on peut conclure qu'un effet de proximité de la fonction C=O en *ortho* du phényl entraîne sa réduction dans un second temps.

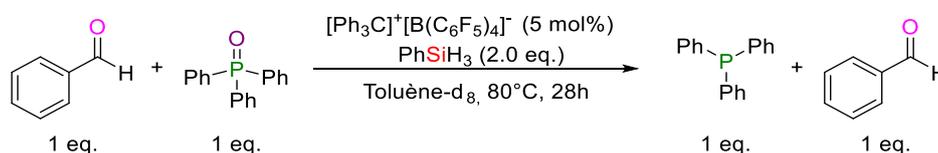


Schéma 114 : Compétition entre la réduction d'une liaison P=O et une liaison C=O

4.5. Chiralité P-centrée

Nous avons également souhaité évaluer le couple catalyseur/PhSiH₃ afin de savoir s'il était possible de conserver ou non la chiralité centrée sur l'atome de phosphore. En effet, l'accès aux composés phosphorés chiraux est encore considéré comme un défi actuellement. Les composés à chiralité P-centrée ont connu un développement moindre par rapport aux phosphanes comportant une chiralité centrée sur les substituants liés au phosphore, notamment en raison de synthèses difficiles. Cependant, contrairement aux composés azotés, les analogues P-stéréogéniques sont configurationnellement stables, rendant ces espèces particulièrement attractives (**Schéma 115**)¹⁹⁰.

¹⁹⁰ J. Holz, H. Jiao, M. Gandelman, A. Börner, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2018, 2984–2994.

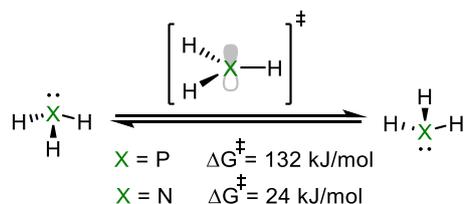


Schéma 115 : Stabilité configurationnelle des phosphines vs. les amines

4.5.1. Monophosphine secondaire

Pour ce faire, nous avons dû synthétiser le phosphinate de menthyle qui est l'intermédiaire le plus répandu dans la synthèse de phosphines optiquement actives. Le (-)-menthol réagit avec la dichlorophénylphosphine en présence de pyridine à basse température pour donner le chlorophénylphosphate de menthyle. En ajoutant de l'eau dans le milieu réactionnel, le produit désiré **165** est obtenu sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères. Plusieurs recristallisations successives de l'ester de menthyle dans l'hexane à -30°C permettent d'obtenir des cristaux de l'isomère **R_P-165**, qui est diastéréomériquement pur selon la spectrométrie RMN (**Schéma 116**)¹⁹¹.

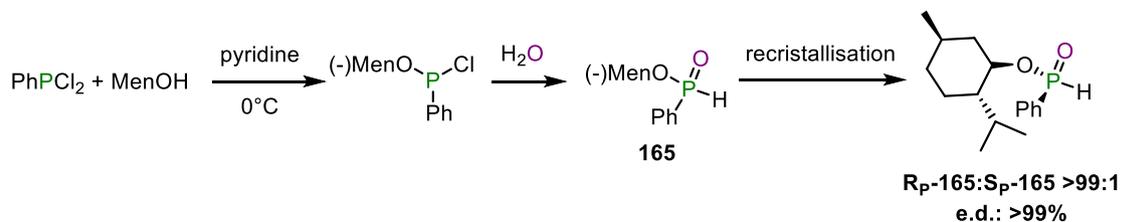


Schéma 116 : Synthèse du (-)-phosphinate de menthyle **165**

Nous avons ensuite engagé directement ce produit, en mélange 1:1, afin de déterminer sa compatibilité avec nos conditions catalytiques.

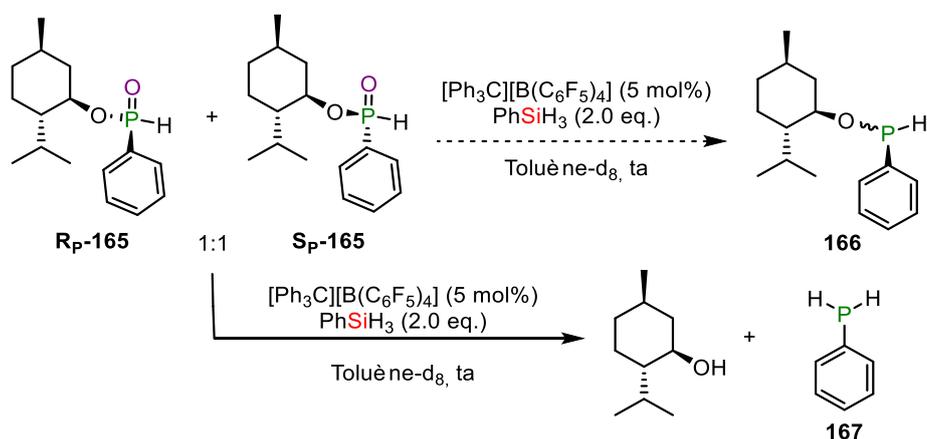


Schéma 117 : Réduction du (-)-phosphinate de menthyle racémique **165**

Nous n'avons pas obtenu les produits désirés **166** mais la phénylphosphine primaire **167** a pu être observée par RMN. En effet, nous nous attendions à observer également deux doublets en RMN du phosphore non découplé pour les diastéréoisomères **166**, blindés par rapport aux substrats de départ **165** et correspondant à deux singulets lorsqu'un découplage proton est appliqué. Or, le signal relevé est un triplet de triplet (-124.0 ppm , $J = 198.3, 7.2 \text{ Hz}$) ou un singulet lorsque le spectre est découplé proton

¹⁹¹ O. Korpium, R. Lewis A., J. Chickos, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4842–4846.

(**Figure 43**), indiquant la présence d'une espèce unique **167** où le phosphore couple avec deux atomes d'hydrogène. Le signal obtenu est en adéquation avec la littérature¹⁹². Ce composé trop instable n'a pas pu être isolé, même sous sa forme protégé, contrairement au (-)-menthol qui a été chromatographié.

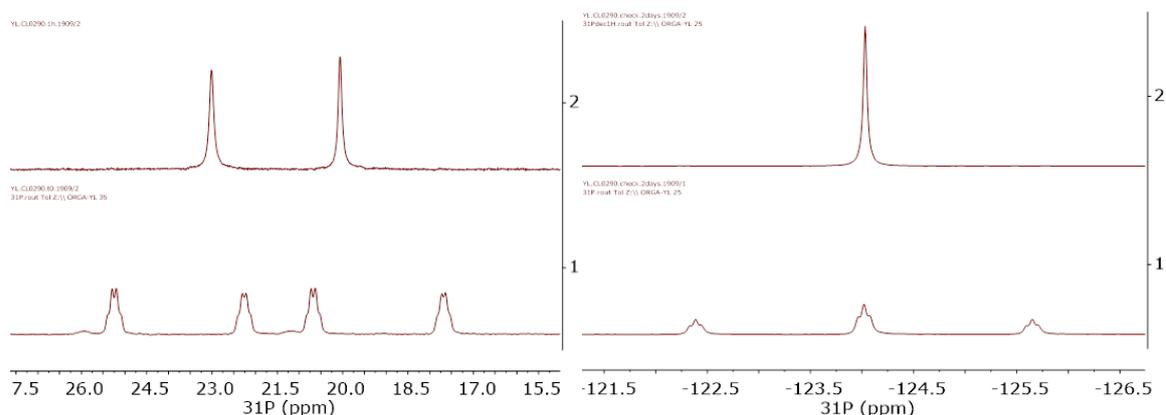
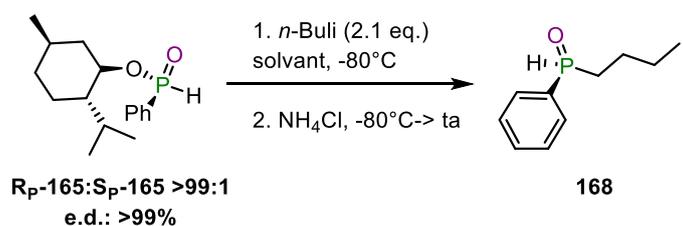


Figure 43 : Spectres RMN ^{31}P (^1H) (spectres 2) et spectres ^{31}P (spectres 1) pour le (-)-phosphinate de menthyle racémique à gauche **165**, et pour le produit obtenu à droite **167**

Nous ne pouvons donc pas utiliser le phosphinate pour cette étude, la liaison simple phosphore-oxygène étant trop fragile dans nos conditions opératoires. Nous devons donc substituer le groupement menthoxy- par un groupement alkyle ou aryle, tout en préservant au maximum la chiralité portée par le phosphore. Nous avons souhaité reproduire le protocole décrit par Han¹⁹³ afin d'obtenir directement l'oxyde de la (*S_P*)-Butylméthylphénylphosphine **170** mais sans succès. Nous avons donc choisi de réaliser cette réaction en deux étapes. Premièrement, nous avons effectué une rapide optimisation pour obtenir l'oxyde de (*S_P*)-Butylphénylphosphine **168** en modifiant le temps de réaction et le solvant (**Tableau 39**). La réaction fonctionne moins bien dans le pentane que dans l'hexane, tant d'un point de vue rendement qu'énantiosélectivité. Contrairement à l'entrée 2, lorsque le temps de réaction augmente de 5h à 19h, les performances diminuent légèrement par rapport à l'entrée 3 du **Tableau 39**. En effet, ce sont les meilleures conditions obtenues avec un rendement de 63%, et un excès énantiomérique de 76%, déterminé par HPLC chirale (**Figure 44**). Les rendements sont modérés à cause de la chromatographie sur silice qui dégrade le composé désiré en butylphénylphosphinate.



Entrée	Solvant	Temps	Rendement	R _P -168:S _P -168 (e.e.)
1	pentane	5h	15%	35:65 (30%)
2	pentane	19h	43%	20:80 (60%)
3	hexane	5h	63%	12:88 (76%)
4	hexane	19h	51%	14:86 (72%)

Tableau 39 : Optimisation de la réaction pour obtenir l'oxyde de (*S_P*)-Butylphénylphosphine **168**

¹⁹² D. G. Yakhvarov, Y. S. Ganushevich, O. G. Sinyashin, *Mendeleev Commun.* **2007**, *17*, 197–198.

¹⁹³ Q. Xu, C.-Q. Zhao, L.-B. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12648–12655.

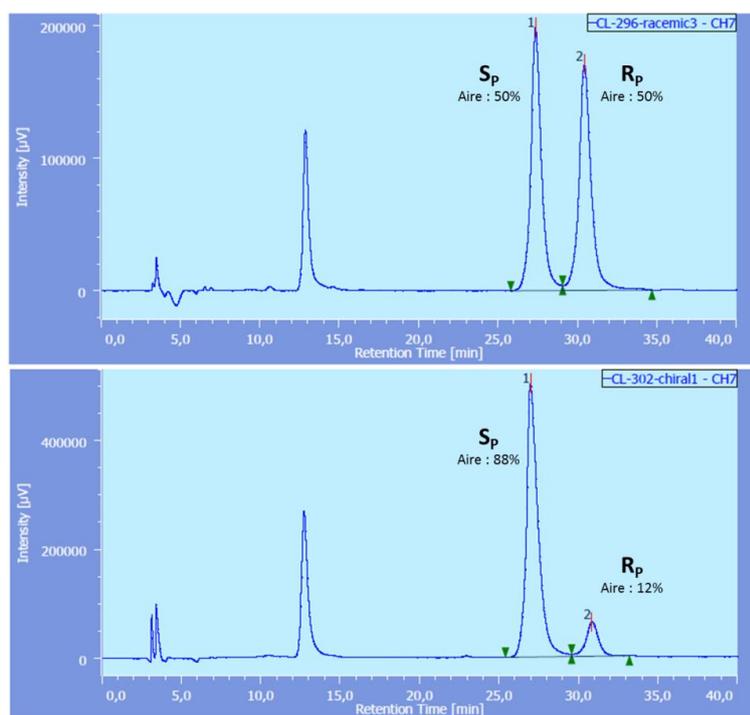


Figure 44 : Chromatogrammes réalisées avec l’HPLC chirale du mélange racémique d’oxyde de butylphénylphosphine **168** (au-dessus) et de l’entrée 3 du **Tableau 39** (en-dessous)

Comme nous l’avons souligné dans le *champ d’application*, nos conditions s’appliquent également aux monophosphines secondaires, à condition d’effectuer une étape supplémentaire de protection. Imamoto a démontré qu’une phosphine tertiaire pouvait être complexée par le borane avec rétention de configuration, puis décomplexée (à l’aide d’amine, d’acide, d’alcool ou d’oléfine) sans racémisation¹⁹⁴. Ce résultat s’est montré déterminant pour l’emploi du groupement protecteur borane pour la synthèse d’organophosphorés P-chirogéniques secondaires et tertiaires¹⁹⁵. Les réactions de réduction et de protection sont réalisées à température ambiante. Après chromatographie puis analyse du produit protégé **169** sur HPLC chirale, nous observons une racémisation totale (**Schéma 118**).

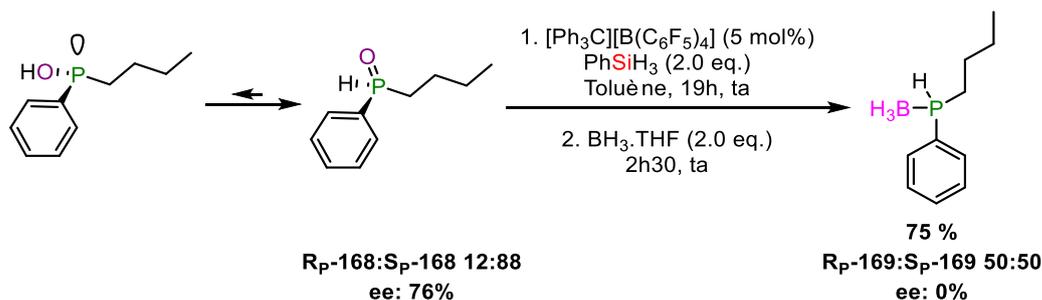


Schéma 118 : Réduction de l’oxyde de (*S_P*)-Butylphénylphosphine **168**

Les oxydes de phosphines secondaires sont caractérisés par un équilibre tautomérique entre leur formes pentavalente P(V) et tricoordinée P(III) (**Schéma 118**). Deux hypothèses peuvent expliquer la racémisation observée pour **169** : soit la phosphine secondaire réduite possède une barrière d’inversion configurationnelle plus faible, conduisant à une racémisation durant les 19h de réaction à température ambiante, avant la protection avec le borane, soit le mécanisme procède *via* un intermédiaire pentacoordiné, permettant une pseudo-rotation de Berry, et conduisant de ce fait à une perte de

¹⁹⁴ T. Imamoto, T. Kusumoto, N. Suzuki, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5301–5303.

¹⁹⁵ S. Lemouzy, L. Giordano, D. Héroult, G. Buono, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, DOI 10.1002/ejoc.202000406.

l'information chirale (**Schéma 119**). Afin de tenter de résoudre ce problème, nous avons souhaité réitérer cette réaction avec une phosphine tertiaire, en supposant que la barrière énergétique d'inversion serait trop élevée pour conduire à une inversion de la configuration.

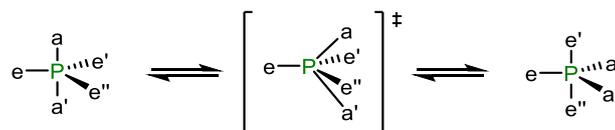


Schéma 119 : Pseudorotations de Berry d'un centre phosphoré pentacoordiné

4.5.2. Monophosphine tertiaire

Nous avons donc méthylié l'oxyde de (*S_P*)-Butylphénylphosphine **168** selon le protocole décrit par Haynes (**Schéma 120**)¹⁹⁶. La réaction procède avec rétention de la configuration et avec une très légère érosion de l'excès énantiomérique (72 à 68%). Pour le composé *n*-propylméthylphénylphosphine, la barrière d'inversion configurationnelle est de 134 kJ/mol¹⁹⁷, cette valeur élevée étant probablement assez proche de celle de notre substrat. Ainsi, si celui-ci se racémise, on pourra considérer que l'hypothèse de la pseudo-rotation de Berry est valable, et que dans le cas contraire le problème proviendrait de la phosphine secondaire ($\Delta G = 98$ kJ/mol pour le composé similaire *i*-propylphénylphosphine).

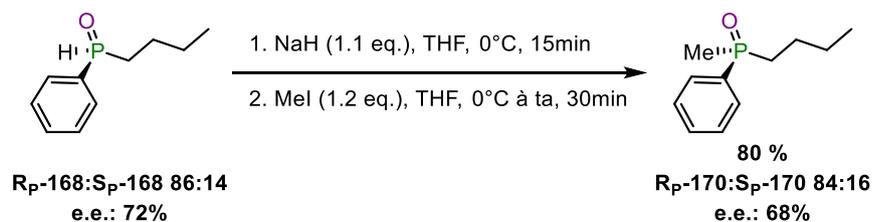


Schéma 120 : Synthèse de l'oxyde de (*S_P*)-Butylméthylphénylphosphine **170**

Nous avons ensuite appliqué notre méthodologie à la réduction de la fonction P=O du substrat **R_P-170**, suivie d'une protection avec le borane afin d'éviter des problèmes d'oxydation (**Schéma 121**), car nous avons remarqué précédemment que les phosphines possédant des groupements alkyles s'oxydaient aisément. Malheureusement, nous ne sommes pas parvenus à séparer les énantiomères du mélange racémique **171** par HPLC chirale. Néanmoins, une activité optique est visible avec le polarimètre laissant espérer une conservation (même partielle) de la chiralité.

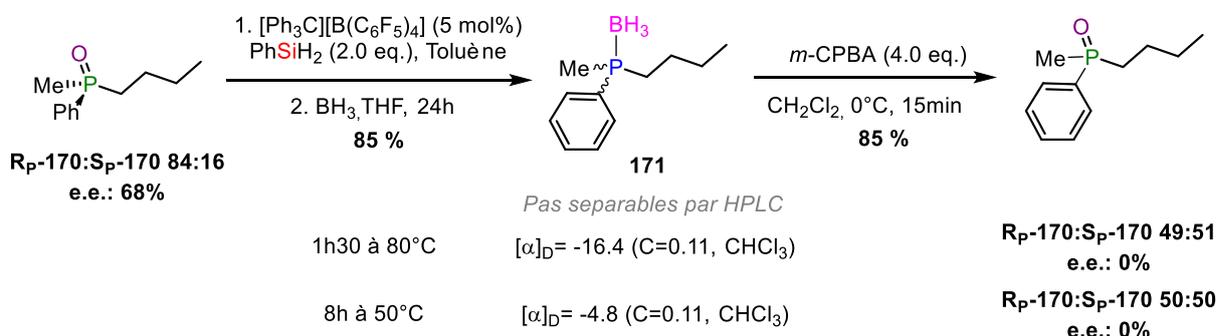


Schéma 121 : Réduction puis oxydation de l'oxyde de (*S_P*)-Butylméthylphénylphosphine **170**

¹⁹⁶ R. K. Haynes, T.-L. Au-Yeung, W.-K. Chan, W.-L. Lam, Z.-Y. Li, L.-L. Yeung, A. S.-C. Chan, P. Li, M. Koen, C. R. Mitchell, S. C. Vonwiller, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2000, 3205–3216.

¹⁹⁷ J. Holz, H. Jiao, M. Gandelman, A. Börner, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2018, 2984–2994.

L'excès énantiomérique peut éventuellement être mesuré en transformant préalablement la phosphine-borane **171** en oxyde de phosphine **170**, considérant une rétention de l'information chirale portée par l'atome de phosphore. Pour se faire, les conditions d'Imamoto, décrites comme permettant une rétention pratiquement totale de la configuration absolue, ont été appliquées en utilisant *m*-CPBA dans le dichlorométhane à 0°C (**Schéma 121**)¹⁹⁸. Les composés obtenus sont identiques aux composés de départ, mais la mesure de l'excès énantiomérique indique une racémisation totale (**Figure 45**), quelle que soit la température de réaction (80°C ou 50°C).

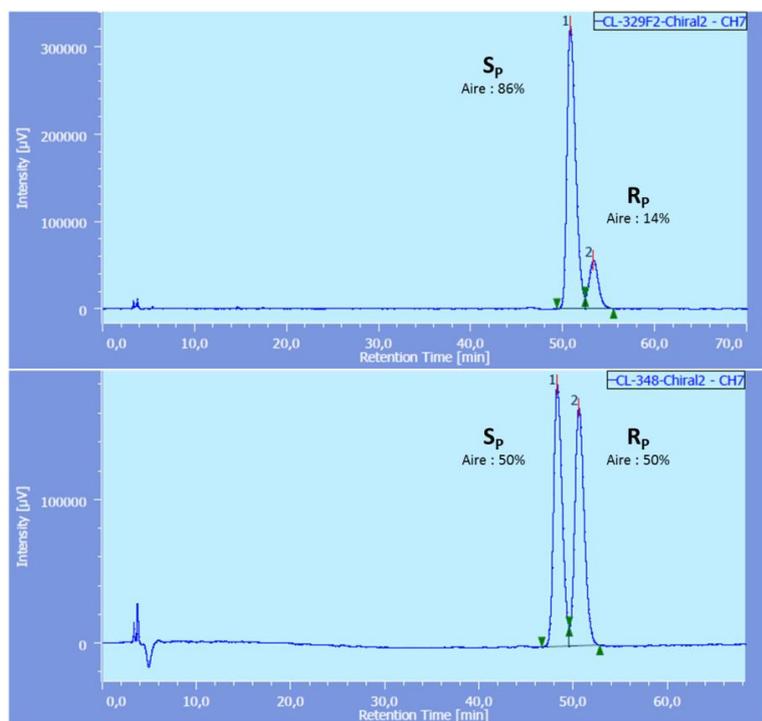


Figure 45 : Chromatogrammes réalisés avec l'HPLC chirale du produit d'oxyde de butylméthylphénylphosphine **170** avant la réaction (au-dessus) et après la réaction (en-dessous)

Il est difficile de conclure que la racémisation provient bien de l'étape de réduction des phosphines. Néanmoins, les deux étapes de protection/oxydation nécessaires à la mesure de l'excès énantiomérique sont décrites dans la littérature avec d'excellents excès énantiomériques donc même si une légère érosion survient avec notre substrat, la racémisation totale ne devrait pas être observée à cause de ces étapes additionnelles. La mesure par le polarimètre ne constitue pas une preuve suffisante compte tenu des résultats peu fiables préalablement observés avec cet appareil. Une solution envisagée est de réduire une bisphosphine chirale qui pourrait ensuite être chromatographiée après réduction.

4.5.1. Bisphosphine

Nous avons choisi de travailler avec la bisphosphine DIPAMP **172**, ((*R,R*)-éthane-1,2-diylbis((methoxyphényl)phényl phosphine)), composé organophosphoré chirale développé par Knowles qui lui a valu le prix Nobel en 2001 pour son utilisation comme ligand dans la réaction d'hydrogénation asymétrique. Cette méthode était employée par la firme Monsanto pour synthétiser la L-DOPA¹⁹⁹

¹⁹⁸ T. Imamoto, K. Hirose, H. Amano, H. Seki, *Main Group Chem.* **1996**, *1*, 331–338.

¹⁹⁹ B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946–5952.

(Schéma 122), un médicament contre la maladie de Parkinson produit à environ 250 tonnes/an en 2014, avec un marché estimé à plus de 100 billions de dollars.

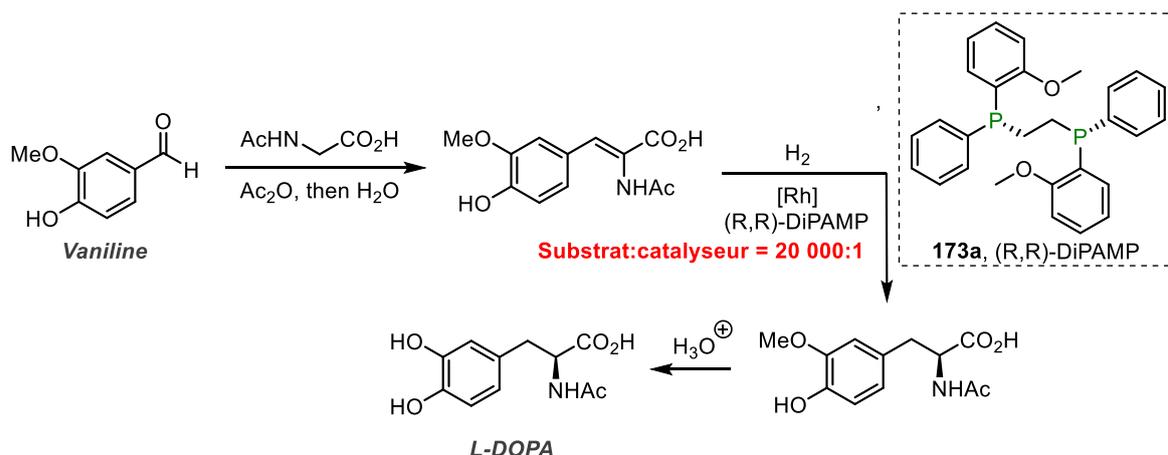


Schéma 122 : Synthèse de la L-DOPA à partir de la Vaniline en utilisant la réaction d'hydrogénation asymétrique développée par Knowles

Nous avons donc commencé par oxyder le produit commercial (R,R)-DIPAMP **173a** afin de former exclusivement l'oxyde de phosphine (R,R)-**172** correspondante. Puis, nous avons appliqué à ce dernier les conditions expérimentales optimisées sur les dioxydes de bisphosphine à différentes températures (Schéma 123). Le résultat est surprenant puisque la phosphine est obtenue sous la forme d'un mélange de (R,R)-DIPAMP **173a**, et du composé *méso* minoritaire **173b** (Figure 46), dont la configuration absolue a été déterminée par diffraction aux rayons X (cf Partie Expérimentale).

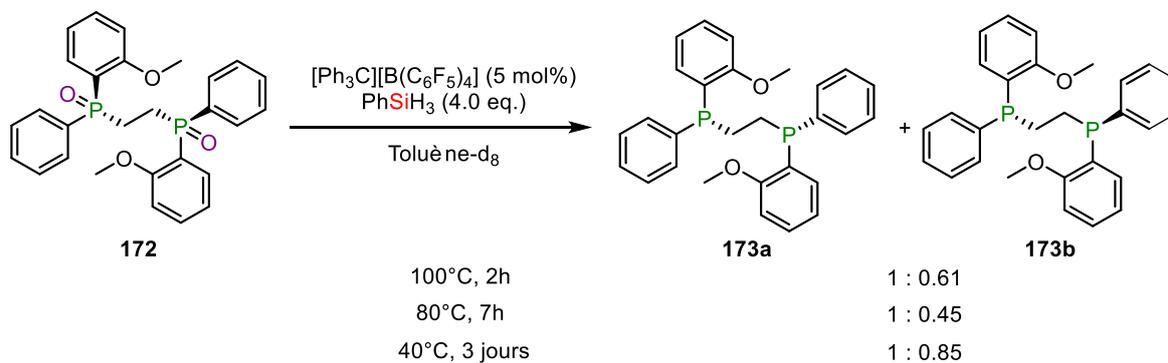


Schéma 123 : Application des conditions expérimentales à différentes températures pour obtenir la DiPAMP **173a**

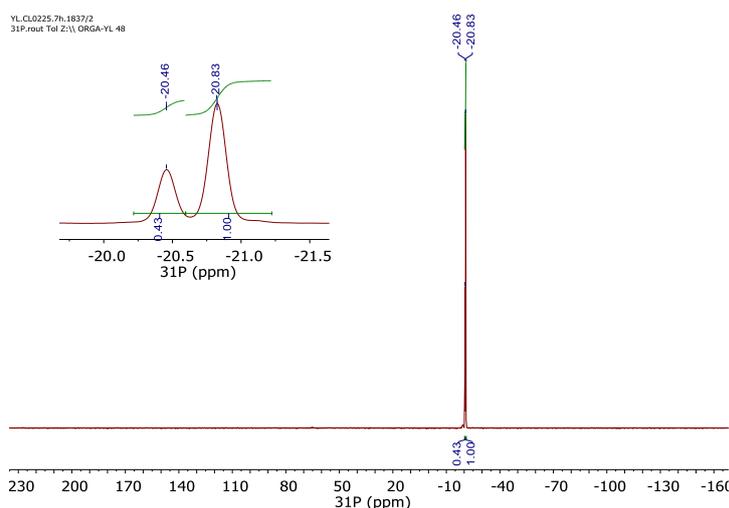


Figure 46 : Spectre RMN ^{31}P du mélange réactionnel à 80°C après 7h de la *méso*- **173b** et *R,R*-DIPAMP **173a**

D'après ces résultats on peut formuler l'hypothèse que lorsqu'une première fonction P=O de **172** est réduite avec rétention de configuration, la seconde fonction peut être réduite soit avec rétention de configuration, pour conduire au composé majoritaire **173a**, ou bien avec inversion de chiralité, pour donner le composé *méso* **173b**. Une première explication possible pourrait être la compétition entre la réduction des deux fonctions P=O par deux molécules de phénylsilane (formation de **173a**) et la réduction par la même molécule de réducteur induisant une inversion de configuration du second centre permettant la formation de **173b**. Une seconde possibilité pourrait provenir des conditions opératoires qui pourrait permettre à un centre réduit d'être inversé. Une expérience simple est réalisée afin de vérifier cette hypothèse. Le composé *R,R*-DIPAMP **173a** est introduit avec 5 mol% de catalyseur et 2 équivalent de phénylsilane dans du toluène- d_8 , puis le mélange réactionnel est chauffé 2h à 100°C dans les conditions opératoires décrites dans le **Schéma 123** (**Figure 47**). Comme on peut le voir, une quantité très importante de composé *méso* **173b** est formée alors que le composé de départ était énantiopur. On peut donc conclure que la racémisation a lieu une fois la réduction effectuée avec l'inversion d'un des centre P-stéréogénique de manière thermique.

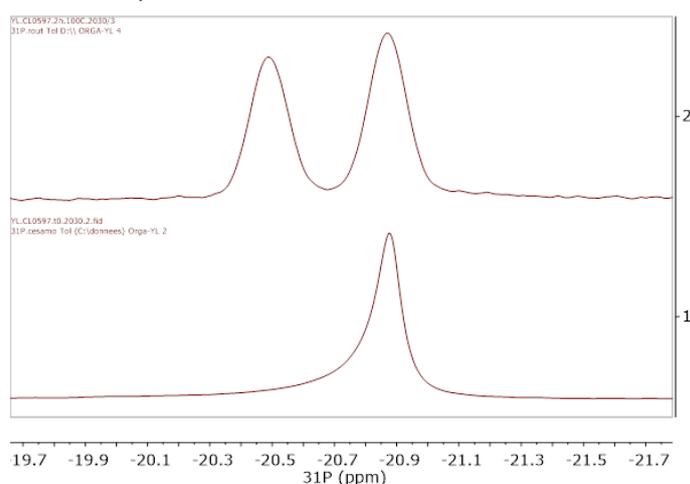


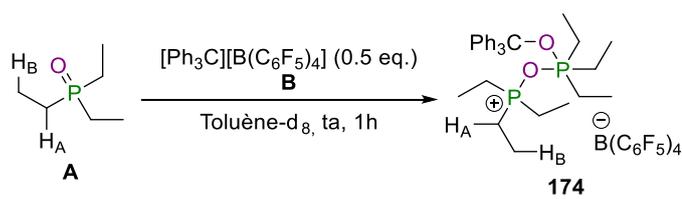
Figure 47 : Spectre RMN ^{31}P de la *R,R*-DIPAMP **173a** avant (spectre 1) et après chauffage à 100°C pendant 2h dans les conditions opératoires (spectre 2)

Ainsi, ce résultat est la preuve que nos conditions opératoires ne permettent pas la conservation de la chiralité.

4.6. Etude mécanistique

4.6.1. Investigation par RMN

Dans un premier temps, plusieurs expériences ont été réalisées dans le but d'observer des intermédiaires réactionnels permettant de proposer un mécanisme pour notre réaction. Dans cette partie du manuscrit, le substrat modèle, la triphénylphosphine, sera remplacé par la triéthylphosphine afin de permettre une meilleure distinction des différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel à travers leurs spectres RMN. Le temps de réaction avec ce substrat, relativement court à 80°C, constitue par ailleurs un avantage indéniable, permettant d'envisager une observation de la formation des produits intermédiaires à température ambiante.



	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}_\text{A}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}_\text{B}$ (ppm)
A	49.1	1.25-1.13 (m)	0.87 (dt, $J = 15.5, 7.7$ Hz)
A + 0.5 B (174)	69.3 + 56.0	1.11-0.96 (m)	0.75-0.62 (m)

Tableau 40 : Déplacements chimiques des protons et du phosphore pour le mélange 1 eq. Et_3PO et 0.5 eq. de catalyseur dans le toluène- d_8

Afin de simuler l'activité catalytique du trityle TFPB, 0.5 équivalent de ce dernier est introduit en présence d'un équivalent d'oxyde de triéthylphosphine (**Tableau 40**). Nous observons la présence de deux signaux sur le spectre RMN du phosphore, correspondant à deux atomes de phosphore qui n'ont pas le même environnement chimique. Le catalyseur (cation trityle) en quantité substœchiométrique se complexe à une première molécule d'oxyde de phosphine pour donner un intermédiaire (non représenté) se stabilisant avec une seconde molécule d'oxyde pour former un adduit **174**. En HMBC ^1H - ^{31}P , les deux signaux couplent avec les signaux des protons reportés dans le tableau ci-dessus (**Figure 48**).

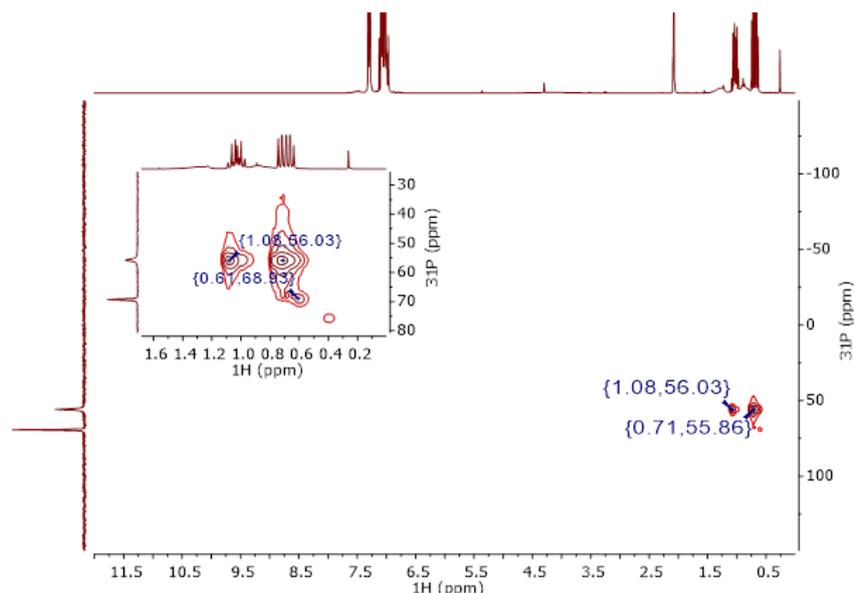


Figure 48 : Spectre RMN ^1H - ^{31}P HMBC de **174** dans le toluène- d_8

Ces deux valeurs sont déblindées par rapport à la phosphine libre ($\Delta(\delta^{31}\text{P}) = +20.2$ ppm et 6.9 ppm) indiquant un appauvrissement plus ou moins important de l'atome de phosphore dû au groupement donneur CPh_3 complexé à un des oxygènes. Lorsqu'on s'intéresse plus particulièrement à la région aliphatique du spectre RMN de **174**, on note que les protons en alpha et en bêta du phosphore sont blindés ce qui est en accord avec un appauvrissement en électrons du phosphore. On considère alors que l'adduit cationique formé active ainsi l'oxyde de phosphine pour faciliter sa réduction.

Au mélange précédent, un équivalent de silane est ajouté, entraînant la libération immédiate du gaz dihydrogène, visible sur la RMN du proton **Figure 49** ($\delta^1\text{H} = 4.5$ ppm). La triéthylphosphine est ainsi produite à température ambiante (indiquée en vert sur les spectres ^1H et ^{13}C). C'est d'ailleurs la seule espèce visible possédant un noyau phosphoré. En effet, comme on peut le constater sur les spectres RMN, l'adduit précédemment observé disparaît du milieu réactionnel. Nous nous attendions à trouver 0.5 eq. de triphénylméthane, or ce dernier est bien présent mais en moindre quantité.

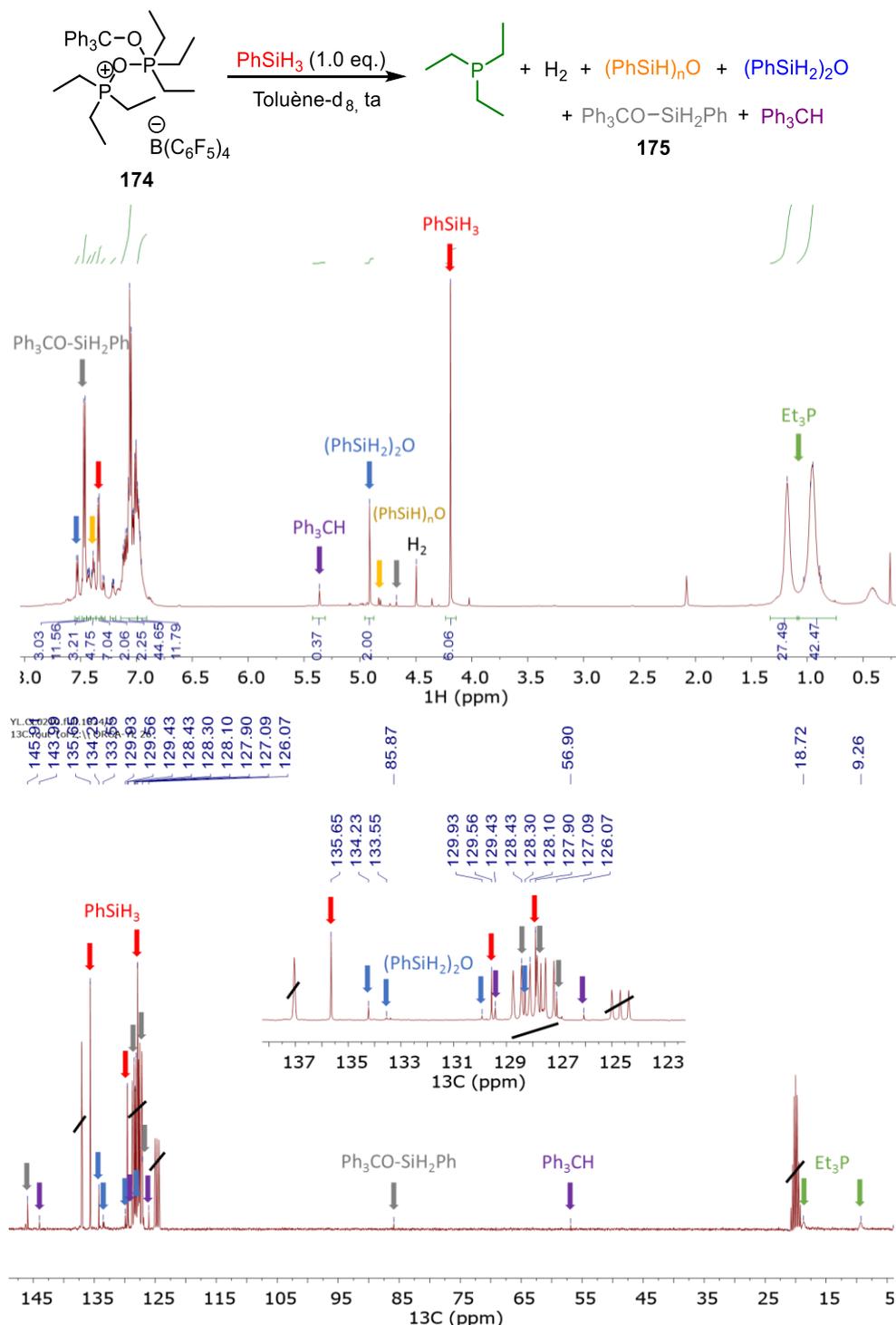


Figure 49 : Spectres RMN ^1H et ^{13}C du mélange de **174** avec 1 eq. de phénylsilane

En ce qui concerne les autres produits présents en solution, le phénylsilane (indiqué en rouge) qui n'a pas entièrement réagi, est facilement identifié. On peut également observer la présence de trois autres signaux non attribués entre 4-5 ppm, caractéristiques d'autres espèces possédant une liaison Si-H. Afin de mieux identifier les espèces présentes, nous avons fait l'acquisition des spectres en deux dimensions pour le silicium (^1H - ^{29}Si HSQC et HMBC, **Figure 50**). Au vu des mécanismes préalablement décrits dans la littérature, nous nous attendions à observer le dimère $\text{PhSiH}_2\text{OSiH}_2\text{Ph}$ (indiqué en bleu) et des siloxanes

sous la forme d'oligomères (indiqué en jaune) en plus faible quantité. Ce résultat est corrélé avec les déplacements chimiques observés, en accords avec la littérature²⁰⁰.

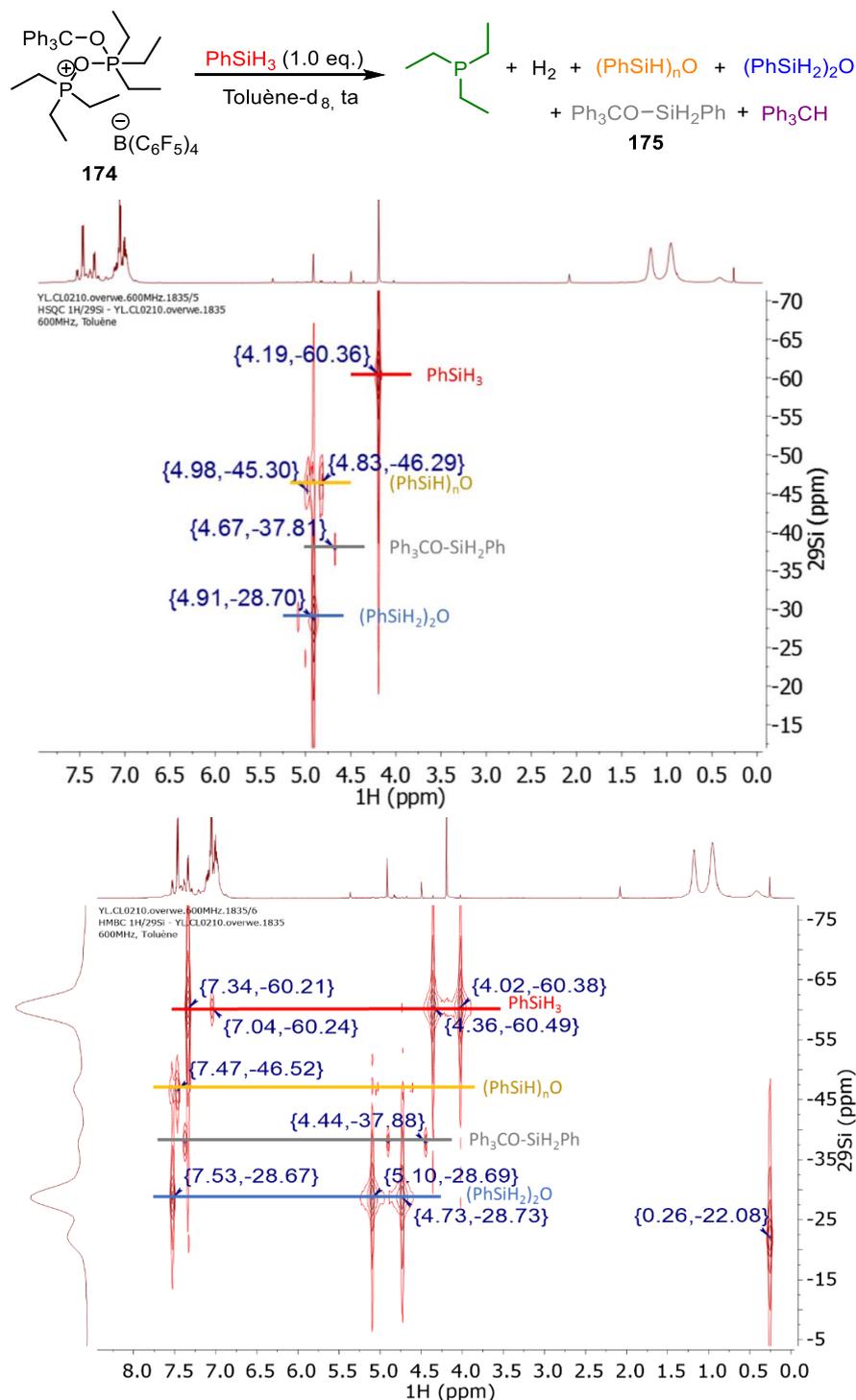


Figure 50 : Spectres RMN ^1H - ^{29}Si HSQC et ^1H - ^{29}Si HMBC du mélange de **174** avec 1 eq. de phénylsilane

La dernière espèce présente en faible quantité semblerait être le phényl(trityloxy)silane **175** ($\text{Ph}_3\text{CO-SiH}_2\text{Ph}$) indiqué en gris dans les figures **Figure 49** et **Figure 50**. Le déplacement chimique en silicium ($\delta^{29}\text{Si}$ = -37.8 ppm) semble indiquer la présence de liaisons Si-H et Si-O sur cette espèce suite aux déplacements chimiques des espèces avoisinantes. La valeur du déplacement chimique du carbone central ($\delta^{13}\text{C}$ = 85.9 ppm) est plus déblindée que celle du triphénylméthanol, qui est de 81.7 ppm dans le toluène- d_8 . Nous

²⁰⁰ J. Moineau, M. Granier, G. F. Lanneau, *Langmuir* **2004**, *20*, 3202–3207.

avons tenté d'isoler cette espèce **175** afin de confirmer sa structure en faisant réagir Ph_3COH et le phénylsilane, sans succès. Néanmoins, on peut supposer que cette dernière soit formée lors de l'étape d'amorçage du cycle catalytique (**Schéma 124**). Comme observé dans le **Tableau 30**, le trityle se complexe avec l'oxyde de phosphine afin d'activer et appauvrir la liaison P-O (**174**). Le réducteur approche le phosphore et transfère un de ses hydrogènes avec départ de la molécule de phosphine non activée et formation de l'ion silylium hautement réactif ainsi que de l'espèce pentacoordinée $\text{R}_3\text{P}(\text{H})\text{OCPh}_3$ **176** qui se réarrange pour libérer la phosphine réduite et le triphénylméthanol. Ce dernier n'a pas été observé, mais on peut supposer alors qu'il a la capacité de réagir avec une nouvelle molécule de silane pour former le composé phényl(trityloxy)silane **175** et du dihydrogène. La seconde voie d'accès au silylium est bien entendu la réaction de Bartlett-Condon-Schneider qui permet de générer le cation silylé directement à partir du silane et du catalyseur.

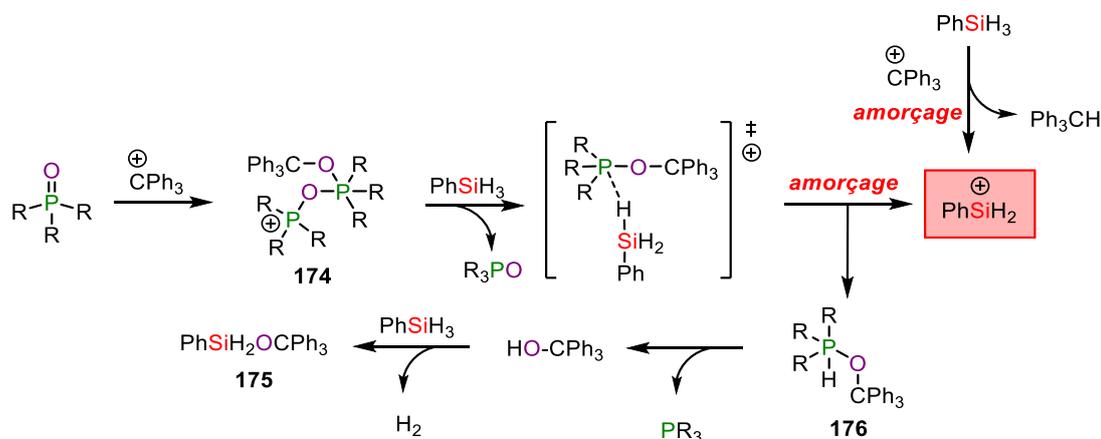


Schéma 124 : Mécanisme proposé pour la formation du sous-produit **175**

Sur la base des expériences décrites ci-dessus, nous proposons le mécanisme suivant afin d'expliquer la réactivité du trityle TFPB en présence du phénylsilane dans la réduction des oxydes de phosphines (**Schéma 125**). La réaction débute par la formation d'un ion silylium en présence de l'oxyde de phosphine, selon une des deux voies réactionnelles mises en avant **Schéma 124**. Lorsque ce cation silylé très réactif se trouve en présence de l'oxyde de phosphine, celui-ci se complexe sur l'oxygène de la liaison P=O pour former **177**. La présence de ce silylphosphonium est supportée par les expériences rassemblées dans le **Tableau 26** indiquant la formation d'un ion silylium stabilisé intramoléculairement. Par analogie, on peut donc conclure que le phénylsilylium et ses dérivés ont des comportements similaires.

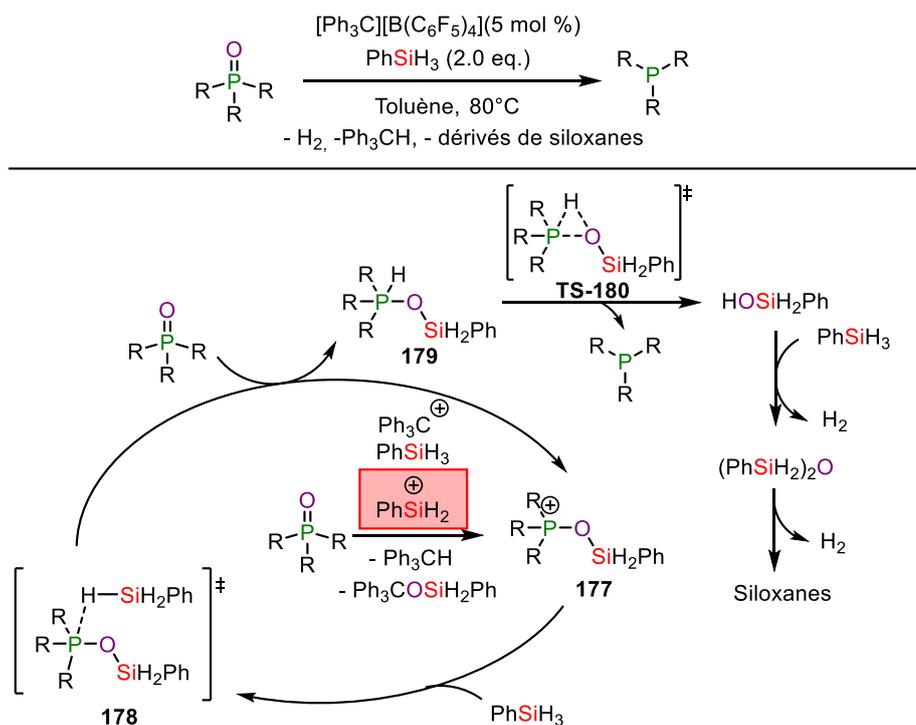


Schéma 125 : Mécanisme proposé pour la réduction des oxydes de phosphines en présence de phénylsilane catalysée par le trityle TFPFB (contre-anion TFPFB omis pour plus de clarté)

Un transfert d'hydrure d'une deuxième molécule de PhSiH₃ conduit à l'espèce intermédiaire R₃P(H)OSiR'₃ **178** et régénère l'espèce active **177** permettant de clore le cycle catalytique (**Schéma 125**). L'intermédiaire instable **179** se dissocie rapidement pour libérer la produit réduit et libère le phénylsilanol. Cette intermédiaire a été calculé et modélisé par Demchuk pour la réduction de l'oxyde de triéthylphosphine en présence du phénylsilane²⁰¹. Il montre également la présence d'un état de transition **TS-180** où les liaisons P-O et P-H sont rompues simultanément (**Schéma 126**).

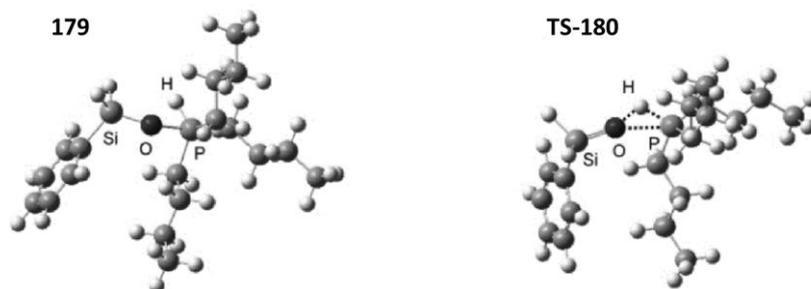


Schéma 126 : Structures calculées par Demchuk entre le phénylsilane et l'oxyde de tri-*n*-butylphosphine calculées par B3LYP/6-31-G(d) (PCM)²⁰¹

Le phénylsilanol obtenu peut ainsi former H₂ et le dimère (PhSiH₂)₂O qui peut se réarranger en siloxanes après libération de H₂ (**Schéma 125**). En effet, avant purification, de tels composés sont visibles par spectrométrie RMN.

4.7. Conclusion

En conclusion, nous avons montré que le catalyseur Ph₃C⁺ TFPFB est compétitif avec les acides de Lewis non-métalliques publiés à ce jour. Il permet de réduire une grande variété de substrats possédant une ou

²⁰¹ O. M. Demchuk, R. Jasiński, K. M. Pietrusiewicz, *Heteroat. Chem.* **2015**, *26*, 441–448.

plusieurs liaisons doubles phosphore-oxygène, tout en étant chimiosélectif de la liaison P=O difficile à rompre. Nous avons toutefois pu noter plusieurs limitations de notre méthodologie, notamment l'encombrement stérique ainsi que la présence de liaisons C=O à proximité du centre réactif qui entraîne une double réduction. Une étude a été réalisée sur la chiralité P-centrée, et la conservation de celle-ci lors de la réduction de la liaison P=O. Enfin, nous avons pu apporter quelques éléments expérimentaux par spectrométrie RMN concernant les intermédiaires réactionnels impliqués dans le processus de réduction, permettant d'étayer notre proposition mécanistique.

5. Conclusion

Dans de ce chapitre, nous avons testé des réactions très classiques des ions silyliums afin de pouvoir comparer notre catalyseur à la littérature. Nous avons observé avec quelques transformations standards (réactions de Diels-Alder, hydrodéfluoration) que nos catalyseurs silyliums n'étaient pas compétitifs avec les ions silyliums extrêmement électrophiles décrits dans la littérature à cause de la stabilisation intramoléculaire qui tempère fortement leurs réactivités. Nous avons alors axé nos recherches sur les problèmes d'induction asymétrique en cherchant à transférer la chiralité du silylium **104** lors de réactions de Diels Alder, ou de former des silanes chiraux à partir d'ions silyliums chiraux, malheureusement avec un succès mitigé. Lors de nos travaux sur la réduction des oxydes de phosphines à l'aide des ions silyliums, nous avons pu déduire que le substrat silylquinoléinium n'était pas le plus efficace. La présence en quantité catalytique du trityle TFPB est suffisante pour générer *in situ* un cation silylé qui permet de réduire très efficacement la liaison P=O, avec une grande tolérance pour les autres fonctions chimiques. Une optimisation des conditions opératoires ainsi qu'une étude expérimentale ont été réalisées afin de déterminer le mécanisme de cette réaction.

CHAPITRE 5

Utilisation des silylquinoléiniums pour la synthèse de polymères

Chapitre 5 : Utilisation des silylquinoléiniums pour la synthèse de polymères

1. Etat de l'art

Les polymères sont constitués de macromolécules résultant de l'assemblage covalent de plusieurs centaines, voire plusieurs milliers d'unités monomères. La catalyse des polymères possède de nombreuses contraintes comme le nombre de *turnover* (TON : Turn-Over Number), la fréquence de ses derniers (TOF : Turn-Over Frequency), ou encore la sélectivité (chimio-, régio- et stéréosélectivité) du catalyseur. Des problèmes inhérents à la polymérisation viennent s'ajouter : tels que le contrôle du poids moléculaire, la distribution de la masse moléculaire des macromolécules, la nature et le nombre de bout-de-chaînes du polymère, la topologie de la macromolécule (linéaire, ramifiée, cyclique, la présence et/ou le degré de réticulation), ou encore les fonctions et la séquence des monomères le long de la chaîne du polymère.

Dans ce manuscrit, notre attention se portera sur la famille des polyesters aliphatiques.

1.1. Intérêt pour les polyesters aliphatiques

Au cours de ces dernières années, les polyesters aliphatiques ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur nature biodégradable et biocompatible. En effet, ils sont théoriquement dégradables par hydrolyse, la réaction d'estérification étant thermodynamiquement réversible. L'intérêt premier de cette biodégradabilité est une réponse aux problématiques environnementales avec le recyclage des matières plastiques. Avec l'essor d'une prise de conscience écologique de la population, soutenue par de nouvelles réglementations (REACH, ...), un effort important est porté actuellement vers le développement de matériaux alternatifs moins polluants, tout en conservant les propriétés physiques à l'origine de leur immense succès (légèreté, bonnes propriétés physiques et mécaniques, résistance aux attaques biologiques et au vieillissement physique). L'utilisation de ces polyesters dans le domaine biomédical, avec notamment la formulation pour l'encapsulation de médicaments²⁰², la fabrication de prothèses, d'implants dégradables ou de fils de suture résorbables, constitue une des applications les plus importantes. La plupart de ces utilisations font appel aux polyesters aliphatiques les plus développés industriellement qui sont jusqu'à présent les polymères biodégradables les plus étudiés, notamment le poly(acide lactide) PLA, poly(acide glycolique) PGA, et le poly(ϵ -caprolactone) PCL (**Schéma 127**).

²⁰² K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer, K. M. Shakesheff, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3181–3198.

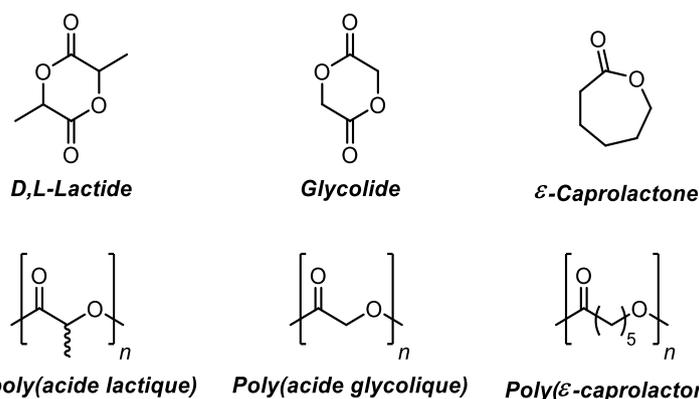


Schéma 127 : Monomères et polymères associés de la famille des polyesters aliphatiques

Les PLA et PGA et les copolymères correspondants sont les polymères dégradables les plus utilisés à ce jour, principalement dans l'industrie médicale. Leurs applications sont bien résumées dans la revue de Ueda et Tabata²⁰³. La PCL trouve quant à elle des applications plus diverses, en tant que thermoplastique (par exemple pour des semelles de chaussures) ou combinée à d'autres polymères grâce à sa bonne compatibilité liée à ses propriétés mécaniques et biologiques.

Il existe deux voies de synthèse pour obtenir ces polymères, par polycondensation et par ouverture de cycle, aussi connue sous le terme *Ring Opening Polymerization* (ROP).

1.2. Synthèse des polyesters par polycondensation

La polycondensation est une polymérisation par étape. Les polyesters aliphatiques peuvent être préparés par polycondensation d'un diacide et d'un diol (**Schéma 128, 1.**) ou bien par polycondensation d'un hydroxy-acide (**Schéma 128, 2.**).

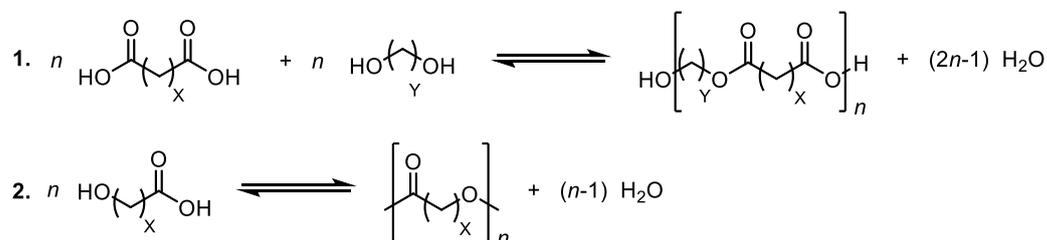


Schéma 128 : Schéma général de synthèse d'un polyester par polycondensation

L'inconvénient majeur de cette voie de polymérisation réside en la formation d'eau comme sous-produit. En effet, il a été mentionné précédemment que les réactions d'hydrolyse des fonctions esters peuvent dégrader le polymère, c'est pourquoi l'eau doit donc être écartée du milieu réactionnel. Dans le cas de la synthèse des PCL par polycondensation, les conditions réactionnelles sont en effet poussées²⁰⁴ (sous vide, à haute température) afin d'éliminer les réactions secondaires. En comparaison, les temps de réaction sont beaucoup plus longs en catalyse enzymatique²⁰⁵ pour atteindre des polymères de masses faiblement contrôlées.

²⁰³ H. Ueda, Y. Tabata, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2003**, *55*, 501–518.

²⁰⁴ M. Sokolsky-Papkov, R. Langer, A. J. Domb, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 502–511.

²⁰⁵ O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147–6176.

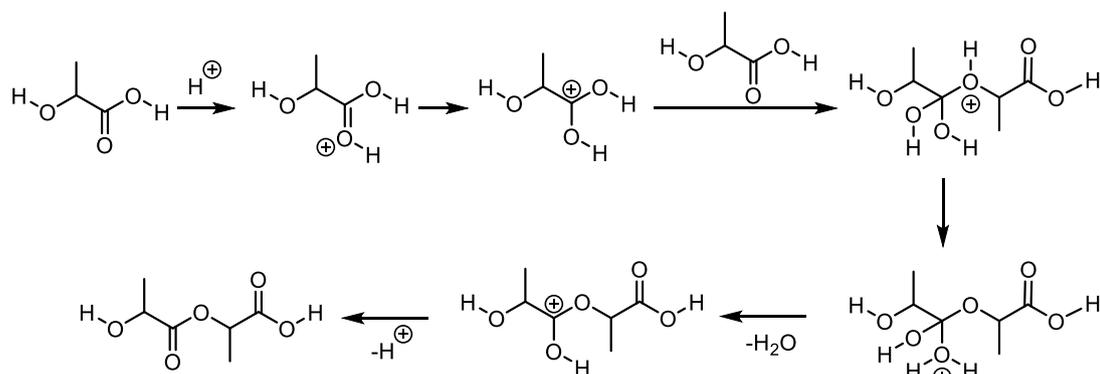


Schéma 129 : Mécanisme de la polymérisation par polycondensation

Les propriétés physiques des polyesters (point de fusion, cristallinité, tension mécanique, biodégradabilité) dépendent fortement de la structure chimique et de la masse moléculaire. Par exemple, dans le cas des PLA et PGA qui peuvent être synthétisés par polycondensation acido-catalysée des acides lactiques et/ou glycolique (**Schéma 129**), les masses obtenues par polycondensation sont faibles (10^4 g/mol)²⁰⁶, les impuretés et l'eau sont difficiles à éliminer, conduisant à des polymères aux propriétés mécaniques peu satisfaisantes. Il a donc été nécessaire de développer une seconde voie de polymérisation afin d'accéder à des matériaux aux propriétés valorisables.

1.3. Synthèse des polyesters par ouverture de cycle

La polymérisation par ouverture de cycle de monoesters cycliques a été découverte dans les années 30 par Carothers avec la polymérisation des ϵ -caprolactones par voie thermique²⁰⁷. Malheureusement cette voie, ainsi que l'ouverture de cycle par hydrolyse sont des réactions peu contrôlées et qui impliquent en général la formation d'un nombre important de réactions secondaires. Depuis lors, des travaux importants sur la ROP ont été réalisés sur des lactones de tailles de cycle différentes, des lactides, des siloxanes, etc. Cette voie de polymérisation s'oppose à la polycondensation par ses conditions beaucoup plus douces : températures bien moins élevées et des cinétiques plus rapides.

De nombreux chercheurs ont concentré leurs efforts sur la découverte de catalyseurs sélectifs permettant la synthèse de polyesters avec une masse molaire contrôlée élevée, une faible polydispersité, des réactions secondaires limitées. Il existe trois mécanismes principaux décrits dans la littérature permettant de rationaliser la polymérisation organocatalytique par ouverture d'esters aliphatiques cycliques.

1.3.1. Voie cationique

La ROP des lactones et des carbonates cycliques ont été réalisées en utilisant des agents alkylants et acylants²⁰⁸, des acides de Lewis et des acides protiques. Ils ont principalement été étudiés par l'équipe du professeur Kricheldorf en Allemagne. Les polymérisations cationiques de nombreux monomères (ϵ -caprolactone CL, δ -valérolactone VL, DL-lactide LA et glycolide) sont catalysées par les agents d'alkylation suivants : le triflate de méthyle (MeOTf), le fluorosulfonate de méthyle (MeOSO₂F)²⁰⁹ ou le triflate de

²⁰⁶ G.-X. Chen, H.-S. Kim, E.-S. Kim, J.-S. Yoon, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 468–472.

²⁰⁷ F. J. van Natta, J. W. Hill, W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 455–457.

²⁰⁸ A. Hofman, R. Szymański, S. Słomkowski, S. Penczek, *Makromol. Chem.* **1984**, *185*, 655–667.

²⁰⁹ J. M. Jonté, R. Dunsing, H. R. Kricheldorf, *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1985**, *22*, 495–514.

triméthylsilyle (Me_3SiOTf)²¹⁰. Le mécanisme proposé met en jeu l'activation du monomère par ouverture de cycle par rupture de la liaison *O*-alkyle, suivie d'une propagation par transfert d'extrémité de chaîne entre le contre anion et un autre monomère (**Schéma 130** avec LA et MeOTf). Cette voie mécanistique est communément appelée "Active Chain-End propagation mechanism" (ACE).

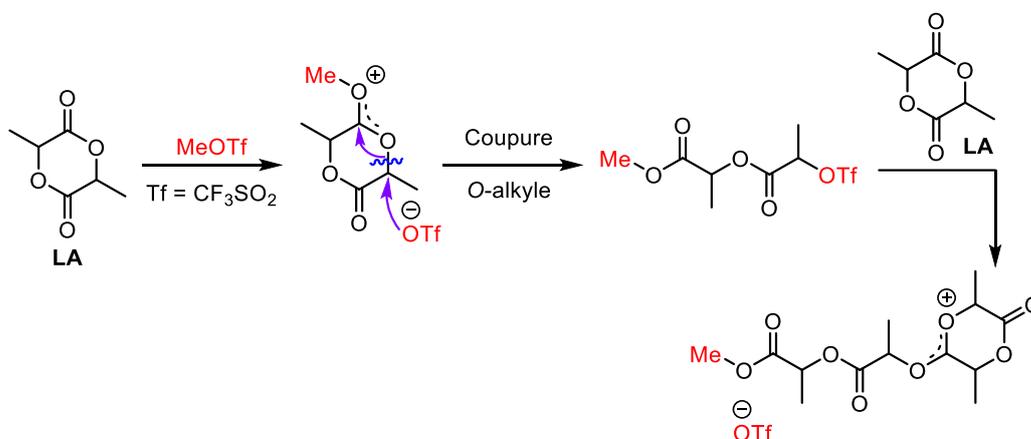


Schéma 130 : Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle cationique ACE

Ces premiers exemples montrent l'importance d'activer le monomère pour réussir à le polymériser. Cependant la polymérisation cationique ACE est difficile à contrôler dans des conditions opératoires douces. La solution proposée pour pallier ce problème est l'emploi d'un nucléophile agissant comme un amorceur protique, le plus souvent un alcool. Son rôle est de s'insérer dans le polymère et de permettre ainsi au catalyseur de rester libre tout au long de la réaction afin d'obtenir un meilleur contrôle de la longueur du polymère.

Par conséquent, l'emploi d'acides de Brønsted, organiques ou non, couplé à un amorceur protique, constitue une méthode de choix pour la ROP des lactones et des carbonates cycliques. Endo²¹¹ et Jérôme²¹² dans les années 2000 ont été les pionniers dans le domaine, avec l'utilisation de $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ comme catalyseur. Ils ont démontré le rôle essentiel d'un amorceur protique dans le milieu. Bourissou²¹³ et son équipe ont par la suite proposé une polymérisation cationique contrôlée en employant l'acide triflique. Ce dernier active le monomère ester cyclique et un alcool (ou l'eau) afin d'amorcer la polymérisation. La polymérisation suit probablement le mécanisme suivant : protonation du monomère, attaque nucléophile par l'alcool (initialement introduit dans la réaction ou celui de la chaîne en cours d'élongation). L'ouverture de cycle aurait lieu ici par clivage de liaison *O*-acyle et non *O*-alkyle comme précédemment (**Schéma 131** avec CL et HOTf). Cette voie mécanistique est quand-à-elle connue sous le terme "Activated Monomer propagating mechanism" (AM).

²¹⁰ R. Dunsing, H. R. Kricheldorf, *Eur. Polym. J.* **1988**, *24*, 145–150.

²¹¹ Y. Shibasaki, H. Sanada, M. Yokoi, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4316–4320.

²¹² X. Lou, C. Detrembleur, R. Jérôme, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1190–1195.

²¹³ D. Bourissou, B. Martin-Vaca, A. Dumitrescu, M. Graullier, F. Lacombe, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9993–9998.

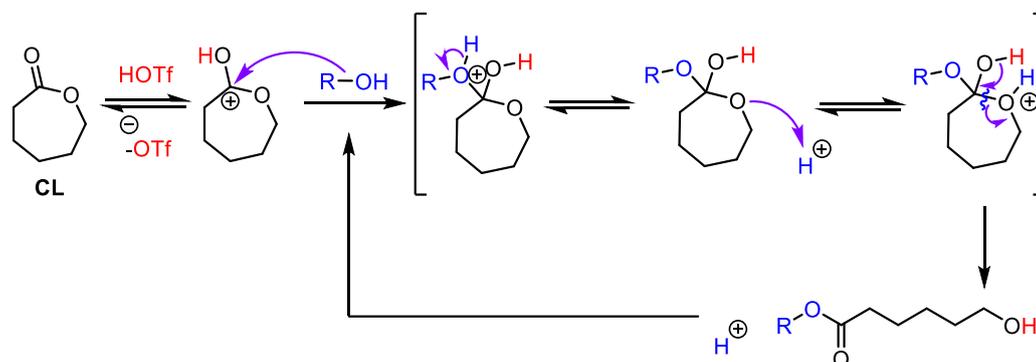


Schéma 131 : Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle cationique AM

A ce jour, il existe une grande diversité de systèmes catalytiques basés sur l'utilisation d'acides de Brønsted se situant sur une gamme d'acidité très large²¹⁴. Différents types de monomères ayant des propriétés diverses peuvent être polymérisés et copolymérisés de façon contrôlée. L'ouverture de cycle catalysée par les acides de Brønsted est une méthode efficace pour préparer des polymères dans des conditions plus ou moins douces, en activant soit le monomère, soit l'amorceur s'il y en a un.

1.3.2. Voies anionique et nucléophile

La polymérisation par ouverture de cycle anionique s'effectue principalement avec des catalyseurs à base de métaux alcalins (lithium²¹⁵, potassium²¹⁶) ou des métaux plus rares²¹⁷. Une espèce anionique attaque le carbone du groupement carbonyle du monomère provoquant l'élongation de la liaison carbone-oxygène et la formation d'un alcoolate. Le monomère cyclique s'ouvre ainsi par la rupture de la liaison O-acyle et forme en bout de chaîne un ester et une espèce alcoolate active, qui sera régénérée après l'addition de chaque unité monomère (**Schéma 132** avec LA et MeOK). Ces espèces présentent une forte activité catalytique mais forment des polyesters présentant une grande polydispersité en raison des nombreuses transestérifications parasites. Il est donc difficile de contrôler les propriétés de ces polymères.

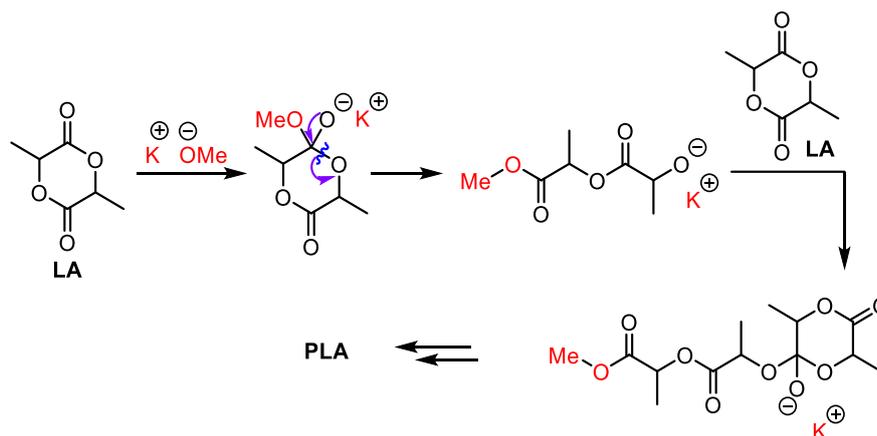


Schéma 132 : Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle anionique

²¹⁴ B. Martin-Vaca, D. Bourissou, in *Polym. Chem. Ser.* (Eds.: A. Dove, H. Sardon, S. Naumann), Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2018**, pp. 37–86.

²¹⁵ H. R. Kricheldorf, C. Boettcher, *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 1665–1669.

²¹⁶ Z. Jedliński, W. Wałach, P. Kurcok, G. Adamus, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 2051–2057.

²¹⁷ X. Deng, M. Yuan, C. Xiong, X. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 1401–1408.

Les catalyseurs basiques et nucléophiles utilisés en complément d'un amorceur protique, le plus souvent un alcool, ont connu un essor remarquable ces dernières années. Le mode d'action de ces catalyseurs est notamment basé sur leur basicité et l'activation de l'amorceur protique (**Schéma 133, 1.**) ou sur leur caractère nucléophile et l'activation du monomère (**Schéma 133, 2.**).

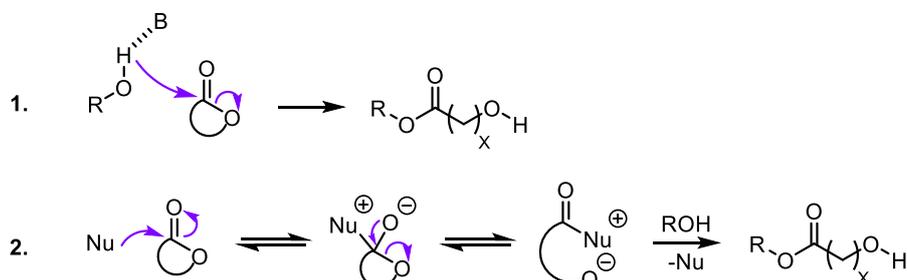


Schéma 133 : Mode d'action et mécanisme d'ouverture de cycle avec des catalyseurs basiques (1.) et nucléophile (2.)

Il existe différents types de ses catalyseurs qui seront présentés dans ce manuscrit (**Schéma 134**).

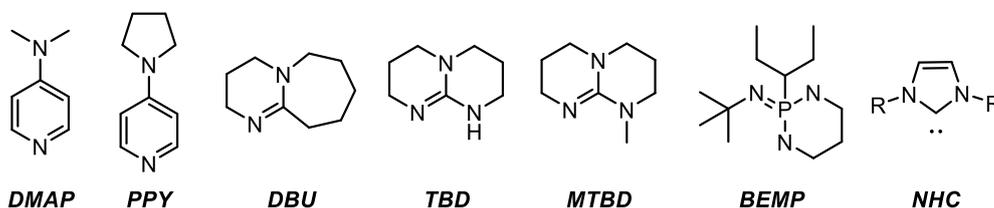


Schéma 134 : Exemples de catalyseurs nucléophiles et basiques testés pour la ROP des monoesters

Les bases azotées, la 4-(diméthylamino)pyridine (DMAP) et la 4-pyrrolidinopyridine (PPY), ont été les premiers organocatalyseurs de la polymérisation vivante du lactide en 2001²¹⁸. Le mode d'action est ambigu avec une première proposition de mécanisme de type "activation de monomère" impliquant l'activation nucléophile du lactide, hypothèse contredite par l'équipe de Bourissou²¹⁹ qui suggère que le mécanisme basique est plus bas en énergie. Finalement ces deux modèles sont conciliés en 2012 par une étude cinétique²²⁰ montrant que la DMAP utilisée en excès vis-à-vis de l'alcool permet à la fois l'activation nucléophile du LA et l'activation basique de l'alcool (**Schéma 135**).

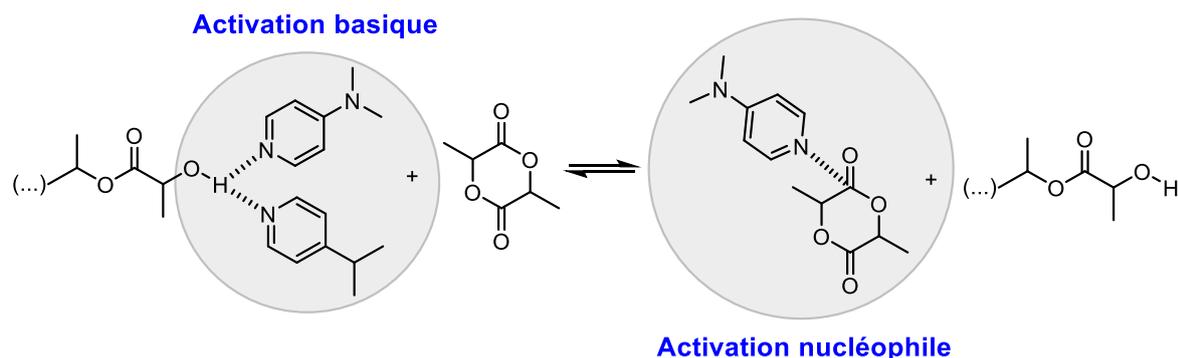


Schéma 135 : Représentation des activations basiques et nucléophiles de l'alcool et du monomère de LA par la DMAP

Toujours dans la catégorie des bases azotées, on trouve le DBU (1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ène), la super-base TBD (1,4,7-triazabicyclodécène) et sa dérivée MTBD (N-méthyl TBD) (**Schéma 134**). Guillaume *et al.* ont démontré l'efficacité de la DBU et plus particulièrement du TBD pour polymériser en masse par

²¹⁸ F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser, J. L. Hedrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2712–2715.

²¹⁹ C. Bonduelle, B. Martín-Vaca, F. P. Cossío, D. Bourissou, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 5304–5312.

²²⁰ O. Coulembier, P. Dubois, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2012**, *50*, 1672–1680.

ouverture de cycle à 60°C la difficile β -butyrolactone (BL)²²¹. Le mécanisme en jeu dans ce cas semble être anionique²²².

La particularité du TBD est liée à sa structure chimique qui permet une activation bifonctionnelle électrophile et nucléophile avec un site N-H donneur vis-à-vis du monomère, et un site accepteur du proton de l'alcool de la chaîne de propagation (**Schéma 136**, avec VL). La polymérisation dans ce cas-là est très rapide mais pas 100% sélective, et doit être stoppée avant que les réactions de transestérifications ne commencent.

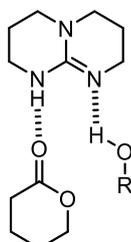


Schéma 136 : Activation bifonctionnelle monomère amorceur TBD

Ce même article²²¹ met également en avant un autre type de catalyseur super-basique, les organophosphazènes. Le BEMP (2-tert-butylimino-2-diéthylamino-1,3-diméthylperhydro-1,2,3-diazaphosphorine) ($^{\text{MeCN}}\text{pK}_{\text{BH}^+}$ 27.6) est une base de force équivalente à la DBU ($^{\text{MeCN}}\text{pK}_{\text{BH}^+}$ 24.3) et la MTBD ($^{\text{MeCN}}\text{pK}_{\text{BH}^+}$ 25.4) d'où son mode d'action très similaire avec la BL. Il polymérise également les autres monomères esters cycliques (CL, VL, LA)²²³. Son inconvénient majeur est sa toxicité qui représente une limitation importante pour beaucoup d'applications, surtout dans le domaine biomédical.

A l'inverse, dans la catégorie des espèces basiques mais plus nucléophiles possédant des qualités catalytiques intéressantes on trouve les carbènes N-hétérocycliques (NHCs) (**Schéma 134**). En 2002, Hedrick et Waymouth ont proposé pour les NHCs un mécanisme de type nucléophile²²⁴. En 2005, des calculs DFT ont montré la possibilité d'avoir un mécanisme de type ACE²²⁵ avec un intermédiaire zwitterionique qui réagit avec l'alcool pour régénérer le catalyseur et amorcer/propager la polymérisation (**Schéma 137**, avec LA). Finalement, une étude²²⁶ a démontré leur caractère bifonctionnel, suggérant que les deux mécanismes peuvent avoir lieu avec de nombreux monomères. Il est possible, contrairement à la DMAP, de moduler les propriétés des NHCs en modifiant leurs propriétés basiques et nucléophiles grâce aux effets électroniques et stériques²²⁷.

²²¹ C. G. Jaffredo, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1938–1944.

²²² S. Moins, C. Henoumont, J. De Winter, A. Khalil, S. Laurent, S. Cammas-Marion, O. Coulembier, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1840–1847.

²²³ L. Zhang, F. Nederberg, R. C. Pratt, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, C. G. Wade, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4154–4158.

²²⁴ G. W. Nyce, J. A. Lamboy, E. F. Connor, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3587–3590.

²²⁵ C.-L. Lai, H. M. Lee, C.-H. Hu, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6265–6270.

²²⁶ D. Patel, S. T. Liddle, S. A. Mungur, M. Rodden, A. J. Blake, P. L. Arnold, *Chem. Commun.* **2006**, 1124.

²²⁷ G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046–3056.

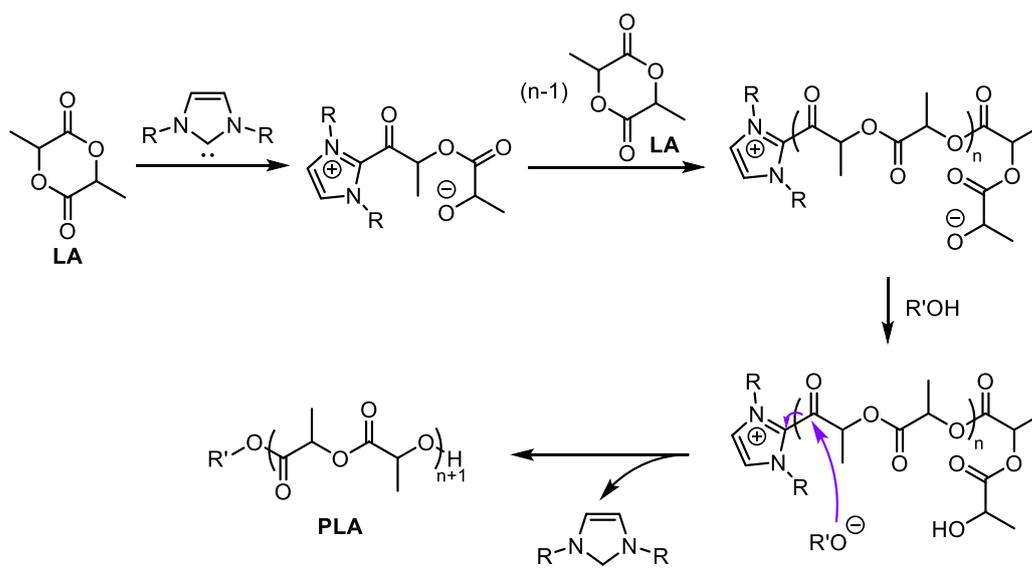


Schéma 137 : Mécanisme proposé pour la polymérisation par ouverture de cycle de type zwitterionique catalysée par le NHC

1.3.3. Activation bifonctionnelle

Comme nous avons pu le voir précédemment avec des catalyseurs tels que la DMAP, l'activation basique est en compétition avec l'activation nucléophile, ce qui peut avoir un impact sur le contrôle de la polymérisation. Un nouveau concept de catalyseur a alors été envisagé, basé sur un système qui active les deux espèces réactives de façon distinctes. L'activation bifonctionnelle consiste donc à avoir, à la fois, une liaison hydrogène accepteur pour activer les bouts de chaînes et une liaison hydrogène donneur pour activer le monomère. Une telle activation peut être réalisée avec une seule molécule (par exemple TBD (**Schéma 136**) ou par une catalyse bimoléculaire avec activation du monomère et de l'alcool (amorceur/bout de chaîne) séparément.

Hedrick *et al.* ont observé qu'en associant une base forte comme la DBU, la MTBD²²⁸ et plus tard le BEMP²²⁹ avec une thiourée, une activation concertée de l'amorceur et du monomère était effective (**Schéma 138**, avec TMC). Ces cocatalyseurs sont efficaces pour une large gamme de monomères : VL, CL, LA et le carbonate de triméthylène (TMC) et d'autres. Ce système permet un contrôle très efficace de la polymérisation mais les cinétiques de ses polymérisations restent très lentes. Il est donc nécessaire de trouver le juste équilibre entre une polymérisation rapide et contrôlée. L'utilisation de l'urée et d'une base organique forte (ex : MTBD, DBU, BEMP) à la place de la thiourée améliore grandement l'activité du système catalytique²³⁰.

²²⁸ B. G. G. Lohmeijer, R. C. Pratt, F. Leibfarth, J. W. Logan, D. A. Long, A. P. Dove, F. Nederberg, J. Choi, C. Wade, R. M. Waymouth, et al., *Macromolecules* **2006**, *39*, 8574–8583.

²²⁹ O. I. Kazakov, P. P. Datta, M. Isajani, E. T. Kiesewetter, M. K. Kiesewetter, *Macromolecules* **2014**, *47*, 7463–7468.

²³⁰ N. U. Dharmaratne, J. U. Pothupitiya, T. J. Bannin, O. I. Kazakov, M. K. Kiesewetter, *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 421–425.

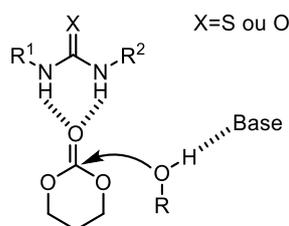


Schéma 138 : Activation bifonctionnelle monomère amorceur (thio)urée/base

La déprotonation de l'urée et du thiourée, avec des bases fortes comme les alcoolates ou les hydrures métalliques, forment les anions correspondants (imidate ou thioimidate) extrêmement actifs pour la ROP des lactones et du lactide^{231,232}. En effet, la catalyse à l'aide de MeOK seul conduit à un indice de polydispersité 200 fois plus large (2.22 vs 1.06) et la cinétique du système cocatalytique est 25 fois plus rapide que celle de l'anion thiouré. Ainsi, les polymérisations avec la VL et la CL procèdent en seulement quelques secondes selon un mécanisme très similaire à celui du TBD bifonctionnel avec les lactones (**Schéma 139** avec VL et MeOK)²³¹ puisque le transfert de proton pour former l'espèce hyperactive d'imidate est largement irréversible.

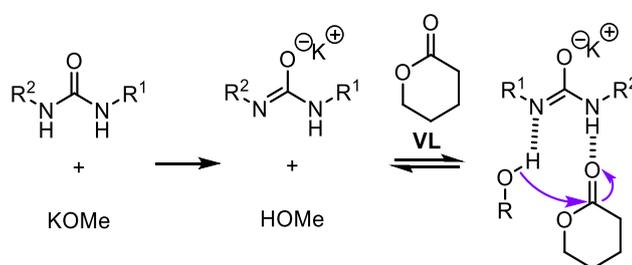


Schéma 139 : Activation bifonctionnelle monomère amorceur imidate

1.3.4. Réactions secondaires

Comme il a été décrit précédemment, il existe de nombreux catalyseurs disponibles commercialement ou décrits dans la littérature. Les réactions secondaires communes aux différents mécanismes présentés sont les réactions de transestérifications qui peuvent être intra et/ou intermoléculaires. Les réactions de transestérification intermoléculaire se traduisent par un réarrangement des chaînes, impactant fortement à la hausse l'indice de dispersité (**Schéma 140**).

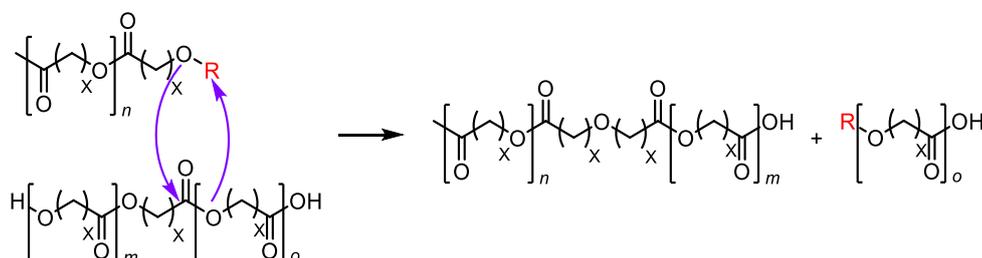


Schéma 140 : Transestérification intermoléculaire

Les réactions intramoléculaires engendrent l'apparition de polymères cycliques de faibles masses qui se répercutent sur la masse moyenne du polyester qui diminue (**Schéma 141**).

²³¹ B. Lin, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1645–1652.

²³² X. Zhang, G. O. Jones, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 1047–1053.

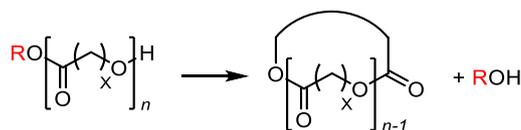


Schéma 141 : Transestérification intramoléculaire

Dans les deux cas, ces réactions peuvent être évitées en maîtrisant les cinétiques de polymérisation afin d'atteindre une polymérisation bien contrôlée.

1.4. Synthèse des polyesters cycliques

Contrairement à leurs analogues linéaires bien plus communs, les polymères cycliques possèdent une structure sous forme d'anneaux et donc une absence de bout de chaîne. Grâce à leur topologie, les polymères cycliques présentent des propriétés exceptionnelles par rapport aux macromolécules ramifiées ou linéaires. En effet, la mobilité des groupements terminaux représente un facteur important pour la dynamique des polymères linéaires. La topologie cyclique restreint de façon significative ses mouvements et limite les conformations que peuvent adopter le polymère. L'absence de bouts de chaînes et de points de branchement dans le motif cyclique (**Figure 51**, figure de gauche) permettent une structure avec une homogénéité chimique et physique le long du squelette, impactant son mouvement segmentaire et le mouvement global de la chaîne.

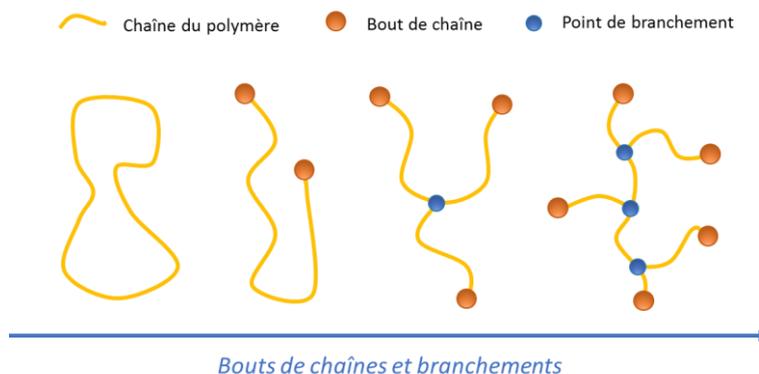


Figure 51 : Architectures de polymères synthétiques en faisant varier le nombre de bouts de chaînes et les points de jonction

En plus des propriétés des polyesters bien établies, les analogues cycliques sont un outil supplémentaire pour moduler leur solubilité, leur cristallinité et leur profil de dégradation tout en conservant les propriétés biocompatibles du polymère et les mêmes produits de dégradations bien connus²³³. Ces matériaux possèdent donc un potentiel élevé pour des applications industrielles notamment dans le domaine biomédical.

Inspirés par les premières découvertes des biomolécules macrocycliques dans les années 60 (ADN peptides, lipides cycliques), les polyméristes ont cherché à développer des voies de synthèse pour préparer des polymères cycliques et étudier leurs propriétés physiques. Les premiers polymères cycliques ont été préparés à partir des sous-produits oligomères de polycondensation. Depuis lors, il existe deux méthodes distinctes pour générer des polymères cycliques : par fermeture de cycle (bi ou unimoléculaire) et par extension de cycle.

²³³ F. M. Haque, S. M. Grayson, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 433–444.

1.4.1. Fermeture de cycle

Dans un premier temps, nous allons regarder plus en détail la fermeture de cycle en utilisant un système bimoléculaire. Un polymère bifonctionnel effectue une réaction de couplage avec un agent de couplage également bifonctionnel (**Figure 52**). Il existe alors une compétition entre la formation des polymères cycliques et l'extension de polymères linéaires. Même si une forte dilution du milieu permet de limiter la formation de sous-produits non-cycliques, les temps de réactions s'allongent sans pouvoir s'affranchir de purifications ardues.

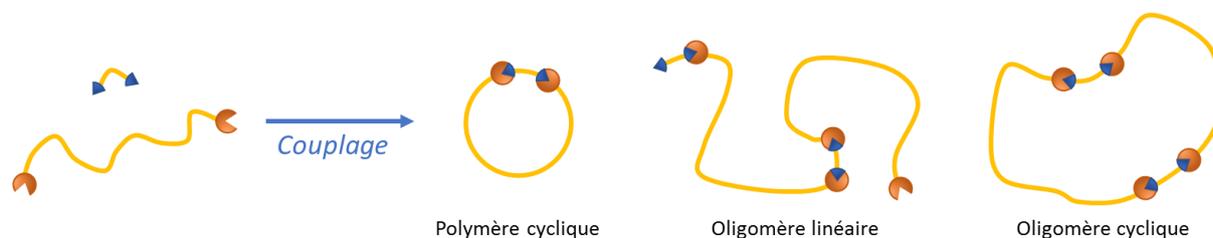


Figure 52 : Fermeture de cycle bimoléculaire, utilisant un polymère bifonctionnel et un agent de couplage bifonctionnel

Une méthode élégante a été développée par le groupe de Tezuka qui utilise des bouts de chaînes chargés positivement réagissant avec un dianion en milieu dilué²³⁴. Cette approche utilise l'attraction électrostatique pour permettre la cyclisation en formant une liaison covalente, permettant ainsi la formation de polymères cycliques très purs avec de bons rendements.

Pour la fermeture de cycle à partir d'un système unimoléculaire, la cyclisation s'effectue par couplage entre les bouts de chaînes opposés et complémentaires d'un même polymère dans des conditions diluées (**Figure 53**). En revanche, lorsque le poids moléculaire augmente il devient de plus en plus difficile au bout de chaîne du polymère de trouver le second pour réagir. A cause de l'entropie, il est donc compliqué de cycliser des polymères avec de très hautes masses moléculaires.

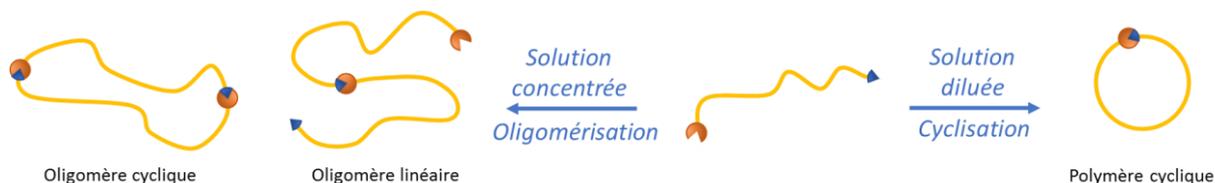


Figure 53 : Fermeture de cycle moléculaire, utilisant un polymère avec des bouts de chaînes complémentaires

En ce qui concerne la polymérisation cyclique des lactones telle que la ϵ -caprolactone, il existe des méthodologies unimoléculaires mais qui nécessitent plusieurs étapes de synthèse pour obtenir les bouts de chaînes complémentaires : métathèse alcène-alcène et alcène-alcyne²³⁵, cyclisation "click" alcyne-azide²³⁶, Diels-Alder photocatalysée²³⁷.

1.4.2. Expansion de cycle

L'expansion de cycle (REP : *Ring-Expansion Polymerization*) est une approche alternative pour former des polymères cycliques, basé sur un mécanisme différent qui permet d'éviter les complications décrites

²³⁴ H. Oike, H. Imaizumi, T. Mouri, Y. Yoshioka, A. Uchibori, Y. Tezuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9592–9599.

²³⁵ M. Xie, J. Shi, L. Ding, J. Li, H. Han, Y. Zhang, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3022–3033.

²³⁶ J. N. Hoskins, S. M. Grayson, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6406–6413.

²³⁷ T. Josse, O. Altintas, K. K. Oehlenschlaeger, P. Dubois, P. Gerbaux, O. Coulembier, C. Barner-Kowollik, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2024.

précédemment. Au lieu de cycliser un polymère linéaire par couplage de bouts de chaînes, le polymère se forme ici en répétant l'insertion de monomère cyclique dans un polymère cyclique catalyseur/amorceur (**Figure 54**).

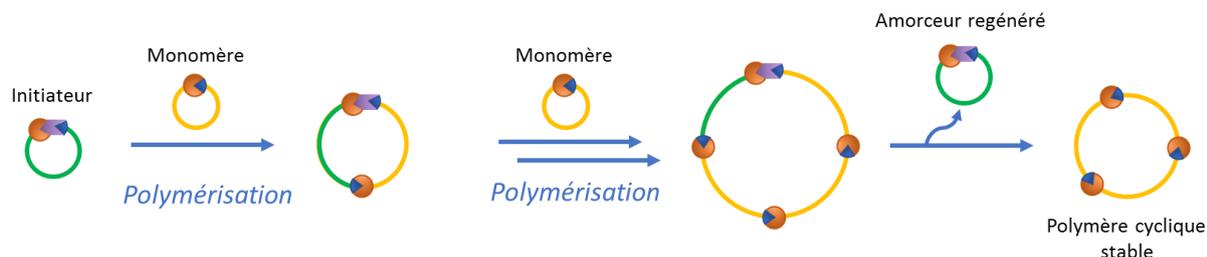


Figure 54 : Expansion de cycle

Cette technique est particulièrement efficace pour préparer des macrocycles avec des masses extrêmement élevées parce que l'expansion d'un cycle préexistant s'affranchit du problème d'entropie. Cependant cette voie reste un défi synthétique pour obtenir des polymères de très grandes puretés. Il génère un risque de transfert de chaîne et de terminaison précoce qui peuvent survenir pendant la polymérisation et le stockage du polymère.

Cette méthode est particulièrement prisée pour les lactones, qui se sont avérées des monomères de choix pour l'équipe de Kricheldorf dans les polymérisations à l'aide d'amorceurs à base d'étain (**Schéma 142**)²³⁸. La propagation se déroule selon des insertions répétées du monomère dans la liaison labile étain-alcoxy. La liaison étain-oxygène faible restant toujours présente dans le polymère, elle maintient donc des risques de rupture de liaison et d'ouvertures de cycles. Plus récemment, ils ont mis en évidence un nouveau catalyseur qui présente une activité catalytique plus faible mais qui possède une liaison étain-thioalcoxy bien plus stable que la liaison étain-alcoxy limitant le phénomène de scission mais qui reste toujours présent²³⁹.

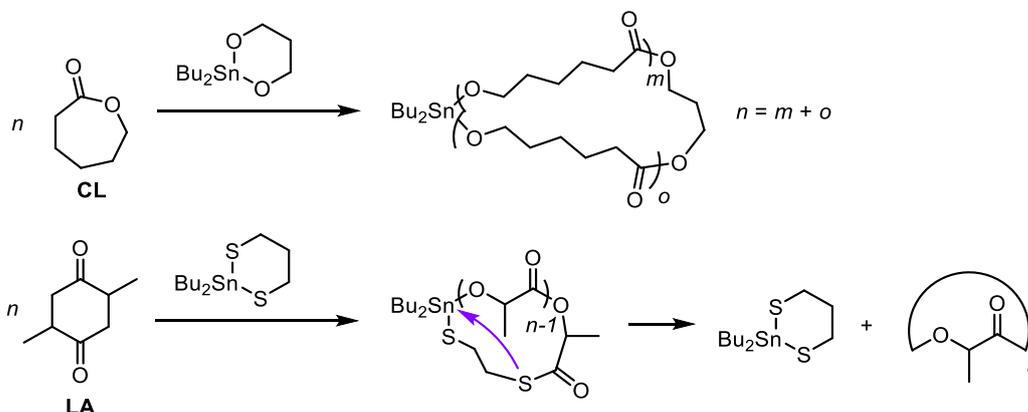


Schéma 142 : Polymérisation à l'aide d'amorceurs à base d'étain

Une méthode de choix pour éliminer les résidus toxiques d'étain des polyesters cycliques est l'utilisation des carbènes N-hétérocycliques. Grâce à la polymérisation zwitterionique, Hedrick et Waymouth ont montré qu'il est possible de convertir, en absence d'alcool amorceur, les monomères LA²⁴⁰, CL²⁴¹, BL²⁴²,

²³⁸ H. R. Kricheldorf, S.-R. Lee, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6718–6725.

²³⁹ H. R. Kricheldorf, S. M. Weidner, F. Scheliga, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 1589–1596.

²⁴⁰ D. A. Culkin, W. Jeong, S. Csihony, E. D. Gomez, N. P. Balsara, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2627–2630.

²⁴¹ E. J. Shin, W. Jeong, H. A. Brown, B. J. Koo, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2773–2779.

²⁴² W. Jeong, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8414–8415.

VL²⁴³ en polymères cycliques. Cependant ces techniques permettent souvent la synthèse de matériaux ayant une forte polydispersité avec un faible contrôle de la masse moléculaire.

En conclusion, il en ressort de cette étude que les polyesters aliphatiques d'intérêts ont été catalysés en utilisant : la catalyse acide de Brønsted, la catalyse basique de Lewis et/ou Brønsted ainsi que la catalyse bifonctionnelle.

2. Concept envisagé

Au vu des structures bi-fonctionnelles décrites dans la littérature, nous avons émis l'hypothèse que nos catalyseurs silyliums pouvaient être de bons catalyseurs pour l'ouverture des esters cycliques. En effet, la structure chimique des silylquinoléiniums pourrait permettre une activation électrophile du monomère grâce au caractère très acide de Lewis du silicium, et une activation nucléophile, grâce à l'azote du squelette à proximité qui peut accepter l'alcool de la chaîne de propagation (**Schéma 143**). On espère ainsi obtenir une bonne sélectivité et contrôle de la polymérisation des lactones.

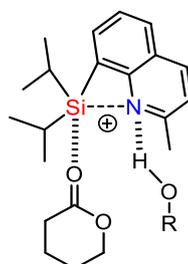


Schéma 143 : Activation bifonctionnelle supposée de notre catalyseur

L'emploi d'une seule paire frustrée de Lewis organique a été décrite à notre connaissance pour la synthèse de polylactones²⁴⁴. $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{P}^t\text{Bu}_3$ a montré une activité catalytique modérée pour la polymérisation de la ϵ -caprolactone en absence d'amorceur avec une conversion de 58% après 20h à température ambiante. Le polymère obtenu a une polydispersité très élevée ($M_w/M_n = 2.76$) pour une masse molaire moyenne de 73 700 g/mol. Il n'est pas mentionné dans la publication la nature du polymère formé. Nous supposons que la proximité du centre nucléophile et électrophile pour notre catalyseur pourrait permettre une catalyse plus performante. En effet, les centres réactifs seront à proximité l'un de l'autre et pourrait permettre ainsi une polymérisation linéaire ou cyclique plus contrôlée.

3. Description des méthodes analytiques employées

La spectrométrie de masse (MS) est une technique basée sur l'analyse de formes ioniques en phase gazeuse. Un spectre de masse présente une distribution de rapports entre la masse moléculaire m des ions générés dans l'instrument et leur charge z , noté m/z , dont on déduira les formules brutes et éventuellement leurs structures.

Selon les propriétés physiques de la molécule, différents types d'ionisation sont possibles. Le choix s'effectue en fonction de la volatilité et la stabilité thermique du composé à analyser, des fonctions

²⁴³ E. J. Shin, H. A. Brown, S. Gonzalez, W. Jeong, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6388–6391.

²⁴⁴ Y. Zhang, G. M. Miyake, M. G. John, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo, E. Y.-X. Chen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9119.

chimiques présentes, de la masse moléculaire, ainsi que de l'introduction directe de l'échantillon ou par couplage chromatographique.

3.1. MALDI

Le MALDI-MS est une technique de spectrométrie de masse introduite simultanément en 1988 par Karas et Hillenkamp²⁴⁵ en Allemagne et par le japonais Tanaka²⁴⁶ qui a été honoré du Prix Nobel de chimie en 2002. Le MALDI est une technique d'ionisation "douce" qui consiste en la désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI : *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*) à partir d'un état solide générant peu de fragments ce qui permet l'analyse de macromolécules, comme par exemple les polymères. Le spectre MALDI résultat de l'analyse est constitué principalement d'ions monochargés.

Le principe²⁴⁷ de la désorption/ionisation par laser (LDI) consiste à irradier l'échantillon par un faisceau laser (UV, visible ou IR). Ce bombardement de photons conduit à l'éjection de molécules chargées destinées à être analysées, le plus souvent, par un analyseur à temps de vol TOF (TOF : *Time of flight*) qui mesure, pour un ion donné, le temps de parcours entre la source d'ionisation et le détecteur du spectre de masse.

La spécificité de la technique MALDI est l'ajout d'une matrice en large excès à l'analyte lors du dépôt sur la plaque métallique. La matrice ajoutée à l'échantillon permet sa vaporisation et son ionisation par un transfert de charges. En effet, l'irradiation du dépôt solide par le faisceau laser monochromatique dans l'UV conduit à l'absorption des photons par les molécules de la matrice et à l'excitation électronique de celles-ci. La relaxation de l'énergie au sein de l'échantillon se traduit par l'éjection de matière qui se dilue progressivement sous vide. Les particules chargées libérées vont être séparées en fonction de leur rapport m/z par l'analyseur du spectromètre (**Figure 55**).

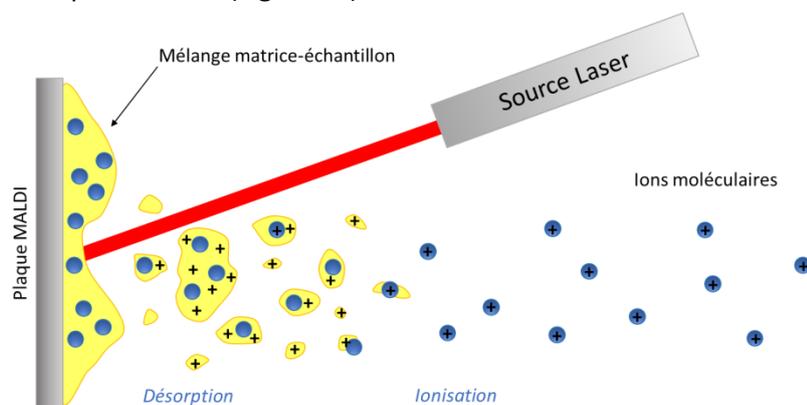


Figure 55 : Principe du MALDI

Ainsi, le rôle primordial de la matrice est d'initier le processus LDI tout en protégeant l'analyte d'une irradiation hautement énergétique qui pourrait trop fragmenter la molécule, empêchant de fait l'identification de la masse moléculaire. Les matrices sont donc de petites molécules présentant un chromophore adapté à la longueur d'onde du faisceau employé, et doivent être aisément volatilisables (par exemple **Schéma 144**).

²⁴⁵ M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2299–2301.

²⁴⁶ K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, T. Matsuo, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1988**, *2*, 151–153.

²⁴⁷ K. L. Busch, *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 233–240.

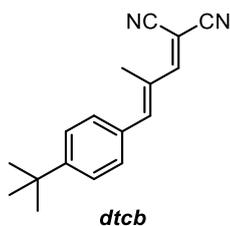


Schéma 144 : Matrice utilisée pour l'analyse MALDI pour ces travaux

Les limites actuelles de cette technique se situent non seulement au niveau du dépôt de l'échantillon qui peut être inhomogène, mais surtout concernent l'analyse de composés de faible poids moléculaire. Paradoxalement, cette limite provient de l'utilisation de la matrice qui est censée protéger l'échantillon en facilitant son ionisation. Son emploi en large excès conduit à la formation abondante d'ions de la matrice qui peuvent masquer les ions issus de l'analyte.

Appliquée aux polymères, le MALDI est une technique de choix pour connaître la masse exacte des différentes molécules qui constitue une population de polymères, puisque les polymères sont par définition des macromolécules ayant une masse moléculaire bien supérieure à celle de la matrice employée. Elle permet ainsi de déterminer avec certitude les bouts de chaînes de ces macromolécules, information qui n'est pas accessible avec la technique plus couramment employée pour obtenir la masse moléculaire moyenne des polymères : la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

3.2. SEC

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC), également connue sous le nom de chromatographie à perméation de gel (GPC), est la technique de séparation la plus utilisée pour analyser les polymères. Décrite en premier en 1959 par Porath et Flodin²⁴⁸ pour des biomacromolécules en milieu aqueux, puis par Moore²⁴⁹ en 1964 pour des polymères synthétiques dans des solvants organiques, la SEC a connu un développement important afin de devenir actuellement un outil sophistiqué avec des applications variées. Contrairement à d'autres modes de chromatographie, on cherchera ici à n'avoir aucune interaction entre l'analyte et la phase stationnaire de la colonne, constituée de particules poreuses, et d'avoir de très bonnes affinités avec le solvant. Les colonnes utilisées sont définies par leur dimension (longueur et diamètre interne), la taille uniforme des particules ainsi que la nature de la phase stationnaire nanoporeuse, organique (polymère réticulé) ou minérale (silice poreuse). La séparation est optimale lorsque la distribution en taille des pores coïncide avec celle des macromolécules à analyser. Afin d'obtenir une séparation optimale et une meilleure résolution, plusieurs colonnes de différentes porosités sont ainsi placées en série.

Il est nécessaire de rappeler ici que lorsque les polymères sont solubilisés dans un solvant thermodynamiquement favorable (signifiant ici que les interactions entre les segments de polymère et les molécules de solvant sont énergétiquement favorables, ce qui aide les bobines de polymères à se développer), ces macromolécules présentent des dimensions importantes (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres) et des conformations spécifiques. En absence d'interaction polymère/polymère et en présence d'interactions favorables polymère/solvant, les macromolécules adoptent le plus souvent une conformation appelée "pelote statistique". Cette pelote est globalement

²⁴⁸ J. Porath, P. Flodin, *Nature* **1959**, *183*, 1657–1659.

²⁴⁹ J. C. Moore, *J. Polym. Sci. A* **1964**, *2*, 835–843.

sphérique et remplie de solvant. Plus les interactions avec le solvant seront importantes, plus la pelote sera gonflée. Il existe d'autres conformations, telles que la "conformation globulaire" lorsque des repliements spécifiques sont dus à des interactions polymère/polymère (sphère plus compacte), ou bien des "conformations hélicoïdales" sont parfois observées dans certaines conditions de solvatation (**Figure 56**).



Figure 56 : Différents types de conformation de macromolécules en solution

Ainsi, la taille d'une macromolécule en solution est définie par son volume hydrodynamique qui dépend de plusieurs facteurs : le nombre d'unités monomères, la rigidité des enchaînements de monomères, l'aptitude du solvant à pénétrer la pelote et les interactions spécifiques polymère/polymère. Il existe donc une corrélation entre la taille des polymères, leur masse moléculaire et leur conformation en solution dans un solvant donné²⁵⁰.

Les polymères sont séparés en solution dans l'ordre des tailles décroissantes, indépendamment du solvant utilisé et de la voie de synthèse employée. En effet, les molécules de grande taille sont exclues du garnissage et éluent en premier tandis que les plus petites molécules pénètrent dans les pores de la phase stationnaire à des degrés divers en fonction de leur taille. Les molécules les plus petites diffusent alors plus en profondeur dans la structure des pores et éluent donc en dernier (**Figure 57**). Il est alors possible de séparer un mélange de polymères de tailles distinctes ou encore de déterminer la distribution des tailles au sein d'une population de polymères.

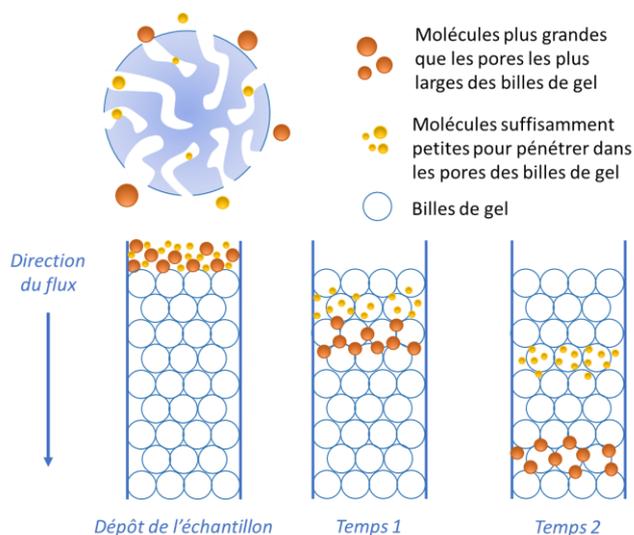


Figure 57 : Principe de la SEC

Il existe différents types de détecteurs qui peuvent être utilisés en fonction des macromolécules étudiées. Dans ce manuscrit, seul le détecteur à indice de réfraction (dRI) sera brièvement expliqué puisque c'est celui qui a été utilisé lors des expériences. Le réfractomètre différentiel produit un signal proportionnel à la concentration du polymère en mesurant la différence en indice de réfraction entre une cellule étalon

²⁵⁰ P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, New York, **1953**.

qui contient l'éluant pur et une cellule de détection où s'écoule l'échantillon élué. L'avantage de ce détecteur est qu'il est non-spécifique.

La SEC requiert une calibration pour convertir les données expérimentales en valeurs absolues. De plus, comme cette technique sépare les macromolécules selon leur taille hydrodynamique et non selon leur poids moléculaire, il est donc essentiel d'avoir une méthode fiable pour extraire du chromatogramme une distribution en masse moléculaire. Il convient ici de souligner la limite principale de la SEC : l'équivalence entre masse molaire du polymère à analyser et étalon ne peut être envisagée que dans le cas de conformation en solution identique. Autrement dit, il faut que l'étalon et le polymère étudié présentent la même masse molaire pour le même volume hydrodynamique. La seule possibilité d'obtenir des masses molaires moyennes exactes consiste à établir une courbe d'étalonnage avec des polymères étalons de même nature chimique et de même topologie que l'analyte, dans le même solvant, avec les mêmes colonnes et à la même température. Dans le cas contraire, les masses moléculaires obtenues doivent être considérées comme relative à l'étalon.

4. Optimisation des conditions opératoires

Nous avons fait le choix de débiter l'étude de la polymérisation par ouverture de cycle avec pour catalyseur un ion silylium possédant une base de Lewis intramoléculaire et avec la ϵ -caprolactone comme monomère puisque c'est le monomère décrit dans la publication de Zhang pour la paire de Lewis frustrée $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{P}^t\text{Bu}_3$ ²⁵¹.

La conversion en monomère est déterminée par RMN ¹H et les masses des polymères ainsi que leur dispersité sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF. Dans l'ensemble de l'étude, les masses molaires moyennes en nombre sont calculées à partir de masses en équivalents polystyrènes d'où l'écart important observé entre la masse théorique et la masse expérimentale. Néanmoins, nous pourrions effectuer des comparaisons relatives d'un échantillon à l'autre comme il a été montré dans la partie bibliographie. L'indice de polydispersité (PDI) visé dans ce chapitre est de 1, avec $\text{PDI} = M_w/M_n$ (M_w masse molaire moyenne en poids et M_n masse molaire moyenne en nombre), signifiant que la croissance du polymère formé est bien contrôlée.

La masse molaire moyenne en nombre théorique $M_{n,\text{théo}}$ est calculée dans ce chapitre selon les équations suivantes²⁵² en fonction de la nature du polymère obtenu :

$$M_{n,\text{théo}}^{\text{cyclique}} = [\text{CL}]^0 \times \text{Conversion} \times MW_{\text{CL}}$$

$$M_{n,\text{théo}}^{\text{linéaire}} = \frac{[\text{CL}]^0}{[\text{ini}]^0} \times \text{Conversion} \times MW_{\text{CL}} + MW_{\text{ini}}$$

Équation 1 : *Calculs des $M_{n,\text{théo}}$ avec $[\text{CL}]^0$ et $[\text{ini}]^0$ le nombre d'équivalents de monomère et d'amorceur introduits initialement dans la polymérisation respectivement*

Le MALDI s'est révélé être une technique de choix pour déterminer la nature du polymère formé lors de cette étude. Les durées de polymérisation correspondent au temps nécessaire pour des conversions en monomère supérieures à 98%, sauf lorsque cela est mentionné. Il est assez aisé de suivre l'avancée de la réaction en suivant les signaux du monomère (**Figure 58**).

²⁵¹ Y. Zhang, G. M. Miyake, M. G. John, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo, E. Y.-X. Chen, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9.

²⁵² C. Wei, B. Han, D. Zheng, Q. Zheng, S. Liu, Z. Li, *Organometallics* **2019**, 38, 3816–3823.

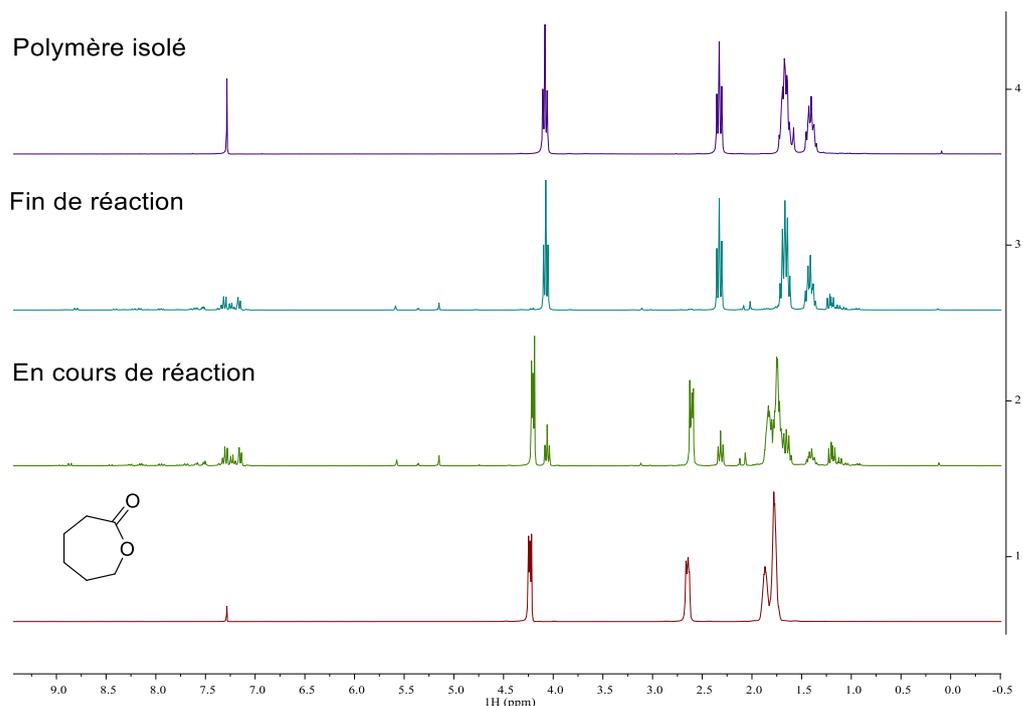
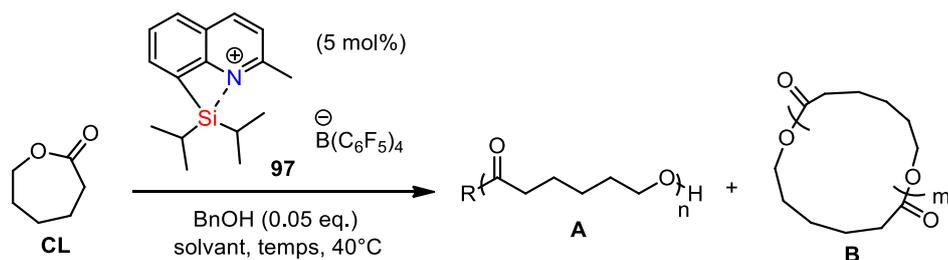


Figure 58 : Suivi par RMN ^1H de la conversion en monomère de la réaction de polymérisation de la ϵ -caprolactone dans le dichlorométhane- d_2

4.1. Choix du solvant et de la température

L'activité du catalyseur silylium **97** vis-à-vis de la ROP de la ϵ -CL a d'abord été évaluée dans des conditions identiques : 20 équivalents de monomère sont ajoutés au catalyseur en solution et à un équivalent d'amorceur, l'alcool benzylique, dans un tube scellé en boîte-à-gant avec une concentration initiale en CL de 1.6 mol/L. L'étude a débuté par le choix du solvant approprié permettant de réaliser la polymérisation (**Tableau 41**).



Entrée	Solvant	Temps (Conversion RMN)	Produits identifiés	$M_{n,SEC} \times 10^4$ (g/mol)	$M_{n,theo} \times 10^4$ (g/mol)	PDI M_w/M_n
1	CD_2Cl_2	24h	- - B -	3.582	0.226	1.99
2	$o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$	24h (95%)	A , R=OH A , R=BnO B C	2.136	0.217	1.26
3	Toluène- d_8	50h (97%)	A , R=OH - B -	2.201	0.221	1.40

Tableau 41 : Polymérisation de la CL dans le dichlorométhane- d_2 , o -dichlorobenzène- d_4 et le toluène- d_8 à 40°C en présence de [CL:initiateur:catalyseur] dans un rapport [20:1:1] (**A** = Polymère ouvert avec en bout de chaîne le groupement R indiqué, **B** = Polymère cyclique, **C** = Traces d'autres polymères ; produit majoritaire indiqué en rouge)

La réaction semble plus propre dans le cas du dichlorométhane avec la formation exclusive du polymère cyclique **B** (Tableau 41, entrée 1) mais avec une polydispersité toutefois proche de 2. Avec une conversion très similaire en 24h, le 1,2-dichlorobenzène conduit à une polymérisation présentant plus de réactions secondaires (entrée 2). En effet, à l'aide du MALDI, différents sous-produits ont pu être attribués à la forme ouverte par hydrolyse (**A**, R=OH) et à la forme linéaire avec insertion de l'amorceur en bout de chaîne (**A**, R=BnO). Un polymère **C** dont nous n'avons pu déterminer la formule brute est aussi présent sous forme de traces (Figure 59).

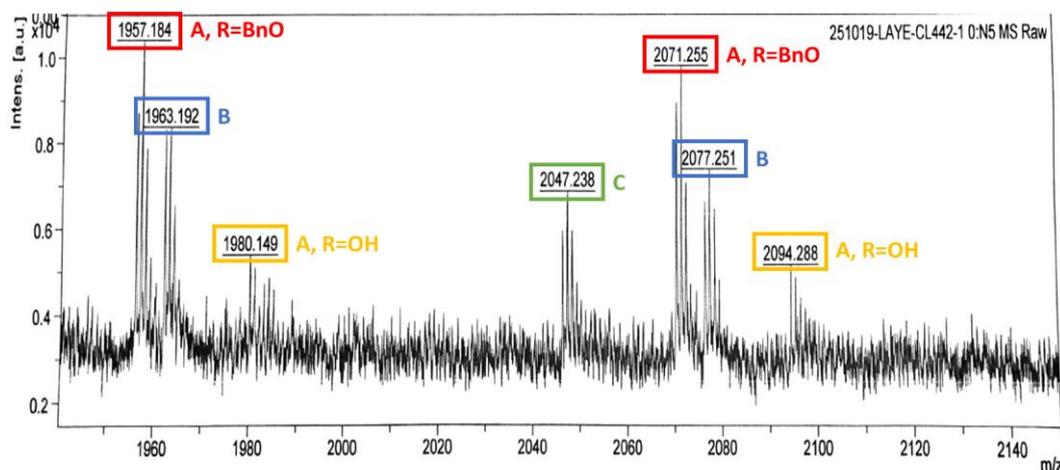


Figure 59 : Spectre MALDI de la polymérisation de la CL dans l'*o*-dichlorobenzène- d_4 à 40°C avec un rapport [CL: initiateur:catalyseur]=[20:1:1] – Zoom sur une partie du spectrogramme où les quatre espèces ont une intensité similaire

La présence de produits d'hydrolyse peut avoir plusieurs origines. L'eau peut être issue des produits bien qu'ils aient été distillés ou séchés avant d'être placés en boîte-à-gant. Cette dernière n'est malheureusement pas optimale et il s'est avéré qu'il reste toujours des traces d'eau à l'intérieur malgré toutes nos tentatives pour l'assécher au maximum. L'eau peut aussi provenir du traitement final du polymère. En effet, le polymère est précipité dans du méthanol froid, il est expérimentalement très difficile d'obtenir du méthanol parfaitement anhydre à 0°C pour le processus de post-production. Il est donc possible que du polymère cyclique soit ouvert par de l'eau à ce stade. Il est cependant utile de souligner que les polymères résultants de l'hydrolyse sont obtenus sous forme de traces sur le MALDI, sauf lorsque cela sera mentionné.

La masse moléculaire obtenue est plus faible dans le cas du dichlorobenzène, mais avec une polydispersité bien meilleure que pour le dichlorométhane. Pour cette raison, le dichlorométhane sera écarté pour l'optimisation des conditions opératoires mais il restera un solvant de choix pour l'analyse mécanistique par RMN.

Lorsque le solvant devient apolaire (ex : toluène), la polymérisation est plus lente (de 24 à 50h) pour atteindre une conversion similaire (Tableau 41, entrée 3). Cette observation pourrait s'expliquer par le fait que dans le toluène et d'autres solvants apolaires, le catalyseur en solution se trouve dans un système biphasique. La phase polaire, en volume bien plus faible, est très concentrée en catalyseur tandis que la phase apolaire accueille le triphénylméthane, spectateur de la réaction (Figure 60, à gauche). Lorsque le monomère est introduit en large excès, le milieu semble s'homogénéiser (Figure 60, à droite) et permettre ainsi à la réaction d'avoir lieu, mais avec une cinétique plus lente.

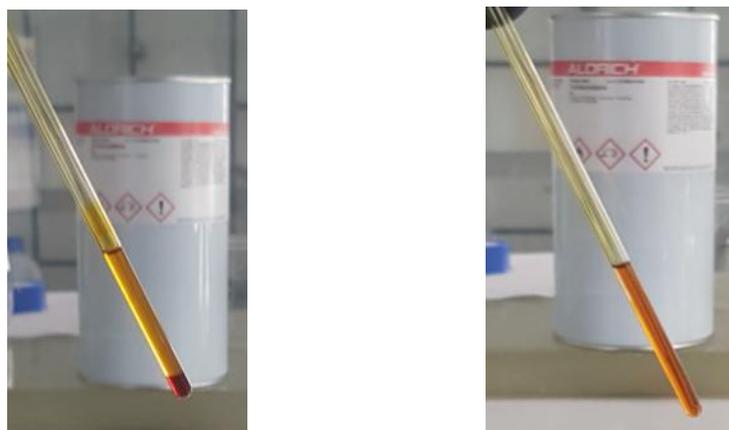


Figure 60 : Photographies du tube scellé en boîte-à-gant avant et après ajout de la ϵ -caprolactone en large excès

Concernant les polymères cycliques obtenus dans le toluène, seuls des traces de polymères linéaires liés à l'hydrolyse ont été détectées au MALDI, avec une polydispersité un peu supérieure à celle obtenue dans le *o*-dichlorobenzène et une masse moyenne similaire.

Ainsi, le toluène semble être un solvant de choix malgré sa cinétique plus lente pour plusieurs raisons : la réaction est propre avec peu de produits secondaires, la polydispersité est faible comparée à celle obtenue dans le dichlorométhane, et on a la possibilité de chauffer le milieu réactionnel pour espérer accélérer la réaction. Le toluène présente une autre caractéristique très importante : il est beaucoup mieux toléré en industrie que les solvants chlorés pour des raisons de sécurité des procédés et de toxicité. La suite logique face à une réaction plus lente est d'augmenter la température de réaction afin de trouver un bon équilibre entre le coût énergétique et la rapidité de réaction (**Tableau 42**). En chauffant à 80°C au lieu de 40°C, on observe que la réaction devient dix fois plus rapide pour atteindre une conversion de 84%. On pourrait craindre que la réaction soit moins contrôlée compte tenu de sa rapidité, mais l'inverse se produit : la polydispersité est plus faible. La masse théorique visée reste identique, cependant on observe expérimentalement une grande différence entre les deux entrées. En effet, la croissance des chaînes beaucoup plus rapide se fait de manière plus contrôlée, les polymères formés sont donc plus homogènes et plus courts. La suite de l'étude s'effectuera donc dans le toluène (deutéié ou non), à 80°C en tube scellé sous atmosphère inerte.

Entrée	Temp. (°C)	Temps (Conversion RMN)	Produits identifiés	$M_{n,SEC} \times 10^4$ (g/mol)	$M_{n,theo} \times 10^4$ (g/mol)	PDI M_w/M_n
1	40°C	50h (97%)	A, R=OH B -	2.201	0.221	1.40
2	80°C	5h (84%)	- B C	0.935	0.192	1.21

Tableau 42 : Polymérisation de la CL dans le toluène- d_8 à 40°C ou à 80°C avec un rapport [CL: initiateur: catalyseur]=[20:1:1] (A = Polymère ouvert avec en bout de chaîne le groupement R indiqué, B = Polymère cyclique, C = Traces d'autres polymères ; produit majoritaire indiqué en rouge)

Comme le produit majoritaire obtenu est le produit cyclique **B** malgré la présence d'alcool dans le milieu, nous avons choisi de n'ajouter aucun amorceur afin de comparer différents catalyseurs dans des conditions opératoires identiques.

4.2. Choix du catalyseur

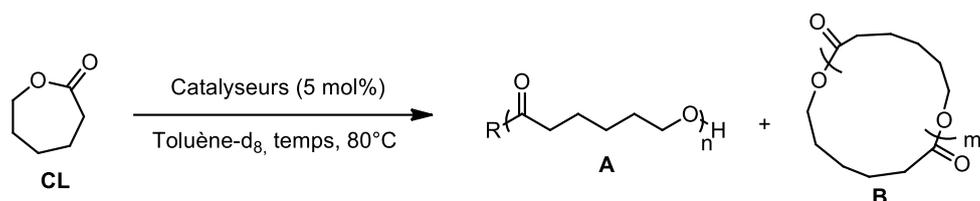
Avant d'approfondir l'étude, il a été nécessaire de vérifier si l'activité de l'ion silylium provenait véritablement du Si⁺ stabilisé intramoléculairement. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons effectué plusieurs réactions de contrôle résumées dans le **Tableau 43**.

Lorsque la réaction s'effectue avec le silylium **97**, la réaction est complète en 1h avec la formation exclusive de polymères cycliques **B**, une dispersité de 1.64 et une masse moléculaire moyenne de 15 930 g/mol selon la SEC (entrée 1). Lorsque la réaction est effectuée avec le précurseur des ions silyliums, le trityle TPFPB, la réaction est plus rapide pour fournir des polymères aux propriétés sensiblement identiques (entrée 2). A l'inverse, lorsque le silane précurseur **77** est utilisé seul, sans surprise, aucune réaction n'a lieu (entrée 3). Aucune polymérisation n'est observée sans catalyseur (entrée 5).

Une autre réaction de contrôle importante doit être effectuée. Il convient de vérifier qu'un proton ne peut catalyser plus efficacement la réaction que le superacide de Lewis que nous souhaitons mettre en avant ici. Pour cela, le catalyseur **161**, sensé mimer une quinoléine protonée et possédant un contre-anion très peu coordinant, a été testé (entrée 4). La réaction est extrêmement lente puisqu'après un mois à 80°C, seule une conversion de 57% a été observée. Lorsque nous analysons le spectrogramme MALDI, aucune trace de polymères cycliques **B** n'est visible. En revanche, les polymères linéaires hydrolysés (**A**, R = OH) obtenus sont en accord avec la littérature pour les acides de Brønsted en absence d'amorceur. Nous avons ainsi la preuve formelle que la réaction n'est pas catalysée par un proton puisque les produits obtenus sont différents pour **97** et **161**. De plus, la polydispersité est ici bien mieux contrôlée (PDI = 1.15 vs 1.64) malgré un temps de réaction extrêmement allongé. Nous sommes ainsi en présence de deux réactivités très différentes.

L'effet de la coordination intramoléculaire de l'ion silylium par l'atome d'azote a également été sondé. Nous avons pour cela généré le complexe **182** *in-situ* par réaction du trityle TPFPB et du triéthylsilane dans le toluène²⁵³ (entrée 6). Cet ion silylium présente l'avantage par rapport à **97** de ne nécessiter aucune synthèse au préalable. La polydispersité dans ce cas est identique mais en revanche, les chaînes de polymères sont bien plus courtes. Comme pour le silylium **183**, non stabilisé intramoléculairement (entrée 7), ces deux ions sont extrêmement réactifs et ils engendrent un nombre important de réactions secondaires qui limitent la propagation des chaînes de façon contrôlée. Leur masse moléculaire est donc fortement diminuée avec une augmentation significative des polymères linéaires liés à l'hydrolyse (**A**, R=OH).

²⁵³ S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478–7481.



Entrée	Cata.	Temps (Conversion RMN)	Produits identifiés	$M_{n,SEC} \times 10^4$ (g/mol)	$M_{n,theo} \times 10^4$ (g/mol)	PDI M_w/M_n
1	97	1h	- B -	1.593	0.226	1.64
2	[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]	30 min	A, R=OH B -	1.742	0.226	1.65
3	77	14h (0%)	- - -	-	-	-
4	151	1 mois (57%)	A, R=OH - C	0.815	0.132	1.15
5	-	14h (0%)	- - -	-	-	-
6	182	1h	A, R=OH B C	0.940	0.226	1.65
7	183	1h	A, R=OH B C	0.617	0.226	1.42

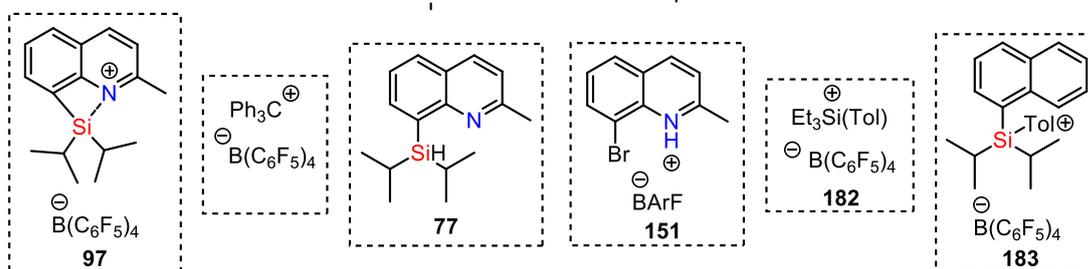
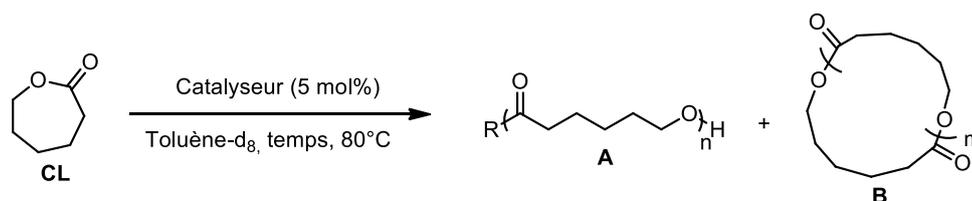


Tableau 43 : Polymérisation de la CL dans le toluène-*d*₈ à 80°C avec un rapport [CL:initiateur:catalyseur]=[20:0:1] avec différents catalyseurs (**A** = Polymère ouvert avec en bout de chaîne le groupement R indiqué, **B** = Polymère cyclique, **C** = Traces d'autres polymères ; produit majoritaire indiqué en rouge)

On peut ainsi conclure de cette étude que l'emploi d'un cation silylium stabilisé intramoléculairement a son importance par rapport à un ion silylium non stabilisé. L'effet catalytique est bien lié à l'acidité de Lewis du silylium mis en jeu ici dans cette réaction, et pas à la présence d'un acide de Brønsted, capable d'amorcer une polymérisation cationique. Il est important de noter que le système trityle TFPBP semble être plus efficace que le cation **97** (cf **Comparaison avec le trityle TFPBP**). Ainsi, d'autres systèmes d'ions silyliums développés au laboratoire et décrits dans ce manuscrit ont été testés afin de déterminer leur capacité à produire des polymères cycliques (**Tableau 44**).



Entrée	Cata.	Temps (Conversion RMN)	Produits identifiés	$M_{n,SEC} \times 10^4$ (g/mol)	$M_{n,theo} \times 10^4$ (g/mol)	PDI M_w/M_n
1	97	1h	- B -	1.593	0.226	1.64
2	104	1h	A, R=OH B C	0.727	0.226	1.47
3	102	1h	- B C	2.917	0.226	1.79
4	96	1h	- B C	1.976	0.226	2.11
5	106	1h	- B -	1.402	0.226	2.45
6	94	3h (91%)	- B C	4.639	0.208	2.15
7	93	1h	- B C	2.349	0.226	2.06
8	105	1h	- B C	1.238	0.226	2.17
9	99	1h	A, R=OH B -	1.048	0.226	1.78

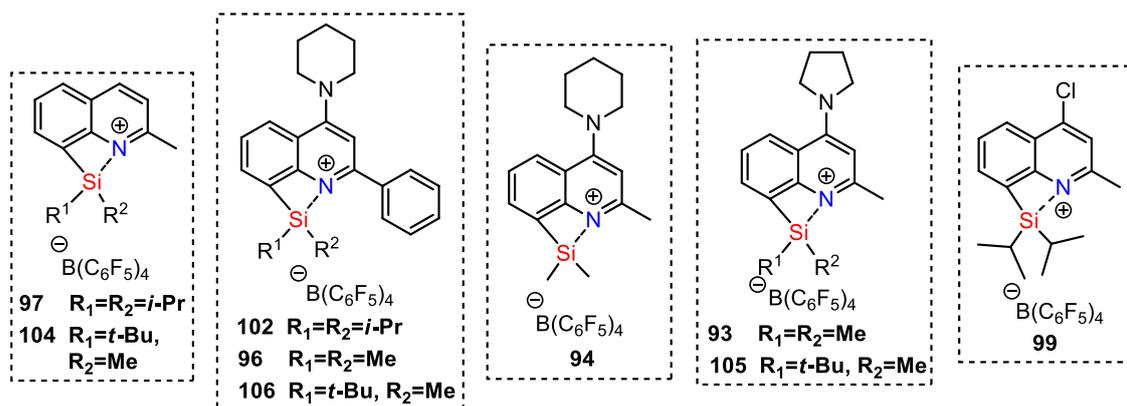


Tableau 44 : Polymérisation de la CL dans le toluène- d_8 à 80°C avec un rapport [CL: initiateur:catalyseur]=[20:0:1] avec différents ions silyliums comme catalyseurs (**A** = Polymère ouvert avec en bout de chaîne le groupement R indiqué, **B** = Polymère cyclique, **C** = Traces d'autres polymères ; produit majoritaire indiqué en rouge)

Dans un premier temps, on observe qu'en activant l'azote pour rendre la liaison Si-N plus forte, la dispersité des polymères augmente peu importe la structure. En effet, pour les catalyseurs **97** et **104** encadrés en violet dans le **Schéma 145**, les PDI obtenus sont de 1.47 et 1.64 respectivement, alors que pour les autres structures $M_w/M_n \geq 1.8$. Il semblerait ainsi que le groupement en position 4, activant l'azote du squelette quinoléine joue ici un rôle important pour le contrôle de la polymérisation.

En regardant plus en détails, il est possible de répartir les autres ions silyliums en trois catégories : ceux conduisant à un PDI de 1.8, les deuxièmes à un PDI de 2.1 et enfin ceux amenant à un PDI supérieur à 2.2 (**Schéma 145**, encadrés verts). Il est alors clairement visible que les groupements autour du silicium jouent ici un rôle crucial dans le contrôle de la polymérisation.

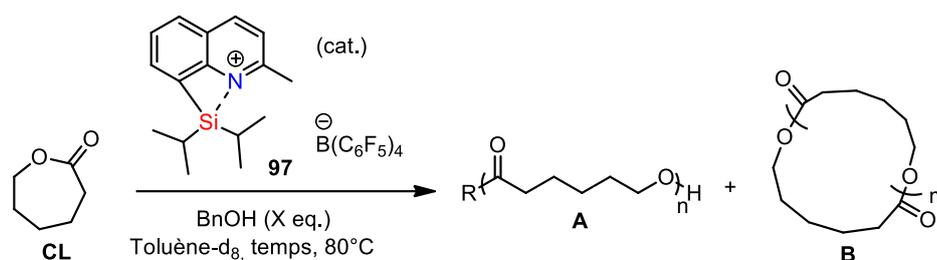
PDI	1.47	1.64	1.78	1.79
²⁹ Si (ppm)	64.3	66.8	67.3	54.6
¹⁵ N (ppm)	215.4	214.2	210.2	171.8
	104	97	99	102
	2.06	2.11	2.15	2.17
	46.4	50.6	49.8	49.1
	173.3	175.5	178.9	171.5
	93	96	94	105
				2.45
				51.6
				172.2
				106

Schéma 145 : Les catalyseurs silyliums testés classés par ordre de dispersité croissant

Les groupements silylés pourvus de substituants *iso*-propyles s'avèrent les plus performants pour cette polymérisation. De façon assez surprenante, on pouvait s'attendre à ce que les groupements silylés comportant des substituants *tert*-butyl(méthyle) occupent la seconde position afin de suivre une logique d'effet stérique. Les trois catalyseurs testés avec les groupements diméthyles conduisent à des valeurs de PDI identiques malgré les différences de substitution sur le noyau azoté (en position 2 et 4). On peut donc conclure que la légère différence de basicité de l'azote entre un groupement pyrrolidinyle et pipéridinyle a un effet minime ici, comparé aux substituants du silicium. Lorsque nous regardons plus en détails les valeurs RMN du déplacement chimique en ¹⁵N et en ²⁹Si des ions silylium, nous ne trouvons pas de corrélation permettant d'expliquer la relative efficacité des ions comportant un substituant SiMe₂ par rapport à SiMe^tBu. En conclusion de cette étude, le catalyseur de choix semble être le cation **97**, puisque synthétiquement il est plus facilement accessible que **104**.

5. Impact de la quantité d'amorceur

Comme nous avons pu le remarquer entre l'entrée 2 du **Tableau 42** et l'entrée 1 du **Tableau 43**, la quantité d'amorceur a eu un impact important. Nous allons donc intensifier la recherche en ce sens en faisant varier la quantité d'amorceur injecté au mélange monomère:catalyseur dans le toluène à 80°C (**Tableau 45**). Les expériences présentant un rapport [20:1] et un rapport [50:1] en ϵ -CL:**97** ont été réalisées en doublon afin de pouvoir vérifier la tendance observée.



Entrée	[CL:BnOH:Cat]	Temps (Conv. RMN)	Produits identifiés	$M_{n,SEC} \times 10^4$ (g/mol)	$M_{n,theo} \times 10^4$ (g/mol)	PDI M_w/M_n
1	50:4:1	1h	- A, R=BnO - C	0.403	0.153	1.17
2	50:2:1	1h	A, R=OH A, R=BnO - C	0.633	0.296	1.21
3	50:1:1	8h (96%)	A, R=OH A, R=BnO B C	1.730	0.548	1.34
4	50:0.5:1	8h (98%)	- - B -	5.242	0.559	1.63
5	50:0:1	1h	- - B -	4.189	0.565	1.56
6	20:4:1	1h (87%)	- A, R=BnO - C	0.144	0.060	1.24
7	20:2:1	1h (95%)	- A, R=BnO - C	0.372	0.119	1.13
8	20:1:1	5h (84%)	- - B C	0.935	0.192	1.21
9	20:0.5:1	2h	- - B C	0.810	0.226	1.20
10	20:0:1	1h	- - B -	1.593	0.226	1.64

Tableau 45 : Polymérisation de la CL dans le toluène- d_8 à 80°C avec un rapport [CL:catalyseur]=[20 ou 50:1] avec différentes quantités d'alcool benzyle (**A** = Polymère ouvert avec en bout de chaîne le groupement R indiqué, **B** = Polymère cyclique, **C** = Traces d'autres polymères ; produit majoritaire indiqué en rouge)

En cas d'absence d'amorceur (**Tableau 45**, entrée 5 et 10), on observe que la réaction est rapide, complète en 1h et permet d'obtenir exclusivement des polymères cycliques **B**. Les polydispersités obtenues sont assez élevées mais elles ne varient pas en fonction de la quantité de monomère injectée. Par ailleurs, alors qu'un rapport de 2.5 entre la masse molaire moyenne en nombre de l'entrée 5 et 10 est attendu, puisque 2.5 fois plus de monomères ont été introduit dans le milieu réactionnel, un rapport de 2.6 est obtenu expérimentalement.

Quand une quantité substœchiométrique d'amorceur est ajoutée (entrée 4 et 9), la réaction devient plus lente pour atteindre une conversion quasi-totale et obtenir également des polymères cycliques **B**. Pour l'entrée 4, la polydispersité est sensiblement équivalente à celle observée en absence d'amorceur (entrée 5) avec une augmentation du M_n . En revanche pour l'entrée 9, le PDI a fortement diminué, accompagné par une baisse de moitié du M_n par rapport à l'entrée 10. Ces différences semblent montrer que plusieurs mécanismes sont en compétition. 0.5 équivalents d'amorceur engendre donc une polymérisation imprévisible non désirée.

Quand une quantité stœchiométrique d'amorceur est insérée dans le milieu réactionnel (entrée 3 et 8) le caractère imprévisible est accentué. En effet, les temps de réactions sont bien plus longs et ne permettent pas de conversion totale. Les produits isolés sont nombreux : une quantité non négligeable de produits cycliques **B**, des polymères linéaires, avec l'insertion d'une molécule d'eau (**A**, R=OH) ou initiés par l'amorceur (**A**, R=BnO) et également le polymère non-identifié **C**, sont obtenus en quantité importante selon le spectre MALDI de l'entrée 3 (**Figure 61**). Expérimentalement, la polydispersité ainsi que le M_n

diminuent sans pour autant conserver le rapport de 2.5 théorique entre l'entrée 3 et 8. Ce rapport n'est clairement pas le meilleur pour obtenir une polymérisation contrôlée et prévisible, mais il peut être intéressant de comprendre d'un point de vue mécanistique ce qui peut se passer.

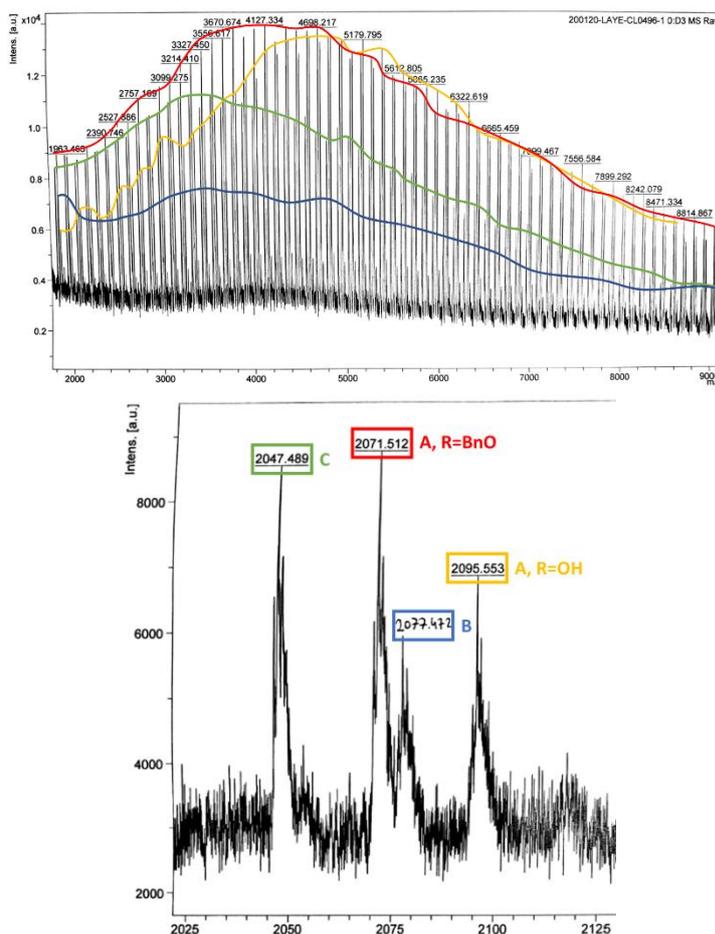


Figure 61 : Spectre MALDI de la polymérisation de la CL dans le toluène- d_8 à 80°C avec un rapport [CL: initiateur:catalyseur]=[50:1:1] – Zoom sur une partie du spectrogramme où les quatre espèces ont une intensité similaire

Quand l'amorceur est en excès vis-à-vis du catalyseur (**Tableau 45**, entrée 1-2 et 6-7), alors on peut observer que les polymères cycliques **B** ne sont plus identifiés. A l'inverse les polymères très majoritairement formés sont les polymères linéaires initiés par l'alcool (**A**, R=BnOH). Les réactions sont quasi-totales après une heure à 80°C, comme pour la formation exclusive des polymères cycliques, mais la polydispersité des polymères linéaires est bien meilleure (1.2 vs 1.6). Quand on regarde en détail, la masse molaire moyenne obtenue par SEC est bien plus faible que pour les polymères cycliques. En revanche, il est impossible de pouvoir comparer leurs valeurs à cause de leur topologie différente. On peut voir que pour les entrées 2-7, avec 2 eq. de catalyseur, le rapport entre les deux produits est plus faible que celui attendu avec une différence de 1.7 (2.5 attendu). Pour 4 eq. de catalyseur, le rapport est plus proche de la théorie avec une valeur de 2.8.

Comme une quantité de catalyseur deux fois supérieure est ajoutée dans le milieu réactionnel, on prévoit que les chaînes obtenues soient deux fois plus courtes si la polymérisation se fait de façon simultanée sur toutes les chaînes initiées et sans réaction secondaire. On a ainsi comparé les résultats des entrées 6-7 et 1-2. Pour la polymérisation avec 20 eq. de monomère le rapport est de 2.6. L'écart expérimental peut s'expliquer éventuellement par la perte des chaînes les plus courtes, oligomériques, lors de la filtration.

Avec 50 eq. de CL, les chaînes obtenues sont plus longues ce qui limite un peu ce phénomène avec une valeur de 1.6 plus proche de 2.

Nous avons superposé les différents spectres obtenus grâce à la SEC pour les entrées 6-10 du **Tableau 45** avec les différentes quantités d'amorceur introduites (**Figure 62**, spectre du haut). Le premier spectrogramme montre les différentes courbes obtenues. Le pic le plus important est commun à tous les spectres car il correspond à celui du *flow marker*. C'est une molécule de trichlorobenzène introduite dans le solvant THF qui sert à préparer les échantillons et, puisqu'elle éluée tardivement due à sa petite taille, elle sert donc d'étalon interne. La partie qui nous intéresse dans le cadre bleu a été agrandie sur le schéma ci-dessous. De plus les spectres ont tous été mis à la même intensité relative, avec leur maximum fixé à 1 (**Figure 62**, spectre du bas).

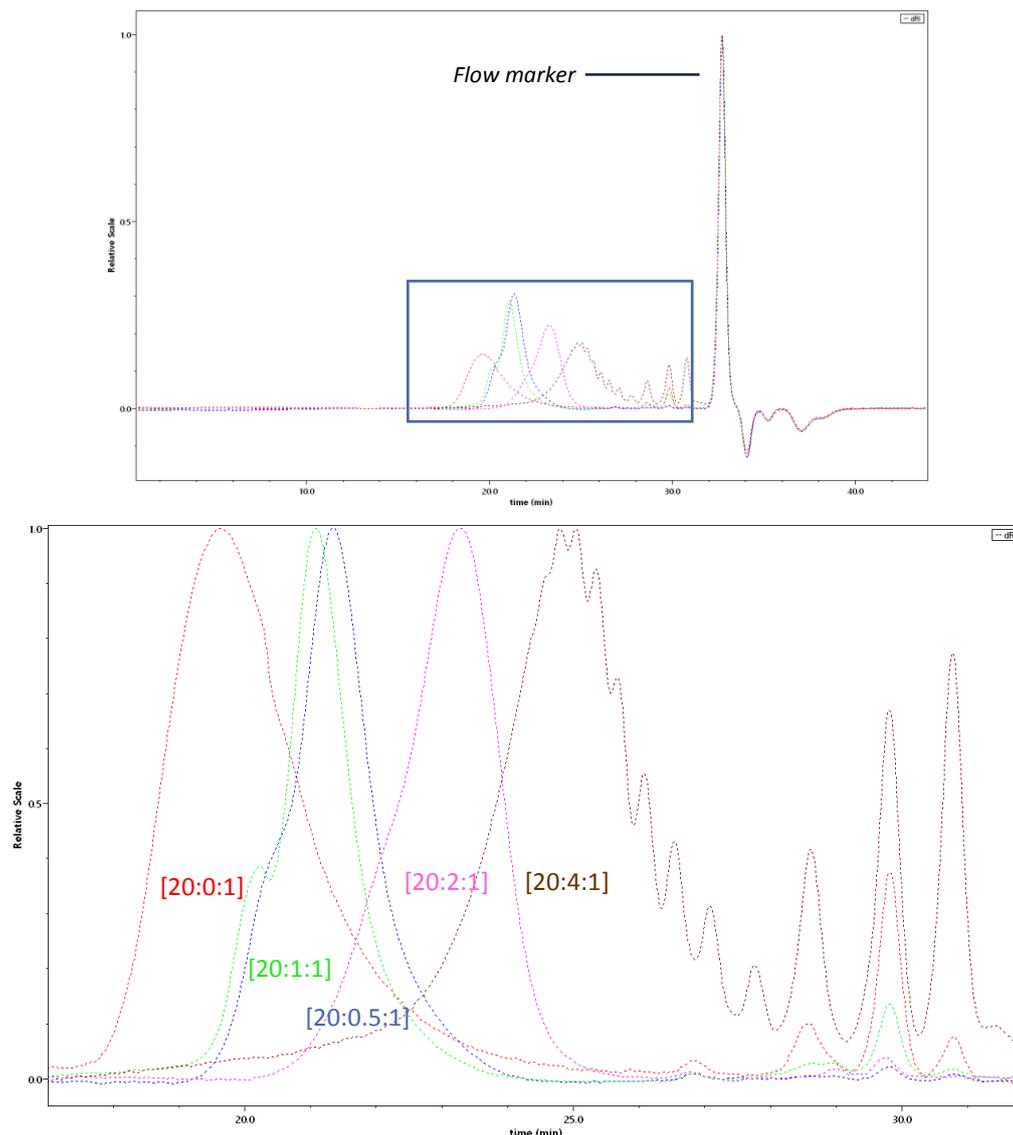


Figure 62 : Chromatogrammes SEC superposés pour les entrées 6-10 du **Tableau 45**

On distingue clairement que les masses les plus faibles sont obtenues pour les polymères linéaires **A** (courbes rose et marron) et les polymères cycliques **B** apparaissent avec des masses molaires moyennes plus importantes et plus disperses avec une courbe élargie sur la gauche du chromatogramme. Les courbes vertes et bleues se situent bien au milieu des deux systèmes puisque leur caractère est ambivalent entre une polymérisation cyclique et une polymérisation linéaire.

La forme atypique de la courbe pour l'échantillon [20:4:1] sous forme d'ondulations sur la partie droite du pic est due à sa faible masse molaire moyenne. La chromatographie d'exclusion stérique est capable ici de distinguer les différents oligomères présents, et comme pour le MALDI, on est alors capable de distinguer les macromolécules avec $n=3,4,5$, etc. où chaque "vague" contient uniquement un oligomère. On peut aussi observer facilement sur le chromatogramme (**Figure 62**, figure du bas) le constat mentionné précédemment, où lorsque la quantité d'amorceur ajoutée dans le milieu réactionnel est plus importante, les chaînes polymériques obtenues sont d'autant plus courtes. En effet, cela se traduit graphiquement par un déplacement important du maximum entre la courbe rose et la courbe marron vers les plus petites masses.

Nous avons mis en évidence ici que notre système catalytique permet ainsi d'accéder à deux familles de polymères de façon plus ou moins contrôlée en fonction de la quantité d'amorceur injecté dans le milieu réactionnel. En résumé, en absence d'amorceur, le catalyseur **97** permet l'obtention de polymères cycliques tandis que lorsque celui-ci est présent en excès par rapport au catalyseur, la polymérisation obtenue sera linéaire.

6. Etude des polymères linéaires poly(ϵ -caprolactones)

6.1. Identification

Dans ce paragraphe, nous allons uniquement considérer les polymères linéaires (**A**, $R=BnO$) que nous avons obtenus expérimentalement lorsqu'un excès d'amorceur est introduit. Leur identification est effectuée à l'aide de plusieurs techniques qui permettent de confirmer la différence avec leurs homologues cycliques.

La spectrométrie RMN permet de déterminer après purification quel type de polymères est présent en majorité grâce à la présence ou non des bouts de chaîne. La **Figure 63** montre le spectre RMN 1H d'un PCL linéaire obtenu. Les pics à 4.06, 2.31, 1.65 et 1.36 ppm appartiennent à la chaîne polymérique et le pic clairement visible à 3.65 ppm appartient aux protons méthylène **g** se trouvant sur le bout de chaîne qui se termine par un groupe hydroxyle. Les pics à 7.35 et 5.11 ppm proviennent respectivement des protons aromatiques **a** du groupement **OBn** et des protons méthylène **b** adjacent à la liaison ester respectivement. Ces résultats indiquent que le polymère obtenu possède le résidu de l'amorceur **BnOH** en bout de chaîne.

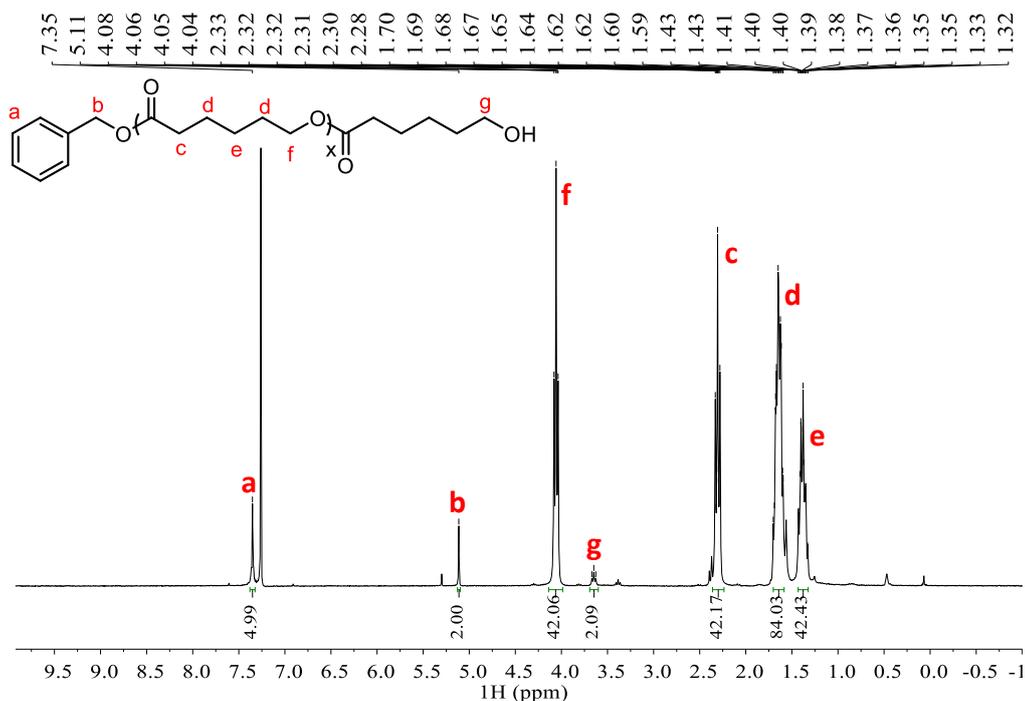


Figure 63 : Spectre RMN ¹H de la poly(ε-caprolactone) linéaire initiée par l'alcool benzylique dans le chloroforme-d₃

La masse moyenne en nombre n'est pas estimée à partir de la RMN à cause des signaux correspondant à l'unité monomère du polymère qui peuvent se superposer en cas de mélange cyclique et linéaire, comme c'est le cas par exemple dans le **Tableau 45**, entrée 3.

Afin d'obtenir une preuve formelle de l'insertion de BnOH dans le polymère obtenu par ouverture de cycle de la ε-caprolactone catalysé par un ion silylium, l'analyse MALDI-TOF est utilisée. La série de pics très largement majoritaire correspond parfaitement à la masse théorique de PCL comportant un résidu OBn et un bout de chaîne hydroxyle. On observe également une seconde famille de polymères qui est toujours présente en traces, et pour laquelle la masse molaire obtenue ne permet pas de conduire à la structure de celle-ci (**Figure 64**). Dans les deux cas de figure on peut retrouver entre chaque pic moléculaire d'une même famille de polymère une valeur de $\Delta m/z = 114.08$ qui correspond au motif monomérique de la ε-caprolactone.

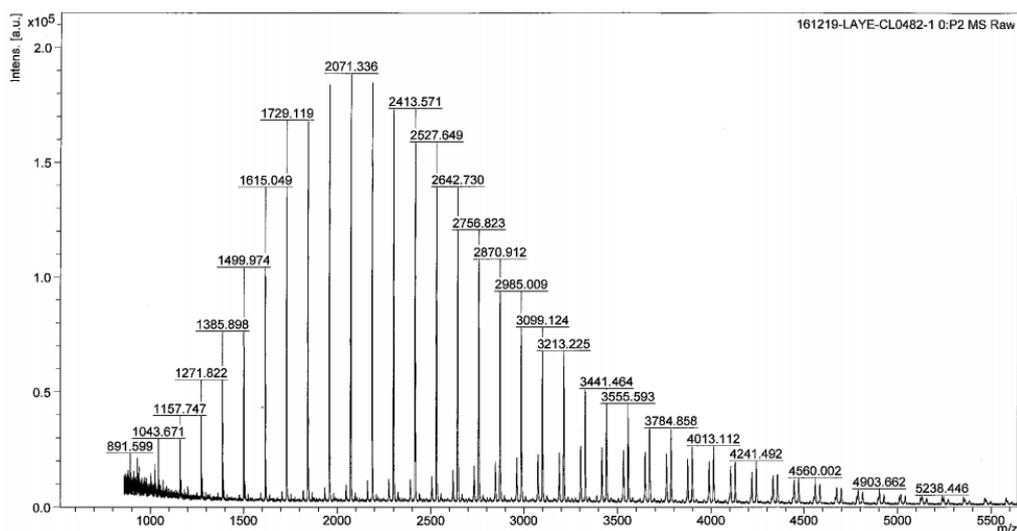


Figure 64 : Spectre MALDI de la poly(ε-caprolactone) linéaire initiée par l'alcool benzylique

Le calcul effectué afin de remonter à la formule brute à partir des données générées par l'analyse MALDI va être détaillé. Comme on peut le voir sur la **Figure 65**, il est possible de zoomer et de comparer les massifs isotopiques obtenus expérimentalement (spectre du haut) avec une simulation (spectre du bas). Par exemple pour le pic majoritaire du spectre, la masse molaire calculée correspond à la formule $C_6H_{10}O_2$ (amorçage de la chaîne) additionnée à une répétition de l'unité monomère (ici 17 fois) ainsi que la masse molaire du proton qui termine la chaîne polymérique et du cation Na^+ (comme les espèces observées avec le MALDI sont des espèces mono-cationiques). On obtient ainsi la confirmation de l'obtention de polymères linéaires avec insertion de l'alcool amorceur.

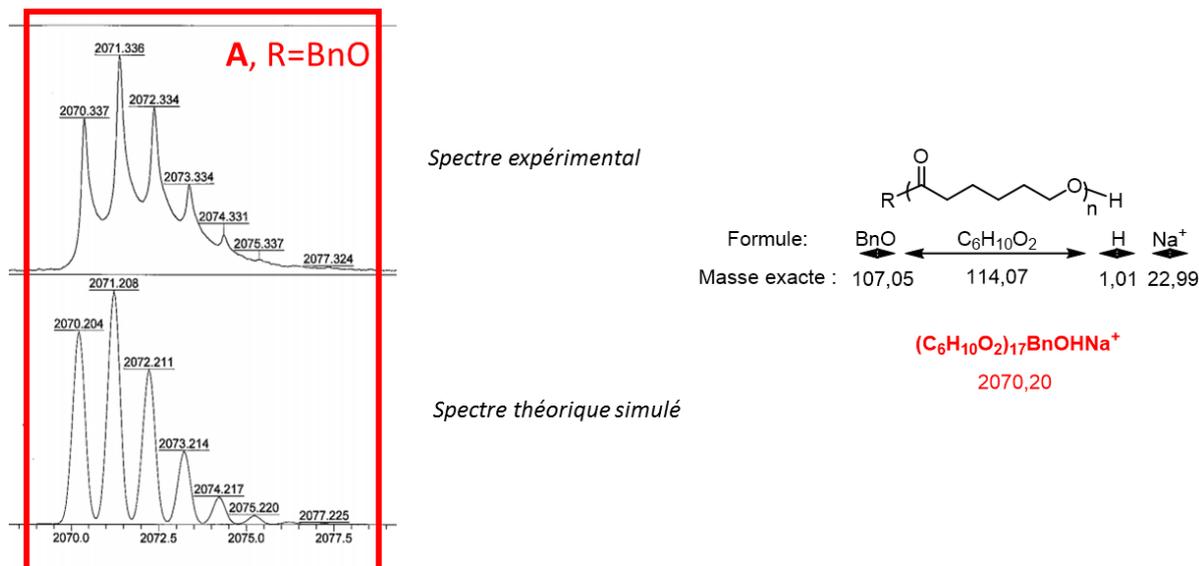


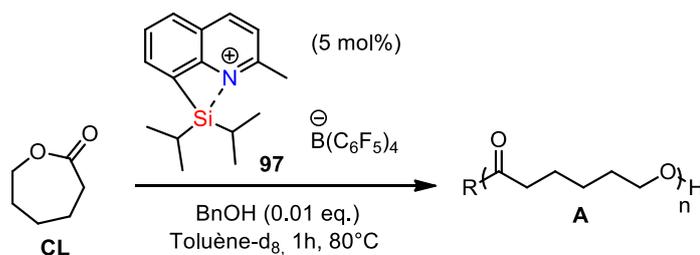
Figure 65 : Spectre MALDI expérimental du pic majoritaire comparé avec le spectre théorique simulé

6.2. Répétabilité de la réaction

Le caractère reproductible de notre méthodologie a également été testé en répétant deux fois la réaction en tube RMN de Young dans du toluène- d_8 puisque c'est la méthode qui a été choisie dans ces travaux de thèse pour optimiser les conditions opératoires. Un troisième test a été effectué en augmentant l'échelle (1.6 mmol de ϵ -CL) dans le toluène anhydre en tube Schlenk (**Tableau 46**, entrée 3).

Comme on peut le voir, les résultats sont très similaires avec une conversion de 95% par RMN 1H qui amène dans les trois cas à des produits semblables. Les superpositions des spectres MALDI et chromatogrammes SEC le sont également (**Figure 66**). Ainsi, réaliser la réaction de façon plus "traditionnelle" dans un tube Schlenk avec agitation magnétique sous atmosphère inerte à plus grande échelle n'impacte pas les résultats obtenus.

La légère différence observée pour l'entrée 2, s'explique par la présence un peu plus importante du polymère non identifié visible sur le spectre MALDI dans les hautes masses qui se reflète logiquement par une courbe verte plus élargie sur la gauche.



Entrée	Conversion RMN	Produits identifiés	$M_{n,SEC} \times 10^4$ (g/mol)	$M_{n,theo} \times 10^4$ (g/mol)	PDI M_w/M_n
1	95%	- A, R=BnO C	0.372	0.119	1.13
2	95%	- A, R=BnO C	0.406	0.119	1.16
3*	95%	A, R=OH A, R=BnO C	0.356	0.119	1.13

* Scale-up

Tableau 46 : Polymérisation de la CL dans le toluène- d_8 à 80°C avec un rapport [CL: initiateur: catalyseur]=[20:2:1] (A = Polymère ouvert avec en bout de chaîne le groupement R indiqué, C = Traces d'autres polymères ; produit majoritaire indiqué en rouge)

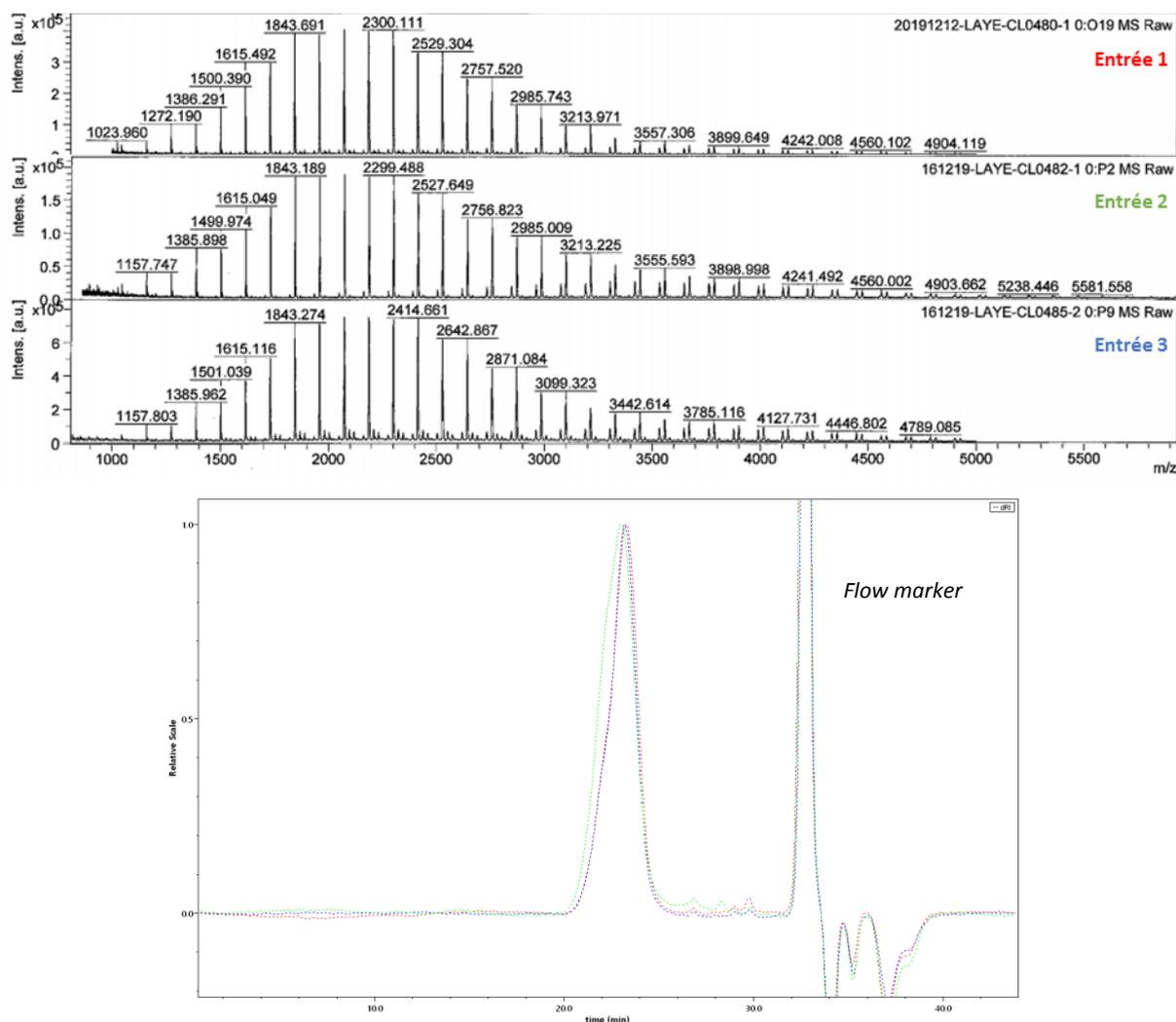
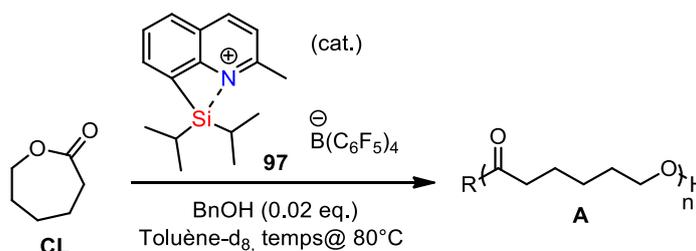


Figure 66 : Spectres MALDI et chromatogrammes SEC superposés pour les trois entrées du **Tableau 46**

6.3. Polymérisation contrôlée

Le comportement de notre catalyseur ion silylium **97** est étudié plus en détail avec des polymérisations de l' ϵ -CL menées en variant les proportions de monomère avec un rapport amorceur:catalyseur de 4:1 (**Tableau 47**). La variation de la quantité de monomère introduit de 20 à 200 eq. donne accès à des PCL de masses molaires atteignant 12 000 g/mol (M_n calculé par rapport au PS) et des dispersités étroites ($1.17 < PDI < 1.26$). Les conversions observées sont très bonnes, bien qu'incomplètes, mais le monomère n'ayant pas réagi ainsi que le catalyseur sont facilement et quantitativement éliminés du polymère par simple filtration et lavage au méthanol.



Entrée	CL (eq.)	Temps (Conversion RMN)	Produits identifiés	$M_{n,SEC} \times 10^4$ (g/mol)	$M_{n,theo} \times 10^4$ (g/mol)	PDI M_w/M_n
1	20	1h (87%)	A , R=BnO C	0.114	0.060	1.24
2	40	1h (93%)	A , R=BnO C	0.366	0.117	1.17
3	60	1h (96%)	A , R=BnO C	0.449	0.175	1.24
4	100	1h	A , R=BnO C	0.632	0.296	1.19
5	150	3h (93%)	A , R=BnO C	0.914	0.438	1.23
6	200	5h (96%)	A , R=BnO C	1.205	0.581	1.26

Tableau 47 : Polymérisation linéaire de la CL dans le toluène- d_8 à 80°C avec un rapport [initiateur:catalyseur]=[4:1] en faisant varier la quantité de monomère (A = Polymère ouvert avec en bout de chaîne le groupement R indiqué, C = Traces d'autres polymères ; produit majoritaire indiqué en rouge)

Comme on peut le voir dans le **Tableau 47**, l'injection d'une quantité croissante de monomère permet d'obtenir des polymères dont les chaînes sont de plus en plus longues. Ce résultat est très bien illustré par les spectres SEC superposés de la **Figure 67** dans laquelle on observe un déplacement vers les hautes masses moléculaires lorsque le nombre d'équivalents augmente.

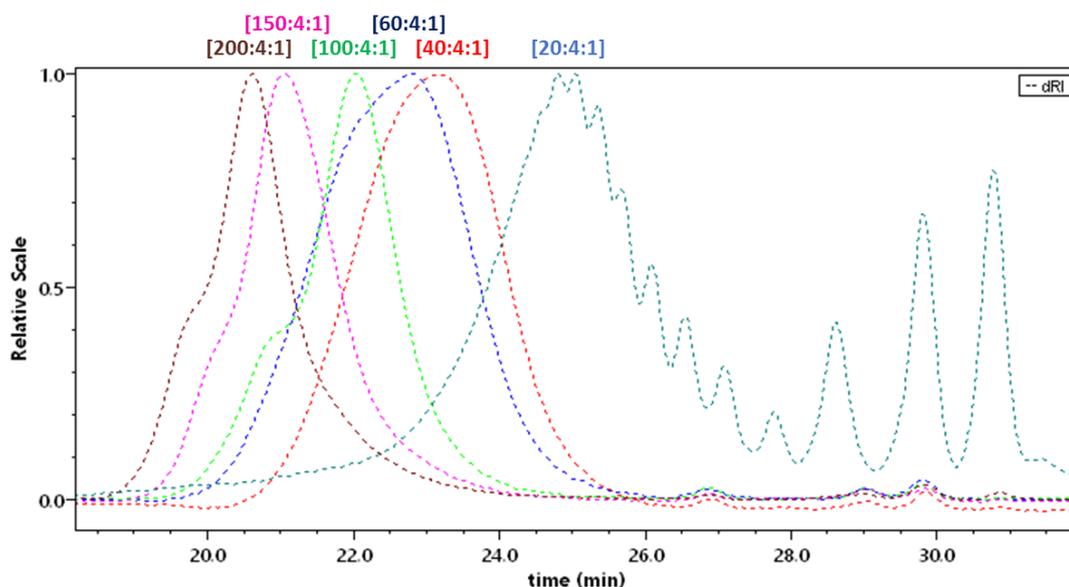


Figure 67 : Chromatogrammes SEC superposés pour les entrées du **Tableau 47** où le rapport indiqué correspond à la quantité en [CL: initiateur: catalyseur]

Nous ne pouvons pas comparer directement la masse molaire théorique et expérimentale à cause de la calibration par rapport au PS. Cependant, nous avons étudié plus en détail le rapport entre deux entrées du **Tableau 47** car seule cette valeur peut être comparée. Pour ce faire, nous avons effectué deux-à-deux le rapport entre le M_n théorique (ou expérimental) et le M_n théorique (ou expérimental) de l'entrée précédente. Nous avons pu tracer le graphique suivant avec le rapport théorique (courbe bleue) et le rapport expérimental (points orange) pour le rapport entre l'entrée 2 et 1 (colonne "20 vs 40"), 3 et 2, ..., jusqu'au rapport entre l'entrée 6 et 5 (colonne "150 vs 200").

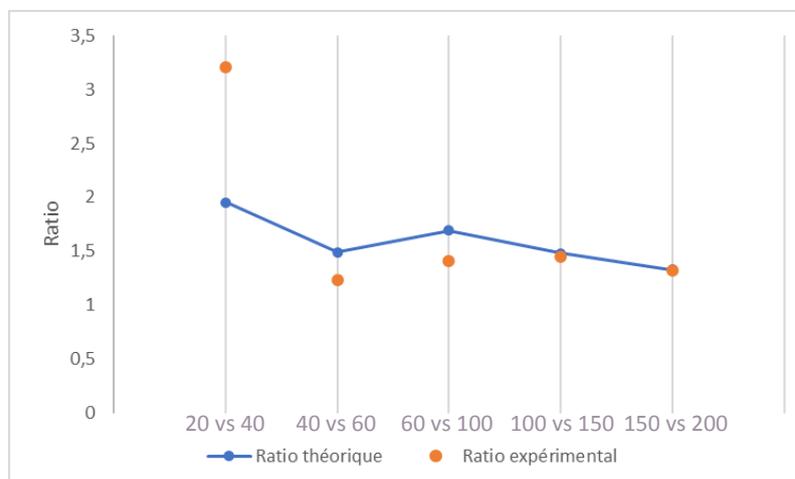


Figure 68 : Graphique représentant le rapport théorique et expérimental des entrées deux-à-deux du **Tableau 47**

On peut observer sur la **Figure 68**, que l'écart entre les valeurs calculées et expérimentales est important pour le rapport "20 vs 40" et devient beaucoup plus faible pour "40 vs 60" et "60 vs 100". Lorsque les masses molaires sont plus fortes l'écart entre théorie et expérience devient quasiment nul. On peut donc conclure que la polymérisation avec le cation silylium est très bien contrôlée mais elle atteint ses limites quand les masses molaires sont plus faibles.

6.4. Polymérisation vivante

Le caractère vivant de la polymérisation a ensuite été étudié. En effet, la polymérisation est considérée comme vivante si celle-ci ne possède pas d'étapes de terminaison : dans des conditions de pureté idéale, la chaîne en croissance continue "d'absorber" des monomères jusqu'à épuisement. Comme nous travaillons dans des conditions aprotiques, sous atmosphère inerte, nous avons voulu vérifier si la polymérisation se termine uniquement lors de la précipitation du polymère dans notre cas également. En effet, la ROP des ϵ -caprolactones avec l'alcool benzylique comme amorceur est décrite comme une polymérisation vivante et contrôlée dans la littérature.

Pour ce faire, nous avons effectué des expériences avec des ajouts successifs de monomères. Une poly(ϵ -caprolactone) linéaire (**A**, R = BnO) de $M_n = 4\,563$ g/mol et $M_w/M_n = 1.24$ est d'abord préparée par conversion totale de 60 équivalents de CL avec 4 eq. d'amorceur BnOH et 1 eq. de catalyseur silylium **97** dans le toluène à 80°C. L'addition de 40 nouveaux équivalents d' ϵ -caprolactone entraîne une augmentation de masse jusqu'à obtenir un PCL de $M_n = 7\,608$ g/mol et $M_w/M_n = 1.29$ après conversion complète du monomère (**Schéma 146**). On visualise nettement cette progression par un déplacement du pic d'éluion vers les hautes masses molaires (**Figure 69**).

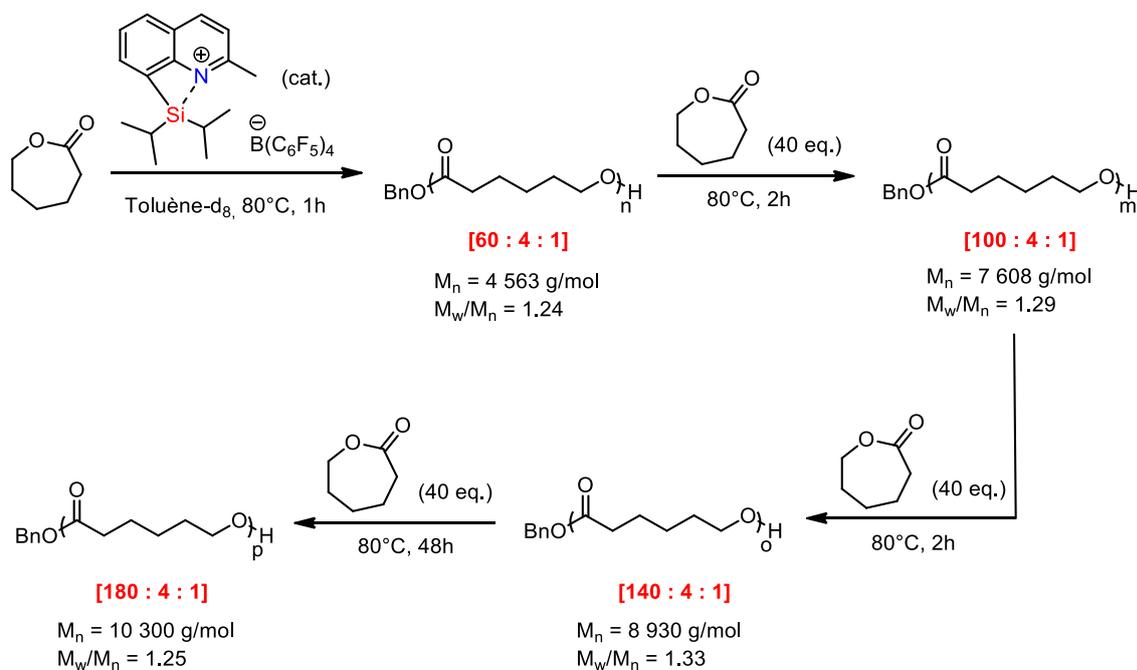


Schéma 146 : Additions successives de 40 eq. de CL dans le milieu réactionnel afin d'évaluer le caractère vivant de la polymérisation linéaire

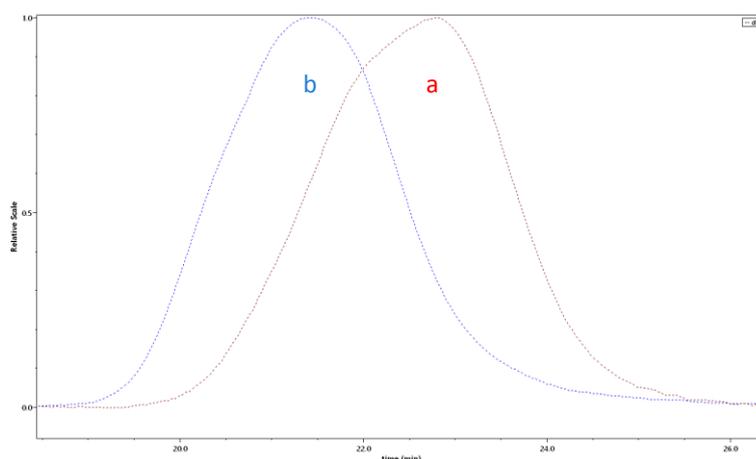


Figure 69 : Chromatogrammes SEC superposés pour a) [60:2:1] et b) après ajout de 40 nouveaux équivalents

Ce procédé est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un polymère de $M_n = 10\,300$ g/mol et $M_w/M_n = 1.25$. Pour cette dernière étape, la conversion devient très lente et nous avons stopper la réaction après 48h sans être parvenu à une conversion totale.

Néanmoins, nous pouvons constater que la masse molaire augmente à chaque fois que du monomère est ajouté. Pour vérifier que la croissance des chaînes s'effectue de façon homogène, le graphique de contrôle entre les rapports expérimentaux et théoriques est illustré dans la **Figure 70**. Nous pouvons observer que les chaînes grandissent de manière homogène au lieu de former de nouvelles chaînes plus courtes, tout en maintenant la polydispersité stable. Les valeurs théoriques et expérimentales sont proches, ce qui nous permet de conclure que notre catalyseur permet également une polymérisation vivante et contrôlée. En effet, nous avons illustré par ces figures que la reprise de la polymérisation s'effectue de façon homogène et contrôlée.

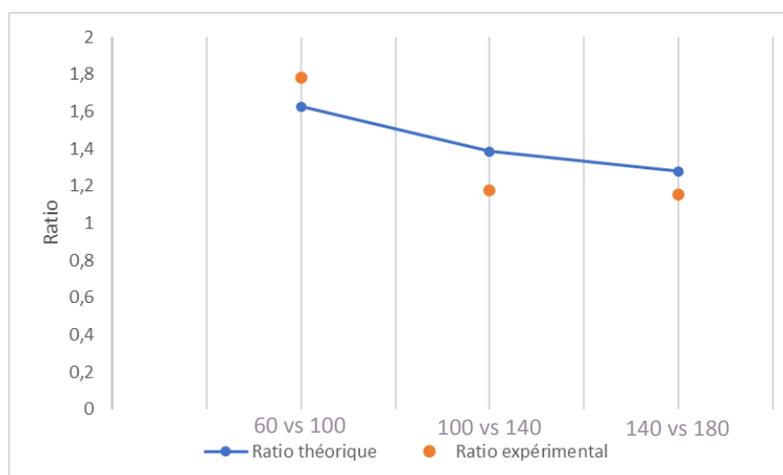


Figure 70 : Graphique représentant le ratio théorique et expérimental des ajouts deux à deux du **Schéma 146**

7. Etude des polymères cycliques poly(ϵ -caprolactones)

7.1. Identification

Dans ce paragraphe, nous allons désormais nous concentrer sur l'étude des polymères que nous avons obtenus expérimentalement lorsqu'aucun amorceur n'est introduit. Leur identification est effectuée à l'aide des mêmes techniques que leurs homologues linéaires.

La spécificité des polymères cycliques est l'absence de bouts de chaînes. La **Figure 71** montre le spectre RMN ^1H d'un PCL obtenu. Les pics à 4.06, 2.30, 1.65 et 1.39 ppm appartiennent à la chaîne polymérique. Leurs déplacements chimiques sont très similaires aux signaux de ces mêmes protons dans les polymères linéaires. Le $M_{n, \text{RMN}}$ ne peut pas être calculé sans de bouts de chaînes formés car ce calcul est basé sur le rapport d'intégration entre les protons des bouts de chaînes par rapport et ceux de l'unité monomérique.

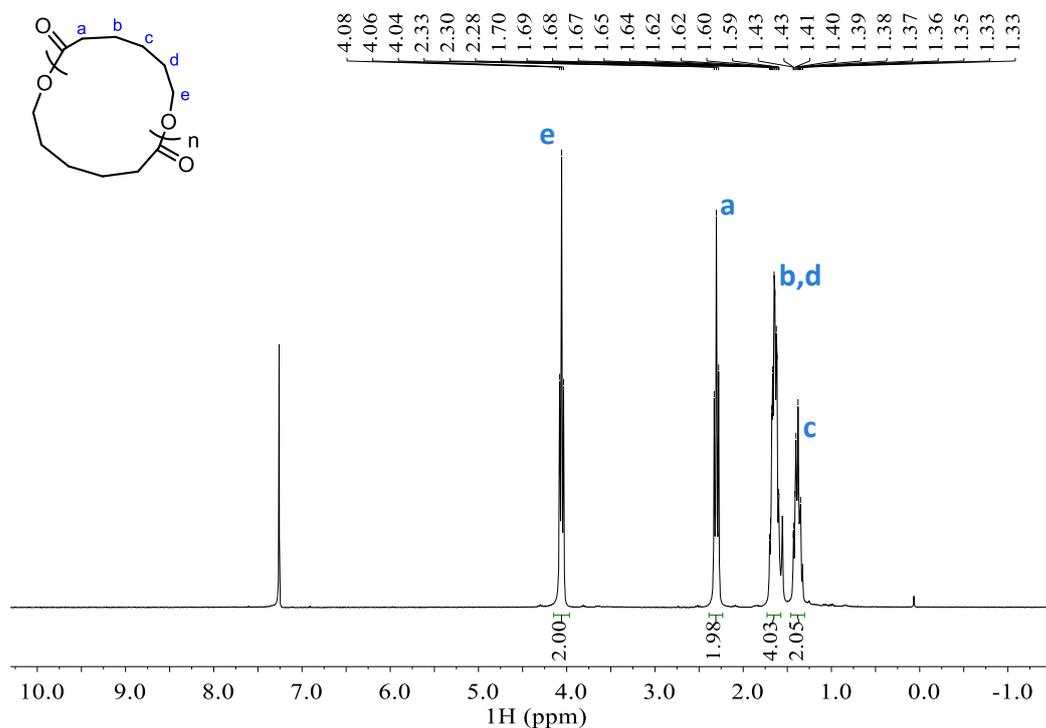


Figure 71 : Spectre RMN ^1H de la poly(ϵ -caprolactone) cyclique dans le chloroforme- d_3

Afin d'obtenir une preuve formelle quant à la formation de polymères cycliques l'analyse MALDI-TOF a également été réalisée (**Figure 72**). Dans ce cas, une seule série de pics est visible, avec dans quelques cas toutefois, l'observation d'autres familles sous forme de traces (hydrolyse ou polymères indéterminés).

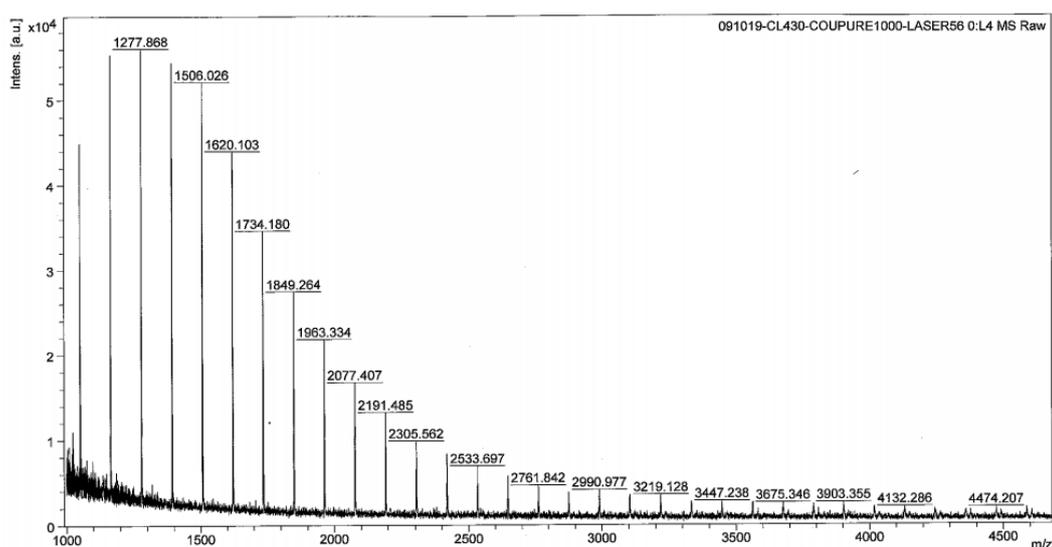


Figure 72 : Spectre MALDI de la poly(ϵ -caprolactone) cyclique

Le calcul effectué pour pouvoir remonter à la formule brute à partir des données générées par l'analyse MALDI est identique à celui de la partie 6.1 (Figure 73). Ici aussi, la simulation est extrêmement proche de la valeur expérimentale. Nous avons donc la confirmation d'avoir des polymères cycliques en absence d'alcool amorceur.

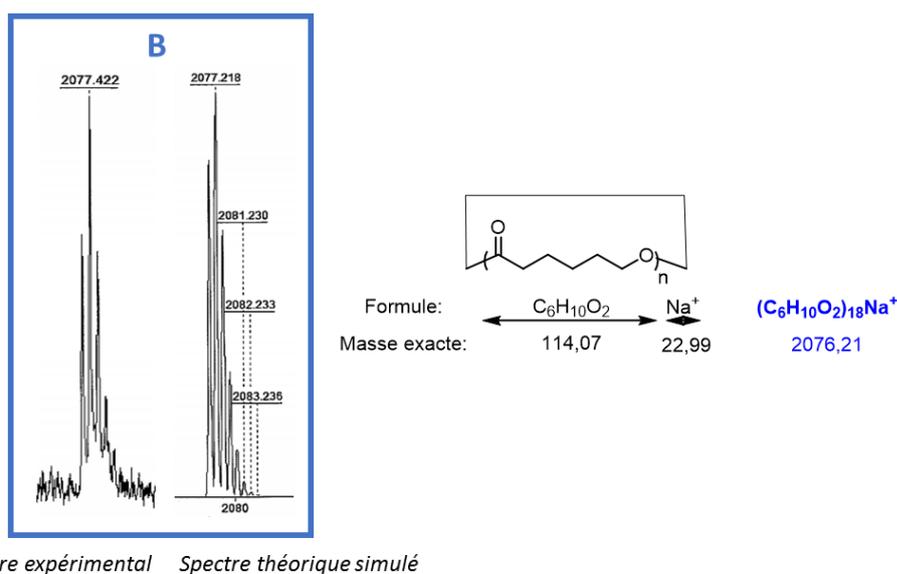
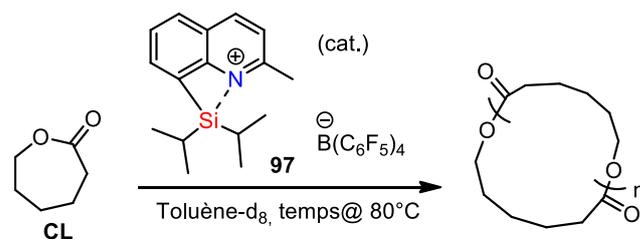


Figure 73 : Spectre MALDI expérimental du pic majoritaire comparé avec le spectre théorique simulé

7.2. Polymérisation contrôlée

Le comportement de notre catalyseur ion silylium **97** est étudié plus en détail en faisant varier les proportions de monomère en absence d'alcool (Tableau 48). La variation de la quantité de monomère introduit de 20 à 150 eq. donne accès à des PCL de masses molaires plus grandes (à moins que le facteur correctif par rapport au PS soit bien plus important pour les polymères cycliques) atteignant 66 700 g/mol et des dispersités moyennes à larges ($1.56 < PDI < 1.87$). Les conversions observées sont totales avec cette fois-ci un excellent contrôle sur la formation exclusive de polymères cycliques. En effet, en MALDI une seule population est visible en absence d'alcool après filtration.



Entrée	CL (eq.)	Temps	$M_{n,SEC} \times 10^4$ (g/mol)	$M_{n,theo} \times 10^4$ (g/mol)	PDI M_w/M_n
1	20	1h	1.593	0.228	1.64
2	40	1h	3.338	0.456	1.69
3	50	1h	4.189	0.570	1.56
4	60	1h	4.638	0.684	1.72
5	100	1h	5.936	1.140	1.87
5bis*	100	1h	4.838	1.140	1.87
6	150	2h30	6.670	1.710	1.75

*Dilué par 5

Tableau 48 : Polymérisation cyclique de la CL dans le toluène-d₈ à 80°C en faisant varier la quantité de monomère

Comme on peut le voir dans le **Tableau 48**, l'addition d'une quantité de plus en plus importante de monomère va permettre d'obtenir des polymères avec des chaînes de plus en plus longues. Il pouvait être anticipé que cette méthodologie ne permette de ne former uniquement des cycles de même taille, mais en quantité plus ou moins importante, étant donné l'absence d'amorceur dans le milieu réactionnel. Ce n'est effectivement pas le cas ici comme on peut le visualiser avec les chromatogrammes SEC superposés dans la **Figure 74**. En effet, un déplacement vers les hautes masses moléculaires est visible lorsque le nombre d'équivalents augmente.

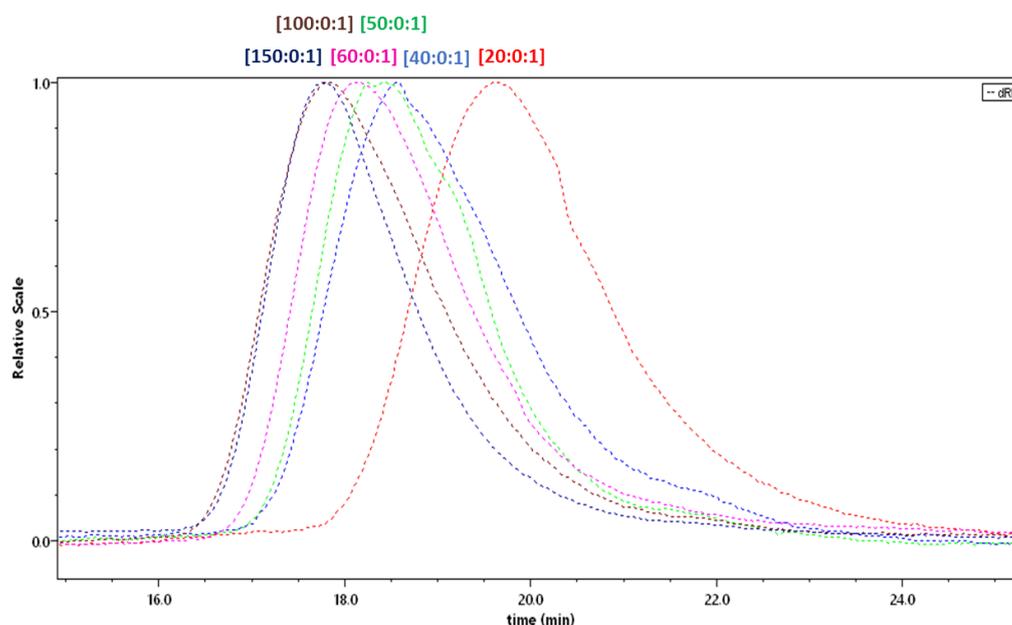


Figure 74 : Chromatogrammes SEC superposés pour les entrées du **Tableau 48** où le rapport indiqué correspond à la quantité en [CL:initiateur:catalyseur]

Nous avons reproduit le travail de comparaison des entrées deux à deux afin de voir si notre méthodologie permet un bon contrôle de la polymérisation. Nous avons donc tracé le graphique suivant avec le rapport

théorique (courbe bleue) et le rapport expérimental (points orange) pour le rapport entre l'entrée 2 et 1 ("20 vs 40"), 3 et 2, ..., jusqu'au rapport entre l'entrée 6 et 5 ("100 vs 150") résumés dans le **Tableau 48**.

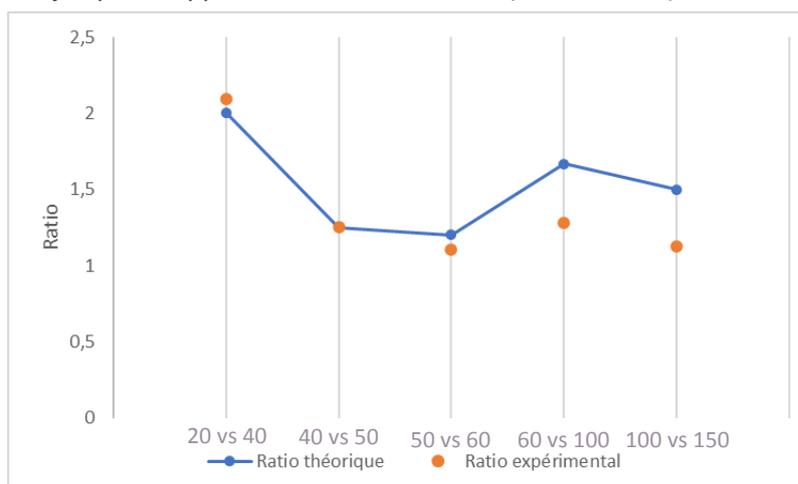


Figure 75 : Graphique représentant le rapport théorique et expérimental des entrées deux-à-deux du **Tableau 48**

On peut remarquer dans la **Figure 75** que la tendance est inversée par rapport aux polymères linéaires. Effectivement, l'écart entre calcul et expérience est cette fois-ci plus important pour le rapport de "60 vs 100" et "100 vs 150" et devient presque nul pour les trois autres entrées. Cette observation s'explique par le fait que lorsque les chaînes en croissance atteignent des masses molaires élevées, le milieu devient extrêmement visqueux. La diffusion de monomères jusqu'au site actif devient très difficile. Ce phénomène ralentit très fortement la propagation des longues chaînes et limite ainsi la taille des cycles formés. Des cycles plus petits sont alors formés plus aisément avec les monomères restants ce qui augmente donc la polydispersité. Pour limiter ce phénomène fréquent en chimie des polymères, nous avons dilué le milieu réactionnel (**Tableau 48**, entrée 5bis) afin de retrouver une concentration similaire en monomère à celle de l'entrée 1. Malheureusement, nous n'avons pas obtenu l'effet désiré puisque la masse n'augmente pas et la polydispersité reste identique.

On peut donc conclure que la polymérisation avec le cation silylium est bien contrôlée mais ses limites sont atteintes quand les masses molaires deviennent trop importantes ($M_n > 50\,000$ g/mol par rapport au PS) à cause des problèmes de viscosité.

7.3. Polymérisation vivante

Contrairement à la polymérisation linéaire de la caprolactone, la polymérisation cyclique est beaucoup moins décrite à ce jour. Le caractère vivant de cette polymérisation plus atypique a donc été étudié. Ainsi, avons effectué des ajouts successifs de monomères comme précédemment. Une poly(ϵ -caprolactone) cyclique de $M_n = 14\,670$ g/mol et $M_w/M_n = 1.52$ est d'abord préparée par conversion totale de 20 équivalents de CL avec 1 eq. de catalyseur silylium **97** dans le toluène à 80°C. L'addition de 20 nouveaux équivalents d' ϵ -caprolactone entraîne une augmentation de masse jusqu'à obtenir un PCL de $M_n = 27\,780$ g/mol et $M_w/M_n = 2.19$ après conversion complète du monomère (**Schéma 147**). Cette progression est visualisée par un déplacement du pic d'éluion vers les hautes masses molaires (**Figure 76**).

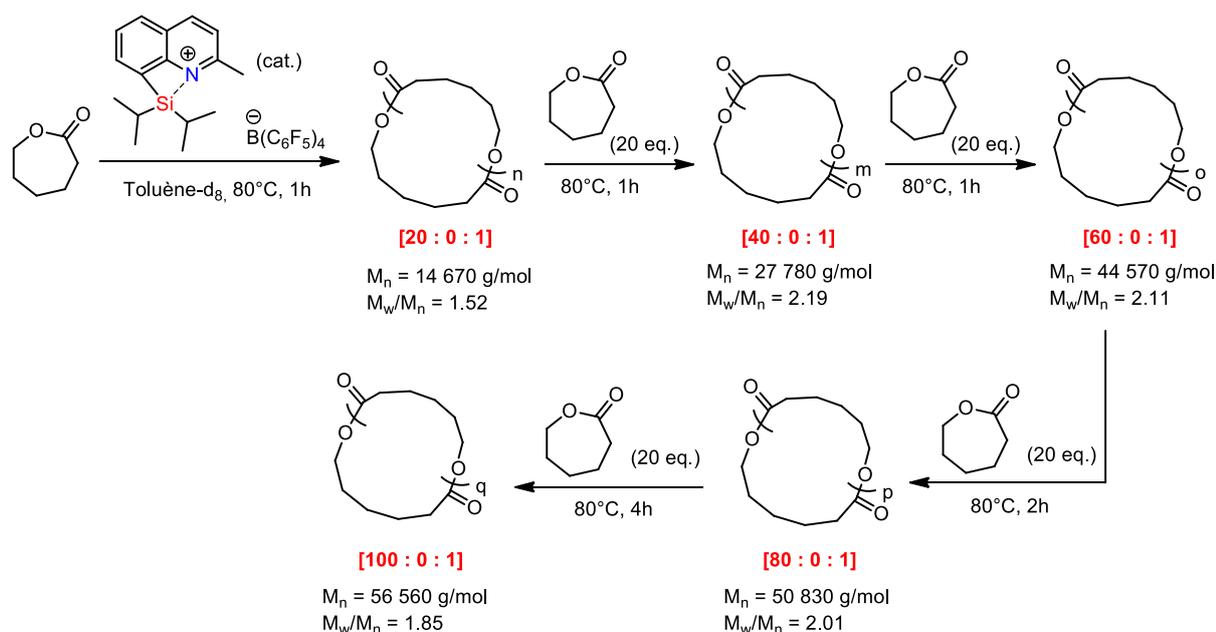


Schéma 147 : Additions successives de 20 eq. de CL dans le milieu réactionnel afin d'évaluer le caractère vivant de la polymérisation cyclique

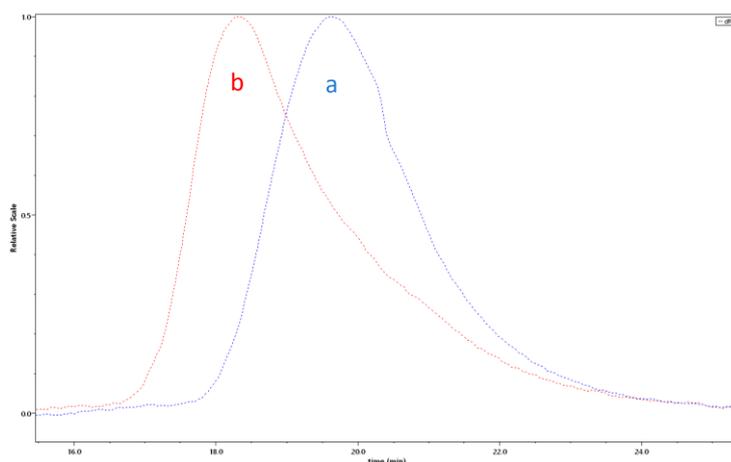


Figure 76 : Chromatogrammes SEC superposés pour a) [20:0:1] et b) après ajout de 20 nouveaux équivalents

Ce procédé est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un polymère de $M_n = 56\,560$ g/mol et $M_w/M_n = 1.85$. Comme on peut le constater la masse molaire augmente à chaque fois que du monomère est ajouté. Pour vérifier que la croissance des chaînes s'effectue de façon homogène, le graphique de contrôle entre les rapports expérimentaux et théoriques est aussi tracé dans la **Figure 77**. Même si la polydispersité augmente un peu, on peut observer que les chaînes grandissent de manière homogène au lieu de former de nouvelles chaînes plus courtes. Nous avons arrêté notre étude après l'obtention d'un polymère de $M_n = 56\,560$ g/mol car nous avons identifié précédemment qu'il s'agissait des limites de notre système. Malgré cela, la valeur théorique est proche de la valeur expérimentale pour l'entrée "80 vs 100" même si le temps de réaction s'allonge un peu à cause de la viscosité du milieu réactionnel.

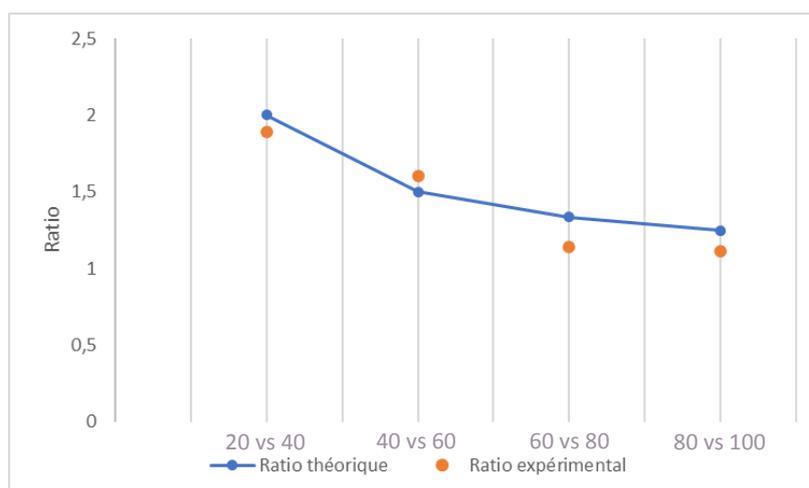
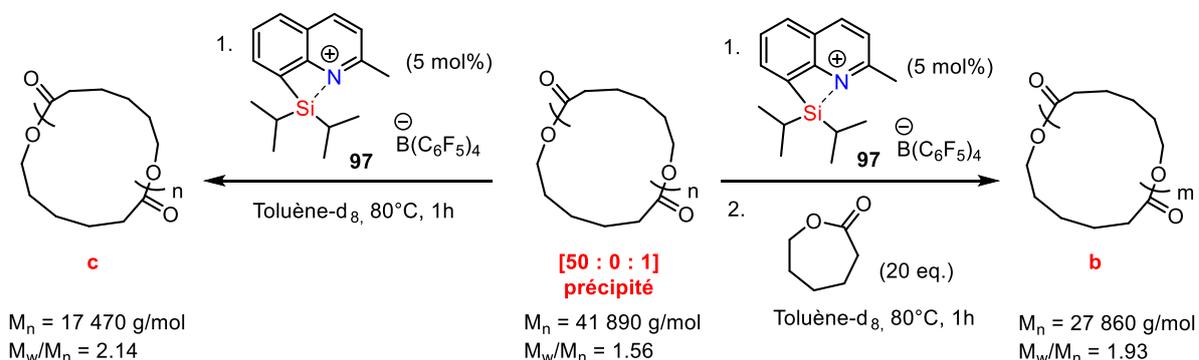


Figure 77 : Graphique représentant le rapport théorique et expérimental des ajouts deux à deux du **Schéma 147**

On peut donc conclure, d'après cette étude, que la polymérisation cyclique catalysée par l'ion silylium est vivante et contrôlée car ces figures illustrent bien une reprise homogène et contrôlée de la croissance de l'ensemble des chaînes.

Fort de ses résultats, nous avons voulu savoir si à partir d'un polymère précipité et isolé nous pouvions faire repartir la polymérisation en ajoutant le catalyseur dans les conditions réactionnelles en présence de 20 nouveaux équivalents de monomère. Pour cela, nous avons repris le polymère précédemment synthétisé, isolé et séché correspondant à un ratio [50:0:1] de $M_n = 41\,890$ g/mol et $M_w/M_n = 1.56$. Une fois le catalyseur en solution dans le toluène, le polymère est insoluble dans la solution donc celle-ci est préalablement chauffée à 80°C afin de dissoudre la macromolécule. Ensuite, 20 eq. de monomère sont introduit sous atmosphère inerte. La polymérisation est arrêtée après conversion complète. Le polymère cyclique isolé est caractérisé par $M_n = 27\,860$ g/mol et $M_w/M_n = 1.93$ (**Schéma 148**, produit **b**).

Surpris par la diminution de la masse molaire, nous avons effectué une réaction contrôle avec le même polymère [50:0:1] en présence du catalyseur **97**, chauffé également 1h dans le toluène mais en l'absence de nouveau monomère. Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol froid, puis analysé. Ses propriétés ont alors considérablement changé avec désormais un $M_n = 17\,470$ g/mol et $M_w/M_n = 2.14$ désormais (**Schéma 148**, produit **c**).



Ainsi il semblerait que, lorsque le catalyseur n'est pas intégré à la chaîne polymérique, il provoque un phénomène de scissions des cycles préalablement formés. L'indice de polydispersité augmente très fortement. Quand les 20 eq. de monomères sont ajoutés, ils ne sont pas additionnés au polymère isolé [50:0:1] comme nous le souhaitions, mais plutôt au produit **c**, formé *in situ* lors de la solubilisation du polymère en présence du catalyseur. Ceci explique alors pourquoi le polymère **b** précipité possède une

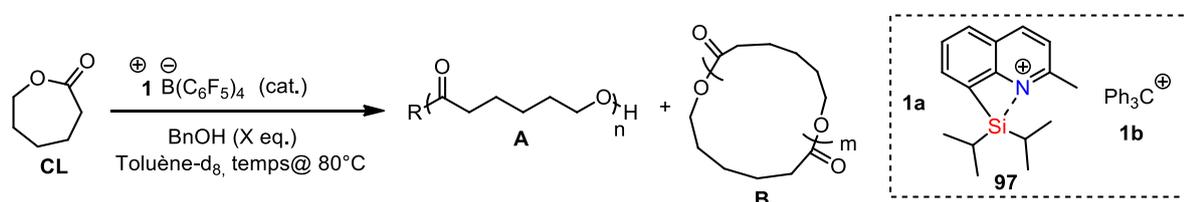
dispersité aussi importante et un M_n compris entre les deux macromolécules ($17\,470 < M_n < 41\,890$ g/mol).

En conclusion, avec ce système il est donc impossible dans nos conditions opératoires d'agrandir la taille des polymères précipités. Ce phénomène est néanmoins possible en cours de polymérisation, et de façon prédictible car la polymérisation cyclique est vivante et contrôlée. Nous avons malgré tout identifiés quelques limites, notamment celle des masses molaires qui peuvent être difficilement supérieures à 50 000 g/mol (par rapport au PS) à cause de la viscosité qui devient trop importante et des PDI moyens.

7.4. Comparaison avec le trityle TPFPB

Comme nous avons pu le voir dans le **Tableau 43**, le sel de trityle utilisé afin de générer l'ion silylium **97** semblait également catalyser tout aussi efficacement la polymérisation de la ϵ -caprolactone en absence d'alcool. Nous avons donc réalisé des expériences complémentaires afin de pouvoir distinguer les deux catalyseurs.

Pour commencer, le **Tableau 49** résume les résultats obtenus avec le cation silylium en absence et en présence d'un large excès d'alcool (entrées 1-2 reportées du **Tableau 45**). En réalisant la réaction en présence de 4 équivalents de BnOH avec $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ **1b** (**Tableau 49**, entrée 3) il est clair que celui-ci adopte un comportement très différent de celui de l'ion silylium. En effet, la réaction totale génère de nombreux sous-produits identifiés en MALDI comme étant des polymères linéaires **A**. Le polymère majoritaire n'est pas celui attendu puisqu'en bout de chaîne on trouve le groupement Ph_3C et un hydroxyle. Cette réaction semblerait se dérouler selon un mécanisme cationique avec un très mauvais contrôle de la polymérisation, la polydispersité observée étant de 3.09. On peut par conséquent écarter le cation trityle TPFBP pour la polymérisation linéaire contrôlée des ϵ -caprolactones.



Entrée	[BnOH:Cat]	Temps (Conversion RMN)	Produits identifiés			$M_{n,SEC} \times 10^4$ (g/mol)	$M_{n,theo} \times 10^4$ (g/mol)	PDI M_w/M_n		
1	4:1a	1h (87%)	-	A, R=BnO	-	C	0.144	0.060	1.24	
2	0:1a	1h	-	-	-	B	1.593	0.226	1.64	
3	4:1b	1h	A, R=OH	A, R=BnO	A, R=Ph₃C	-	C	0.224	0.031	3.09
4	0:1b	30min	A, R=OH	-	-	B	1.742	0.226	1.65	

Tableau 49 : Polymérisation de la CL dans le toluène- d_8 à 80°C avec un rapport [CL: initiateur:catalyseur]=[20:0:1] ou [20:4:1] avec les différents catalyseurs **97** et Ph_3C^+ (**A** = Polymère ouvert avec en bout de chaîne le groupement R indiqué, **B** = Polymère cyclique, **C** = Traces d'autres polymères ; produit majoritaire indiqué en rouge)

En revanche, le catalyseur $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ **1b** semble être un candidat intéressant pour la polymérisation cyclique. Nous avons donc réitéré les études précédemment menées avec l'ion silylium afin de savoir si ce nouveau catalyseur pouvait initier efficacement une polymérisation cyclique contrôlée et vivante.

Dans un premier temps, et en présence de $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, la variation de la quantité de monomère introduit de 20 à 60 eq. donne accès à des PCL de masses molaires croissantes, après 1h à 80°C dans le

toluène (**Tableau 50**). Nous atteignons une masse de 17 190 g/mol pour le polymère [60:0:1] alors que ce même polymère catalysé par le silylium **97** était de 46 380 g/mol (**Tableau 48**, entrée 4). De plus, les dispersités sont ici plus importantes ($1.82 < \text{PDI} < 2.01$) et la polymérisation est moins sélective avec la formation de polymères cycliques **B** et des polymères linéaires hydrolysés **A** ($R = \text{OH}$).

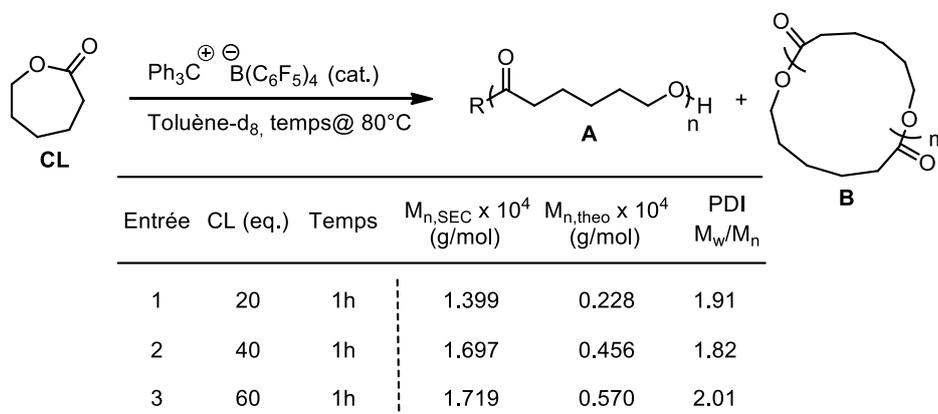


Tableau 50 : Polymérisation cyclique de la CL dans le toluène- d_8 à 80°C en faisant varier la quantité de monomère avec le trityle TPFBP comme catalyseur

Comme on peut voir dans le **Tableau 50**, l'addition d'une quantité plus importante de monomères permet d'augmenter légèrement la longueur du polymère. Nous avons donc réalisé un graphique comparant le rapport théorique (courbe bleue), le rapport expérimental, pour les polymères catalysés par $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ **1b** (points orange) et ceux obtenus dans les mêmes conditions opératoires avec **97** (points gris), des masses molaires moyennes des entrées "20 vs 40" et "40 vs 60" (**Figure 78**). On peut aisément voir que la polymérisation est bien mieux contrôlée dans le cas du cation silylium.

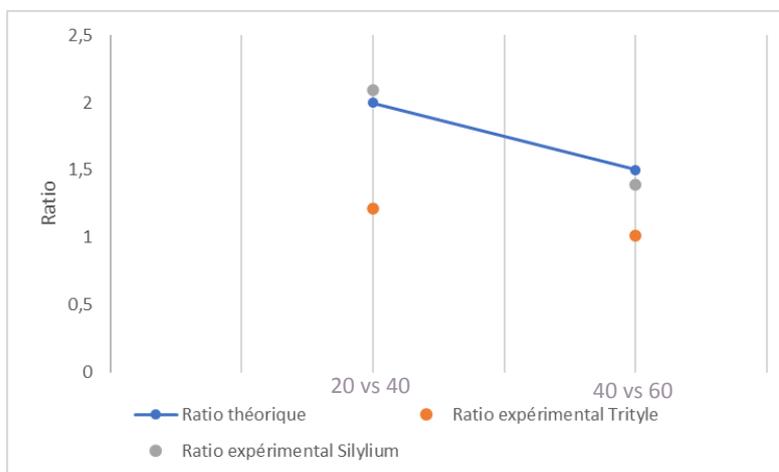


Figure 78 : Graphique représentant le rapport théorique et expérimental des entrées deux-à-deux du **Tableau 48** pour le silylium **97** et du **Tableau 50** pour le trityle TPFBP

Une réaction vivante peut tout à fait ne pas être contrôlée si la vitesse de propagation est bien plus importante que la vitesse d'amorçage, ce qui implique des départs de croissances de chaînes non simultanés. Les chaînes ont dans ce cas-là une longueur mal contrôlée et un indice de polydispersité élevé comme c'est le cas dans le **Tableau 50**. C'est pourquoi nous nous sommes également intéressés au caractère vivant de la polymérisation.

Pour ce faire nous avons effectué des expériences avec ajouts successifs de monomères. Une poly(ϵ -caprolactone) cyclique de $M_n = 13\,990$ g/mol et $M_w/M_n = 1.91$ est d'abord préparée par conversion totale de 20 équivalents de CL avec 1 eq. de catalyseur trityle TPFBP dans le toluène à 80°C. L'addition de 20 nouveaux équivalents d' ϵ -caprolactone entraîne une faible augmentation de masse jusqu'à obtenir un

PCL de $M_n = 14\ 450$ g/mol et $M_w/M_n = 1.95$ après conversion complète du monomère. Ce procédé est répété une seconde fois jusqu'à l'obtention d'un polymère de $M_n = 13\ 020$ g/mol et $M_w/M_n = 2.02$ (**Schéma 149**).

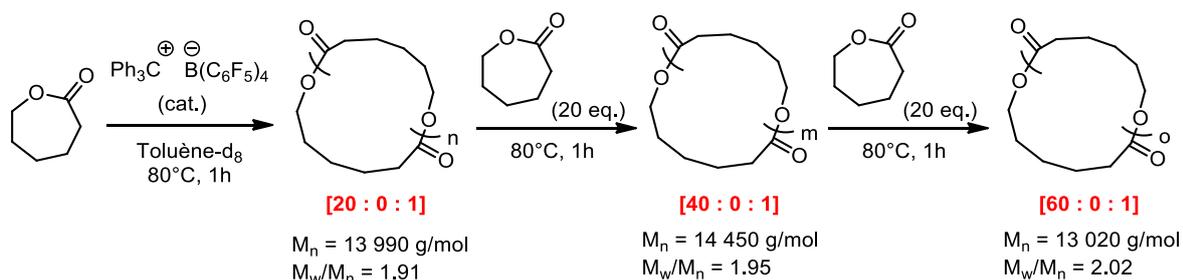


Schéma 149 : Additions successives de 20 eq. de CL dans le milieu réactionnel afin de mesurer le caractère vivant de la polymérisation en présence du cation trityle TFPB comme catalyseur

Comme on peut le constater, la masse molaire et la dispersité restent sensiblement identiques même si 20 nouveaux équivalents de monomère sont ajoutés. Ce résultat est facilement visible lorsque les chromatogrammes SEC sont superposés pour cette série d'expériences (**Figure 79**).

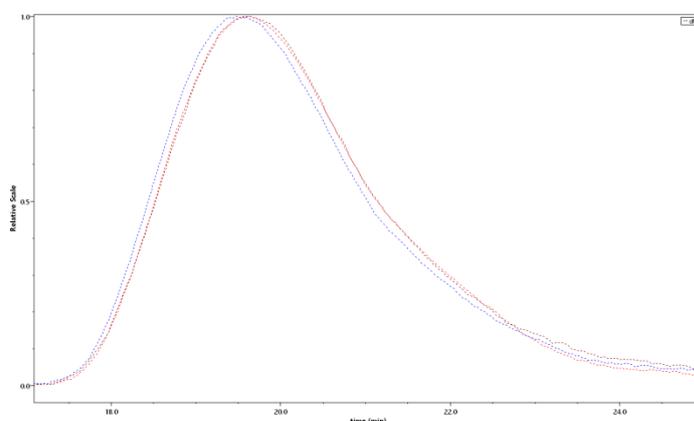


Figure 79 : Chromatogrammes SEC superposés pour les trois polymères précipités du **Schéma 149**

On peut donc conclure que la polymérisation cyclique catalysée par le trityle TFPB n'est ni vivante ni contrôlée. La formation de polymères cycliques semble être limitée dans ce cas à une faible taille de cycles, contrastant avec la catalyse en présence du cation silylium stabilisé de manière intramoléculaire.

8. Etude mécanistique

8.1. Investigations par RMN

8.1.1. Etude de différents mélanges

Afin de comprendre le mode d'action de notre catalyseur silylium bifonctionnel, nous avons effectué des études RMN multi-noyaux de différents mélanges entre la lactone, l'alcool et le cation silylium **97** (**Tableau 51**). En travaillant à l'échelle moléculaire dans le dichlorométhane- d_2 , on espère obtenir des indices sur les différentes interactions possibles. L'alcool et la lactone sont d'abord étudiés seuls avec le catalyseur, puis tous ensemble en diverses proportions. Pour les deux premiers composés, on relève le déplacement chimique des protons proches des sites d'activations présumés : le méthylène en alpha pour la lactone, et les protons benzyliques de l'alcool. Pour le cation silylium, nous prendrons en considération les

déplacements des hétéroéléments qui apportent une information plus sensible que les déplacements en RMN ^1H . Ces déplacements sont ensuite comparés avec ceux des composés mesurés séparément.

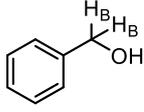
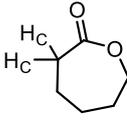
				
	A	B	C	
	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}$ (ppm)	$\delta^{1\text{H}_\text{B}}$ (ppm)	$\delta^{1\text{H}_\text{C}}$ (ppm)
Composés seuls	66.8	214.2	4.70 (d)	4.24-4.14 (m)
A + B (184)	19.9	189.0	5.12 (s)	-
A + C (186)	39.5	298.0	-	4.70 (brs)
A + B + C (187)	19.9	189.0	5.14 (s)	4.24 (brs)
A + 0.5 B + C (186+187)	19.9 + 39.5	189.0 + 298.1	5.14 (s)	4.44 (brs)

Tableau 51 : Déplacements chimiques des protons caractéristiques et des hétéroéléments en fonction du mélange dans le dichlorométhane- d_2

Notre étude a débuté par la détermination du comportement de notre catalyseur en présence de l'alcool amorceur. Connaissant l'affinité du silicium pour l'oxygène, nous avons effectué un mélange équimolaire d'alcool benzylique et de **97** afin de pouvoir observer la formation de l'éther de silyle attendu **184** (Tableau 51, entrée A+B). Grâce au signal du silicium caractéristique d'une liaison covalente $\text{R}_3\text{Si-O}$ (^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (60 MHz, dichlorométhane- d_2) δ 19.9 ppm) et du déplacement chimique de l'azote correspondant à une liaison quinoléine N-H^+ , on suppose que le produit formé est celui attendu : le 8-((benzyloxy)diisopropylsilyl)-2-méthylquinolin-1-ium tétrakis(pentafluorophényl) borate **184** (Schéma 150). Le déblindage du signal des protons H_B de $\Delta(\delta^{1\text{H}_\text{B}}) = +0.42$ ppm va également dans ce sens.

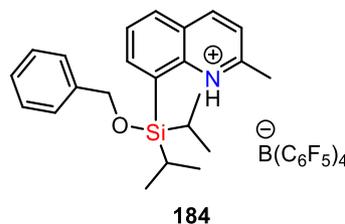


Schéma 150 : Structure représentant l'éther de silyle **184** supposé lors d'un mélange équimolaire de catalyseur et d'alcool benzylique (A+B)

Ainsi, lorsque le silylium **97** est en présence d'un excès d'alcool, il est alors fort probable que celui-ci n'existe plus sous sa forme originale, mais sous la forme de cette nouvelle espèce identifiée **184**. Le cation silylium ne serait alors plus qu'un précurseur (pré-catalyseur) du véritable catalyseur de la polymérisation linéaire. Nous avons souhaité isoler cette espèce, même si nous avons préalablement rencontré de grandes difficultés pour purifier de tels composés. Après plusieurs échecs, le 8-((benzyloxy)diisopropylsilyl)-2-méthylquinoline **185** a pu être purifié non sans difficulté après deux séparations successives sur plaques préparatives. Nous avons donc ici la preuve que l'espèce **184** est bien celle observée dans le milieu réactionnel.

Dans le cas où le monomère est en mélange équimolaire avec le catalyseur (Tableau 51, entrée A+C), on peut remarquer que le signal de l'azote est déblindé de $\Delta(\delta^{15}\text{N}) = +83.8$ ppm ce qui indique que l'azote est toujours en interaction avec le silicium (autrement $\Delta(\delta^{15}\text{N}) = \sim 100$ ppm). A l'inverse, le signal du

silicium est blindé de $\Delta(\delta^{29}\text{Si}) = -27.3$ ppm, indiquant une interaction avec l'oxygène sans pour autant former une liaison covalente Si-O. Les signaux caractéristiques H_c (en alpha de la cétone de la lactone) sont aussi déblindés ($\Delta(\delta^1\text{H}_c) = +0.51$ ppm) indiquant une baisse de la densité électronique dans son proche voisinage, caractéristique d'une activation acide de la lactone. Une structure pentavalente **186**, où l'azote serait encore en légère interaction avec le silylium peut être proposée. Des calculs confirment cette hypothèse puisque le silylium pentavalent **186** est plus stable qu'un silylium tétravalent uniquement complexé à la caprolactone **186'**. Son déplacement RMN ^{29}Si est aussi bien plus en adéquation avec le déplacement de 39.5 ppm mesuré expérimentalement (**Schéma 151**). On peut remarquer la variation d'angle C9-C8-Si de la quinoléine pour le silylium pentavalent **186** qui avec une valeur de 110.23° est à une valeur intermédiaire entre le silylium tétravalent **186'** (angle de 120° comme tout carbone sp^2) et le silylium isolé **97** (angle de 88° environ) qui témoigne de cette interaction.

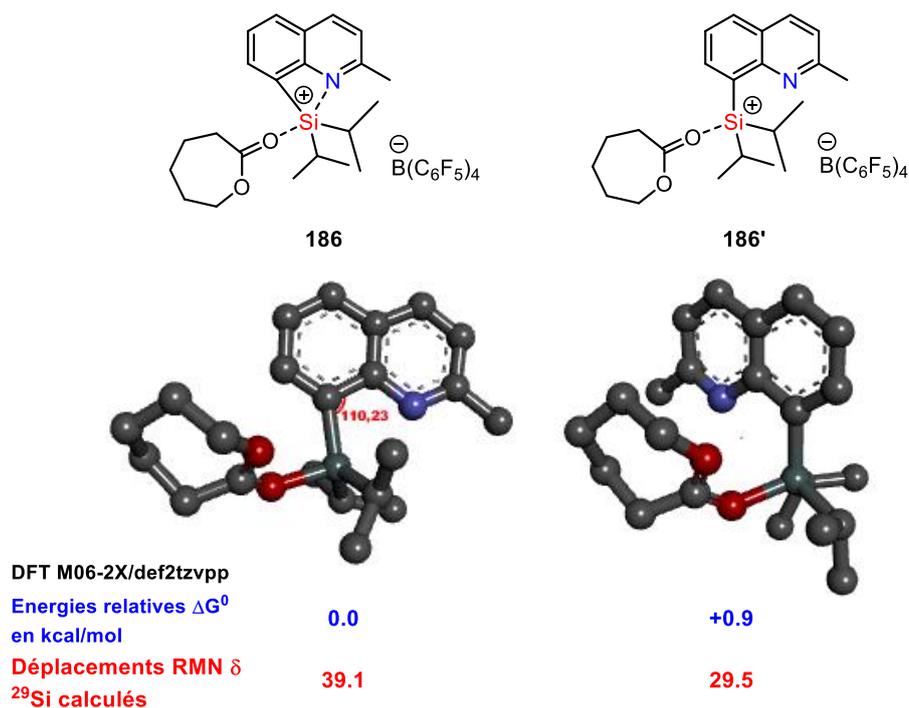


Schéma 151 : Structure représentant l'intermédiaire pentavalent **186** supposé lors d'un mélange équimolaire de catalyseur et ϵ -caprolactone (**A+C**)

Comme le cation **97** interagit avec les deux espèces présentes dans le milieu, nous souhaitons savoir quelle espèce est formée en présence à la fois de l'alcool et du monomère (**Tableau 51**, entrée **A+B+ C**). Bien que le monomère soit introduit en premier dans le milieu réactionnel, il semblerait que la formation de **184** soit favorisée avec en supplément une activation du monomère par liaison hydrogène. En effet, les déplacements des hétéroéléments et des signaux de l'alcool benzylique sont identiques à l'entrée **A+B**, et un léger déblindage est observé pour les protons H_c . On suppose ainsi que la quinoléine protonée est capable d'activer légèrement la lactone pour former le complexe **187** (**Schéma 152**).

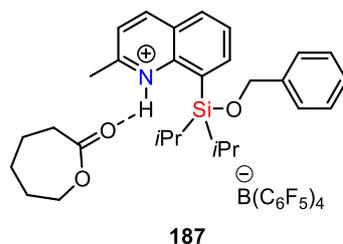


Schéma 152 : Structure représentant l'intermédiaire **187** supposé lors d'un mélange équimolaire de catalyseur, de ϵ -caprolactone et d'alcool benzylique (**A+B+C**)

Afin de mettre en lumière cette activation, le catalyseur **161** du **Tableau 43** est également introduit en mélange équimolaire avec le monomère. Comme on peut le voir dans la **Figure 80**, les spectres ^1H du mélange **A+B+C** (**187**) et **161+C** (**188**) sont très similaires à l'exception de la présence du sous-produit Ph_3CH (#) dans le milieu réactionnel et les groupements iso-propyles liés au silicium. Les protons en position α et ϵ de la lactone (nommés **a** et **e** respectivement sur la **Figure 80**) sont légèrement déblindés sur les deux spectres par rapport au monomère seul (son déplacement chimique a été reporté par un trait vert en pointillé sur les autres spectres).

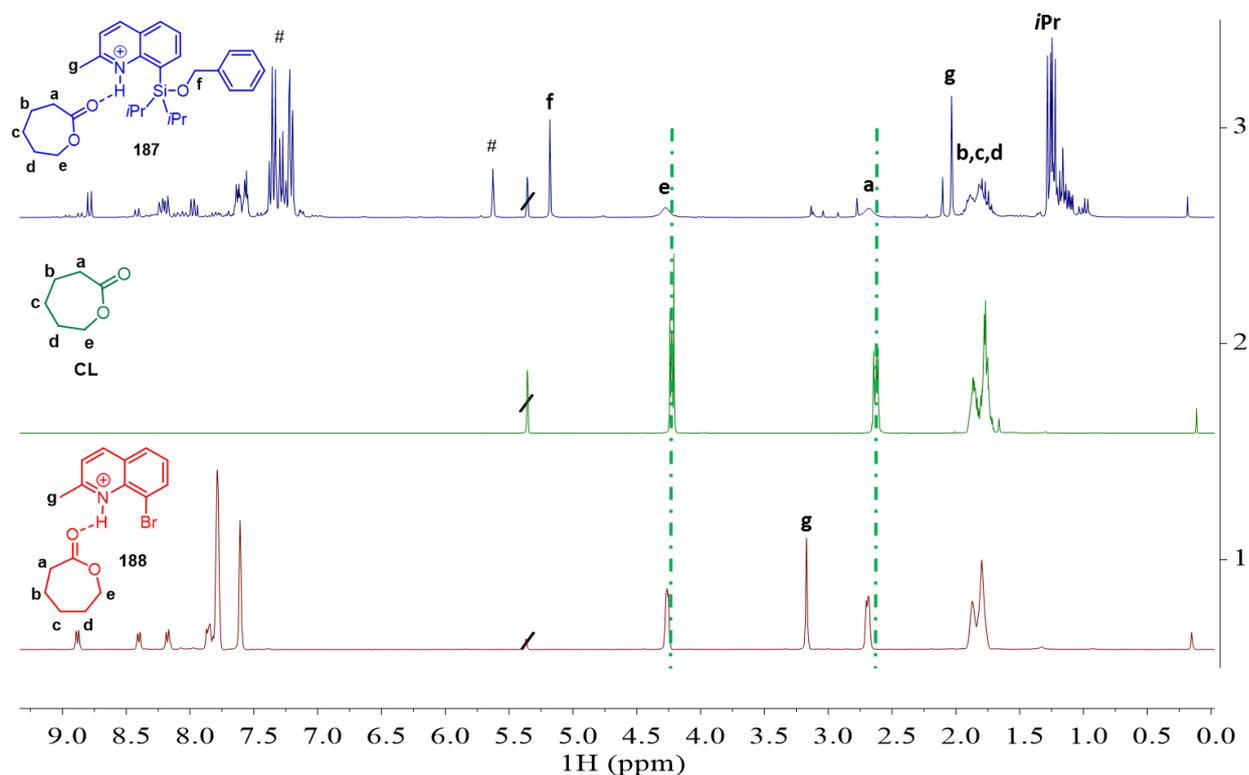


Figure 80 : Superposition des spectres RMN ^1H du mélange **A+B+C** (**187**, spectre bleu), de la lactone **C** seule (**CL**, spectre vert) et du mélange **161+C** (**188**, spectre rouge) dans le dichlorométhane- d_2 (# = Ph_3CH)

On peut donc conclure que le groupement silyle n'est pas responsable de l'activation dans ce cas, sa présence n'induisant pas de déblindage. Les deux valeurs en RMN HMBC ^1H - ^{15}N sont sensiblement identiques (189.0 et 186.5 ppm pour l'azote **Figure 81**), apportant la confirmation que c'est la quinoléine protonée qui active le groupement carbonyle.

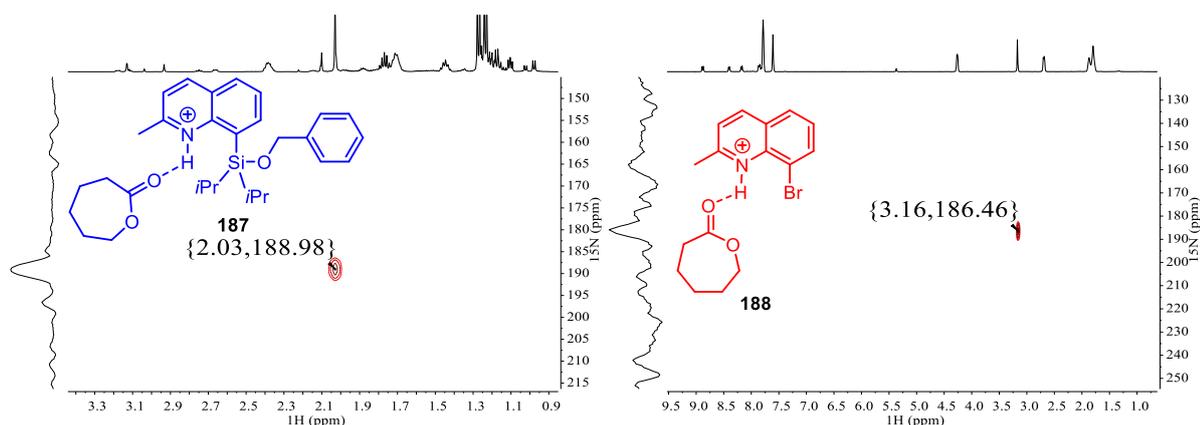


Figure 81 : Spectres RMN HMBC ^1H - ^{15}N du mélange **A+B+C** (**187**, spectre à gauche) et du mélange **161+C** (**188**, spectre à droite) dans le dichlorométhane- d_2

Fort de ce résultat, nous comprenons ainsi pourquoi la réaction fonctionne mal dans le cas d'un mélange équimolaire en catalyseur et amorceur (**Tableau 45**, entrées 3 et 8). En effet, le mode de fonctionnement est alors identique à celui du catalyseur **161** en absence d'alcool puisque celui-ci est entièrement consommé par réaction avec l'ion silylium.

Afin de comprendre ce qui se passe dans le cas d'un mélange substœchiométrique en alcool, un mélange a été effectué avec 1 équivalent de catalyseur et de monomère et également 0.5 eq. d'alcool (**Tableau 51**, entrée **A + 0.5 B + C**). Grâce à la RMN du silicium et de l'azote, on peut observer nettement dans ce cas les deux espèces **186** et **187** présentes dans le milieu. A l'aide de la RMN du proton (**Figure 82**), on peut en conclure qu'il s'agit d'un mélange 1:1 en intégrant les signaux aromatiques caractéristiques des deux espèces (proton **h** encadrés en bleu pour **186** et **i** en vert pour **187**). On remarque également que le signal très élargi des H_c (nommés **e** sur la **Figure 82**) est une moyenne des déplacements chimiques de ces mêmes protons pour chaque espèce (4.44 ppm symbolisé par un trait en pointillés rouge est la moyenne de 4.70 et 4.24 ppm en pointillés vert et bleu respectivement).

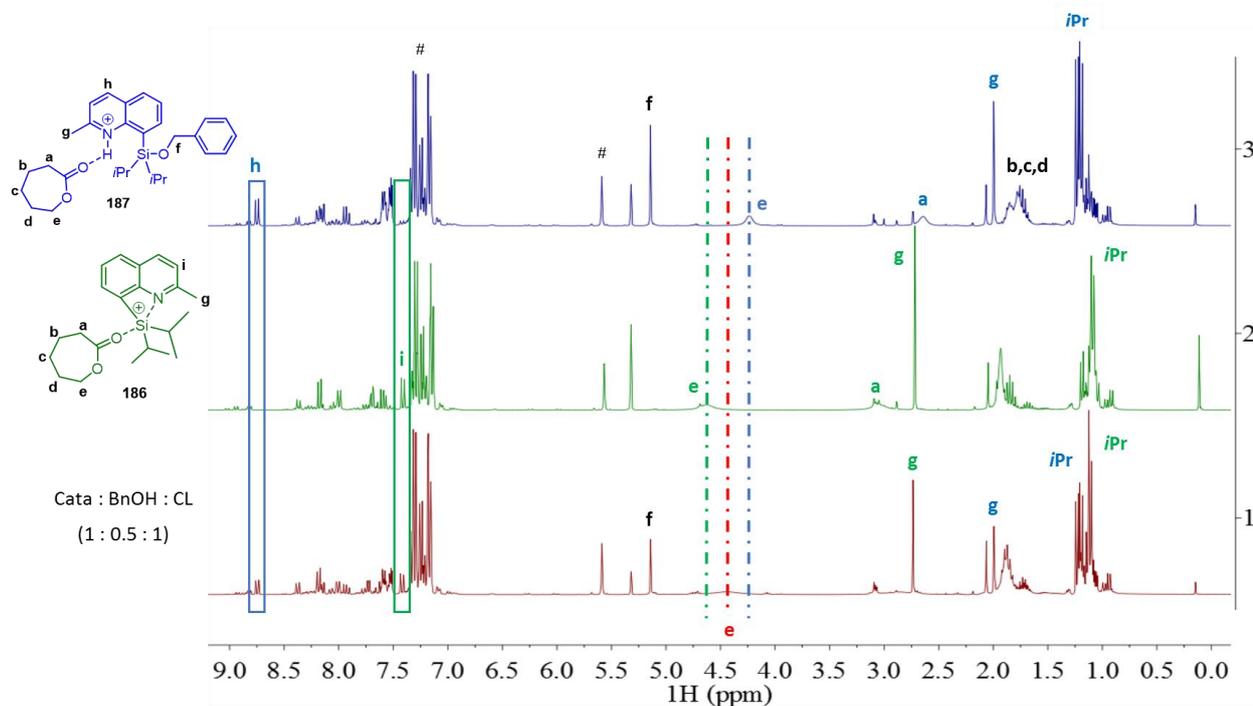


Figure 82 : Superposition des spectres RMN ^1H du mélange **A+B+C** (**187**, spectre 3 bleu), du mélange **A+C** (**186**, spectre 2 vert) et du mélange **A+(0.5)B+C** (spectre 1 rouge) dans le dichlorométhane- d_2 ($\# = \text{Ph}_3\text{CH}$)

Grâce à ces expériences, on peut expliquer l'allongement du temps de réaction pour les entrées 4 et 9 du **Tableau 45**. La moitié du catalyseur est alors converti en intermédiaire **187**, espèce à l'efficacité catalytique réduite et qui divise par deux le turn-over du processus.

8.1.2. Ajouts consécutifs d'un équivalent de monomère

Grâce à l'étude précédente, nous avons pu identifier des intermédiaires-clés permettant d'expliquer à la fois le mécanisme réactionnel et les limites de notre méthodologie soulignées précédemment. Nous avons ensuite cherché à mimer le processus de polymérisation en ajoutant de façon successive un équivalent de monomère dans le dichlorométhane- d_2 .

Dans le cas du polymère linéaire, on débute avec la réaction avec l'intermédiaire **187** (**Figure 83**, spectre 1 rouge), lequel est soumis après une heure à 30°C au spectromètre 600 MHz (d'où le changement visuel des constantes de couplages notamment pour les protons aromatiques ou les groupements iso-propyles).

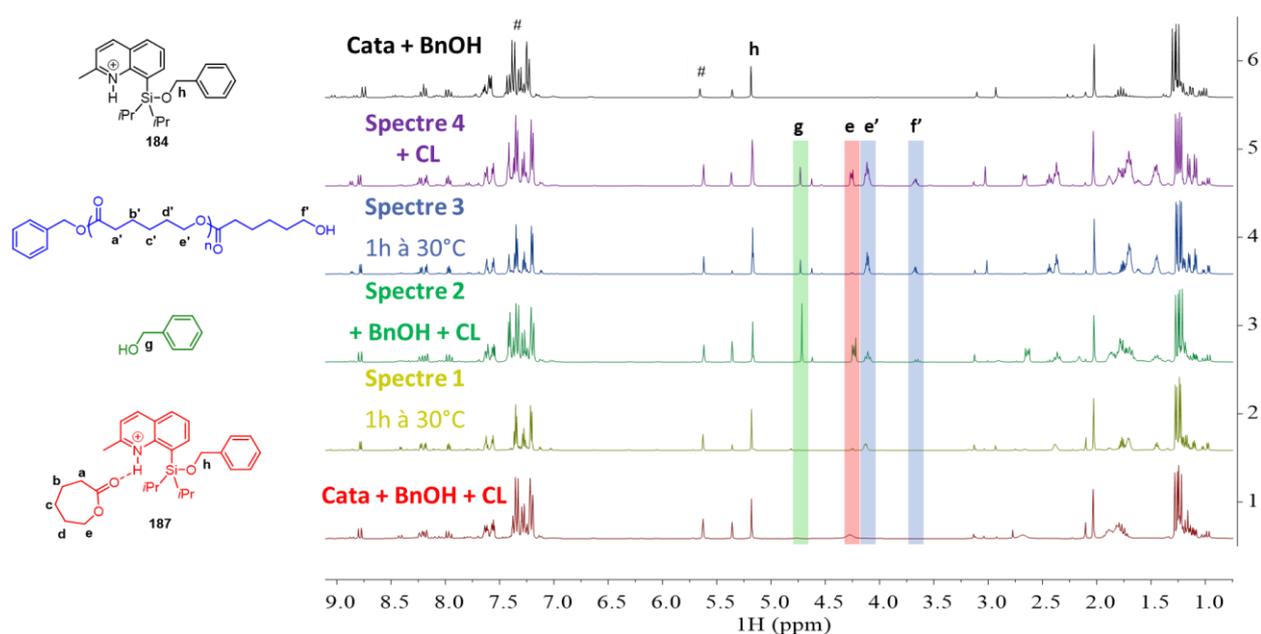


Figure 83 : Superposition des spectres RMN ^1H : du mélange **A+B+C** (**187**, spectre 1 rouge), du mélange **A+B+C** après 1h à 30°C (spectre 2 jaune), l'addition de 1 eq. de **B** et **C** au mélange précédent **A+B+C** après 1h à 30°C (spectre 3 vert), le mélange réactionnel du spectre 3 chauffé à 30°C pendant 1h (spectre 4 bleu), l'addition de 1 eq. de **C** au mélange précédent **A+2B+2C** après 1h à 30°C (spectre 5 violet) et le spectre de référence du mélange **A+B** (**184**, spectre 6 noir) dans le dichlorométhane- d_2 (# = Ph_3CH , **h** les protons benzyliques attachés à **184**, **g** les protons benzyliques attachés à BnOH, **e** les protons en position α de l' ϵ -caprolactone activée, **e'** les protons en position α de l' ϵ -caprolactone ouverte, **f** les protons en bout de chaîne adjacent à l'hydroxyle)

Sur le second spectre en jaune, on observe uniquement un déplacement des protons **e** vers les hauts champs (devient **e'**) s'expliquant potentiellement par un équilibre entre la lactone activée par **187** et la forme libre (**184** + CL). En effet, l'espèce **184** reste intacte dans le milieu réactionnel. Quand on compare le spectre 2 au spectre de référence **184** (indiqué en noir pour cette étude dans la **Figure 83**, spectre 6), additionné aux RMN ^1H - ^{29}Si et ^1H - ^{15}N HMBC (**Figure 84**), on peut donc éliminer la voie mécanistique passant par l'intermédiaire réactionnel **189** où la chaîne s'ouvre tout en étant attaché au silicium (**Schéma 153**). En effet, on attendrait un déplacement chimique à la fois différent pour les protons méthylènes **h** adjacents à la liaison Si-O, et pour le silicium. Or on voit bien ici la tache de corrélation des protons benzylique **h** avec $\delta^{29}\text{Si} = 19.9$ ppm.

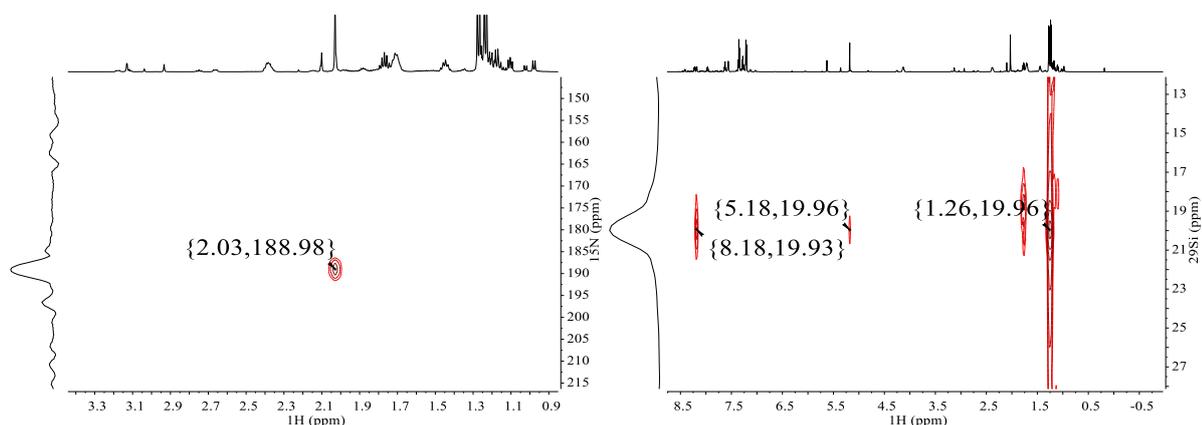


Figure 84 : Spectres RMN HMBC ^1H - ^{15}N (spectre à gauche) et HMBC ^1H - ^{29}Si (spectre à droite) du mélange **A+B+C** après 1h à 30°C dans le dichlorométhane- d_2

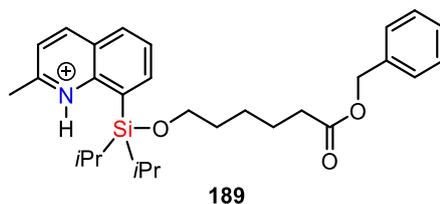


Schéma 153 : Intermédiaire réactionnel **189** écarté de la proposition mécanistique

Pour le troisième spectre vert de la **Figure 83**, un équivalent supplémentaire d'alcool benzylique et de lactone est ajouté. On peut constater après une heure à 30°C la formation d'une chaîne linéaire représentée par l'apparition d'un pic correspondant aux protons méthylène **f'** adjacents au groupement hydroxyle vers 3.6 ppm et la diminution du pic des protons **g** correspondants aux protons benzyliques de l'alcool libre (spectre 4 bleu). Ceci suggère alors la formation d'une première chaîne avec deux unités monomères avec en bout de chaînes le second équivalent d'initiateur.

Un nouvel équivalent de monomère est ensuite ajouté (spectre 5 violet), et on peut observer le même procédé se reproduire avec le signal **e** de la nouvelle lactone activée et la chaîne oligomérique déjà formée **e'** dans le milieu réactionnel. On possède ainsi des indices pour pouvoir déterminer le mécanisme de propagation pour la formation de poly(ϵ -caprolactones) linéaires en présence d'un excès d'amorceur. On a également la confirmation que le catalyseur ici mis en jeu est bien **184** comme supposé précédemment. Dans le cas des polymères cycliques, la compréhension du mécanisme est plus difficile. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le catalyseur n'existe pas sous sa forme libre en présence de la lactone. Il semble former une espèce **186** avec un silicium pentavalent, mais cette espèce disparaît au fur et à mesure de la polymérisation.

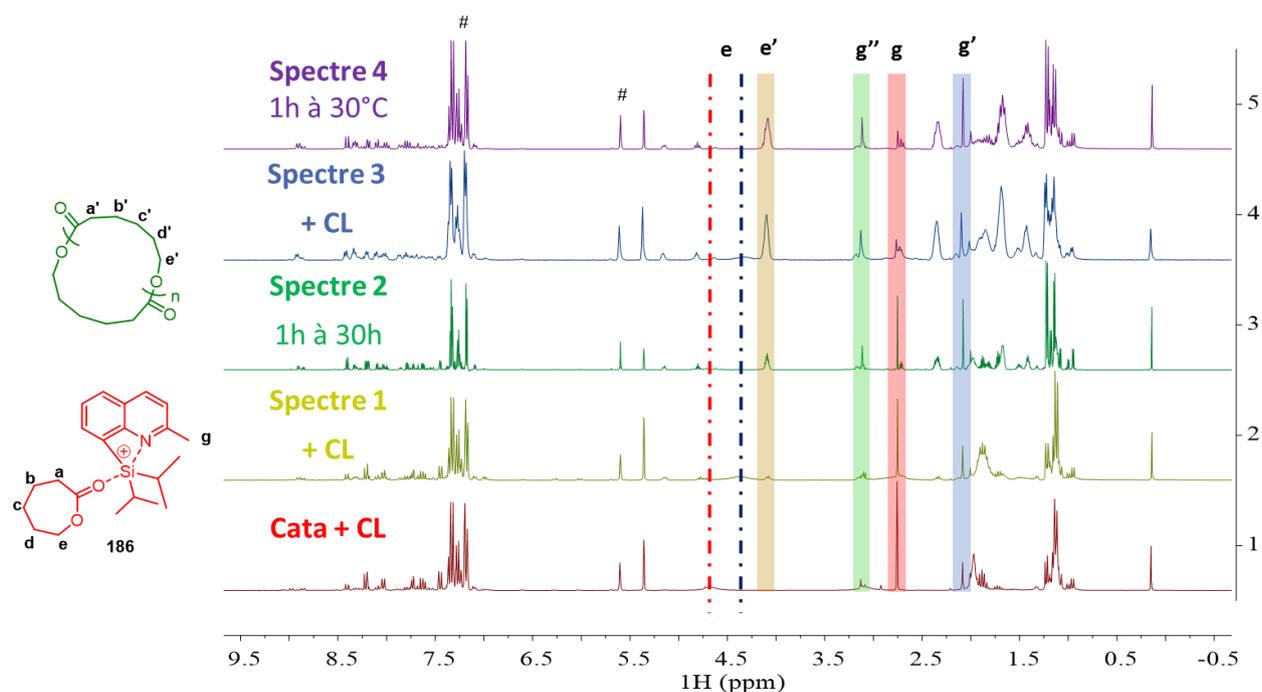


Figure 85 : Superposition des spectres RMN ^1H : du mélange **A+C** (**186**, spectre 1 rouge), l'addition de 1 eq. de **C** au mélange précédent mélange **A+C** (spectre 2 jaune), le mélange réactionnel du spectre 2 chauffé à 30°C pendant 1h (spectre 3 vert), l'addition de 1 eq. de **C** au mélange précédent **A+2C** (spectre 4 bleu) et le mélange réactionnel du spectre 4 après 1h à 30°C (spectre 5 violet) dans le dichlorométhane- d_2 (# = Ph_3CH , **e'** les protons en position α de la poly(ϵ -caprolactone), **g'** et **g''** les protons méthyles de nouvelles espèces réactionnelles et **g** les protons méthyles de **186**)

La **Figure 85** permet de visualiser ce qui se déroule au début de la polymérisation cyclique. Le catalyseur réagit avec un premier équivalent de ϵ -caprolactone pour former l'espèce **186** (spectre 1 rouge). Lorsqu'un second équivalent est introduit dans le milieu (spectre 2 jaune), on peut constater que le signal des protons en α de la lactone **e** sont blindés (symbolisé par les pointillés rouges et bleus). Le nouveau signal est très élargi. Il semblerait qu'il s'agisse ici d'un équilibre, au vu du déplacement chimique, entre la forme activée de la lactone **186a** et la lactone libre, avec la lactone activée **186b** et la libre.

Une fois le milieu réactionnel chauffé pendant 1h, on peut aisément noter la formation des pics **e'** correspondants à ces mêmes protons mais cette fois-ci qui sont présents dans l'oligomère (spectre 3 vert). Ce processus est répété une seconde fois avec l'ajout d'un nouvel équivalent. La propagation a lieu dans le spectre 4 vert avec la présence simultanée du pic élargi de **e** (pointillés bleus) du monomère activé et les protons **e'**. Après chauffage, seuls les pics de la macromolécule **e'** sont visibles (spectre 5 violet).

La différence principale entre **184** et **186** est que ce dernier disparaît progressivement du milieu aux profits de nouvelles espèces : on peut constater la diminution de **g** appartenant au squelette de **186** au profit des pics **g'** et **g''**. Les spectres RMN HMBC ^1H - ^{15}N et ^1H - ^{29}Si montrent également la formation de deux nouvelles espèces : une espèce avec $\delta^{29}\text{Si} = 11.5$ ppm et $\delta^{15}\text{N} = 247.8$ ppm qui semble majoritaire à la seconde espèce ($\delta^{29}\text{Si} = 8.2$ ppm et $\delta^{15}\text{N} = 191.8$ ppm).

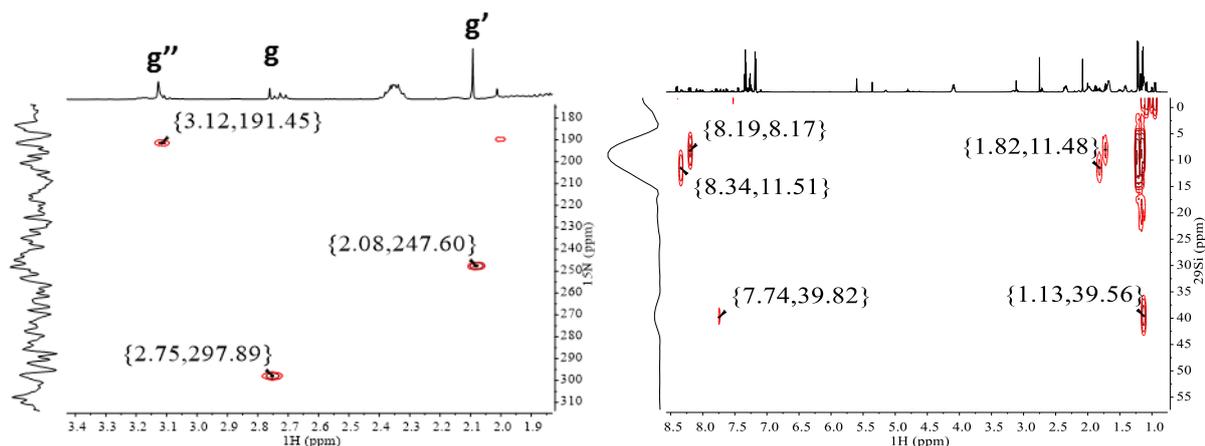


Figure 86 : Spectres RMN HMBC ^1H - ^{15}N (spectre à gauche) et HMBC ^1H - ^{29}Si (spectre à droite) du mélange **A+3C** après 1h à 30°C dans le dichlorométhane- d_2

8.2. Proposition mécanistique

Au vu des observations RMN, associées aux calculs théoriques réalisés au sein du laboratoire par le Dr. Frédéric Robert, nous proposons les mécanismes suivants. Concernant la polymérisation initiée par l'alcool, nous avons prouvé précédemment que le premier équivalent d'alcool benzylique réagit avec l'espèce **186** pour former l'intermédiaire **187**. Le second équivalent de BnOH joue ici le rôle d'amorceur pour former le complexe **190** qui permet une double activation de la lactone et de l'alcool, en formant non seulement des liaisons hydrogènes entre le silicium, le carbonate et l'azote protoné, mais aussi entre l'alcool et la fonction ester de la lactone (**Schéma 154**). L'alcool et la lactone sont donc parfaitement positionnés, grâce au catalyseur, pour former le benzyl-6-hydroxyhexanoate par une attaque nucléophile de l'amorceur sur le carbonyle, engendrant la rupture de la liaison O-acyle et formant de ce fait l'alcool primaire. Le pré-catalyseur **184** est alors régénéré. Il active un monomère du milieu pour former **187** qui réagit avec l'alcool primaire en bout de la chaîne en propagation. Par le même biais, l'état de transition **190** permet la croissance contrôlée du polymère et régénère le pré-catalyseur.

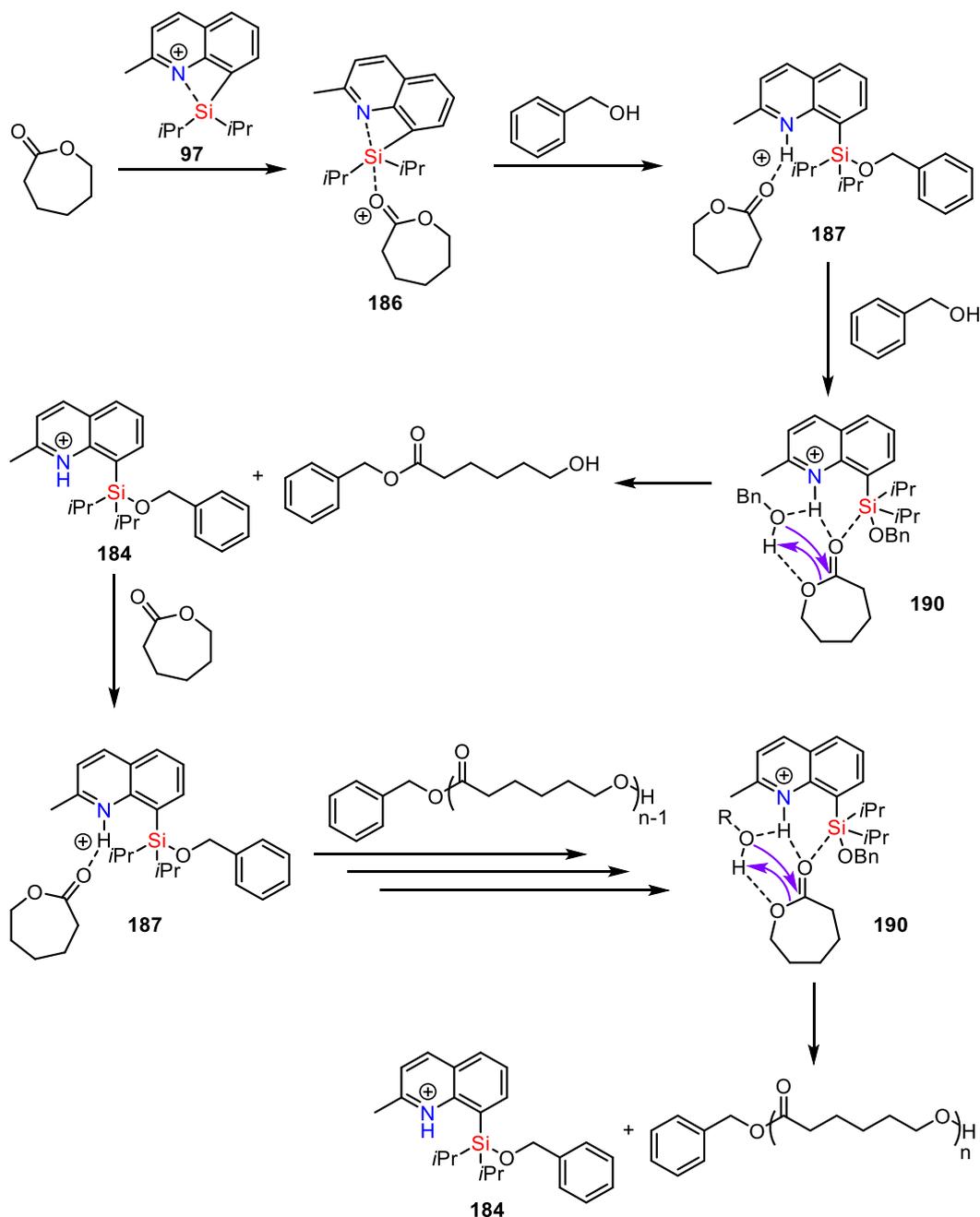


Schéma 154 : Proposition mécanistique pour la polymérisation initiée par l'alcool benzylique de la ϵ -caprolactone catalysée par **97** (contre-anion TFPB omis pour plus de clarté)

Le mécanisme qui intervient pour la polymérisation cyclique contrôlée et vivante est de toute évidence différent de celui du **Schéma 154**. Nous proposons un mécanisme avec l'activation du monomère par le cation silylium **97** pour former l'intermédiaire **186**. Un autre monomère permet l'ouverture de cycle par rupture de la liaison *O*-alkyle comme pour la voie mécanistique qui est nommée "Active Chain-End propagation mechanism" (ACE). En revanche, le silicium carboxylate formé relativement nucléophile peut attaquer le CH_2 et provoquer une nouvelle rupture de liaison *O*-alkyle. L'ion silylium stabilisé **191** est ainsi régénéré et la propagation a lieu par attaque d'un nouveau monomère sur le macrocycle en formation, à proximité de la fonction ester activée par le silicium. L'azote joue ici un rôle important pour stabiliser le silicium sous sa forme pentavalente et maintenir la réactivité du catalyseur. La polymérisation s'arrête lorsque le polymère est précipité dans le méthanol en libérant le macrocycle et "tuant" le catalyseur (**Schéma 155**).

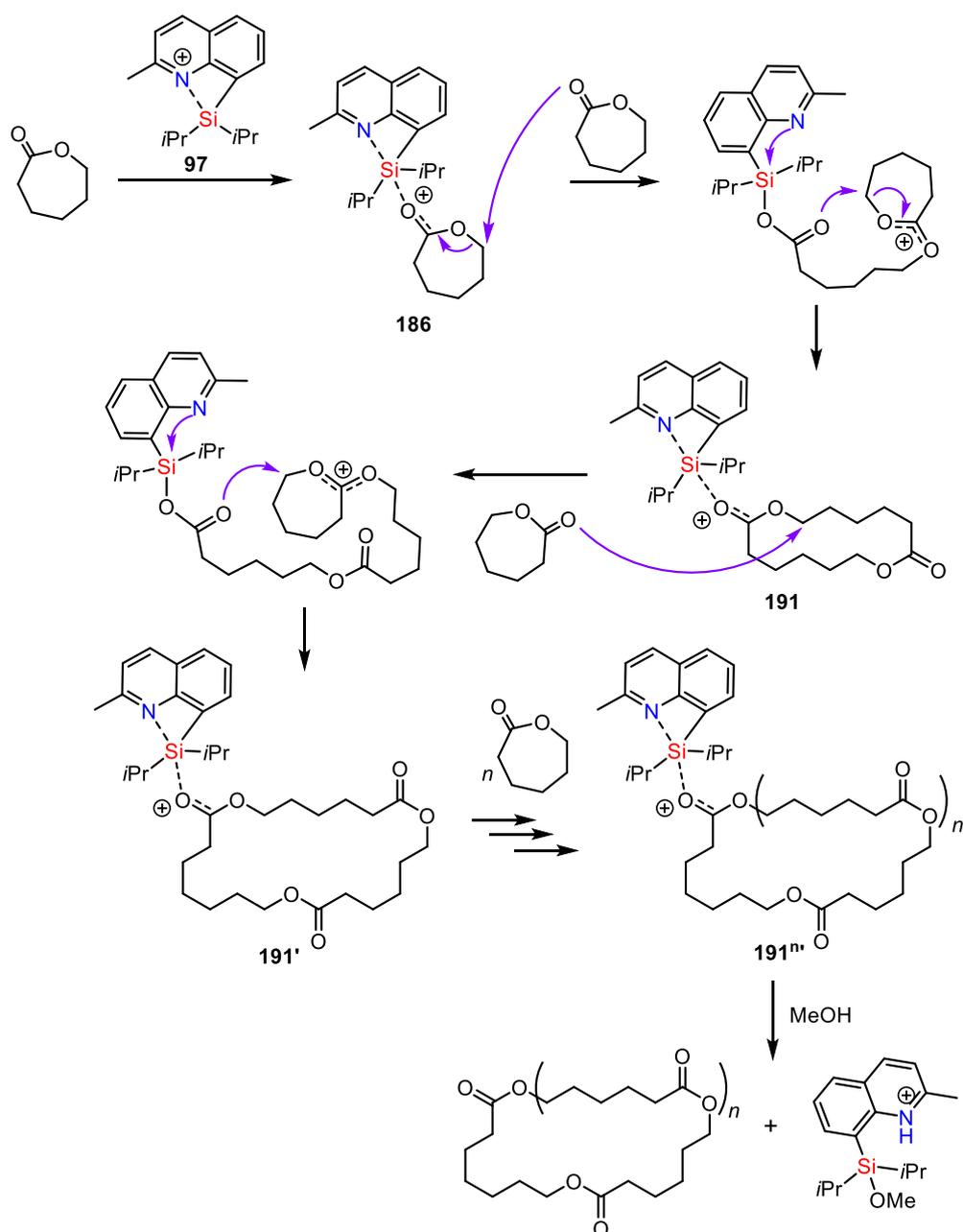


Schéma 155 : Proposition mécanistique pour la polymérisation de la ϵ -caprolactone catalysée par **97** en absence d'amorceur (contre-anion TFPB omis pour plus de clarté)

Cette proposition mécanistique explique pourquoi l'espèce **186** ne peut être suivie par RMN lors des ajouts successifs de lactone dans la **Figure 85**, contrairement à **184** dans la **Figure 83**.

9. Polymères à blocs

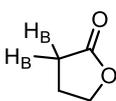
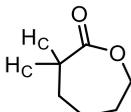
Ayant mis en évidence le caractère contrôlé et vivant de la polymérisation cyclique avec le cation silylium stabilisé intramoléculaire **97**, nous avons souhaité étendre nos travaux en explorant la possibilité pour ce système de former des polymères à blocs. En effet, pour obtenir ces copolymères aux propriétés modulables il suffit de polymériser un monomère A avec le centre actif qui se propage sans être détruit. Une fois entièrement consommé, un second monomère B peut réagir à la suite conduisant à un second

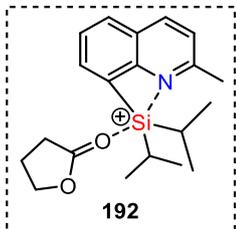
bloc, voir un monomère C pour un troisième bloc. En théorie, il suffit d'ajouter au mélange les monomères désirés à la suite, dans l'ordre et la quantité désirée pour les propriétés visées.

9.1. Activations de lactones

Différentes lactones ont été testées. Pour se faire, une quantité équimolaire de catalyseur et de monomère ont été introduits dans du dichlorométhane- d_2 , sous atmosphère inerte afin d'identifier si une activation similaire à la ϵ -caprolactone peut-être observée.

Pour la δ -valérolactone et la β -butyrolactone, les réactions engendrent un mélange complexe. Par conséquent, ces monomères ne peuvent pas être envisagés dans le cadre d'une copolymérisation à bloc. En revanche, pour la γ -butyrolactone une activation similaire à celle de la ϵ -caprolactone est observée.

				
	A	B	C	
	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}_B$ (ppm)	$\delta^1\text{H}_C$ (ppm)
Composés seuls	66.8	214.2	4.37 (t)	4.24-4.14 (m)
A + B (192)	42.5	295.8	4.55 (brt)	-
A + C (186)	39.5	298.0	-	4.70 (brs)



192

Tableau 52 : Comparatif des déplacements chimiques des protons caractéristiques et des hétéroéléments de la ϵ -caprolactone et la γ -butyrolactone couplés au cation silylium **97** dans le dichlorométhane- d_2

Selon le **Tableau 52**, l'intermédiaire pentacoordiné **192** est également formé lorsqu'un équivalent de cation **97** est additionné au monomère. Comme le déplacement chimique en silicium est plus déblindé pour la BL que pour la CL ($\Delta(\delta^{29}\text{Si})_{192} = -24.0$ ppm vs $\Delta(\delta^{29}\text{Si})_{186} = -27.3$ ppm), on en conclut que l'interaction Si-O est moins forte dans ce cas. Cela engendre une liaison Si-N plus forte, et donc un déplacement vers les faibles champs moins importants ($\Delta(\delta^{15}\text{N})_{192} = +81.6$ ppm vs $\Delta(\delta^{15}\text{N})_{186} = +83.8$ ppm). Il est donc probable que le catalyseur **97** soit moins efficace ici pour la polymérisation des γ -butyrolactones.

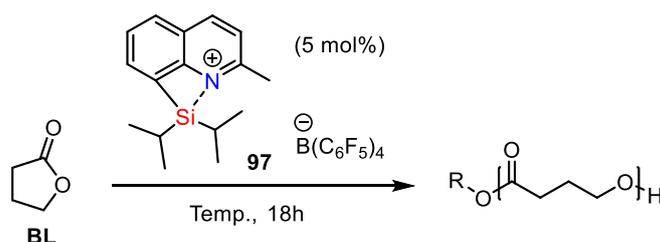
Nous avons donc testé la réaction à 20°C dans le dichlorométhane- d_2 avec un rapport BL:BnOH:catalyseur de [20 :2 :1] (**Tableau 53**, entrée 1). Aucune conversion RMN n'ayant été observée après 12h, nous avons chauffé la réaction à 50°C pendant 6h, sans succès.

D'après la publication de Hong²⁵⁴, la température de polymérisation est cruciale pour réussir la polymérisation par ouverture de cycle de la γ -BL. A cause de sa faible énergie de contrainte de son cycle à 5, cette lactone est considérée comme un monomère non polymérisable dans les conditions ambiantes. En effet, le petit changement négatif d'enthalpie (ΔH_p) est trop faible pour compenser la grande modification négative d'entropie (ΔS_p)²⁵⁵. D'après Hong, le point important est de trouver une température de réaction suffisamment faible, avec une concentration donnée en monomère, dans un solvant approprié. Il est nécessaire de faire en sorte que la concentration en monomère soit plus importante que la concentration en monomère d'équilibre, afin que le polymère cristallise ou précipite

²⁵⁴ M. Hong, E. Y.-X. Chen, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 42–49.

²⁵⁵ C. Alemán, O. Betran, J. Casanovas, K. N. Houk, H. K. Hall, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6237–6244.

de la solution, et qu'il perturbe ainsi l'équilibre de propagation/dépropagation dans le sens désiré de la propagation du polymère.



Entrée	[BL:BnOH:Cata]	Temp. (°C)	Solvant	Conversion RMN
1	20:2:1	20 à 50°C	CD ₂ Cl ₂	-
2	20:2:1	-40°C	CD ₂ Cl ₂	5%
3	20:2:1	-40°C	Toluène	-
4	20:0:1	-40°C	Toluène	-
5	125:2:1	-40°C	Toluène	-
6	125:0:1	-40°C	Toluène	-

Tableau 53 : Résultats de la polymérisation de la γ -BL

De ce fait, nous avons changé la température de réaction. Nous avons pu observer une conversion RMN de 5% à -40°C dans les mêmes concentrations en monomère que celle de notre étude avec les CL (**Tableau 53**, Entrée 2). Lorsque nous utilisons le toluène, en présence ou en absence d'alcool benzylique, la RMN d'une aliquote prélevée dans le milieu réactionnel après 18h à -40°C indique la présence exclusive du monomère de départ. Il semblerait ainsi que notre système catalytique ne soit pas favorable dans ces conditions pour engendrer un tel polymère.

Nous avons reproduit alors la concentration décrite dans la publication de Hong, avec [BL] = 10 M dans le toluène (**Tableau 53**, entrées 5-6). Il y décrit les conditions opératoires optimisées avec BL:BnOH:Cata [100:2:1] dans le toluène à -40°C, pour obtenir une conversion de 38% du monomère²⁵⁴. Malheureusement dans notre cas, aucune conversion n'est visible. Nous avons poursuivi notre étude avec des monomères qui sont réputés plus simples à polymériser.

9.2. Activation du DL-Lactide

Nous avons également étudié le comportement de notre catalyseur **97** en présence de DL-lactide, ce dernier étant couramment associé à la ϵ -caprolactone pour des applications d'intérêts. Lorsque le lactide réagit avec un équivalent de catalyseur, la réactivité diffère. Cette fois-ci la formation d'une liaison covalente Si-O d'un silyle cétène acétal est concomitante avec l'élimination du proton en α de la lactone, capté par l'azote de manière intramoléculaire (**Schéma 156**).

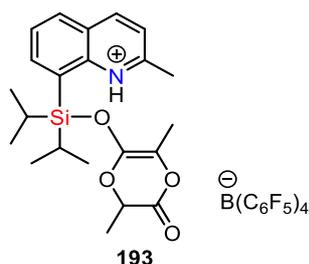


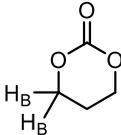
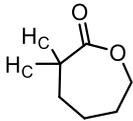
Schéma 156 : Structure représentant l'intermédiaire **193** supposé lors d'un mélange équimolaire de catalyseur et DL-lactide

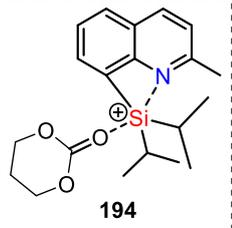
En conclusion, le mécanisme mis en évidence précédemment pour la polymérisation cyclique des PCL ne peut se dérouler de la même façon ici. Lorsqu'un équivalent de LA est ajouté au mélange équimolaire **193**, aucune réaction ne se produit. En outre, avec ou sans alcool comme amorceur, aucune polymérisation n'a lieu après 24h de chauffage à 80°C. On en conclut que la polymérisation du lactide ne peut se produire avec ce catalyseur cationique.

9.3. Activation du carbonate de triméthylène

9.3.1. Activation du monomère

Nous avons étendu nos recherches des esters aux carbonates, notamment en testant le carbonate de triméthylène (TMC). Le polymère PTMC correspondant est à ce jour moins étudié que la PCL ou la PLA.

				
	A	B	C	
	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}_B$ (ppm)	$\delta^1\text{H}_C$ (ppm)
Composés seuls	66.8	214.2	4.41 (dd)	4.24-4.14 (m)
A + B (194)	37.8	298.6	4.79 (t)	-
A + C (186)	39.5	298.0	-	4.70 (brs)



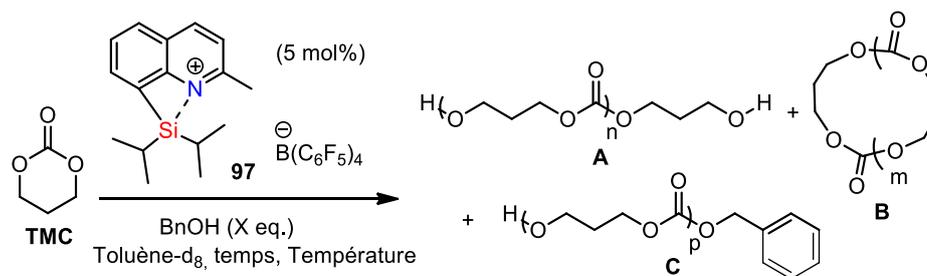
194

Tableau 54 : Comparatif des déplacements chimiques des protons caractéristiques et des hétéroéléments de la ϵ -caprolactone et le carbonate de triméthylène couplés au silylium **97** dans le dichlorométhane- d_2

Au vu du **Tableau 54**, l'intermédiaire pentacoordiné **194** est également formé lorsqu'un équivalent de cation **97** est additionné au monomère. Cette fois les déplacements chimiques sont très proches de ceux obtenus pour la ϵ -CL : pour le silicium ($\Delta(\delta^{29}\text{Si})_{194} = -29.0$ ppm vs $\Delta(\delta^{29}\text{Si})_{186} = -27.3$ ppm) et pour l'azote ($\Delta(\delta^{15}\text{N})_{194} = +84.4$ ppm vs $\Delta(\delta^{15}\text{N})_{186} = +83.8$ ppm). Le même constat est effectué avec un déblindage important des protons du monomère. Lorsqu'un équivalent d'alcool benzylique est additionné au mélange (A+B), la même espèce **195** est formée que lors de l'addition à la réaction (A+C) qui donne le produit **187** (**Schéma 152**). On s'attend donc à ce que le catalyseur ait une réactivité très similaire pour les PCL et les PTMC.

9.3.2. Identification des polymères formés

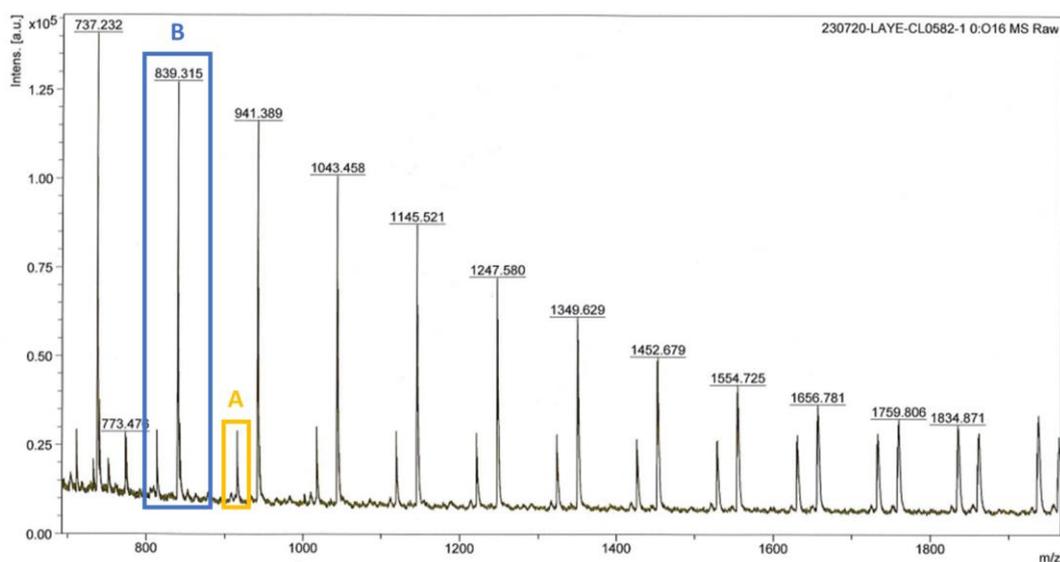
Par conséquent, notre étude a débuté en appliquant les conditions opératoires optimisées avec 20 équivalents de carbonate de triméthylène en absence d'amorceur (**Tableau 55**). Pour les entrées 1-3, la température varie de 80°C à 25°C. Nous pouvons ainsi voir le rôle important de celle-ci sur le temps de réaction, mais aussi sur la dispersité des polymères cycliques obtenus. En effet, plus la réaction est rapide et chauffée, plus le contrôle de la polymérisation devient performant (PDI = 2.25 en 24h à 25°C et PDI = 1.69 en 1h à 80°C).



Entrée	[TMC:BnOH:Cat]	Temps, Temp. (Conversion RMN)	Produits identifiés	$M_{n,SEC} \times 10^4$ (g/mol)	$M_{n,theo} \times 10^4$ (g/mol)	PDI M_w/M_n
1	20:0:1	1h, 80°C (98%)	A B -	1.037	0.200	1.69
2	20:0:1	3h, 40°C	A B -	1.745	0.202	1.98
3	20:0:1	24h, 25°C (98%)	A B -	1.720	0.200	2.25
4	20:2:1	24h, 25°C (92%)	- - C	0.183	0.199	1.32

Tableau 55 : Polymérisation du TMC dans le toluène- d_8 à différentes températures avec un ratio [TMC: initiateur: catalyseur]=[20:0:1] ou [20:2:1] (**A** = Polymère ouvert hydrolysé, **B** = Polymère cyclique, **C** = Polymère ouvert initié par BnOH; produit majoritaire indiqué en rouge)

L'analyse MALDI nous indique la présence simultanée de deux espèces pour ces trois entrées, possédant un écart entre les pics m/z de 102.03 correspondant à la masse molaire du monomère. L'espèce majoritaire est le produit cyclique attendu **B** (Figure 87). Le produit minoritaire correspond au produit hydrolysé **A**. On constate pour cette espèce que le dernier maillon de la chaîne polymérique est décarboxylé, ce qui est fréquent pour ces composés à cause de la fonction acide carboxylique très réactive²⁵⁶. En effet, l'addition de l'eau sur TMC forme un acide carboxylique, qui se décarboxyle spontanément pour donner le propan-1,3-diol ($M_n = 76$ g/mol)²⁵⁷. La polymérisation est alors initiée par ce diol. La simulation des pics isotopiques de ces deux espèces coïncide avec le spectre MALDI expérimental obtenu.



²⁵⁶ J. Liu, S. Cui, Z. Li, S. Xu, J. Xu, X. Pan, Y. Liu, H. Dong, H. Sun, K. Guo, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 5526–5535.

²⁵⁷ A. Dibenedetto, M. Aresta, P. Giannoccaro, C. Pastore, I. Pápai, G. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 908–913.

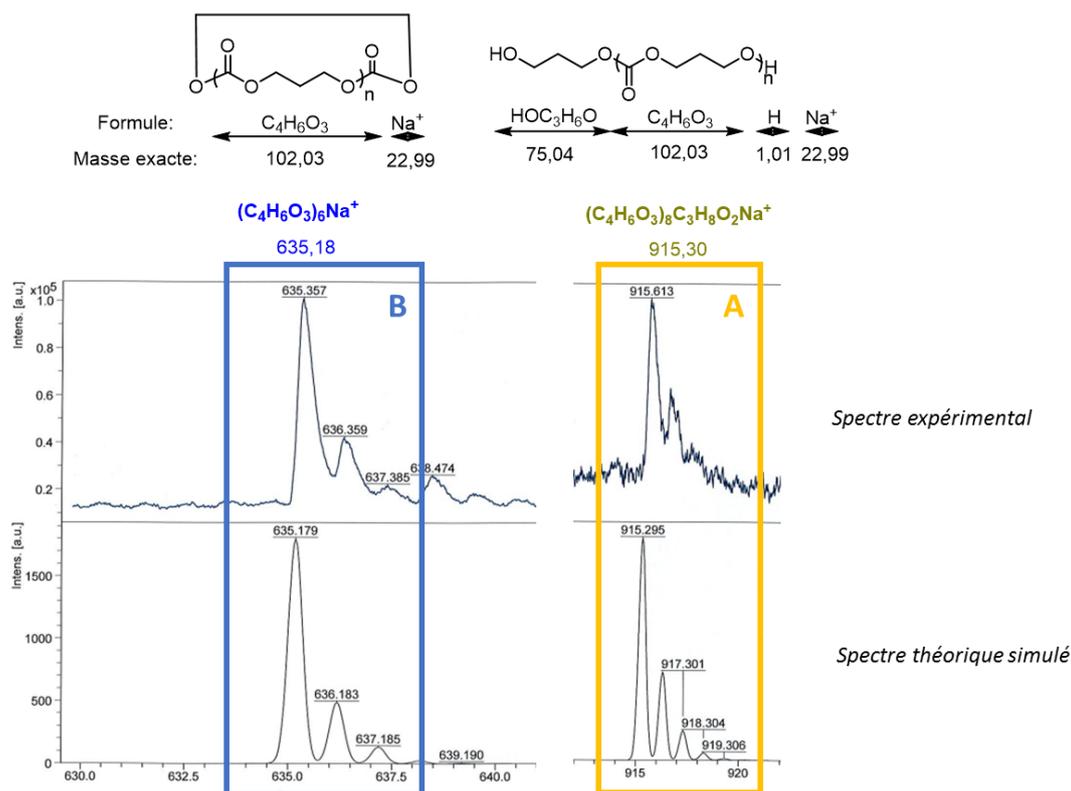


Figure 87 : Spectre MALDI du poly(carbonate de triméthylène) cyclique **B** et poly(carbonate de triméthylène) hydrolysé **A** – Comparaison de deux pics expérimentaux et leurs spectres théoriques simulés

Par RMN, nous observons l'absence de bout de chaînes pour ce polymère **B** qui atteste de sa structure cyclique. La **Figure 88** indique la RMN ^1H d'un PTMC obtenu. Les pics à 4.23 et 2.04 appartiennent à la chaîne polymérique.

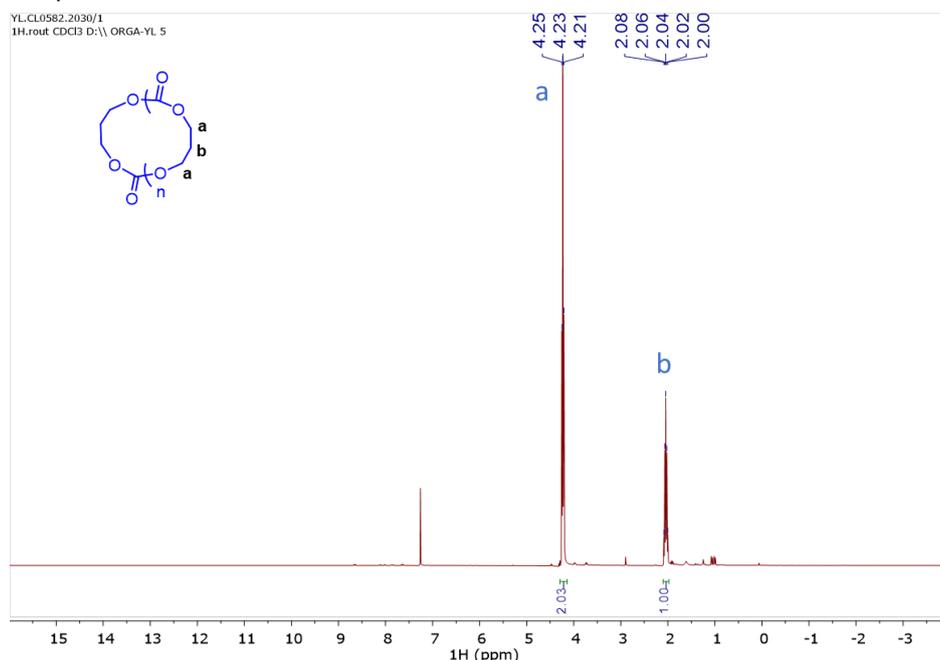


Figure 88 : Spectre RMN ^1H du poly(carbonate de triméthylène) cyclique dans le chloroforme- d_3

Nous avons également réalisé une expérience pour savoir si nous avons la capacité de former le polymère linéaire initié par l'alcool benzylque à température ambiante avec ce monomère (**Tableau 55**, entrée 4). La polymérisation est très propre avec la formation exclusive de PTMC **C** initiée par l'amorceur avec une

conversion de 92% en 24h à 25°C. Contrairement au PCL linéaire qui a toujours une trace de sous-produit présent, le spectre MALDI montre ici une unique famille de macromolécules (**Figure 89**). Par spectrométrie RMN après purification, les bouts de chaînes de ces polymères sont visibles et leurs déplacements sont en accord avec ceux décrits dans la littérature²⁵⁶.

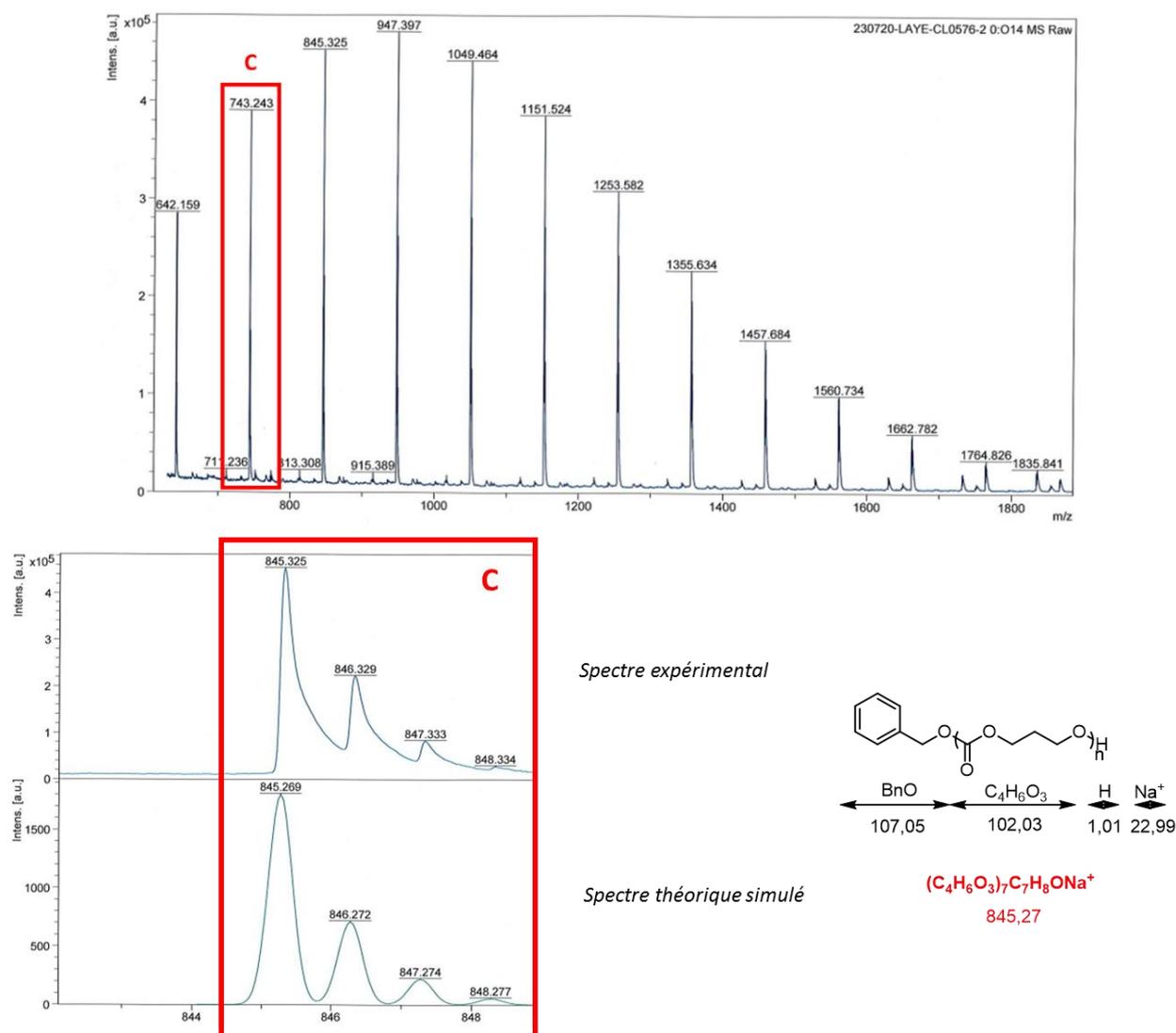
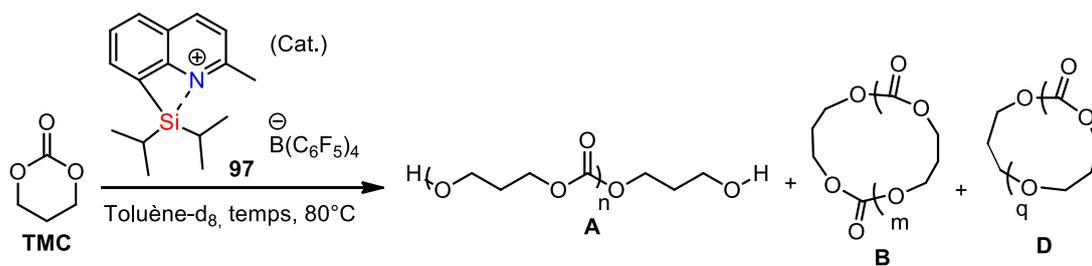


Figure 89 : Spectre MALDI du poly(carbonate de triméthylène) linéaire initié par BnOH **C** – Comparaison d'un pic expérimental et son spectre théorique simulé

9.3.3. Polymérisation cyclique contrôlée

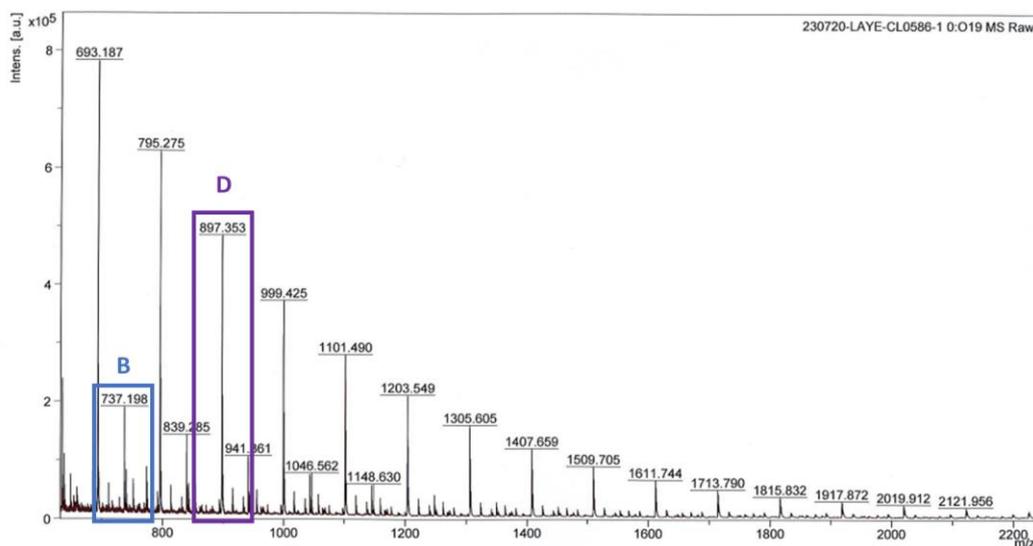
Au vu des résultats du **Tableau 55**, la polymérisation a été effectuée à la température de 80°C, ce qui est idéal pour une application de copolymérisation avec la ϵ -caprolactone dans nos conditions opératoires optimisées. La quantité de monomère introduit varie de 20 à 150 eq. et donne accès à des masses molaires atteignant 25 560 g/mol et des dispersités dans le même ordre de grandeur que pour les PCL (PDI = 1.5-1.7) (**Tableau 56**). Les conversions observées sont bonnes à excellentes avec cette fois-ci la formation de deux différentes familles de polymères cycliques **B** et **D**.



Entrée	TMC (eq.)	Temps (Conversion RMN)	Produits identifiés	M _{n,SEC} × 10 ⁴ (g/mol)	M _{n,theo} × 10 ⁴ (g/mol)	PDI M _w /M _n
1	20	1h (98%)	A B -	1.037	0.200	1.69
2	40	3h (96%)	A B D	1.607	1.516	1.69
3	60	7 jours (83%)	A B D	1.763	0.508	1.55
4	150	7 jours	- B D	2.560	0.392	1.51

Tableau 56 : Résultats de la polymérisation cyclique du TMC dans le toluène-d₈ à 80°C en faisant varier la quantité de monomère

Avec ce monomère, une nouvelle population de polymères apparaît lorsque les chaînes grandissent. En effet, lorsque nous analysons le spectrogramme MALDI de l'entrée 4, nous constatons que le polymère cyclique **B** apparaît comme produit minoritaire (**Figure 90**). La population dominante a été attribuée à un polymère cyclique où le dernier chaînon est décarboxylé, nommé **D**. Ce résultat est en cohérence avec le dégagement gazeux observé à l'ouverture du tube scellé en fin de réaction. Ce type de polymère n'a jamais été observé dans le cas de la ε-caprolactone car elle ne possède pas la fonction chimique carbonate d'ester sensible à la décarboxylation.



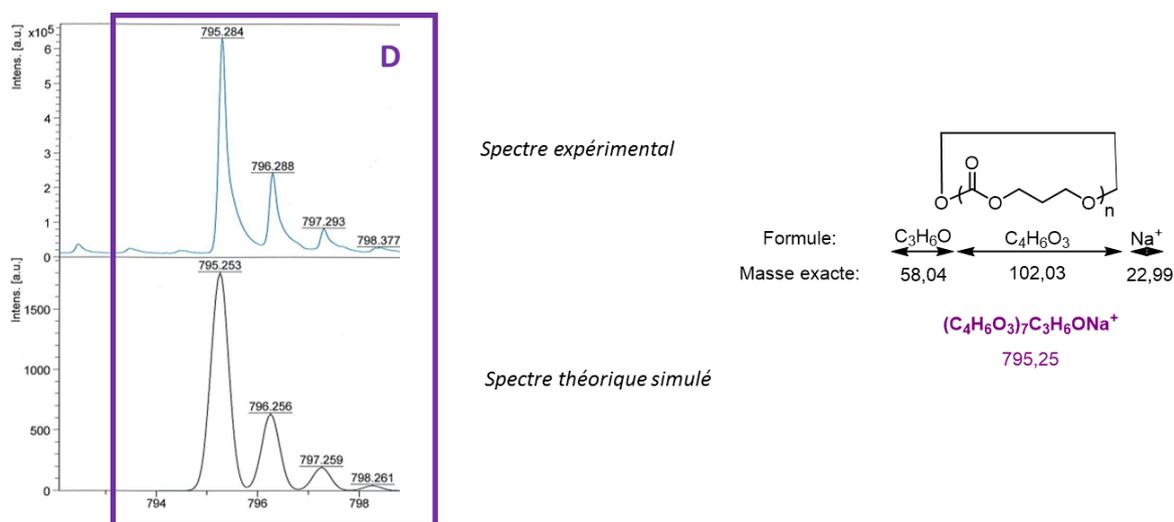


Figure 90 : Spectre MALDI du poly(carbonate de triméthylène) cyclique décarboxylé **D** – Comparaison d'un pic expérimental et son spectre théorique simulé

Par spectrométrie RMN, ce résultat est très proche de celui des polymères **B**, à l'exception des signaux à 3.47 ppm correspondant aux protons méthylène en alpha de l'éther du bout de chaîne décarboxylé, désignés **c** sur la **Figure 91**, et des signaux **d** à 1.90 ppm correspondant aux protons méthylènes en beta de ce même éther. Le triplet à 3.47 ppm associé avec la fonction éther est la preuve utilisée dans la littérature pour montrer que la décarboxylation non désirée a eu lieu²⁵⁸.

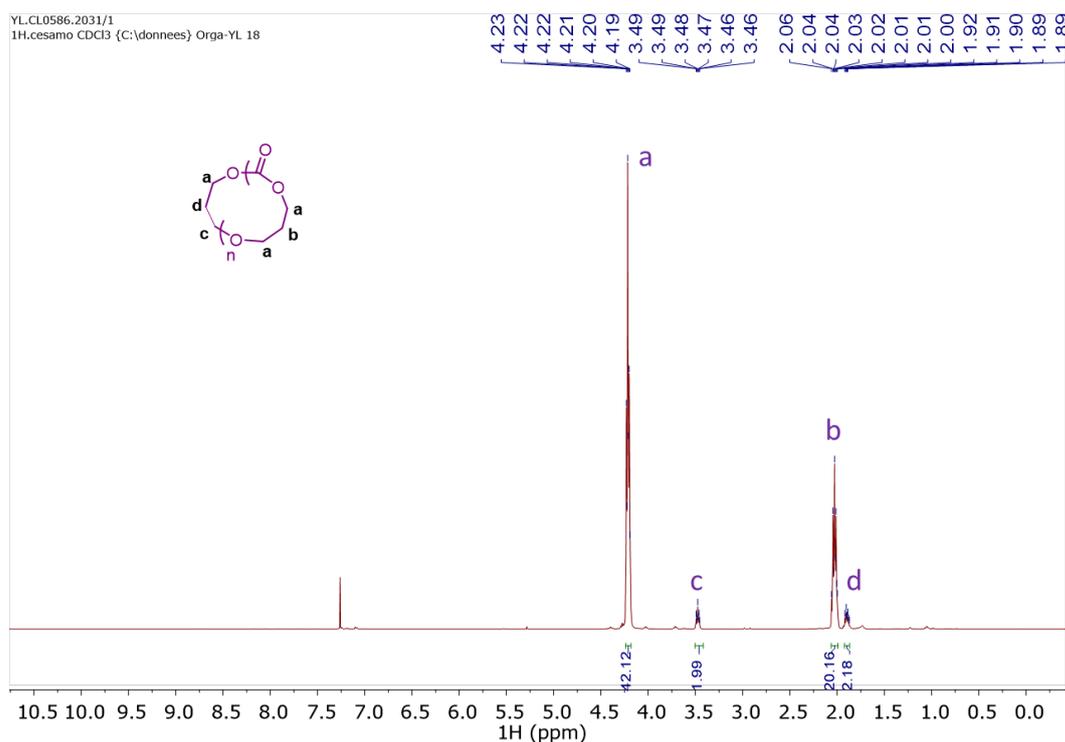


Figure 91 : Spectre RMN 1H du poly(carbonate de triméthylène) cyclique décarboxylé **D** dans le chloroforme- d_3

Pour expliquer ce résultat, nous proposons le mécanisme présenté dans le **Schéma 157**. Le mécanisme serait similaire à celui du produit **B** (jusqu'à la formation du macrocycle intermédiaire **196^m**) mais, à un stade de la propagation, un oxygène de la chaîne viendrait attaquer le cycle cationique au lieu du carboxylate de silicium. Cette attaque pourrait être favorisée par un repliement particulier de la chaîne

²⁵⁸ D. Delcroix, B. Martín-Vaca, D. Bourissou, C. Navarro, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8828–8835.

et/ou par la présence de deux sites potentiels d'attaque sur le TMC par rapport à la lactone. La cyclisation par le carboxylate de silicium viendrait alors dans un deuxième temps engendrant une perte de CO₂ (**Schéma 157**).

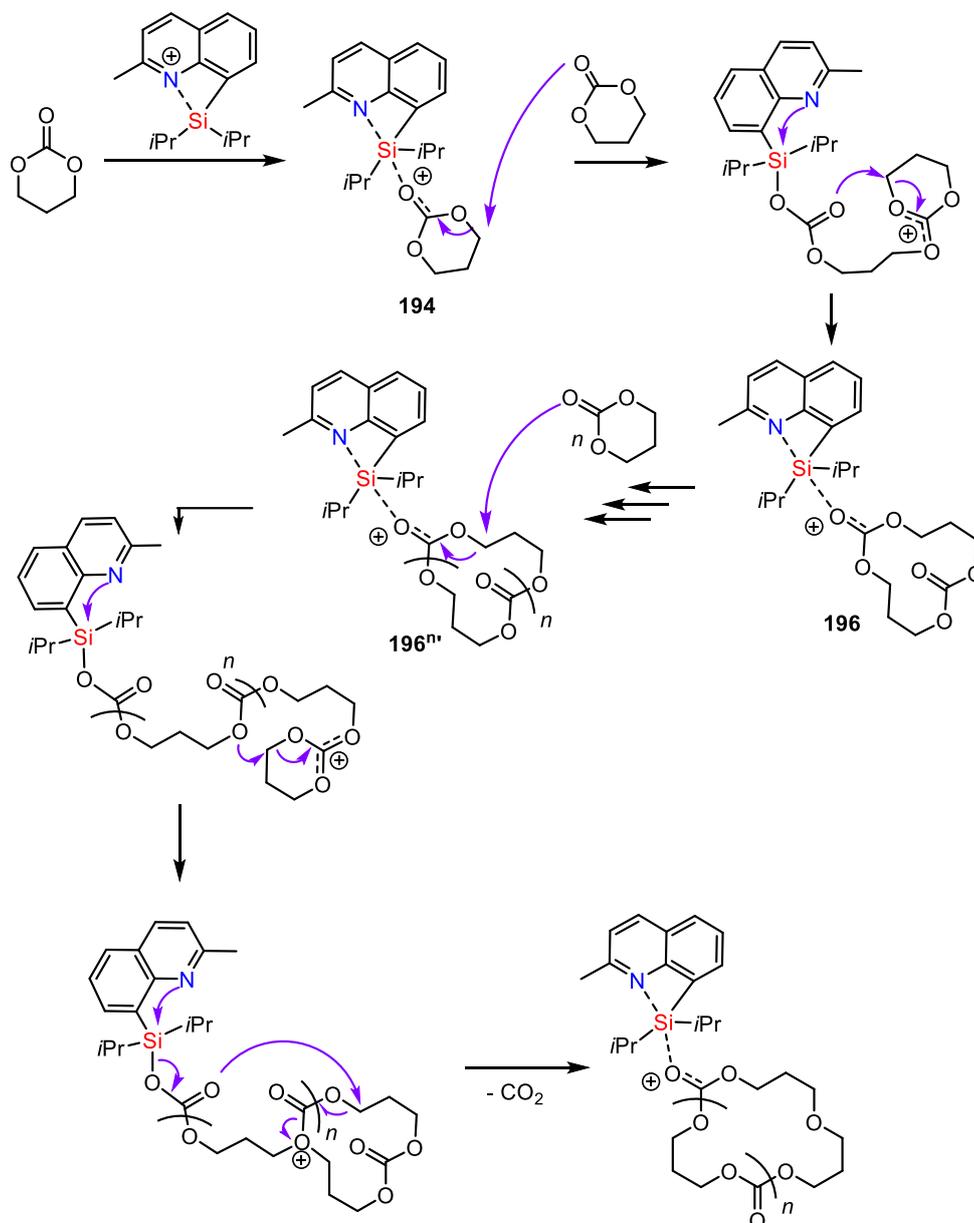


Schéma 157 : Proposition de mécanisme pour la formation du produit **D**

Ainsi, malgré la formation de deux familles de polymères cycliques **B** et **D** dérivés du monomère TMC, l'addition d'une quantité croissante de monomères aboutit à l'obtention de polymères de plus en plus longs d'après le **Tableau 56**. Les chromatogrammes SEC superposés dans la **Figure 92** illustrent bien un déplacement vers les hautes masses moléculaires lorsque le nombre d'équivalent augmente.

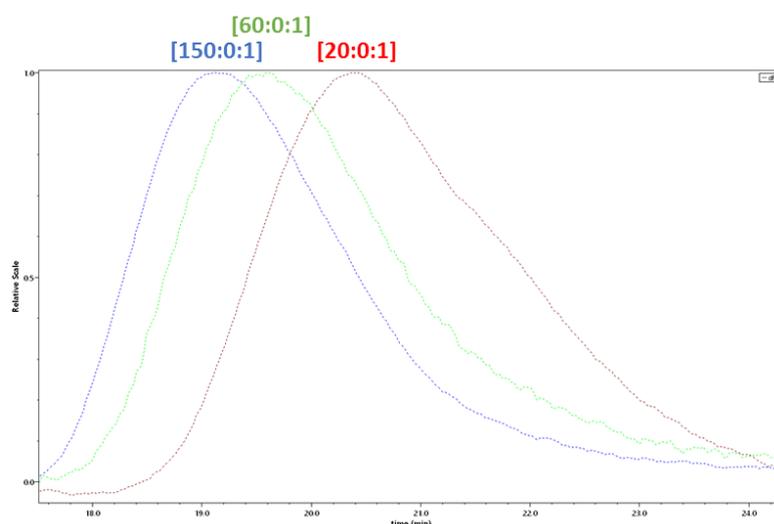


Figure 92 : Chromatogrammes SEC superposés pour les entrées du **Tableau 56** où le rapport indiqué correspond à la quantité en [TMC: initiateur: catalyseur]

Le graphique représentant les rapports théoriques (courbe bleue) et les rapports expérimentaux (points orange) des entrées deux à deux du **Tableau 56** met en évidence la même tendance que pour les poly(ϵ -caprolactones) cycliques. En revanche, l'écart entre théorie et expérience paraît plus important pour le rapport "60 vs 150". Le même phénomène de viscosité trop élevée pourrait être à l'origine de ce défaut. On peut conclure que la polymérisation est contrôlée pour des petites masses moléculaires moyennes en nombre avec une tendance à se décarboxyler lorsque la concentration en monomère augmente.

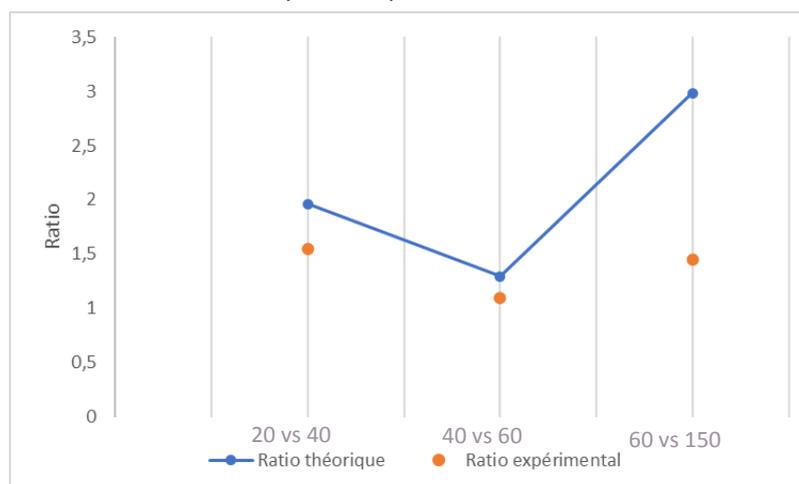


Figure 93 : Graphique représentant le rapport théorique et expérimental des entrées deux-à-deux du **Tableau 56**

9.3.4. Polymérisation cyclique vivante

De la même façon que pour la lactone, le caractère vivant de la polymérisation cyclique du TMC a été étudié dans ce manuscrit (**Schéma 158**). Des ajouts successifs de 20 équivalents de monomères ont été effectués en partant d'une PTMC cyclique **B** de 10 220 g/mol avec $M_w/M_n = 1.45$. L'addition de 20 nouveaux équivalents de TMC entraîne une augmentation de masse jusqu'à l'obtention d'un PCL de 13 470 g/mol avec $M_w/M_n = 1.74$ après une heure de chauffage à 80h dans le toluène. Cette progression est visualisée par un déplacement du pic d'élution vers les hautes masses molaires (**Figure 94**).

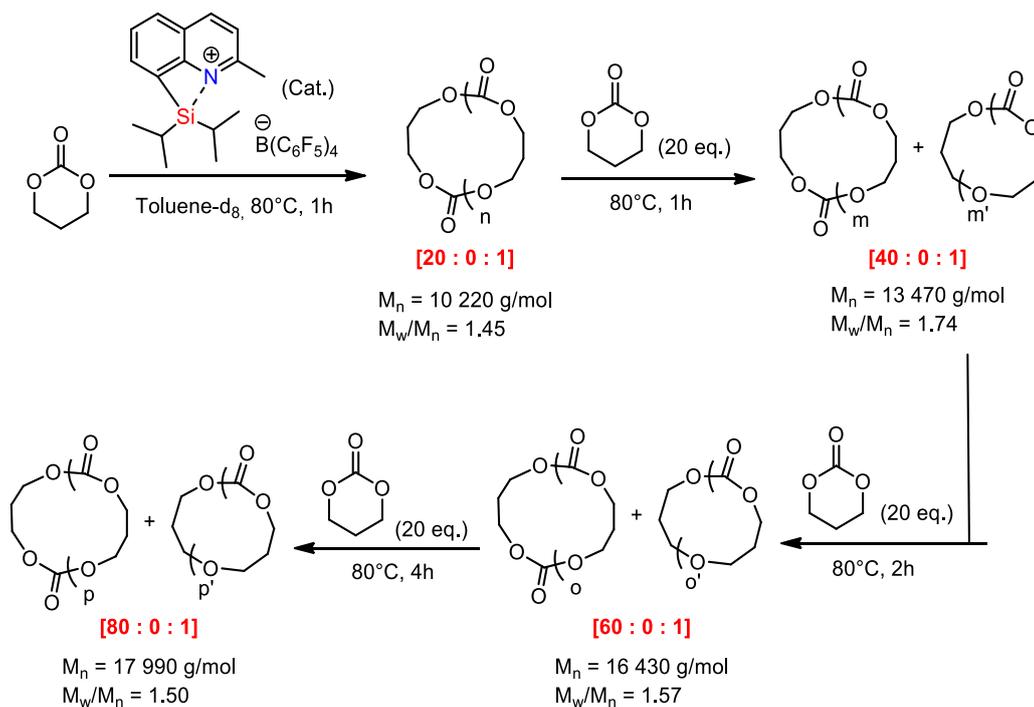


Schéma 158 : Additions successives de 20 eq. de TMC dans le milieu réactionnel afin d'évaluer le caractère vivant de la polymérisation cyclique

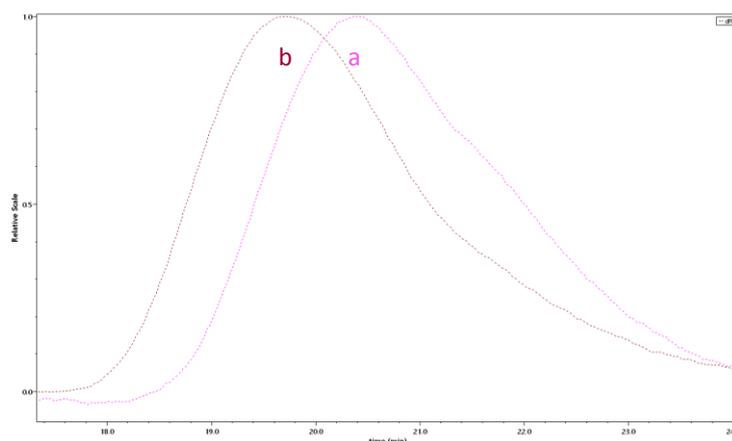


Figure 94 : Chromatogrammes SEC superposés pour a) [20:0:1] et b) après ajout de 20 nouveaux équivalents

Ce procédé est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un polymère de $M_n = 170\,990$ g/mol et $M_w/M_n = 1.50$. Comme on peut le constater, la masse molaire augmente au fur et à mesure que du le monomère est ajouté dans le milieu réactionnel.

Avant de s'intéresser plus en détails à ce gain de masse molaire moyenne, nous avons porté notre attention sur la nature des macrocycles formés. En superposant les spectrogrammes MALDI des quatre polymères précipités après les quatre ajouts successifs de 20 eq. de monomère, nous pouvons observer que la quantité de polymère cyclique décarboxylée **D** augmente lorsque la longueur des chaînes moléculaires augmente également (**Figure 95**). Ce résultat est en accord avec l'observation faite pour un PTMC formé en ajoutant directement 80 équivalents de monomère au milieu réactionnel.

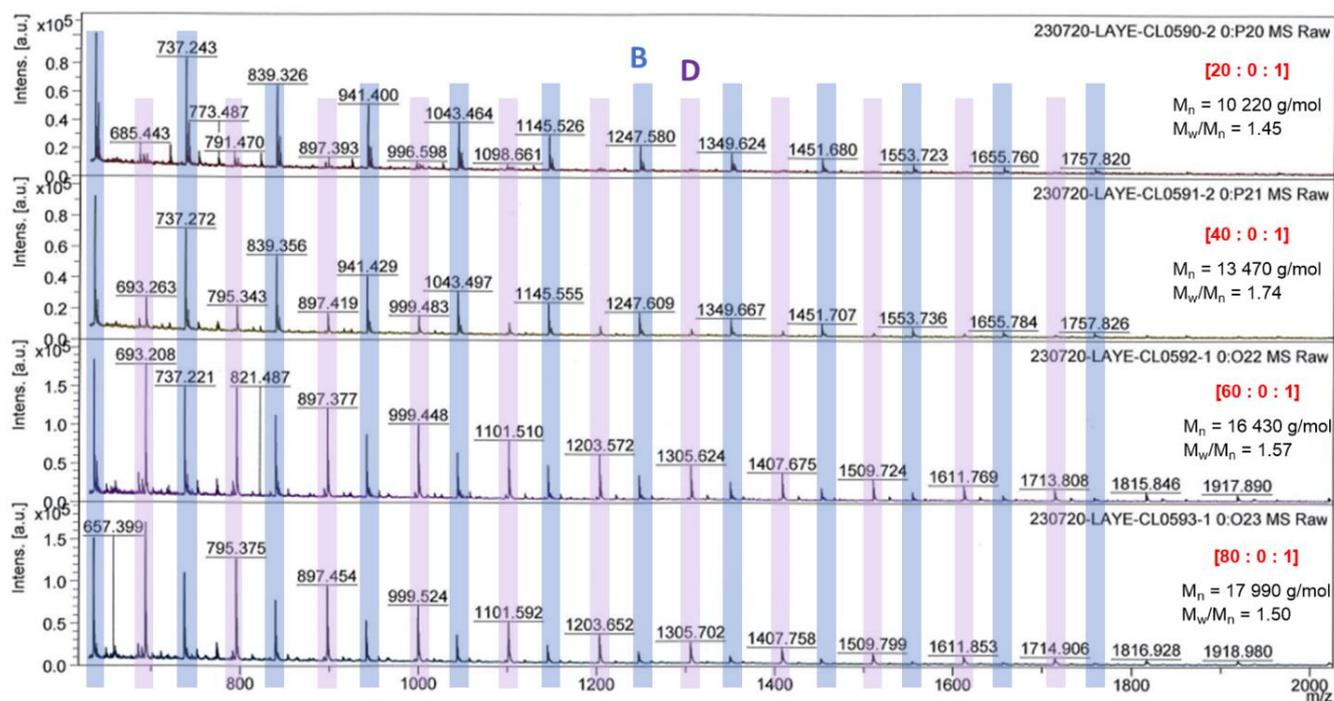


Figure 95 : Spectrogrammes MALDI superposés pour les différents polymères obtenus dans le **Schéma 158** avec le polymère PTMC cyclique **B** et le polymère cyclique décarboxylé **D**

Néanmoins, même si nous avons un mélange de polycycles **B** et **D**, il est important de vérifier que la croissance des chaînes s'effectue de façon homogène. Ainsi, le graphique de contrôle entre les rapports expérimentaux et théoriques est tracé dans la **Figure 96**. La polydispersité reste ici plus constante que dans le cas des polycaprolactones, qui, pour rappel, augmente légèrement. En revanche, l'écart entre la théorie et la pratique semble plus important dans le cas du monomère carbonate de triméthylène. Il est assez surprenant de voir que l'écart est plus important pour l'entrée "20 vs 40", constituée très largement de **B**, que pour les autres entrées où coexistent les deux familles de polymères cycliques.

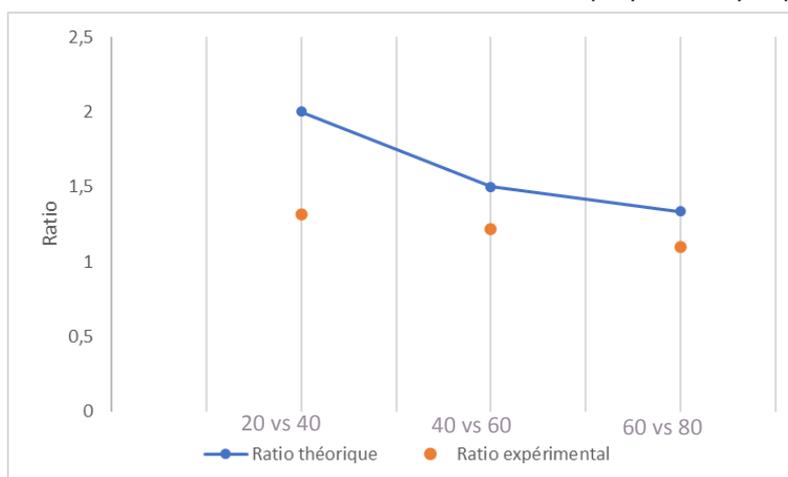


Figure 96 : Graphique représentant le rapport théorique et expérimental des ajouts deux à deux du **Schéma 158**

On peut donc conclure, d'après cette étude, que la polymérisation cyclique catalysée par l'ion silylium est vivante et moyennement contrôlée à cause de la formation de deux familles de polymères cycliques **B** et **D**.

9.3.5. Copolymérisation PCL-PTMC

Nous avons démontré que la polymérisation des ϵ -caprolactones et des carbonates de triméthylène est vivante et contrôlée de façon indépendante avec notre système catalytique. Nous nous sommes donc ensuite souciés de la formation de polymères cycliques à bloc. Notre postulat de départ est : puisque notre polymérisation est vivante, en changeant la nature du monomère injecté lors d'un second ajout de monomère, celui-ci devrait s'insérer de façon contrôlée dans le polymère préalablement formé dans le milieu réactionnel. Ainsi la nature du macrocycle devrait être constituée de deux blocs de monomère variant en fonction de la quantité de monomère introduite.

Nous avons ainsi réalisé les deux expériences suivantes résumées dans le **Schéma 159**. Nous sommes dans un premier temps parti de 40 équivalents de monomère CL, nous avons obtenu le polymère cyclique équivalent PCL de 33 380 g/mol avec un PDI de 1.69. Nous avons ensuite ajouté à ce polymère en solution dans le milieu réactionnel 40 équivalents de monomère TCM. Après 18h à 80°C, ce dernier est précipité dans le méthanol froid puis caractérisé par spectrométrie RMN, chromatographie à exclusion stérique et par le MALDI. La même expérience a été effectuée en partant du TCM et en ajoutant la CL au polymère PTMC₄₀ formé.

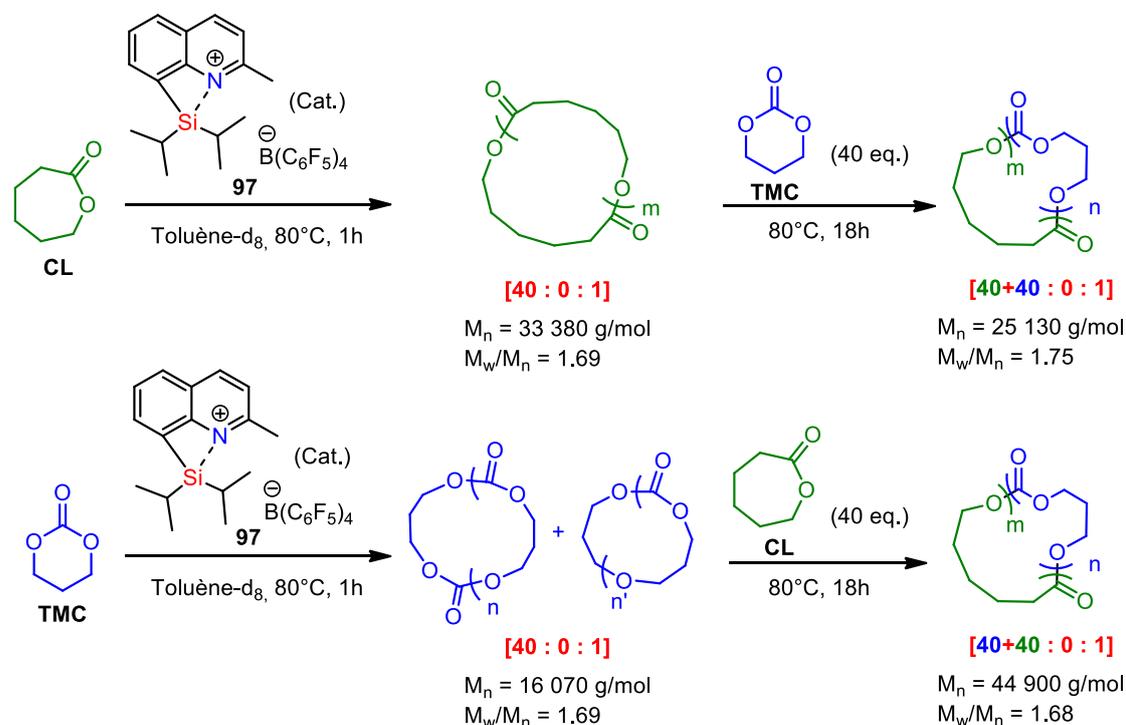
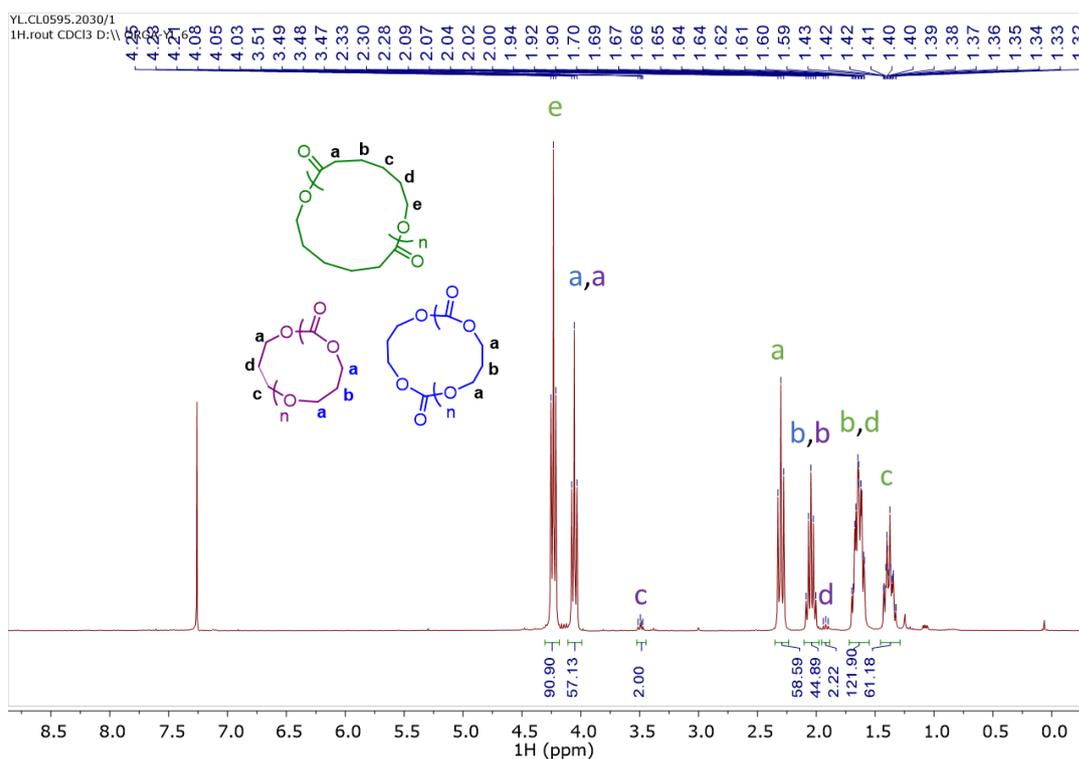


Schéma 159 : Formation du copolymère à bloc PCL₄₀-PTMC₄₀ et PTMC₄₀-PCL₄₀

Comme nous pouvons le voir pour le spectre RMN ¹H du copolymère PTMC-PCL, nous pouvons observer les signaux caractéristiques des trois polymères cycliques étudiés tout au long de ce chapitre. A ce stade, il n'est pas possible de déterminer s'il s'agit de polymères présents en simultanément dans l'échantillon analysé ou s'il s'agit bien du copolymère désiré.



OU

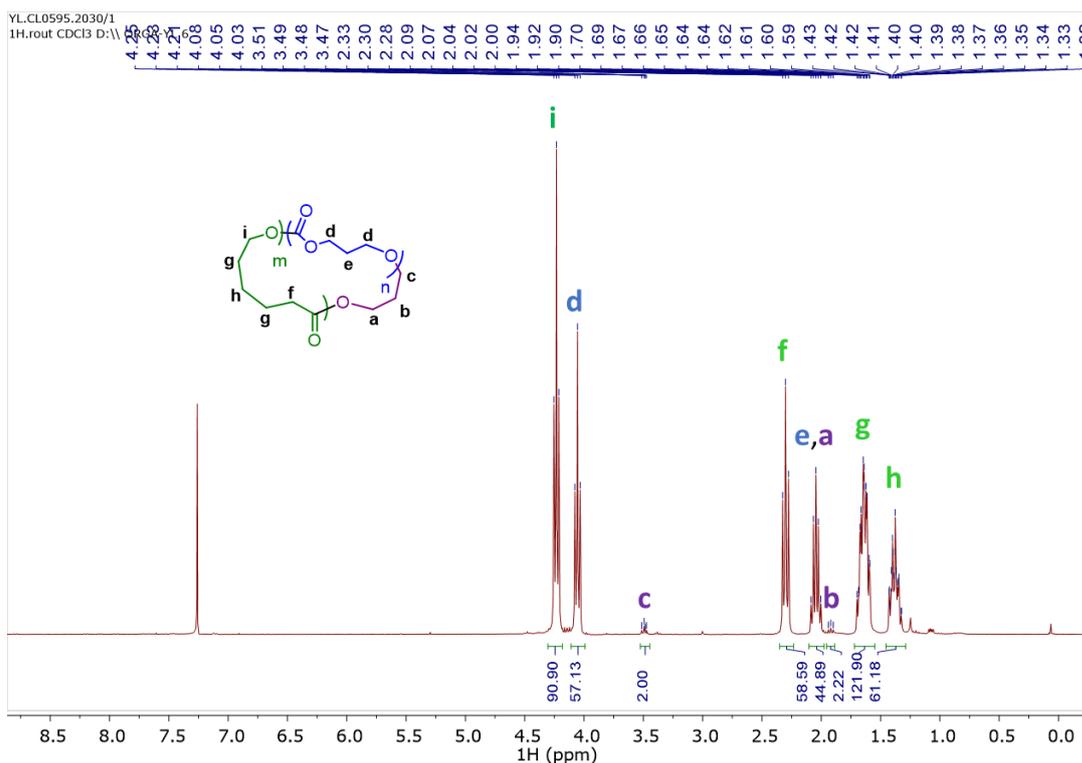


Figure 97 : Spectre RMN ¹H du copolymère PTMC₄₀-PCL₄₀

Le spectrogramme MALDI montre quant à lui des signaux qui se retrouvent sur les spectrogrammes MALDI des homopolymères du PCL, surlignés en vert, ceux de l'homopolymère TMC cyclique **B** et **D**, surlignés en bleu et en violet. L'absence de signaux correspond à un m/z correspondant à une structure de type CL_xTMC_y où x et y désignent la quantité stœchiométrique de monomère introduite dans le polymère semble indiquer que nous sommes plutôt dans le cas de deux homopolymères distincts.

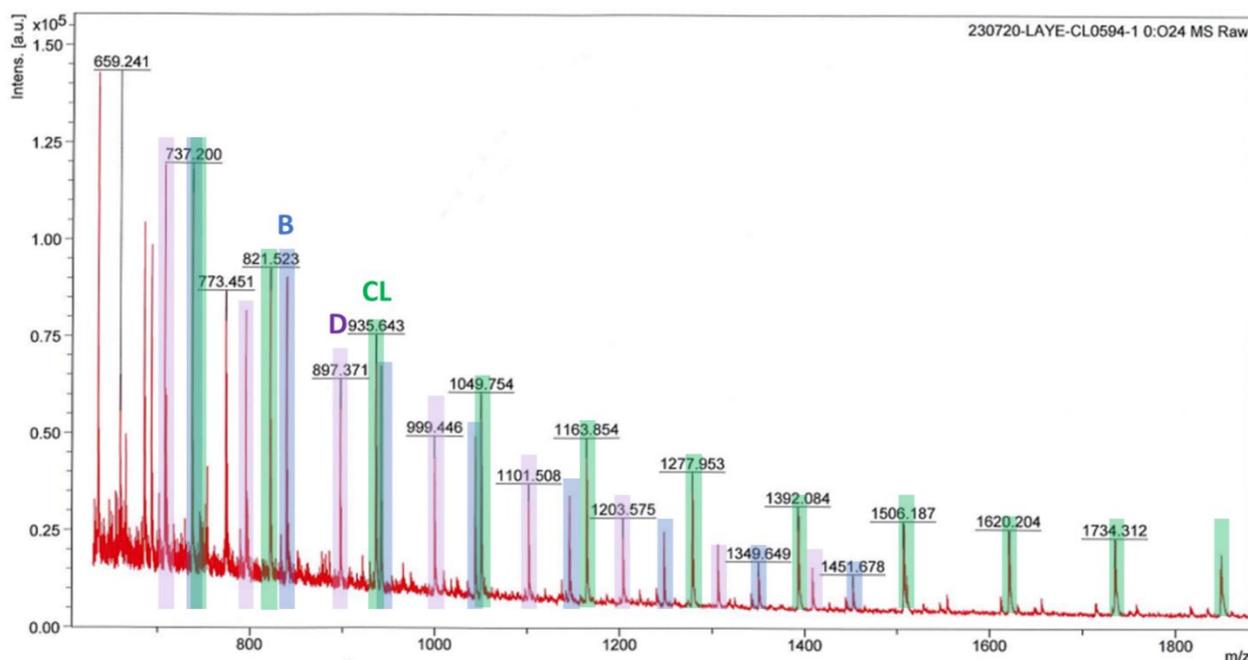


Figure 98 : Spectrogramme MALDI du PCL₄₀-PTMC₄₀

Les chromatogrammes SEC sont assez ambigus. En effet le copolymère PTMC₄₀-PCL₄₀ plutôt indiquer la présence d'un copolymère avec un déplacement vers les hautes masses entre le signal de l'homopolymère avant (en rose) et après l'ajout de 40 équivalents de CL (en bleu). Pour indication, le signal en vert indique l'homopolymère cyclique de PCL correspondant à la quantité de monomère injectée, lorsqu'il est seul dans le milieu. On peut donc conclure selon cette analyse que le résultat de l'expérience de copolymérisation engendre un polymère avec une masse molaire moyenne en nombre plus importante que les deux homopolymères seuls.

Dans le cas d'un mélange 1 :1, on obtiendrait alors un signal chromatographique moyen des deux homopolymères, ce qui n'est visiblement pas le cas ici pour ce copolymère PTMC₄₀-PCL₄₀. A l'inverse, le signal du copolymère PCL₄₀-PTMC₄₀ (en rouge) est cohérent avec les observations du spectrogramme MALDI.

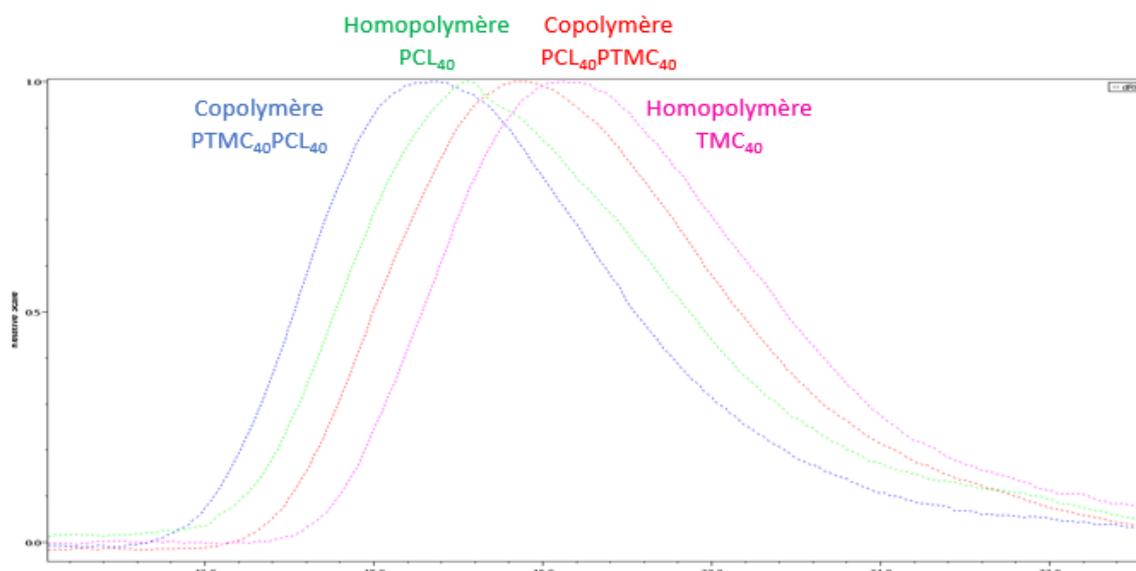


Figure 99 : Chromatogrammes SEC superposés : PTMC [40:0:1], PCL [40:0:1], PCL₄₀-PTMC₄₀ et PTMC₄₀-PCL₄₀

Une possibilité pour confirmer ce résultat serait de pratiquer une analyse thermique par Calorimètres à balayage DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). Dans le cas de deux (ou trois avec **D**) homopolymères présents dans l'échantillon, plusieurs températures de transitions vitreuses (T_g) propres à chaque polymère devraient être visibles. Dans le cas d'un polymère à bloc, une seule T_g moyenne devrait être présente.

10. Conclusion

En conclusion, dans ce chapitre nous avons démontré que le cation silylium **97** portant des groupements iso-propyles, stabilisé intramoléculairement par un atome d'azote peut induire une polymérisation vivante et contrôlée de l' ϵ -caprolactone pour former des polymères linéaires en présence d'alcool primaire comme amorceur. En absence d'alcool, et dans des conditions opératoires similaires, le cation silylium **97** permet de réaliser une polymérisation vivante et contrôlée conduisant à des cycles de tailles prévisibles malgré une polydispersité moyenne. Cette activité catalytique se distingue de celles décrites récemment dans la littérature et permet à partir d'un seul catalyseur, d'accéder au choix à des polyesters linéaires ou à des macrocycles.

Nous avons réalisé une étude expérimentale et théorique afin de définir le mode d'action de ce cation silylium pour les deux polymérisations. Le pré-catalyseur **187** formé *in situ* permet d'activer le monomère et l'amorceur simultanément ce qui engendre un bon contrôle de la polymérisation. Dans le cas de la polymérisation cyclique, nous supposons que le mécanisme prend la forme d'une expansion de cycle, avec activation du monomère puis rupture de la liaison *O*-alkyle. L'attaque du silicium carboxylate sur le cycle en bout de chaîne semble simultanée avec la régénération du cation silylium stabilisé et provoque l'agrandissement du macrocycle d'un chaînon.

Une fois le mécanisme élucidé, nous avons testé d'autres monomères afin de pouvoir construire des polymères à blocs cycliques. La γ -butyrolactone malgré son mode d'activation similaire, ne permet pas d'obtenir une polymérisation dans les conditions de Hong. En revanche, le triméthylène carbonate se présente lui comme un excellent candidat. Nous avons dans un premier temps démontré qu'il permet également une polymérisation vivante et contrôlée pour former des macrocycles, mais de différentes natures. Dans le cas des petites masses molaires, une structure similaire au PCL est observée, en revanche une décarboxylation a lieu lorsque leur masse augmente. Dans un second temps, il a été envisagé de réaliser des polymères à blocs PCL-PTMC de façon contrôlée. La spectrométrie RMN et les résultats de la SEC sont ambigus sur la possibilité de former des copolymères à bloc. Le MALDI-TOF semble indiquer que dans ces conditions opératoires il s'agit plutôt de la formation d'homopolymères. Des études complémentaires doivent être réalisées pour confirmer ou non la formation de copolymères à bloc.

Il serait intéressant de regarder les propriétés physiques de ces polymères afin d'évaluer leurs potentiels pour de futures applications. En effet, à ma connaissance, très peu de méthodes permettent de décrire des polycycles dont le catalyseur n'est pas intégré à la chaîne polymérique.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Ces travaux de thèses se sont concentrés sur la synthèse et la caractérisation des ions silyliums stabilisés intramoléculairement par l'azote d'un noyau quinoléine. Nous avons exploré leurs réactivités et leurs activités catalytiques dans divers processus, et notamment pour la réaction de polymérisation par ouverture de cycle.

Une variété de silanes précurseurs comportant différents substituants a été synthétisée et caractérisée en intégralité par RMN multinucléaire, par spectroscopie FT-IR, ainsi que par diffraction aux rayons X (**CHAPITRE 2**).

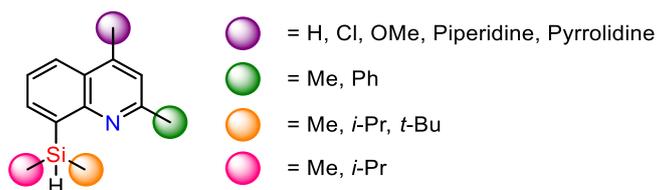


Schéma 160 : Structure des silanes synthétisés

Grâce à l'analyse de la structure du composé **84** à l'état cristallin, nous avons pu mettre en évidence les interactions faibles entre les atomes de silicium et d'azote. Nous avons confronté les paramètres structuraux, la valeur $\Delta\Sigma(\Theta)$, les résultats des calculs théoriques des conformations *cis* et *trans*, et la valeur de vibration de la liaison Si-H affaiblie. Ces observations indiquent que l'atome d'azote interagit avec l'atome de silicium dans un processus qui s'apparente à une S_N2 sur l'atome de silicium, où l'atome d'azote joue le rôle du nucléophile, et l'hydrogène celui de groupement partant.

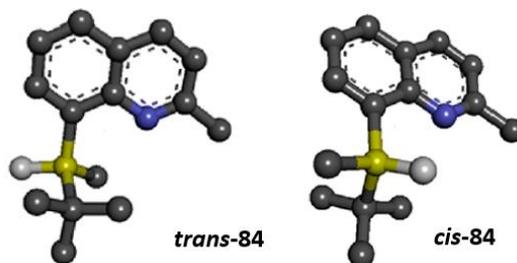


Figure 100 : Structures *cis* et *trans* du silane **84**

Dans la perspective d'une future application en catalyse asymétrique, le dédoublement du silane chiral (\pm)-**104** a été effectué. Différentes voies ont été testées, la silylation déshydrogénative catalysée par des nanoparticules de palladium et le dédoublement cinétique catalysée au cuivre s'étant révélés être des méthodes de choix pour ce système. Malgré de faibles rendements, l'enrichissement énantiomérique du silane **84** a pu être réalisé conduisant aux deux silanes énantiomères attendus avec des excès énantiomériques bons à excellents (**CHAPITRE 3**).

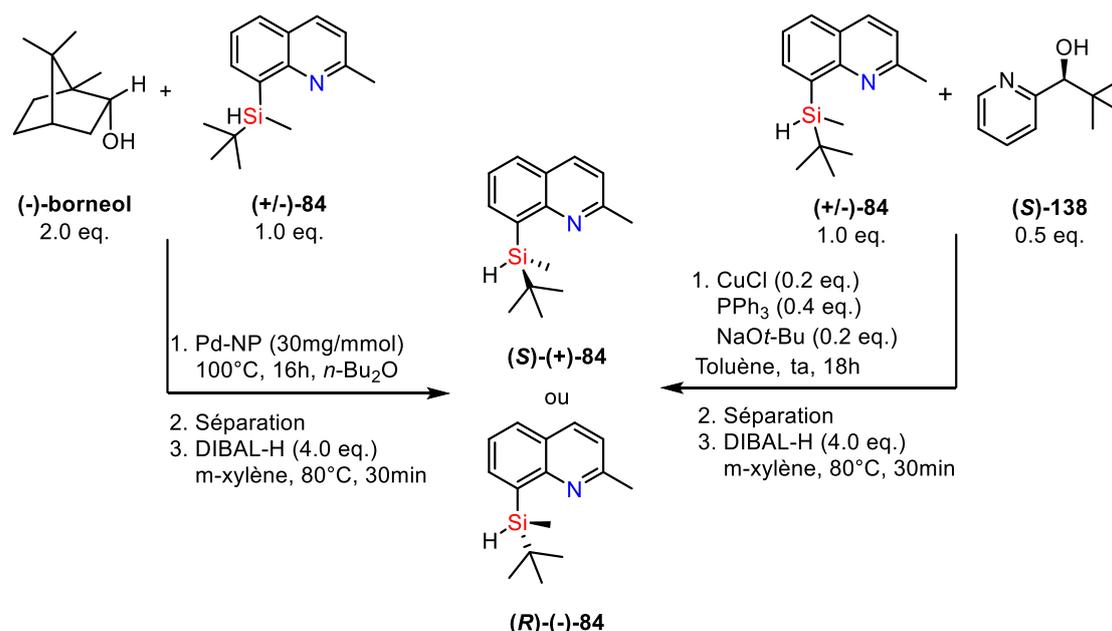


Schéma 161 : Dédoublage du silane (±)-84

Les silanes précurseurs ont été traités par le borate de trityle [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]⁻ pour obtenir les ions silyliums correspondants, qui ont été caractérisés entièrement par spectroscopie RMN multinucléaire. Les résultats obtenus par RMN ²⁹Si et ¹⁵N, appuyés par les calculs DFT ont révélés des différences structurales importantes en fonction du groupement positionné sur le carbone 4. Il a été possible de classer ses cations silylés en fonction de leur acidité de Lewis. L'obtention de monocristaux a permis de confirmer la structure et la géométrie présente au sein de ses composés cycliques (**CHAPITRE 2**).

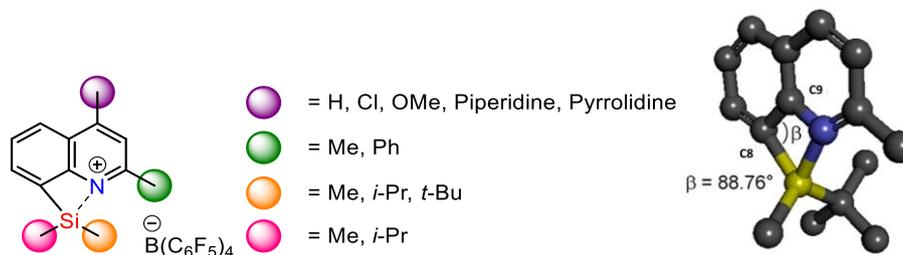


Schéma 162 : Structure des cations silylés synthétisés

La stabilité configurationnelle du cation silylé chiral **104** a été examinée en traitant le silane énantiomériquement enrichi **(S)-(+)-84** avec le trityle TFPB afin de générer l'ion silylium chiral **104**, qui est ensuite réduit à nouveau en silane de départ. Le silane régénéré est alors analysé par HPLC chirale afin de mesurer son excès énantiomérique. La racémisation est totale à température ambiante, mais celle-ci est fortement ralentie quand la séquence réactionnelle s'effectue à -80°C. L'inversion de la configuration absolue du silane de départ a échoué lorsqu'un nucléophile est ajouté au cation chiral en raison d'un équilibre favorisant la réduction du cation silylé cyclique (**CHAPITRE 3**).

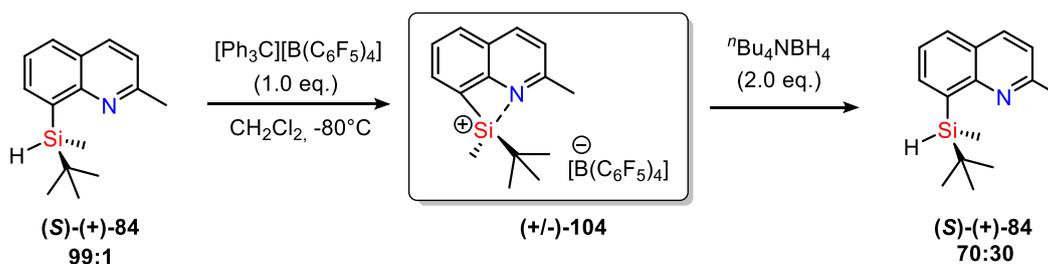


Schéma 163 : Etude de la stabilité configurationnelle du cation silylé **104**

Nous avons également cherché à mettre à profit la réactivité et la configuration des silylquinoléiniums synthétisés. L'activité catalytique de nos ions silyliums dans les réactions de Diels-Alder ou d'hydrodéfluoration s'est révélée décevante. La réaction de Sila-Friedel-Crafts entre l'ion silylium et des composés hétéroaromatiques riches en électron tels que le N-méthylindole ou la diméthylaniline ont également été étudiées. Les calculs DFT traduisent la présence d'un équilibre entre le produit désiré et l'intermédiaire *ipso* correspondant (**CHAPITRE 4**).

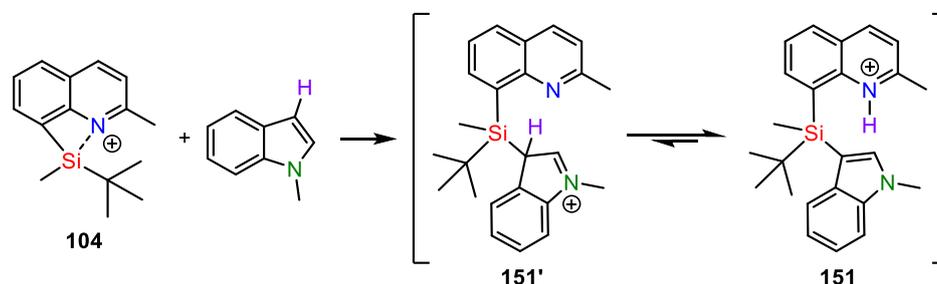


Schéma 164 : Réaction de Sila-Friedel-Crafts du N-méthyl indole et du cation silylé **104**

Une étude sur la réduction des oxydes de phosphines en phosphines a également été réalisée. Nos catalyseurs silylquinoléiniums ne sont pas les plus performants pour cette réaction puisque le trityle TFPB s'est révélé plus efficace, mais les conditions opératoires optimisées permettent d'obtenir une large bibliothèque de phosphines avec une excellente tolérance aux autres fonctions chimiques, avec de bons rendements. Le cycle catalytique met en jeu la formation d'un cation silylé à partir du catalyseur trityle (**CHAPITRE 4**).

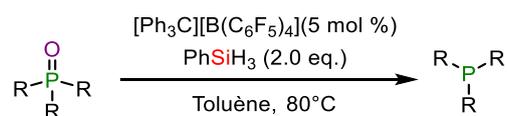


Schéma 165 : Réduction des oxydes de phosphines

Appliqués à la réaction de polymérisation par ouverture de cycle des ϵ -caprolactones, les silylquinoléiniums se sont montrés plus ou moins actifs. Ces catalyseurs ont démontré une activité de polymérisation contrôlée et vivante pour former à la fois des polymères linéaires en présence d'alcool amorceur et des polymères cycliques en absence de ce dernier (**CHAPITRE 5**). Ces produits ont été caractérisés par spectrométrie RMN, MALDI-TOF et par chromatographie SEC. Une étude mécanistique pour ces deux familles de composées a été menée. D'autres monomères ont également été testés dans le but d'effectuer une copolymérisation à bloc.

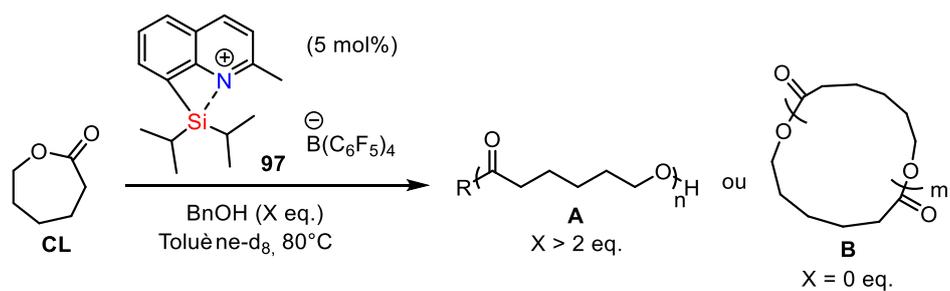


Schéma 166 : Polymérisation linéaire ou polymérisation cyclique de la ϵ -caprolactone

Perspectives

La synthèse de silanes porteurs d'un noyau quinoléine et comportant un hétéroatome en position 4, tels que **197** (**Schéma 167**) a été réalisée avec succès donnant accès à une série de nouveaux composés dont la réactivité n'a pas encore été évaluée totalement. Nous envisageons la préparation de silanes porteurs d'un atome de fluor en position 4 et la génération des silyliums correspondants. Les effets -I et +M du fluor permettent d'anticiper des résultats intéressants en termes de chiralité Si-centrée, *via* une modulation de la force de l'interaction N-Si et par conséquent de l'acidité de Lewis de l'atome de silicium.

Enfin, on envisagera la synthèse de disilanes et la génération de bis-silylium stabilisés **198** par le seul atome d'azote de la quinoléine. La différence de réactivité entre les centres silylés portés par des atomes de carbone hybridés sp^2 et sp^3 sera évaluée. En outre, on considèrera la préparation de monosilanes et la possibilité d'accéder à des silyliums tels que **199** porteurs d'un atome d'hydrogène, potentiels précurseurs de silylènes **200** par abstraction de l'hydrogène par une base.

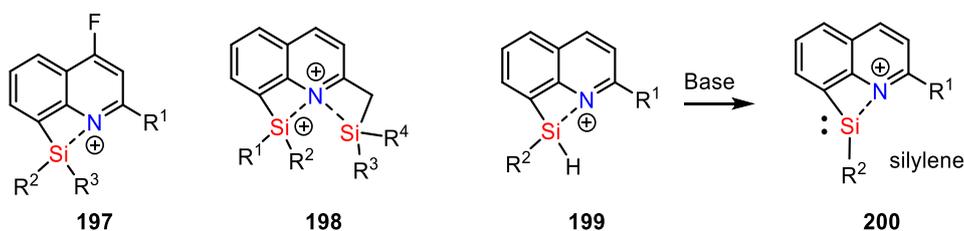


Schéma 167 : Futurs composés à synthétiser

Dans le **CHAPITRE 3**, nous avons observé que lorsque l'azote du noyau quinoléine du silane est protoné, alors une déhydrogénation a lieu spontanément conduisant au siloxane. Ce phénomène pourrait être mis à profit en employant un dérivé du (*R*)-BINOL, plus encombré, donnant accès à un ion silylium chiral où la chiralité serait portée par le contre-anion. L'encombrement stérique important autour de l'anion et autour de l'atome de silicium devrait permettre la formation d'une paire dissociée et ainsi d'un centre silylé à l'acidité de Lewis élevée. Le contre-anion (*R*)-TRIP-OH a été synthétisé en ce sens au laboratoire (**Schéma 168**). On pourrait également envisager l'anion thiophosphorique (*R*)-TRiP-SH moins basique et nucléophile que son analogue oxygéné. Cette stratégie permettrait d'envisager une catalyse asymétrique avec une induction asymétrique provenant du contre-anion.

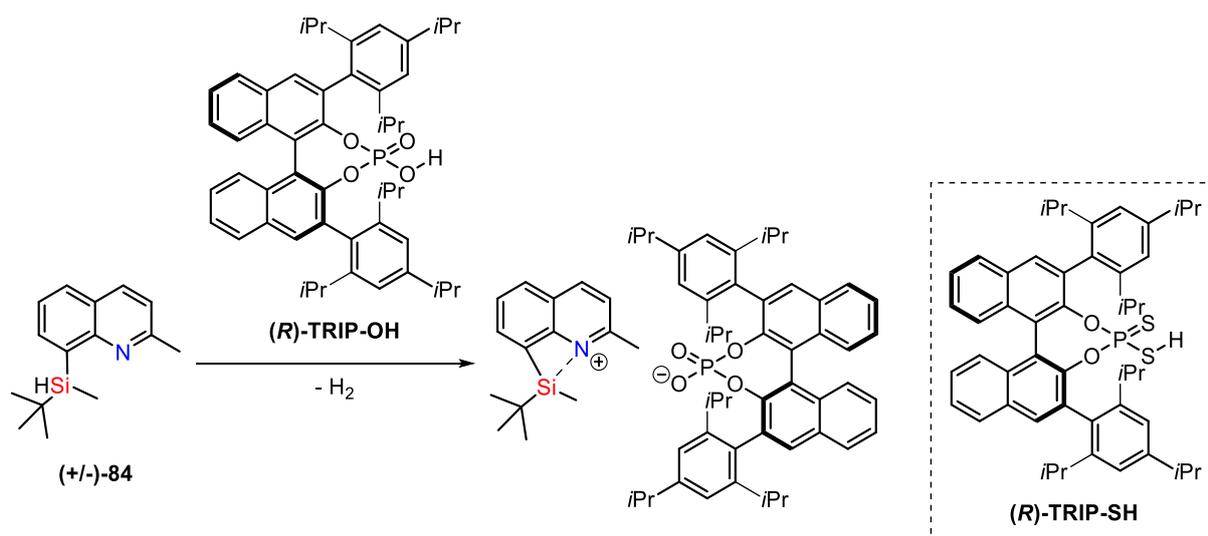


Schéma 168 : Formation supposée du cation silylium à partir du $(R)\text{-TRIP-OH}$ et du silane **84**, structure du $(R)\text{-TRIP-SH}$

EXPERIMENTAL PART

General Informations

All reactions were carried out using conventional Schlenk techniques under a static pressure of argon or nitrogen, or by using an argon-filled glovebox, with anhydrous solvents unless otherwise noted. The glass equipment was stored in an oven at 120°C and additionally dried under vacuum with a heatgun prior to use.

Dichloromethane (CH₂Cl₂), diethyl ether (Et₂O), methanol (MeOH), tetrahydrofuran (THF), and toluene were dried over activated alumina columns on MBraun Solvent Purification System (SPS-800). Pentane, *m*-xylene, *n*-dibutyl ether (*n*-Bu₂O), and 1,2-dichlorobenzene (*o*-C₆H₄Cl₂) were distilled from CaH₂ and stored over activated 4 Å molecular sieves, in glovebox. Benzene was distilled from sodium-benzophenone and stored over activated 4 Å molecular sieves, in glovebox. Dichloromethane-d₂ (CD₂Cl₂), benzene-d₆ (C₆D₆), chlorobenzene-d₅ (C₆D₅Cl) and 1,2-dichlorobenzene-d₄ (*o*-C₆D₄Cl₂), toluene-d₈ (C₆D₅CD₃) were stored over activated 4 Å molecular sieves in glovebox.

Trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate ([Ph₃C][B(C₆F₅)₄]) was purchased from Alfa Aesar or TCI. Organolithium reagents (*n*-butyl lithium and *tert*-butyl lithium) and Grignard reagents were titrated prior to use, using A. F. Burchat et al. method²⁵⁹ or B. E. Love et al. method²⁶⁰ respectively. Commercially available solid materials were stored and weighted in a glovebox or dried under high vacuum prior to use. Other commercial reagents were used as received without further purification unless otherwise stated.

Analytical thin-layer chromatography was performed using silica gel 60 F254 pre-coated plates (Merck) with visualization by ultraviolet light and potassium permanganate. Fluka silica gel 60 (230-400 mesh) was used for column chromatography.

¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F, ²⁹Si and ³¹P NMR spectra were recorded on a Brüker DPX 200, Brüker Avance I 300, Brüker Avance II 400, Brüker Advance III 500, or a Brüker Avance III 600. The chemical shifts (δ) and coupling constants (J) are expressed in ppm and Hz respectively. The following abbreviations were used to explain the multiplicities: br = broad, s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, quint = quintuplet, hex = hextuplet, hept = heptuplet and m = multiplet. ¹H and ¹³C NMR spectra were referenced to the residual solvent resonance as internal standard by using the central line of the solvent signal (benzene-d₆: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.16$, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.1$; toluene-d₈: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{H}) = 2.08$, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3) = 20.4$; chloroform-d₁: $\delta^1\text{H}(\text{CHCl}_3) = 7.26$, $\delta^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3) = 77.2$; methylene chloride-d₂: $\delta^1\text{H}(\text{CDHCl}_2) = 5.32$, $\delta^{13}\text{C}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 53.8$; chlorobenzene-d₅: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_4\text{HCl}) = 7.14$, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}) = 134.2$; *o*-dichlorobenzene-d₄: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_3\text{HCl}_2) = 6.90$, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2) = 132.4$). ¹¹B, ¹⁵N, ¹⁹F, ²⁹Si and ³¹P NMR spectra were referenced using the unified scale (referenced to ¹H spectrum) in agreement with IUPAC recommendations and values were expressed versus BF₃·Et₂O ($\delta^{11}\text{B}(\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}) = 0.0$), MeNO₂ or NH₃(liq.) ($\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3(\text{liq.})) = 0.0$), CFCl₃ ($\delta^{19}\text{F}(\text{CFCl}_3) = 0.0$), tetramethylsilane (TMS) CFCl₃ ($\delta^{29}\text{Si}(\text{TMS}) = 0.0$) and 85 % H₃PO₄(aq) ($\delta^{31}\text{P}(\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})) = 0.0$).

FT-IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrum 100 using a polished KBr crystal optic disc.

HRMS were recorded with a Waters Q-TOF 2 spectrometer in the electrospray ionization (ESI) mode. Mass spectra were performed by the CESAMO (Bordeaux, France) on a Qexactive mass spectrometer (Thermo).

²⁵⁹ A. F. Burchat, J. M. Chong, N. Nielsen, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 281–283.

²⁶⁰ B. E. Love, E. G. Jones, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3755–3756.

The instrument is equipped with an ESI source and spectra were recorded in the negative/positive mode. The spray voltage was maintained at 3200 V and capillary temperature set at 320°C. Samples were introduced by injection through a 20 mL sample loop into a 300 mL/min flow of methanol from the LC pump. High-resolution mass spectrometry (HRMS) and low-resolution mass spectrometry (LRMS) were also recorded on a QStar Elite ABSciex (ElectroSpray Ionization (ESI), Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI)), or a AccuTOF JEOL (Electron Ionization (EI), Chemical Ionization (CI), Field Desorption (FD), Field Ionization (FI)).

MALDI-MS spectra were performed on an Autoflex maX TOF mass spectrometer (Bruker Daltonics, Bremen, Germany) equipped with a frequency tripled Nd:YAG laser emitting at 355 nm. Spectra were recorded in the positive-ion mode using the reflectron and with an accelerating voltage of 19 kV. Samples were dissolved in CH₂Cl₂ at 10 mg/ml. The DCTB matrix (trans-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile) solution was prepared by dissolving 10 mg in 1 ml of CH₂Cl₂. A MeOH solution of cationisation agent (NaI, 10 mg/ml) was also prepared. The solutions were combined in a 10:1:1 volume ratio of matrix to sample to cationisation agent. One to two microliters of the obtained solution were deposited onto the sample target and vacuum dried.

Molar masses of the samples dissolved in THF (5 mg/mL) were determined by size exclusion chromatography (SEC) in THF (1 mL/min) with trichlorobenzene as a flow marker at 313°K, using refractometric (RI) detector. Analyses were performed using a three-column TSK gel TOSOH (G4000, G3000, G2000). The SEC device was calibrated using linear polystyrene standards.

The enantiomeric excess measurements were performed on the following HPLC : on a Thermo Scientific Dionex Ultimate 3000 with a column Lux 5µm Cellulose-3, 250 x 4.6 mm or on a Jasco LC-NetII/ADC HPLC using a Chiralpak® IA column (4.6 mmΦ x 250 mmL, particle size 5 µm) at 20 °C.

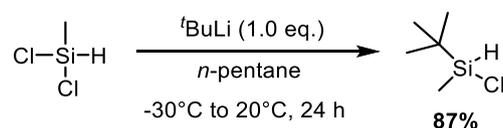
The determination of the optical rotation was performed using a JASCO P-2000ST polarimeter using a sodium lamp (589 nm) at 23-25°C (cell lengths: 1 dm).

Melting points were determined by using a Stuart Scientific SMP3 apparatus without correction.

X-ray crystals were analyzed on a Bruker Apex 2 DUO. A single crystal was mounted and immersed in a stream of nitrogen gas [T = 150(2) K]. Crystallographic data were collected, using a microfocus sealed tube of Mo Kα radiation (k = 0.71073 Å) on a KappaCCD diffractometer. Data collection and cell refinement were performed using APEX2 2013.10-0 (Bruker AXS Inc.), and SAINT v8.34A (Bruker AXS Inc.). Data reduction was performed using SAINT v8.34A (Bruker AXS Inc.). X-ray crystal of compound **104** was recorded on a Bruker Apex 2 with Mo Kα-radiation. For solving and refining the molecular structures, SHELXL-97 was used. For the visualization, Mercury was used.

Experimental part - Chapter 2

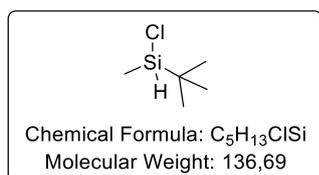
Synthesis of tert-butylchloro(methyl)silane



Following a reported procedure²⁶¹, a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer and a dropping funnel was charged with dichloromethylsilane (1.0 eq., 143.44 mmol, 14.9 mL), and pentane (120 mL) and was cooled to -10°C . Freshly titrated *t*-BuLi in pentane (1.0 eq., 143.44 mmol, 1.43 M, 100.3 mL) was added dropwise via the dropping funnel over 3 h. After complete addition, the reaction mixture was allowed to reach room temperature over 6 h. The reaction was then stirred at room temperature overnight. The white slurry was filtered under argon atmosphere and the white solid thoroughly washed with pentane. Fractional distillation of the filtrate afforded the desired product as colourless oil (17.07 g, 87 %).

The ^1H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature²⁶¹.

$d = 0.84$ (obtained from the weight of 1 mL at $20\text{--}25^\circ\text{C}$).



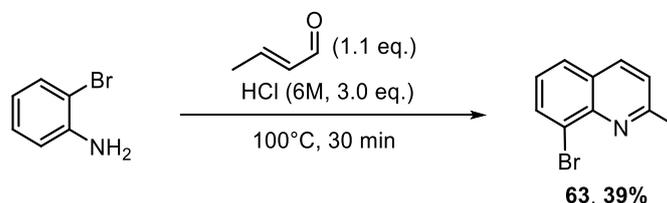
Tert-butylchloro(methyl)silane:

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 4.55 (q, $J = 3.1$ Hz, 1H, Si-H), 1.01 (s, 9H, Si-*t*-Bu), 0.44 (d, $J = 3.1$ Hz, 3H, Si-Me)

^{29}Si INEPT NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 19.9.

1. Syntheses of 8-bromoquinolines

Synthesis of 8-bromo-2-methylquinoline [63]



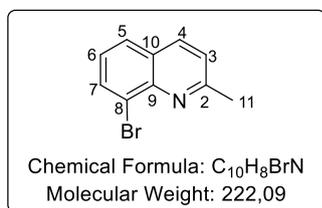
Following a reported procedure²⁶², crotonaldehyde (1.0 eq., 20.12 mmol, 1.41 g, 1.6 mL) was added dropwise with syringe pump to 2-bromoaniline (1.0 eq., 20.00 mmol, 3.44 g) in boiling aq. HCl (3.0 eq., 60 mmol, 6 M, 10.0 mL) during 30 min into a double neck 50 mL round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer. Heating continued for a further 30 min. The mixture was cooled to 20°C and washed

²⁶¹ H. F. T. Klare, K. Bergander, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9077–9079.

²⁶² A.-M. Lord, M. F. Mahon, M. D. Lloyd, M. D. Threadgill, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 868–877.

twice with Et₂O. ZnCl₂ (1.0 eq., 20.00 mmol, 2.73 g) was added with vigorous stirring. The precipitate was filtered, washed with cold 3 M aq. HCl (60 mL) and dried. The solid was washed with Et₂O (3 x) and dried to provide 8-Bromo-2-methylquinoline. ZnCl₂ complex (3.5445 g, 49 %) as yellow solid. This material was treated with water (35 mL) and 35% aq. NH₃ (10 mL). The oil is extracted with Et₂O (3 x). Drying and evaporation gave the product **63** as a pale-yellow solid (1.7168 g, 39%).

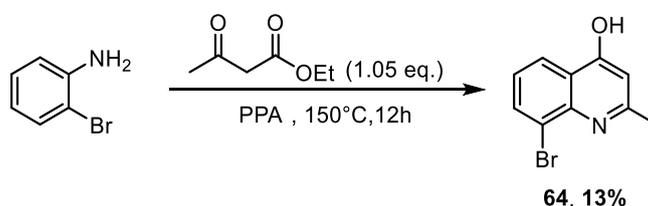
The ¹H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature²⁶².



8-bromo-2-methylquinoline [63]:

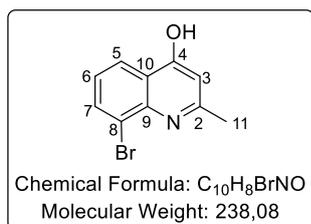
¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.99 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, **H4**), 7.98 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H, **H7**), 7.70 (dd, *J* = 8.1, 1.3z Hz, 1H, **H5**), 7,30 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, **H3**), 7.29 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, **H6**), 2.80 (s, 3H, **H11**).

Synthesis of 8-bromo-2-methylquinolin-4-ol [64]



Following a reported procedure²⁶³, ethyl-3-oxobutanoate (1.05 eq., 50.0 mmol, 6.5 g) and PPA (40.0 g) were added in a flame dried round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer with heating at 100 °C. To this mixture 2-bromoaniline (1.0 eq., 49.6 mmol, 8.54 g) was added in portion and was stirred at 150 °C for 12 h. Then, the reaction mixture was cooled down to rt and neutralized by a solution of 1M NaOH. A precipitate was formed, filtered and dry over vacuum. Purification is done by recrystallization in DCM and hexane to give the product **64** as a pale brown solid (1.52 g, 13%).

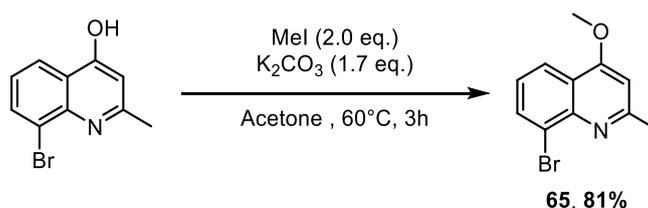
The ¹H NMR of the products are in agreement with the data reported in the literature²⁶³.



8-bromo-2-methylquinolin-4-ol [64]:

¹H NMR (300 MHz, Dimethyl sulfoxide-*d*₆) δ 10.42 (s, 1H, **OH**), 8.08 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H, **H7**), 7.95 (dd, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 1H, **H5**), 7.23 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, **H6**), 6.05 (s, 1H, **H5**), 2.45 (s, 3H, **H11**).

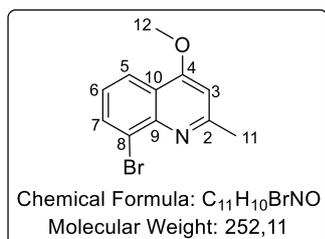
Synthesis of 8-bromo-4-methoxy-2-methylquinoline [65]



²⁶³ C. Zang, Y. Liu, Z.-J. Xu, C.-W. Tse, X. Guan, J. Wei, J.-S. Huang, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10253–10257.

Following a reported procedure²⁶³, 8-bromo-2-methylquinolin-4-ol (1.0 eq., 0.49 mmol, 120.0 mg), MeI (2.0 eq., 0.98 mmol, 61.0 μ l) and K₂CO₃ (1.7 eq., 0.83 mmol, 115.0 mg) were added in a flame dried pressure tube equipped with a magnetic stirrer and dissolved in acetone (1.0 mL). The tube was air sealed and heated at 60°C for 3h. Then, the reaction mixture was cooled down to rt and diluted with water. The organic layer was separate, and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (3 x), dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered, and the solvents removed under reduced pressure. The residue was purified by chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate (9:1) to give the product **65** as a yellow solid (100 mg, 81%).

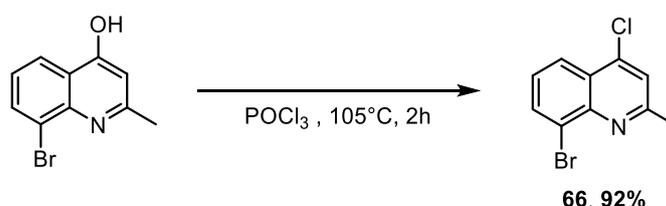
The ¹H NMR of the products are in agreement with the data reported in the literature²⁶³.



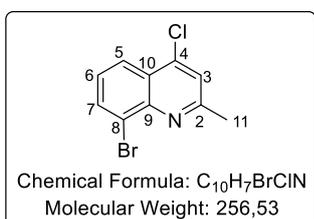
8-bromo-2-methyl-4-methoxyquinoline [65]:

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.13 (dd, *J* = 8.3, 1.4 Hz, 1H, **H7**), 8.00 (dd, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1H, **H5**), 7.33 – 7.24 (m, 1H, **H6**), 6.69 (s, 1H, **H5**), 4.04 (s, 3H, **H12**), 2.78 (s, 3H, **H11**).

Synthesis of 8-bromo-4-chloro-2-methylquinoline [66]



8-bromo-2-methylquinolin-4-ol (1.0 eq., 9.16 mmol, 2.24 g) and POCl₃ (4.5 mL) were added in a flame dried pressure tube equipped with a magnetic stirrer. The tube was air sealed and heated at 105°C for 2h. Then, the reaction mixture was cooled down to rt and neutralized with 1M NaOH. The organic layer was separate, and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (3 x), dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered, and the solvents removed under reduced pressure. The residue was purified by chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate (95:5) to give the product **66** as a yellow solid (2.16 g, 92%).



8-bromo-4-chloro-2-methylquinoline [66]:

Colourless solid; *R*_f = 0.33 (90:10 PE:EtOAc).

Mp = 75-78 °C (CH₂Cl₂).

IR (KBr) ν max (cm⁻¹) = 2938, 2851, 1553, 1501, 1443, 1419, 1318, 1109,

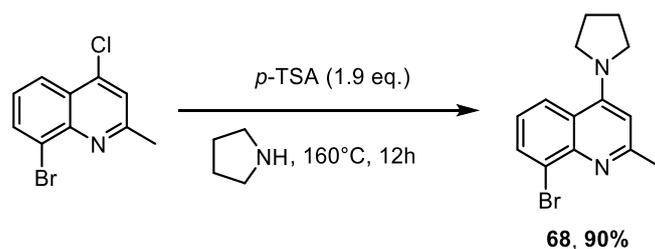
753.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.15 (dd, *J* = 8.4, 1.3 Hz, 1H, **H7**), 8.06 (dd, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H, **H5**), 7.44 (s, 1H, **H3**), 7.40 (dd, *J* = 8.4, 7.5 Hz, 1H, **H6**), 2.78 (s, 3H, **H11**).

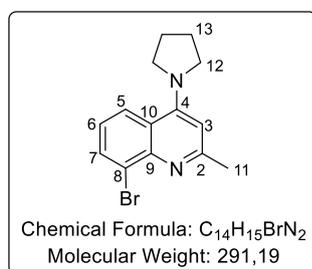
¹³C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ 160.0 (**C4**), 145.6 (**C2**), 142.7 (**C10**), 134.1 (**C7**), 126.9 (**C9**), 126.0 (**C5**), 124.5 (**C6**), 123.9 (**C8**), 122.8 (**C3**), 25.5 (**C11**).

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₀H₈BrClN [M+H]⁺: 255.9523, found: 255.9525.

Synthesis of 8-bromo-2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)quinoline [68]



8-bromo-4-chloro-2-methylquinoline (1.0 eq., 2.85 mmol, 730.0 mg) and *p*-TSA (1.9 eq., 5.41 mmol, 931.0 mg) were added in a flame dried pressure tube equipped with a magnetic stirrer and dissolved in pyrrolidine (3.7 mL). The tube was air sealed and heated at 160°C for 12h. Then, the reaction mixture was cooled down to rt and diluted with water. The organic layer was separate, and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (3 x), dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered, and the solvents removed under reduced pressure. The residue was purified by chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate (6:4) to give the product **68** as a colourless solid (746.3 mg, 90%).

**8-bromo-2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)quinoline [68]:**

Colourless solid; *R*_f = 0.21 (50:50 PE:EtOAc).

Mp = 110-112 °C (CH₂Cl₂).

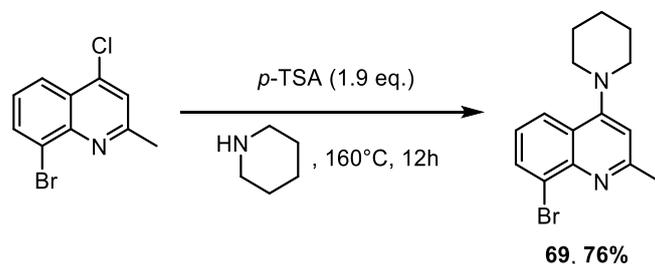
IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2967, 2868, 1574, 1502, 1435, 1419, 1350, 1306, 1009, 895, 803, 750.

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.13 (dd, *J* = 8.6, 1.3 Hz, 1H, **H7**), 7.90 (dd, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 1H, **H5**), 7.10 (dd, *J* = 8.5, 7.4 Hz, 1H, **H6**), 6.43 (s, 1H, **H5**), 3.70 – 3.56 (m, 4H, **H12**), 2.67 (s, 3H, **H11**), 2.11 – 1.95 (m, 4H, **H13**).

¹³C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ 159.3 (**C4**), 153.5 (**C2**), 132.8 (**C10**), 124.8 (**C7**), 123.5 (**C9**), 122.5 (**C5**), 121.0 (**C6**), 120.8 (**C8**), 103.9 (**C3**), 52.5 (**C12**), 25.9 (**C11**), 25.6 (**C13**).

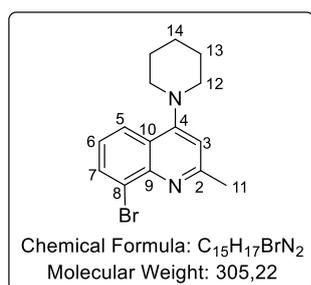
HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₄H₁₆BrN₂ [M+H]⁺: 291.0491, found: 291.0492.

Synthesis of 8-bromo-2-methyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline [69]



8-bromo-4-chloro-2-methylquinoline (1.0 eq., 1.0 mmol, 256.0 mg) and *p*-TSA (1.9 eq., 1.9 mmol, 327.0 mg) were added in a flame dried pressure tube equipped with a magnetic stirrer and dissolved in piperidine (1.3 mL). The tube was air sealed and heated at 160°C for 12h. Then, the reaction mixture was cooled down to rt and diluted with water. The organic layer was separate, and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (3 x), dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered, and the solvents removed

under reduced pressure. The residue was purified by chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate (8:2) to give the product **69** as a colourless solid (232.1 mg, 76%).



8-bromo-2-methyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline [69]:

Colourless solid; $R_f = 0.34$ (90:10 PE:EtOAc).

Mp = 118-123 °C (CH_2Cl_2).

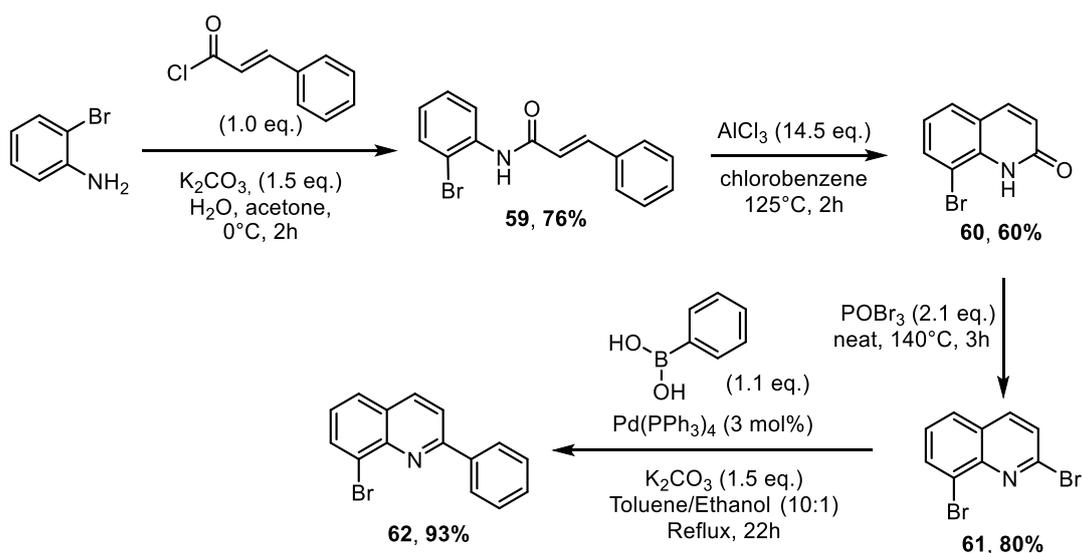
IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2906, 2859, 2073, 1589, 1557, 1497, 1380, 1210, 1109, 825, 792, 775, 661.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.00 (s, 1H, **H7**), 7.97 (s, 1H, **H5**), 7.33 – 7.24 (m, 1H, **H6**), 6.82 (s, 1H, **H3**), 3.23 – 3.14 (m, 4H, **H12**), 2.78 (s, 3H, **H11**), 1.89 (p, $J = 5.6$ Hz, 4H, **H13**), 1.79 – 1.68 (m, 2H, **H14**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 160.7 (**C4**), 158.4 (**C2**), 146.3 (**C10**), 132.6 (**C7**), 124.5 (**C9**), 124.4 (**C5**), 123.7 (**C6**), 123.7 (**C8**), 110.1 (**C3**), 53.8 (**C12**), 26.1 (**C11**), 26.1 (**C13**), 24.4 (**C14**).

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $C_{15}H_{17}BrN_2$ $[M+H]^+$: 305.0647, found: 305.0650.

Synthesis of 8-bromo-2-phenylquinoline



Following a reported procedure²⁶², in a round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer cinnamoyl chloride (1.0 eq., 40.00 mmol, 4.4 mL, 6.66 g) was stirred vigorously with 2-bromoaniline (1.0 eq., 40.00 mmol, 6.88 g) and K_2CO_3 (1.55 eq., 62.01 mmol, 8.57 g) in water (20 mL) and acetone (20 mL) at 0°C for 2h. The mixture was then poured into ice-water (40 mL), the precipitate was filtered, dried and purified by recrystallisation (hexane/DCM) affording the product **59** as white needles (9.2 g, 76%).

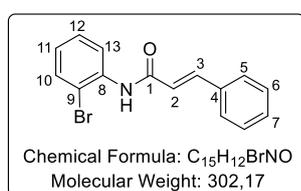
In a round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer, *N*-(2-bromophenyl)cinnamamide (1.0 eq., 4.01 mmol, 1.208 g) and $AlCl_3$ (14.5 eq., 58.27 mmol, 3.406 g) in chlorobenzene (6 mL) were heated at 125°C for 2 h. The mixture was cooled to 50°C and poured onto ice. Recrystallisation in ethanol of the precipitate afforded the product **60** as light purple crystals (539 mg, 60%).

In a round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer, neat 8-Bromoquinolin-2-one (1.0 eq., 1.43 mmol, 321.5 mg) and $POBr_3$ (2.06 eq., 2.96 mmol, 847.4 mg) were heated at 140°C for 3h. The cooled mixture was poured into ice-water. The precipitate was collected and dried. Purification is done by

flash column chromatography in silica gel with PE as eluent (PE 100% to PE/EtOAc 95:5) and the product **61** was recovered (0.252 g, 76% yield) as a pale buff solid (328.3 mg, 80 %).

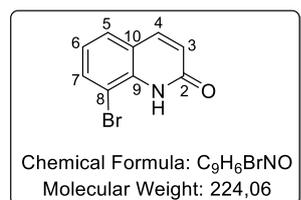
2,8-dibromoquinoline (1.0 eq., 1.15 mmol, 329.7 mg) is charged into a flask equipped with a magnetic stirrer with phenylboronic acid (1,11 eq., 1.28 mmol, 155.5 mg) and Pd(PPh₃)₄ (0.03 eq., 0.03 mmol, 39.7 mg) under argon. Toluene (2 mL), ethanol (0.28 mL) and dry potassium carbonate (1.53 eq., 1.75 mmol, 242.3 mg) were added using a syringe. The reaction mixture was stirred under reflux for 22 h. The mixture was cooled and diluted with DCM (10 mL). The organic layer was separate, and the aqueous phase was extracted with DCM (2 x 5 mL). The combined organic layers were washed with water (4 mL), dried over anhydrous MgSO₄, filtered, and the solvents removed under reduced pressure. The residue was purified by chromatography on silica gel with hexane:DCM (9:1) to give the product **62** as a colourless oil (303.9 mg, 93%).

The ¹H NMR of the products are in agreement with the data reported in the literature²⁶².



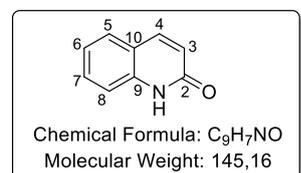
N-(2-bromophenyl)cinnamamide [59]:

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.52 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, **H10**), 7.78 (d, *J* = 15.5 Hz, 2H, **NH**, **H3**), 7.64 – 7.52 (m, 3H, **H6**, **H7**), 7.41 (dd, *J* = 5.0, 2.0 Hz, 3H, **H5**, **H13**), 7.39 – 7.31 (m, 1H, **H11**), 7.00 (ddd, *J* = 8.0, 7.4, 1.6 Hz, 1H, **H12**), 6.59 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H, **H2**).



8-bromoquinolin-2(1H)-one [60]:

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 9.05 (brs, 1H, **NH**), 7.76 – 7.68 (m, 2H, **H4**, **H7**), 7.53 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, **H5**), 7.11 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, **H6**), 6.68 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H, **H3**).



Quinolin-2(1H)-one [by-product]:

Purple solid; *R*_f = 0.15 (95:5 PE:EtOAc).

Mp = 183-185 °C (CH₂Cl₂)

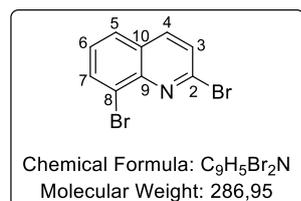
IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3013, 1638, 1590, 1466, 1426, 1260, 1212, 1057, 945, 832, 755, 617, 530, 504.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 12.72 (s, 1H, **NH**), 7.83 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H, **H4**), 7.59 – 7.45 (m, 3H, **H5**, **H7**, **H8**), 7.22 (ddd, *J* = 7.8, 6.6, 1.7 Hz, 1H, **H6**), 6.74 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H, **H3**).

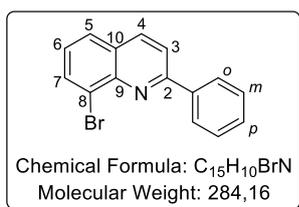
¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 164.7 (**C2**), 141.1 (**C4**), 138.5 (**C10**), 130.7 (**C7**), 127.7 (**C5**), 122.7 (**C6**), 121.3 (**C3**), 119.9 (**C9**), 116.3 (**C8**).

HRMS (FTMS - ESI) Calculated for C₉H₆NO [M-H]⁻: 144.04548, found: 144.04549.

2,8-dibromoquinoline [61]:



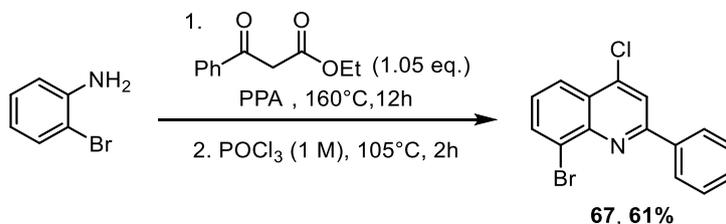
¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.06 (dd, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H, **H4**), 7.99 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, **H7**), 7.78 (dd, *J* = 8.2, 1.3 Hz, 1H, **H5**), 7.58 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, **H6**), 7.43 (dd, *J* = 8.1, 7.5 Hz, 1H, **H3**).



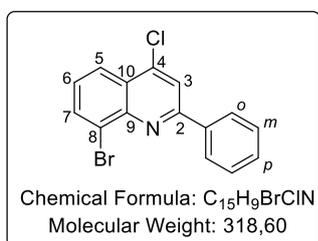
2-bromo-2-phenylquinoline [62]:

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.35 – 8.29 (m, 2H, **H-o**), 8.22 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, **H4**), 8.07 (dd, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H, **H7**), 7.98 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, **H3**), 7.79 (dd, *J* = 8.1, 1.3 Hz, 1H, **H5**), 7.60 – 7.45 (m, 3H, **H-m**, **H-p**), 7.37 (dd, *J* = 8.1, 7.5 Hz, 1H, **H6**).

Synthesis of 8-bromo-4-chloro-2-phenylquinoline [67]



Phenyl acetoacetate (1.05 eq., 5.25 mmol, 935.5 mg) and PPA (4.0 g) were added in a flame dried round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer with heating at 100 °C. To this mixture 2-bromoaniline (1.0 eq., 5.00 mmol, 860.0 mg) was added at once and was stirred at 150 °C for 12 h. Then, the reaction mixture was cooled down to rt and neutralized by a solution of 1M NaOH. The aqueous layer was extracted by DCM (3 x) and dried over Na₂SO₄, evaporated and then dried under high vacuum. In the next step, the crude reaction was mixed with POCl₃ (5 mL) and heated to 105 °C for 2 h. After completion, it was cooled down to rt and neutralized by 1M NaOH solution. The aqueous layer was extracted by DCM (3 x) and dried over Na₂SO₄, and the solvents were removed under reduce pressure. The residue was purified by chromatography on silica gel with PE:EtOAc (95:5) to give the product **67** as a colourless solid (3.14 g, 61%).



8-bromo-4-chloro-2-phenylquinoline [67]:

White solid; R_f = 0.68 (90:10 PE:EtOAc).

Mp = 100-104 °C (CH₂Cl₂)

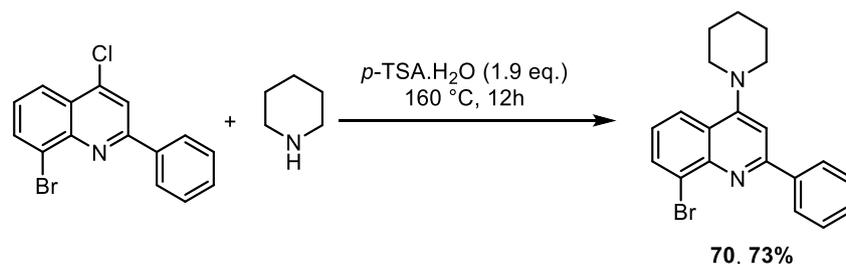
IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3400, 1796, 1482, 1400, 756, 728, 691.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.31 – 8.24 (m, 2H, **H-o**), 8.19 (dd, *J* = 8.4, 1.4 Hz, 1H, **H7**), 8.11 (dd, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H, **H5**), 8.06 (s, 1H, **H3**), 7.58 – 7.49 (m, 3H, **H-m**, **H6**), 7.44 (dd, *J* = 8.5, 7.4 Hz, 1H, **H-p**).

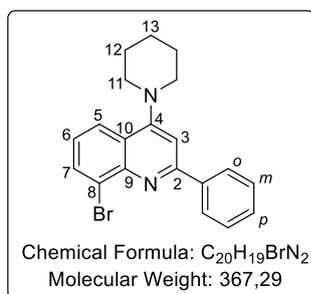
¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.4 (**C2**), 146.0 (**C10**), 143.6 (**C4**), 138.0 (**C-i**), 134.4 (**C7**), 130.4 (**C-p**), 129.1 (**C-o**), 127.8 (**C-m**), 127.5 (**C5**), 126.6 (**C9**), 126.0 (**C8**), 124.0 (**C6**), 119.5 (**C3**).

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₅H₁₀BrClN [M+H]⁺: 317.96797, found: 317.96774.

Synthesis of 8-bromo-2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline [70]



Into a pressure flask equipped with a magnetic stirrer, 8-bromo-4-chloro-2-phenylquinoline (1.0 eq., 7.47 mmol, 2.38 g) and *p*-TSA (1.9 eq., 14.19 mmol, 2.69 g) were charged. Piperidine (10.1 eq., 75.62 mmol, 7.47 mL) was then added and reaction mixture was heated at 160 °C overnight. After completion, the reaction mixture was cooled down and diluted with water. The aqueous phase was extracted with EtOAc (3 x 20 mL), the combined organic layers were washed with brine, dried over Na₂SO₄ and concentrated under vacuum. The residue was purified by chromatography on silica gel with 100% PE to give the product **70** as a pale-yellow solid (2.0 g, 73%).

**8-bromo-2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline [70]:**

Pale-yellow solid; *R_f* = 0.43 (95:5 PE:EtOAc).

Mp = 114–116 °C (CH₂Cl₂)

IR (KBr) *v*_{max} (cm⁻¹) = 3442, 2936, 1598, 1490, 1408, 1379, 1222, 942, 761, 694.

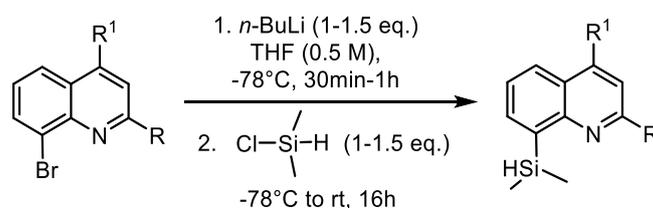
¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.29 – 8.23 (m, 2H, **H-o**), 8.02 – 7.95 (m, 2H, **H7, H5**), 7.57 – 7.44 (m, 3H, **H-m, H6**), 7.39 (s, 1H, **H3**), 7.28 (dd, *J* = 8.3, 7.4 Hz, 1H, **H-p**), 3.24 (t, *J* = 5.3 Hz, 4H, **H11**), 1.88 (p, *J* = 5.6 Hz, 4H, **H12**), 1.72 (qd, *J* = 6.3, 4.1 Hz, 2H, **H13**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 159.3 (**C2**), 158.1 (**C4**), 146.5 (**C10**), 139.8 (**C-i**), 133.0 (**C7**), 129.6 (**C-p**), 128.9 (**C-o**), 127.8 (**C-m**), 126.0 (**C9**), 125.1 (**C5**), 124.3 (**C8**), 123.8 (**C6**), 107.1 (**C3**), 54.1 (**C11**), 26.3 (**C12**), 24.6 (**C13**).

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₂₀H₂₀BrN₂ [M+H]⁺: 367.08044, found: 367.07998.

2. General procedures for silylation reactions

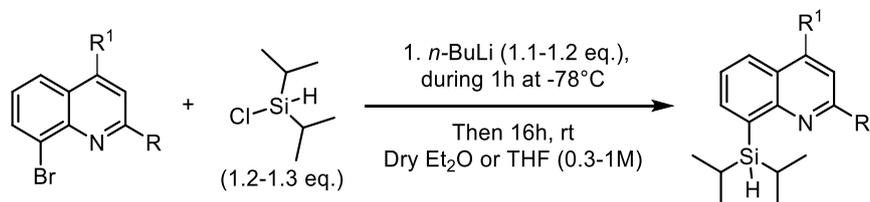
General procedure A for the dimethyl-silylation reactions



In a flame-dried flask equipped with a magnetic stirrer, the derivative 8-bromo-quinoline (1.0 eq.) is diluted in dry THF (0.5 M) under inert atmosphere. Freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (1-1.5 eq.) is then added dropwise at -78 °C. After 30 min-1 h at -78 °C, Me₂Si(H)Cl (1-1.5 eq.) is added. The mixture was stirred for 15 min at -78 °C and was then slowly warmed up to room temperature overnight and

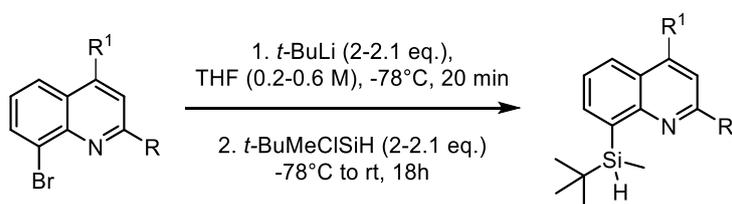
stirred. To the crude mixture, DCM and H₂O were added. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with DCM (3 x), washed with brine. Combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and the solvents were removed under reduce pressure. Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the product.

General procedure B for the diisopropyl-silylation reactions



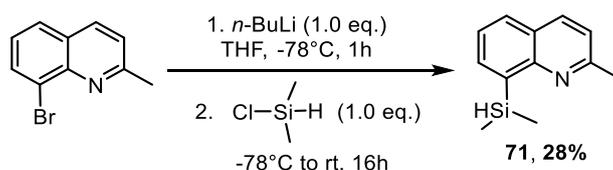
In a flame-dried flask equipped with a magnetic stirrer charged with the derivative 8-bromo-quinoline (1.0 eq.) and *i*-Pr₂Si(H)Cl (1.2-1.3 eq.) in dry Et₂O or THF (0.3-1 M) under inert atmosphere at -78°C, freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (1.1-1.2 eq.) was added dropwise over 1h with a syringe pump at -78°C. The resulting mixture was then slowly warmed up to room temperature and stirred for 16h. To the crude mixture Et₂O and H₂O were added. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with DCM (3 x). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and the solvents were removed under reduce pressure. Purification is done by flash column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluent to afford the product.

General procedure C for the *tert*-butyl(methyl)-silylation reactions

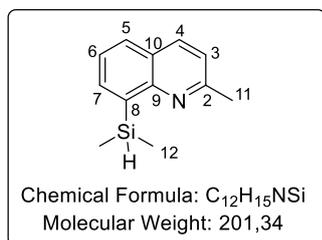


In a flame-dried flask equipped with a magnetic stirrer charged with the derivative 8-bromo-quinoline (1.0 eq.) in dry THF (0.2-0.6 M) under inert atmosphere at -78°C, freshly titrated *t*-BuLi in hexanes (2-2.1 eq.) was added carefully (but with a “fast” dropwise) and the mixture was stirred for 20 min at -78°C. Then *t*-BuMeSi(H)Cl (2-2.1 eq.) was added at -78°C and the resulting mixture was slowly warmed up to room temperature and stirred for 18h. To the crude mixture Et₂O and H₂O were added. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with DCM (3 x). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and the solvents were removed under reduce pressure. Purification is done by flash column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluent to afford the product. Syntheses of 8-silylquinolines

Synthesis of 8-(dimethylsilyl)-2-methylquinoline [71]



The title compound **71** was synthesized according to general procedure **A** using 8-bromo-2-methylquinoline (1.0 eq., 0.35 mmol, 100.0 mg), *n*-BuLi (1.0 eq., 0.35 mmol, 1.25 M, 0.17 mL) and Me₂Si(H)Cl (1.0 eq., 0.35 mmol, 0.04 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the product **71** as a colourless oil (25.0 mg, 28%).



8-(dimethylsilyl)-2-methylquinoline [71]:

Colourless liquid; R_f = 0.81 (100% PE).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3043, 2957, 2106, 1602, 1557, 1497, 1426, 1372, 1314, 1245, 1148, 982, 898, 875, 836, 801, 760, 726, 645.

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.00 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, **H4**), 7.89 (dd, *J* = 6.7, 1.5 Hz, 1H, **H7**), 7.78 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1H, **H5**), 7.44 (dd, *J* = 8.1, 6.7 Hz, 1H, **H6**), 7.25 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, **H3**), 4.71 (p, *J* = 3.7 Hz, 1H, **Si-H**), 2.72 (s, 3H, **H11**), 0.51 (s, 3H, **Si-Me**), 0.51 (s, 3H, **Si-Me**).

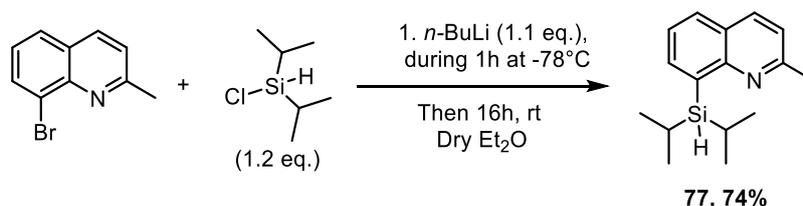
¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.8 (**C2**), 152.2 (**C10**), 138.4 (**C9**), 136.4 (**C7**), 136.0 (**C4**), 129.0 (**C5**), 125.6 (**C8**), 125.2 (**C6**), 121.5 (**C3**), 25.3 (**C11**), -2.8 (**Si-Me**).

²⁹Si INEPT NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ -17.5.

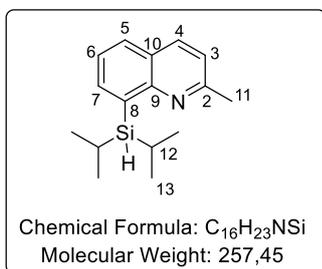
¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 310.6.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₂H₁₆NSi [M+H]⁺: 202.10472, found: 202.10465.

Synthesis of 8-(diisopropylsilyl)-2-methylquinoline [77]



The title compound **77** was synthesized according to general procedure **B** using 8-bromo-2-methylquinoline (1.0 eq., 2.27 mmol, 504.1 mg), *i*-Pr₂Si(H)Cl (1.2 eq., 2.72 mmol, 0.47 mL) in dry Et₂O (2.5 mL) and *n*-BuLi (1.1 eq., 2.50 mmol, 1.48 M, 1.7 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant (PE 100% to PE/EtOAc 98:2) to afford the product **77** as a colourless oil (475.7 mg, 74%).



8-(diisopropylsilyl)-2-methylquinoline [77]:

Colourless liquid; R_f = 0.81 (100% PE).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3042, 2939, 2887, 2860, 2078, 1598, 1497, 1461, 1245, 1003, 799.

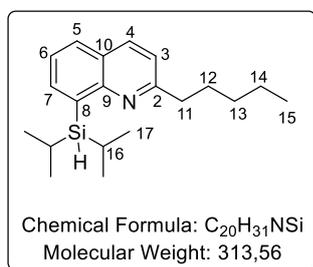
¹H NMR (600 MHz, Methylene Chloride-*d*₂) δ 8.03 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, **H4**), 7.92 (dd, *J* = 6.6, 1.5 Hz, 1H, **H7**), 7.80 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1H, **H5**), 7.44 (dd, *J* = 8.0, 6.7 Hz, 1H, **H6**), 7.27 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, **H3**), 4.05 (t, *J* = 3.6 Hz, 1H, **Si-H**), 2.68 (s, 3H, **H11**), 1.56 (ddp, *J* = 11.1, 7.4, 3.7 Hz, 2H, **H12**), 1.11 (d, *J* = 7.3 Hz, 6H, **H13a**), 0.92 (d, *J* = 7.4 Hz, 6H, **H13b**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.6 (**C2**), 152.1 (**C10**), 138.6 (**C7**), 137.3 (**C9**), 135.9 (**C4**), 128.8 (**C5**), 125.5 (**C8**), 125.1 (**C6**), 121.4 (**C3**), 25.0 (**C11**), 19.5 (**C13a**), 19.5 (**C13b**), 11.8 (**C12**).

²⁹Si INEPT NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 11.7.

¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 312.2.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₆H₂₄NSi [M+H]⁺: 258.16725, found: 258.16737.



8-(diisopropylsilyl)-2-pentylquinoline [87] (by-product):

Colourless liquid; R_f = 0.67 (100% PE).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3045, 2955, 2927, 2862, 2080, 1603, 1555, 1498, 1462, 1377, 1312, 1246, 1147, 1004, 883, 833, 798, 765, 692, 667.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.00 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, **H4**), 7.92 (dd, *J* = 6.7, 1.5 Hz, 1H, **H7**), 7.77 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1H, **H5**), 7.43 (dd, *J* = 8.1, 6.7 Hz, 1H, **H6**), 7.23 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, **H3**), 4.06 (t, *J* = 3.7 Hz, 1H, Si-H), 2.98 – 2.89 (m, 2H, **H11**), 1.84 (dd, *J* = 8.3, 6.6 Hz, 2H, **H12**), 1.67 – 1.49 (m, 2H, **H16**), 1.44 – 1.30 (m, 4H, **H13**, **H14**), 1.13 (d, *J* = 7.4 Hz, 6H, **H17a**), 0.91 (d, *J* = 7.4 Hz, 9H, **H17b**, **H15**).

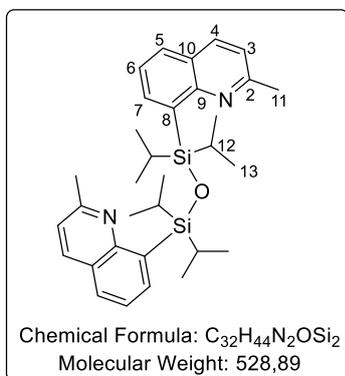
¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 161.32 (**C2**), 138.4 (**C4**), 137.1 (**C10**), 135.6 (**C7**), 128.5 (**C5**), 128.5 (**C9**), 125.5 (**C8**), 124.8 (**C6**), 120.9 (**C3**), 38.5 (**C11**), 31.3 (**C13**), 28.7 (**C12**), 22.3 (**C14**), 19.2 (**C17a**), 19.2 (**C17b**), 13.7 (**C15**), 11.6 (**C16**).

²⁹Si INEPT NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 12.4.

¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 311.2.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₂₀H₃₂NSi [M+H]⁺: 314.22985, found: 314.22970.

1,3-diisopropyl-1,3-bis(2-methylquinolin-8-yl)disiloxane (by-product):



White solid; R_f = 0.77 (99:1 PE:EtOAc).

Mp = 140-143 °C (CH₂Cl₂).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2938, 2863, 1600, 1556, 1496, 1462, 1313, 1245, 1045, 1001, 885, 834, 798, 699, 676.

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.15 (dd, *J* = 6.8, 1.5 Hz, 2H, **H4**), 7.99 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, **H7**), 7.74 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 2H, **H5**), 7.38 (dd, *J* = 8.0, 6.8 Hz, 2H, **H6**), 7.36-7.22 (m, 2H, **H3**), 2.69 (s, 6H, **H11**), 1.69 (p, *J* = 7.5 Hz, 4H, **H12**), 1.10 (d, *J* = 7.5 Hz, 12H, **H13a**), 1.05 (d, *J* = 7.4 Hz, 12H, **H13b**).

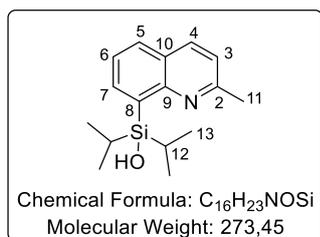
¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.3 (**C2**), 152.1 (**C10**), 138.8 (**C9**), 138.0 (**C4**), 136.0 (**C7**), 128.6 (**C5**), 125.6 (**C8**), 125.1 (**C6**), 121.4 (**C3**), 25.0 (**C11**), 18.8 (**C13a**), 18.6 (**C13b**), 15.5 (**C12**).

²⁹Si (¹H-²⁹Si HMBC) NMR (80 MHz, Chloroform-*d*) δ 3.4.

¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (51 MHz, Chloroform-*d*) δ 312.3.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₃₂H₄₅O N₂Si₂ [M+H]⁺: 529.30649, found: 529.30683.

Diisopropyl(2-methylquinolin-8-yl)silanol (by-product):



Colourless oil; $R_f = 0.31$ (99:1 PE:EtOAc).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3046, 2938, 2863, 1730, 1603, 1498, 1462, 1260, 1248, 1010, 883, 836, 798, 677, 612.

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.07 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, **H4**), 7.79 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1H, **H5**), 7.75 (dd, $J = 6.7, 1.5$ Hz, 1H, **H7**), 7.49 (dd, $J = 8.0, 6.8$ Hz, 1H, **H6**), 7.28 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, **H3**), 2.72 (s, 3H, **H11**) 1.29 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H, **H12**), 1.08 (d, $J = 7.4$ Hz, 6H, **H13a**), 1.00 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, **H13b**).

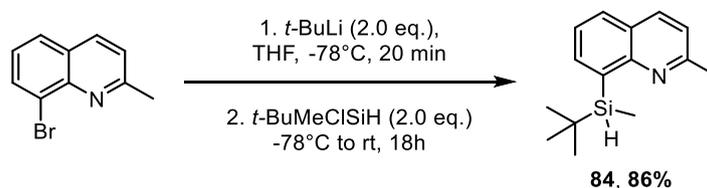
¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.8 (**C2**), 137.8 (**C4**), 136.4 (**C7**), 134.6 (**C10**), 129.0 (**C5**), 128.3 (**C9**), 126.5 (**C8**), 125.6 (**C6**), 121.9 (**C3**), 25.6 (**C11**), 17.7 (**C13a**), 17.4 (**C13b**), 13.8 (**C12**).

²⁹Si (¹H-²⁹Si HMBC) NMR (80 MHz, Chloroform-*d*) δ 11.8.

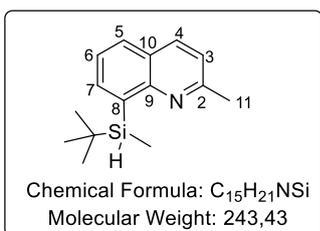
¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (51 MHz, Chloroform-*d*) δ 292.8.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₆H₂₄NOSi [M+H]⁺: 274.1621, found: 274.2315.

Synthesis of 8-(*tert*-butyl(methyl)silyl)-2-methylquinoline [84]



The title compound **84** was synthesized according to general procedure **C** using 8-bromo-2-methylquinoline (1.0 eq., 1.35 mmol, 300.0 mg) in THF (2.1 mL), *t*-BuLi (2.0 eq., 2.7 mmol, 1.34 M, 2.01 mL) and *t*-BuMeSi(H)Cl (2.0 eq., 2.7 mmol, 0.45 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant (PE 100% to PE/EtOAc 98:2) to afford the product **84** as a colourless oil (285.1 mg, 86%).



8-(*tert*-butyl(methyl)silyl)-2-methylquinoline [*rac*-84]:

Colorless liquid; $R_f = 0.51$ (100% PE).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3043, 2959, 2925, 2892, 2853, 2091, 1608, 1497, 1469, 1260, 1095, 1022, 797.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, **H4**), 7.94 (dd, $J = 6.7, 1.5$ Hz, 1H, **H7**), 7.77 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1H, **H5**), 7.44 (dd, $J = 8.1, 6.7$ Hz, 1H, **H6**), 7.23 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, **H3**), 4.39 (q, $J = 3.7$ Hz, 1H, Si-H), 2.70 (s, 3H, **H11**), 1.02 (s, 9H, Si-*t*-Bu), 0.55 (d, $J = 3.7$ Hz, 3H, Si-Me).

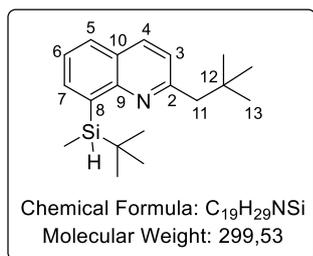
¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.6 (**C2**), 152.1 (**C10**), 138.2 (**C4**), 137.7 (**C9**), 136.0 (**C7**), 129.0 (**C5**), 125.7 (**C8**), 125.1 (**C6**), 121.4 (**C3**), 28.2 (Si-*t*-Bu, CH₃), 24.9 (**C11**), 17.3 (Si-*t*-Bu, Cq), -6.2 (Si-Me).

²⁹Si INEPT NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 2.2.

¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 313.5.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for C₁₅H₂₂NSi [M+H]⁺: 244.1516, found: 244.1504.

8-(tert-butyl(methyl)silyl)-2-neopentylquinoline [88] (by-product):



Colourless liquid; $R_f = 0.49$ (100% PE).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3043, 2952, 2927, 2854, 2091, 1604, 1552, 1495, 1466, 1364, 1244, 888, 836, 768, 734.

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.00 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, **H4**), 7.94 (dd, $J = 6.7, 1.5$ Hz, 1H, **H7**), 7.79 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1H, **H5**), 7.45 (dd, $J = 8.1, 6.7$ Hz, 1H, **H6**), 7.22 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, **H3**), 4.39 (q, $J = 3.7$ Hz, 1H, **Si-H**), 2.86 (dd, $J = 12.1, 3.5$ Hz 2H, **H11**), 1.01 (d, $J = 1.6$ Hz, 18H, **H13, Si-t-Bu**), 0.53 (d, $J = 3.8$ Hz, 3H, **Si-Me**).

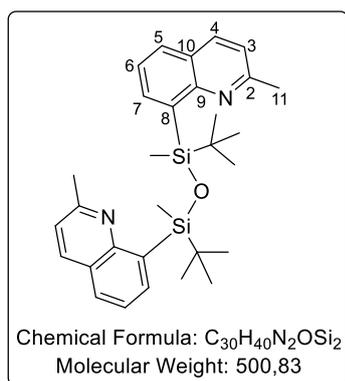
¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 159.7 (**C2**), 152.0 (**C10**), 138.2 (**C7**), 138.0 (**C9**), 135.1 (**C4**), 129.0 (**C5**), 125.9 (**C8**), 125.0 (**C6**), 122.9 (**C3**), 52.7 (**C11**), 32.4 (**C12**), 30.0 (**C13**), 28.2 (**Si-t-Bu, CH₃**), 17.2 (**Si-t-Bu, Cq**), -6.2 (**Si-Me**).

²⁹Si INEPT NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 2.3.

¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 318.3.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₉H₃₀NSi [M+H]⁺: 300.214120, found: 300.21394.

1,3-di-tert-butyl-1,3-dimethyl-1,3-bis(2-methylquinolin-8-yl)disiloxane (by-product):



Colourless oil; $R_f = 0.60$ (95:5 PE:EtOAc).

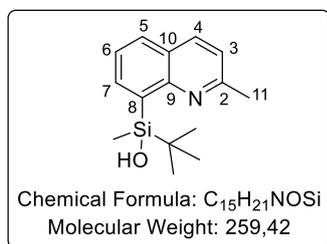
IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3043, 2956, 2925, 2852, 1605, 1470, 1248, 1060, 1029, 1004, 831, 799.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.20 (dd, $J = 6.8$ Hz, 1.5 Hz, 1H, **H4a**), 8.08 (dd, $J = 6.8$ Hz, 1.5 Hz, 1H, **H4b**), 7.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, **H7**), 7.73 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H, **H5**), 7.46-7.37 (m, 1H, **H6a**), 7.34-7.27 (m, 1H, **H6b**), 7.19 (dd, $J = 8.4$ Hz, 1.8 Hz, 2H, **H3**), 2.64 (s, 3H, **H11a**), 2.63 (s, 3H, **H11b**), 1.03 (s, 9H, [**Si-t-Bu**]_a), 0.95 (s, 9H, [**Si-t-Bu**]_b), 0.75 (s, 3H, [**Si-Me**]_a), 0.68 (s, 3H, [**Si-Me**]_b).

²⁹Si INEPT NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 3.3, 2.9.

HRMS (AccuTOF GC+EI) Calculated for C₃₀H₄₀N₂NaOSi₂ [M+Na]⁺: 523.2571, found: 523.2565.

Tert-butyl(methyl)(2-methylquinolin-8-yl)silanol (by-product):



Colourless oil; $R_f = 0.43$ (95:5 PE:EtOAc).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3370, 2955, 2931, 2853, 2887, 1607, 1499, 1259, 1088, 1025, 877.

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.07 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, **H4**), 7.81 – 7.75 (m, 2H, **H5, H7**), 7.49 (dd, $J = 8.0, 6.8$ Hz, 1H, **H6**), 7.28 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, **H3**), 2.73 (s, 3H, **H11**), 0.93 (s, 9H, **Si-t-Bu**), 0.49 (s, 3H, **Si-Me**).

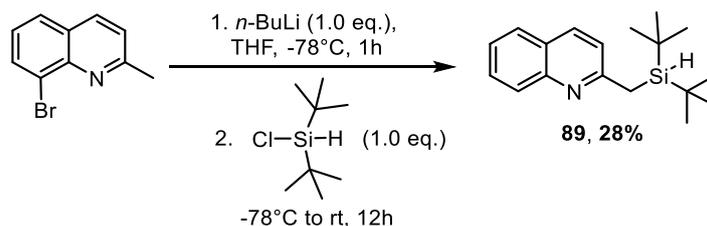
¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.5 (**C2**), 149.0 (**C10**), 137.4 (**C4**), 136.7 (**C7**), 128.9 (**C5**), 128.5 (**C9**), 126.1 (**C8**), 125.2 (**C6**), 121.6 (**C3**), 26.0 (**Si-t-Bu, CH₃**), 25.3 (**C11**), 19.5 (**Si-t-Bu, Cq**), -4.5 (**Si-Me**).

²⁹Si (¹H-²⁹Si HMBC) NMR (80 MHz, Chloroform-*d*) δ 13.1.

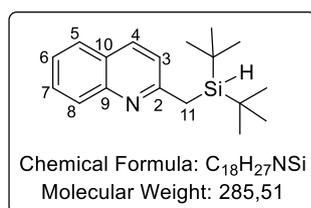
¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 293.3.

HRMS (AccuTOF GC+EI) Calculated for $C_{15}H_{21}NONaSi$ $[M+Na]^+$: 282.1285, found: 282.1277.

Synthesis of 2-((di-*tert*-butylsilyl)methyl)quinoline [89]



In a flame-dried flask equipped with a magnetic stirrer charged with the 8-bromo-2-methylquinoline (1.0 eq., 0.35 mmol, 100.0 mg) in dry THF (0.7 mL) under inert atmosphere at -78°C, freshly titrated *n*-BuLi in hexanes (1.0 eq., 0.35 mmol, 1.25 M, 0.17 mL) was added dropwise at -78°C. After 1 h at -78°C, *t*-Bu₂Si(H)Cl (1.0 eq., 0.35 mmol, 0.04 mL) was added. The resulting mixture was then slowly warmed up to room temperature and stirred for 18h. To the crude mixture Et₂O and H₂O were added. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with DCM (3 x). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and the solvents were removed under reduce pressure. Purification is done by flash column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluent to afford the product **89** as a colourless oil (36.3 mg, 28% yield).



2-((di-*tert*-butylsilyl)methyl)quinoline [89]:

Colourless liquid; $R_f = 0.24$ (100% PE).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2931, 2889, 2857, 2095, 1618, 1600, 1502, 1469, 1424, 1365, 1311, 1224, 1157, 1013, 831, 806, 754, 691.

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.02 – 7.97 (m, 2H, **H4**, **H8**), 7.67 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.5$ Hz, 1H, **H5**), 7.47 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.2$ Hz, 1H, **H7**), 7.31 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, **H6**), 3.69 (t, $J = 3.6$ Hz, 1H, **Si-H**), 2.73 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H, **H11**), 1.04 (s, 18H, **Si-*t*-Bu**).

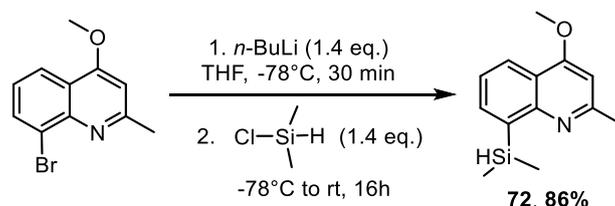
¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 162.8 (**C2**), 148.1 (**C10**), 135.7 (**C4**), 129.3 (**C7**), 128.6 (**C8**), 127.6 (**C5**), 126.1 (**C9**), 125.2 (**C6**), 122.3 (**C3**), 28.9 (**Si-*t*-Bu**, **CH₃**), 24.0 (**C11**), 19.5 (**Si-*t*-Bu**, **Cq**).

²⁹Si INEPT NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 13.6.

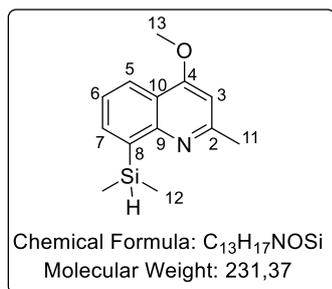
¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 300.5.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $C_{18}H_{28}NSi$ $[M+H]^+$: 286.19855, found: 286.19846.

Synthesis of 8-(dimethylsilyl)-4-methoxy-2-methylquinoline [72]



The title compound **72** was synthesized according to general procedure **A** using 8-bromo-4-methoxy-2-methylquinoline (1.0 eq., 1.10 mmol, 252.0 mg), *n*-BuLi (1.4 eq., 1.54 mmol, 1.94 M, 0.79 mL) and Me₂Si(H)Cl (1.4 eq., 1.54 mmol, 0.17 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the product **72** as a colourless solid (184.0 mg, 86%).


8-(dimethylsilyl)-4-methoxy-2-methylquinoline [72]:

Colourless solid; $R_f = 0.28$ (95:5 PE:EtOAc).

Mp = 71-74 °C (CH₂Cl₂).

IR (KBr) ν_{\max} (cm⁻¹) = 3435, 2955, 2121, 2090, 1609, 1590, 1501, 1236, 1134, 895, 772.

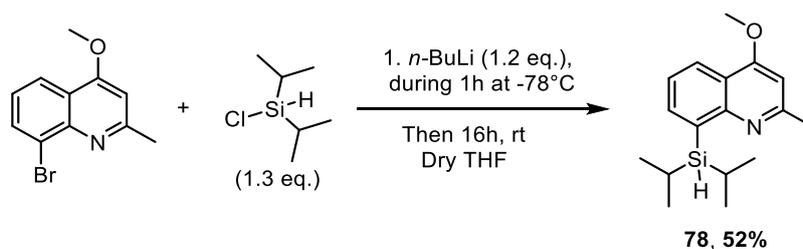
¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.19 (dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 1H, **H7**), 7.92 – 7.89 (m, 1H, **H5**), 7.43 (dd, $J = 8.2, 6.7$ Hz, 1H, **H6**), 6.60 (s, 1H, **H3**), 4.75 (q, $J = 3.9, 3.0$ Hz, 1H, **Si-H**), 3.99 (s, 3H, **H13**), 2.69 (s, 3H, **H11**), 0.55 (s, 3H, **H12a**), 0.55 (s, 3H, **H12b**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 162.3 (**C4**), 158.9 (**C2**), 153.2 (**C10**), 137.7 (**C7**), 136.7 (**C9**), 124.4 (**C5**), 123.2 (**C6**), 119.0 (**C8**), 100.2 (**C3**), 55.5 (**C13**), 26.0 (**C11**), -2.6 (**C12**).

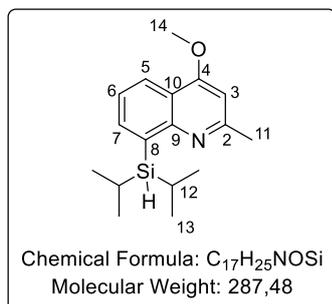
²⁹Si (¹H-²⁹Si HMBC) NMR (119 MHz, Chloroform-*d*) δ -17.6.

¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (61 MHz, Chloroform-*d*) δ 289.7.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₃H₁₈NOSi [M+H]⁺: 232.11522, found: 232.11529.

Synthesis of 8-(diisopropylsilyl)-4-methoxy-2-methylquinoline [78]


The title compound **78** was synthesized according to general procedure **B** using 8-bromo-4-methoxy-2-methylquinoline (1.0 eq., 1.0 mmol, 252.0 mg), *i*-Pr₂Si(H)Cl (1.3 eq., 1.30 mmol, 0.22 mL) in dry THF and *n*-BuLi (1.2 eq., 1.20 mmol, 2.5 M, 0.48 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the product **78** as a colourless oil (149.0 mg, 52%).


8-(diisopropylsilyl)-4-methoxy-2-methylquinoline [78]:

Colourless liquid; $R_f = 0.41$ (95:5 PE:EtOAc).

IR (KBr) ν_{\max} (cm⁻¹) = 3464, 2937, 2076, 1578, 1490, 1408, 1379, 1222, 943, 760, 695.

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.15 (ddd, $J = 8.2, 1.6, 0.7$ Hz, 1H, **H7**), 7.91 (dt, $J = 6.8, 1.2$ Hz, 1H, **H5**), 7.40 (dd, $J = 8.2, 6.7$ Hz, 1H, **H6**), 6.58 (s, 1H, **H3**), 4.06 (dt, $J = 5.1, 2.5$ Hz, 1H, **Si-H**), 4.00 (s, 3H, **H14**), 2.65 (s, 3H, **H11**), 1.56 (pdd, $J = 7.4, 3.6, 1.0$ Hz, 2H, **H12**), 1.13 (d, $J = 7.4, 6$ Hz, **H13a**), 0.95 (d, $J = 7.5, 6$ Hz, **H13b**).

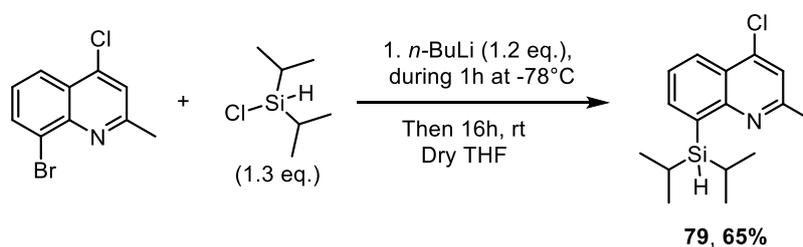
¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 162.2(**C4**), 158.6 (**C2**), 153.1 (**C10**), 139.0 (**C7**), 136.8 (**C9**), 124.4 (**C5**), 122.9 (**C6**), 118.8 (**C8**), 100.2 (**C3**), 55.5 (**C14**), 25.7 (**C11**), 19.6 (**C13a**), 19.6 (**C13b**), 12.0 (**C12**).

²⁹Si (¹H-²⁹Si HMBC) NMR (119 MHz, Chloroform-*d*) δ 11.8.

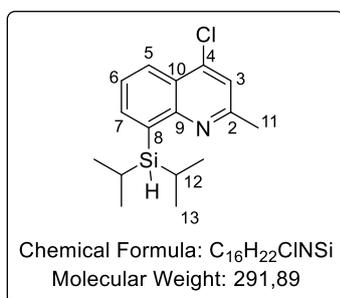
^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (61 MHz, Chloroform-*d*) δ 291.8.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NOSi}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 288.17837, found: 288.17718.

Synthesis of 4-chloro-8-(diisopropylsilyl)-2-methylquinoline [79]



The title compound **79** was synthesized according to general procedure **B** using 8-bromo-4-chloro-2-methylquinoline (1.0 eq., 1.80 mmol, 469.0 mg), *i*-Pr₂Si(H)Cl (1.3 eq., 2.34 mmol, 0.40 mL) in dry THF (5 mL) and *n*-BuLi (1.2 eq., 2.19 mmol, 1.49 M, 1.47 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the product **79** as a colourless oil (338.0 mg, 65%).



4-chloro-8-(diisopropylsilyl)-2-methylquinoline [79]:

Colourless liquid; R_f = 0.76 (95:5 PE:EtOAc).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2939, 2861, 2082, 1589, 1549, 1486, 1461, 1032, 1002, 922, 880, 823, 792, 770.

^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.21 – 8.17 (m, 1H, **H7**), 8.01 – 7.97 (m, 1H, **H5**), 7.53 (ddd, J = 8.3, 6.6, 3.8 Hz, 1H, **H6**), 7.35 (d, J = 3.8 Hz, 1H, **H3**), 4.08 (q, J = 3.6 Hz, 1H, **Si-H**), 2.68 (d, J = 4.0 Hz, 1H, **H11**), 1.54 (dtp, J = 11.1, 7.4, 3.7 Hz, 2H, **H12**), 1.12 (dd, J = 7.4, 3.8 Hz, 6H, **H13a**), 0.93 (dd, J = 7.4, 3.8 Hz, 6H, **H13b**).

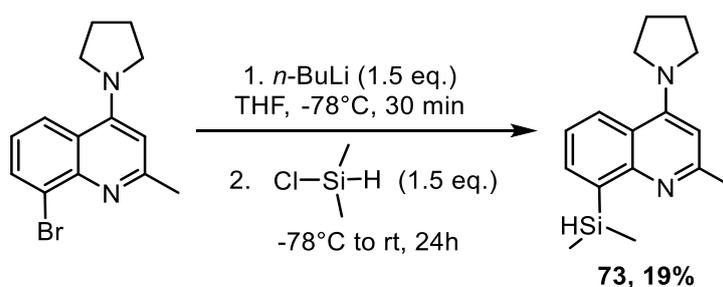
^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.6 (**C4**), 152.9 (**C2**), 142.3 (**C10**), 139.8 (**C7**), 138.2 (**C9**), 126.3 (**C5**), 125.3 (**C6**), 124.0 (**C8**), 121.6 (**C3**), 24.9 (**C11**), 19.6 (**C13**), 12.0 (**C12**).

^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (119 MHz, Chloroform-*d*) δ 12.1.

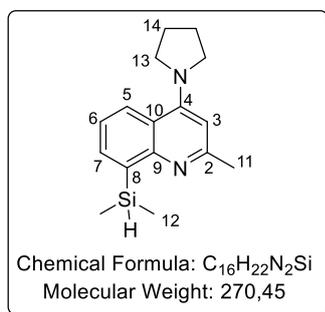
^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (61 MHz, Chloroform-*d*) δ 309.6.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NOSi}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 291.12828, found: 291.12838.

Synthesis of 8-(dimethylsilyl)-2-methyl-4-(pyrrolidine-1-yl)quinoline [73]



The title compound **73** was synthesized according to general procedure **A** using 8-bromo-2-methylquinoline (1.0 eq., 0.35 mmol, 291.0 mg), *n*-BuLi (1.5 eq., 1.5 mmol, 1.9 M, 0.75 mL) and Me₂Si(H)Cl (1.5 eq., 1.5 mmol, 0.17 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the product **73** as a colourless oil (50.0 mg, 19%).



8-(dimethylsilyl)-2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)quinoline [73]:

Colourless solid; R_f = 0.48 (95:5 PE:EtOAc).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2954, 2376, 2091, 1579, 1554, 1507, 1429, 1351, 1243, 1227, 1044, 843, 785, 652.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.21 (dd, *J* = 8.6, 1.4 Hz, 1H, **H7**), 7.85 (dd, *J* = 6.6, 1.4 Hz, 1H, **H5**), 7.30 (dd, *J* = 8.5, 6.6 Hz, 1H, **H6**), 6.41 (s, 1H, **H3**), 4.74 (h, *J* = 3.6 Hz, 1H, **Si-H**), 3.67 – 3.57 (m, 4H, **H13**), 2.64 (s, 3H, **H11**), 2.06 – 1.96 (m, 4H, **H14**), 0.57 (s, 6H, **H12a**), 0.57 (s, 6H, **H12b**).

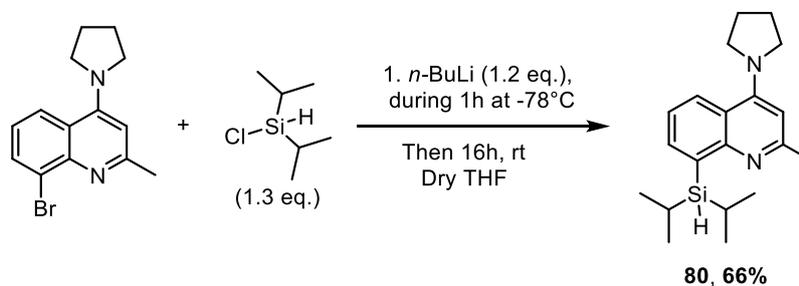
¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.3 (**C2**), 154.3 (**C4**), 153.1 (**C10**), 138.3 (**C9**), 135.6 (**C7**), 126.6 (**C5**), 122.0 (**C6**), 119.0 (**C8**), 103.0 (**C3**), 52.1 (**C13**), 26.0 (**C14**), 25.5 (**C11**), -2.5 (**C12**).

²⁹Si (¹H-²⁹Si HMBC) NMR (80 MHz, Chloroform-*d*) δ -18.1.

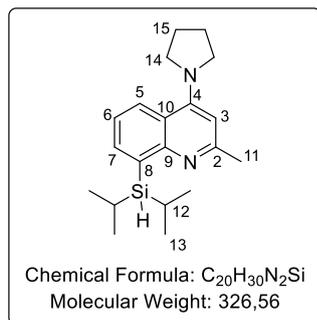
¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 280.0 (N-quinoline), 83.2 (N-pyrrolidine).

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₆H₂₃NOSi [M+H]⁺: 271.16250, found: 271.16270.

Synthesis of 8-(diisopropylsilyl)-2-methyl-4-(pyrrolidine-1-yl)quinoline [80]



The title compound **80** was synthesized according to general procedure **B** using 8-bromo-2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)quinoline (1.0 eq., 0.60 mmol, 170.0 mg), *i*-Pr₂Si(H)Cl (1.3 eq., 0.78 mmol, 0.13 mL) in dry THF (1.15 mL) and *n*-BuLi (1.2 eq., 0.72 mmol, 2.5 M, 0.29 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the product **80** as a pale-yellow oil (128.0 mg, 66%).

8-(diisopropylsilyl)-2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)quinoline [80]:


Pale-yellow oil; $R_f = 0.33$ (100% PE).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2940, 2859, 2067, 1570, 1553, 1505, 1436, 1351, 1302, 1227, 1003, 823, 793, 766.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.20 (dd, $J = 8.5, 1.4$ Hz, 1H, **H7**), 7.86 (dd, $J = 6.6, 1.3$ Hz, 1H, **H5**), 7.27 (dd, $J = 8.5, 6.6$ Hz, 1H, **H6**), 6.38 (s, 1H, **H3**), 4.06 (td, $J = 3.6, 0.8$ Hz, 1H, **Si-H**), 3.69 – 3.60 (m, 4H, **H14**), 2.59 (s, 3H, **H11**), 2.05 – 1.98 (m, 4H, **H15**), 1.66 – 1.53 (m, 2H, **H12**), 1.18 (d, $J = 7.4$ Hz, 6H, **H13a**), 1.00 (d, $J = 7.4$ Hz, 6H, **H13b**).

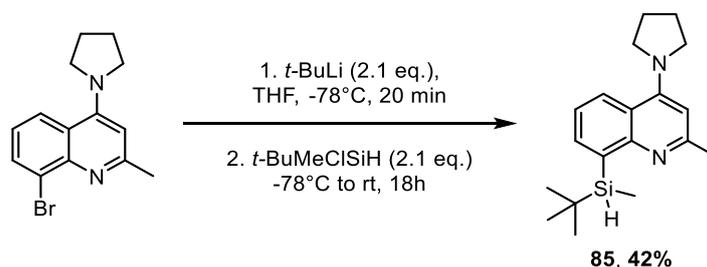
¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.1 (**C2**), 154.3 (**C4**), 152.9 (**C10**), 137.8 (**C7**), 137.6 (**C9**), 126.3 (**C5**), 122.0 (**C6**), 118.9 (**C8**), 102.9 (**C3**), 52.1 (**C14**), 26.0 (**C15**), 25.2 (**C11**), 19.8 (**C13a**), 19.7 (**C13b**) 12.1 (**C12**).

²⁹Si (¹H-²⁹Si HMBC) NMR (80 MHz, Chloroform-*d*) δ 12.2.

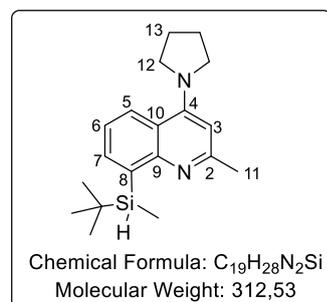
¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 283.2 (N-quinoline), 81.5 (N-pyrrolidine).

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₂₀H₃₁N₂Si [M+H]⁺: 327.22510, found: 327.22508.

Synthesis of 8-(*tert*-butyl(methyl)silyl)-2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)-quinoline [85]



The title compound **85** was synthesized according to general procedure **C** using 8-bromo-2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)quinoline (1.0 eq., 0.96 mmol, 281.0 mg) in THF (2.5 mL), *t*-BuLi (2.1 eq., 2.0 mmol, 1.7 M, 1.2 mL) and *t*-BuMeSi(H)Cl (2.1 eq., 2.0 mmol, 0.33 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant (PE 100% to PE/EtOAc 98:2) to afford the product **85** as a pale-yellow solid (125.2 mg, 42%).



8-(*tert*-butyl(methyl)silyl)-2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)-quinoline (*rac*-85):

Pale-yellow solid; $R_f = 0.25$ (95:5 PE:EA).

Mp = 94-96 °C (CH₂Cl₂).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2948, 2924, 2852, 2080, 1580, 1552, 1505, 1435, 1302, 887, 851, 764.

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.20 (dd, $J = 8.5, 1.4$ Hz, 1H, **H7**), 7.86 (dd, $J = 6.6, 1.4$ Hz, 1H, **H5**), 7.28 (dd, $J = 8.5, 6.6$ Hz, 1H, **H6**), 6.40 (s, 1H, **H3**), 4.35 (q, $J = 3.6$ Hz, 1H, **Si-H**), 3.65 (hept, $J = 3.0$ Hz,

4H, **H12**), 2.59 (s, 3H, **H11**), 2.04 (td, $J = 6.0, 3.3$ Hz, 4H, **H13**), 1.06 (s, 9H, **Si-t-Bu**), 0.55 (d, $J = 3.7$ Hz, 3H, **Si-Me**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.1 (**C2**), 154.3 (**C4**), 153.1 (**C10**), 137.9 (**C7**), 137.4 (**C9**), 126.5 (**C5**), 122.0 (**C6**), 119.2 (**C8**), 103.1 (**C3**), 52.2 (**C12**), 28.6 (**Si-t-Bu, CH₃**), 26.1 (**C13**), 25.1 (**C11**), 17.5 (**Si-t-Bu, Cq**), -5.8 (**Si-Me**).

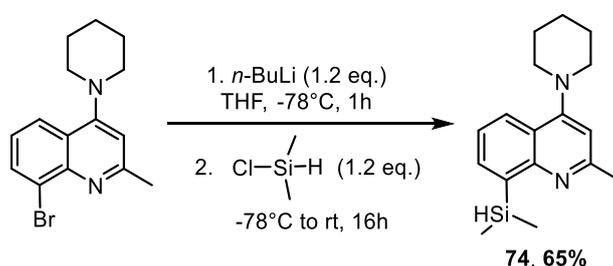
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (119 MHz, Chloroform-*d*) δ 2.6.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 283.3 (N-quinoline), 82.0 (N-pyrrolidine).

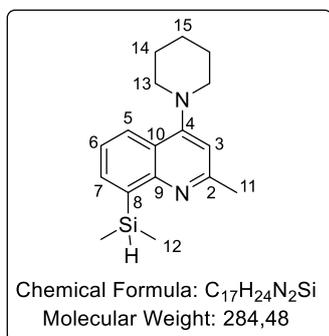
HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 313.20945, found: 313.20937.

Synthesis of 8-(dimethylsilyl)-2-methyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline

[74]



The title compound **74** was synthesized according to general procedure **A** using 8-bromo-2-methyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline (1.0 eq., 3.00 mmol, 916.0 mg), *n*-BuLi (1.2 eq., 3.60 mmol, 2.5 M, 1.89 mL) and Me₂Si(H)Cl (1.2 eq., 3.60 mmol, 0.40 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the product **74** as a pale-yellow oil (555.3 mg, 65%).



8-(dimethylsilyl)-2-methyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline [74]:

Pale-yellow oil; $R_f = 0.62$ (95:5 PE:EtOAc).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3425, 2937, 2100, 1590, 1558, 1497, 1380, 1241, 1213, 1122, 1109, 902, 884, 775.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.00 (dd, $J = 8.3, 1.5$ Hz, 1H, **H7**), 7.83 (dd, $J = 6.7, 1.5$ Hz, 1H, **H5**), 7.38 (dd, $J = 8.3, 6.7$ Hz, 1H, **H6**), 6.71 (s, 1H, **H3**), 4.69 (p, $J = 3.6$ Hz, 1H, **Si-H**), 3.18 – 3.09 (m, 4H, **H13**), 2.64 (s, 3H, **H11**), 1.85 (dq, $J = 11.0, 5.6, 5.1$ Hz, 4H, **H14**), 1.68 (tt, $J = 7.0, 4.5$ Hz, 2H, **H15**), 0.56 (s, 6H, **H12a**), 0.55 (s, 6H, **H12b**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 158.1 (**C2**), 158.1 (**C4**), 153.6 (**C10**), 138.6 (**C7**), 135.9 (**C9**), 125.2 (**C5**), 123.8 (**C6**), 121.2 (**C8**), 108.9 (**C3**), 53.7 (**C13**), 26.2 (**C14**), 25.5 (**C11**), 24.5 (**C15**), -2.6 (**C12**).

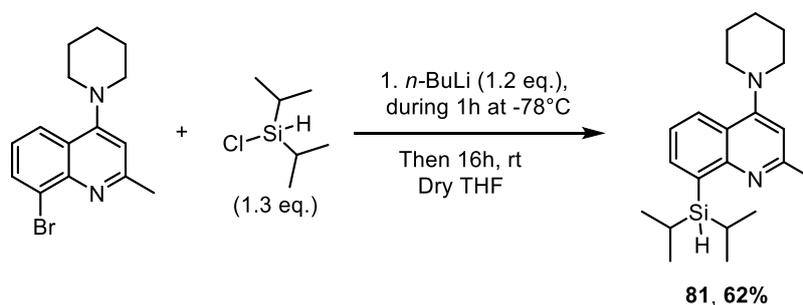
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (119 MHz, Chloroform-*d*) δ -18.1.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 293.0 (N-quinoline), 67.0 (N-piperidine).

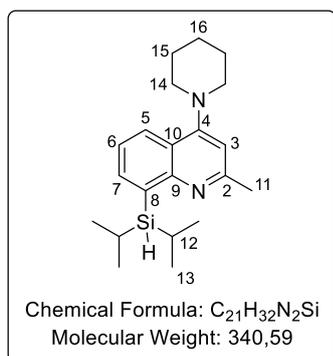
HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 285.17870, found: 285.17747.

Synthesis of 8-(diisopropylsilyl)-2-methyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline

[81]



The title compound **81** was synthesized according to general procedure **B** using 8-bromo-2-methyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline (1.0 eq., 0.62 mmol, 190.0 mg), *i*-Pr₂Si(H)Cl (1.3 eq., 0.81 mmol, 0.14 mL) in dry THF (1.15 mL) and *n*-BuLi (1.2 eq., 0.74 mmol, 2 M, 0.37 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the product **81** as a colourless oil (130.8 mg, 62%).

8-(diisopropylsilyl)-2-methyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline [81]:

Colorless oil; R_f = 0.74 (90:10 PE:EtOAc).

IR (KBr) v_{max} (cm⁻¹) = 2906, 2859, 2073, 1589, 1557, 1497, 1380, 1210, 1109, 825, 792, 775, 661.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.98 (dd, *J* = 8.3, 1.5 Hz, 1H, **H7**), 7.85 (dd, *J* = 6.7, 1.5 Hz, 1H, **H5**), 7.36 (dd, *J* = 8.3, 6.6 Hz, 1H, **H6**), 6.68 (s, 1H, **H3**), 4.04 (t, *J* = 3.6 Hz, 1H, **Si-H**), 3.19 – 3.11 (m, 4H, **H14**), 2.60 (s, 3H, **H11**), 1.84 (p, *J* = 5.6 Hz, 4H, **H15**), 1.74 – 1.65 (m, 2H, **H16**), 1.54 (ddp, *J* = 14.7, 7.3, 3.6 Hz, 2H, **H12**), 1.12 (d, *J* = 7.4 Hz, 6H, **H13a**), 0.94

(d, *J* = 7.4 Hz, 6H, **H13b**).

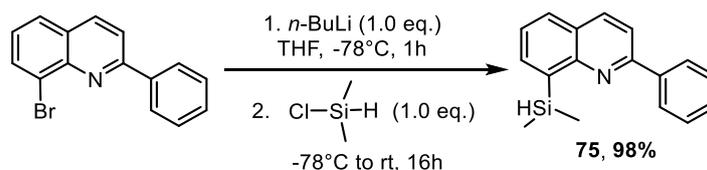
¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.9 (**C2**), 157.9 (**C4**), 153.6 (**C10**), 138.2 (**C7**), 137.9 (**C9**), 125.1 (**C5**), 123.9 (**C6**), 121.2 (**C8**), 109.0 (**C3**), 53.9 (**C14**), 26.4 (**C15**), 25.4 (**C11**), 24.7 (**C16**), 19.7 (**C13a**), 19.7 (**C13b**), 12.1 (**C12**).

²⁹Si (¹H-²⁹Si HMBC) NMR (80 MHz, Chloroform-*d*) δ 11.9.

¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 295.5 (N-quinoline), 66.5 (N-piperidine).

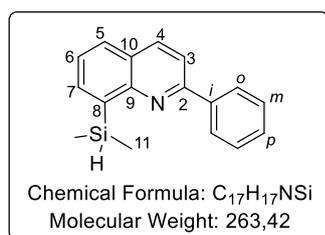
HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₂₀H₃₃N₂Si [M+H]⁺: 341.24075, found: 341.24074.

Synthesis of 8-(dimethylsilyl)-2-phenylquinoline [75]



The title compound **75** was synthesized according to general procedure **A** using 8-bromo-2-phenylquinoline (1.0 eq., 0.35 mmol, 100.0 mg), *n*-BuLi (1.0 eq., 0.35 mmol, 2 M, 0.17 mL) and

Me₂Si(H)Cl (1.0 eq., 0.35 mmol, 0.04 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the product **75** as a colourless oil (90.4 mg, 98%).



8-(dimethylsilyl)-2-phenylquinoline [75]:

Colourless liquid; R_f = 0.59 (100% PE).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3043, 2959, 2104, 1659, 1600, 1549, 1506, 1485, 1456, 1425, 1321, 1281, 1247, 1180, 1149, 1043, 865, 842, 816, 784, 739, 693, 647.

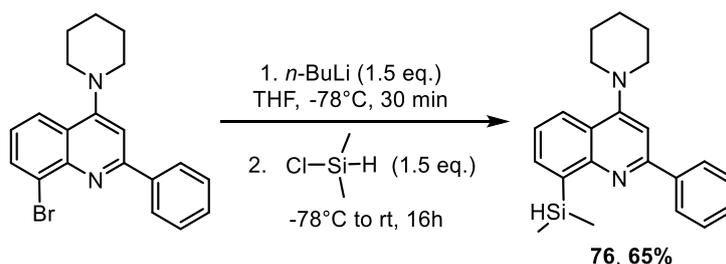
¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.31 – 8.25 (m, 2H, **H-o**), 8.20 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, **H4**), 7.97 (dd, *J* = 6.7, 1.5 Hz, 1H, **H7**), 7.93 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, **H3**), 7.85 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1H, **H5**), 7.59 – 7.43 (m, 4H, **H6**, **H-m**, **H-p**), 4.84 (p, *J* = 3.7 Hz, 1H, **Si-H**), 0.58 (d, *J* = 3.7 Hz, 6H, **H11**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 158.1 (**C2**), 156.6 (**C10**), 137.0 (**C4**), 136.9 (**C7**), 130.0 (**C9**), 129.3 (**C5**), 129.0 (**C6**), 128.8 (**C-o**), 127.3 (**C-m**), 126.5 (**C8**), 125.9 (**C-p**), 118.0 (**C3**), -2.8 (**C11**).

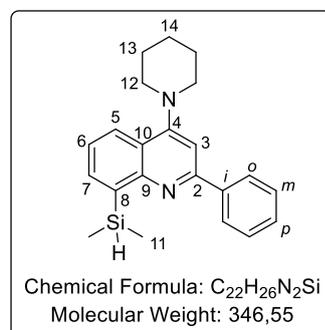
²⁹Si INEPT NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ -17.4.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for C₁₇H₁₈NSi [M+H]⁺: 264.1203, found: 264.1192.

Synthesis of 8-(dimethylsilyl)-2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline [76]



The title compound **76** was synthesized according to general procedure **A** using 8-bromo-2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline (1.0 eq., 2.00 mmol, 734.0 mg), *n*-BuLi (1.5 eq., 5.00 mmol, 1.94 M, 1.57 mL) and Me₂Si(H)Cl (1.5 eq., 3.00 mmol, 0.33 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the product **76** as a colourless solid (448.0 mg, 65%).



8-(dimethylsilyl)-2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline [76]:

Colourless solid; R_f = 0.39 (95:5 PE:EtOAc).

Mp = 96-98 °C (CH₂Cl₂).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3438, 2937, 2113, 1581, 1490, 1379, 1241, 1221, 1122, 891, 772, 694.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.26 – 8.21 (m, 2H, **H-o**), 8.06 (dd, *J* = 8.4, 1.5 Hz, 1H, **H7**), 7.90 (dd, *J* = 6.6, 1.5 Hz, 1H, **H5**), 7.52 (ddt, *J* = 8.2, 6.5, 1.1 Hz, 2H, **H-m**), 7.48 – 7.40 (m, 2H, **H6**, **H-p**), 7.37 (s, 1H, **H3**), 4.80 (p, *J* = 3.6 Hz, 1H, **Si-H**), 3.27 – 3.20 (m, 4H, **H12**), 1.89 (p, *J* = 5.8 Hz, 4H, **H13**), 1.77 – 1.67 (m, 2H, **H14**), 0.56 (s, 6H, **H11a**), 0.55 (s, 6H, **H11b**).

^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 159.1 (C2), 156.1 (C4), 153.8 (C10), 140.3 (C-*i*), 139.9 (C9), 136.5 (C7), 129.1 (C-*p*), 128.7 (C-*o*), 127.4 (C-*m*), 125.5 (C5), 124.6 (C6), 122.2 (C8), 106.0 (C3), 54.0 (C12), 26.4 (C13), 24.7 (C14), -2.5 (C11).

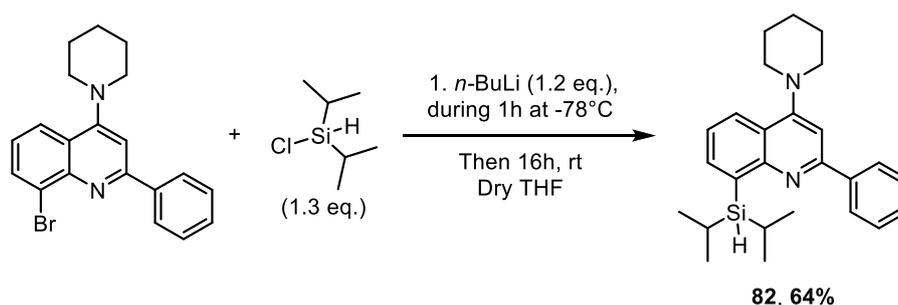
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (119 MHz, Chloroform-*d*) δ -17.6.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 68.3 (N-piperidine).

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Si}$ [M+H] $^+$: 347.19380, found: 347.19301.

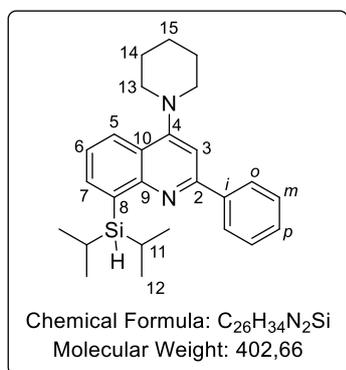
Synthesis of 8-(diisopropylsilyl)-2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline

[82]



The title compound **82** was synthesized according to general procedure **B** using 8-bromo-2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)-quinoline (1.0 eq., 2.0 mmol, 734.0 mg), *i*-Pr $_2$ Si(H)Cl (1.3 eq., 2.60 mmol, 0.45 mL) in dry THF (6 mL) and *n*-BuLi (1.2 eq., 2.40 mmol, 1.9 M, 1.26 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et $_3$ N with PE as eluant to afford the product **82** as a colourless oil (522.0 mg, 64%).

8-(diisopropylsilyl)-2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline [82]:



Colourless oil; R_f = 0.42 (95:5 PE:EtOAc).

IR (KBr) ν_{max} (cm $^{-1}$) = 2937, 2860, 2076, 1583, 1545, 1490, 1379, 1221, 1122, 1001, 773, 693.

^1H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.20 (d, J = 6.8 Hz, 2H, H-*o*), 8.05 (dd, J = 8.3, 1.5 Hz, 1H, H7), 7.92 (dd, J = 6.6, 1.5 Hz, 1H, H5), 7.52 (t, J = 7.6 Hz, 2H, H-*m*), 7.46 – 7.41 (m, 2H, H6, H-*p*), 7.35 (s, 1H, H3), 4.15 (t, J = 3.9 Hz, 1H, Si-H), 3.29 – 3.21 (m, 4H, H13), 1.89 (p, J = 5.6 Hz, 4H, H14), 1.72 (p, J = 6.0 Hz, 2H, H15), 1.63 (ddq, J = 11.3, 7.4, 3.7 Hz, 2H, H11), 1.17 (d, J = 7.4 Hz, 6H, H12a), 0.92 (d, J = 7.4 Hz, 6H, H12b).

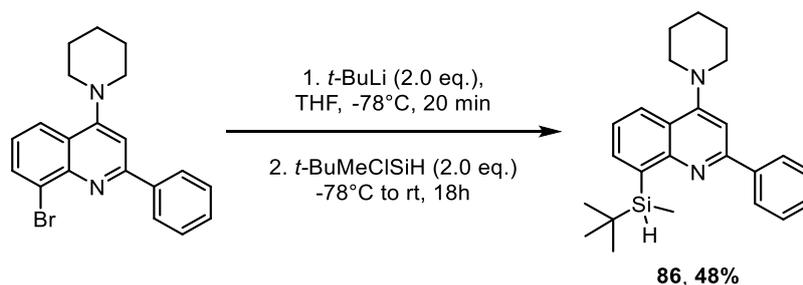
^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 158.9 (C2), 156.2 (C4), 153.8 (C10), 140.4 (C-*i*), 138.7 (C7), 138.5 (C9), 129.0 (C-*p*), 128.6 (C-*o*), 127.5 (C-*m*), 125.2 (C5), 124.5 (C6), 122.2 (C8), 106.2 (C3), 54.0 (C13), 29.9 (C14), 24.7 (C15), 19.8 (C12a), 19.8 (C12b), 12.2 (C11).

^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Chloroform-*d*) δ 12.1.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 290.0 (N-quinoline), 67.9 (N-piperidine).

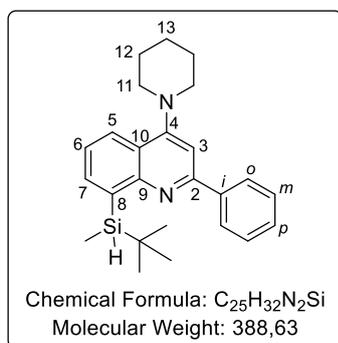
HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{Si}$ [M+H] $^+$: 403.25640, found: 403.25563.

Synthesis of 8-(*tert*-butyl(methyl)silyl)-2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)-quinoline [86]



The title compound **86** was synthesized according to general procedure **C** using 8-bromo-2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline (1.0 eq., 0.72 mmol, 265.0 mg) in THF (2.0 mL), *t*-BuLi (2.0 eq., 1.40 mmol, 1.3 M, 1.1 mL) and *t*-BuMeSi(H)Cl (2.0 eq., 1.40 mmol, 0.23 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the product **86** as a colourless oil (134.0 mg, 48%)

8-(*tert*-butyl(methyl)silyl)-2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)quinoline [86]:



Colourless oil; R_f = 0.38 (95:5 PE:EtOAc).

IR (KBr) v_{max} (cm⁻¹) = 3434, 2933, 2852, 2090, 1582, 1545, 1491, 1379, 1221, 1119, 844, 770, 695.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.14 – 8.09 (m, 2H, **H-o**), 7.96 (dd, *J* = 8.3, 1.5 Hz, 1H, **H7**), 7.83 (dd, *J* = 6.7, 1.5 Hz, 1H, **H5**), 7.43 – 7.36 (m, 2H, **H-m**), 7.34 – 7.28 (m, 2H, **H6, H-p**), 7.23 (s, 1H, **H3**), 4.44 (q, *J* = 3.7 Hz, 1H, **Si-H**), 3.14 – 3.07 (m, 4H, **H11**), 1.79 – 1.71 (m, 4H, **H12**), 1.64 – 1.54 (m, 2H, **H13**), 0.90 (s, 9H, **Si-*t*-Bu**), 0.53 (d, *J* = 3.8 Hz, 3H, **Si-Me**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 158.9 (**C2**), 156.3 (**C4**), 153.9 (**C10**), 140.4 (**C-i**), 138.6 (**C7**), 138.4 (**C9**), 129.0 (**C-p**), 128.6 (**C-o**), 127.6 (**C-m**), 125.4 (**C5**), 124.4 (**C6**), 122.4 (**C8**), 106.2 (**C3**), 54.0 (**C11**), 28.3 (**Si-*t*-Bu, CH₃**), 26.4 (**C12**), 24.7 (**C13**), 17.5 (**Si-*t*-Bu, Cq**), -5.8 (**Si-Me**).

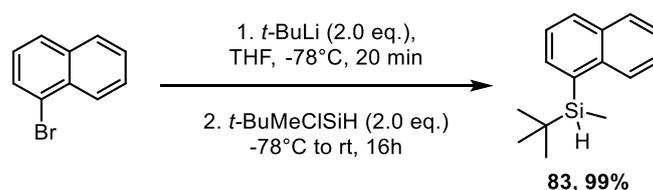
²⁹Si (¹H-²⁹Si HMBC) NMR (80 MHz, Chloroform-*d*) δ 1.0.

¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 291.8 (N-quinoline), 67.7 (N-piperidine).

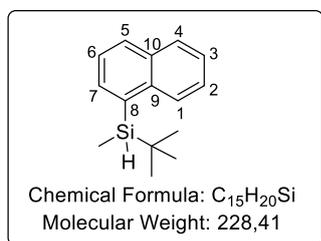
HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₂₅H₃₃N₂Si [M+H]⁺: 389.24075, found: 389.24038.

3. Synthesis of 8-silylnaphtalene

Synthesis of *tert*-butyl(methyl)(naphtalen-1-yl)silane [83]



The title compound **83** was synthesized according to general procedure **C** using 1-bromonaphthalene (1.0 eq., 0.45 mmol, 100.0 mg) in THF (2.0 mL), *t*-BuLi (2.0 eq., 0.90 mmol, 1.3 M, 0.69 mL) and *t*-BuMeSi(H)Cl (2.0 eq., 0.90 mmol, 0.15 mL). Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the product **83** as a colourless oil (101.5 mg, 99%).



tert-butyl(methyl)(naphthalen-1-yl)silane [83]:

Colourless liquid; *R*_f = 0.69 (100% PE).

IR (KBr) *v*_{max} (cm⁻¹) = 3056, 2952, 2927, 2884, 2855, 2116, 1505, 1472, 1253, 889, 837, 795, 775, 727.

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.26 – 8.22 (m, 1H, **Har**), 7.90 – 7.83 (m, 2H, **Har**), 7.71 (dd, *J* = 6.8, 1.3 Hz, 1H, **Har**), 7.53 – 7.44 (m, 3H, **Har**), 4.70 (q, *J* = 3.8 Hz, 1H, **Si-H**), 0.98 (s, 9H, **Si-*t*-Bu**), 0.50 (d, *J* = 3.9 Hz, 3H, **Si-Me**).

¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 137.7 (**Car, Cq**), 135.2 (**Car**), 134.3 (**Car, Cq**), 133.4 (**Car, Cq**), 130.0 (**Car**), 128.9 (**Car**), 128.8 (**Car**), 125.8 (**Car**), 125.6 (**Car**), 125.0 (**Car**), 27.7 (**Si-*t*-Bu, CH₃**), 17.7 (**Si-*t*-Bu, Cq**), -7.0 (**Si-Me**).

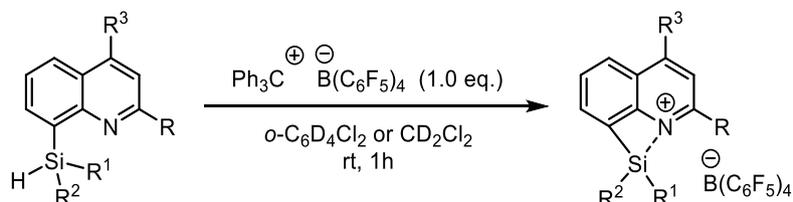
²⁹Si INEPT NMR (80 MHz, Chloroform-*d*) δ -6.4.

HRMS (AccuTOF + EI) Calculated for C₁₅H₂₀Si [*M*]: 228.13343, found: 228.13286.

4. Syntheses of 8-silylquinoliums

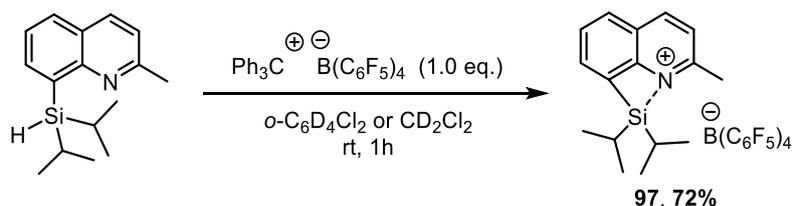
Yields of silylquinoliniums were determined by direct integration on the ¹H NMR spectra using the produced triphenylmethane (Ph₃CH) as the internal standard.

General procedure D for the synthesis of silylium ions



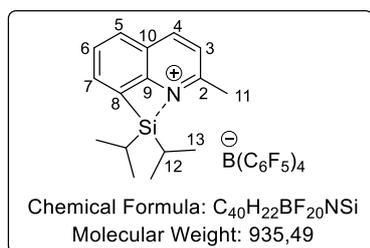
In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (1.0-1.05 eq.) in deuterated solvent (0.3 mL), was added to the silane (1.0 eq.) and then injected to a dry J-Young NMR tube. Deuterated solvent (0.2 mL) was used to wash the vials and complete the tube at room temperature. The tube was tightly closed, shaken, and then NMR spectroscopies were recorded of the reaction mixture.

Synthesis of 1-(diisopropyl)(2-methylquinolin-8-yl)silylium TFPFB [97]



The title compound **97** was synthesized according to general procedure **D** using (1.0 eq., 0.05 mmol, 46.3 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.05 mmol, 12.9 mg) of 8-(diisopropylsilyl)-2-methylquinoline.

1-(diisopropyl)(2-methylquinolin-8-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate[97]:



Yellowish solution;

^1H NMR (600 MHz, *o*-dichlorobenzene- d_4) δ 8.17 (dd, $J = 8.8, 1.6$ Hz, 1H, **H4**), 7.88 (dt, $J = 6.6, 1.1$ Hz, 1H, **H5**), 7.73 (dt, $J = 8.4, 1.0$ Hz, 1H, **H7**), 7.59 (ddd, $J = 8.3, 6.6, 1.6$ Hz, 1H, **H6**), 7.26 (dd, $J = 8.7, 1.5$ Hz, 1H, **H3**), 7.16 (ddd, $J = 7.7, 6.4, 1.4$ Hz, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.11 – 7.08 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.06 – 7.04 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 5.43 (s, 1H, **Ph₃CH** [C-H]), 2.54 (s, 3H, **H11**), 1.59 – 1.52 (m, 2H, **H12**), 0.93 (dd, $J = 24.4, 7.4$ Hz, 6H, **H13a**), 0.87 (dd, $J = 34.9, 7.9$ Hz, 3H, **H13b**).

Ph₃CH [C-H]], 2.54 (s, 3H, **H11**), 1.59 – 1.52 (m, 2H, **H12**), 0.93 (dd, $J = 24.4, 7.4$ Hz, 6H, **H13a**), 0.87 (dd, $J = 34.9, 7.9$ Hz, 3H, **H13b**).

^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 157.9 (**C2**), 150.2 (**C10**), 148.08 (dm, $J = 233.1$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.0 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 143.2 (**C4**), 138.2 (dm, $J = 245.6$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.8 (**C7**), 136.4 (dm, $J = 240.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 132.0 (**C6**), 131.0 (**C9**), 129.4 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 128.9 (**C5**), 128.3 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 126.8 (**C8**), 126.3 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 125.6 (**C3**), 56.9 (**Ph₃CH** [C-H]), 22.5 (**C11**), 16.4 (**C13a**), 16.1 (**C13b**), 13.6 (**C12**).

The *C-ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

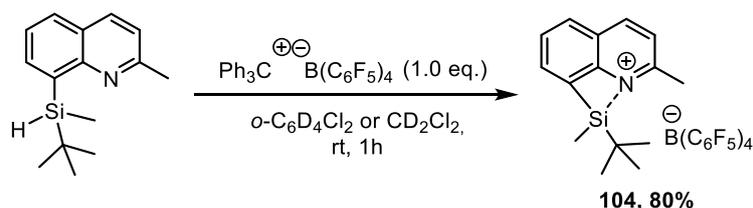
^{29}Si INEPT NMR (60 MHz, *o*-dichlorobenzene- d_4) δ 66.8.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (61 MHz, *o*-dichlorobenzene- d_4) δ 214.2.

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.7.

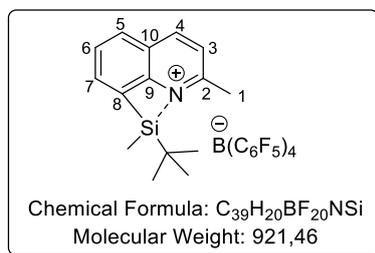
^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -133.0– -133.1 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, $J = 20.7$ Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, $J = 17.1$ Hz, 8F, **F-meta**).

Synthesis of 1-(*tert*-butyl(methyl)(2-methylquinolin-8-yl)silylium TFPFB [104]



The title compound **104** was synthesized according to general procedure **D** using (1.0 eq., 0.1 mmol, 93.2 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.1 mmol, 24.3 mg) of 8-(*tert*-butylmethylsilyl)-2-methylquinoline.

1-(*tert*-butyl(methyl)(2-methylquinolin-8-yl)silylium



tetrakis(pentafluorophenyl)borate [104]:

Yellowish solution;

^1H NMR (600 MHz, *o*-dichlorobenzene- d_4) δ 7.89 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, **H4**), 7.61 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H, **H7**), 7.46 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, **H5**), 7.33 (dd, $J = 8.4, 6.7$ Hz, 1H, **H6**), 6.98 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, **H3**), 6.93 – 6.89 (m, 6H, Ph_3CH [**H-*o***]), 6.87 – 6.83 (m, 3H, Ph_3CH [**H-*p***]), 6.81 – 6.79 (m, 6H, Ph_3CH [**H-*m***]), 5.18 (s, 1H, Ph_3CH [**C-H**]), 2.27 (s, 3H, **H11**), 0.62 (s, 9H, **Si-*t*-Bu**), 0.59 (s, 3H, **Si-Me**).

^{13}C NMR (151 MHz, *o*-dichlorobenzene- d_4) δ 157.3 (**C2**), 152.2 (**C10**), 148.7 (dm, $J = 241.4$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.1 (Ph_3CH [**C-*i***]), 143.1 (**C4**), 138.5 (dm, $J = 245.6$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.7 (dm, $J = 245.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.2 (**C7**), 132.1 (**C5**), 130.4 (**C9**), 129.6 (Ph_3CH [**C-*o***]), 128.5 (**C6**), 128.4 (Ph_3CH [**C-*m***]), 128.0 (**C8**), 126.4 (Ph_3CH [**C-*p***]), 125.2 (**C3**), 57.3 (Ph_3CH [**C-H**]), 24.3 (**Si-*t*-Bu**, **CH₃**), 21.6 (**C11**), 19.7 (**Si-*t*-Bu**, **Cq**), -5.1 (**Si-Me**).

The *C-ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

^{29}Si INEPT NMR (60 MHz, *o*-dichlorobenzene- d_4) δ 63.8.

^{29}Si INEPT NMR (99 MHz, methylene chloride- d_2) δ 64.3.

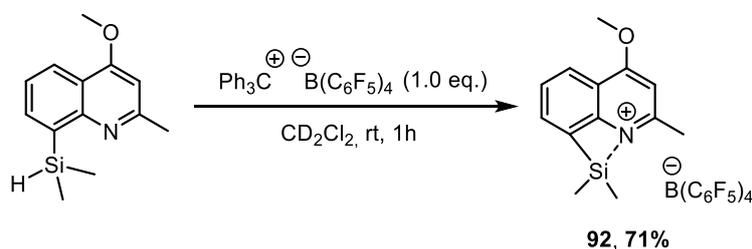
^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (61 MHz, *o*-dichlorobenzene- d_4) δ 215.4.

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, *o*-dichlorobenzene- d_4) δ -16.5.

^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, *o*-dichlorobenzene- d_4) δ -131.6– -132.5 (m, 8F, **F-ortho**), -162.5 (t, $J = 20.7$ Hz, 4F, **F-para**), -166.4 (t, $J = 17.1$ Hz, 8F, **F-meta**).

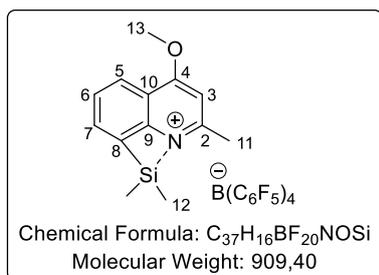
Synthesis of 1-(dimethyl)(4-methoxy-2-methyl-quinolin-8-yl)silylium

TPFPB [92]



The title compound **92** was synthesized according to general procedure **D** using (1.0 eq., 0.05 mmol, 46.1 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.05 mmol, 11.6 mg) of 8-(dimethylsilyl)-4-methoxy-2-methylquinoline.

1-(dimethyl)(4-methoxy-2-methyl-quinolin-8-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate [92]:



Yellowish solution;

1H NMR (600 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.25 (dd, $J = 8.4, 0.9$ Hz, 1H, **H5**), 8.09 (dd, $J = 6.8, 0.9$ Hz, 1H, **H7**), 7.86 (dd, $J = 8.4, 6.8$ Hz, 1H, **H6**), 7.32 – 7.29 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.25 – 7.21 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.17 – 7.14 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 6.95 (s, 1H, **H3**), 5.57 (s, 1H, **Ph₃CH** [C-H]), 4.25 (s, 3H, **H13**), 2.78 (s, 3H, **H11**), 1.11 (s, 6H, **H12**).

^{13}C NMR (76 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 169.1 (**C4**), 159.8 (**C2**), 153.6 (**C10**), 148.6 (d, $J = 242.2$ Hz, $^-B(C_6F_5)_4$), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 138.6 (dm, $J = 245.9$ Hz, $^-B(C_6F_5)_4$), 136.7 (dm, $J = 243.9$ Hz, $^-B(C_6F_5)_4$), 136.6 (**C7**), 131.0 (**C6**), 129.8 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 129.6 (**C9**), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 124.9 (**C5**), 116.1 (**C8**), 105.0 (**C3**), 58.4 (**C13**), 57.3 (**Ph₃CH** [C-H]), 21.7 (**C11**), 0.3 (**C12**).

The C-*ipso* atom of $^-B(C_6F_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

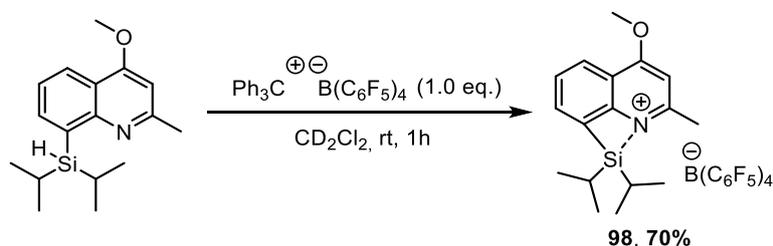
^{29}Si NMR (1H - ^{29}Si HMBC) NMR (119 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 56.1.

^{15}N (1H - ^{15}N HMBC) NMR (61 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 196.3.

^{11}B $\{^1H\}$ NMR (160 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.5.

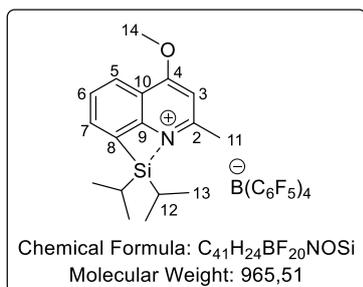
^{19}F $\{^1H\}$ NMR (282 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -131.6– -132.5 (m, 8F, **F-ortho**), -162.5 (t, $J = 20.7$ Hz, 4F, **F-para**), -166.4 (t, $J = 17.1$ Hz, 8F, **F-meta**).

Synthesis of 1-(diisopropyl)(4-methoxy-2-methyl-quinolin-8-yl)silylium TFPB [98]



The title compound **98** was synthesized according to general procedure **D** using (1.0 eq., 0.05 mmol, 46.1 mg) of $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.05 mmol, 14.4 mg) of 8-(diisopropylsilyl)-4-methoxy-2-methylquinoline.

1-(diisopropyl)(4-methoxy-2-methyl-quinolin-8-yl)silylium



tetrakis(pentafluorophenyl)borate [98]:

Yellowish solution;

1H NMR (300 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.29–8.24 (m, 1H, **H5**), 7.88 (ddd, $J = 8.5, 7.0, 1.6$ Hz, 1H, **H6**), 7.67 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, **H7**), 7.34 – 7.27 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.26 – 7.20 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.15 (dt, $J = 6.2, 1.4$ Hz, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 6.98 (s, 1H, **H3**), 5.57 (s, 1H, **Ph₃CH** [C-H]), 4.25 (s, 3H, **H14**), 2.80 (s, 3H, **H11**), 1.89 (ddd, $J = 13.8, 8.2, 6.9$ Hz, 2H, **H12**), 1.21 (d, $J = 7.7$ Hz, 6H, **H13a**), 1.16 (d, $J = 7.7$ Hz, 6H, **H13b**).

^{13}C NMR (76 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 169.0 (C4), 160.0 (C2), 154.3 (C10), 148.5 (dm, $J = 240.4$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (Ph_3CH [C- i]), 144.0 (C7), 138.7 (dm, $J = 245.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 137.0 (C5), 136.7 (dm, $J = 243.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 131.2 (C9), 131.0 (C6), 129.8 (Ph_3CH [C- o]), 128.7 (Ph_3CH [C- m]), 126.7 (Ph_3CH [C- p]), 115.8 (C8), 105.1 (C3), 58.4 (C14), 57.3 (Ph_3CH [C-H]), 22.9 (C11), 16.7 (C13a), 16.4 (C13b), 13.8 (C12).

The C-*ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

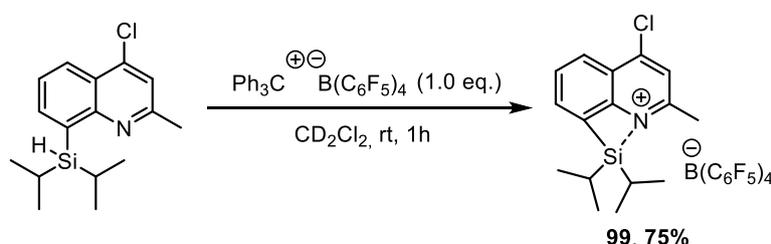
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (60 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 61.4.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 190.4.

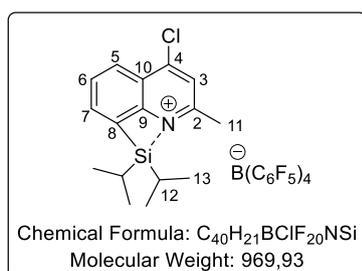
^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.5.

^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -131.6– -132.5 (m, 8F, F-*ortho*), -162.5 (t, $J = 20.7$ Hz, 4F, F-*para*), -166.4 (t, $J = 17.1$ Hz, 8F, F-*meta*).

Synthesis of 1-(diisopropyl)(4-chloro-2-methyl-quinolin-8-yl)silylium TPFPB [99]



The title compound **99** was synthesized according to general procedure **D** using (1.0 eq., 0.05 mmol, 46.1 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.05 mmol, 14.6 mg) of 8-(diisopropylsilyl)-4-chloro-2-methylquinoline.



1-(diisopropyl)(4-chloro-2-methyl-quinolin-8-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate [99]:

Yellowish solution;

^1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.28 – 8.24 (m, 1H, H7), 7.90 – 7.83 (m, 2H, H6, H3), 7.66 (dd, $J = 8.4, 1.3$ Hz, 1H, H5), 7.33 – 7.27 (m, 6H, Ph_3CH [H- o]), 7.25 – 7.20 (m, 3H, Ph_3CH [H- p]), 7.16 – 7.13 (m, 6H, Ph_3CH [H- m]), 5.57 (s, 1H, Ph_3CH [C-H]), 2.88 (s, 3H, H11), 1.95 (dt, $J = 15.1, 7.6$ Hz, 2H, H12), 1.22 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, H13a), 1.17 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, H13b).

^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 159.0 (C4), 158.5 (C2), 148.6 (dm, $J = 240.4$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 145.4 (C10), 144.4 (Ph_3CH [C- i]), 144.0 (C7), 143.0 (C5), 138.7 (dm, $J = 245.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 138.5 (C9), 136.7 (dm, $J = 244.0$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 133.6 (C8), 131.0 (C6), 129.8 (Ph_3CH [C- o]), 128.7 (Ph_3CH [C- m]), 126.7 (Ph_3CH [C- p]), 126.1 (C3), 57.3 (Ph_3CH [C-H]), 22.7 (C11), 16.7 (C13a), 16.4 (C13b), 14.0 (C12).

The C-*ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

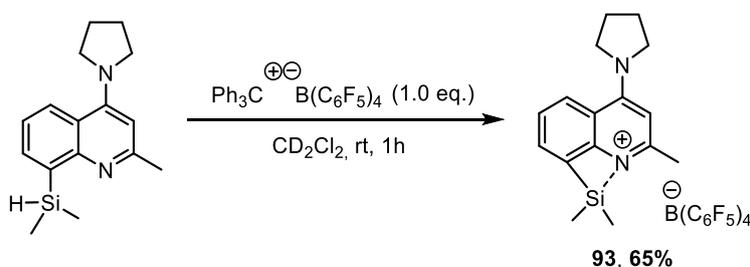
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 67.3.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 210.2.

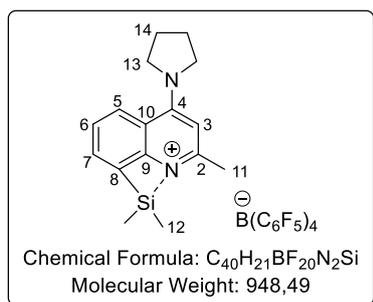
^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.6.

^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -131.6– -132.5 (m, 8F, **F-ortho**), -162.5 (t, J = 20.7 Hz, 4F, **F-para**), -166.4 (t, J = 17.1 Hz, 8F, **F-meta**).

Synthesis of 1-(dimethyl)(2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)-quinolin-8-yl)silylium TFPB [93]



The title compound **93** was synthesized according to general procedure **D** using (1.0 eq., 0.05 mmol, 46.1 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.05 mmol, 13.5 mg) of 8-(dimethylsilyl)-2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)-quinoline.



1-(dimethyl)(2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)-quinolin-8-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate [93]:

Greenish solution;

^1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.32 (dd, J = 8.8, 0.8 Hz, 1H, **H5**), 7.88 (d, J = 0.7 Hz, 1H, **H7**), 7.58 (dd, J = 8.8, 6.7 Hz, 1H, **H6**), 7.33 – 7.28 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.25 – 7.19 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.17 – 7.12 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 6.30 (s, 1H, **H3**), 5.56 (s, 1H, **Ph₃CH** [C-H]), 3.90 (brd, J = 200.4 Hz, 4H, **H13**), 2.53 (s, 3H, **H11**), 2.16 (brs, 4H, **H14**), 0.98 (s, 6H, **H12**).

^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 157.0 (**C4**), 154.6 (**C2**), 153.1 (**C10**), 148.6 (d, J = 240.4 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 140.3 (**C9**), 138.7 (dm, J = 245.9 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.71 (dm, J = 246.3 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 135.0 (**C7**), 129.8 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 128.2 (**C6**), 127.9 (**C5**), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 125.7 (**C8**), 104.4 (**C3**), 57.3 (**Ph₃CH** [C-H]), 53.3 (**C14**), 24.6 (**C13**), 20.6 (**C11**), -0.1 (**C12**).

The C-*ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

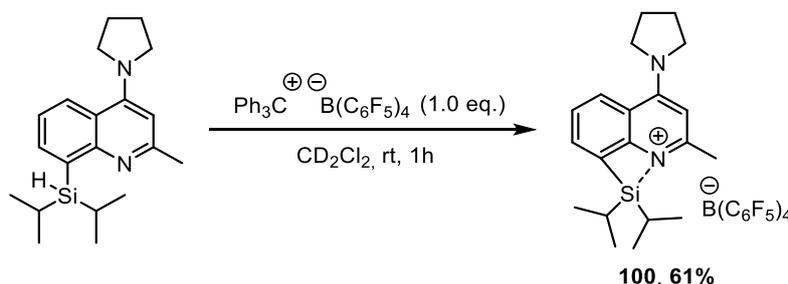
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 46.4.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 173.3 (N-quinoline), 125.8 (N-pyrrolidine).

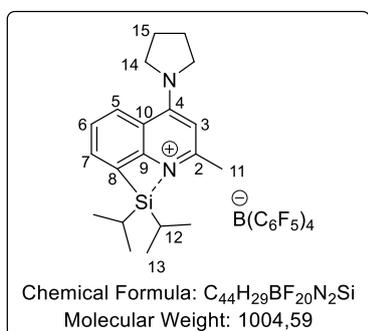
^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.7.

^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -133.0– -133.5 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, J = 20.5 Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, J = 19.8 Hz, 8F, **F-meta**).

Synthesis of 1-(diisopropyl)(2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)-quinolin-8-yl) silylium TFPFB [100]



The title compound **100** was synthesized according to general procedure **D** using (1.0 eq., 0.05 mmol, 46.1 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.05 mmol, 16.3 mg) of 8-(diisopropylsilyl)-2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)-quinoline.



1-(diisopropyl)(2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)-quinolin-8-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate [100]:

Yellowish solution;

^1H NMR (300 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.33 (dd, $J = 8.8, 0.8$ Hz, 1H, **H5**), 7.92 (dd, $J = 6.7, 0.8$ Hz, 1H, **H7**), 7.64 – 7.57 (m, 1H, **H6**), 7.30 (tt, $J = 6.7, 1.3$ Hz, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.24 (dd, $J = 6.8, 1.9$ Hz, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.15 (dd, $J = 7.2, 1.6$ Hz, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 6.32 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, **H3**), 5.57 (s, 1H, **Ph₃CH** [C-H]), 4.19 (brs, 4H, **H14**), 2.56 (s, 3H, **H11**), 2.18 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, **H15**), 1.81 – 1.72 (m, 2H, **H12**), 1.19 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, **H13a**), 1.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 6H, **H13b**).

^{13}C NMR (76 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 157.1 (**C4**), 154.5 (**C2**), 153.2 (**C10**), 148.6 (dm, $J = 241.5$ Hz, $^-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 138.7 (dm, $J = 245.9$ Hz, $^-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.7 (dm, $J = 243.9$ Hz, $^-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 135.6 (**C7**), 129.8 8 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 128.1 (**C6**), 128.1 (**C5**), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 113.7 (**C8**), 104.5 (**C3**), 57.3 (**Ph₃CH** [C-H]), 53.7 (**C14**), 21.8 (**C11**), 17.7 (**C15**), 16.8 (**C13a**), 16.6 (**C13b**), 13.3 (**C12**).

The *C-ipso* atom of $^-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

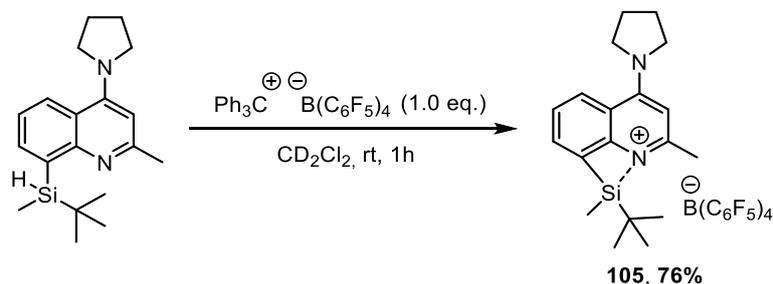
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 52.1.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 169.3 (N-quinoline), 126.0 (N-pyrrolidine).

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.6.

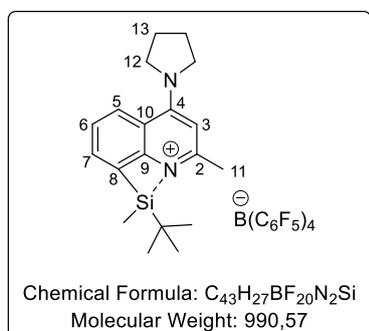
^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -133.0– -133.4 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, $J = 20.4$ Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, $J = 19.8$ Hz, 8F, **F-meta**).

Synthesis of 1-(*tert*-butyl(methyl))(2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)-quinolin-8-yl)silylium TFPFB [105]



The title compound **105** was synthesized according to general procedure **D** using (1.0 eq., 0.05 mmol, 46.1 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.05 mmol, 15.6 mg) of 8-(*tert*-butyl(methyl)silyl)-2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)-quinoline.

1-(*tert*-butyl(methyl))(2-methyl-4-(pyrrolidin-1-yl)-quinolin-8-yl)silylium



tetrakis(penta fluorophenyl)borate [105]:

Yellowish solution;

^1H NMR (600 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.33 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, **H5**), 7.91 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H, **H7**), 7.62 – 7.57 (m, 1H, **H6**), 7.30 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.22 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.16 – 7.13 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 6.31 (s, 1H, **H3**), 5.56 (s, 1H, **Ph₃CH** [C-H]), 4.23 – 4.08 (m, 4H, **H12**), 2.55 (s, 3H, **H11**), 2.18 – 2.15 (m, 4H, **H13**), 1.14 (s, 9H, **Si-*t*-Bu**), 0.95 (s, 3H, **Si-Me**).

^{13}C NMR (76 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 154.4 (**C4**), 153.2 (**C2**), 148.6 (dm, $J = 241.5$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 143.0 (**C10**), 138.7 (dm, $J = 245.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.7 (dm, $J = 243.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 135.1 (**C7**), 131.0 (**C9**), 129.8 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 128.1 (**C6**), 128.0 (**C5**), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 113.8 (**C8**), 104.5 (**C3**), 57.3 (**Ph₃CH** [C-H]), 53.7 (**C12**), 26.7 (**C13**), 25.1 (**Si-*t*-Bu**, **CH₃**), 21.5 (**C11**), 19.7 (**Si-*t*-Bu**, **Cq**), -5.0 (**Si-Me**).

The *C-*ipso** atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

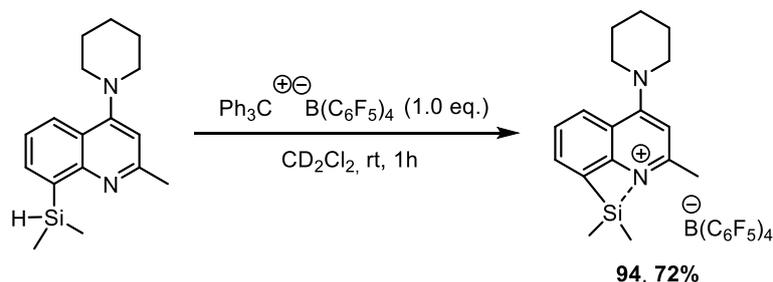
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 49.1.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 171.5 (N-quinoline), 126.4 (N-pyrrolidine).

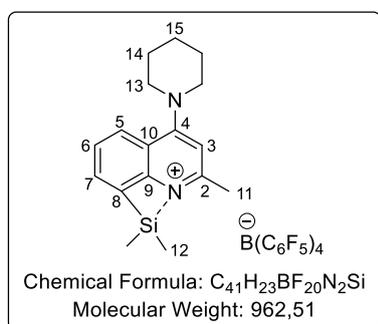
^{11}B (^1H) NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.6.

^{19}F (^1H) NMR (282 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -133.0– -133.5 (m, 8F, **F-*ortho***), -163.6 (t, $J = 20.4$ Hz, 4F, **F-*para***), -167.5 (t, $J = 19.5$ Hz, 8F, **F-*meta***).

Synthesis of 1-(dimethyl)(2-methyl-4-(piperidin-1-yl)-quinolin-8-yl)silylium TFPFB [94]



The title compound **94** was synthesized according to general procedure **D** using (1.0 eq., 0.05 mmol, 46.1 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.05 mmol, 14.2 mg) of 8-(dimethylsilyl)-2-methyl-4-(piperidin-1-yl)-quinoline.



1-(dimethyl)(2-methyl-4-(piperidin-1-yl)-quinolin-8-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate [94]:

Yellowish solution;

^1H NMR (300 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.10 (dd, $J = 8.7, 0.9$ Hz, 1H, **H5**), 7.92 (dd, $J = 6.3, 0.8$ Hz, 1H, **H7**), 7.70 (dd, $J = 8.4, 1.4$ Hz, 1H, **H6**), 7.37 – 7.31 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.29 – 7.23 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.21 – 7.17 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 6.64 (s, 1H, **H3**), 5.61 (s, 1H, **Ph₃CH** [C-*H*]), 3.88-3.85 (m, 4H, **H13**), 2.60 (s, 3H, **H11**), 1.93 – 1.86 (m, 8H, **H14**, **H15**), 1.04 (s, 6H, **H12**).

^{13}C NMR (76 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 162.4 (**C4**), 158.7 (**C2**), 154.4 (**C10**), 148.6 (dm, $J = 240.2$ Hz, $^-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 138.7 (dm, $J = 245.9$ Hz, $^-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.7 (dm, $J = 243.9$ Hz, $^-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 135.2 (**C7**), 131.0 (**C9**), 129.8 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 128.2 (**C6**), 127.6 (**C5**), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 114.8 (**C8**), 106.9 (**C3**), 57.3 (**Ph₃CH** [C-*H*]), 52.7 (**C13**), 26.3 (**C14**), 26.2 (**C15**), 24.1 (**C11**) -0.0 (**C12**).

The *C-ipso* atom of $^-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

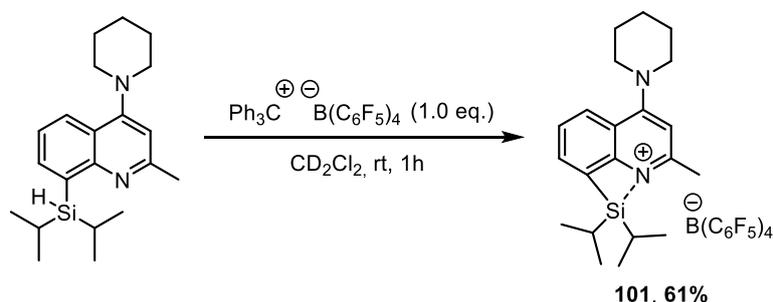
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 49.8.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 178.9 (N-quinoline), 110.3 (N-piperidine).

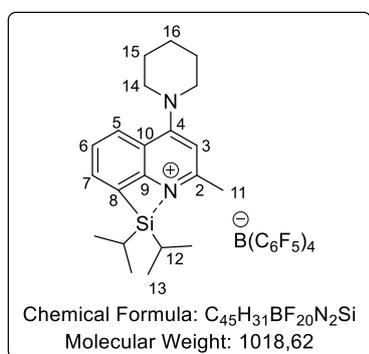
^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.6.

^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -132.1– -133.5 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, $J = 20.4$ Hz, 4F, **F-para**), -167.4 (t, $J = 19.4$ Hz, 8F, **F-meta**).

Synthesis of 1-(diisopropyl)(2-methyl-4-(piperidin-1-yl)-quinolin-8-yl)silylium TFPFB [101]



The title compound **101** was synthesized according to general procedure **D** using (1.0 eq., 0.05 mmol, 46.1 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.05 mmol, 17.0 mg) of 8-(diisopropylsilyl)-2-methyl-4-(piperidin-1-yl)-quinoline.



1-(diisopropyl)(2-methyl-4-(piperidin-1-yl)-quinolin-8-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate [101]:

Yellowish solution;

^1H NMR (300 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.08 (dd, $J = 8.6, 2.4$ Hz, 1H, **H5**), 7.92 (td, $J = 6.3, 1.8$ Hz, 1H, **H7**), 7.66 – 7.62 (m, 1H, **H6**), 7.35 – 7.27 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.26 – 7.19 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.18 – 7.12 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 6.62 (s, 1H, **H3**), 5.58 (s, 1H, **Ph₃CH** [C-H]), 3.84 (d, $J = 5.3$ Hz, 4H, **H14**), 2.58 (s, 3H, **H11**), 1.92 – 1.83 (m,

8H, **H15, H16, H12**), 1.20 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, **H13a**), 1.13 (d, $J = 7.4$ Hz, 6H, **H13b**).

^{13}C NMR (76 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 162.3 (**C4**), 158.6 (**C2**), 151.2, (**C10**) 148.5 (dm, $J = 240.1$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 138.7 (dm, $J = 245.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.7 (dm, $J = 243.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 135.9 (**C7**), 131.0 (**C9**), 129.8 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 128.3 (**C6**), 127.5 (**C5**), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 114.5 (**C8**), 107.0 (**C3**), 57.3 (**Ph₃CH** [C-H]), 52.7 (**C14**), 26.3 (**C15**), 26.2 (**C16**), 24.0 (**C11**), 16.8 (**C13a**), 16.7 (**C13b**), 13.4 (**C12**).

The C-*ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

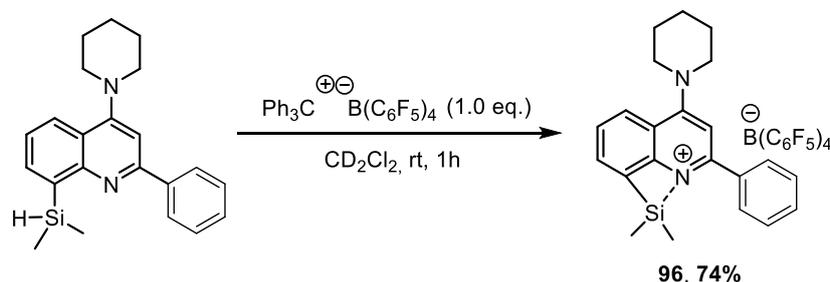
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 54.3.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 174.9 (N-quinoline), 110.2 (N-piperidine).

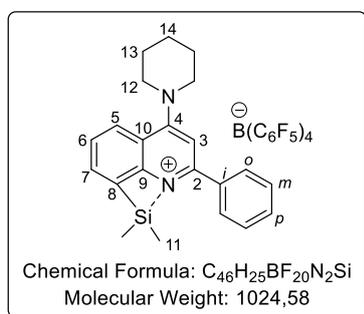
^{11}B { ^1H } NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.6.

^{19}F { ^1H } NMR (282 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -133.0– -133.5 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, $J = 20.3$ Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, $J = 19.8$ Hz, 8F, **F-meta**).

Synthesis of 1-(dimethyl)(2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)-quinolin-8-yl)silylium TFPFB [96]



The title compound **96** was synthesized according to general procedure **D** using (1.0 eq., 0.05 mmol, 46.1 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.05 mmol, 17.3 mg) of 8-(dimethylsilyl)-2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)-quinoline.



1-(dimethyl)(2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)-quinolin-8-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate [96]:

Yellowish solution;

^1H NMR (300 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.13 (dd, $J = 8.6, 0.9$ Hz, 1H, **H5**), 7.96 (dd, $J = 6.7, 0.8$ Hz, 1H, **H7**), 7.88 (dd, $J = 8.4, 7.5$ Hz, 1H, **H6**), 7.68 (td, $J = 4.3, 1.4$ Hz, 5H, **Ph**), 7.34 – 7.27 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.26 – 7.22 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.16 (ddd, $J = 8.1, 1.5, 0.6$ Hz, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 7.00 (s, 1H, **H3**), 5.58 (s, 1H, **Ph₃CH** [C-H]), 3.93 (d, $J = 5.5$ Hz, 4H, **H12**), 1.90 (q, $J = 3.9$ Hz, 6H, **H13, H14**), 1.00 (s, 6H, **H11**).

^{13}C NMR (76 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 158.8 (**C4**), 155.7 (**C2**), 155.0 (**C10**), 148.6 (d, $J = 241.1$ Hz, **B(C₆F₅)₄**), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 143.0 (**C-i**), 138.7 (dm, $J = 245.9$ Hz, **B(C₆F₅)₄**), 136.7 (dm, $J = 243.9$ Hz, **B(C₆F₅)₄**), 135.5 (**C7**), 132.6 (**C9**), 131.0 (**C-p**), 130.4 (**C-o**), 129.8 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 127.7 (**C5**), 127.5 (**C-m**), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 126.5 (**C6**), 115.3 (**C8**), 105.7 (**C3**), 57.3 (**Ph₃CH** [C-H]), 52.8 (**C12**), 26.3 (**C13**), 24.1 (**C14**), 0.6 (**C11**).

The *C-ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

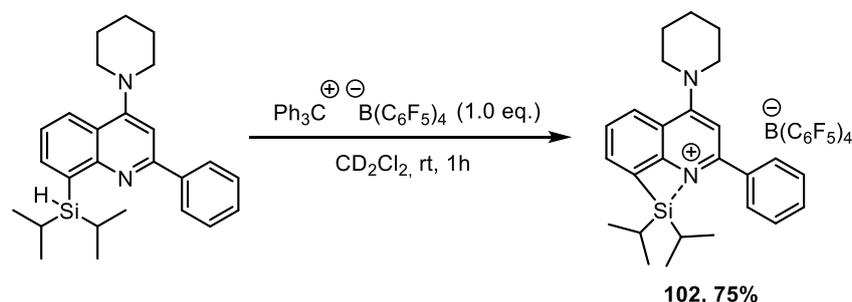
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 50.6.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 175.5 (N-quinoline), 114.2 (N-piperidine).

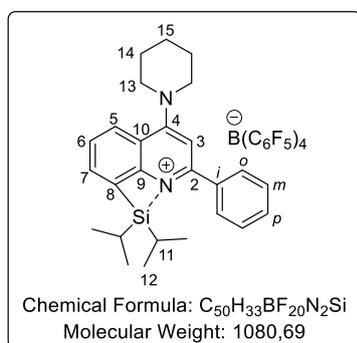
^{11}B { ^1H } NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.6.

^{19}F { ^1H } NMR (282 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -133.0– -133.5 (m, 8F, **F-ortho**), -163.5 (t, $J = 20.4$ Hz, 4F, **F-para**), -167.4 (t, $J = 19.4$ Hz, 8F, **F-meta**).

Synthesis of 1-(diisopropyl)(2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)-quinolin-8-yl)silylium TFPB [102]



The title compound **102** was synthesized according to general procedure **D** using (1.0 eq., 0.05 mmol, 46.1 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.05 mmol, 20.1 mg) of 8-(diisopropylsilyl)-2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)-quinoline.



1-(diisopropyl)(2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)-quinolin-8-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate [102]:

Yellowish solution;

^1H NMR (300 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.14 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, **H5**), 7.99 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H, **H7**), 7.71 – 7.60 (m, 5H, **Ph**), 7.53 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H, **H6**), 7.31 (td, $J = 6.8, 1.4$ Hz, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.28 – 7.17 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.15 (dt, $J = 9.4, 2.0$ Hz, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 6.97 (s, 1H, **H3**), 5.57 (s, 1H, **Ph₃CH** [C-H]), 3.93 (d, $J = 5.5$ Hz, 4H, **H13**), 1.92 (dd, $J = 8.3, 3.9$ Hz, 6H, **H14**, **H15**), 1.85 – 1.71 (m, 2H, **H11**), 1.11 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, **H12a**), 0.95 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, **H12b**).

^{13}C NMR (76 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 158.8 (**C4**), 155.3 (**C2**), 152.0 (**C10**), 148.7 (d, $J = 251.1$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 143.5 (**C-i**), 138.7 (dm, $J = 245.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.7 (dm, $J = 243.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.4 (**C7**), 132.6 (**C9**), 130.5 (**C-p**), 129.8 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 129.4 (**C-o**), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 127.5 (**C-m**), 127.3 (**C5**), 126.8 (**C6**), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 114.9 (**C8**), 105.7 (**C3**), 57.3 (**Ph₃CH** [C-H]), 52.9 (**C13**), 26.4 (**C14**), 24.0 (**C15**), 16.5 (**C12a**), 16.2 (**C12b**), 13.7 (**C11**).

The C-*ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

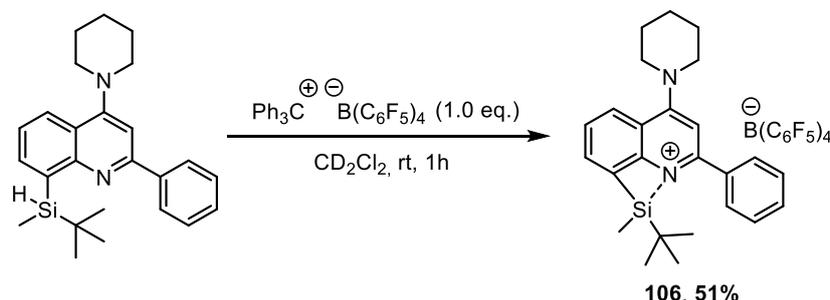
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 54.6.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 171.8 (N-quinoline), 115.4 (N-piperidine).

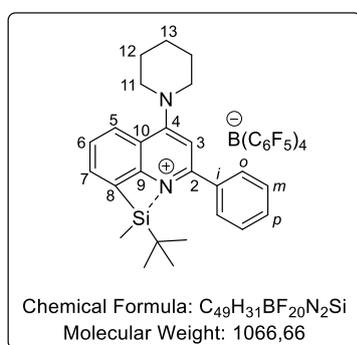
^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.6.

^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -133.0– -133.5 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, $J = 20.1$ Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, $J = 19.0$ Hz, 8F, **F-meta**).

Synthesis of 1-(*tert*-butylmethyl)(2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)-quinolin-8-yl) silylium TFPB [106]



The title compound **106** was synthesized according to general procedure **D** using (1.0 eq., 0.05 mmol, 46.1 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.05 mmol, 19.4 mg) of 8-(*tert*-butylmethyl)-2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)-quinoline.



1-(*tert*-butylmethyl)(2-phenyl-4-(piperidin-1-yl)-quinolin-8-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl) borate [106]:

Yellowish solution;

^1H NMR (600 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.13 (ddd, $J = 8.7, 1.7, 0.8$ Hz, 1H, **H5**), 7.97 (dt, $J = 6.7, 1.0$ Hz, 1H, **H7**), 7.91 – 7.85 (m, 1H, **H6**), 7.69 – 7.62 (m, 5H, **Ph**), 7.30 (td, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.24 – 7.20 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.15 – 7.13 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]),

6.92 (s, 1H, **H3**), 5.56 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, **Ph₃CH** [C-*H*]), 3.95 – 3.90 (m, 4H, **H11**), 1.94 – 1.85 (m, 6H, **H12**, **H13**), 1.16 (s, 3H, **Si-Me**), 0.79 (s, 9H, **Si-*t*-Bu**).

^{13}C NMR (76 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 158.7 (**C4**), 155.6 (**C2**), 151.5 (**C10**), 148.6 (dm, $J = 241.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 143.0 (C-*i*), 138.7 (dm, $J = 245.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.7 (dm, $J = 243.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 135.9 (**C7**), 132.6 (**C9**), 131.0 (C-*p*), 130.4 (C-*o*), 129.8 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 127.8 (C-*m*), 127.5 (**C5**), 127.0 (**C6**), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 115.0 (**C8**), 106.0 (**C3**), 57.3 (**Ph₃CH** [C-*H*]), 52.9 (**C11**), 26.4 (**C12**), 26.3 (**C13**), 24.8 (**Si-*t*-Bu**, **CH₃**), 24.0 (**Si-*t*-Bu**, **Cq**), -3.2 (**Si-Me**).

The C-*ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 51.6.

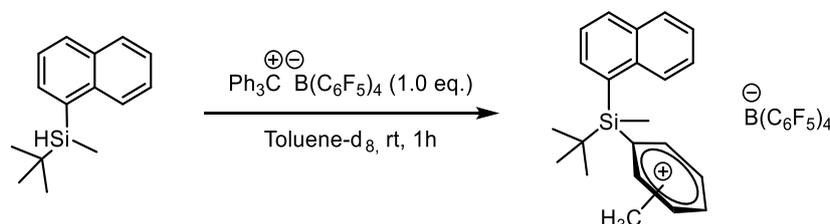
^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 172.2 (N-quinoline), 113.6 (N-piperidine).

^{11}B { ^1H } NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.6.

^{19}F { ^1H } NMR (282 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -133.0– -133.5 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, $J = 20.3$ Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, $J = 19.0$ Hz, 8F, **F-meta**).

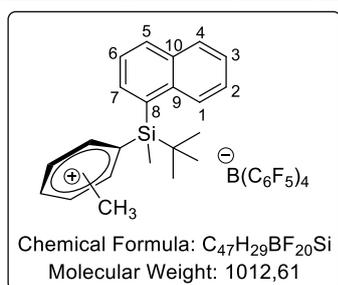
5. Synthesis of 8-silylnaphtalenium

Synthesis of *tert*-butyl(methyl)(naphtalen-1-yl)silylium stabilised by toluene TFPB [103]



In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1.0 eq., 0.40 mmol, 36.9 mg) in toluene- d_8 (0.3 mL), was added to the silane (1.0 eq., 0.40 mmol, 9.1 mg) and then injected to a dry J-Young NMR tube with a smaller diameter in order to see the lower polar phase. Deuterated solvent (0.2 mL) was used to wash the vials and complete the tube at room temperature. The tube was tightly closed, shaken, and then NMR spectroscopies were recorded of the reaction mixture.

tert-butyl(methyl)(naphtalen-1-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl) borate [103]:



Bi-phasic solution; polar phase analysed

The ^1H and ^{13}C cannot be attributed due to the very broad signals due to the bi-phasic solution.

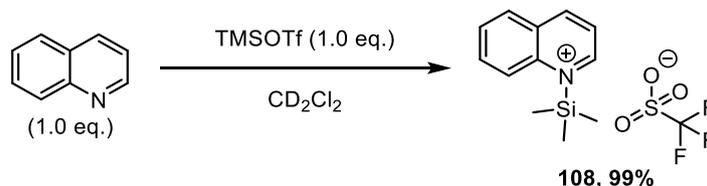
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Toluene- d_8) δ 81.6.

^{11}B (^1H) NMR (128 MHz, Toluene- d_8) δ -16.2.

^{19}F (^1H) NMR (376 MHz, Toluene- d_8) δ -131.6– -132.5 (m, 8F, *F-ortho*), -162.9 (t, $J = 22.2$ Hz, 4F, *F-para*), -166.8 (t, $J = 16.1$ Hz, 8F, *F-meta*).

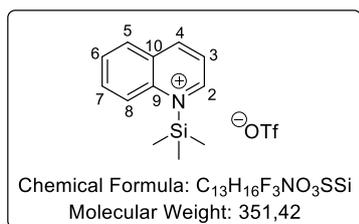
6. Molecules to measure the nitrogen-silicon interaction

Synthesis of 1-(trimethylsilyl)quinolin-1-ium trifluoromethane sulfonate [108]



In a glovebox free of moisture and oxygen, TMSOTf (1.0 eq., 0.4 mmol, 0.07 mL) is diluted in 0.5 mL of CD_2Cl_2 . Distilled quinoline (1.0 eq., 0.4 mmol, 0.05 mL) was added and injected to the dry J. Young NMR tube and the NMR spectrometries were recorded.

1-(trimethylsilyl)quinoline-1-ium trifluoromethanesulfonate [108]:



Colourless solution;

1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.93 (dd, $J = 4.5, 1.8$ Hz, 1H, **H4**), 8.23 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, **H2**), 8.12 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, **H8**), 7.87 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, **H5**), 7.75 (ddd, $J = 8.5, 6.9, 1.5$ Hz, 1H, **H7**), 7.58 (tt, $J = 6.9, 1.1$ Hz, 1H, **H6**), 7.45 (ddd, $J = 8.3, 4.3, 1.1$ Hz, 1H, **H3**), 0.54 (s, 9H, **Si-Me₃**).

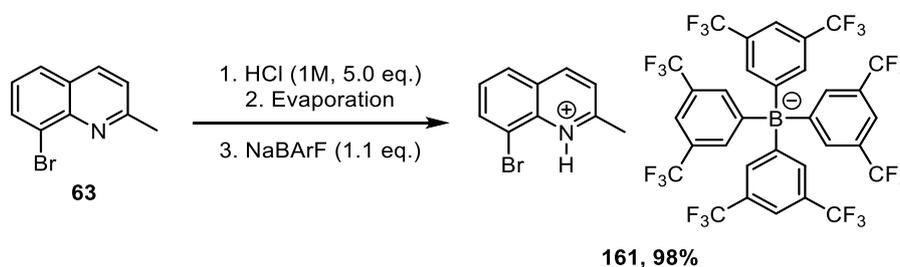
^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 174.1 (**C4**), 171.4 (**C9**), 160.7 (**C2**), 153.6 (**C7**), 152.4 (**C8**), 152.2 (**C10**), 151.9 (**C5**), 150.5 (**C6**), 145.0 (**C3**), 142.5 (d, $J = 317.6$ Hz, **CF₃**), 23.7 (**Si-Me₃**).

^{29}Si NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 43.8.

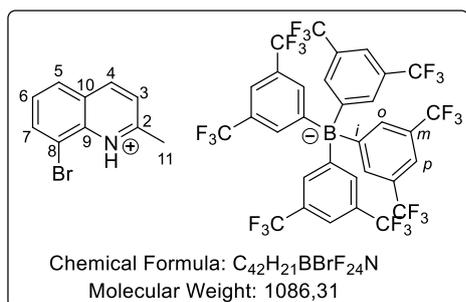
^{15}N (1H - ^{15}N HMBC) NMR (61 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 301.1

^{19}F NMR (377 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -77.7.

Synthesis of 8-bromo-2-methylquinolin-1-ium BarF [161]



A flask equipped with a magnetic stirrer was charged with 8-bromo-2-methylquinoline **63** (1.0 eq., 0.45 mmol, 100.0 mg) in 1M HCl (2.25 mL) was added. The mixture is stirred 15 min at room temperature and then evaporated. The residual solid and sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (1.1 eq., 0.50 mmol, 439.0 mg) were dissolved in DCM (3 mL) and a brownish precipitate yielded the product **161** (479.1 mg, 98%).



8-bromo-2-methylquinolin-1-ium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate [161]:

Brown solid;

Mp = 133-135°C (Acetone).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3310, 1638, 1608, 1356, 1278, 1126, 888, 839, 713.64, 682, 670.

1H NMR (300 MHz, Acetone- d_6) δ 9.30 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, **H4**), 8.55 (dd, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 1H, **H7**), 8.49 (dd, $J = 8.3, 1.2$ Hz, 1H, **H5**), 8.28 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, **H3**), 8.00 – 7.92 (m, 1H, **H6**), 7.83 – 7.77 (m, 8H, **H-o**), 7.69 (s, 4H, **H-p**), 3.28 (s, 3H, **H11**).

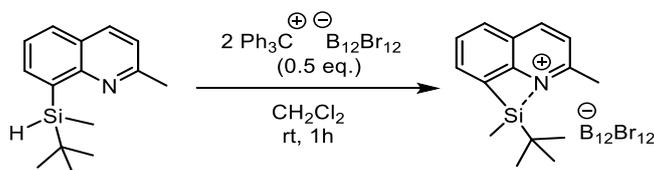
^{13}C NMR (101 MHz, Acetone- d_6) δ 205.2 (**CF₃**), 161.7 (dd, $J = 99.9, 49.7$ Hz, **C-i**), 147.4 (**C2**), 138.5 (**C4**), 134.6 (**C-o**), 130.2 (**C7**), 129.5 (**C6**), 129.3 (**C10**), 128.9 (**C9**), 125.8 (**C8**), 125.3 (**C5**), 123.1 (**C3**), 117.7-117.4 (m, **C-p**), 21.2 (**C11**).

^{15}N (1H - ^{15}N HMBC) NMR (61 MHz, Acetone- d_6) δ 193.4.

HRMS (TOF + MS) Calculated for cationic $C_{10}H_9NBr$ [**M**]⁺: 221.9912, found: 221.9915.

HRMS (TOF - MS) Calculated for anionic $C_{32}H_{12}BF_{24}$ $[M]^-$: 863.0654, found: 863.0661.

7. Procedure to obtain crystals of silylium ion



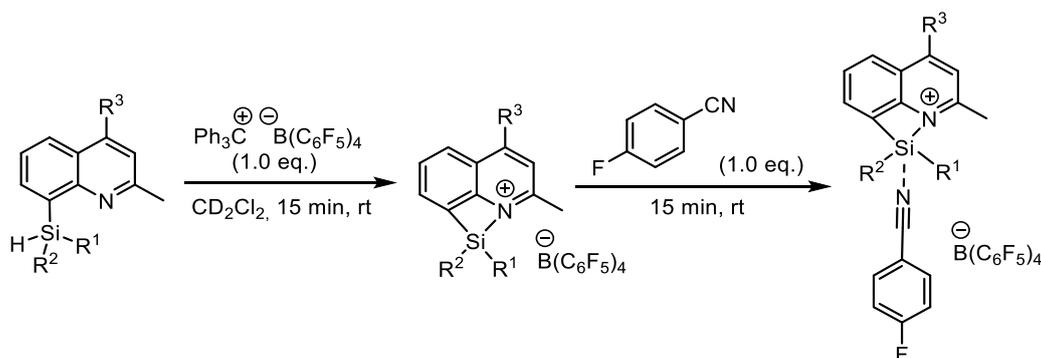
To a solution of $[Ph_3C][B_{12}Br_{12}]$ (0.5 eq., 0.18 mmol, 283.5 mg) in dry CH_2Cl_2 (3 mL) in a Schlenk flask equipped with a magnetic stirrer under inert atmosphere, a solution of 8-(*tert*-butylmethylsilyl)-2-methylquinoline (1.0 eq., 0.36 mmol, 87.6 mg) in CH_2Cl_2 (6 mL) was added. The mixture is stirred 1 h at room temperature under inert atmosphere. The mixture is then divided in three further Schlenk flasks of each 3 mL of the cationic mixture. Then carefully add the non-polar solvents on the top.

- Schlenk 1: 3 mL of hexane, 3 mL of CH_2Cl_2 .
- Schlenk 2: 3 mL of toluene, 3 mL of CH_2Cl_2 .
- Schlenk 3: 1 mL of toluene, 2 mL of hexane, 3 mL of CH_2Cl_2 .

After one week, the crystals obtained were suitable for X Ray diffraction.

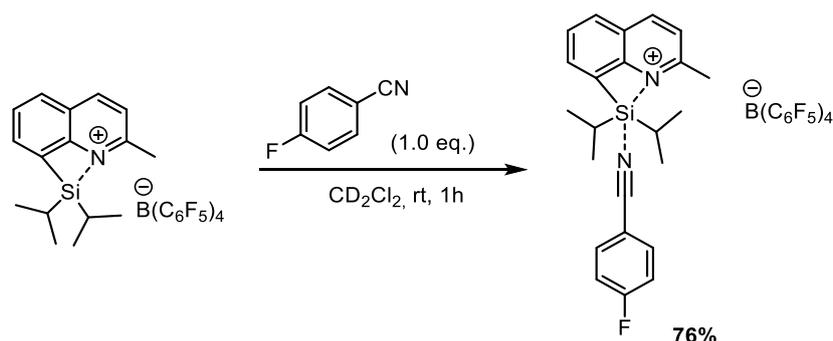
8. Lewis acidity scale developed by T. Müller

General procedure F to measure the Lewis acidity of the silylium ion

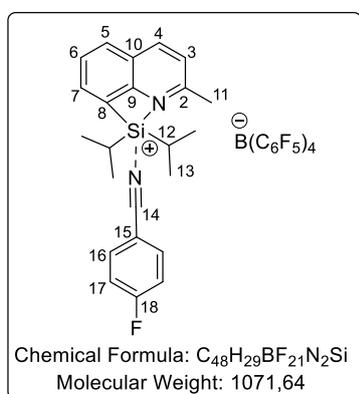


In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) in dichloromethane- d_2 (0.3 mL), was added to the silane (1.0 eq., 0.04 mmol) and then injected to a dry J-Young NMR tube. Then (1.0 eq., 0.04 mmol, 6.1 mg) of dry *p*-fluorobenzonitrile is weighted into another vial, dissolved in the deuterated solvent (0.2 mL) and added to the tube at room temperature. The tube was tightly closed, shaken, and then NMR spectroscopies were recorded of the reaction mixture.

1-(diisopropyl)(2-methyl-quinolin-8-yl)silylium TFPFB



The title compound **97** was measured according to general procedure **F** using (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.04 mmol, 10.0 mg) of 8-(diisopropylsilyl)-2-methylquinoline.

1-(diisopropyl)(2-methyl-quinolin-8-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate:

Yellowish solution;

^1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.26 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, **H4**), 8.07 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, **H5**), 8.01 (dd, $J = 8.9, 4.9$ Hz, 2H, **H16**), 7.94 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, **H7**), 7.67 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, **H6**), 7.49 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, **H3**), 7.39 (t, $J = 8.5$ Hz, 2H, **H17**), 7.30 (t, $J = 7.7$ Hz, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.25 – 7.20 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.15 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 5.57 (s, 1H, **Ph₃CH** [CH]), 2.76 (s, 3H, **H11**), 2.00 – 1.90 (m, 2H, **H12**), 1.17 (d, $J = 8.7$ Hz, 12H, **H13**).

^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 167.8 (d, $J = 263.2$ Hz, **C18**), 159.3 (**C2**), 152.2 (**C10**), 148.5 (dm, $J = 240.5$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 138.6 (dm, $J = 245.2$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 137.9 (**C4**), 137.4 (**C16**), 136.5 (dm, $J = 244.3$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 135.5 (**C7**), 131.0 (**C5**), 129.7 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 129.3 (**C9**), 128.9 (**C8**), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 127.7 (**C6**), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 124.7 (**C3**), 121.2 (**C14**), 118.6 (d, $J = 23.2$ Hz, **C17**), 103.2 (**C15**), 57.2 (**Ph₃CH** [C-H]), 24.2 (**C11**), 18.0 (**C13**), 14.8 (**C12**).

The C-*ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

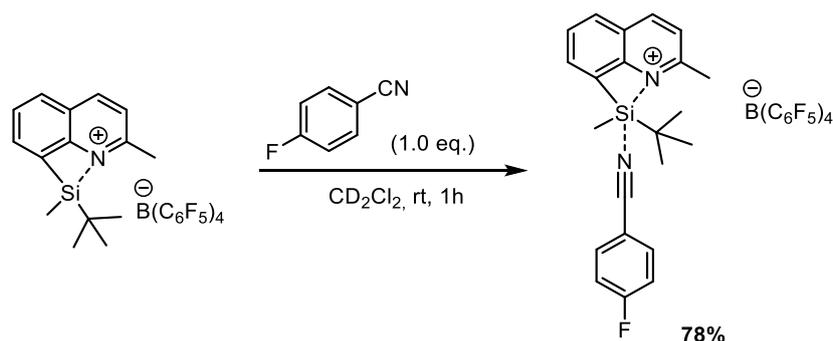
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (60 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 22.4.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (51 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 287.4.

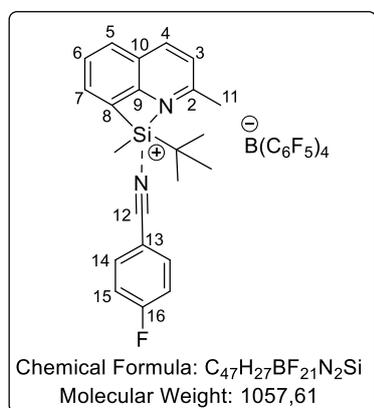
^{11}B { ^1H } NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.7.

^{19}F { ^1H } NMR (377 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -94.7, -133.1 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, $J = 20.4$ Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, $J = 16.9$ Hz, 8F, **F-meta**).

1-(tert-butyl(methyl))(2-methylquinolin-8-yl)silylium TPFPB



The title compound **104** was measured according to general procedure **F** using (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.04 mmol, 9.5 mg) of 8-(tert-butylmethylsilyl)-2-methylquinoline.

**1-(tert-butyl(methyl))(2-methylquinolin-8-yl)silylium****tetrakis(pentafluorophenyl)borate:**

Yellowish solution;

^1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.25 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, **H4**), 8.07 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, **H5**), 8.04 – 7.96 (m, 2H, **H14**), 7.95 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H, **H7**), 7.66 (dd, $J = 8.3, 6.9$ Hz, 1H, **H6**), 7.47 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, **H3**), 7.39 (t, $J = 8.4$ Hz, 2H, **H15**), 7.30 (ddd, $J = 7.8, 6.4, 1.6$ Hz, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.25 – 7.20 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.16 – 7.13 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 5.57 (s, 1H, **Ph₃CH** [CH]), 2.74 (s, 3H, **H11**), 1.23 (s,

9H, **Si-*t*-Bu**), 1.08 (s, 3H, **Si-Me**).

^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 167.9 (d, $J = 263.6$ Hz, **C16**), 159.3 (**C2**), 152.1 (**C10**), 148.5 (dm, $J = 240.4$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 138.6 (dm, $J = 245.2$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 137.4 (**C4**), 137.3 (**C14**), 136.7 (dm, $J = 244.3$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 135.6 (**C7**), 131.5 (**C5**), 131.0 (**C9**), 129.7 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 127.3 (**C6**), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 125.7 (**C8**), 124.4 (**C3**), 121.3 (**C12**), 118.6 (d, $J = 23.1$ Hz, **C15**), 103.2 (**C13**), 57.2 (**Ph₃CH** [C-*H*]), 27.4 (**Si-*t*-Bu**, **CH₃**), 24.2 (**C11**), 19.8 (**Si-*t*-Bu**, **C α**), -1.8 (**Si-Me**).

The C-*ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

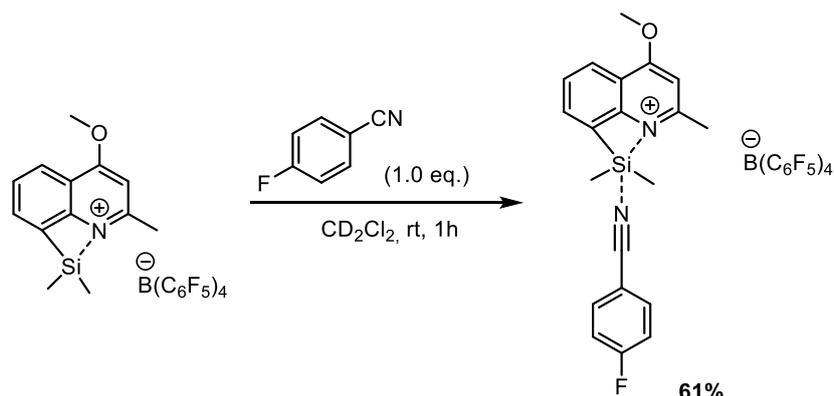
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (60 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 23.6.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (51 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 292.7.

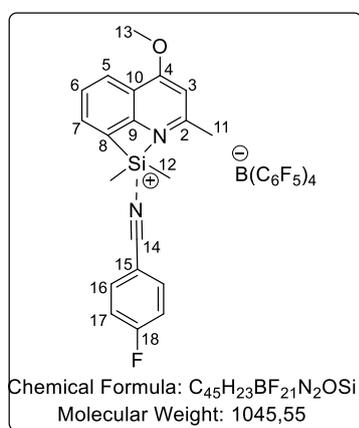
^{11}B [^1H] NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.7.

^{19}F [^1H] NMR (377 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -94.5, -133.1 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, $J = 20.4$ Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, $J = 16.9$ Hz, 8F, **F-meta**).

1-(dimethyl)(4-methoxy-2-methyl-quinolin-8-yl)silylium TFPFB



The title compound **92** was measured according to general procedure **F** using (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.04 mmol, 9.2 mg) of 8-(dimethylsilyl)-2-methyl-4-methoxyquinoline.



1-(dimethyl)(4-methoxy-2-methyl-quinolin-8-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate:

Yellowish solution;

^1H NMR (300 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.26 (dd, $J = 8.3, 1.1$ Hz, 1H, **H5**), 7.96 (dd, $J = 6.8, 1.1$ Hz, 1H, **H7**), 7.93 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, **H16**), 7.90 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, **H17**), 7.67 (dd, $J = 8.3, 6.8$ Hz, 1H, **H6**), 7.35 – 7.26 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.25 – 7.20 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.17 – 7.13 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 6.80 (s, 1H, **H3**), 5.57 (s, 1H, **Ph₃CH** [C-H]), 4.12 (s, 3H, **H13**), 2.70 (s, 3H, **H11**), 1.00 (s, 6H, **H12**).

^{13}C NMR (76 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 167.2 (d, $J = 260.5$ Hz, **C18**), 164.9 (**C4**), 159.7 (**C2**), 152.9 (**C10**), 148.52 (d, $J = 242.0$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 138.6 (dm, $J = 245.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.7 (dm, $J = 243.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.6 (d, $J = 10.2$ Hz, **C16**), 134.8, 129.8 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 129.6 (**C7**), 129.4 (**C9**), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 127.9 (**C6**), 127.3 (**C8**), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 125.5 (**C5**), 118.2 (d, $J = 23.2$ Hz, **C17**), 103.3 (**C3**), 102.8 (**C15**), 59.2 (**C13**), 57.3 (**Ph₃CH** [C-H]), 23.2 (**C11**), 1.8 (**C12**).

The C-*ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

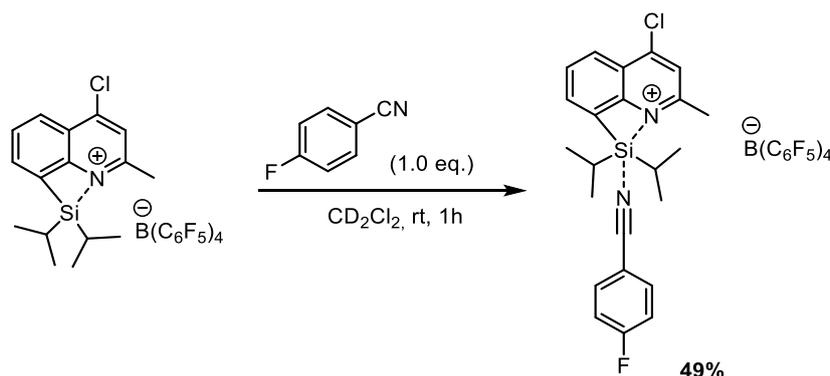
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (119 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 28.0.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (51 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 222.4.

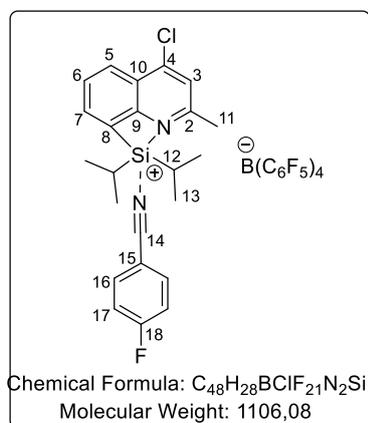
^{11}B { ^1H } NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.7.

^{19}F { ^1H } NMR (377 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -97.3, -133.0-133.1 (m, 8F, F-*ortho*), -163.5 (t, $J = 20.5$ Hz, 4F, F-*para*), -167.5 (t, $J = 16.8$ Hz, 8F, F-*meta*).

1-(diisopropyl)(2-methyl-quinolin-8-yl)silylium TFPB



The title compound **99** was measured according to general procedure **F** using (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.04 mmol, 11.7 mg) of 8-(diisopropylsilyl)-2-methyl-4-chloroquinoline.



1-(diisopropyl)(2-methyl-4-chloroquinolin-8-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate:

Yellowish solution;

^1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.71 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, **H5**), 8.43 (dd, $J = 7.1, 1.4$ Hz, 1H, **H7**), 8.10 (dd, $J = 8.6, 7.0$ Hz, 1H, **H6**), 8.00 (s, 1H, **H3**), 7.75 – 7.69 (m, 4H, **H16**, **H17**), 7.33 – 7.28 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.25 – 7.18 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.15 (dddd, $J = 6.9, 2.3, 1.5, 0.8$ Hz, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 5.57 (s, 1H, **Ph₃CH** [C-H]), 2.91 (s, 2H, **H11**), 1.65 – 1.55 (m, 2H, **H12**), 1.16 (d, $J = 6.2$ Hz, 6H, **H13a**),

1.12 (d, $J = 5.8$ Hz, 6H, **H13b**).

^{13}C NMR (76 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 165.7 (d, $J = 263.3$ Hz, **C18**), 158.8 (**C4**), 156.8 (**C2**), 148.4 (d, $J = 241.2$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 145.4 (**C10**), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 138.6 (dm, $J = 244.8$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.7 (dm, $J = 244.2$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 135.3 (d, $J = 9.5$ Hz, **C16**), 131.0 (**C7**), 130.4 (**C6**), 129.7 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 129.2 (**C9**), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 127.1 (**C8**), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 124.0 (**C5**), 118.6 (**C3**), 117.3 (d, $J = 22.9$ Hz, **C17**), 108.4 (**C15**), 57.3 (**Ph₃CH** [C-H]), 22.1 (**C11**), 17.6 (**C13a**), 17.5 (**C13b**), 15.4 (**C12**).

The C-*ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 28.5.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 179.1.

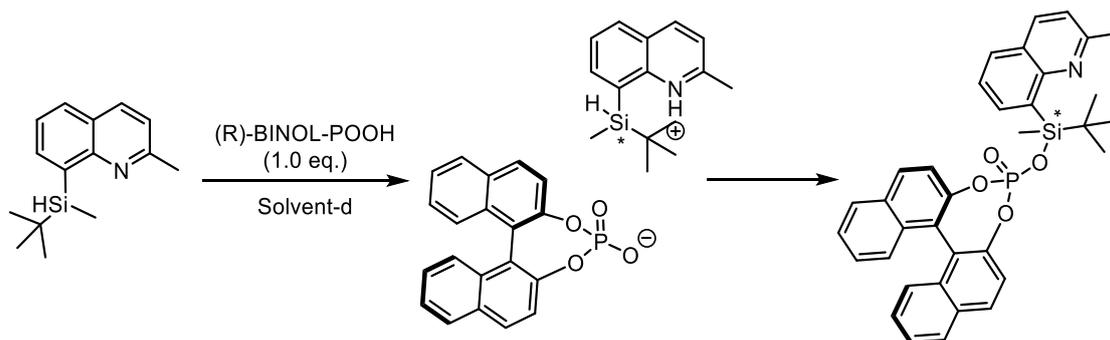
^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.7.

^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (377 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -94.7, -133.1 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, $J = 20.4$ Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, $J = 16.9$ Hz, 8F, **F-meta**).

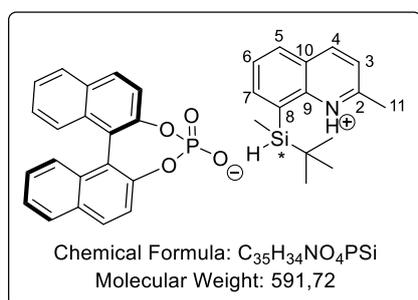
Experimental part - Chapter 3

1. Trials to obtain diastereoisomeric salts

Attempts with (R)-BINOL-POOH



Silane (1.0 eq., 0.02 mmol, 5.0 mg) was weighted into a vial. R-BINOL-POOH (1.02 eq., 0.02 mmol, 7.3 mg) was weighted in another vial. Both were dissolved in acetonitrile- d_3 or in methanol- d_4 and the resulting mixture was analysed by NMR.



Diastereoisomeric salts:

(d.r. = 1:1); Colourless solution;

IR (KBr) ν_{max} (cm $^{-1}$) = 3442, 2538, 2088, 1641, 1462, 1434, 1243, 1100, 1070, 962, 849, 833, 751, 658.

1H NMR (300 MHz, Methanol- d_4) δ 8.65 (dd, J = 8.5, 5.0 Hz, 1H, **H4**), 8.18 – 8.14 (m, 1H, **H5**), 8.12 (dt, J = 8.3, 1.9 Hz, 1H, **H7**), 8.06 – 8.00 (m, 2H, **BINAP**), 7.95 (dd, J = 8.3, 1.1 Hz, 2H, **BINAP**), 7.74 (t, J = 7.5 Hz, 1H, **H6**), 7.67 (dd, J = 8.5, 4.8 Hz, 1H, **H3**), 7.54 (dd, J = 8.8, 1.0 Hz, 2H, **BINAP**), 7.42 (ddd, J = 8.2, 5.1, 2.9 Hz, 2H, **BINAP**), 7.27 – 7.20 (m, 4H, **BINAP**), 4.78 – 4.70 (m, 1H, **Si-H**), 2.92 (s, 3H, **H11b**), 2.91 (s, 3H, **H11a**), 0.99 (s, 9H, [**Si-t-Bu**]_a), 0.98 (s, 9H, [**Si-t-Bu**]_b), 0.56 (d, J = 2.1 Hz, 3H, [**Si-Me**]_a), 0.54 (d, J = 2.1 Hz, 3H, [**Si-Me**]_b).

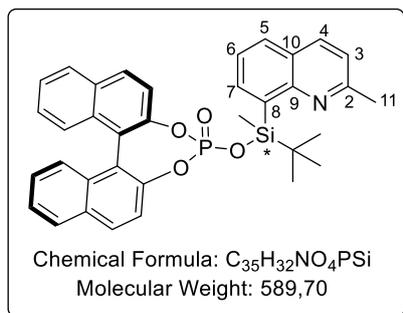
^{13}C NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 158.4 (**C2**), 141.4 (**C10a**), 141.3 (**C10b**), 140.1 (**C9**), 132.3 (**C4**), 131.3 (**C7**), 130.2 (**BINAP**), 129.9 (**C5**), 128.1 (**BINAP**), 126.6 (**BINAP**), 126.4 (**C6**), 125.9 (**BINAP**), 124.7 (**BINAP**), 122.3 (**BINAP**, **Cq**), 121.8 (**C3**), 121.3 (**BINAP**), 26.6 (**Si-t-Bu**, **CH₃**), 24.7 (**C11**), 16.6 (**Si-t-Bu**, **Cq**), -8.3 (**Si-Me**).

^{29}Si (1H - ^{29}Si HMBC) NMR (60 MHz, Methanol- d_4) δ -4.6.

^{31}P NMR (122 MHz, Acetonitrile- d_3) δ 5.6.

Diastereoisomeric silyl ether:

(d.r. = 0.42:0.58); Yellow oil;



IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3043, 2959, 1659, 1600, 1549, 1506, 1485, 1456, 1425, 1321, 1281, 1247, 1180, 1149, 1043, 865, 842, 816, 784, 739, 693, 647, 554.

¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.50 (dd, J = 8.5, 2.6 Hz, 1H, **H3**), 8.01 (ddd, J = 8.2, 4.0, 1.4 Hz, 1H, **H7**), 7.94 (ddd, J = 8.3, 6.9, 1.4 Hz, 1H, **H5**), 7.90 – 7.85 (m, 4H, **BINAP**), 7.68 (ddd, J = 8.3, 7.0, 1.9 Hz, 1H, **H6**), 7.40 (tt, J = 8.9, 1.1 Hz, 5H, **H3**, **BINAP**), 7.27 – 7.15 (m, 4H, **BINAP**), 2.65 (d, J = 5.5 Hz, 3H, **H11a**), 2.65 (d, J = 5.5

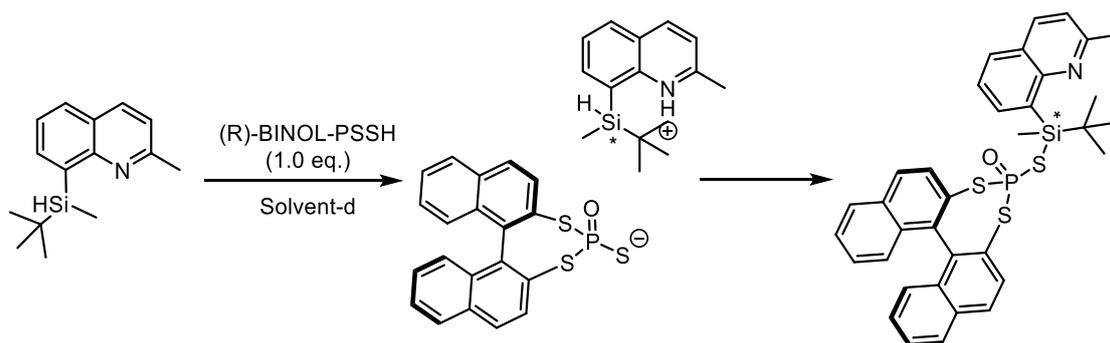
Hz, 3H, **H11b**), 0.85 (d, J = 6.1 Hz, 9H, [**Si-*t*-Bu**]_a), 0.83 (d, J = 6.1 Hz, 9H, [**Si-*t*-Bu**]_b), 0.46 (s, 3H, [**Si-Me**]_b), 0.45 (s, 3H, [**Si-Me**]_a).

¹³C NMR (101 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 158.0 (**C2a**), 157.9 (**C2b**), 149.9 (**C10b**), 149.8 (**C10a**), 145.1 (**C9b**), 144.8 (**C9a**), 140.7 (**BINAP**), 133.1 (**C4**), 131.9 (**C7**), 131.2 (**BINAP**), 130.8 (**C5a**), 130.8 (**C5b**), 129.4 (**BINAP**), 128.5 (**C6a**), 128.4 (**C6b**), 127.5 (**C8a**), 127.5 (**C8b**), 127.3 ([**BINAP**]_a), 127.3 ([**BINAP**]_b), 126.0 (**BINAP**), 123.4 (**C3a**), 123.4 (**C3b**), 122.6 ([**BINAP**]_a), 122.6 ([**BINAP**]_b), 25.9 ([**Si-*t*-Bu**]_a, **CH**₃), 25.8 ([**Si-*t*-Bu**]_b, **CH**₃), 22.9 (**C11b**), 22.7 (**C11a**), 19.8 (**Si-*t*-Bu**, **Cq**), -3.86 ([**Si-Me**]_a), -3.97 ([**Si-Me**]_b).

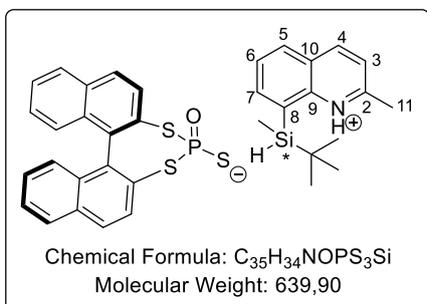
²⁹Si NMR (60 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 11.9, 11.7.

³¹P NMR (122 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 3.5.

Attempts with (R)-BINOL-PSSH



Silane (1.0 eq., 0.02 mmol, 5.0 mg) was weighted into a vial. R-BINOL-PSSH (1.02 eq, 0.02 mmol, 7.98 mg) was weighted in another vial. Both were dissolved in acetonitrile-*d*₃ or in methanol-*d*₄ and the resulting mixture was analysed by NMR.



Diastereoisomeric salts:

(d.r. = 1:1); Colourless solution;

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3451, 2928, 2260, 2116, 1628, 1603, 1542, 1506, 1462, 1363, 1325, 1258, 1228, 1154, 1070, 983, 948, 865, 825, 801, 791, 717, 687, 611, 570.

¹H NMR (300 MHz, Methanol-*d*₄) δ 8.87 (d, J = 8.5 Hz, 1H, **H4a**), 8.83 (d, J = 8.6 Hz, 1H, **H4b**), 8.29 – 8.18 (m, 2H, **H7**, **H5**), 7.96 (d, J = 8.8 Hz, 2H, **BINAP**), 7.91 (dd, J = 8.3, 1.2 Hz, 2H, **BINAP**), 7.89 – 7.81 (m, 1H, **H6**), 7.79 (d, J = 8.5 Hz, 1H, **H3a**), 7.72 (d, J = 8.5 Hz, 1H, **H3b**), 7.50 (dd, J = 8.8, 1.4 Hz, 2H, **BINAP**), 7.37 (dddd, J = 7.2, 6.4, 1.6, 0.7 Hz, 2H, **BINAP**), 7.28 – 7.15 (m, 4H, **BINAP**), 4.93-4.88 (m, 1H, **Si-H**), 3.01 (s, 3H, **H11a**), 2.95 (s,

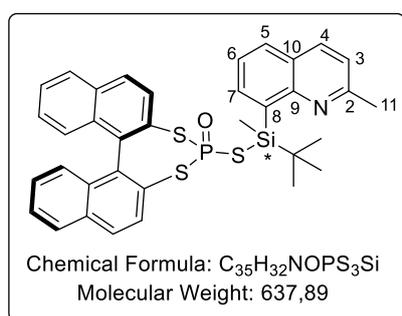
3H, **H11b**), 0.97 (s, 9H, [**Si-t-Bu**]_a), 0.97 (s, 9H, [**Si-t-Bu**]_b), 0.53 (d, $J = 3.8$ Hz, 3H, [**Si-Me**]_a), 0.57 (d, $J = 3.8$ Hz, 3H, [**Si-Me**]_b).

¹³C NMR (101 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 159.7 (**C2a**), 159.6 (**C2b**), 150.6 (**C10a**), 150.5 (**C10b**), 148.9 (**C4a**), 148.8 (**C4b**), 143.2 (**C7**), 141.4 (**C9**), 133.0 (**BINAP**, **Cq**), 131.7 (**C5a**), 131.6 (**C5b**), 129.8 (**BINAP**), 129.4 (**C6**), 128.9 (**BINAP**), 126.9 (**BINAP**), 126.5 (**BINAP**), 125.3 (**BINAP**), 124.2 (**C3a**), 124.2 (**C3b**), 123.7 (**BINAP**, **Cq**), 26.6 (**Si-t-Bu**, **CH**₃), 22.1 (**C11a**), 22.1 (**C11b**), 17.3 (**Si-t-Bu**, **Cq**), -8.4 ([**Si-Me**]_a), -8.5 ([**Si-Me**]_b).

²⁹Si NMR (60 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ -15.4.

¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (41MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 186.4.

³¹P NMR (122 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 132.7.



Diastereoisomeric silyl ether:

(d.r. = 0.45:0.55); Yellow oil;

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2929, 1644, 1601, 1587, 1506, 1462, 1324, 1259, 1228, 1154, 1070, 982, 948, 852, 825, 803, 793, 755, 717, 687, 611, 570, 529, 462.

¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.85 (dd, $J = 9.5, 8.6$ Hz, 1H, **H4**), 8.25 – 8.19 (m, 1H, **H5**), 8.10 (td, $J = 7.1, 1.4$ Hz, 1H, **H7**), 8.01 – 7.91 (m, 4H, **BINAP**), 7.84 (ddd, $J = 8.2, 7.0, 3.2$ Hz, 1H, **H6**), 7.77 – 7.69 (m, 1H, **H3**), 7.50 – 7.37 (m, 4H, **BINAP**), 7.30 – 7.19 (m, 4H, **BINAP**), 2.87 (s, 3H, **H11b**), 2.84 (s, 3H, **H11a**), 0.92 (s, 9H, [**Si-t-Bu**]_a), 0.92 (s, 9H, [**Si-t-Bu**]_b), 0.61 (s, 3H, [**Si-Me**]_a), 0.56 (s, 3H, [**Si-Me**]_b).

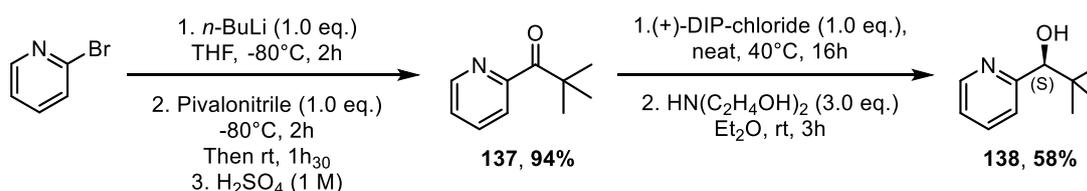
¹³C NMR (76 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 147.3 (**C2b**), 147.2 (**C2a**), 141.4 (**C10a**), 141.4 (**C10b**), 137.9 (**C9b**), 137.8 (**C9a**), 132.5 (**C4b**), 132.4 (**C4a**), 131.0 (**C7a**), 131.0 (**C7b**), 130.6 (**BINAP**), 129.2 ([**BINAP**]_a), 129.2 ([**BINAP**]_b), 128.6 (**C5**), 128.3 (**BINAP**), 127.1 (**C8b**), 127.0 (**C8a**), 127.0 ([**BINAP**]_b), 127.0 ([**BINAP**]_a), 126.3 (**BINAP**), 125.9 (**BINAP**), 124.7 (**BINAP**), 123.7 (**C6b**), 123.7 (**C6a**), 123.1 (**C3b**), 123.1 (**C3a**), 24.7 (**Si-t-Bu**, **CH**₃), 21.4 (**C11b**), 21.3 (**C11a**), 18.9 (**Si-t-Bu**, **Cq**), -4.7 ([**Si-Me**]_a), -4.7 ([**Si-Me**]_b).

²⁹Si NMR (60 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 15.3 (Si_b), 15.2 (Si_a).

³¹P NMR (122 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 133.4.

2. Formation of silyl ethers

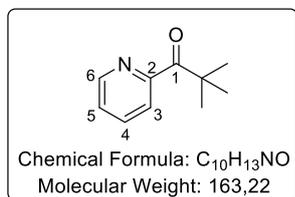
Synthesis of chiral nucleophile (S)-2-(1-methoxy-2,2-dimethylpropyl)pyridine [(S)-138]



Prepared by modification of a literature procedure²⁶⁴, a round-bottom Schlenk flask equipped with a magnetic stirrer was charged with 2-bromopyridine (1.0 eq., 30.0 mmol, 2.86 mL) in THF (100 mL) under inert atmosphere. The mixture was cooled at -80°C and *n*-BuLi solution in hexanes (1.0 eq., 30.0 mmol, 1.6 M, 18.75 mL) was added dropwise over a period of 30 min. After stirring for 2h at -80°C, (1.0 eq., 30.0 mmol, 3.32 mL) of pivalonitrile was added. The reaction mixture was stirred for 2h at -80°C and then warmed up slowly at room temperature, and then stirred an additional 1h30. A solid precipitated. The reaction mixture was transferred to another flask, cooled down with an ice bath and charged with H₂SO₄ (60 mL, 1M) with a vigorous stirring. After 1h30 of stirring, the phases were separated, the product was extracted from the aqueous layer with Et₂O (3 x 20 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered, and the solvents removed under reduced pressure. Further purification was not necessary but if not, distillation at 100-140°C under full vacuum (0.2 mbar) contains the pure product **137** as a colourless oil (4.61 g, 94%).

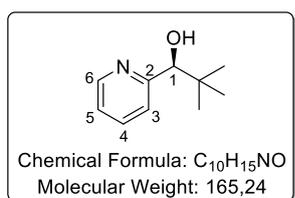
Prepared by modification of a literature procedure²⁶⁵, a round-bottom Schlenk flask equipped with a magnetic stirrer was charged with (+)-B-chlorodiisopinocampheylborane ((+)-DIP-Cl) (1.0 eq., 15.4 mmol, 2.51 g) under inert atmosphere. Then (1.0 eq., 15.4 mmol, 4.93 g) of 2-pivaloylpyridine was added and the mixture was stirred at 40°C for 16h. After cooling the reaction mixture to room temperature, the mixture was dissolved in Et₂O (50 mL). In a separated flask with a stirring bar, (3.0 eq., 46.1 mmol, 4.45 mL) diethanolamine was dissolved in Et₂O (20 mL). The reaction mixture was transferred to the second flask at rt and the mixture was stirred for 3h. A white solid precipitated. The precipitate was filtered off and the solvent were removed under reduced pressure. The residue was purified by chromatography on silica gel with PE:EtOAc (85:15 to 75:25) to give the product **138** as a colourless oil (1.47 g, 58%).

The ¹H NMR of the products are in agreement with the data reported in the literature^{264,265}.



2-pivaloylpyridine [137]:

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.60 (ddd, *J* = 4.7, 1.8, 0.9 Hz, 1H, **H6**), 7.87 (dt, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1H, **H4**), 7.77 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H, **H5**), 7.36 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.3 Hz, 1H, **H3**), 1.45 (s, 9H, ***t*-Bu, CH₃**).



(S)-2,2-dimethyl-1-(pyridin-2-yl)propan-1-ol [138]:

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.57 – 8.52 (m, 1H, **H6**), 7.63 (td, *J* = 7.6, 1.8 Hz, 1H, **H4**), 7.22 – 7.16 (m, 2H, **H5, H3**), 4.35 (s, 1H, **H1**), 4.31 (brs, 1H, **OH**), 0.91 (s, 9H, ***t*-Bu**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 160.0 (**C2**), 147.9 (**C6**), 135.7 (**C4**), 123.0 (**C5**), 122.5 (**C3**), 80.4 (**C1**), 36.4 (***t*-Bu, Cq**), 26.0 (***t*-Bu, CH₃**).

¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 300.5.

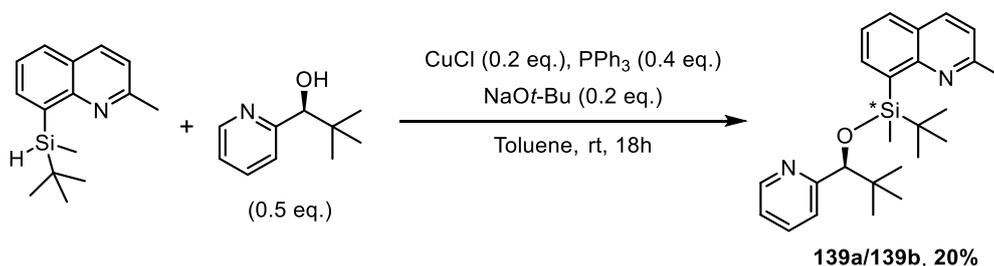
[α]_D²⁵ (*c* = 1 in CHCl₃) = -10.6. Chiral HPLC was realised but without success. However, Dr. Künzler synthesized the (R)-enantiomer with a [α]_D²⁵ (*c* = 1 in CHCl₃) = +11.4 for ee = 96% with a Chiral GC²⁶⁶.

²⁶⁴ M. B. Díaz-Valenzuela, S. D. Phillips, M. B. France, M. E. Gunn, M. L. Clarke, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 1227–1232.

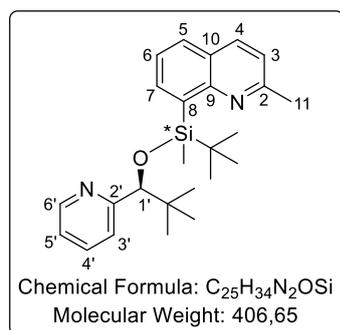
²⁶⁵ G. Chelucci, F. Soccolini, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 1235–1238.

²⁶⁶ T. Müller, S. Künzler, S. Rathjen, K. Rüger, M. S. Würdemann, M. Wernke, P. Tholen, C. Girschik, M. Schmidtman, Y. Landais, *Chem. – Eur. J.* **2020**, chem.202002977.

Dehydrogenative coupling of (S)-2,2-dimethyl-1-(pyridin-2-yl)propan-1-ol with hydrosilane [139]:



Following a modified procedure²⁶⁷, a Schlenk flask equipped with a magnetic stirrer was charged with CuCl (0.2 eq., 0.14 mmol, 14.4 mg), PPh₃ (0.4 eq., 0.29 mmol, 76.2 mg) and degassed toluene (1.2 mL). Solid NaOt-Bu (0.2 eq., 0.14 mmol, 14.0 mg) was added. The resulting pale-yellow solution was stirred for 2 min. A solution of alcohol (**S**)-**138** (0.5 eq., 0.36 mmol, 60.0 mg) in toluene (0.6 mL) and racemic silane (1.0 eq., 0.72 mmol, 176.0 mg) in toluene (0.6 mL) were added in one portion. The colour immediately changed to bright yellow and then darkened to orange within 2 h. The reaction mixture was stirred at rt for 18 h. The solvents were removed under reduced pressure. Purification by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with EtOAc in PE (99:1 to 92:8 PE:EtOAc) did allow a separation of the diastereomers **139a/139b** which have been isolated (29.0 mg, 20%) and recovered hydrosilane **84** (78.0 mg, 44%).



8-(tert-butyl((S)-2,2-dimethyl-1-(pyridin-2-yl)propoxy)(methyl)silyl)-2-methylquinoline [139a/139b]:

(d.r. = 1:1.6); Colourless liquid;

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3048, 2956, 2929, 2855, 1591, 1499, 1471, 1434, 1361, 1248, 1102, 1077, 1030, 853, 832, 800, 777, 753.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₂₅H₃₅N₂OSi [M+H]⁺ : 407.25132, found : 407.25070.

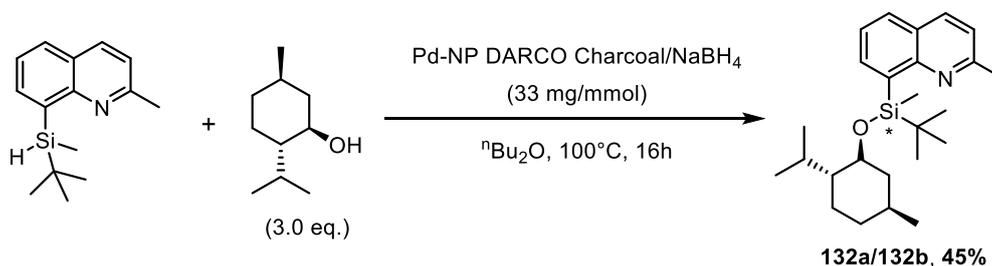
¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.50 – 8.47 (m, 1H, **H6'**_A), 8.38 (ddd, *J* = 4.9, 1.7, 1.1 Hz, 1H, **H6'**_B), 8.26 (dd, *J* = 6.8, 1.5 Hz, 1H, **H7**_A), 8.01 (dd, *J* = 6.8, 1.5 Hz, 1H, **H7**_B), 7.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H **H4**_A), 7.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, **H4**_B), 7.77 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 2H, **H5**), 7.69 – 7.66 (m, 2H, **H4'**), 7.50 (dd, *J* = 8.0, 6.9 Hz, 2H, **H6**), 7.39 – 7.33 (m, 1H, **H3'**_A), 7.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, **H3**), 7.17 – 7.12 (m, 2H, **H3'**_B, **H5'**_A), 6.98 (ddd, *J* = 6.9, 4.9, 2.0 Hz, 1H, **H5'**_B), 4.82 (s, 1H, **H1'**_B), 4.77 (s, 1H, **H1'**_A), 2.64 (s, 3H, **H11**_A), 2.60 (s, 3H, **H11**_B), 0.98 (s, 9H, **t-Bu**_B), 0.93 (s, 9H, **Si-t-Bu**_B), 0.93 (s, 9H, **t-Bu**_A), 0.75 (s, 9H, **Si-t-Bu**_A), 0.56 (s, 3H, **Si-Me**_A), 0.49 (s, 3H, **Si-Me**_B).

¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 163.2 (**C2'**_A), 163.1 (**C2'**_B), 157.2 (**C2**_A), 157.1 (**C2**_B), 152.4 (**C10**_A), 152.1 (**C10**_B), 147.6 (**C6'**_A), 147.4 (**C6'**_B), 138.0 (**C4**_A), 137.7 (**C4**_B), 136.8 (**C9**), 136.0 (**C7**_A), 135.9 (**C7**_B), 135.3 (**C4'**_A), 135.3 (**C4'**_B), 129.0 (**C5**_A), 128.8 (**C5**_B), 125.9 (**C8**_A), 125.7 (**C8**_B), 125.3 (**C6**_B), 125.0 (**C6**_A), 123.4 (**C3'**_A), 123.0 (**C3'**_B), 122.0 (**C5'**_A), 121.7 (**C5'**_B), 121.3 (**C3**_A), 121.2 (**C3**_B), 85.4 (**C1**_B), 84.7 (**C1**_A), 36.8 (**t-Bu**, **Cq**_A), 36.8 (**t-Bu**, **Cq**_B), 27.4 (**t-Bu**_B, **CH**₃), 27.1 (**t-Bu**_A, **CH**₃), 26.7 (**Si-t-Bu**_B, **CH**₃), 26.6 (**Si-t-Bu**_A, **CH**₃), 25.0 (**C11**_A), 24.9 (**C11**_B), 20.4 (**Si-t-Bu**, **Cq**_B), 19.9 (**Si-t-Bu**, **Cq**_A), -3.5 (**Si-Me**_A), -4.3 (**Si-Me**_B).

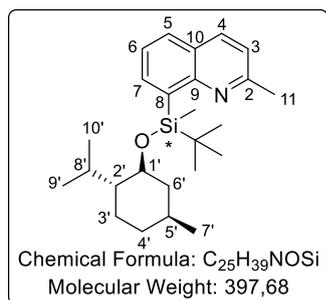
²⁶⁷ S. Rendler, G. Auer, M. Keller, M. Oestreich, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1171–1182.

²⁹Si NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 10.0 (Si_A), 8.9 (Si_B).

Dehydrogenative coupling of (-)-menthol with hydrosilane [132]:



A sealed tube equipped with a magnetic stirrer was charged with (-)-menthol (3.0 eq., 1.8 mmol, 281.3 g). It was introduced into a glovebox free of moisture and oxygen and Pd-NP DARCO® Charcoal/NaBH₄ catalyst (20 mg, 33 mg/mmol) was added²⁶⁸. The tube was capped and taken out from the glovebox. 1.5 mL anhydrous *n*-dibutyl ether (distilled over Na⁰) was added via a syringe, followed by the addition of a solution of silane (1.0 eq., 0.6 mmol, 145.9 mg) in *n*-Bu₂O (1 mL) via syringe. The reaction mixture was heated at 100°C for 16 h. After the reaction is completed, it was filtered through a short plug of silica to remove Pd-catalyst eluting with dichloromethane and the solvents were removed under reduced pressure. Purification by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE (100% to 95:5 PE:DCM) as eluant did not allow a separation of the diastereoisomers **132a/132b** which have been isolated as a mixture (107.0 mg, 45% yield).



8-(tert-butyl(((1R,2R,5S)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)(methyl)silyl)-2-methylquinoline [132a/133b]:

(d.r. = 1:1); Colourless liquid;

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3044, 2955, 2927, 2855, 1603, 1557, 1499, 1471, 1461, 1371, 1259, 1248, 1083, 1067, 1031, 865, 827, 800, 778, 715, 591, 469.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₂₅H₃₈NOSi [M+H]⁺ : 398.28737, found : 398.28718.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.09 (dd, *J* = 6.8, 1.6 Hz, 1H, **H4_A**), 8.04 (dd, *J* = 6.8, 1.5 Hz, 1H, **H4_B**), 7.98 (Brd, *J* = 8.4 Hz, 2H, **H7**), 7.75 (dd, *J* = 8.1, 1.6 Hz, 2H, **H5**), 7.46 (ddd, *J* = 8.0, 6.9, 3.9 Hz, 2H, **H6**), 7.20 (Brd, *J* = 8.4 Hz, 2H, **H3**), 3.73 – 3.56 (m, 2H, **H1'**), 2.67 (s, 6H, **H11**), 2.52 (pd, *J* = 7.0, 2.7 Hz, 1H, **H6'a_A**), 2.38 – 2.25 (m, 1H, **H6'a_B**), 2.02 (d, *J* = 12.3 Hz, 1H, **H8'a**), 1.78 (dd, *J* = 10.8, 6.1 Hz, 1H, **H8'b**), 1.67 – 1.52 (m, 4H, **H3'a**, **H4'a**), 1.41 – 1.18 (m, 6H, **H' menthol**), 1.16 – 0.99 (m, 4H, **H' menthol**), 0.96 (d, *J* = 7.1 Hz, 3H, **H9'b**), 0.93 (s, 9H, **Si-t-Bu_A**), 0.90 (s, 9H, **Si-t-Bu_B**), 0.87 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, **H9'b**), 0.83 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, **H7'a**), 0.77 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, **H7'b**), 0.74 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, **H10'a**), 0.73 (s, 3H, **Si-Me_B**), 0.69 (s, 3H, **Si-Me_B**), 0.58 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, **H10'b**).

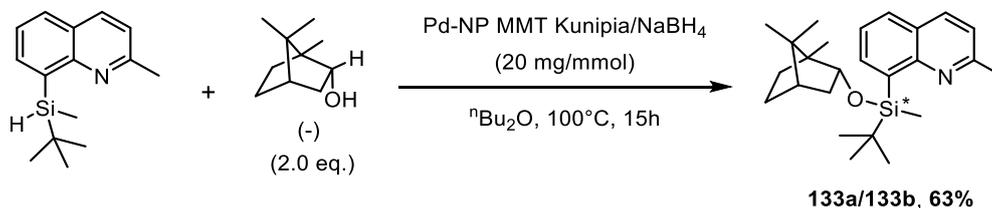
¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.0 (**C2_A**), 157.0 (**C2_B**), 152.0 (**C10**), 138.4 (**C4**), 137.8 (**C7**), 135.8 (**C5**), 128.7 (**C9_B**), 128.6 (**C9_B**), 126.0 (**C8_A**), 125.6 (**C8_B**), 124.8 (**C6_A**), 124.8 (**C6_B**), 121.1 (**C3_A**), 121.0 (**C3_B**), 73.4 (**C1'a**), 73.0 (**C1'b**), 50.9 (**C2'a**), 50.6 (**C2'b**), 45.7 (**C6'a**), 45.6 (**C6'b**), 34.7 (**C4'a**), 34.6 (**C4'b**), 31.8 (**C5'**), 27.2 (**Si-t-Bu_A**, **CH₃**), 26.9 (**Si-t-Bu_B**, **CH₃**), 25.0 (**C11**), 22.8 (**C8'a**), 22.7 (**C8'b**), 22.4 (**C7'a**), 22.2

²⁶⁸ S. Pramanik, A. Fernandes, V. Liautard, M. Pucheault, F. Robert, Y. Landais, *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 728–732.

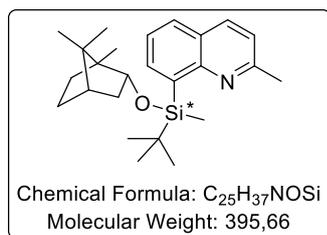
(C7'B), 21.5 (C9'A), 21.4 (C9'B), 19.6 (Si-t-Bu, CqA), 19.5 (Si-t-Bu, CqB), 15.8 (C10'A), 15.6 (C10'B), -2.2 (Si-MeA), -4.0 (Si-MeB).

²⁹Si NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.2 (SiA), 5.2 (SiB).

Dehydrogenative coupling of (-)-borneol with hydrosilane [133]:



A sealed tube equipped with a magnetic stirrer was charged with (-)-borneol (2.0 eq., 10.0 mmol, 1.543 g). It was introduced into a glovebox free of moisture and oxygen and Pd-NP MMT Kunipia/NaBH₄ catalyst (100 mg, 20 mg/mmol) was added²⁶⁸. The tube was capped and taken out from the glovebox. 10 mL anhydrous *n*-dibutyl ether (distilled over Na⁰) was added via a syringe, followed by the addition of a solution of silane (1.0 eq., 5.0 mmol, 1.216 g) in *n*-Bu₂O (5 mL) via syringe. The reaction mixture was heated at 100°C for 15 h. After the reaction is completed, it was filtered through a short plug of silica to remove Pd-catalyst eluting with dichloromethane and the solvents were removed under reduced pressure. Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the desired product **133** (1.252 g, 63% yield).



8-((*R*)-tert-butyl(methyl)(((1*R*,2*S*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo

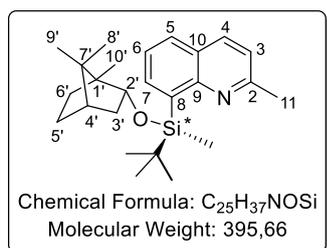
[2.2.1]heptan-2-yl)oxy)silyl)-2-methylquinoline [133]:

(d.r. = 1:1); Colourless solid;

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2953, 2927, 1600, 1471, 1246, 1114, 1087, 1071, 829, 799, 764.

LRMS (EI, *m/z*) = 242.1 [M-menthoxy], 338.2 [M-^tBu].

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₂₅H₃₈NOSi [M+H]⁺: 396.27172, found: 396.27196.



8-((*R*)-tert-butyl(methyl)(((1*R*,2*S*,4*R*)-1,7,7-trimethyl bicyclo

[2.2.1]heptan-2-yl)oxy)silyl)-2-methylquinoline [133a]:

Diastereomer (*R,S*) was purified from the mixture of diastereomers by repeated column chromatography.

(d.r. = >99:1); [α]²⁵_D (c = 0.04 in CHCl₃) = +94.5.

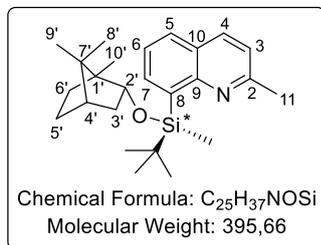
Colourless solid; *R*_f = 0.37 (100% PE).

Mp = 89-90 °C (CH₂Cl₂).

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.17 (dd, *J* = 6.8, 1.5 Hz, 1H, H4), 7.99 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H7), 7.78 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H5), 7.51 (dd, *J* = 8.0, 6.8 Hz, 1H, H6), 7.22 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H3), 4.21 (ddd, *J* = 9.6, 3.3, 1.7 Hz, 1H, H2'), 2.70 (s, 3H, H11), 2.42 (ddd, *J* = 12.4, 10.0, 4.5 Hz, 1H, H6a'), 2.14 (dddd, *J* = 12.8, 9.5, 4.7, 3.2 Hz, 1H, H3a'), 1.78 (dtd, *J* = 13.2, 6.8, 5.6, 3.5 Hz, 1H, H5a'), 1.62 (t, *J* = 4.6 Hz, 1H, H4'), 1.43-1.27 (m, 2H, H5b', H6b'), 1.16 (dd, *J* = 12.9, 3.4 Hz, 1H, H3b'), 1.00 (s, 9H, Si-t-Bu), 0.97 (s, 3H, H8'), 0.92 (s, 3H, H10'), 0.87 (s, 3H, H9'), 0.72 (s, 3H, Si-Me).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.0 (C2), 152.0 (C10), 138.8 (C9), 137.9 (C4), 135.8 (C7), 128.7 (C5), 125.7 (C8), 124.9 (C6), 121.1 (C3), 78.1 (C2'), 50.2 (C1'), 47.3 (C7'), 45.4 (C4'), 39.5 (C3'), 28.5 (C5'), 27.1 (Si-*t*-Bu, CH₃), 26.7 (C6'), 24.9 (C11), 20.3 (C9'), 19.7(Si-*t*-Bu, Cq), 18.9 (C8'), 14.1 (C10'), -3.6 (Si-Me).

²⁹Si NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.9.



8-((*S*)-*tert*-butyl (methyl)(((1*R*,2*S*,4*R*)-1,7,7-trimethyl bicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)oxy) silyl)-2-methylquinoline [133b]:

Diastereomer (*S,S*) was purified from the mixture of diastereomers by repeated column chromatography.

(d.r. = 3:97); [α]_D²⁵ (c = 0.05 in CHCl₃) = -92.2.

Colorless solid; R_f = 0.34 (100% PE).

Mp = 93-94 °C (CH₂Cl₂).

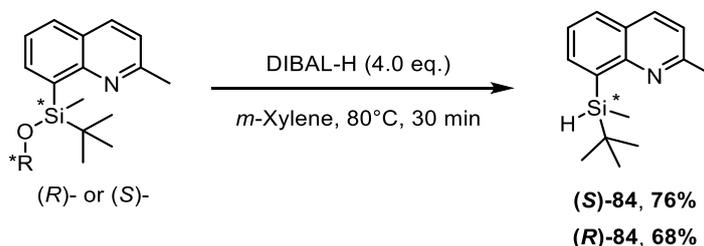
¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.17 (dd, *J* = 6.9, 1.6 Hz, 1H, H4), 8.00 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H7), 7.79 (dd, *J* = 8.1, 1.6 Hz, 1H, H5), 7.52 (dd, *J* = 8.0, 6.8 Hz, 1H, H6), 7.23 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H3), 4.25 (ddd, *J* = 9.5, 3.4, 1.8 Hz, 1H, H2'), 2.72 (s, 3H, H11), 2.41 (ddd, *J* = 12.3, 9.2, 4.6 Hz, 1H, H6a'), 2.25 (dddd, *J* = 12.8, 9.5, 4.8, 3.2 Hz, 1H, H3a'), 1.89 – 1.75 (m, 1H, H5a'), 1.68 (t, *J* = 4.6 Hz, 1H, H4'), 1.46 – 1.25 (m, 2H, H5b', H6b'), 1.20 (dd, *J* = 12.9, 3.3 Hz, 1H, H3b'), 1.03 (s, 9H, Si-*t*-Bu), 0.97 (s, 3H, H8'), 0.93 (s, 3H, H10'), 0.88 (s, 3H, H9'), 0.74 (s, 3H, Si-Me).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.0 (C2), 152.1 (C10), 137.9 (C9), 137.8 (C4), 135.9 (C7), 128.7 (C5), 125.8 (C8), 124.9 (C6), 121.1 (C3), 77.8 (C2'), 50.3 (C1'), 47.4 (C7'), 45.4 (C4'), 40.2 (C3'), 28.6 (C5'), 27.1 (Si-*t*-Bu, CH₃), 26.64 (C6'), 25.0 (C11), 20.4 (C9'), 19.4 (Si-*t*-Bu, Cq), 18.9 (C8'), 14.2 (C10'), -3.00 (Si-Me).

²⁹Si NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.7.

3. Reduction of silyl ethers

General procedure G of DIBAL-H reduction :



In a flame dried flask equipped under inert atmosphere equipped with a magnetic stirrer one diastereomer (1.0 eq., 0.05-0.49 mmol) was taken in *m*-Xylene (0.2-1.96 mL) under argon atmosphere. DIBAL-H in solution in hexane (4.0 eq., 0.20-1.96 mmol, 1 M) was added dropwise to the reaction mixture at room temperature. The reaction mixture was heated at 80°C until the starting material was consumed. After the reaction was completed, it was diluted with ethyl acetate and quenched with an aqueous saturated solution of NH₄Cl. The aqueous later was extracted with ethyl acetate (3 × 15 mL). The organic layers were combined, dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent removed under

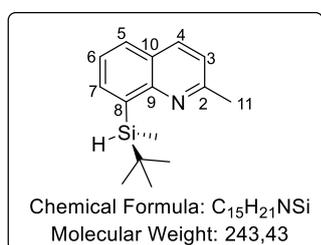
reduced pressure. Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the desired product **84** as a colorless oil.

132 reduction

The title compound **132** was reduced according to general procedure **G** using (1.0 eq., 0.05 mmol, 20 mg) of **(R)-123a** and (4.0 eq., 0.20 mmol, 0.2 mL) of DIBAL-H. Hydroquinolinesilane **(S)-84** (67% yield, er >99:1, ee 98%) was isolated with the best ratio.

(-)-Borneoloxiquinolinesilane reduction

The title compound **133** was reduced according to general procedure **G** using (1.0 eq., 0.49 mmol, 193.9 mg) of (-)-borneoloxiquinolinesilane (R) or (S) and (4.0 eq., 1.96 mmol, 1.96 mL) of DIBAL-H. hydroquinolinesilane **(S)-84** (76% yield, er >99:1, ee 98%) and **(R)-84** (68% yield, er 3:97, ee 95%) were isolated with the best ratio.



(S)-8-(tert-butyl(methyl)silyl)-2-methylquinoline [(S)-84]:

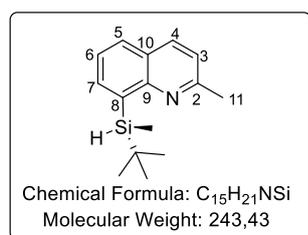
Compound (S,S)-borneoloxiquinolinesilane **133a** was reduced according to the general procedure **G** to get compound **(S)-84** (76% yield, er >99:1, ee 98%).

NMR data of compound **(S)-84** was matched with the compound **84**.

$[\alpha]^{25}_{\text{D}} = +77.9$ ($c = 1.63$ in CHCl₃) for ee 98%.

Enantiomeric excess of **(S)-84** was determined by HPLC analysis (UV) on Cellulose-3 Lux 5μm Column using water/acetonitrile/frifluoroacetic (55/45/01) as eluent (1 mL/min) at 25°C. Retention time of the enantiomers: 8.2 min (S), 8.6 min (R).

(R)-8-(tert-butyl(methyl)silyl)-2-methylquinoline [(R)-84]:



Compound (S,R)-borneoloxiquinolinesilane **133b** was reduced according to the general procedure to get compound **(R)-84** (68% yield, er 3:97, ee 95%).

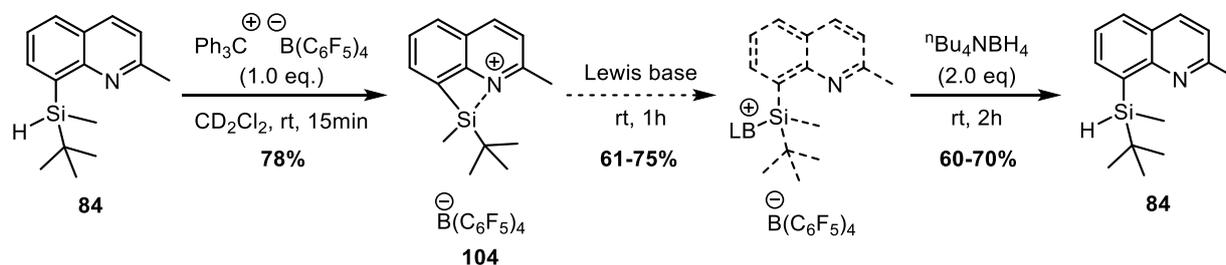
NMR data of compound **(R)-84** was matched with the compound **84**.

$[\alpha]^{25}_{\text{D}} = -29.5$ ($c = 1.31$ in CHCl₃) for ee 95%.

Enantiomeric excess of **(R)-84** was determined by HPLC analysis (UV) on Cellulose-3 Lux 5μm Column using water/acetonitrile/frifluoroacetic (55/45/01) as eluent (1 mL/min) at 25°C. Retention time of the enantiomers: 8.2 min (S), 8.6 min (R).

4. Addition of a hydride source

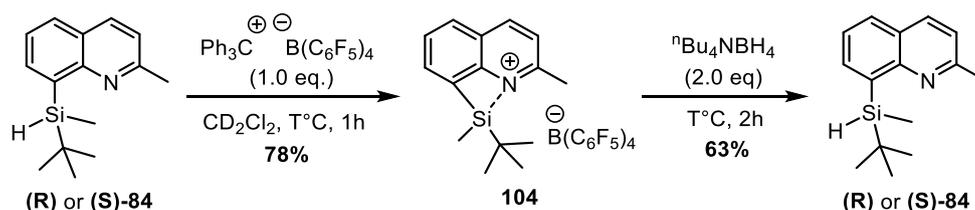
General procedure to determinate the yields of the intermediates formed *in-situ*



In a glovebox under argon atmosphere, free of moisture and oxygen, a dry J. Young NMR tube was charged with $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1.0 eq., 0.10 mmol, 93.2 mg) in dichloromethane- d_2 (0.3 mL). Then a solution of racemic silane **84** (1.0 eq., 0.1 mmol, 24.3 mg) in CD_2Cl_2 (0.3 mL) was added dropwise. Mesitylene (15 μL) was added as internal standard through microlitre syringe. ^1H NMR and ^{29}Si NMR were recorded of the reaction mixture to confirm the formation of silylium ion **104**. Yield of the silylium ion was calculated with two methodologies, through the internal formation of triphenylmethane and by the external addition of mesitylene. A nucleophile (1.0 eq., 0.10 mmol) may be added to the previous reaction mixture in the J. Young NMR tube inside glovebox. ^1H NMR and ^{29}Si NMR were recorded of the reaction mixture to measure the yield of the formation of the cation. A solution of $n\text{-Bu}_4\text{NBH}_4$ (2.0 eq., 0.2 mmol, 51.5 mg) in CD_2Cl_2 was added to the reaction mixture inside glovebox. The tube was tightly closed, and after 2 h at room temperature, ^1H NMR was recorded to calculate the NMR yield of the reaction.

In every step, the ^1H NMR yield gives the same result if the measurement is done by using the formed Ph_3CH as a one equivalent by-product or by using the external standard mesitylene as the reference.

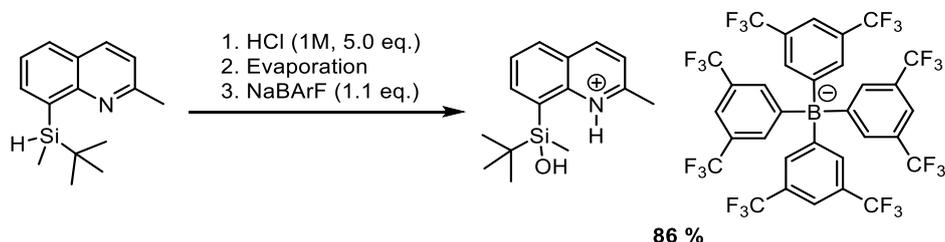
General procedure for the reduction of chiral silylium ion



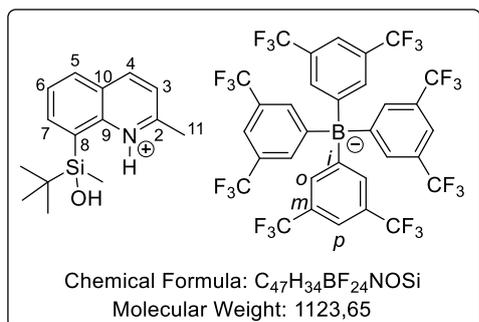
In a Schlenk flask under argon atmosphere, a dry J. Young NMR tube was charged with $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1.0 eq., 0.10 mmol, 93.2 mg) in dichloromethane- d_2 (0.3 mL). Then a solution of chiral silane **(R)-84** or **(S)-84**, 1.0 eq., 0.1 mmol, 24.3 mg) in CD_2Cl_2 (0.3 mL) was added dropwise at the specified temperature. After confirmation of the presence of the silylium ion **104** by low temperature NMR, a solution of $n\text{-Bu}_4\text{NBH}_4$ (2.0 eq., 0.2 mmol, 51.5 mg) in CD_2Cl_2 was added to the reaction mixture. The tube was tightly closed, and the reaction was warmed up to room temperature slowly over 2 h. After 2 more hours at room temperature, the reaction was carefully quenched with water and extracted with ethyl acetate (3 x). The organic layers were combined, dried over anhydrous Na_2SO_4 and the solvent removed under reduced pressure. Purification is done by column chromatography in silica gel

deactivated with Et₃N with PE as eluant to afford the desired product **84** as a colourless oil (34-50 % of isolated yield).

5. Trials to isolate the protonated silane



In a round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer, silane **84** (1.0 eq., 0.10 mmol, 24.3 mg) was dissolved in 0.5 mL of HCl (1M). The mixture was stirred for 15 min at room temperature and then was evaporated. The residual solid and NaBARF (1.1 eq., 0.11 mmol, 97.5 mg) were dissolved in dichloromethane (0.7 mL). The reaction mixture was stirred for 1 h at room temperature and then evaporated. The product was recovered (95.7 mg, 86%).



8-(tert-butyl(hydroxy)(methyl)silyl)-2-methyl

quinolin-1-ium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate

Colourless oil;

IR (KBr) v_{max} (cm⁻¹) = 3671, 2938, 2865, 1786, 1649, 1607, 1548, 1469, 1355, 1279, 1137, 887, 840, 821, 714, 682, 670, 587, 531, 461.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 14.81 (s, 1H, **NH**), 8.57 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, **H4**), 8.07 (dd, *J* = 7.0, 1.4 Hz, 1H, **H7**), 8.00 (Br d, *J* = 8.2 Hz, 1H, **H5**), 7.82 (dd, *J* = 8.3, 6.9 Hz, 1H, **H6**), 7.71 (Br s, 8H, **H-o**), 7.50 (m, 1H, **H3**), 7.48 (Br s, 4H, **H-p**), 3.35 (Br s, 1H, **Si-OH**), 2.80 (s, 3H, **H11**), 0.92 (s, 9H, **Si-t-Bu**), 0.61 (s, 3H, **Si-Me**).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ 161.7 (q, ¹*J*_{B-C} = 49.8 Hz, **C-i**), 155.8 (**C2**), 147.6 (**C4**), 142.2 (**C7**), 142.2 (**C10**), 134.7 (**C-o**), 130.7 (**C5**), 129.5 (**C6**), 128.9 (q, ²*J*_{C-F} = 31.6 Hz, **C-m**), 127.2 (**C9**), 126.6 (**C8**), 124.5 (q, ¹*J*_{C-F} = 272.5 Hz, **CF₃**), 122.3 (**C3**), 117.4 (**C-p**), 24.7 (**Si-t-Bu, CH₃**), 21.3 (**C11**), 19.2 (**Si-t-Bu, Cq**), -4.12 (**Si-Me**).

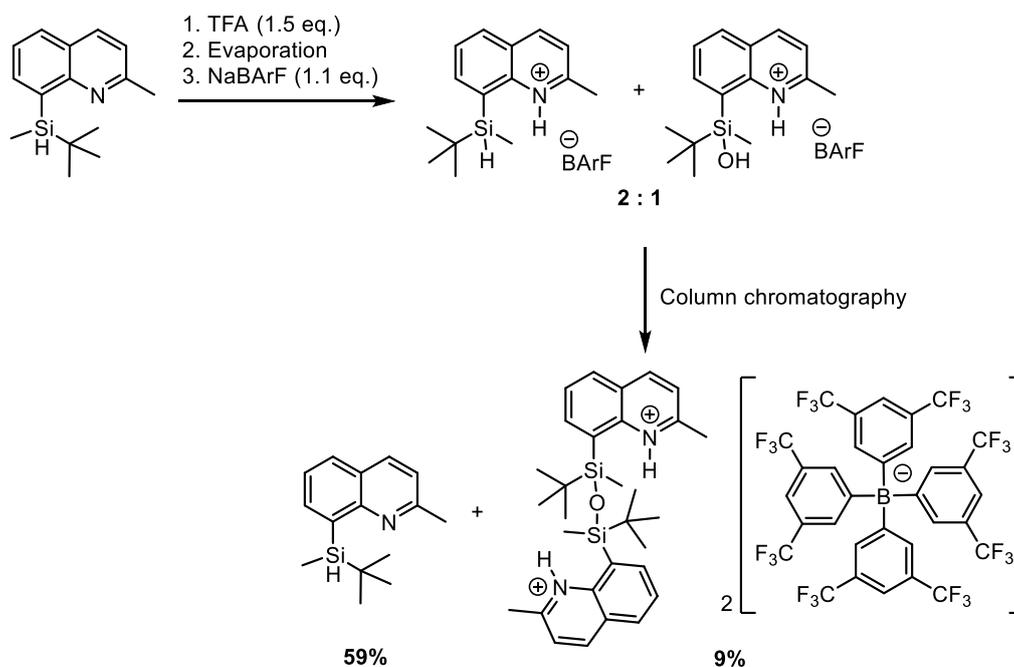
²⁹Si INEPT NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 19.8.

¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (61 MHz, Chloroform-*d*) δ 188.6.

¹⁹F {¹H} NMR (282 MHz, Chloroform-*d*) δ -62.5.

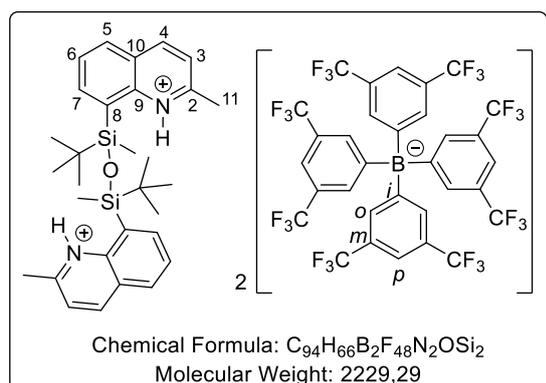
¹¹B {¹H} NMR (96 MHz, Chloroform-*d*) δ -6.6.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for [C₃₂H₁₂BF₂₄]: 863.06543, found: 863.06558, for [C₁₅H₂₂ONSi]: 260.14652, found: 260.14620.



In a Schlenk flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer, silane **84** (1.0 eq., 0.10 mmol, 24.3 mg) was dissolved in 0.7 mL of dry dichloromethane. (1.5 eq., 0.15 mmol, 11.6 μ L) of TFA was added under inert atmosphere. The mixture was stirred for 15 min at room temperature and then was evaporated through vacuum line. The residual solid and NaBARf (1.1 eq., 0.11 mmol, 97.5 mg) were dissolved in dry dichloromethane (0.7 mL). The reaction mixture was stirred for 1 h at room temperature and then evaporated. The solid was then dissolved in glovebox in dichloromethane- d_2 . The product was purified by column chromatography in silica gel with PE:EtOAc eluent (PE 100% to EtOAc 100%) and (14.1 mg, 0.058 mmol, 59%) of starting material **84** is recovered, and the decomposition product (20.4 mg, 9 %) was collected.

8,8'-(1,3-di-tert-butyl-1,3-dimethyldisiloxane-1,3-diyl)bis(2-methylquinolin-1-ium) tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate:



Colourless oil; $R_f = 0.71$ (100% DCM)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2931, 2858, 1649, 1606, 1570, 1354, 1277, 1126, 887, 839, 682.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform- d) δ 8.47 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, **H4**), 8.02 (dd, $J = 6.9, 1.4$ Hz, 1H, **H7**), 7.98 (dd, $J = 8.3, 1.4$ Hz, 1H, **H5**), 7.78 (dd, $J = 8.3, 6.9$ Hz, 1H, **H6**), 7.72 – 7.66 (m, 8H, **H-o**), 7.48 (Br s, 4H, **H-p**), 7.43 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, **H3**), 2.77 (s, 3H, **H11**), 0.94 (s, 9H, **Si-t-Bu**), 0.59 (s, 3H, **Si-Me**).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform- d) δ 161.6 (q, $^1J_{B-C} = 49.8$ Hz, **C-i**), 156.0 (**C2**), 145.8 (**C4**), 144.0 (**C10**), 141.2 (**C7**), 134.7 (**C-o**), 130.4 (**C5**), 128.9 (q, $^2J_{C-F} = 31.6$ Hz, **C-m**), 128.8 (**C6**), 128.1 (**C9**), 127.0 (**C8**), 124.43 (q, $^1J_{C-F} = 272.6$ Hz, **CF₃**), 122.2 (**C3**), 117.4 (**C-p**), 25.0 (**Si-t-Bu, CH₃**), 22.1 (**C11**), 19.3 (**Si-t-Bu, Cq**), -4.1 (**Si-Me**).

²⁹Si (¹H-²⁹Si HMBC) NMR (119 MHz, Chloroform- d) δ 18.0.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (61 MHz, Chloroform-*d*) δ 206.4.

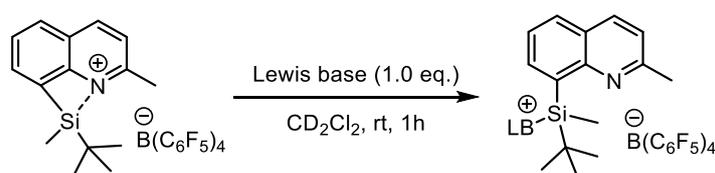
^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, Chloroform-*d*) δ -62.4.

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, Chloroform-*d*) δ -6.6.

HRMS (ESI) Calculated for $[\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}]$: 863.06543, found: 863.06558, $[\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ONSi}]$: 260.14652, found: 260.14620.

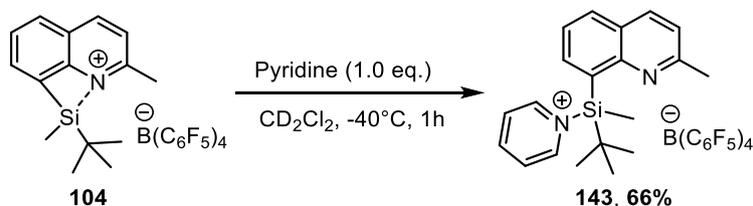
6. Addition of a nucleophile

General procedure H of the coordination of *in-situ* formed silylium ion with external Lewis base

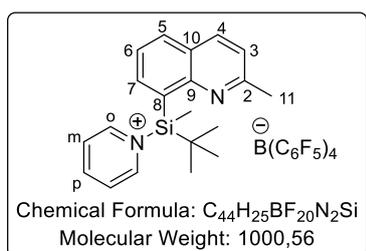


In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1.0 eq., 0.1 mmol, 93.2 mg) in dichloromethane- d_2 (0.3 mL), was added to the racemic silane **84** (1.0 eq., 0.1 mmol, 24.3 mg) and then injected to a dry J-Young NMR tube. Then a stoichiometric amount of Lewis base (1.0 eq., 0.1 mmol) is weighted into another vial, dissolved in the deuterated solvent (0.2 mL) and added to the tube at room temperature. The tube was tightly closed, shaken, and then NMR spectroscopies were recorded of the reaction mixture.

Coordination with pyridine [143]



The *in-situ* formed compound **143** was measured according to general procedure **H** using (1.0 eq., 0.1 mmol, 93.2 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.1 mmol, 24.3 mg) of 8-(*tert*-butyl(methyl)silyl)-2-methylquinoline **84** at -40°C , followed by the addition of (1.0 eq., 0.1 mmol, 7.9 mg) of distilled pyridine at -40°C .



1-(*tert*-butyl(methyl))(2-methylquinolin-8-yl)silyl)pyridin-1-ium tetrakis(perfluorophenyl)borate [143]:

Yellowish solution;

^1H NMR (600 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.59 (Br s, 2H, **H-o**), 8.30 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H, **H4**), 8.11 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, **H7**), 8.08 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, **H5**), 7.86 (Br t, $J = 7.1$ Hz, 2H, **H-m**), 7.69 (Br t, $J = 6.7$ Hz, 1H, **H-p**), 7.65 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, **H6**), 7.47 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, **H3**), 7.34 – 7.28 (m, 6H, Ph_3CH [**H-o**]), 7.27 - 7.21 (m, 3H, Ph_3CH [**H-p**]), 7.17-7.13

(m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 5.56 (s, 1H, **Ph₃CH** [C-H]), 2.25 (s, 3H, **H11**), 1.26 (s, 9H, **Si-*t*-Bu**), 1.17 (s, 3H, **Si-Me**).

¹³C NMR (151 MHz, Methylene Chloride-*d*₂) δ 157.4 (**C2**), 151.7 (**C10**), 147.8 (dm, *J* = 241.2 Hz, ⁻**B(C₆F₅)₄**), 144.5 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 143.8 (**C4**), 137.9 (**C-*o***), 138.0 (dm, *J* = 245.9 Hz, ⁻**B(C₆F₅)₄**), 137.6 (**C7**), 136.1 (dm, *J* = 245.7 Hz, ⁻**B(C₆F₅)₄**), 135.9 (**C-*p***), 130.0 (**C5**), 129.3 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 128.9 (**C9**), 128.4 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 127.8 (**C8**), 126.4 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 125.6 (**C6**), 125.1 (**C3**), 121.4 (**C-*m***), 56.4 (**Ph₃CH** [C-H]), 27.4 (**Si-*t*-Bu**, **CH₃**), 24.9 (**C11**), 19.7 (**Si-*t*-Bu**, **Cq**), -0.5 (**Si-Me**).

The C-*ipso* atom of ⁻**B(C₆F₅)₄** is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

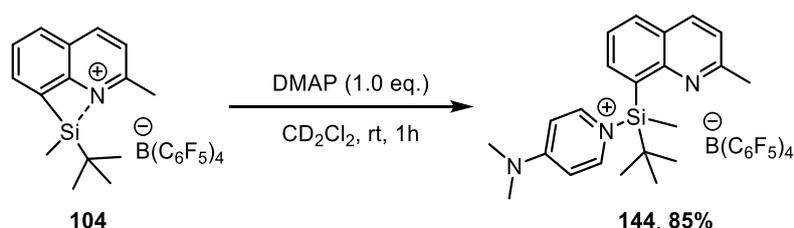
²⁹Si INEPT NMR (119 MHz, Methylene Chloride-*d*₂) δ 30.0.

¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (61 MHz, Methylene Chloride-*d*₂) δ 303.1 (N-quinoline), 220.0 (N-pyridine).

¹¹B {¹H} NMR (96 MHz, Methylene Chloride-*d*₂) δ -16.6.

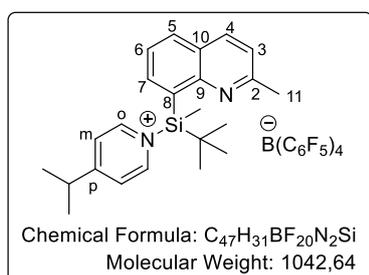
¹⁹F {¹H} NMR (282 MHz, Methylene Chloride-*d*₂) δ -132.8 – -133.2 (m, 8F, **F-ortho**), -163.4 (t, *J* = 20.5 Hz, 4F, **F-para**), -167.4 (t, *J* = 19.3 Hz, 8F, **F-meta**).

Coordination with 4-(dimethylamino)pyridine [144]



The *in-situ* formed compound **144** was measured according to general procedure **H** using (1.0 eq., 0.1 mmol, 93.2 mg) of [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] and (1.0 eq., 0.1 mmol, 24.3 mg) of 8-(*tert*-butyl(methyl)silyl)-2-methylquinoline **84**, followed by the addition of (1.0 eq., 0.1 mmol, 12.2 mg) of dry 4-dimethylaminopyridine.

1-(*tert*-butyl(methyl)(2-methylquinolin-8-yl)silyl)-4-(dimethylamino)pyridin-1-ium



tetrakis(pentafluoro phenyl)borate [144]:

Yellowish solution;

¹H NMR (500 MHz, Methylene Chloride-*d*₂) δ 8.13 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, **H4**), 8.10 (dd, *J* = 6.9, 1.4 Hz, 1H, **H7**), 8.03 (dd, *J* = 8.1, 1.4 Hz, 1H, **H5**), 8.00 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, **H-*o***), 7.60 (dd, *J* = 8.1, 6.9 Hz, 1H, **H6**), 7.34 – 7.30 (m, 7H, **H3**, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.26 – 7.22 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.19 – 7.15 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 6.69 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, **H-*m***), 5.58 (s, 1H, **Ph₃CH** [CH]), 3.18 (s, 6H, **N-Me₂**), 2.51 (s, 3H, **H11**), 1.25 (s, 9H, **Si-*t*-Bu**), 1.05 (s, 3H, **Si-Me**).

¹³C NMR (126 MHz, Methylene Chloride-*d*₂) δ 159.4 (**C2**), 157.1 (**C-*p***), 151.7 (**C10**), 148.6 (dm, *J* = 241.0 Hz, ⁻**B(C₆F₅)₄**), 144.5 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 144.2 (**C-*o***), 139.0 (**C4**), 138.6 (dm, *J* = 245.3 Hz, ⁻**B(C₆F₅)₄**), 137.2 (**C7**), 136.8 (dm, *J* = 243.9 Hz, ⁻**B(C₆F₅)₄**), 132.5 (**C5**), 129.8 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 129.4 (**C9**), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 126.9 (**C8**), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 125.9 (**C6**), 123.0 (**C3**), 107.7 (**C-*m***), 57.4 (**Ph₃CH** [C-H]), 40.2 (**N-Me₂**), 27.5 (**Si-*t*-Bu**, **CH₃**), 24.8 (**C11**), 19.6 (**Si-*t*-Bu**, **Cq**), -4.0 (**Si-Me**).

The *C-ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

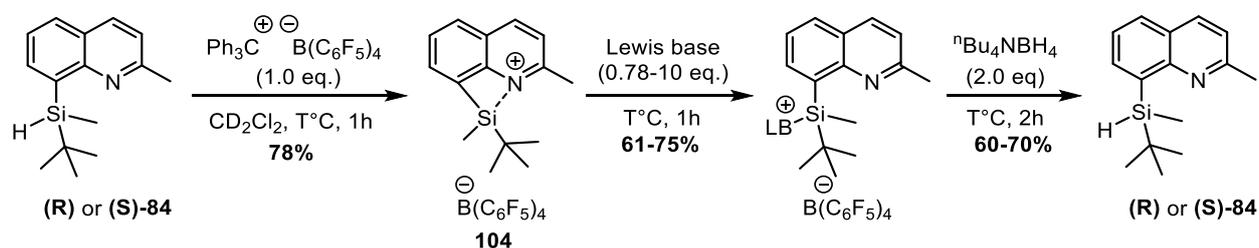
^{29}Si INEPT NMR (99 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 22.6.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (51 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 305.4 (N-quinoline), 172.4 (N-pyridine), 89.5 (N-Me $_2$).

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.6.

^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -132.8 – -133.0 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, J = 20.4 Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, J = 19.5 Hz, 8F, **F-meta**).

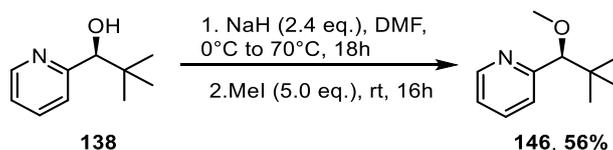
General procedure for the reduction of nucleophile-coordinated chiral silylium ion



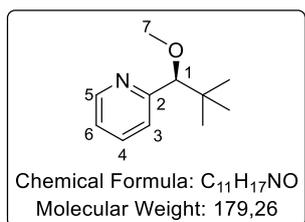
In a Schlenk flask under argon atmosphere, a dry J. Young NMR tube was charged with $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1.0 eq., 0.10 mmol, 93.2 mg) in dichloromethane- d_2 (0.3 mL). Then a solution of chiral silane ((**R**)-**84** or (**S**)-**84**, 1.0 eq., 0.1 mmol, 24.3 mg) in CD_2Cl_2 (0.3 mL) was added dropwise at the specified temperature. After confirmation of the presence of the silylium ion by low temperature NMR, pyridine (0.78 or 10 eq., 0.078 mmol or 1 mmol, 8 μL or 80 μL) was added via microlitre syringe or 4-dimethylaminopyridine (1 eq. or 10 eq., 0.10 mmol or 1 mmol, 12.2 mg or 122.0 mg) was added dissolved in dichloromethane- d_2 (0.1 mL) at that temperature was added to the reaction mixture at the specified temperature. After confirmation of the presence of the nucleophile coordinated to the silylium ion by low temperature NMR, a solution of $n\text{-Bu}_4\text{NBH}_4$ (2.0 eq., 0.2 mmol, 51.5 mg) in CD_2Cl_2 was added to the reaction mixture. The tube was tightly closed, and the reaction was warmed up to room temperature slowly over 2 h. After 2 more hours at room temperature, the reaction was carefully quenched with water and extracted with ethyl acetate (3 x). The organic layers were combined, dried over anhydrous Na_2SO_4 and the solvent removed under reduced pressure. Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et_3N with PE as eluant to afford the desired product as a colourless oil (31-49 % of isolated yield).

7. Syntheses of chiral resolution agents

Synthesis of (**S**)-2-(1-methoxy-2,2-dimethylpropyl)pyridine [146]



A dry round-bottom Schlenk flask equipped with a magnetic stirrer was charged with (*S*)-2,2-dimethyl-1-(pyridin-2-yl)propan-1-ol **138** (1.0 eq., 1.21 mmol, 200.0 mg) in DMF (4 mL) under inert atmosphere. Then (2.4 eq., 2.90 mmol, 116.16 mg, 60% dispersion in mineral oil) of sodium hydride was added at 0°C in small portions. The reaction mixture was warmed up to room temperature, the mixture was stirred for 2h and further heated to 70°C until completion. The mixture is then cooled down to 0°C, and methyl iodide (5.0 eq., 6.05 mmol, 0.38 mL) was added and stirred overnight. The reaction was quenched with H₂O and extracted with EtOAc, dried with Na₂SO₄ and the solvent were removed under reduced pressure. The residue was purified by chromatography on silica gel with PE:EtOAc (90:10) to give the product **146** as a volatile yellow oil (120.4 mg, 56%).



(S)-2-(1-methoxy-2,2-dimethylpropyl)pyridine [146]:

Yellow oil; *R_f* = 0.33 (9:1 Cyclohexane:EtOAc).

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2956, 2930, 2869, 2822, 1589, 1571, 1471, 1433, 1393, 1364, 1339, 1179, 1104, 1089, 971, 803, 755, 666, 616, 551.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.56 (ddd, *J* = 4.9, 1.8, 1.0 Hz, 1H, **H6**), 7.67 (td, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H, **H4**), 7.36 (dt, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1H, **H3**), 7.18 (ddd, *J* = 7.4, 4.9, 1.2 Hz, 1H, **H5**), 3.96 (s, 1H, **H1**), 3.23 (s, 3H, **H7**), 0.91 (s, 9H, **t-Bu**).

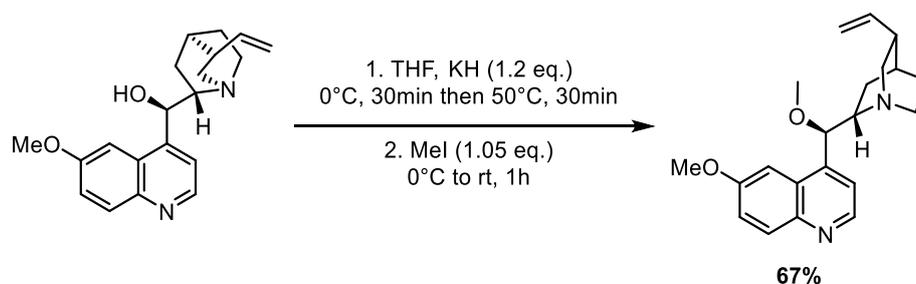
¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 160.4 (**C2**), 148.3 (**C6**), 135.7 (**C4**), 122.1 (**C5**), 122.1 (**C3**), 92.8 (**C1**), 57.8 (**C7**), 35.6 (**t-Bu, Cq**), 26.2 (**t-Bu, CH₃**).

¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 313.5.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₁H₁₇NO [M]: 180.13829, found: 180.13834.

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ (*c* = 0.22 in CHCl₃) = -71.2.

Synthesis of the methoxy-quinine



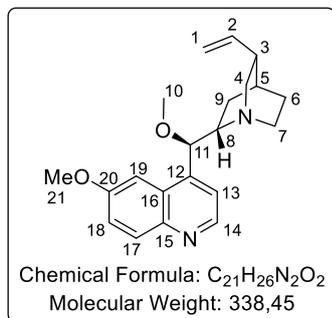
Following a reported procedure²⁶⁹, a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with potassium hydride (1.2 eq., 1.14 mmol, 152.4 mg, 30% suspended in oil) which was washed three times with distilled pentane and was then suspended in THF (4 mL). The suspension was cooled to 0°C and allowed to stir for 10 min before the quinine (1.0 eq., 0.95 mmol, 308.2 mg) was added in small portions. The reaction mixture was stirred for a further 30 min at 0°C and then for 30 min at 50°C. It was then cooled down to 0°C and methyl iodide (1.05 eq., 1.00 mmol, 0.06 ml) was added dropwise. The ice-bath was removed, and the reaction was stirred for 1 h while warming to room temperature. The mixture was then cooled again to 0°C and carefully quenched with 50 mL of water. The organic layer was separate, and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3 x).

²⁶⁹ S. L. Riches, C. Saha, N. F. Filgueira, E. Grange, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7626–7630.

The combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO_4 , filtered, and the solvents removed under reduced pressure. The residue was purified by chromatography on silica gel with a gradient elution of DCM:MeOH (98:2 to 90:10) to give the product as a colourless oil (215.3 mg, 67%).

The ^1H NMR of the product is in agreement with the data reported in the literature²⁶⁹.

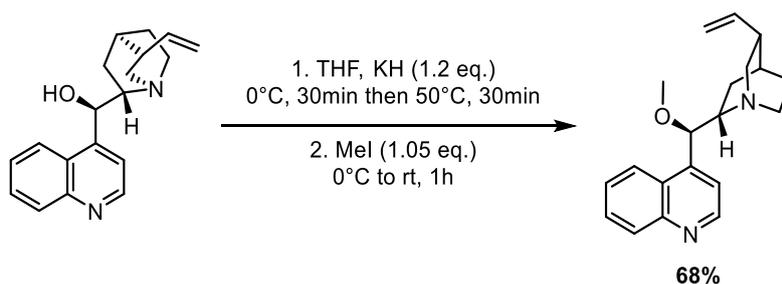
(2S,4S,8R)-2-((R)-Methoxy(6-methoxyquinolin-4-yl) methyl)-8-vinylquinuclidine:



^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.76 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, **H14**), 8.04 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, **H17**), 7.42 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H, **H13**), 7.38 (dd, $J = 9.2, 2.7$ Hz, 1H, **H18**), 7.32 (brs, 1H, **H19**), 5.71 (dt, $J = 17.5, 9.0$ Hz, 1H, **H2**), 5.03 – 4.87 (m, 3H, **H11, H1**), 3.96 (s, 3H, **H21**), 3.43 (brs, 1H, **H7a**), 3.32 (s, 3H, **H10**), 3.20 – 3.02 (m, 2H, **H4a, H8**), 2.82 – 2.56 (m, 2H, **H7b, H4b**), 2.37 – 2.17 (m, 1H, **H3**), 1.90 – 1.66 (m, 3H, **H5, H6a, H9a**), 1.55-1.49 (m, 2H, **H9b, H6b**).

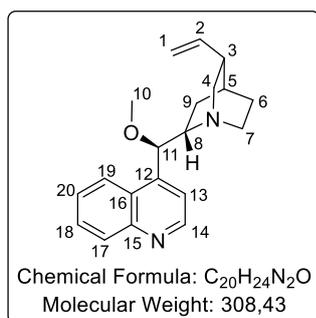
^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 158.2 (**C20**), 147.8 (**C14**), 144.9 (**C12**), 144.5 (**C15**), 141.9 (**C2**), 132.0 (**C17**), 127.6 (**C16**), 121.9 (**C18**), 118.9 (**C13**), 114.4 (**C1**), 101.3 (**C19**), 83.7 (**C11**), 60.2 (**C8**), 57.3 (**C10**), 56.8 (**C4**), 56.0 (**C21**), 43.4 (**C7**), 40.0 (**C3**), 28.0 (**C5**), 27.7 (**C6**), 22.3 (**C9**).

Synthesis of the methoxy-cinchonidine



Adapted from a reported procedure²⁶⁹, a dry flask under argon atmosphere equipped with a magnetic stirrer was charged with potassium hydride (1.2 eq., 1.14 mmol, 152.4 mg, 30% suspended in oil) which was washed three times with distilled pentane and was then suspended in THF (4 mL). The suspension was cooled to 0°C and allowed to stir for 10 min before the cinchonidine (1.0 eq., 0.95 mmol, 279.7 mg) was added in small portions. The reaction mixture was stirred for a further 30 min at 0°C and then for 30 min at 50°C. It was then cooled down to 0°C and methyl iodide (1.05 eq., 1.00 mmol, 0.06 ml) was added dropwise. The ice-bath was removed, and the reaction was stirred for 1 h while warming to room temperature. The mixture was then cooled again to 0°C and carefully quenched with 50 mL of water. The organic layer was separate, and the aqueous phase was extracted with Et_2O (3 x). The combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO_4 , filtered, and the solvents removed under reduced pressure. The residue was purified by chromatography on silica gel with a gradient elution of DCM:MeOH (98:2 to 90:10) to give the product as a colourless solid (200.2 mg, 68%).

(1R,2S,4R,5R)-2-((R)-methoxy(quinolin-4-yl)methyl)-5-vinylquinuclidine:



Colourless solid; $R_f = 0.68$ (9:1 DCM:MeOH).

Mp = 120-121 °C (in CH₂Cl₂)

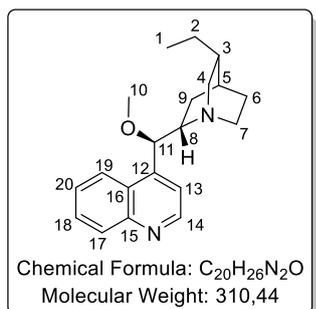
IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3391, 3070, 2936, 2872, 1591, 1509, 1454, 1118, 1067, 913, 829, 761, 733, 634.

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.90 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, **H14**), 8.18 – 8.09 (m, 2H, **H17**, **H19**), 7.77 – 7.67 (m, 1H, **H20**), 7.58 (ddd, $J = 8.3, 6.8, 1.4$ Hz, 1H, **H18**), 7.47 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, **H13**), 6.14 – 6.03 (m, 1H, **H2**), 5.20 (s, 1H, **H11**), 5.15 – 5.08 (m, 1H, **H1a**), 5.08 (s, 1H, **H1b**), 3.36 – 3.28 (m, 4H, **H10**, **H7a**), 3.03 (td, $J = 9.2, 3.8$ Hz, 1H, **H8**), 3.00 – 2.86 (m, 2H, **H7b**, **H4a**), 2.77 (dt, $J = 13.4, 8.7$ Hz, 1H, **H4b**), 2.27 (q, $J = 8.2$ Hz, 1H, **H3**), 2.13 – 2.05 (m, 1H, **H9a**), 1.76 (s, 1H, **H5**), 1.58 – 1.41 (m, 2H, **H6**), 1.19 (td, $J = 13.5, 4.5$ Hz, 1H, **H9b**).

¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 150.3 (**C14**), 148.7 (**C12**), 146.1 (**C15**), 140.7 (**C2**), 130.6 (**C17**), 129.2 (**C20**), 126.8 (**C18**), 126.7 (**C16**), 123.3 (**C19**), 118.6 (**C13**), 114.8 (**C1**), 83.0 (**C11**), 60.4 (**C8**), 57.5 (**C10**), 50.2 (**C4**), 49.6 (**C7**), 40.2 (**C3**), 28.4 (**C5**), 26.5 (**C6**), 21.6 (**C9**).

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₂₀H₂₅ON₂ [M+H]⁺: 309.19614, found: 309.19560.

(1R,2S,4R,5R)-5-ethyl-2-((R)-methoxy(quinolin-4-yl)methyl)quinuclidine [by-product]:



Colourless crystal; $R_f = 0.66$ (9:1 DCM:MeOH).

Mp = 67-68 °C (in CH₂Cl₂)

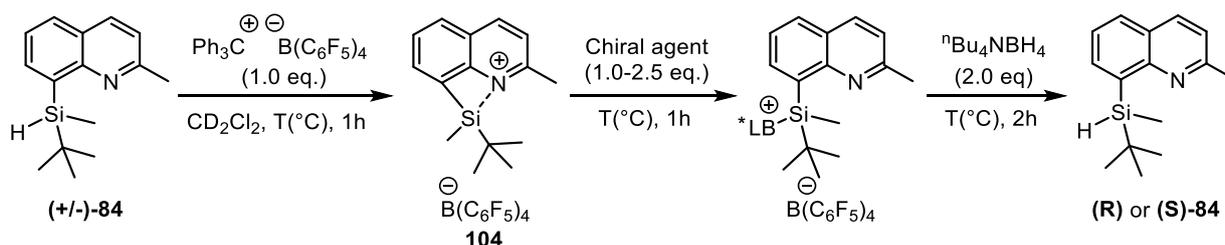
IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3387, 2933, 2871, 1591, 1508, 1460, 1118, 1066, 761, 733, 634.

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.89 (dd, $J = 4.5, 1.3$ Hz, 1H, **H14**), 8.16 – 8.10 (m, 2H, **H17**, **H19**), 7.74 – 7.68 (m, 1H, **H20**), 7.56 (ddd, $J = 8.4, 6.8, 1.5$ Hz, 1H, **H18**), 7.46 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, **H13**), 5.11 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, **H11**), 3.29 (t, $J = 1.0$ Hz, 3H, **H10**), 3.03 – 2.95 (m, 2H, **H4a**, **H8**), 2.90 (dd, $J = 13.6, 9.3$ Hz, 1H, **H4b**), 2.81 (q, $J = 6.2, 5.8$ Hz, 1H, **H7a**), 2.72 (dt, $J = 13.2, 8.8$ Hz, 1H, **H7b**), 2.02 – 1.94 (m, 1H, **H9a**), 1.69 (s, 1H, **H6a**), 1.53 – 1.37 (m, 5H, **H2**, **H3**, **H5**, **H6b**), 1.20 – 1.11 (m, 1H, **H9b**), 0.91 (td, $J = 7.3, 1.4$ Hz, 3H, **H1**).

¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 150.2 (**C14**), 148.6 (**C12**), 146.5 (**C15**), 130.6 (**C17**), 129.1 (**C20**), 126.7 (**C18**), 126.7 (**C16**), 123.4 (**C19**), 118.6 (**C13**), 83.4 (**C11**), 60.5 (**C8**), 57.4 (**C10**), 51.2 (**C4**), 50.3 (**C7**), 37.6 (**C3**), 27.4 (**C5**), 26.3 (**C6**), 25.4 (**C2**), 21.6 (**C9**), 12.2 (**C1**).

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₂₀H₂₇ON₂ [M+H]⁺: 311.21179, found: 311.21112.

General procedure for the reduction of chiral nucleophile-coordinated racemic silylium ion

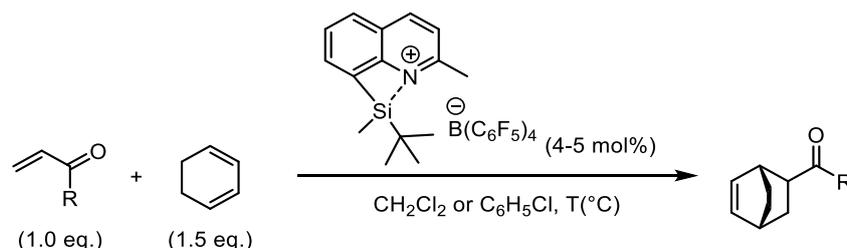


In a Schlenk flask under argon atmosphere, a dry J. Young NMR tube was charged with $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1.0 eq., 0.10 mmol, 93.2 mg) in dichloromethane- d_2 (0.3 mL). Then a solution of racemic silane **84** (1.0 eq., 0.1 mmol, 24.3 mg) in CD_2Cl_2 (0.3 mL) was added dropwise at the specified temperature. After confirmation of the presence of the silylium ion **104** by low temperature NMR, the chiral agent (1 eq. or 2.5 eq., 0.10 mmol or 0.25 mmol, 12.2 mg) was added dissolved in dichloromethane- d_2 (0.1 mL) at that temperature and added to the reaction mixture at the specified temperature. After 1 h at the same temperature, a solution of $n\text{-Bu}_4\text{NBH}_4$ (2.0 eq., 0.2 mmol, 51.5 mg) in CD_2Cl_2 was added to the reaction mixture. The tube was tightly closed, and the reaction was warmed up to room temperature slowly over 2 h. After 2 more hours at room temperature, the reaction was carefully quenched with water and extracted with ethyl acetate (3 x). The organic layers were combined, dried over anhydrous Na_2SO_4 and the solvent removed under reduced pressure. Purification is done by column chromatography in silica gel deactivated with Et_3N with PE as eluant to afford the desired product as a colourless oil (5-55% of isolated yield).

Experimental part - Chapter 4

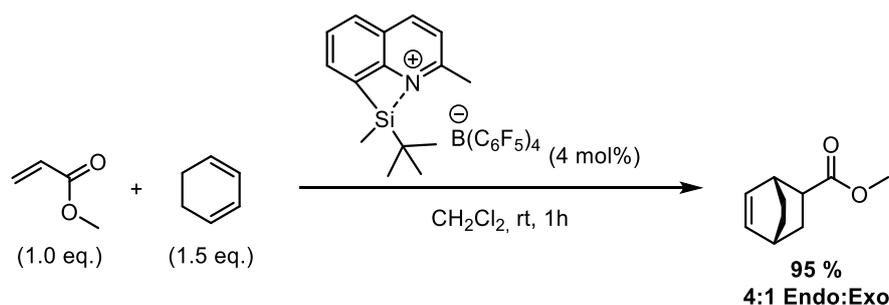
1. Diels Alder reaction

General procedure for the Diels Alder reaction



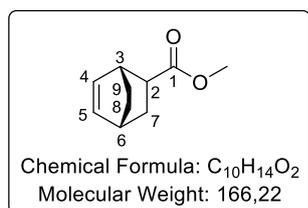
In a Schlenk flask equipped with a magnetic stirrer charged with a solution of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (0.04-0.05 eq., 0.05-0.06 mmol, 46.0-58.0 mg) in dichloromethane or chlorobenzene (0.4 mL), was added to the silane **84** (0.04-0.05 eq., 0.05-0.06 mmol, 12.0-15.4 mg) at room temperature under inert condition. After stirring for 10 min, the catalyst mixture was cooled to the desired temperature and a mixture of (1.0 eq., 1.4 mmol, 0.13 mL) of methyl acrylate or (1.0 eq., 1.4 mmol, 0.14 mL) of cyclohexanone and (1.5 eq., 2.1 mmol, 0.20 mL) of cyclohexadiene in 0.1 mL chlorobenzene was added slowly. The mixture was stirred for 1h-24h. A sample (0.2 mL) of the reaction mixture was filtrated through a short column of silica (2-3 cm in a Pasteur pipette) and diluted in 1 mL of dichloromethane and injected in GC.

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



Prepared from (1.0 eq., 1.4 mmol, 0.13 mL) of methyl acrylate and (1.5 eq., 2.1 mmol, 0.20 mL) of cyclohexadiene, in dichloromethane at room temperature.

Bicyclo[2,2,2]-oct-5-en-2-ylethanone:



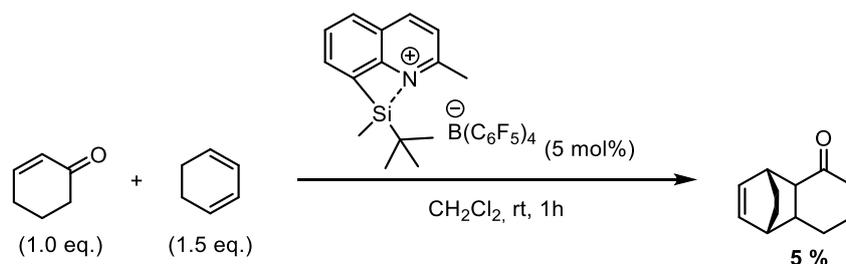
^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.24 (dd, $J = 7.9, 6.7$ Hz, 1H, **H4**), 6.08 (dd, $J = 7.7, 6.6$ Hz, 1H, **H5**), 2.84–2.90 (m, 1H, **H2**), 2.64 (ddd, $J = 8.7, 6.8, 2.1$ Hz, 1H, **H3**), 2.54–2.61 (m, 1H, **H6**), 2.08 (s, 3H, **OMe**), 1.54–1.65 (m, 3H, **H7**, **H9a**), 1.43–1.51 (m, 1H, **H8a**), 1.17–1.34 (m, 2H, **H9b**, **H8b**).

^{13}C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ 175.9 (C1), 135.2 (C4), 131.4 (C5), 51.6 (OMe), 42.7 (C6), 32.5 (C3), 29.9 (C2), 29.4 (C7), 25.4 (C9), 24.4 (C8).

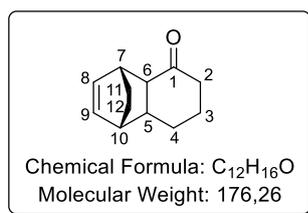
HRMS (ESI) Calculated for $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$: 166.0994, found: 166.10013.

GC : t_{R} = 1.27 (methyl acrylate), 1.61 (cyclohexadiene), 9.84 (exo-product), 9.96 (endo-product), 13.1 (Ph_3CH) min.

4,4a,6,7,8,8a-hexahydro-1,4-methanonaphthalen-5(1H)-on



Prepared from (1.0 eq., 1.4 mmol, 0.14 mL) of cyclohexanone and (1.5 eq., 2.1 mmol, 0.20 mL) of cyclohexadiene, in dichloromethane at room temperature. The reaction mixture is injected into a column chromatography with silica gel (100% PE to 9:1 PE:EtOAc) to isolate the desired product as a colourless oil (12.9 mg, 5%).



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

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.26 (ddd, $J = 7.8, 6.3, 1.2$ Hz, 1H, H8), 6.16 – 6.09 (m, 1H, H9), 3.09 (dq, $J = 6.2, 1.9$ Hz, 1H, H6), 2.51 (dd, $J = 10.8, 2.5$ Hz, 1H, H5), 2.47 – 2.30 (m, 3H, H2a, H7, H10), 2.15 – 1.94 (m, 1H, H2b), 1.84 – 1.68 (m, 3H, H3, H11a), 1.62 – 1.46 (m, 2H, H4a, H12a), 1.34 – 1.22 (m, 2H, H12b, H4b), 1.09 – 0.82 (m, 1H, H11b).

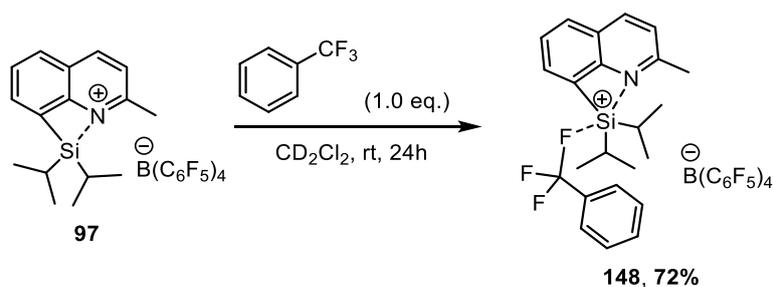
^{13}C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ 214.5 (C1), 134.4 (C8), 133.1 (C9), 52.9 (C5), 42.2 (C10), 38.8 (C2), 35.9 (C7), 31.2 (C6), 29.6 (C11), 26.0 (C12), 24.0 (C4), 20.8 (C3).

HRMS (ESI) Calculated for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ $[\text{M}]^+$: 176.1201, found: 176.11946.

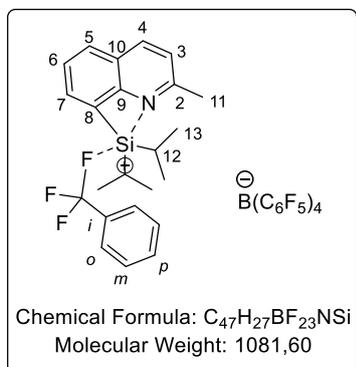
GC was not able to separate the endo and the exo-product.

2. Activation of C-F bounds

Coordination of *in-situ* formed silylium ion with PhCF_3 [148]



In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1.0 eq., 0.03 mmol, 23.1 mg) in dichloromethane- d_2 (0.3 mL), was added to the silane **77** (1.0 eq., 0.03 mmol, 6.4 mg) and then injected to a dry J-Young NMR tube. Then a stoichiometric amount of trifluorotoluene (1.0 eq., 0.03 mmol, 4.4 mg) is weighted into another vial, dissolved in the deuterated solvent (0.2 mL) and added to the tube at room temperature. The tube was tightly closed, shaken, and then NMR spectroscopies were recorded of the reaction mixture.



Compound 148:

Yellowish solution;

^1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.94 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, **H4**), 8.31 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, **H7**), 8.16 (td, $J = 6.1, 5.4, 1.4$ Hz, 1H, **H5**), 8.01 (dd, $J = 8.3, 7.0$, 1H, **H6**), 7.86 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, **H3**), 7.67 – 7.63 (m, 2H, **H-o**), 7.58 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, **H-p**), 7.54 – 7.51 (m, 2H, **H-m**), 7.32 – 7.27 (m, 6H, Ph_3CH [**H-o**]), 7.24 – 7.20 (m, 3H, Ph_3CH [**H-p**]), 7.16 – 7.12 (m, 6H, Ph_3CH [**H-m**]), 5.56 (s, 1H, Ph_3CH [**C-H**]), 3.08 (s, 3H, **H11**), 1.57 (dq, $J = 15.1, 7.6$ Hz, 2H, **H12**), 1.16 (d, $J = 7.3$ Hz, 6H,

H13a), 1.09 (m, d, $J = 7.5, 0.5$ Hz, 6H, **H13a**).

^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 157.9 (d, $J = 33.3$ Hz, **C2**), 149.4 (**C10**), 148.5 (d, $J = 233.1$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (Ph_3CH [**C-i**]), 144.0 (**C4**), 143.0 (**C7**), 142.5 (d, $J = 226.0$ Hz, **C-i**), 138.2 (dm, $J = 243.4$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.2 (dm, $J = 245.6$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 132.2 (**C5**), 131.1 (d, $J = 18.8$ Hz, **C-o**), 130.3 (d, $J = 2.0$ Hz, **C-p**), 129.8 (Ph_3CH [**C-o**]), 129.3 (**C9**), 129.2 (**C6**), 128.9 (**C8**), 128.7 (Ph_3CH [**C-m**]), 126.7 (Ph_3CH [**C-p**]), 125.5 (d, $J = 4.0$ Hz, **C-m**), 123.6 (**C3**), 57.3 (Ph_3CH [**C-H**]), 22.7 (**C11**), 16.3 (**C13a**), 16.1 (**C13b**), 13.3 (d, $J = 11.8$ Hz, **C12**).

The *C-ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

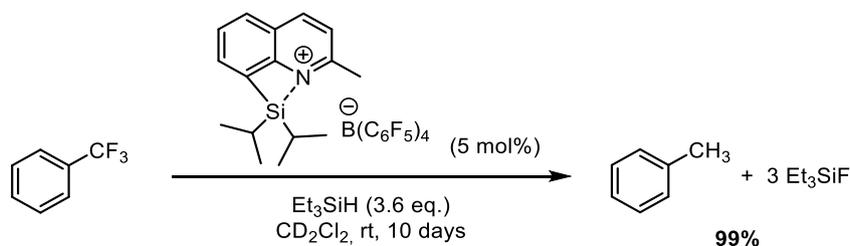
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 29.5.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 249.6.

^{11}B (^1H) NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.6.

^{19}F (^1H) NMR (377 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -63.0 (CF_3), -133.1 (Brs, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, $J = 20.3$ Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, $J = 19.3$ Hz, 8F, **F-meta**).

Reduction of trifluorotoluene



In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (0.05 eq., 0.03 mmol, 23.1 mg) in dichloromethane- d_2 (0.3 mL), was added to the silane **77** (0.05 eq., 0.03 mmol, 6.4 mg) and then injected to a dry J-Young NMR tube. Then a trifluorotoluene (1.0 eq., 0.50 mmol, 0.6 mL) is added into another vial, dissolved in the deuterated solvent (0.2 mL)

and added to the tube at room temperature. Finally, Et_3SiH (3.6 eq., 1.80 mmol, 0.29 mL) was added slowly directly into the NMR tube. The tube was tightly closed, shaken, and then NMR spectroscopies ^1H and ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ were periodically recorded to monitor the reaction mixture. After completion, the reaction mixture was injected into GC/MS in order to identify and analyse the products presents in the medium.

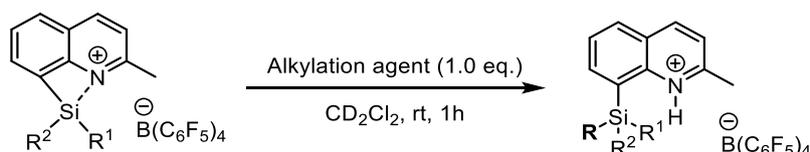
Analyses of the reaction mixture at the end of the reaction :

^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (377 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -132.8 (Brs, 8F, **F-ortho**), -163.8 (t, $J = 20.3$ Hz, 4F, **F-para**), -167.6 (t, $J = 19.3$ Hz, 8F, **F-meta**), -176.0 (Si-F).

GC/MS : $t_R = 3.22$ ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Si}$; $M/Z^+ 116$ (M^+)); 3.34 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{FSi}$; $M/Z^+ 134$ (M^+)); 3.43 (C_7H_8 ; $M/Z^+ 92$ (M^+)) min.

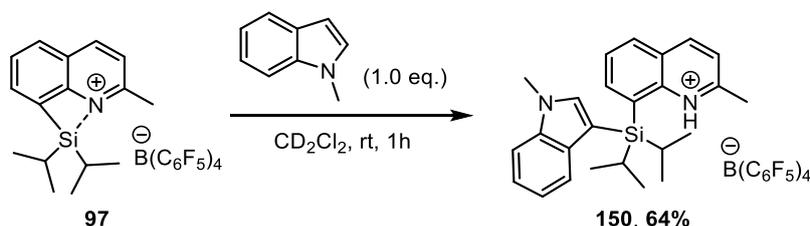
3. Sila-Friedel-Crafts reaction

General procedure I of Sila-Friedel-Craft of *in-situ* formed silylium ion and alkylation agent

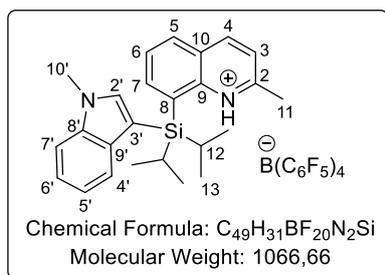


In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) in dichloromethane- d_2 (0.3 mL), was added to the silane **77** or **84** (1.0 eq., 0.04 mmol) and then injected to a dry J-Young NMR tube. Then a stoichiometric amount of alkylation agent (1.0 eq., 0.04 mmol) is weighted into another vial, dissolved in the deuterated solvent (0.2 mL) and added to the tube at room temperature. The tube was tightly closed, shaken, and then NMR spectroscopies were recorded of the reaction mixture.

Addition of N-Methylindole to **97** [150]



The *in-situ* formed compound **150** was measured according to general procedure I using (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.04 mmol, 10.0 mg) of 8-(diisopropylsilyl)-2-methylquinoline **77** at rt, followed by the addition of (1.0 eq., 0.04 mmol, 5.4 mg) of dry N-methylindole.



8-(diisopropyl(1-methyl-1H-indol-2-yl)silyl)-2-methylquinolin-1-ium tetrakis(perfluoro phenyl)borate [150]:

Bright red solution;

1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 12.87 (s, 1H, **NH**), 8.74 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, **H4**), 8.43 (dd, $J = 7.0, 1.4$ Hz, 1H, **H7**), 8.22 (dt, $J = 8.2, 1.1$ Hz, 1H, **H5**), 8.07 – 8.02 (m, 1H, **H6**), 7.70 (s, 1H, **H2'**), 7.57 (dd, $J = 8.1, 4.4$ Hz, 1H, **H4'**), 7.43 (dd, $J = 8.5, 1.8$ Hz, 1H, **H3**), 7.32 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H, **H5'**), 7.31 – 7.26 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.25 – 7.17 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.15 – 7.12 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 6.95 (ddd, $J = 8.1, 7.0, 1.0$ Hz, 1H, **H6'**), 5.56 (s, 1H, **Ph₃CH** [CH]), 4.01 (s, 3H, **H10'**), 1.83 (dp, $J = 10.4, 7.4$ Hz, 2H, **H12**), 1.65 (s, 3H, **H11**), 1.11 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, **H13a**), 0.97 (d, $J = 7.3$ Hz, 6H, **H13b**).

^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 155.0 (**C2**), 150.1 (**C10**), 147.9 (d, $J = 233.1$ Hz, $\bar{B}(C_6F_5)_4$), 147.9 (**C4**), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 143.7 (**C8'**), 143.4 (**C7**), 140.2 (**C2'**), 138.2 (dm, $J = 243.4$ Hz, $\bar{B}(C_6F_5)_4$), 136.2 (dm, $J = 245.6$ Hz, $\bar{B}(C_6F_5)_4$), 130.9 (**C9'**), 130.5 (**C5**), 130.3 (**C9**), 129.8 (**C6**), 129.3 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 128.8 (**C8**), 128.2 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 126.2 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 123.6 (**C5'**), 122.0 (**C3**), 121.8 (**C6'**), 120.5 (**C7'**), 110.8 (**C4'**), 100.5 (**C3'**), 56.8 (**Ph₃CH** [C-H]), 32.6 (**C10'**), 19.5 (**C11**), 17.1 (**C13a**), 17.0 (**C13b**), 10.5 (**C12**).

The C-*ipso* atom of $\bar{B}(C_6F_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

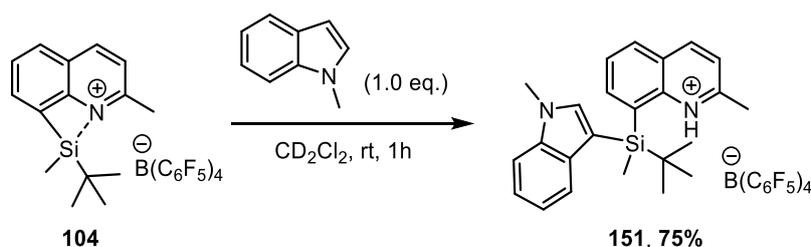
^{29}Si (1H - ^{29}Si HMBC) NMR (60 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -7.8.

^{15}N (1H - ^{15}N HMBC) NMR (51 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 189.5 (N-quinoline), 141.9 (N-indole).

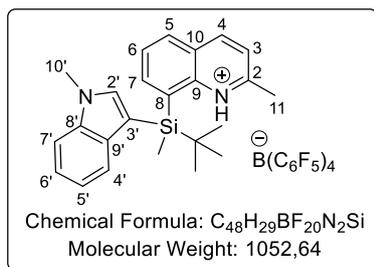
^{11}B $\{^1H\}$ NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.7.

^{19}F $\{^1H\}$ NMR (470 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -132.1 – -131.1 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, $J = 20.4$ Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, $J = 19.3$ Hz, 8F, **F-meta**).

Addition of N-Methylindole to 104 [151]



The *in-situ* formed compound **151** was measured according to general procedure I using (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) of $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.04 mmol, 9.5 mg) of 8-(*tert*-butyl(methyl)silyl)-2-methylquinoline **84** at rt, followed by the addition of (1.0 eq., 0.04 mmol, 5.4 mg) of dry N-methylindole.

8-(tert-butyl(methyl)(1-methyl-1H-indol-2-yl)silyl)-2-methylquinolin-1-ium

tetrakis(perfluoro phenyl)borate [151] :

Bright red solution;

1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 12.83 (s, 1H, NH), 8.72 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H4), 8.51 (dd, $J = 7.1, 1.4$ Hz, 1H, H7), 8.20 (dt, $J = 8.3, 1.1$ Hz, 1H, H5), 8.03 (dd, $J = 8.3, 7.0$ Hz, 1H, H6), 7.83 (s, 1H, H2'), 7.57 (dt, $J = 8.3, 0.9$ Hz, 1H, H4'), 7.44 (dd, $J = 8.5, 1.8$ Hz, 1H, H3), 7.34 (dd, $J = 7.1, 1.2$ Hz, 1H, H5'), 7.33 – 7.28 (m, 6H, Ph₃CH [H-*o*]), 7.27 – 7.19 (m, 4H, H5', Ph₃CH [H-*p*]), 7.17 – 7.14 (m, 6H, Ph₃CH [H-*m*]), 6.99 (ddd, $J = 8.1, 7.1, 1.0$ Hz, 1H, H6'), 5.57 (s, 1H, Ph₃CH [CH]), 4.03 (s, 3H, H10'), 1.83 (s, 3H, H11), 1.19 (s, 9H, Si-*t*-Bu), 0.84 (s, 3H, Si-Me).

^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 154.8 (C2), 150.0 (C10), 148.0 (d, $J = 233.1$ Hz, B(C₆F₅)₄), 147.9 (C4), 144.0 (C7), 138.2 (dm, $J = 243.4$ Hz, B(C₆F₅)₄), 139.0 (C8'), 138.5 (C2'), 136.2 (dm, $J = 245.6$ Hz, B(C₆F₅)₄), 131.6 (C9'), 130.6 (Ph₃CH [C-*i*]), 130.5 (C5), 130.2 (C9), 129.7 (C6), 129.3 (Ph₃CH [C-*o*]), 128.8 (C8), 128.3 (Ph₃CH [C-*m*]), 126.3 (Ph₃CH [C-*p*]), 123.9 (C5'), 122.0 (C3), 121.9 (C6'), 120.9 (C7'), 110.7 (C4'), 99.3 (C3'), 56.8 (Ph₃CH [C-H]), 33.4 (C10'), 26.9 (Si-*t*-Bu, CH₃), 19.8 (C11), 18.1 (Si-*t*-Bu, C_q), -5.0 (Si-Me).

The C-*ipso* atom of B(C₆F₅)₄ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

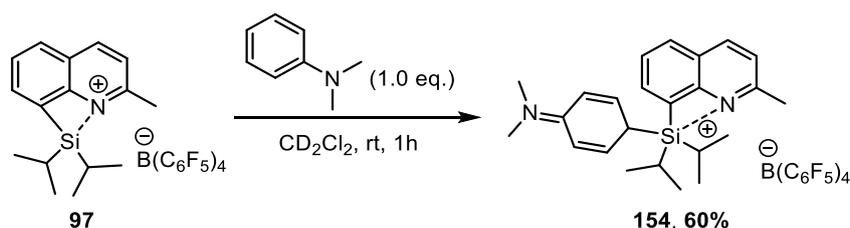
^{29}Si (1H - ^{29}Si HMBC) NMR (60 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -10.9.

^{15}N (1H - ^{15}N HMBC) NMR (51 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 188.8 (N-quinoline), 140.8 (N-indole).

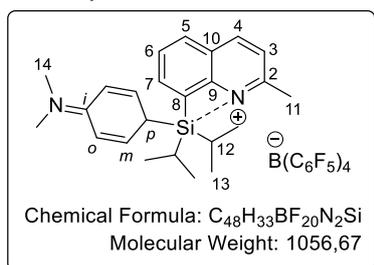
^{11}B { 1H } NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.7.

^{19}F { 1H } NMR (470 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -133.0 – -132.1 (m, 8F, F-*ortho*), -163.5 (t, $J = 20.4$ Hz, 4F, F-*para*), -167.4 (t, $J = 19.3$ Hz, 8F, F-*meta*).

Addition of Dimethylaniline to 97 [154]



The *in-situ* formed compound **154** was measured according to general procedure I using (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) of [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] and (1.0 eq., 0.04 mmol, 10.0 mg) of 8-(diisopropylsilyl)-2-methylquinoline **77** at rt, followed by the addition of (1.0 eq., 0.04 mmol, 4.9 mg) of dry dimethylaniline.


8-(((4-(dimethylamino)phenyl)diisopropylsilyl)-2-methylquinolin-1-ium tetrakis(perfluoro phenyl)borate [154]:

Bright blue solution;

^1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 12.19 (s, 1H, NH), 8.37 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H4), 8.16 (dd, $J = 7.0, 1.4$ Hz, 1H, H7), 8.06 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1H, H5), 7.75 (dd, $J = 8.1, 6.9$ Hz, 1H, H6), 7.58 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, H3), 7.36 (dd, $J = 7.4, 1.5$ Hz, 2H, H-*m*), 7.33 – 7.27 (m, 6H, Ph₃CH [H-*o*]), 7.27 – 7.19 (m, 3H, Ph₃CH [H-*p*]), 7.17 – 7.13 (m, 6H, Ph₃CH [H-*m*]), 6.95 – 6.91 (m, 2H, H-*o*), 5.57 (s, 1H, Ph₃CH [CH]), 3.06 (s, 6H, H14), 2.05 (s, 3H, H11), 1.69 (p, $J = 7.5$ Hz, 2H, H12), 1.19 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, H13a), 1.11 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, H13b).

^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 155.4 (C2), 153.6 (C-*i*), 149.9 (C10), 148.6 (d, $J = 235.2$ Hz, B(C₆F₅)₄), 144.6 (C4), 142.8 (C7), 140.6 (Ph₃CH [C-*i*]), 138.2 (dm, $J = 243.4$ Hz, B(C₆F₅)₄), 137.6 (C-*m*), 136.4 (dm, $J = 243.9$ Hz, B(C₆F₅)₄), 131.4 (C5), 130.4 (C6), 129.9 (Ph₃CH [C-*o*]), 129.5 (C9), 129.1 (C8), 128.9 (Ph₃CH [C-*m*]), 126.9 (Ph₃CH [C-*p*]), 123.1 (C3), 115.2 (C-*o*), 113.6 (C-*p*), 57.5 (Ph₃CH [C-H]), 43.4 (C14), 22.8 (C11), 18.3 (C13a), 18.1 (C13b), 15.0 (C12).

The C-*ipso* atom of B(C₆F₅)₄ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

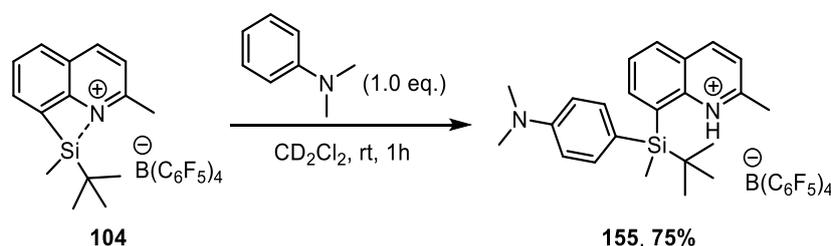
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.2.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (51 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 246.8 (N-quinoline), 185.0 (N-Me₂).

^{11}B { ^1H } NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.7.

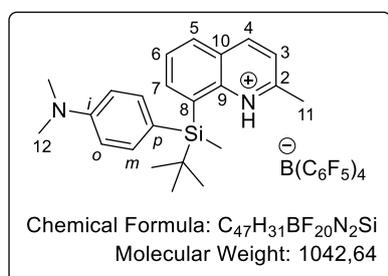
^{19}F { ^1H } NMR (470 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -133.0 – -131.1 (m, 8F, F-*ortho*), -163.5 (t, $J = 20.4$ Hz, 4F, F-*para*), -167.5 (t, $J = 19.5$ Hz, 8F, F-*meta*).

Addition of Dimethylaniline to 104 [155]



The *in-situ* formed compound **155** was measured according to general procedure I using (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) of [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] and (1.0 eq., 0.04 mmol, 9.5 mg) of 8-(*tert*-butyl(methyl)silyl)-2-methylquinoline **84** at rt, followed by the addition of (1.0 eq., 0.04 mmol, 4.9 mg) of dry dimethylaniline.

8-((4-(dimethylamino)phenyl)tert-butyl(methyl)silyl)-2-methylquinolin-1-ium



tetrakis(perfluoro phenyl)borate [155]:

Bright blue solution;

^1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 12.07 (s, 1H, NH), 8.78 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H4), 8.44 (dd, $J = 7.1, 1.4$ Hz, 1H, H7), 8.24 – 8.16 (m, 1H, H5), 7.97 (dd, $J = 8.3, 7.1$ Hz, 1H, H6), 7.72 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H-*m*), 7.58 (dd, $J = 8.5, 1.7$ Hz, 1H, H3), 7.33 – 7.28 (m, 6H,

Ph₃CH [H-*o*]), 7.26 – 7.20 (m, 3H, Ph₃CH [H-*p*]), 7.17 – 7.13 (m, 6H, Ph₃CH [H-*m*]), 6.91 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H-*o*), 5.57 (s, 1H, Ph₃CH [CH]), 3.06 (s, 6H, H12), 2.29 (s, 3H, H11), 1.16 (s, 9H, Si-*t*-Bu), 0.75 (s, 3H, Si-Me).

^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 155.1 (C2), 152.7 (C-*i*), 149.2 (C10), 149.2 (d, $J = 235.2$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 148.1 (C4), 144.1 (C7), 144.0 (Ph_3CH [C-*i*]), 141.9 (C9), 140.6 (C8), 138.2 (dm, $J = 243.6$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 137.0 (C-*m*), 136.2 (dm, $J = 243.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 130.5 (C5), 130.0 (C6), 129.3 (Ph_3CH [C-*o*]), 128.3 (Ph_3CH [C-*m*]), 126.3 (Ph_3CH [C-*p*]), 122.0 (C3), 113.8 (C-*p*), 113.2 (C-*o*), 56.8 (Ph_3CH [C-H]), 39.5 (C12), 26.9 (Si-*t*-Bu, CH_3), 21.2 (C11), 18.1 (Si-*t*-Bu, Cq), -5.2 (Si-Me).

The C-*ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

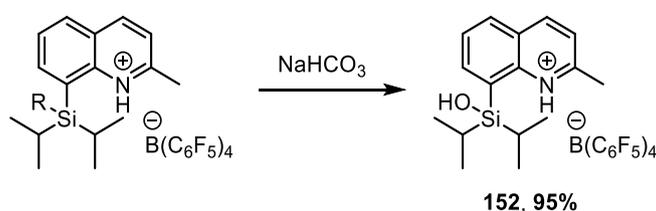
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -6.3.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (51 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 190.1 (N-quinoline), 55.2 (N-Me $_2$).

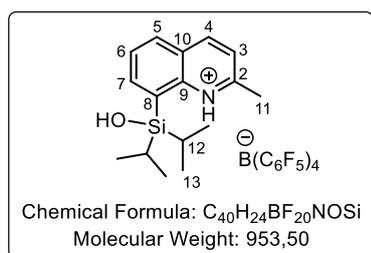
^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.7.

^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -134.7 – -131.8 (m, 8F, F-*ortho*), -163.5 (t, $J = 20.4$ Hz, 4F, F-*para*), -167.5 (t, $J = 19.4$ Hz, 8F, F-*meta*).

Reduction of the *in-situ* adduct 150 or 154 with NaHCO_3 [152]



The *in-situ* formed compound **150** or **154** was quenched with a saturated solution of NaHCO_3 and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 x). The combined organic layers dried over anhydrous Na_2SO_4 , filtered, and the solvents removed under reduced pressure. The residue was purified by preparative TLC with PE:EtOAc (99:1) as a eluent to give the product **152** as an orange oil (36.2 mg, 95%).



8-(hydroxydiisopropylsilyl)-2-methylquinolin-1-ium tetrakis(perfluorophenyl)borate [152]:

Orange oil; $R_f = 0.00$ (95.:5 PE:EtOAc).

IR (KBr) ν_{max} (cm $^{-1}$) = 3648, 2958, 2871, 1713, 1644, 1605, 1514, 1463, 1375, 1271, 1089, 979, 910, 808, 736, 684, 662.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.74 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H4), 8.16 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1H, H5), 8.06 (dd, $J = 7.0, 1.4$ Hz, 1H, H7), 7.90 (dd, $J = 8.2, 7.0$ Hz, 1H, H6), 7.69 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H3), 2.93 (s, 3H, H11), 1.46 – 1.32 (m, 2H, H12), 1.06 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, H13a), 1.01 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, H13b).

^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 155.2 (C2), 147.1 (dm, $J = 244.8$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 145.8 (C4), 142.7 (C10), 140.0 (C7), 137.1 (dm, $J = 245.0$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 135.2 (dm, $J = 242.1$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 129.6 (C5), 128.1 (C6), 127.6 (C9), 126.3 (C8), 121.5 (C4), 20.8 (C11), 15.6 (C13a), 15.1 (C13b), 13.0 (C12).

The C-*ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 17.8.

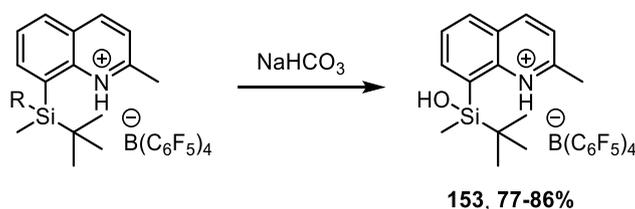
^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 197.5.

^{11}B { ^1H } NMR (96 MHz, Chloroform-*d*) δ -16.8.

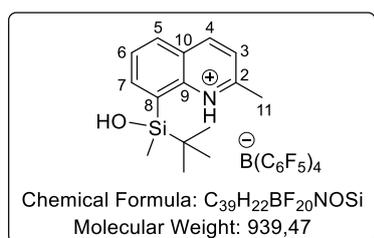
^{19}F { ^1H } NMR (282 MHz, Chloroform-*d*) δ -132.6 – -133.0 (m, 8F, **F-ortho**), -162.7 (t, J = 20.6 Hz, 4F, **F-para**), -166.8 (t, J = 19.7 Hz, 8F, **F-meta**).

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for cationic $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{NOSi}$ [M] $^+$: 274.16217, found: 274.16164.

Reduction of the *in-situ* adduct **151** or **155** with NaHCO_3 [153]



The *in-situ* formed compound **151** or **155** was quenched with a saturated solution of NaHCO_3 and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 x). The combined organic layers dried over anhydrous Na_2SO_4 , filtered, and the solvents removed under reduced pressure. The residue was purified by preparative TLC with PE:EtOAc (99:1) as a eluent to give the product **153** as a red oil (32.3 mg, 86%).



8-(hydroxy-*tert*-butyl(methyl)silyl)-2-methylquinolin-1-ium tetrakis(perfluoro phenyl)borate [153]:

Red oil; R_f = 0.00 (95.:5 PE:EtOAc).

IR (KBr) ν_{max} (cm $^{-1}$) = 2935, 1644, 1514, 1464, 1374, 1274, 1089, 980, 909, 845, 775, 756, 736, 684, 662.

^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 15.00 (s, 1H, **NH**), 8.80 (d, J = 8.6 Hz, 1H, **H4**), 8.17 (dd, J = 8.2, 1.4 Hz, 1H, **H5**), 8.11 (dd, J = 7.0, 1.4 Hz, 1H, **H7**), 7.92 (dd, J = 8.2, 7.0 Hz, 1H, **H6**), 7.73 (dd, J = 8.6, 1.4 Hz, 1H, **H3**), 2.95 (s, 3H, **H11**), 1.95 (brs, 1H, **OH**), 0.95 (s, 9H, **Si-*t*-Bu**), 0.64 (s, 3H, **Si-Me**).

^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 156.4 (**C2**), 148.2 (dm, J = 240.1 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 147.9 (**C4**), 143.8 (**C10**), 142.3 (**C7**), 138.3 (dm, J = 245.0 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.4 (dm, J = 242.1 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 131.0 (**C5**), 129.6 (**C6**), 127.4 (**C9**), 126.9 (**C8**), 122.7 (**C4**), 25.0 (**Si-*t*-Bu, CH₃**), 21.6 (**C11**), 19.5 (**Si-*t*-Bu, Cq**), -4.0 (**Si-Me**).

The *C-*ipso** atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (60 MHz, Chloroform-*d*) δ 19.1.

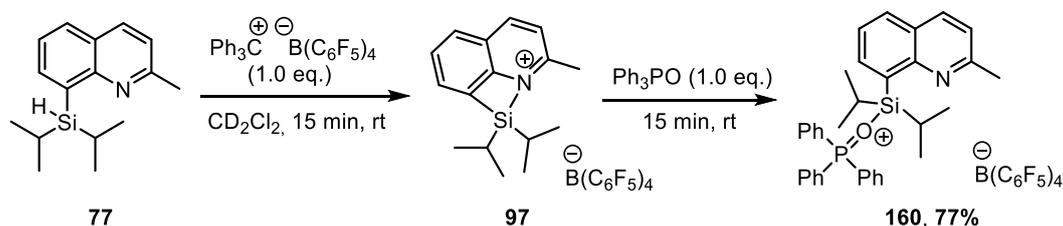
^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Chloroform-*d*) δ 188.7.

^{11}B { ^1H } NMR (96 MHz, Chloroform-*d*) δ -16.8.

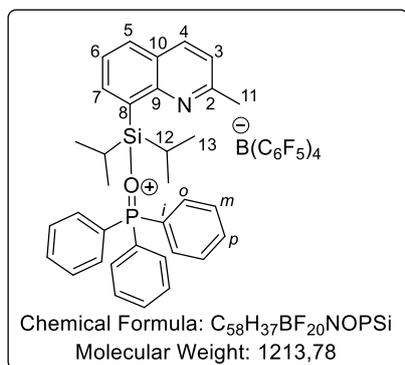
^{19}F { ^1H } NMR (282 MHz, Chloroform-*d*) δ -132.7 – -133.1 (m, 8F, **F-ortho**), -162.6 (t, J = 20.5 Hz, 4F, **F-para**), -166.7 (t, J = 19.3 Hz, 8F, **F-meta**).

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for cationic $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NOSi}$ [M] $^+$: 260.14652, found: 260.14619.

4. General procedures for phosphine oxide reduction

Activation of Ph₃PO [160]

In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (1.0 eq., 0.05 mmol, 46.9 mg) in dichloromethane-*d*₂ (0.3 mL), was added to the silane 8-(diisopropylsilyl)-2-methylquinoline **77** (1.0 eq., 0.05 mmol, 13.1) and then injected to a dry J-Young NMR tube. Then (1.0 eq., 0.05 mmol, 13.1 mg) of dry triphenylphosphine oxide is weighted into another vial, dissolved in the deuterated solvent (0.2 mL) and added to the tube at room temperature. The tube was tightly closed, shaken, and then NMR spectroscopies were recorded of the reaction mixture.



1-(diisopropyl)(2-methylquinolin-8-yl)silylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate [160]:

Yellowish solution;

¹H NMR (600 MHz, *o*-Dichlorobenzene-*d*₄) δ 7.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, **H4**), 7.59 (dd, *J* = 6.9, 1.4 Hz, 1H, **H7**), 7.56 (dd, *J* = 8.1, 1.4 Hz, 1H, **H5**), 7.49 – 7.36 (m, 10H, **H-o**, **H-p**), 7.31 – 7.24 (m, 4H, **H-m**), 7.23 (dd, *J* = 8.1, 6.9 Hz, 1H, **H6**), 7.18 – 7.10 (m, 6H **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.11 – 7.05 (m, 3H **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.05 – 7.00 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 6.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, **H3**), 5.41 (s, 1H **Ph₃CH** [CH]), 2.38 (s, 3H, **H11**), 1.73 – 1.66 (m, 2H, **H12**), 1.02 (d, *J* = 7.5 Hz, 6H, **H13a**), 0.87 (d, *J* = 7.5 Hz, 6H, **H13b**).*j*

¹³C NMR (151 MHz, *o*-Dichlorobenzene-*d*₄) δ 158.6 (**C2**), 151.5 (**C10**), 148.7 (d, *J* = 241.8 Hz, **B(C₆F₅)₄**), 144.0 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 138.5 (d, *J* = 245.6 Hz, **B(C₆F₅)₄**), 137.0 (**C4**), 136.6 (dm, *J* = 245.0 Hz, **B(C₆F₅)₄**), 136.6 (**C7**), 135.8 (d, *J* = 2.9 Hz, **C-i**), 132.7 (d, *J* = 12.1 Hz, **C-o**), 131.3 (**C5**), 129.7 (d, *J* = 13.8 Hz, **C-m**), 129.5 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 128.4 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 126.4 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 126.4 (**C-p**), 125.4 (**C6**), 122.6 (**C9**), 122.2 (**C8**), 121.5 (**C3**), 57.2 (**Ph₃CH** [C-H]), 24.6 (**C11**), 17.6 (**C13a**), 17.4 (**C13b**), 14.9 (**C12**).

The C-*ipso* atom of **B(C₆F₅)₄** is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

²⁹Si INEPT NMR (60 MHz, *o*-Dichlorobenzene-*d*₄) δ 25.51 (d, *J* = 19.4 Hz).

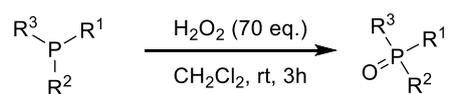
¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (41 MHz, *o*-Dichlorobenzene-*d*₄) δ 304.1.

¹¹B {¹H} NMR (96 MHz, *o*-Dichlorobenzene-*d*₄) δ -16.2.

¹⁹F {¹H} NMR (470 MHz, *o*-Dichlorobenzene-*d*₄) δ -132.6 – -133.2 (m, 8F, **F-ortho**), -163.5 (t, *J* = 20.4 Hz, 4F, **F-para**), -167.3 (t, *J* = 19.3 Hz, 8F, **F-meta**).

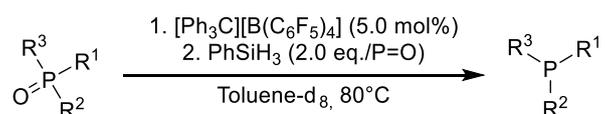
³¹P NMR (122 MHz, *o*-Dichlorobenzene-*d*₄) δ 52.7.

General procedure J for the oxidation of phosphines



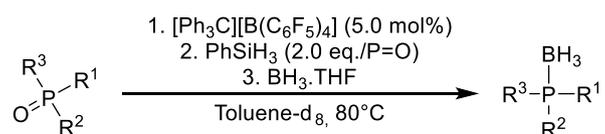
A flask equipped with a magnetic stirrer was charged with the indicated phosphine (1.0 eq., 0.64-1.09 mmol) was dissolved in dichloromethane (15-20 mL). A solution of H₂O₂ in water (70 eq., 4-6 mL, 30 wt%) was slowly added. The resulting mixture was stirred vigorously for three hours at room temperature. Then, the layers were separated, washed twice with water and the organic phase was dried over Na₂SO₄. Evaporation of the solvent yielded pure phosphine oxide.

General procedure K for the reduction of phosphine oxides



In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (0.05 eq., 0.02 mmol, 16.6 mg) in toluene-d₈ (0.3 mL), was added to the dry phosphine oxide (1.0 eq., 0.36 mmol) and then injected to a dry J-Young NMR tube. Deuterated solvent (0.4 mL) was used to wash the vials and complete the tube at room temperature. Then phenylsilane (2.0 eq., 0.72 mmol, 0.09 mL) [2.0 eq./P=O function in the molecule] was added to the tube at room temperature. The tube was tightly closed, shaken, and transferred to an oil bath pre-heated at 80°C. ³¹P NMR analysis was done to determine the conversion (disappearance of the starting material). The reaction was carefully quenched with 1 mL of a mixture 1:1 (MeOH: Et₃N) [Be careful, exothermic reaction with gas release]. The resulting was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether/ethyl acetate as eluent to give pure phosphine. In select cases purification is done by recrystallisation in hot methanol or by filtration.

General procedure L for the formation of phosphine-borane adducts



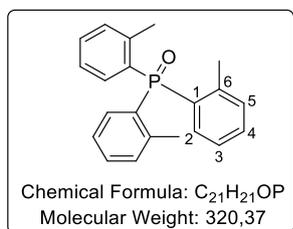
For very sensitive phosphines, follow procedure K until complete conversion observable by ³¹P NMR. The reaction mixture was put back into glovebox and BH₃·THF (1ml) was added dropwise. After 12 h at room temperature, ³¹P NMR analysis was done to observe complete formation of the phosphine-borane adduct. Then the reaction mixture was carefully added on Silica gel in glovebox into an Erlenmeyer. The flask was washed with toluene. The reaction mixture was filtered through a Buchner funnel outside glovebox and then washed with ethyl acetate and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether/ethyl acetate as eluent to give pure phosphine-borane adduct.

5. Syntheses of phosphine oxides

Tri-*o*-tolylphosphine oxide

Prepared from tri-*o*-tolylphosphine (300.0 mg, 1 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded tri-*o*-tolylphosphine oxide (302.8 mg, 96%) as a white solid.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁷⁰.



Tri-*o*-tolylphosphine oxide:

Mp = 155-157°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 3429, 3058, 2926, 2220, 1593, 1452, 1282, 1180, 1137, 1085, 806, 754, 720, 689, 568, 531, 491.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.43 (tt, J = 7.4, 1.7 Hz, 3H, **H2**), 7.34 – 7.29 (m, 3H, **H4**), 7.19 – 7.05 (m, 6H, **H3**, **H5**), 2.50 (s, 9H, **CH**₃).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 143.5 (d, J = 7.7 Hz, **C2**), 132.9 (d, J = 12.7 Hz, **C6**), 132.0 (d, J = 10.4 Hz, **C3**), 131.8 (d, J = 2.7 Hz, **C4**), 130.7 (d, J = 101.2 Hz, **C1**), 125.5 (d, J = 12.8 Hz, **C5**), 22.0 (d, J = 4.0 Hz, **CH**₃).

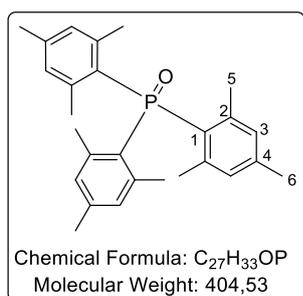
^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 37.1.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{OP}$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺: 321.14028, found: 321.13941.

Trimesitylphosphine oxide

Prepared from trimesitylphosphine (300.0 mg, 0.77 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded trimesitylphosphine oxide (311.3 mg, 100%) as a white solid.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁷¹.



Trimesitylphosphine oxide:

Mp = 210-211°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 2968, 2929, 1603, 1447, 1163, 849, 644, 459.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.83 (s, 6H, **H3**), 2.45 (d, J = 22.6 Hz, 9H, **H6**), 1.78-2.66 (m, 18H, **H5**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 140.6 (d, J = 2.7 Hz, **C2**), 132.8 (**C4**), 131.5 (**C3**), 131.2 (br, **C1**), 23.6 (d, J = 4.4 Hz, **C5**), 21.0 (d, J = 1.4 Hz, **C6**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 27.0.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{OP}$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺: 405.23418, found: 405.23329.

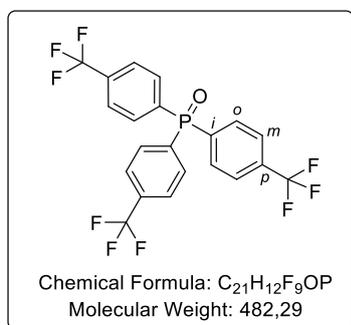
²⁷⁰ Y. Gao, Y. Lam, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2937–2946.

²⁷¹ E. C. Alyea, J. Malito, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 46, 175–181.

Tris-(*p*-trifluoromethylphenyl)phosphine oxide

Prepared from tris-(*p*-trifluoromethylphenyl)phosphine (300.0 mg, 0.64 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded Tris-(*p*-trifluoromethylphenyl)phosphine oxide (308.6 mg, 100%) as a white solid.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁷².



Tris-(*p*-trifluoromethylphenyl)phosphine oxide:

Mp = 189-191°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 1401, 1324, 1197, 1168, 1130, 1062, 1018, 836, 713, 602, 561.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.88 – 7.74 (m, 12H, Har).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 135.3 (d, J = 103.3 Hz, **C-*i***), 134.5 (dd, J = 33.0, 3.1 Hz, **C-*p***), 132.5 (d, J = 10.2 Hz, **C-*o***), 125.8 (dq, J = 11.8, 3.8 Hz, **C-*m***), 123.3 (d, J = 272.7 Hz, **CF₃**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 25.5.

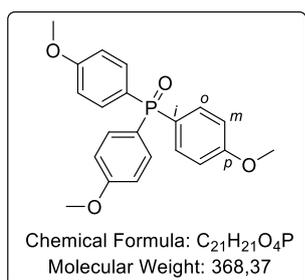
^{19}F { ^1H } NMR (282 MHz, Chloroform-*d*) δ -63.4.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{OF}_9^{23}\text{NaP}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 505.03743, found: 505.03665.

Tris(4-methoxyphenyl)phosphine oxide

Prepared from tris(4-methoxyphenyl)phosphine (350.0 mg, 1 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded Tris(4-methoxyphenyl)phosphine oxide (353.7 mg, 97%) as a white solid.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁷³.



Tris(4-methoxyphenyl)phosphine oxide:

Mp = 147-149°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 3416, 1596, 1503, 1293, 1254, 1177, 1119, 1025, 829, 802, 665, 543.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.56 (dd, J = 11.5, 8.9 Hz, 4H, **H-*o***), 6.94 (dd, J = 8.9, 2.2 Hz, 5H, **H-*m***), 3.83 (s, 9H, **O-CH₃**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 162.3 (d, J = 2.8 Hz, **C-*p***), 133.8 (d, J = 11.3 Hz, **C-*o***), 124.6 (d, J = 110.9 Hz, **C-*i***), 113.9 (d, J = 13.1 Hz, **C-*m***), 55.3 (**O-CH₃**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -28.5.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{P}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 369.12502, found: 369.12407.

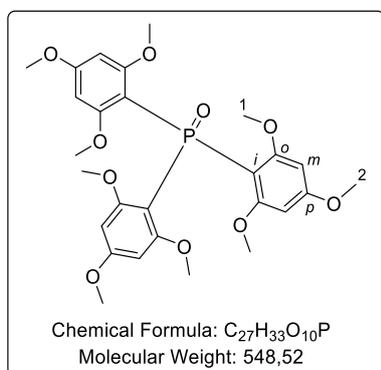
²⁷² C. A. Busacca, R. Raju, N. Grinberg, N. Haddad, P. James-Jones, H. Lee, J. C. Lorenz, A. Saha, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1524–1531.

²⁷³ N. Yamagiwa, J. Tian, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3413–3422.

Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphine oxide

Prepared from tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphine (400.0 mg, 0.75 mmol) according to procedure J. Recrystallisation is done in pentane to remove the impurities to yield pure tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphine oxide (333.2 mg, 81%) as a white solid.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁷³.



Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphine oxide:

Mp = 209-212°C (Pentane)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3408, 2976, 2944, 2843, 1597, 1577, 1462, 1414, 1338, 1232, 1208, 1163, 1126, 1096, 1023, 817, 483.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.12 (d, J = 4.9 Hz, 6H, **H-*m***), 3.88 (s, 9H, **H2**), 3.61 (s, 18H, **H1**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 166.3 (d, J = 1.7 Hz, **C-*p***), 164.0 (d, J = 1.4 Hz, **C-*o***), 91.3 (d, J = 7.5 Hz, **C-*m***), 89.9 (d, J = 109.2 Hz, **C-*i***), 56.3 (**C1**), 56.0 (**C2**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.2.

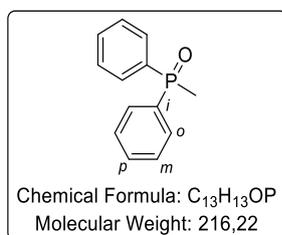
^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.2.

HMRS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{10}\text{P}$ [M+H]⁺: 549.1884, found: 549.1886.

Methyldiphenylphosphine oxide

Prepared from methyldiphenylphosphine (200.0 mg, 1 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded methyldiphenylphosphine oxide (216.1 mg, 100%) as a white solid.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁷⁴.



Methyldiphenylphosphine oxide:

Mp = 113-115°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3432, 3056, 1437, 1297, 1180, 1123, 884, 744, 695, 512, 504.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.76 – 7.67 (m, 4H, **H-*o***), 7.55 – 7.41 (m, 6H **H-*m***, **H-*p***), 2.01 (d, J = 13.2 Hz, 3H, **CH₃**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 134.0 (d, J = 101.3 Hz, **C-*i***), 131.7 (d, J = 2.8 Hz, **C-*p***), 130.5 (d, J = 9.7 Hz, **C-*o***), 128.6 (d, J = 11.9 Hz, **C-*m***), 16.6 (d, J = 73.7 Hz, **CH₃**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 29.8.

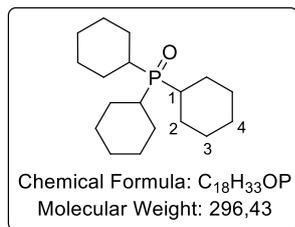
HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{OP}$ [M+H]⁺: 217.07768, found: 217.07710.

Tricyclohexylphosphine oxide

Prepared from tricyclohexylphosphine (300.0 mg, 1.07 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded tricyclohexylphosphine oxide (277.1 mg, 87%) as a white solid.

²⁷⁴ R. M. Denton, J. An, B. Adeniran, A. J. Blake, W. Lewis, A. M. Poulton, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6749–6767.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁷⁵.



Tricyclohexylphosphine oxide:

Mp = 155-157°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 3410, 2926, 2851, 1642, 1447, 1214, 1149, 1122, 1112, 890, 852, 759, 545, 533.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 2.08 – 1.60 (m, 18H, **H3**, **H4**), 1.55 – 1.14 (m, 15H, **H1**, **H2**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 35.4 (d, J = 60.7 Hz, **C2**), 26.9 (d, J = 11.8 Hz, **C3**), 26.4 (d, J = 2.9 Hz, **C4**), 26.2 (**C1**).

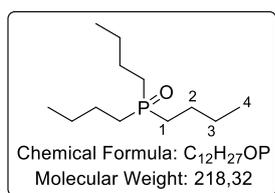
^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 50.2.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{OP}$ [M]: 296.22690, found: 296.22586.

Tributylphosphine oxide

Prepared from tributylphosphine (200.0 mg, 1 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded tributylphosphine oxide (216.2 mg, 100%) as a colourless oil.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁷⁶.



Tributylphosphine oxide:

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 3421, 2958, 2934, 2871, 1647, 1464, 1230, 1149, 903, 806.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 1.71 – 1.60 (m, 6H, **H1**), 1.60 – 1.47 (m, 6H, **H2**), 1.47 – 1.34 (m, 6H, **H3**), 0.92 (t, J = 7.2 Hz, 9H, **H4**).

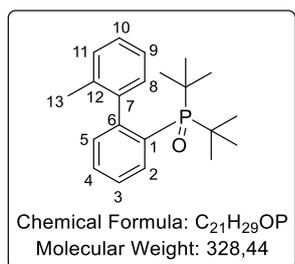
^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 27.6 (d, J = 65.0 Hz, **C1**), 24.3 (d, J = 14.2 Hz, **C2**), 23.8 (d, J = 3.8 Hz, **C3**), 13.6 (**C4**).

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 48.9.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{OP}$ [M]: 218.17995, found: 218.18048.

Di-tert-butyl(2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)phosphine oxide

Prepared from di-tert-butyl(2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)phosphine (300.0 mg, 0.96 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded di-tert-butyl(2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)phosphine oxide (293.3 mg, 93%) as a white solid.



Di-tert-butyl(2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)phosphine oxide:

Mp = 158-162°C

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 3390, 3056, 2969, 2927, 2869, 1476, 1470, 1195, 1170, 1160, 813, 779, 759, 644, 514, 505.

²⁷⁵ Q. Chen, J. Zeng, X. Yan, Y. Huang, Z. Du, K. Zhang, C. Wen, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 3379–3381.

²⁷⁶ S. Hawkeswood, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2005**, 2182.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.65 (dddd, J = 10.2, 7.8, 1.5, 0.5 Hz, 1H, **H3**), 7.47 (tt, J = 7.5, 1.5 Hz, 1H, **H4**), 7.37 (tdd, J = 7.5, 2.5, 1.5 Hz, 1H, **H2**), 7.24 – 7.14 (m, 3H, **H5**, **H8**, **H11**), 7.12 – 7.00 (m, 2H, **H9**, **H10**), 2.12 (s, 3H, **CH**₃), 1.26 (dd, J = 17.9, 13.3 Hz, 18H, **t-Bu**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 148.9 (d, J = 3.9 Hz, **C1**), 141.9 (d, J = 2.3 Hz, **C12**), 135.3 (**C7**), 133.1 (d, J = 9.3 Hz, **C5**), 131.4 (d, J = 11.7 Hz, **C3**), 130.1 (d, J = 2.8 Hz, **C4**), 129.4 (**C9**), 129.1 (**C6**), 128.9 (**C8**), 126.9 (**C11**), 125.2 (d, J = 11.2 Hz, **C2**), 123.6 (**C10**), 37.8 (d, J = 58.9 Hz, **t-Bu**, **Cq**), 36.8 (d, J = 58.9 Hz, **t-Bu**, **CH**₃), 20.8 (**C13**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 52.4 (br).

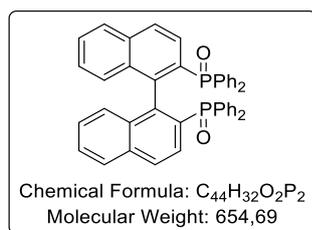
HMRS (AccuTOF GC + FD+(eiFi)) Calculated for C₂₁H₂₉OP [M]: 328.19560, found 328.19600.

(Rac)-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-Diylbis(diphenylphosphine oxide)

Prepared from (rac)-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-Diylbis(diphenylphosphine) (500.0 mg, 0.80 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded (rac)-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-Diylbis(diphenylphosphine oxide) (531.7 mg, 100%) as a white solid.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁷⁷.

(Rac)-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-Diylbis(diphenylphosphine oxide):



Mp = 293-296°C (CH₂Cl₂)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3054, 2212, 1436, 1308, 1196, 1116, 909, 814, 745, 723, 698, 641, 574, 539, 517, 484.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.85 (dd, 2H, **Har**), 7.81 (d, J = 8.2 Hz, 2H, **Har**), 7.69 (ddd, J = 12.2, 8.3, 1.4 Hz, 4H, **Har**), 7.47 – 7.31 (m, 8H, **Har**), 7.28 – 7.20 (m, 12H, **Har**), 6.82 – 6.78 (m, 4H, **Har**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 143.0 (d, J = 4.7 Hz, **Cq**), 142.9 (d, J = 4.6 Hz, **Cq**), 135.3 (**Car**), 134.0 (d, J = 2.2 Hz, **Car**), 133.8 (d, J = 10.0 Hz, **Car**), 133.4 (d, J = 11.4 Hz, **Car**), 132.5 (d, J = 10.4 Hz, **Car**), 132.4 (**Car**), 132.0 (d, J = 9.2 Hz, **Car**), 131.1 (d, J = 2.8 Hz, **Cq**), 130.9 (d, J = 2.8 Hz, **Cq**), 129.1 (d, J = 103.3 Hz, **Cq**), 128.1 (d, J = 12.9 Hz, **Car**), 128.0 (d, J = 12.5 Hz, **Car**), 127.8 (d, J = 12.0 Hz, **Car**), 127.3 (d, J = 12.8 Hz, **Car**), 127.1 (d, J = 2.0 Hz, **Car**), 125.8 (**Car**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 28.2.

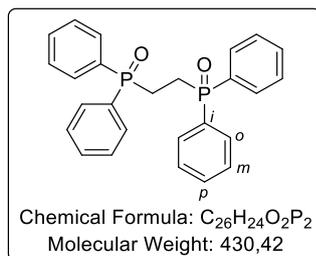
HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₄₄H₃₃O₂P₂ [M+H]⁺: 655.19503, found: 655.19355.

Ethane-1,2-diylbis(diphenylphosphine oxide)

Prepared from 1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethane (300.0 mg, 0.75 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded 1,2-diylbis(diphenylphosphine oxide) (300.7 mg, 93%) as a white solid.

²⁷⁷ K.-H. Lam, C.-H. Chui, R. Gambari, R. S.-M. Wong, G. Y.-M. Cheng, F.-Y. Lau, P. B.-S. Lai, S.-W. Tong, K.-W. Chan, W.-Y. Wong, et al., *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 5527–5530.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁷⁸.



Ethane-1,2-diylbis(diphenylphosphine oxide):

Mp = 268-269°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 3412, 3054, 1438, 1322, 1185, 1174, 1122, 1103, 762, 739, 729, 694, 532, 511.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.75 – 7.63 (m, 8H, **H-o**), 7.46 (dddd, J = 11.6, 8.6, 5.6, 1.4 Hz, 12H, **H-m**, **H-p**), 2.51 (d, J = 2.7 Hz, 4H, **CH₂**).

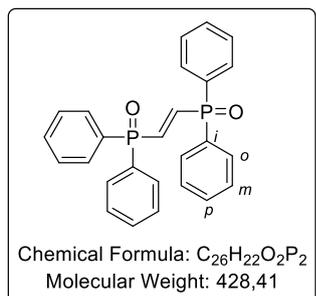
^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 132.0 (**C-p**), 131.9 (d, J = 100.3 Hz, **C-i**), 130.8 (t, J = 4.7 Hz, **C-o**), 128.8 (t, J = 5.9 Hz, **C-m**), 22.78 – 20.27 (m, **CH₂**).

^{31}P { ^1H } (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 32.5.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}_2$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺: 431.13243, found: 431.13175.

(*E*)-ethene-1,2-diylbis(diphenylphosphine oxide)

Prepared from (*E*)-1,2-bis(diphenylphospharyl)ethene (255.0 mg, 0.64 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded (*E*)-ethene-1,2-diylbis(diphenylphosphine oxide) (266.3 mg, 97%) as a white solid.



(*E*)-ethene-1,2-diylbis(diphenylphosphine oxide):

Mp < 300°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 1437, 1184, 1169, 1120, 1100, 1023, 774, 745, 723, 694, 540, 521.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.75 (t, J = 24.4 Hz, 2H, **CH=CH**), 7.74 – 7.64 (m, 8H, **H-o**), 7.59 – 7.51 (m, 4H, **H-p**), 7.47 (ddt, J = 8.5, 6.9, 1.4 Hz, 8H, **H-m**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 141.5 (d, J = 86.9 Hz, **CH=CH**), 132.4 (**C-p**), 131.4 (d, J = 106.5 Hz, **C-i**), 131.3 (t, J = 5.2 Hz, **C-o**), 128.8 (t, J = 6.2 Hz, **C-m**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 21.5.

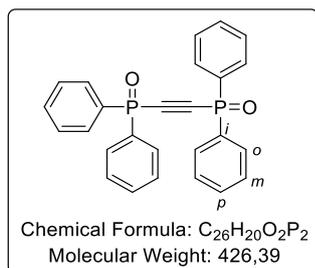
HRMS (AccuTOF GC + FD) Calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{P}_2$ [M]: 428.10950, found: 428.11000.

Ethyne-1,2-diylbis(diphenylphosphine oxide)

Prepared from bis(diphenylphosphinyl)acetylene (255.0 mg, 0.64 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded ethyne-1,2-diylbis(diphenylphosphine oxide) (266.5 mg, 98%) as a white solid.

²⁷⁸ T. Gáti, A. Simon, G. Tóth, A. Szmigielska, A. M. Maj, K. M. Pietrusiewicz, S. Moeller, D. Magiera, H. Duddeck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 2160–2166.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁷⁹.



Ethyne-1,2-diylbis(diphenylphosphine oxide):

Mp = 172-175°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3491, 3056, 1438, 1210, 1122, 1101, 800, 751, 726, 692, 535, 512.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.87 – 7.74 (m, 8H, **H-o**), 7.62 – 7.54 (m, 4H, **H-p**), 7.47 (tdd, J = 6.5, 3.3, 1.4 Hz, 8H, **H-m**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 133.0 (d, J = 1.8 Hz, **C-p**), 131.2 – 130.9 (m, **C-o**), 130.9 (d, J = 121.5 Hz, **C-i**), 129.10 – 128.67 (m, **C-m**), 98.99 (dd, J = 136.5, 17.0 Hz, **Cq**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 9.01.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}_2$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺: 427.10113, found: 427.10016.

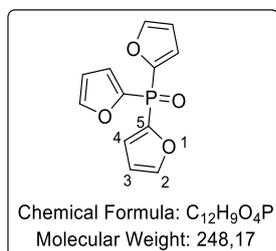
Tri(furan-2-yl)phosphine oxide

Prepared from tri(furan-2-yl)phosphine (250.0 mg, 1.08 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded tri(furan-2-yl)phosphine oxide (244.6 mg, 97%) as a white solid.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁸⁰.

Tri(furan-2-yl)phosphine oxide:

Mp = 120-122°C (CH_2Cl_2)



IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3427, 3133, 3115, 1554, 1464, 1455, 1369, 1216, 1183, 1167, 1135, 1120, 915, 882, 651, 630, 573, 556, 455.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.72 (ddd, J = 2.6, 1.7, 0.7 Hz, 3H, **H2**), 7.15 (ddd, J = 3.5, 2.0, 0.7 Hz, 3H, **H4**), 6.54 (dt, J = 3.4, 1.7 Hz, 3H, **H3**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 148.9 (d, J = 8.8 Hz, **C2**), 146.0 (d, J = 158.8 Hz, **C5**), 123.5 (d, J = 22.1 Hz, **C4**), 111.0 (d, J = 9.4 Hz, **C3**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -11.7.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{P}$ [M]: 248.02384, found: 248.02338.

2-(diphenylphosphoryl)pyridine

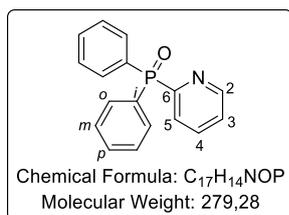
Prepared from 2-(diphenylphosphino)pyridine (200.0 mg, 0.75 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded 2-(diphenylphosphoryl)pyridine (205.5 mg, 98%) as a white solid.

²⁷⁹ A. Kondoh, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1476–1479.

²⁸⁰ R. M. Denton, J. An, B. Adeniran, A. J. Blake, W. Lewis, A. M. Poulton, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6749–6767.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁸⁰.

2-(diphenylphosphoryl)pyridine:



Mp = 115-116°C (CH_2Cl_2).

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 3440, 1437, 1191, 1118, 734, 722, 694, 541.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.77 (ddd, J = 4.8, 1.8, 1.0 Hz, 1H, **H2**), 8.30 (ddt, J = 7.9, 5.7, 1.1 Hz, 1H, **H4**), 7.93 – 7.84 (m, 4H, **H-o**), 7.84 – 7.80 (m, 1H, **H5**), 7.55 – 7.48 (m, 2H, **H-p**), 7.48 – 7.40 (m, 4H, **H-m**), 7.40 – 7.34 (m, 1H, **H3**).

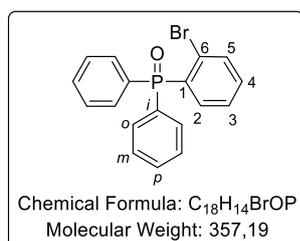
^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 156.4 (d, J = 131.8 Hz, **C6**), 150.1 (d, J = 19.2 Hz, **C2**), 136.2 (d, J = 9.2 Hz, **C5**), 132.2 (d, J = 104.3 Hz, **C-i**), 132.1 (d, J = 9.5 Hz, **C-o**), 131.9 (d, J = 2.8 Hz, **C-p**), 128.4 (d, J = 19.7 Hz, **C4**), 128.3 (d, J = 12.2 Hz, **C-m**), 125.2 (d, J = 3.1 Hz, **C3**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 20.8.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NOP}$ [M]: 279.08130, found: 279.08178.

(2-bromophenyl)diphenylphosphine oxide

Prepared from (2-bromophenyl)diphenylphosphine (220.0 mg, 0.64 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded (2-bromophenyl)diphenylphosphine oxide as white solid (213.3 mg, 93%).



(2-bromophenyl)diphenylphosphine oxide:

Mp = 138-144°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 3449, 3056, 1437, 1422, 1193, 1116, 1023, 752, 728, 695, 541.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.76 – 7.65 (m, 5H, **H3**, **H-o**), 7.60 – 7.53 (m, 2H, **H-p**), 7.52 – 7.44 (m, 4H, **H-m**), 7.42 – 7.29 (m, 3H, **H4**, **H5**, **H6**).

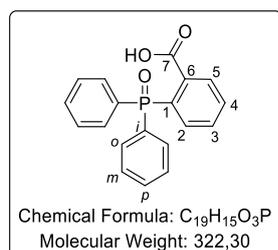
^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 135.9 (d, J = 10.5 Hz, **C3**), 134.8 (d, J = 7.5 Hz, **C5**), 133.4 (d, J = 2.5 Hz, **C4**), 133.0 (d, J = 104.7 Hz, **C1**), 132.1 (d, J = 9.8 Hz, **C-o**), 132.0 (d, J = 2.8 Hz, **C-p**), 131.7 (d, J = 104.7 Hz, **C-i**), 128.6 (d, J = 12.5 Hz, **C-m**), 126.9 (d, J = 11.1 Hz, **C2**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 30.3.

HRMS (AccuTOF GC + FD) Calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrOP}$ [M]: 355.99656, found 355.99650.

2-(diphenylphosphoryl)benzoic acid

Prepared from 2-(diphenylphosphanyl)benzoic acid (230.0 g, 0.75 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded 2-(diphenylphosphoryl)benzoic acid as white solid (228.8 mg, 95%).



2-(diphenylphosphoryl)benzoic acid:

Mp = 270-274°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 1724, 1435, 1259, 1161, 1119, 1096, 723, 695, 535.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.32 (ddd, $J = 7.8, 4.1, 1.3$ Hz, 1H, **H3**), 7.72 – 7.64 (m, 1H, **H4**), 7.64 – 7.57 (m, 6H, **H-o**, **H-p**), 7.50 (dddd, $J = 8.4, 4.2, 2.3, 1.1$ Hz, 4H, **H-m**), 7.47 – 7.41 (m, 1H, **H5**), 7.08 (dddd, $J = 14.9, 7.7, 1.4, 0.5$ Hz, 1H, **H6**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 167.4 (d, $J = 4.2$ Hz, **C7**), 137.8 (d, $J = 6.4$ Hz, **C2**), 134.0 (d, $J = 8.8$ Hz, **C3**), 133.6 (d, $J = 12.3$ Hz, **C6**), 132.7 (d, $J = 2.9$ Hz, **C-p**), 132.62 (d, $J = 2.6$ Hz, **C4**), 132.16 (d, $J = 10.3$ Hz, **C-o**), 130.7 (d, $J = 12.5$ Hz, **C5**), 130.2 (d, $J = 111.0$ Hz, **C-i**), 129.8 (d, $J = 99.6$ Hz, **C1**), 128.8 (d, $J = 12.8$ Hz, **C-m**).

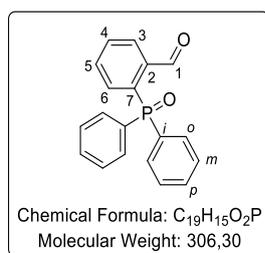
³¹P {¹H} NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 40.0.

HRMS (AccuTOF GC + FD) Calculated for C₁₉H₁₅O₃P [M]: 323.08371, found 323.08400.

2-(diphenylphosphoryl)benzaldehyde

Prepared from 2-(diphenylphosphanyl)benzaldehyde (220.0 mg, 0.75 mmol) according to procedure J. The organic phase was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash column chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (50:50 to 10:90) to give pure phosphine oxide 2-(diphenylphosphoryl)benzaldehyde as white solid (123.1 mg, 53%).

The ¹H and the ³¹P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁸¹.



2-(diphenylphosphoryl)benzaldehyde:

R_f = 0.50 (9:1 PE:EtOAc)

Mp = 129-132°C (CH₂Cl₂)

IR (KBr) v_{max} (cm⁻¹) = 3450, 3057, 1695, 1586, 1437, 1191, 1120, 822, 752, 726, 695, 543.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 10.74 (d, $J = 0.6$ Hz, 1H, **H1**), 8.21 – 8.12 (m, 1H, **H3**), 7.73 – 7.46 (m, 12H, **H-o**, **H-m**, **H-p**, **H4**, **H5**), 7.25 – 7.19 (m, 1H, **H6**).

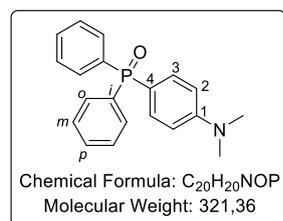
¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 191.2 (**C1**), 139.4 (d, $J = 39.1$ Hz, **C2**), 133.7 (d, $J = 10.9$ Hz, **C5**), 133.0 (**C4**), 132.7 (d, $J = 12.2$ Hz, **C6**), 132.4 (d, $J = 2.8$ Hz, **C-p**), 131.9 (d, $J = 10.0$ Hz, **C-o**), 131.6 (**C-i**), 129.1 (d, $J = 8.9$ Hz, **C3**), 128.8 (d, $J = 12.3$ Hz, **C-m**).

³¹P {¹H} NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 30.8.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₉H₁₆O₂P [M+H]⁺: 307.08824, found: 307.08740.

(4-(dimethylamino)phenyl)diphenylphosphine oxide

Prepared from (4-(dimethylamino)phenyl)diphenylphosphine (230.0 mg, 0.75 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded (4-(dimethylamino)phenyl)diphenylphosphine oxide as white solid (239.2 mg, 99%).



(4-(dimethylamino)phenyl)diphenylphosphine oxide:

Mp = 190-192°C (CH₂Cl₂)

²⁸¹ N. Zhao, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2145–2150.

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3437, 2901, 1598, 1518, 1436, 1367, 1180, 1117, 726, 700, 625, 543, 531.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.72 – 7.63 (m, 4H, **H-o**), 7.55 – 7.39 (m, 8H, **H-m**, **H-p**, **H3**), 6.70 (dd, J = 9.0, 2.3 Hz, 2H, **H2**), 3.01 (s, 6H, **CH₃**).

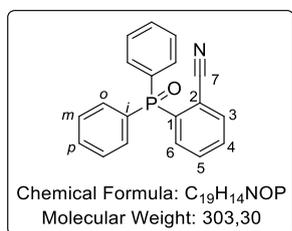
¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 152.4 (**C1**), 133.5 (d, J = 11.2 Hz, **C3**), 133.7 (d, J = 103.8 Hz, **C-i**), 132.1 (d, J = 9.9 Hz, **C-o**), 131.4 (d, J = 2.8 Hz, **C-p**), 129.9 (**C4**), 128.3 (d, J = 11.9 Hz, **C-m**), 111.2 (d, J = 12.9 Hz, **C2**), 39.9 (**CH₃**).

³¹P {¹H} NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 29.5.

HRMS (+TOF MS) Calculated for C₂₀H₂₁NOP [M+H]⁺: 322.1355, found 322.1361.

2-(diphenylphosphoryl)benzotrile

Prepared from 2-(diphenylphosphonyl)benzotrile (205.0 mg, 0.75 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded 2-(diphenylphosphoryl)benzotrile as white solid (209.3 mg, 90%).



2-(diphenylphosphoryl)benzotrile:

Mp = 202-205°C (CH₂Cl₂)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3444, 3058, 2226, 1437, 1194, 1118, 752, 733, 720, 704, 694, 586, 545, 534.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.97 – 7.88 (m, 1H, **H6**), 7.82 – 7.71 (m, 5H, **H-o**, **H4**), 7.71 – 7.56 (m, 4H, **H-p**, **H3**, **H5**), 7.56 – 7.47 (m, 4H, **H-m**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 136.7 (d, J = 95.8 Hz, **C1**), 135.1 (d, J = 8.0 Hz, **C3**), 134.3 (d, J = 7.9 Hz, **C5**), 132.6 (d, J = 2.9 Hz, **C-p**), 132.3 (d, J = 10.7 Hz, **C6**), 132.3 (d, J = 10.3 Hz, **C-o**), 132.0 (d, J = 2.4 Hz, **C4**), 130.6 (d, J = 107.1 Hz, **C-i**), 128.8 (d, J = 12.5 Hz, **C-m**), 116.9 (d, J = 5.1 Hz, **C7**), 115.2 (d, J = 5.9 Hz, **C2**).

³¹P {¹H} NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 26.54 (d, J = 15.2 Hz).

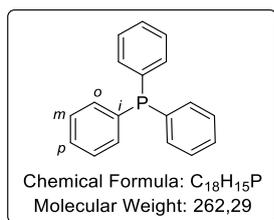
HRMS (+TOF MS) Calculated for C₁₉H₁₄NONaP [M+Na]⁺: 326.0705, found 326.0716.

6. Syntheses of phosphines and corresponding borane adducts

Triphenylphosphine

Prepared from triphenylphosphine oxide (100.0 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μ mol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure K. The conversion is complete after 1h30 at 80°C according to ³¹P NMR analysis. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give triphenylphosphine as white solid (91.6 mg, 97%).

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁸².



Triphenylphosphine:

Rf = 0.65 (98:2 PE:EtOAc)

Mp = 83-86°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3069, 3053, 1584, 1478, 1433, 1089, 1026, 742, 695, 500.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.36 (s, 15H, Ph).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 137.2 (d, J = 10.8 Hz, **C-i**), 133.8 (d, J = 19.4 Hz, **C-o**), 128.7 (**C-p**), 128.5 (d, J = 6.9 Hz, **C-m**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -5.4.

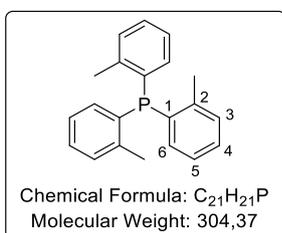
HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$ [M]: 262.09114, found: 262.09166.

Tri-*o*-tolylphosphine

Prepared from tri-*o*-tolylphosphine oxide (115.3 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure **K**. The reaction is stopped after 4 days at 100°C because there is no more evolution of the conversion according to ^{31}P NMR analysis. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give tri-*o*-tolylphosphine as a white solid (34.9 mg, 21%).

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁸³.

tri-*o*-tolylphosphine:



Rf = 0.84 (98:2 PE:EtOAc)

Mp = 129-131°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3056, 3003, 2970, 2942, 2915, 1588, 1467, 1452, 1378, 1270, 1201, 1129, 1032, 800, 750, 717, 555, 515, 450.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.30 – 7.20 (m, 6H, **H4**, **H5**), 7.08 (ddd, J = 8.7, 6.8, 2.2 Hz, 3H, **H3**), 6.72 (ddd, J = 7.6, 4.4, 1.2 Hz, 3H, **H6**), 2.40 (d, J = 1.3 Hz, 9H, **CH3**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 142.7 (d, J = 26.2 Hz, **C2**), 134.4 (d, J = 10.7 Hz, **C1**), 133.0 (**C3**), 130.0 (d, J = 4.8 Hz, **C6**), 128.6 (**C4**), 126.1 (**C5**), 21.2 (d, J = 21.6 Hz, **CH3**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -29.6.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{P}$ [M]:304.13809, found: 304.13770.

Tri-(*p*-Trifluoromethylphenyl)phosphine

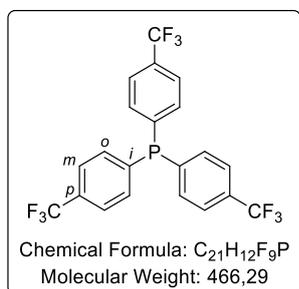
Prepared from tri-(*p*-Trifluoromethylphenyl)phosphine oxide (173.6 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09mL) according to procedure **K**. The conversion is

²⁸² G. A. Gray, S. E. Cremer, K. L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2109–2118.

²⁸³ M. Joshaghani, E. Faramarzi, E. Rafiee, M. Daryanavard, J. Xiao, C. Baillie, *J. Mol. Catal. Chem.* **2007**, *273*, 310-315.

complete after 6h at 80°C according to ^{31}P NMR analysis. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give tri-(*p*-Trifluoromethylphenyl)phosphine as white solid (154.9 mg, 92%).

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁸⁴.



Tri-(*p*-Trifluoromethylphenyl)phosphine:

R_f = 0.80 (98:2 PE:EtOAc)

Mp = 74-75°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 1927, 1607, 1397, 1326, 1167, 1129, 1107, 1061, 1016, 832, 700, 599, 514.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.63 (ddt, J = 7.9, 1.4, 0.7 Hz, 6H, **H-o**), 7.41 (ddt, J = 8.0, 6.5, 0.8 Hz, 6H, **H-m**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 140.2 (d, J = 14.5 Hz, **C-i**), 133.9 (d, J = 20.2 Hz, **C-o**), 131.5 (d, J = 32.7 Hz, **C-p**), 125.6 (dt, J = 7.4, 3.7 Hz, **C-m**), 122.0 (**CF₃**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -6.1.

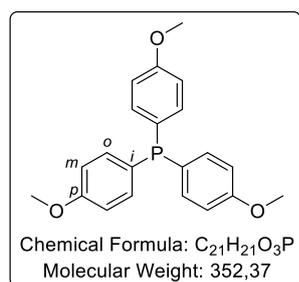
^{19}F { ^1H } NMR (282 MHz, Chloroform-*d*) δ -63.0.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{F}_9\text{P}$ [M]: 466.05329, found: 466.05397.

Tris(4-methoxyphenyl)phosphine

Prepared from (132.6 mg, 0.36 mmol) of dry tris(4-methoxyphenyl)phosphine oxide, catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure **K**. The conversion is complete after 5h at 80°C according to ^{31}P NMR analysis. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give tri-(4-methoxyphenyl)phosphine as white solid (119.7 mg, 94%).

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁸⁵.



Tri-(4-methoxyphenyl)phosphine:

R_f = 0.46 (9:1 PE:EtOAc)

Mp = 130-132°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 2951, 2835, 1593, 1567, 1492, 1461, 1284, 1247, 1176, 1119, 1094, 1028, 826, 797, 531.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.29 – 7.22 (m, 6H, **C-o**), 6.90 (dd, J = 8.9, 1.0 Hz, 6H, **C-m**), 3.83 (s, 12H, **CH₃**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 160.5 (**C-p**), 135.0 (d, J = 20.0 Hz, **C-o**), 129.2 (d, J = 124.0 Hz, **C-i**), 114.3 (d, J = 8.3 Hz, **C-m**), 55.2 (**CH₃**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -10.2.

²⁸⁴ C. A. Busacca, R. Raju, N. Grinberg, N. Haddad, P. James-Jones, H. Lee, J. C. Lorenz, A. Saha, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1524–1531.

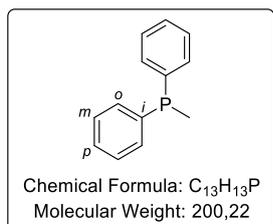
²⁸⁵ Y. Watanabe, T. Yamazaki, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1957–1960.

HRMS (AccuTof GC + EI) Calculated for C₂₁H₂₁O₃P [M]: 352.12283, found: 352.12293.

Methyldiphenylphosphine

Prepared from methyldiphenylphosphine oxide (77.8 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure **K**. The conversion is complete after 1h30 at 80°C according to ³¹P NMR analysis. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give diphenylmethylphosphine as a colourless oil (67.2 mg, 93%).

The ¹H and the ³¹P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁸⁶.



Diphenylmethylphosphine:

R_f = 0.77 (98:2 PE:EtOAc)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3070, 3053, 1584, 1480, 1433, 1098, 879, 739, 694, 505, 477.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.46 – 7.29 (m, 10H, **Ph**), 1.64 (d, *J* = 3.5 Hz, 3H, **CH₃**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 134.0 (d, *J* = 11.0 Hz, **C-*i***), 132.2 (d, *J* = 18.4 Hz, **C-*o***), 128.5 (**C-*p***), 128.4 (d, *J* = 6.3 Hz, **C-*m***), 12.5 (d, *J* = 13.0 Hz, **CH₃**).

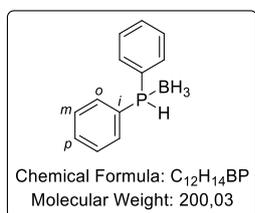
³¹P {¹H} NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -26.9.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for C₁₃H₁₃P [M]: 200.07549, found: 200.07600.

Diphenylphosphine-Borane

Prepared from diphenylphosphine oxide (72.8 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure **L**. The conversion is complete after 2h30 at 80°C according to ³¹P NMR analysis. After careful addition of BH₃.THF, the reaction mixture was filtered through a Buchner funnel outside glovebox and then washed with EtOAc. The resulting mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give diphenylphosphine-borane as colourless oil (63.3 mg, 88%).

The ¹H and the ³¹P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁸⁷.



Diphenylphosphine-borane:

R_f = 0.36 (98:2 PE:EtOAc)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2385, 1437, 1109, 1058, 906, 736, 693.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.67 (ddd, *J* = 11.7, 8.1, 1.6 Hz, 4H, **H-*o***), 7.57 – 7.41 (m, 6H, **H-*m***, **H-*p***), 6.31 (dq, *J* = 378.4, 7.0 Hz, 1H, **PH**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 133.0 (d, *J* = 9.4 Hz, **C-*o***), 131.7 (d, *J* = 2.5 Hz, **C-*p***), 129.1 (d, *J* = 10.3 Hz, **C-*m***), 126.2 (d, *J* = 57.3 Hz, **C-*i***).

²⁸⁶ L. T. Mika, L. Orha, N. Farkas, I. T. Horváth, *Organometallics* **2009**, *28*, 1593–1596.

²⁸⁷ F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 1777–1785.

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 1.6 (d, J = 383.2 Hz).

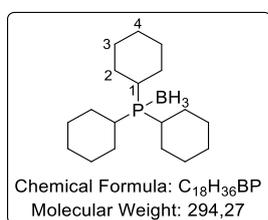
^{11}B { ^1H } NMR (96 MHz, Chloroform-*d*) δ -40.8 (dq, J = 102.7, 46.4 Hz).

HRMS (FTMS - ESI) Calculated for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BP}$ [$\text{M}-\text{H}$] $^-$: 198.08897, found: 198.08912.

Tricyclohexylphosphine-borane

Prepared from tricyclohexylphosphine oxide (106.7 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure L. The conversion is complete after 18h at 80°C according to ^{31}P NMR analysis. After careful addition of $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$, the reaction mixture was filtered through a Buchner funnel outside glovebox and then washed with EtOAc. The resulting mixture was concentrated under reduced pressure to give the air stable phosphine borane tricyclohexylphosphine-borane (96.5 mg, 96%) as a white solid.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁸⁸.



Tricyclohexylphosphine-borane:

Mp = 178-179°C (EtOAc)

IR (KBr) ν_{max} (cm $^{-1}$) = 2928, 2851, 2372, 1447, 1134, 1068, 1045, 852, 739, 698, 615, 493.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 1.97 – 1.64 (m, 15H, CH_2), 1.56 – 1.15 (m, 15H, CH_2).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 30.9 (d, J = 30.3 Hz, **C1**), 27.8 (d, J = 1.9 Hz, **C3**), 27.3 (d, J = 10.3 Hz, **C2**), 26.13 (**C4**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 28.2.

^{11}B { ^1H } NMR (96 MHz, Chloroform-*d*) δ -43.5 (dd, J = 98.9, 69.1 Hz).

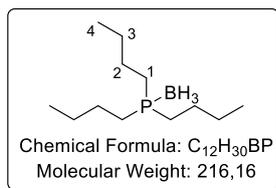
HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{NaBP}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 316.25762, found: 316.25780.

Tributylphosphine-Borane

Prepared from tributylphosphine oxide (78.6 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure L. The conversion is complete after 1h at 80°C according to ^{31}P NMR analysis. After careful addition of $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$, the reaction mixture was filtered through a Buchner funnel outside glovebox and then washed with EtOAc. The resulting mixture was concentrated under reduced pressure to give the air stable phosphine borane tributylphosphine-borane (68.7 mg, 94%) as a colourless oil.

²⁸⁸ M. Van Overschelde, E. Verweken, S. G. Modha, S. Cogen, E. Van der Eycken, J. Van der Eycken, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6410–6415.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁸⁹.



Tributylphosphine-borane:

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2959, 2935, 2872, 2369, 1464, 1430, 1134, 1097, 1067, 1051, 855, 738, 698, 496.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 1.64 – 1.31 (m, 18H, **H1**, **H2**, **H3**), 0.98 – 0.87 (m, 9H, **H4**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 24.7 (d, J = 2.2 Hz, **C2**), 24.4 (d, J = 12.6 Hz, **C3**), 22.8 (d, J = 34.5 Hz, **C1**), 13.6 (**C4**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 14.5.

^{11}B { ^1H } NMR (96 MHz, Chloroform-*d*) δ -40.9 (dd, J = 97.6, 68.1 Hz).

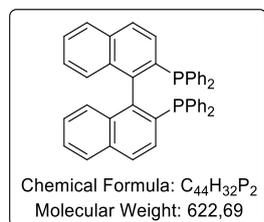
HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{BNaP}$ [$\text{M}+\text{Na}$]⁺: 239.20704, found: 239.20660.

(*Rac*)-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-diylbis(diphenylphosphine)

Prepared from (*rac*)-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-diylbis(diphenylphosphine oxide) (239.3 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (4.0 eq., 1.44 mmol, 0.18 mL) according to procedure **K**. The conversion is stopped after 24h at 100°C. No ^{31}P analysis was possible to see the evolution of the conversion due to the insolubility of these two molecules in toluene. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give (*rac*)-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-diylbis(diphenylphosphine) as a white solid (51.6 mg, 23%).

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁹⁰.

(*rac*)-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-diylbis(diphenylphosphine):



R_f = 0.46 (98:2 PE:EtOAc)

Mp = 282–284°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3052, 1434, 1307, 1198, 1115, 908, 816, 741, 695, 540, 514, 487.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.89 (dd, J = 8.6, 0.8 Hz, 2H, **Har**), 7.83 (d, J = 7.3 Hz, 2H, **Har**), 7.47 – 7.41 (m, 2H, **Har**), 7.35 (ddd, J = 8.1, 6.7, 1.4 Hz, 2H, **Har**), 7.23 – 7.02 (m, 20H, **Har**), 6.91 (ddd, J = 8.1, 6.7, 1.3 Hz, 2H, **Har**), 6.86 – 6.80 (m, 2H, **Har**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 145.0–140.4 (m, **Cq**), 138.0 (d, J = 12.5 Hz, **Cq**), 137.4 (d, J = 13.7 Hz, **Car**), 135.6 (d, J = 2.4 Hz, **Car**), 134.4 – 134.0 (m, **Car**), 133.4 (d, J = 5.2 Hz, **Car**), 133.0 – 132.7 (m, **Car**), 130.5 (**Car**), 128.4 (**Car**), 128.1 – 128.0 (m, **Car**), 127.59 (d, J = 9.6 Hz, **Car**), 127.5 (br, **Car**), 126.5 (**Car**), 125.8 (**Car**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -15.6.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{44}\text{H}_{33}\text{P}_2$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺: 623.2052, found: 623.2019.

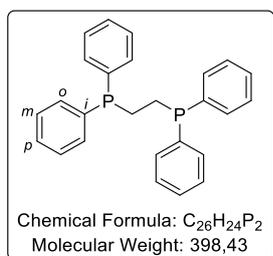
²⁸⁹ G. Baccolini, C. Boga, M. Mazzacurati, F. Sangirardi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1677–1680.

²⁹⁰ C. A. Busacca, R. Raju, N. Grinberg, N. Haddad, P. James-Jones, H. Lee, J. C. Lorenz, A. Saha, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1524–1531.

1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethane

Prepared from 1,2-diylbis(diphenylphosphine oxide) (155.0 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (4.0 eq., 1.44 mmol, 0.18 mL) according to procedure **K**. The conversion is complete after 13h30 at 80°C according to ^{31}P NMR analysis. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give 1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethane as a white solid (139.8 mg, 97%).

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁹¹.



1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethane:

R_f = 0.51 (98:2 PE:EtOAc)

M_p = 144-145°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 3069, 1480, 1433, 1095, 739, 726, 693, 505, 474.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.39 – 7.29 (m, 20H, **Ph**), 2.10 (t, $J = 4.0$ Hz, 4H, **CH₂**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 137.8 (t, $J = 5.8$ Hz, **C-*i***), 132.7 (t, $J = 9.3$ Hz, **C-*o***), 128.7 (**C-*p***), 128.4 (t, $J = 3.3$ Hz, **C-*m***), 23.7 (**CH₂**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -12.6.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2$ [M]: 398.13532, found: 398.13547.

Also prepared from 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane monooxide (149.2 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure **K**. The conversion is complete after 4h at 80°C according to ^{31}P NMR analysis. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give 1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethane as a white solid (129.3 mg, 90%).

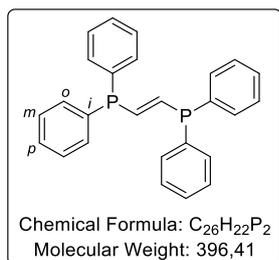
^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.39 – 7.29 (m, 20H, **Har**), 2.10 (t, $J = 4.0$ Hz, 4H, **CH₂**).

(*E*)-1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethene

Prepared from (*E*)-ethene-1,2-diylbis(diphenylphosphine oxide) (154.2 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (4.0 eq., 1.44 mmol, 0.18 mL) according to procedure **K**. The reaction is stopped after 20h at 80°C and then 9h at 100°C. The reaction is quenched with a mixture 1:1 (MeOH:Et₃N). The resulting was concentrated under reduced pressure. In a bath at -78°C, some diethyl ether is added and mixed, and then filtrated to separate the phosphine and the phosphine oxide. The filtrate is evaporated and dried under high vacuum to reach pure (*E*)-1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethene as white solid (90.6 mg, 63%) whereas the insoluble solid is pure unreacted starting material (*E*)-ethene-1,2-diylbis(diphenylphosphine oxide).

²⁹¹ J.-P. Laussac, *Org. Magn. Reson.* **1979**, *12*, 237–242.

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁹².



(E)-1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethene:

Mp = 125-126°C (Et₂O)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3069, 3051, 1478, 1433, 738, 693, 506, 490.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.42 – 7.29 (m, 20H, Ph), 6.73 (t, J = 14.6 Hz, 2H, CH=CH).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 142.3 (dd, J = 24.3, 21.9 Hz, CH), 137.2 (dd, J = 5.6, 3.6 Hz, C-*i*), 133.7 – 132.9 (m, C-*o*), 128.9 (C-*p*), 128.6 (t, J = 3.5 Hz, C-*m*).

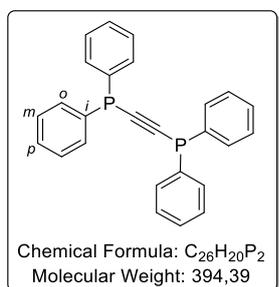
^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -7.6.

HRMS (AccuTOF GC+ EI) Calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{P}_2$ [M]: 396.11967, found: 396.11973.

Bis(diphenylphosphinyl)acetylene

Prepared from ethyne-1,2-diylbis(diphenylphosphine oxide) (153.5 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (4.0 eq., 1.44 mmol, 0.18 mL) according to procedure K. The conversion is complete after 1h30 at 80°C according to ^{31}P NMR analysis. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20). The fraction is then purified again by recrystallisation with hot methanol to give pure bis(diphenylphosphinyl)acetylene as a white solid (64.3 mg, 50%).

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁹³.



Bis(diphenylphosphinyl)acetylene:

R_f = 0.79 (98:2 PE:EtOAc)

Mp = 85-88°C (MeOH)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3070, 2871, 1434, 1093, 823, 738, 693, 506.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.68 – 7.55 (m, 8H, H-*o*), 7.39 – 7.28 (m, 12H, H-*m*, H-*p*).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 135.9 – 135.6 (m, C-*i*), 132.7 (d, J = 21.7 Hz, C-*o*), 132.7 (C-*p*), 129.1 (C_q), 128.7 (dt, J = 6.7, 3.1 Hz, C-*m*).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -32.1.

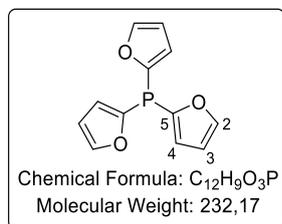
HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{P}_2$ [M]: 394.10402, found: 394.10452.

²⁹² G. Baccolini, C. Boga, M. Mazzacurati, F. Sangirardi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1677–1680.

²⁹³ O. Ekkert, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4610–4616.

Tri-2-furylphosphine

Prepared from tri-2-furylphosphine oxide (89.3 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μ mol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure K. The conversion is complete after 1h30 at 80°C according to ^{31}P NMR analysis. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give tri-2-furylphosphine as white solid (74.0 mg, 89%).



Tri-2-furylphosphine:

R_f = 0.50 (98:2 PE:EtOAc)

Mp = 63-64°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 3144, 1551, 1462, 1370, 1209, 1156, 1121, 1008, 904, 881, 748, 593, 489.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.78 – 7.52 (m, 3H, **H2**), 6.80 (ddd, $J = 3.3, 1.9, 0.7$ Hz, 3H, **H4**), 6.41 (dt, $J = 3.4, 1.7$ Hz, 3H, **H3**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 148.9 (d, $J = 2.7$ Hz, **C5**), 147.5 (d, $J = 2.8$ Hz, **C2**), 121.2 (d, $J = 25.6$ Hz, **C4**), 110.8 (d, $J = 6.5$ Hz, **C3**).

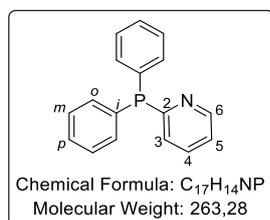
^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -77.8.

HRMS (AccuTOF + EI) Calculated for $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{P}$ [M]: 232.02893, found: 232.02900.

2-(diphenylphosphanyl)pyridine

Prepared from 2-(diphenylphosphoryl)pyridine (100.2 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μ mol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure K. The conversion is complete after 3h at 80°C according to ^{31}P NMR analysis. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give 2-(diphenylphosphanyl)pyridine as white solid (84.4 mg, 89%).

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁹⁴.



2-(diphenylphosphanyl)pyridine:

R_f = 0.40 (98:2 PE:EtOAc)

Mp = 88-91°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 3068, 3047, 3026, 1568, 1446, 1433, 1420, 745, 694, 503, 487.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.72 (ddd, $J = 4.8, 1.9, 1.0$ Hz, 1H, **H6**), 7.55 (tt, $J = 7.7, 1.9$ Hz, 1H, **H4**), 7.43 – 7.33 (m, 10H, **Ph**), 7.17 (ddt, $J = 7.6, 4.8, 1.1$ Hz, 1H, **H5**), 7.08 (dq, $J = 7.8, 1.0$ Hz, 1H, **H3**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 164.0 (d, $J = 4.3$ Hz, **C2**), 150.3 (d, $J = 12.6$ Hz, **C6**), 136.2 (d, $J = 10.6$ Hz, **C-i**), 135.7 (d, $J = 2.3$ Hz, **C4**), 134.2 (d, $J = 19.8$ Hz, **C-o**), 129.0 (**C-p**), 128.6 (d, $J = 7.3$ Hz, **C-m**), 127.8 (d, $J = 15.6$ Hz, **C3**), 122.13 (**C5**).

²⁹⁴ A. Scrivanti, M. Bertoldini, V. Beghetto, U. Matteoli, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 131–136.

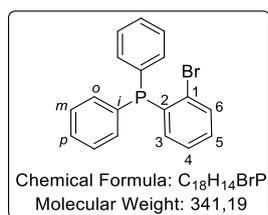
^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -3.9.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NP}$ [M]: 263.08639, found: 263.08647.

(2-Bromophenyl)(diphenyl)phosphine

Prepared from (2-bromophenyl)(diphenyl)phosphine oxide (128.6 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure **K**. The conversion is complete after 30min at 80°C according to ^{31}P NMR analysis. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give (2-bromophenyl)(diphenyl)phosphine as white solid (112.7 mg, 92%).

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁹⁵.



(2-bromophenyl)(diphenyl)phosphine:

R_f = 0.70 (98:2 PE:EtOAc)

Mp = 130-132°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3052, 1446, 1433, 1421, 1100, 1091, 1016, 743, 695,

499.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.64 – 7.56 (m, 1H, **H6**), 7.41 – 7.33 (m, 6H, **H-m**, **H-p**), 7.34 – 7.26 (m, 4H, **H-o**), 7.24 – 7.16 (m, 2H, **H4**, **H5**), 6.80 – 6.72 (m, 1H, **H3**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 138.9 (d, J = 11.6 Hz, **C2**), 135.8 (d, J = 10.7 Hz, **C-i**), 134.4 (d, J = 1.0 Hz, **C3**), 134.0 (d, J = 20.4 Hz, **C-o**), 133.0 (d, J = 2.4 Hz, **C6**), 130.1 (**C5**), 129.7 (**C1**), 129.0 (**C-p**), 128.7 (d, J = 7.1 Hz, **C-m**), 127.4 (**C4**).

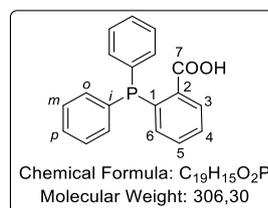
^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -5.1.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrP}$ [M]: 340.00165, found: 340.00250.

2-(diphenylphosphanyl)benzoic acid

Prepared from 2-(diphenylphoryl)benzoic acid (116.0 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure **K**. The conversion is complete after 6h30 at 80°C according to ^{31}P NMR analysis. The residue was purified by recrystallisation with hot methanol as white solid (81.9 mg, 74%).

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁹⁶.



2-(diphenylphosphanyl)benzoic acid:

Mp = 174-177°C (MeOH)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3052, 2882, 2652, 2554, 1688, 1434, 1298, 1268, 1147, 925, 805, 743, 696, 650, 561, 516, 504, 492.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.16 (dt, J = 5.8, 3.7 Hz, 1H, **H3**), 7.42 (s, 2H, **H4**, **H5**), 7.37 – 7.21 (m, 10H, **Har**), 6.96 (s, 1H, **H6**).

²⁹⁵ I. Bonnaventure, A. B. Charette, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6330–6340.

²⁹⁶ P. P. Phadnis, S. Dey, V. K. Jain, M. Nethaji, R. J. Butcher, *Polyhedron* **2006**, *25*, 87–94.

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 171.0 (**C7**), 142.0 (d, $J = 28.4$ Hz, **C2**), 137.7 (d, $J = 10.6$ Hz, **C-*i***), 134.3 (**C6**), 133.4 (d, $J = 20.9$ Hz, **C-*o***), 132.7 (**C5**), 132.4 (**C1**), 131.7 (d, $J = 1.8$ Hz, **C3**), 128.5 (d, $J = 18.8$ Hz, **C-*m***), 128.5 (**C-*p***), 128.2 (**C4**).

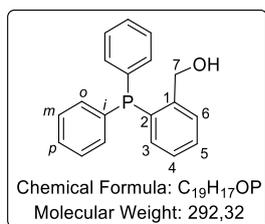
³¹P {¹H} NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -4.2.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₉H₁₆O₂P [M+H]⁺: 307.08710, found: 37.08723.

(2-(diphenylphosphanyl)phenyl)methanol

Prepared from 2-(diphenylphosphoryl)benzaldehyde (110.3 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μ mol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure **K**. The conversion is complete after 60h at 80°C according to ³¹P NMR analysis. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give (2-(diphenylphosphanyl)phenyl)methanol as colourless oil (94.4 mg, 90%).

[There is first the reduction of the 2-(diphenylphosphoryl)benzaldehyde into 2-(diphenylphosphanyl)benzaldehyde with traces of (2-(diphenylphosphanyl)phenyl)methanol. After 26h, there is no more 2-(diphenylphosphoryl)benzaldehyde but only conversion of 2-(diphenylphosphoryl)benzaldehyde into (2-(diphenylphosphanyl)phenyl)methanol.]



(2-(diphenylphosphanyl)phenyl)methanol:

R_f = 0.23 (9:1 PE:EtOAc)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3357, 3053, 1477, 1434, 1157, 1130, 1120, 1094, 1069, 1027, 744, 696, 546, 500.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.52 (ddd, $J = 7.8, 4.4, 1.3$ Hz, 1H, **H3**), 7.39 (dd, $J = 7.4, 1.4$ Hz, 1H, **H4**), 7.40 – 7.22 (m, 10H, **Ph**), 7.21 (td, $J = 7.4, 1.3$ Hz, 1H, **H6**), 6.91 (ddd, $J = 7.6, 4.8, 1.4$ Hz, 1H, **H5**), 4.84 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, **H7**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 144.9 (d, $J = 23.2$ Hz, **C2**), 135.9 (d, $J = 8.6$ Hz, **C-*i***), 135.0 (d, $J = 13.5$ Hz, **C1**), 133.9 (d, $J = 19.5$ Hz, **C-*o***), 133.5 (**C5**), 129.3 (**C4**), 129.0 (**C-*p***), 128.7 (d, $J = 7.2$ Hz, **C-*m***), 128.1 (d, $J = 5.9$ Hz, **C6**), 127.9 (d, $J = 0.9$ Hz, **C3**), 63.9 (d, $J = 22.2$ Hz, **C7**).

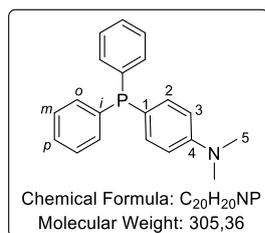
³¹P {¹H} NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -16.2.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₉H₁₆OP [M+H]⁺: 291.09333, found: 291.09315.

4-diphenylphosphanyl-*N,N*-dimethylaniline

Prepared from (4-(dimethylamino)phenyl)diphenylphosphine oxide (115.7 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μ mol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure **K**. The conversion is complete after 3h30 at 80°C according to ³¹P NMR analysis. The residue was purified by filtration of the residue with dichloromethane, the filtrate is concentrated under reduced pressure and dried under vacuum to yield pure 4-(diphenylphosphanyl)-*N,N*-dimethylaniline as white solid (87.8 mg, 80%).

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁹⁷.



4-(diphenylphosphanyl)-N,N-dimethylaniline:

Mp = 153-155°C (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 2923, 2174, 1597, 1463, 1429, 1119, 845, 737, 725, 697.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.35 – 7.28 (m, 10H, **Ph**), 7.24 (dd, J = 8.8, 7.8 Hz, 2H, **H2**), 6.70 (d, J = 8.0 Hz, 2H, **H3**), 2.97 (s, 6H, **CH₃**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 150.86 (**C4**), 138.74 – 138.34 (m, **C2**), 135.53 (d, J = 21.6 Hz, **C-i**), 133.29 (d, J = 18.9 Hz, **C-o**), 132.07 (d, J = 9.8 Hz, **C1**), 128.28 (d, J = 6.6 Hz, **C-m**), 128.18 (**C-p**), 112.85 – 111.97 (m, **C3**), 41.23 – 39.26 (m, **C5**).

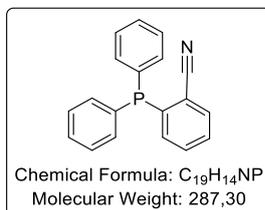
^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -7.3.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NP}$ [M]: 305.13334, found: 305.13454.

***Ortho*-cyanophenyl-diphenylphosphine**

Prepared from *ortho*-cyanophenyl-diphenylphosphine oxide (109.2 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.64 mmol, 0.09 mL) according to procedure **K**. The conversion is complete after 2h at 80°C according to ^{31}P NMR analysis. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give *ortho*-cyanophenyl-diphenylphosphine as white solid (89.9 mg, 87%).

The ^1H and the ^{31}P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁹⁸.



Ortho-cyanophenyl-diphenylphosphine:

R_f = 0.26 (98:2 PE:EtOAc)

Mp = 152-154 (CH_2Cl_2)

IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) = 3062, 2221, 1433, 768, 747, 696, 488.

^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.74 – 7.69 (m, 1H, **H3**), 7.51 – 7.27 (m, 12H, **Ph**, **H5**, **H6**), 7.07 – 7.01 (m, 1H, **H4**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 143.2 (**C2**), 134.6 (d, J = 10.3 Hz, **C3**), 134.0 (d, J = 20.1 Hz, **C-o**), 133.7 (d, J = 4.9 Hz, **C4**), 132.9 (d, J = 78.1 Hz, **C-i**), 129.9 (**C6**), 129.4 (**C-p**), 128.8 (**C5**), 128.8 (d, J = 7.3 Hz, **C-m**), 118.1 (**C7**), 117.7 (d, J = 7.3 Hz, **C1**).

^{31}P { ^1H } NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -8.5.

HRMS (AccuTOF GC + EI) Calculated for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NP}$ [M]: 287.08639, found: 287.08652.

²⁹⁷ S. M. Cairns, W. E. McEwen, *Heteroat. Chem.* **1990**, *1*, 9–19.

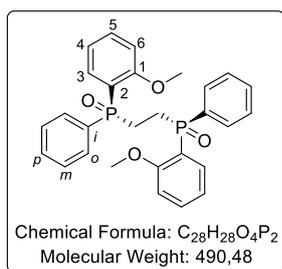
²⁹⁸ K. Damian, M. L. Clarke, C. J. Cobley, *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, *23*, 272–276.

7. Chiral aspect investigation

Formation of (1*R*,1'*R*)-ethane-1,2-diylbis((2-methoxyphenyl)(phenyl)phosphine oxide) [172]

Prepared from (1*R*,1'*R*)-1,2-Bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphino]ethane **173a** (200.0 mg, 0.44 mmol) according to procedure J. Evaporation of the organic phase afforded (1*R*,1'*R*)-ethane-1,2-diylbis((2-methoxyphenyl)(phenyl) phosphine oxide) **172** (204.2 mg, 95%) as a white solid.

(1*R*, 1'*R*)-ethane-1,2-diylbis((2-methoxyphenyl)(phenyl)phosphine oxide) [172]:



Mp = 210–212°C (CH₂Cl₂)

IR (KBr) v_{max} (cm⁻¹) = 3423, 2924, 1590, 1478, 1435, 1275, 1244, 1170, 112, 1077, 1017, 801, 758, 745, 718, 694, 529, 501.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.06 – 7.90 (m, 2H, **H3**), 7.82 – 7.70 (m, 4H, **H-o**), 7.53 – 7.33 (m, 8H, **H-p**, **H-m**, **H5**), 7.08 (ddt, *J* = 7.5, 6.7, 0.9 Hz, 2H, **H4**), 6.80 (dt, *J* = 8.4, 2.7 Hz, 2H, **H6**), 3.58 (s, 6H, **CH₃**), 2.73 – 2.55 (m,

4H, **CH₂**).

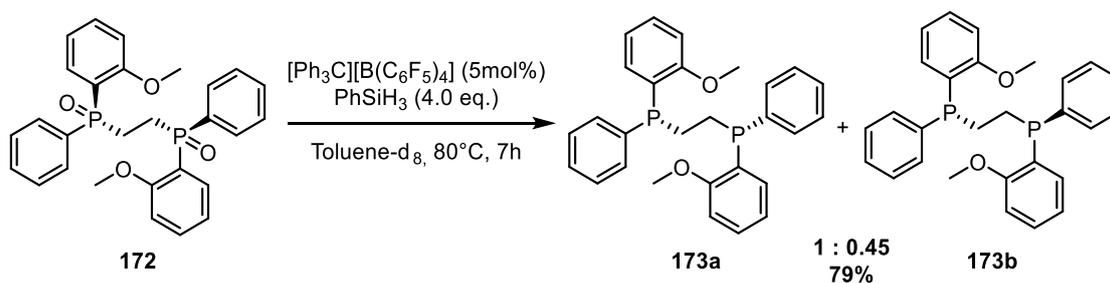
¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 159.7 (**C1**), 134.5 (t, *J* = 2.9 Hz, **C3**), 134.0 (**C5**), 132.8 (d, *J* = 51.3 Hz, **C-*i***), 131.4 (**C-*p***), 130.7 (t, *J* = 5.0 Hz, **C-*o***), 128.2 (t, *J* = 6.0 Hz, **C-*m***), 120.9 (t, *J* = 5.4 Hz, **C4**), 120.6 – 118.7 (m, **C2**), 110.7 (t, *J* = 3.4 Hz, **C6**), 55.1 (**CH₃**), 22.7 – 19.2 (m, **CH₂**).

³¹P {¹H} (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 32.3.

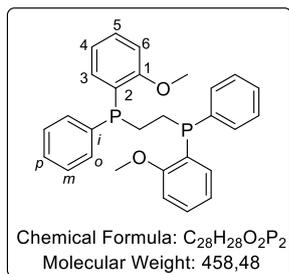
HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₂₈H₂₉O₄P₂ [M+H]⁺: 491.15356, found: 491.15329.

[α_D]²⁵ = 42° (C=0.075 in CHCl₃). R_p>S_p 99:1.

Reduction of (1*R*, 1'*R*)-ethane-1,2-diylbis((2-methoxyphenyl)(phenyl)phosphine oxide) [173]



Prepared from (1*R*, 1'*R*)-ethane-1,2-diylbis((2-methoxyphenyl)(phenyl) phosphine oxide) **172** (163.7 mg, 0.34 mmol), catalyst (15.5 mg, 17.0 μmol) and phenylsilane (4.0 eq., 1.34 mmol, 0.17 mL) according to procedure K. The conversion is complete after 7h at 80°C according to ³¹P NMR analysis. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 80:20) to give a mixture of (1*R*,1'*R*)-1,2-Bis[(2-methoxyphenyl) phenylphosphino]ethane **173a** and (1*R*,*S*)-1,2-Bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphino]ethane **173b** as white solid (130.0 mg, 79%).

(1R, 1'R)-ethane-1,2-diylbis((2-methoxyphenyl)(phenyl)phosphine oxide) [173]:

Mp = 210-212°C (CH₂Cl₂)

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.47 – 7.30 (m, 15H, **H3**, **H-*o***, **H-*m***, **H3_{meso}**, **[H-*o*]_{meso}**, **[H-*m*]_{meso}**), 7.29 – 7.25 (m, 3H, **H-*p***, **[H-*p*]_{meso}**), 7.01 – 6.95 (m, 3H, **H5**, **H5_{meso}**), 6.86 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 4H, **H4**, **H4_{meso}**, **H6_{meso}**), 6.81 (dd, *J* = 5.6, 2.9 Hz, 2H, **H6**), 3.74 (s, 6H, **CH₃**), 3.69 (s, 3H, **[CH₃]_{meso}**), 2.37 – 2.24 (m, 2H, **CH₂**), 2.16 (dt, *J* = 8.5, 3.1 Hz, 2H, **[CH₂]_{meso}**), 1.99 (tq, *J* = 13.5, 2.6 Hz, 2H, **CH₂**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 161.3 (**C2_{meso}**), 161.2 (**C2**), 161.2 (**C1**), 161.1 (**C1_{meso}**), 136.9 – 136.6 (m, **C-*i***, **[C-*i*]_{meso}**), 133.6 (t, *J* = 9.9 Hz, **C3**), 133.3 (t, *J* = 9.9 Hz, **C3_{meso}**), 132.4 – 132.3 (m, **[C-*o*]_{meso}**), 132.2 (t, *J* = 2.0 Hz, **C-*o***), 130.2 (**C5_{meso}**), 130.1 (**C5**), 128.9 (**C-*m***), 128.8 (**[C-*m*]_{meso}**), 128.4 (t, *J* = 3.6 Hz, **C-*p***, **[C-*p*]_{meso}**), 121.0 (**C4**, **C4_{meso}**), 110.4 (**C6_{meso}**), 110.3 (**C6**), 55.6 (**CH₃**), 55.5 (**[CH₃]_{meso}**), 22.32 (d, *J* = 3.5 Hz, **[CH₂]_{meso}**), 22.19 (d, *J* = 3.5 Hz, **CH₂**).

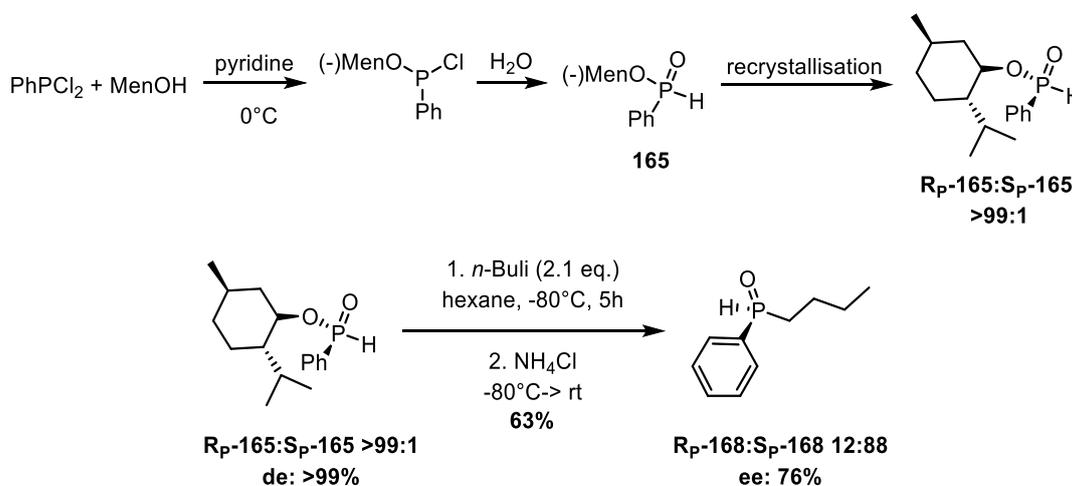
³¹P {¹H} (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -21.5.

³¹P {¹H} NMR (122 MHz, Toluene-*d*₈) δ -20.5 (P_{meso}), -20.8.

HRMS was not recorded due to the fast oxidation of the product in air.

[α_D]²⁵ = -48.6° (C=0.09 in CHCl₃).

Synthesis of (*S_p*)-butylphenylphosphine oxide [168]



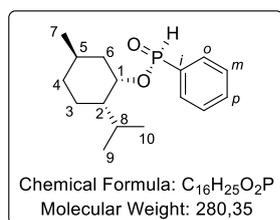
The optically pure *H*-phosphinate **165** was obtained by following the procedure of Xu et al²⁹⁹. The mixture of (-)-menthol (1.0 eq., 341 mmol, 53.288 g) and pyridine (0.98 eq., 335.2 mmol, 27 mL) in Et₂O (106 mL) was added dropwise at 0°C into the stirred solution of PhPCl₂ (1.0 eq., 341 mmol, 61.032 g) in Et₂O (212 mL). The resulting mixture was stirred at room temperature overnight. Water (1.06 eq., 360.8 mmol, 6.5 mL) was added. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with hexane. The combined hexane layers were dried over Na₂SO₄, filtrated and the solvents were removed under reduce pressure. Recrystallization of the mixture in hexane (twice) at -30°C gave pure (*R_P*)-menthoxyphenylphosphinate **165** as white crystals (*R_P*:*S_P* > 99 :1).

²⁹⁹ Xu, Q.; Zhao, C.-Q.; Han, L.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12648-12655

Then, following the reported procedure²⁹⁹ into a Schlenk flask, under inert condition, charged with (2.1 eq., 2.24 mmol) *n*-BuLi in hexane cooled down at -80°C, (*R_p*)-menthoxyphenylphosphinate **165** (1.0 eq., 1.08 mmol, 300 mg) dissolved into 1.08 mL of *n*-hexane was added carefully. The reaction mixture was stirred at -80°C during 5 hours. It was quenched with 5 mL of saturated aqueous NH₄Cl solution, and slowly warmed up to room temperature. Since the resulting secondary phosphine oxide is rather soluble in water, the reaction mixture was extracted with water and washed with hexane. The water layer was then extracted with chloroform. The organic layers (hexane and chloroform) were combined, dried over Na₂SO₄, filtered, and concentrated under vacuum. Purification by column chromatography allows to obtain the desired secondary phosphine oxide **168** as a colourless oil (133.2 mg, 0.68 mmol, 63%).

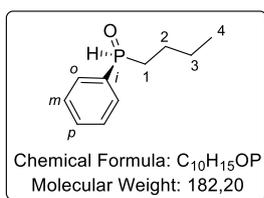
The ¹H and the ³¹P NMR of the product are in agreement with the data reported in the literature²⁹⁹.

(1*S*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl (*R*)-phenylphosphinate [165]:



¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.84 – 7.72 (m, 2H, **H-o**), 7.65 (d, *J* = 553.6 Hz, 1H, **P-H**), 7.59 (ddt, *J* = 9.0, 4.8, 1.6 Hz, 1H, **H-p**), 7.55 – 7.46 (m, 2H, **H-m**), 4.28 (qd, *J* = 10.5, 4.5 Hz, 1H, **H1**), 2.19 (dt, *J* = 13.9, 6.9, 3.7 Hz, 2H, **H6a**, **H8**), 1.69 (ddq, *J* = 13.0, 6.1, 3.1 Hz, 2H, **H3a**, **H4a**), 1.46 (ddt, *J* = 12.8, 10.0, 3.3 Hz, 2H, **H5**, **H2**), 1.33 – 1.15 (m, 1H, **H6b**), 1.12 – 1.01 (m, 1H, **3b**), 0.96 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, **H9**), 0.89 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, **H7**), 0.86 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H, **H10**, **H6b**).

³¹P {¹H} (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 24.67 (dq, *J* = 553.2, 12.1, 11.4 Hz).



(*S_p*)-butylphenylphosphine oxide [168]:

R_f = 0.26 (95:5 EtOAc:MeOH)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3439, 2957, 2931, 2870, 2330, 1438, 1220, 1174, 1116, 947, 744, 696, 519.

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.74 – 7.67 (m, 2H, **H-o**), 7.61 – 7.49 (m, 3H, **H-p**, **H-m**), 7.49 (dt, *J* = 463.9 Hz, 3.4 Hz, 1H, **P-H**), 2.05-1.98 (m, 2H, **H1**), 1.66 – 1.54 (m, 2H, **H2**), 1.49 – 1.38 (m, 2H, **H3**), 0.91 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, **H4**).

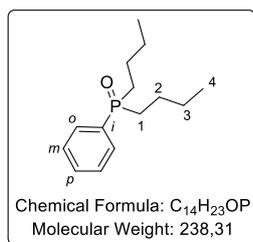
¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 132.4 (d, *J* = 2.3 Hz, **C-p**), 131.2 (d, *J* = 96.5 Hz, **C-i**), 129.8 (d, *J* = 10.8 Hz, **C-o**), 128.87 (d, *J* = 12.3 Hz, **C-m**), 30.1 (d, *J* = 68.0 Hz, **C1**), 23.7 (d, *J* = 14.7 Hz, **C2**), 23.5 (d, *J* = 3.6 Hz, **C3**), 13.5 (**C4**).

³¹P {¹H} NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 28.0 (d, *J* = 459.7 Hz).

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₀H₁₆OP [M+H]⁺: 183.09333, found: 183.09319.

Enantiomeric excess of (*S_p*)-butylphenylphosphine oxide **168** was determined by HPLC analysis (UV) on Chiralpak[®] IA column (4.6 mmΦ x 250 mmL, particle size 5 μm) column using hexane/ethanol (95 :5) as eluent (1mL/min) at 20°C. Retention time of the enantiomers : 27.35 min (**S_p-168**), 30.42 min (**R_p-168**).

Optical rotation of the mixture: [α]_D²⁵ = -4.0 (c = 0.24, CHCl₃), 76% ee.


Dibutylphenylphosphine oxide [by-product]:

R_f = 0.29 (95:5 EtOAc:MeOH)

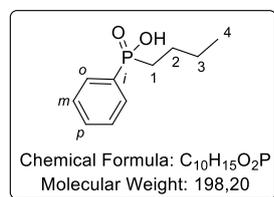
IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3431, 3055, 2958, 2932, 2871, 1713, 1465, 1437, 1379, 1170, 1114, 900, 743, 698, 536.

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.69 (ddt, *J* = 10.8, 6.3, 1.8 Hz, 2H, **H-o**), 7.54 – 7.45 (m, 3H, **H-p**, **H-m**), 2.06 – 1.76 (m, 4H, **H1**), 1.60 (tdd, *J* = 11.6, 7.9, 5.0 Hz, 2H, **H2**), 1.49 – 1.23 (m, 6H, **H2**, **H3**), 0.87 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, **H4**).

¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 132.6 (d, *J* = 91.7 Hz, **C-i**), 131.4 (d, *J* = 2.8 Hz, **C-p**), 130.4 (d, *J* = 8.9 Hz, **C-o**), 128.6 (d, *J* = 11.1 Hz, **C-m**), 29.6 (d, *J* = 68.4 Hz, **C1**), 24.1 (d, *J* = 14.7 Hz, **C2**), 23.5 (d, *J* = 4.1 Hz, **C3**), 13.6 (**C4**).

³¹P {¹H} NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 40.9.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₄H₂₃ONaP [M+Na]⁺: 261.13787, found: 261.13681.


Butylphenylphosphonic acid [by-product]:

R_f = 0.03 (95:5 EtOAc:MeOH)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3057, 2958, 2933, 2871, 2278, 1671, 1594, 1437, 1183, 1127, 964, 793, 745, 696, 550, 530, 495.

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 11.13 (brs, 1H, **OH**), 7.73 (dd, *J* = 11.3, 7.3 Hz, 2H, **H-o**), 7.44 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H, **H-p**), 7.34 (td, *J* = 7.3, 2.7 Hz, 2H, **H-m**), 1.72 (dt, *J* = 15.2, 8.4 Hz, 2H, **H1**), 1.40 (dq, *J* = 14.8, 8.3, 7.1 Hz, 2H, **H2**), 1.24 (h, *J* = 7.1 Hz, 2H, **H3**), 0.77 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, **H4**).

¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 133.4 (d, *J* = 129.3 Hz, **C-i**), 131.3 (d, *J* = 2.1 Hz, **C-p**), 131.1 (d, *J* = 9.9 Hz, **C-o**), 128.08 (d, *J* = 12.4 Hz, **C-m**), 30.7 (d, *J* = 100.3 Hz, **C1**), 23.9 (**C3**), 23.8 (d, *J* = 12.8 Hz, **C2**), 13.6 (**C4**).

³¹P {¹H} NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 42.0.

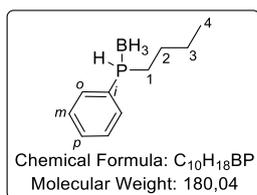
HRMS (FTMS - ESI) Calculated for C₁₀H₁₄O₂P [M-H]⁻: 197.07369 found: 197.07356

Reduction of (*S_p*)-butylphenylphosphine oxide [169]

Prepared from (*S_p*)-butylphenylphosphine oxide **168** (92.95 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μ mol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.72 mmol, 0.09 mL) according to procedure **J**. The conversion is complete after 19h at room temperature according to ³¹P NMR analysis. After careful addition of BH₃.THF, the reaction mixture was filtered through a Buchner funnel outside glovebox and then washed with ethyl acetate. The resulting mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 8:2) to give the air stable racemic phosphine borane butylphenylphosphine-borane **169** (48.1 mg, 75%) as a colourless oil.

The NMR data of the product are in agreement with the data reported in the literature for the racemic³⁰⁰.

³⁰⁰ G. Baccolini, C. Boga, M. Mazzacurati, F. Sangirardi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1677–1680.


Butylphenylphosphine-borane [169]:

R_f = 0.37 (98:2 PE:EtOAc)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 2958, 2930, 2870, 2382, 1437, 1132, 1118, 1061, 914, 743, 693, 574, 473.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.72 – 7.64 (m, 2H, H-*o*), 7.56 – 7.43 (m, 3H, H-*m*, H-*p*), 5.42 (ddt, *J* = 367.3, 12.7, 6.3 Hz, 1H, P-H), 2.00 – 1.88 (m, 2H, H1), 1.61 – 1.46 (m, 2H, H3), 1.46 – 1.32 (m, 2H, H2), 0.90 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, H4).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 132.8 (d, *J* = 8.6 Hz, C-*o*), 131.6 (d, *J* = 2.5 Hz, C-*p*), 129.0 (d, *J* = 10.0 Hz, C-*m*), 125.8 (d, *J* = 55.3 Hz, C-*i*), 26.4 (d, *J* = 3.1 Hz, C3), 23.8 (d, *J* = 12.5 Hz, C2), 23.3 (d, *J* = 35.5 Hz, C1), 13.5 (C4).

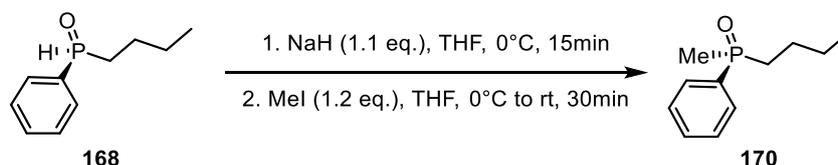
³¹P {¹H} NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -2.85 (dm, *J* = 369.9 Hz).

¹¹B {¹H} NMR (96 MHz, Chloroform-*d*) δ -41.21 (qd, *J* = 98.6, 50.1 Hz).

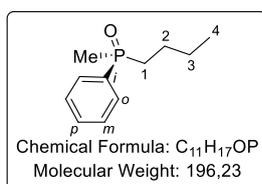
HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₀H₁₆P [M+H-BH₃]: 167.09841, found: 167.09812.

Enantiomeric excess of protected-butylphenylphosphine **169** was determined by HPLC analysis (UV) Thermo Scientific Dionex Ultimate 3000 with a column Lux 5μm Cellulose-3, 250x4.6 mm using hexane/ethanol (95 :5) as eluent (1mL/min) at 20°C. Retention time of the enantiomers : 27.35 min (S_P-**169**), 30.42 min (R_P-**169**).

Synthesis of (S_P)-Butylmethylphenylphosphine oxide [170]



Following the reported procedure³⁰¹, the (S_P)-phosphane oxide **168** (1.0 eq., 1.35 mmol, 246.0 mg) was added in a flame dried pressure tube equipped with a magnetic stirrer and diluted in THF (2 mL). Sodium hydride in dispersion in oil (1.1 eq., 1.49 mmol, 59.4 mg, 60%) was added dropwise to at 0°C under inert atmosphere. Evolution of hydrogen started immediately. The yellow sodiated phosphane oxide solution was stirred for 15 min and then treated with methyl iodide (1.2 eq., 1.62 mmol, 1.62 mL) in THF (2 mL) at 0°C. The mixture was stirred for 30 min at room temperature, and then quenched with saturated aqueous NH₄Cl (2 mL). The organic layer and the aqueous layer were separated, extracted with ethyl acetate (2 x 2 mL), washed with saturated aqueous NaHSO₃, dried with MgSO₄, filtered, and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by chromatography on silica gel with ethyl acetate:methanol (95:5) to give the optically enriched butylmethylphenylphosphine oxide **170** as a colourless oil (116.3 mg, 80%).


Butylmethylphenylphosphine oxide [170]:

R_f = 0.12 (95:5 EtOAc:MeOH)

³⁰¹ G. A. Gray, S. E. Cremer, K. L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2109–2118.

IR (KBr) ν_{\max} (cm⁻¹) = 3427, 2958, 2931, 2871, 1437, 1296, 1171, 1116, 904, 874, 744, 698, 505.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.72 – 7.64 (m, 2H, **H-o**), 7.56 – 7.43 (m, 3H, **H-m**, **H-p**), 5.42 (ddt, J = 367.3, 12.7, 6.3 Hz, 1H, **P-H**), 2.00 – 1.88 (m, 2H, **H1**), 1.61 – 1.46 (m, 2H, **H3**), 1.46 – 1.32 (m, 2H, **H2**), 0.90 (t, J = 7.2 Hz, 3H, **H4**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 132.8 (d, J = 8.6 Hz, **C-o**), 131.6 (d, J = 2.5 Hz, **C-p**), 129.0 (d, J = 10.0 Hz, **C-m**), 125.8 (d, J = 55.3 Hz, **C-i**), 26.4 (d, J = 3.1 Hz, **C3**), 23.8 (d, J = 12.5 Hz, **C2**), 23.3 (d, J = 35.5 Hz, **C1**), 13.5 (**C4**).

³¹P {¹H} NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ -2.85 (dm, J = 369.9 Hz).

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for C₁₁H₁₇ONaP [M+H-BH₃]⁻: 219.09092, found: 219.08996.

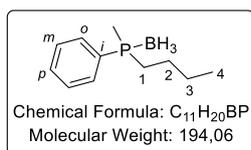
Enantiomeric excess of (*S_p*)-methylbutylphenylphosphine oxide **170** was determined by HPLC analysis (UV) on Chiralpak IA (4.6 mmΦ x 250 mmL, particle size 5 μm) column using hexane/ethanol (95 :5) as eluent (1mL/min) at 20°C. Retention time of the enantiomers : 50.18 min (**S_p-170**), 52.5 min (**R_p-170**).

[α]_D²⁵ = 18.4 (c = 0.11, MeOH), 68% ee

In literature, the (*R_p*)-*n*-Butyl(methyl)phenylphosphane oxide has been described with an alpha D value of [α]_D²⁵ = +16.7 (MeOH)³⁰².

Reduction of (*S_p*)-butylmethylphenylphosphine oxide [171]

Prepared from (*S_p*)-butylmethylphenylphosphine oxide **170** (64.9 mg, 0.36 mmol), catalyst (16.6 mg, 13.8 μmol) and phenylsilane (2.0 eq., 0.72 mmol, 0.09 mL) according to procedure **L**. The conversion is complete after 1h30 at 80°C or 8h at 50°C according to ³¹P NMR analysis. After careful addition of BH₃.THF, the reaction mixture was filtered through a Buchner funnel outside glovebox and then washed with ethyl acetate. The resulting mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel with petroleum ether:ethyl acetate as eluent (100:0 to 90:10) to give the air stable racemic phosphine borane butylphenylphosphine-borane **171** (59.5 mg, 85%) as a colourless oil.



Butylphenylphosphine-borane [171]:

R_f = 0.44 (9:1 PE:EtOAc)

IR (KBr) ν_{\max} (cm⁻¹) = 2959, 2933, 2871, 2380, 1436, 1134, 1115, 1066, 1049, 907, 742, 695, 582, 481.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.76 – 7.67 (m, 2H, **H-o**), 7.55 – 7.42 (m, 3H, **H-m**, **H-p**), 1.83 (ddd, J = 10.9, 7.8, 5.7 Hz, 2H, **H1**), 1.54 (d, J = 10.2 Hz, 3H, **Me**), 1.50 – 1.29 (m, 4H, **H2**, **H3**), 0.87 (t, J = 7.1 Hz, 3H, **H4**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 131.4 (d, J = 9.0 Hz, **C-o**), 131. (d, J = 2.5 Hz, **C-p**), 128.8 (d, J = 9.7 Hz, **C-m**), 124.4 (d, J = 55.9 Hz, **C-i**), 27.2 (d, J = 36.5 Hz, **C1**), 25.0 (**C3**), 24.1 (d, J = 13.6 Hz, **C2**), 13.5 (**C4**), 10.8 (d, J = 38.9 Hz, **Me**).

³¹P NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.6.

¹¹B NMR (96 MHz, Chloroform-*d*) δ -40.2 (m)

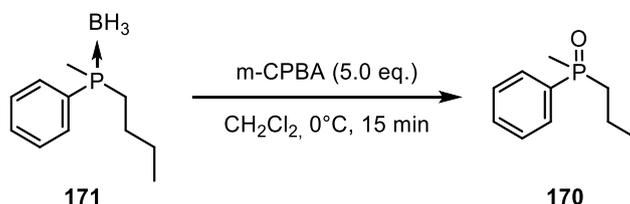
³⁰² M. Segi, Y. Nakamura, T. Nakajima, S. Suga, *Chem. Lett.* **1983**, 12, 913–916

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $C_{11}H_{20}BNaP$ $[M+Na]^+$: 216.13242, found: 216.13237.

Enantiomeric excess was not able to be determined by HPLC analysis.

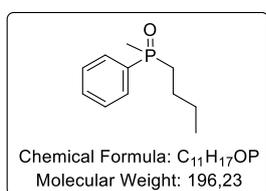
$[\alpha]_D^{25} = -16.4$ ($c = 0.11$, $CHCl_3$)

Oxidation of the protected butylmethylphenylphosphine [170]



The procedure of Imamoto et al³⁰³ was used as it has been described to conserve the chirality on the phosphorus nucleus. A round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer was charged with butylmethylphenylphosphine-borane **171** (1.0 eq., 0.22 mmol, 42.7 mg) in CH_2Cl_2 (2.2 mL) and *m*-CPBA (5.0 eq., 1.1 mmol, 189.8 mg) at 0°C. After stirring at 0°C for 15 min, a solution of Na_2SO_3 (6.0 eq., 1.32 mmol, 166.4 mg) in water (5.5 mL) was added to the reaction mixture. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (4 x), washed with saturated $NaHCO_3$ and brine and dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography in silica gel with EtOAc:MeOH (95:5) as eluant to afford the desired butylmethylphenylphosphine oxide **170** as a colourless oil (33.6 mg, 78%).

The product is in agreement with the data collected previously.



1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.72 (ddd, $J = 11.3, 7.7, 1.8$ Hz, 2H, **H-o**), 7.60 – 7.43 (m, 3H, **H-p**, **H-m**), 2.00 – 1.84 (m, 2H, **H1**), 1.71 (d, $J = 12.7$ Hz, 3H, **Me**), 1.65 – 1.51 (m, 2H, **H2**), 1.43 – 1.34 (m, 2H, **H3**), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, **H4**).

^{31}P NMR (122 MHz, Chloroform-*d*) δ 37.5.

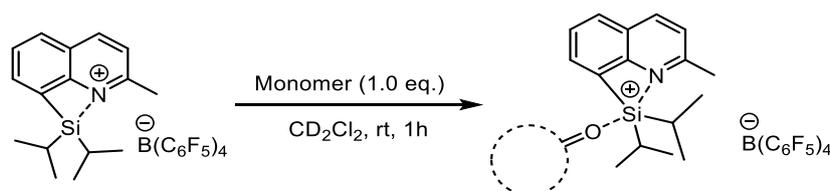
Enantiomeric excess of (S_P)-methylbutylphenylphosphine oxide **170** was determined by HPLC analysis (UV) on Chiralpak IA (4.6 mm Φ x 250 mL, particle size 5 μ m) column using hexane/ethanol (95 :5) as eluent (1mL/min) at 20°C. Retention time of the enantiomers: 50.18 min (**S_P-170**), 52.5 min (**R_P-170**). 0% ee

³⁰³ T. Imamoto, K. Hirose, H. Amano, H. Seki, *Main Group Chem.* **1996**, *1*, 331–338.

Experimental part - Chapter 5

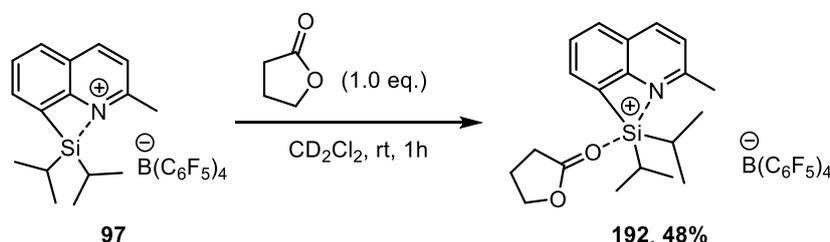
1. Activation of monomers

General procedure M for the activation of monomers



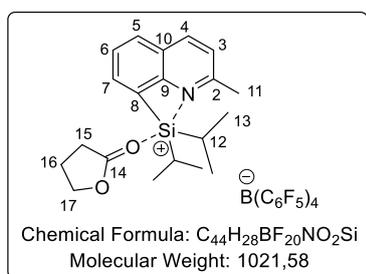
In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) in dichloromethane- d_2 (0.3 mL), was added to the silane **77** (1.0 eq., 0.04 mmol, 10.0 mg) and then injected to a dry J-Young NMR tube. Then a stoichiometric amount of dry monomer (1.0 eq., 0.04 mmol) is weighted into another vial, dissolved in the deuterated solvent (0.2 mL) and added to the tube at room temperature. The tube was tightly closed, shaken, and then NMR spectroscopies were recorded of the reaction mixture.

Activation of δ -butyrolactone [192]



The *in-situ* formed compound **192** was measured according to general procedure **M** using (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.04 mmol, 10.0 mg) of 8-(diisopropylsilyl)-2-methylquinoline **77**, followed by the addition of (1.0 eq., 0.04 mmol, 3.4 mg) of distilled δ -butyrolactone.

1-(diisopropyl(2-methylquinolin-8-yl)silylium-coordinated-to- δ -butyrolactone



tetrakis(pentafluorophenyl)borate [192]:

Yellowish solution;

^1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.19 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, **H4**), 8.01 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, **H5**), 7.76 – 7.69 (m, 1H, **H7**), 7.59 (dd, $J = 8.1, 6.8$ Hz, 1H, **H6**), 7.42 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, **H3**), 7.34 – 7.26 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.28 – 7.17 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.14 (ddd, $J = 7.6, 1.5, 0.7$ Hz, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 5.56 (s, 1H, **Ph₃CH** [CH]), 4.55 (brt, $J = 7.1$ Hz, 2H, **H15**), 2.71 (s, 3H, **H11**), 2.73 (Brt, 2H, **H16**), 2.42 – 2.29 (m, 2H, **H17**), 1.91 – 1.78 (m, 2H, **H12**), 1.18 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, **H13a**), 1.10 (d, $J = 7.6$ Hz, 6H, **H13b**).

^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 159.4 (C14), 157.7 (C2), 150.5 (C10), 148.5 (dm, $J = 240.8$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (Ph_3CH [C- i]), 139.8 (C4), 138.6 (dm, $J = 243.6$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.7 (dm, $J = 243.9$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 137.4 (C7), 133.0 (C5), 129.8 (Ph_3CH [C- o]), 129.3 (C9), 128.9 (C8), 128.7 (Ph_3CH [C- m]), 126.7 (C6), 126.7 (Ph_3CH [C- p]), 123.9 (C3), 72.7 (C15), 57.3 (Ph_3CH [C-H]), 29.4 (C16), 24.7 (C11), 22.2 (C17), 17.6 (C13a), 17.5 (C13b), 14.4 (C12).

The C-*ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

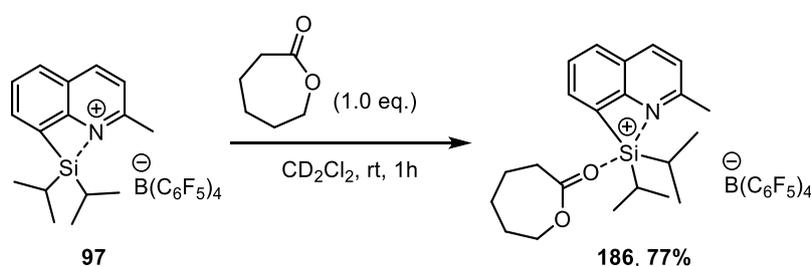
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (80 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 42.5.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (51 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 295.8.

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.7.

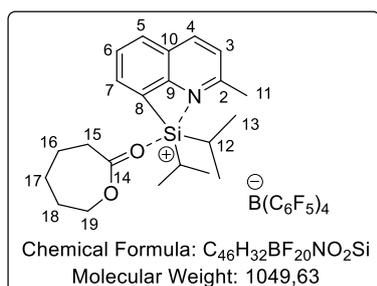
^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -133.0 – -133.1 (m, 8F, F-*ortho*), -163.6 (t, $J = 20.4$ Hz, 4F, F-*para*), -167.5 (t, $J = 19.5$ Hz, 8F, F-*meta*).

Activation of ϵ -caprolactone [186]



The *in-situ* formed compound **186** was measured according to general procedure **M** using (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.04 mmol, 10.0 mg) of 8-(diisopropylsilyl)-2-methylquinoline **77**, followed by the addition of (1.0 eq., 0.04 mmol, 4.6 mg) of distilled ϵ -caprolactone.

1-(diisopropyl(2-methylquinolin-8-yl)silylium-coordinated-to- ϵ -caprolactone tetrakis(pentafluorophenyl)borate [186]:



tetrakis(pentafluorophenyl)borate [186]:

Yellowish solution;

^1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.18 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H4), 8.00 (dd, $J = 8.1, 1.4$ Hz, 1H, H5), 7.69 (dd, $J = 6.9, 1.4$ Hz, 1H, H7), 7.59 (dd, $J = 8.1, 6.8$ Hz, 1H, H6), 7.41 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H3), 7.33 – 7.28 (m, 6H, Ph_3CH [H- o]), 7.24 – 7.20 (m, 3H, Ph_3CH [H- p]), 7.16 – 7.13 (m, 6H, Ph_3CH [H- m]), 5.57 (s, 1H, Ph_3CH [CH]), 4.81 – 4.59 (m, 2H, H15), 3.23 – 3.03 (m, 2H, H19), 2.72 (s, 3H, H11), 2.04 – 1.93 (m, 6H, H16, H17, H18), 1.84 (p, $J = 7.4$ Hz, 1H, H12), 1.18 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, H13a), 1.11 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H, H13b).

^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 159.4 (C14), 157.7 (C2), 148.5 (d, $J = 239.7$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (Ph_3CH [C- i]), 142.7 (C10), 138.6 (dm, $J = 245.2$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.7 (dm, $J = 244.3$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 137.0 (C4), 136.1 (C7), 131.2 (C5), 129.8 (Ph_3CH [C- o]), 129.3 (C9), 128.9 (C8), 128.7 (Ph_3CH [C- m]), 126.7 (Ph_3CH [C- p]), 126.6 (C6), 123.8 (C3), 72.7 (C15), 57.3 (Ph_3CH [C-H]), 35.5 (C16), 28.5 (C17), 27.8 (C18), 24.8 (C11), 22.9 (C19), 17.9 (C13a), 17.5 (C13b), 14.5 (C12).

The *C-ipso* atom of $\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

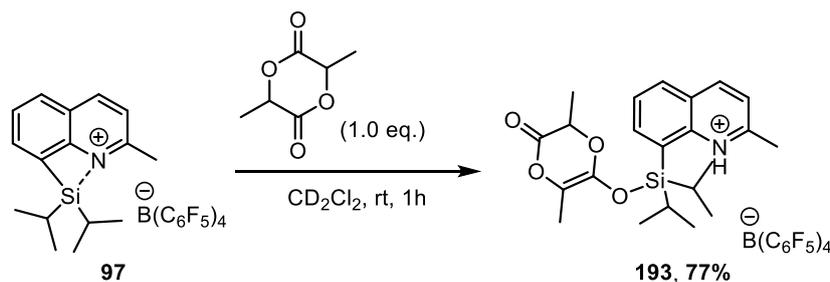
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (60 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 39.5.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 298.0.

^{11}B (^1H) NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.7.

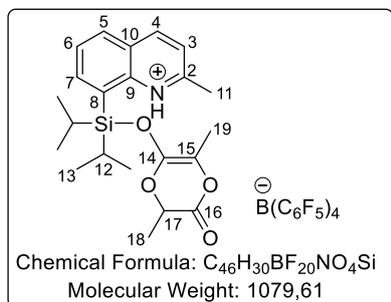
^{19}F (^1H) NMR (470 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -133.0 – -133.1 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, $J = 20.4$ Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, $J = 17.3$ Hz, 8F, **F-meta**).

Activation of DL-lactide [193]



The *in-situ* formed compound **193** was measured according to general procedure **M** using (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.04 mmol, 10.0 mg) of 8-(diisopropylsilyl)-2-methylquinoline **77**, followed by the addition of (1.0 eq., 0.04 mmol, 5.8 mg) of dry DL-lactide.

8-(((3,6-dimethyl-5-oxo-5,6-dihydro-1,4-dioxin-2-yl)oxy)diisopropylsilyl)-2-methylquinolin-1-ium tetrakis(pentafluorophenyl)borate [193]:



Yellowish solution;

^1H NMR (300 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 13.51 (s, 1H, **NH**), 8.93 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, **H4**), 8.30 (dt, $J = 8.3, 1.1$ Hz, 1H, **H5**), 8.19 (dd, $J = 7.1, 1.4$ Hz, 1H, **H7**), 8.01 (dd, $J = 8.2, 7.1$ Hz, 1H, **H6**), 7.84 (dd, $J = 8.6, 1.8$ Hz, 1H, **H3**), 7.34 – 7.27 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.26 – 7.19 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.17 – 7.13 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 5.57 (s, 1H, **Ph₃CH** [CH]), 5.05 (q, $J = 6.7$ Hz, 1H, **0.3 eq. SM**), 4.68 (q, $J = 6.7$ Hz, 1H, **H17**), 3.02 (s, 3H, **H11**), 2.06 (s, 3H, **H19**), 1.69 (dd, $J = 7.3, 1.6$ Hz, 2H, **H12**), 1.65 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, **H18**), 1.63 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, **0.3 eq. SM**), 1.16 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, **H13a**), 1.13 (d, $J = 7.6$ Hz, 6H, **H13b**).

^{13}C NMR (76 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 168.0 (**SM**), 164.8 (**C16**), 156.9 (**C2**), 149.2 (**C4**), 148.5 (d, $J = 239.7$ Hz, $\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 142.8 (**C7**), 142.6 (**C10**), 142.2 (**C14**), 138.6 (dm, $J = 245.2$ Hz, $\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.7 (dm, $J = 244.3$ Hz, $\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 132.1 (**C5**), 130.2 (**C6**), 129.8 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 128.2 (**C9**), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 123.9 (**C8**), 123.4 (**C3**), 117.2 (**C15**), 73.2 (**C17**), 72.9 (**SM**), 57.3 (**Ph₃CH** [C-H]), 22.5 (**C11**), 16.6 (**C13a**), 16.5 (**C13b**), 15.9 (**C18**), 15.9 (**SM**), 13.8 (**C12**), 13.0 (**C19**).

The *C-ipso* atom of $\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

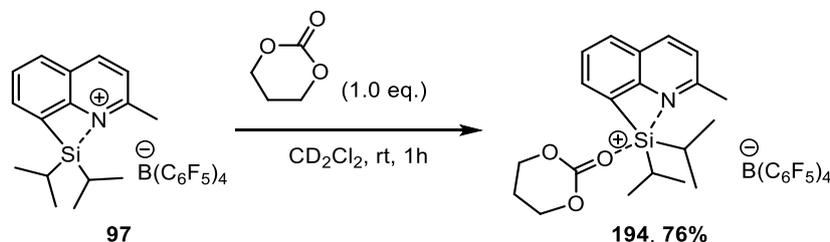
^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (60 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 23.7.

^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 185.7.

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.7.

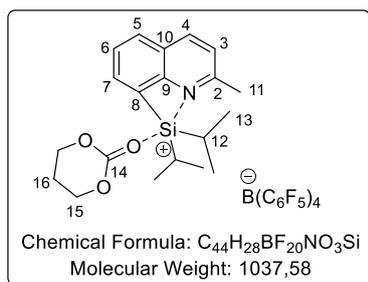
^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -132.9 – -133.0 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, J = 20.5 Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, J = 19.3 Hz, 8F, **F-meta**).

Activation of trimethylene carbonate [194]



The *in-situ* formed compound **194** was measured according to general procedure **M** using (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and (1.0 eq., 0.04 mmol, 10.0 mg) of 8-(diisopropylsilyl)-2-methylquinoline **77**, followed by the addition of (1.0 eq., 0.04 mmol, 4.1 mg) of dry trimethylene carbonate.

1-(diisopropyl(2-methylquinolin-8-yl)silylium-coordinated-to-trimethylene carbonate tetrakis(pentafluorophenyl)borate [194]:



Yellowish solution;

^1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.18 (d, J = 8.5 Hz, 1H, **H4**), 8.00 (dd, J = 8.1, 1.4 Hz, 1H, **H5**), 7.82 (dd, J = 6.9, 1.4 Hz, 1H, **H7**), 7.60 (dd, J = 8.1, 6.9 Hz, 1H, **H6**), 7.41 (d, J = 8.5 Hz, 1H, **H3**), 7.34 – 7.27 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.25 – 7.19 (m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.17 – 7.13 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 5.57 (s, 1H, **Ph₃CH** [CH]), 4.79 (t, J = 5.7 Hz, 4H, **H15**), 2.72 (s, 3H, **H11**), 2.39 (p, J = 5.7 Hz, 2H, **H16**), 1.79 (p, J = 7.5 Hz, 2H, **H12**), 1.10 (dd, J = 7.6, 5.1 Hz, 12H, **H13**).

^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 159.4 (**C14**), 152.1 (**C2**), 148.6 (d, J = 241.6 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 144.4 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 142.7 (**C10**), 138.6 (dm, J = 245.2 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.7 (dm, J = 244.3 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 137.3 (**C4**), 136.9 (**C7**), 131.4 (**C5**), 129.8 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 129.3 (**C9**), 128.9 (**C8**), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 126.6 (**C6**), 123.5 (**C3**), 74.0 (**C15**), 57.3 (**Ph₃CH** [C-H]), 24.8 (**C11**), 20.6 (**C16**), 17.5 (**C13a**), 17.3 (**C13b**), 14.0 (**C12**).

The *C-ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (60 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 37.8.

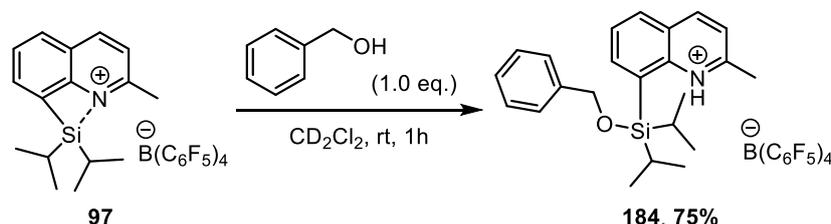
^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 298.6.

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (128 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.6.

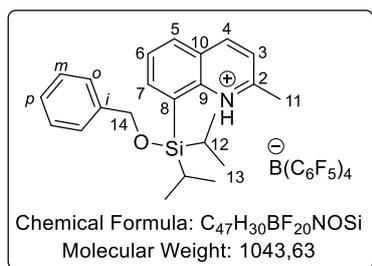
^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (377 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -132.8 – -133.2 (m, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, J = 20.4 Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, J = 19.3 Hz, 8F, **F-meta**).

2. Activation of the initiator

Activation of the initiator [184]



In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1.0 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) in dichloromethane- d_2 (0.3 mL), was added to the silane **77** (1.0 eq., 0.04 mmol, 10.0 mg) and then injected to a dry J-Young NMR tube. Then a stoichiometric amount of distilled benzylic alcohol (1.0 eq., 0.04 mmol, 4.3 μL) is weighted into another vial, dissolved in the deuterated solvent (0.2 mL) and added to the tube at room temperature. The tube was tightly closed, shaken, and then NMR spectroscopies were recorded of the reaction mixture **184**.

8-((benzyloxy)diisopropylsilyl)-2-methylquinolin-1-ium**tetrakis(pentafluorophenyl)borate [184]:**

Yellowish solution;

^1H NMR (400 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 8.75 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, **H4**), 8.29 – 8.24 (m, 1H, **H7**), 8.18 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H, **H5**), 7.93 (dd, $J = 8.2, 7.1$ Hz, 1H, **H6**), 7.59 – 7.55 (m, 3H, **H-o**, **H3**), 7.51 (dd, $J = 5.0, 1.9$ Hz, 3H, **H-p**, **H-m**), 7.33 – 7.28 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*o*]), 7.25 – 7.20

(m, 3H, **Ph₃CH** [H-*p*]), 7.17 – 7.13 (m, 6H, **Ph₃CH** [H-*m*]), 5.57 (s, 1H, **Ph₃CH** [CH]), 5.12 (s, 2H, **H14**), 1.98 (s, 3H, **H11**), 1.71 (h, $J = 7.6$ Hz, 2H, **H12**), 1.22 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, **H13a**), 1.18 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H, **H13b**).

^{13}C NMR (101 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 157.0 (**C2**), 150.6 (**C10**), 148.5 (d, $J = 240.7$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 147.9 (**C4**), 144.5 (**Ph₃CH** [C-*i*]), 144.0 (**C7**), 142.0 (C-*i*), 138.6 (dm, $J = 245.2$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.7 (dm, $J = 244.3$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 133.0 (**C9**), 131.4 (**C5**), 131.0 (C-*o*), 130.1 (**C6**), 130.0 (C-*m*), 129.8 (**Ph₃CH** [C-*o*]), 129.2 (C-*p*), 129.0 (**C8**), 128.7 (**Ph₃CH** [C-*m*]), 126.7 (**Ph₃CH** [C-*p*]), 123.2 (**C3**), 68.5 (**C14**), 57.3 (**Ph₃CH** [C-H]), 20.3 (**C11**), 17.2 (**C13a**), 16.8 (**C13b**), 13.0 (**C12**).

The C-*ipso* atom of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ is not observed due to considerable broadening while coupling with the quadrupolar boron nuclei.

^{29}Si (^1H - ^{29}Si HMBC) NMR (60 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 19.9.

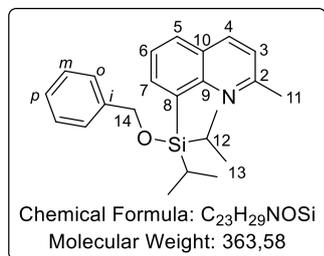
^{15}N (^1H - ^{15}N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 189.0.

^{11}B { ^1H } NMR (96 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -16.7.

^{19}F { ^1H } NMR (470 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ -133.0 (brs, 8F, **F-ortho**), -163.6 (t, $J = 20.4$ Hz, 4F, **F-para**), -167.5 (t, $J = 19.2$ Hz, 8F, **F-meta**).

Isolation of the deprotonated intermediate [185]

From the precedent mixture **184** in the closed J. Young NMR tube, the tube was exposed to air and the solvent was removed and two successive preparative TLC deactivated with triethylamine using petroleum ether:ethyl acetate (90:10) were done. The desired 8-((benzyloxy)diisopropylsilyl)-2-methylquinoline **185** was isolated as a colourless oil (4.0 mg, 14%).

**8-((benzyloxy)diisopropylsilyl)-2-methylquinoline [185]:**

R_f = 0.76 (9:1 PE:EtOAc)

IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) = 3040, 2934, 2862, 1603, 1556, 1497, 1462, 1376, 1312, 1245, 1207, 1148, 1098, 1069, 1027, 1001, 883, 833, 798, 730, 695, 676, 614, 578, 491.

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.04 – 8.01 (dd, *J* = 7.0, 1.5 Hz, 1H, **H7**), 7.99 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, **H4**), 7.76 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H, **H5**), 7.50 – 7.47 (m, 2H, **H-m**), 7.44 (dd, *J* = 7.9, 6.8 Hz, 1H, **H6**), 7.38 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, **H-o**), 7.30 – 7.27 (m, 1H, **H-p**), 7.22 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, **H3**), 5.08 (s, 2H, **H14**), 2.67 (s, 3H, **H11**), 1.68 (h, *J* = 7.5 Hz, 2H, **H12**), 1.09 (dd, *J* = 7.5, 0.8 Hz, 6H, **H13a**), 1.04 (dd, *J* = 7.4, 0.8 Hz, 6H, **H13b**).

¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 157.5 (**C2**), 152.2 (**C10**), 142.2 (**C-i**), 137.7 (**C7**), 137.0 (**C9**), 136.0 (**C4**), 128.8 (**C5**), 128.3 (**C-o**), 126.8 (**C-p**), 126.0 (**C-m**), 125.7 (**C8**), 125.4 (**C6**), 121.5 (**C3**), 65.6 (**C14**), 25.0 (**C11**), 18.5 (**C13a**), 18.2 (**C13b**), 13.8 (**C12**).

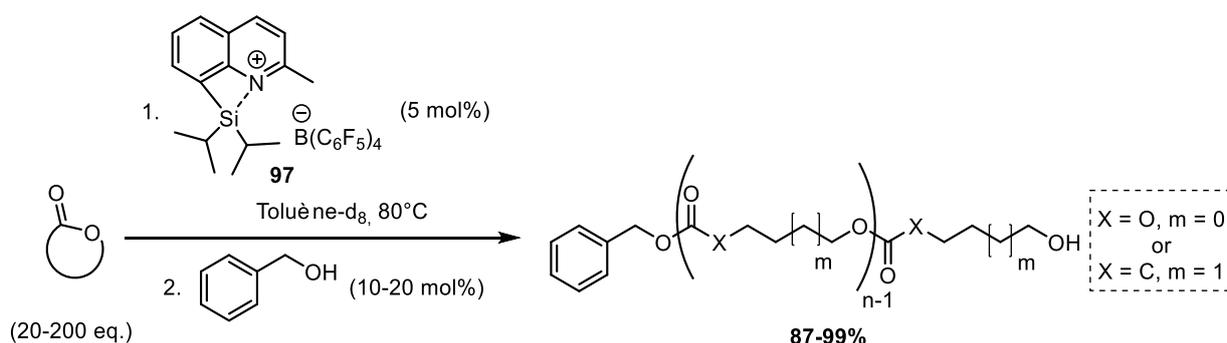
²⁹Si (¹H-²⁹Si HMBC) NMR (60 MHz, Methylene Chloride-*d*₂) δ 11.1.

¹⁵N (¹H-¹⁵N HMBC) NMR (41 MHz, Methylene Chloride-*d*₂) δ 311.6.

HRMS (FTMS + ESI) Calculated for $C_{23}H_{30}BNOSi$ [M+H]⁺: 363.20163, found: 363.20176.

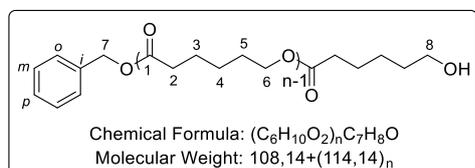
3. Polymerization

General polymerization procedure with initiator



In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (0.05 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) in toluene-*d*₈ (0.3 mL), was added to the silane **77** (0.05 eq., 0.04 mmol, 10.0 mg) and then injected to a dry J-Young NMR tube. Deuterated solvent (0.2 mL) was used to wash the vials and complete the tube at room temperature. Then the monomer (20.0-200.0 eq., 0.8-8.0 mmol) was added to the tube at room temperature. After 2 min, the initiator benzyl alcohol (0.1-0.2 eq., 0.08-0.16 mmol, 8.3-16.6 μ L) was then added. The tube was tightly closed, shaken,

and transferred to an oil bath pre-heated at 80°C. ¹H NMR analysis was done to determine the conversion (disappearance of the starting material). The reaction was precipitated into a large excess of cold methanol, filtered, washed with methanol to remove any unreacted monomer, and dried in vacuum to a constant weight.



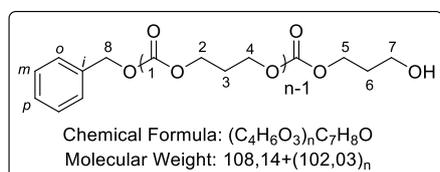
Linear-poly(ϵ -caprolactone):

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.35 (s, 5H, **Ph**), 5.11 (s, 2H, **H7**), 4.06 (t, $J = 6.7$ Hz, 2nH, **H6**), 3.65 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, **H8**), 2.31 (t, $J = 7.5$ Hz, 2nH, **H2**), 1.65 (pd, $J = 7.0, 6.6, 2.7$

Hz, 4nH, **H3, H5**), 1.45 – 1.28 (m, 2nH, **H4**).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 173.6 (**C1**), 144.5 (**C-i**), 129.0 (**C-p**), 128.6 (**C-o**), 128.2 (**C-m**), 77.2 (**C7**), 66.2 (**C8**), 64.2 (**C6**), 34.1 (**C2**), 28.4 (**C5**), 25.5 (**C3**), 24.6 (**C4**).

MALDI and SEC were recorded for every experiment. PDI = 1.13-1.26.



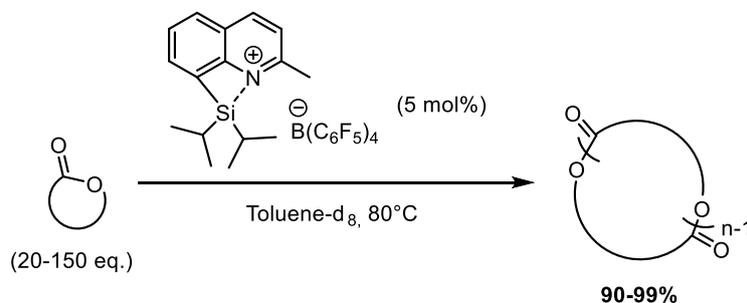
Linear-poly(trimethylene carbonate):

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.37 (t, $J = 1.9$ Hz, 5H, **Ph**), 5.16 (s, 2H, **H8**), 4.24 (t, $J = 6.1$ Hz, 4nH, **H2, H4, H5**), 3.74 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, **H7**), 2.05 (p, $J = 6.2$ Hz, 2nH, **H3, H6**).

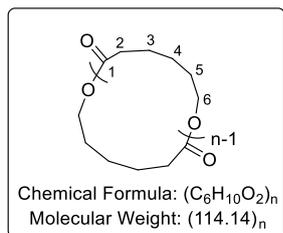
¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 155.1 (**C1**), 144.0 (**C-i**), 129.6 (**C-o**), 128.4 (**C-m**), 126.4 (**C-p**), 70.4 (**C8**), 64.5 (**C2, C4, C5**), 59.2 (**C7**), 29.1 (**C6**), 28.2 (**C3**).

MALDI and SEC were recorded for every experiment. PDI = 1.13-1.26.

General polymerization procedure without initiator



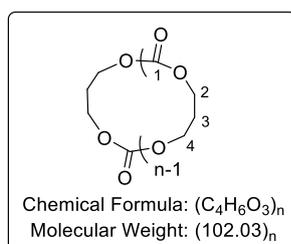
In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (0.05 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) in toluene- d_8 (0.3 mL), was added to the silane **77** (0.05 eq., 0.04 mmol, 10.0 mg) and then injected to a dry J-Young NMR tube. Deuterated solvent (0.2 mL) was used to wash the vials and complete the tube at room temperature. Then the monomer (20.0-150.0 eq., 0.8-6.0 mmol) was added to the tube at room temperature. The tube was tightly closed, shaken, and transferred to an oil bath pre-heated at 80°C. ¹H NMR analysis was done to determine the conversion (disappearance of the starting material). The reaction was precipitated into a large excess of cold methanol, filtered, washed with methanol to remove any unreacted monomer, and dried in vacuum to a constant weight.

Cyclic-poly(ϵ -caprolactone):


1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 4.06 (t, J = 6.7 Hz, 2nH, **H6**), 2.30 (t, J = 7.5 Hz, 2nH, **H2**), 1.65 (pd, J = 7.0, 6.6, 2.6 Hz, 4nH, **H3**, **H5**), 1.39 (qd, J = 7.4, 6.7, 3.9 Hz, 2nH, **H4**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 173.7 (**C1**), 64.3 (**C6**), 34.3 (**C2**), 28.5 (**C5**), 25.7 (**C3**), 24.7 (**C4**).

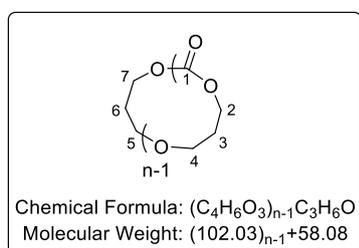
MALDI and **SEC** were recorded for every experiment. **PDI** = 1.56-1.87.


Cyclic-poly(trimethylene carbonate):

1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 4.23 (t, J = 6.2 Hz, 4nH, **H2**, **H4**), 2.04 (p, J = 6.3 Hz, 2nH, **H3**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 155.0 (**C1**), 64.4 (**C2**, **C4**), 28.2 (**C3**).

MALDI and **SEC** were recorded for every experiment. **PDI** = 1.45-1.74.


Cyclic-poly(trimethylene carbonate) decarboxylated:

1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 4.21 (td, J = 6.3, 3.0 Hz, (4n+2)H, **H2**, **H4**, **H7**), 3.47 (td, J = 6.1, 2.7 Hz, 1H, **H5**), 2.07 – 1.97 (m, 2nH, **H3**), 1.90 (td, J = 6.2, 3.3 Hz, 1H, **H6**).

^{13}C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 155.0 (**C1**), 67.1 (**C7**), 65.4 (**C5**), 64.4 (**C2**, **C4**), 29.1 (**C6**), 28.1(**C3**).

MALDI and **SEC** were recorded for every experiment. **PDI** = 1.45-1.74.

General procedure for the second feed experience

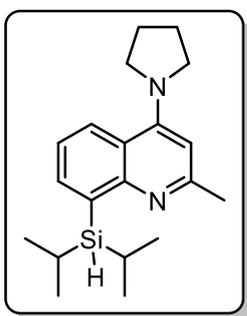
In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (0.05 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) in toluene- d_8 (0.3 mL), was added to the silane **77** (0.05 eq., 0.04 mmol, 10.0 mg) and then injected to a dry J-Young NMR tube. Deuterated solvent (0.2 mL) was used to wash the vials and complete the tube at room temperature. Then the monomer (20.0 eq., 0.8 mmol) was added to the tube at room temperature. The tube was tightly closed, shaken, and transferred to an oil bath pre-heated at 80°C. After 1h, 1H NMR analysis showed complete consumption of the monomer and SEC analysis indicated the formation of a polymer with a known M_n and PDI values. Polymerization was then sequentially restarted with 20 eq. of monomer to afford after additional 1h, a polymer with a bigger M_n and PDI values. The reaction was precipitated into a large excess of cold methanol, filtered, washed with methanol to remove any unreacted monomer, and dried in vacuum to a constant weight.

General procedure for co-polymerization PCL-PTMC

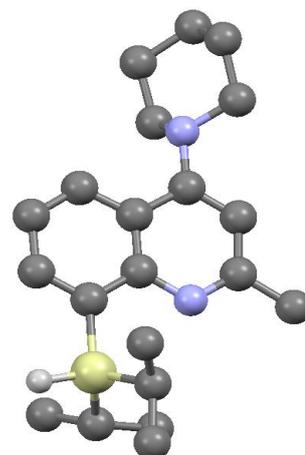
In a glovebox under argon or nitrogen atmosphere, free of oxygen and moisture, a solution of $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (0.05 eq., 0.04 mmol, 36.9 mg) in toluene- d_8 (0.3 mL), was added to the silane **77** (0.05 eq., 0.04 mmol, 10.0 mg) and then injected to a dry J-Young NMR tube. Deuterated solvent (0.2 mL) was used to wash the vials and complete the tube at room temperature. Then ϵ -caprolactone (40.0 eq., 1.6 mmol, 0.16 mL) was added to the tube at room temperature. The tube was tightly closed, shaken, and transferred to an oil bath pre-heated at 80°C. After 1h, 1H NMR analysis showed complete

consumption of ϵ -caprolactone and SEC analysis indicated the formation of a poly(ϵ -caprolactone) with a known M_n and PDI values. Polymerization was then sequentially restarted with (40.0 eq., 1.6 mmol, 163.2 mg) of trimethylene carbonate to afford after additional 18h at 80°C, a PCL-PTMC co-polymer with a bigger M_n and PDI values. The reaction was precipitated into a large excess of cold methanol, filtered, washed with methanol to remove any unreacted monomer, and dried in vacuum to a constant weight.

X-Ray structures

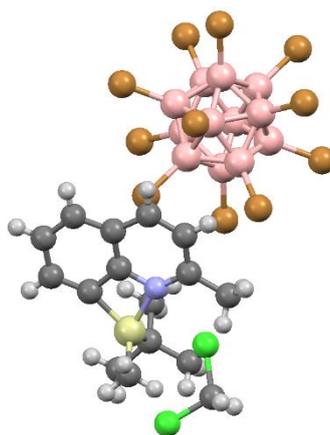
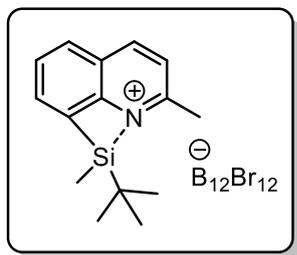


X-Ray data for silane 81:



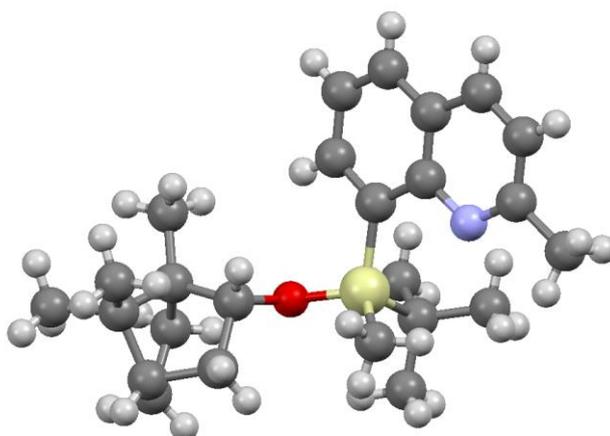
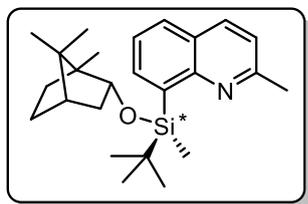
Empirical formula	C ₂₁ H ₃₂ N ₂ Si	
Formula weight	340.57	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, Space group	Triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	a = 6.6770(6) Å	α = 104.777(2)°.
	b = 12.0338(10) Å	β = 93.147(2)°.
	c = 13.2735(12) Å	γ = 97.206(2)°.
Volume	1018.90(16) Å ³	
Z, Density (calculated)	2, 1.110 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.120 mm ⁻¹	
F(000)	372	
Crystal size	0.170 x 0.080 x 0.020 mm ³	
Theta range for data collection	1.593 to 26.482°	
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	62629	
Independent reflections	4190 [R(int) = 0.0493]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4190 / 0 / 221	
Goodness-of-fit on F ²	1.027	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.0406, wR2 = 0.1098	
R indices (all data)	R1 = 0.0508, wR2 = 0.1181	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.442 and -0.469 e.Å ⁻³	

X-Ray data for silylium 104: (CCDC n°: 1944775)



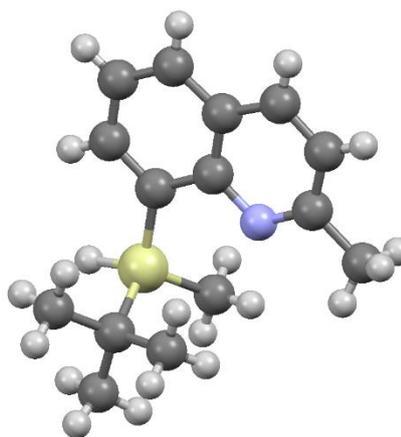
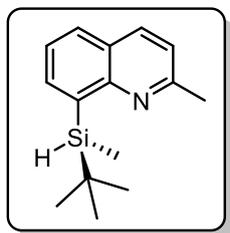
Empirical formula	$C_{32}H_{44}B_{12}Br_{12}Cl_4N_2Si_2$	
Formula weight	1743.31	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, Space group	Triclinic, P-1	
Unit cell dimensions	$a = 10.3541(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 64.9032(10)^\circ$
	$b = 11.9099(5) \text{ \AA}$	$\beta = 82.6473(12)^\circ$
	$c = 13.2761(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 74.9754(11)^\circ$
Volume	$1431.61(11) \text{ \AA}^3$	
Z, Density (calculated)	1, 2.022 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.651 mm ⁻¹	
F(000)	826	
Crystal size	0.240 x 0.240 x 0.040 mm ³	
Theta range for data collection	1.694 to 32.024°	
Limiting indices	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	47052	
Independent reflections	9971 [R(int) = 0.0380]	
Completeness to theta = 32.024°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9971 / 0 / 294	
Goodness-of-fit on F ²	1.001	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0635	
R indices (all data)	R1 = 0.0490, wR2 = 0.0694	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.840 and -0.748 e.Å ⁻³	

X-Ray data for silyl ether (S)-133: (CCDC n°: 1943229)



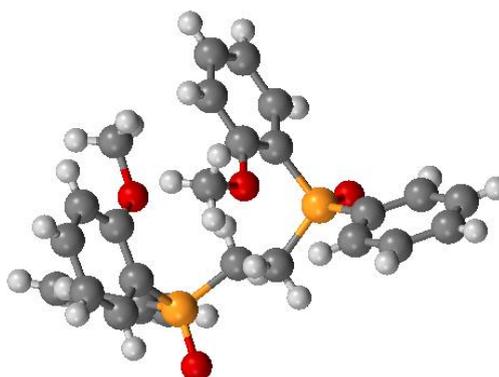
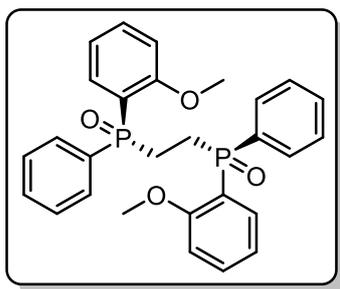
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₇ NOSi	
Formula weight	395.64	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, Space group	Orthorhombic, P 21 21 21	
Unit cell dimensions	a = 7.4718(8) Å	α = 90°.
	b = 14.5499(15) Å	β = 90°.
	c = 21.788(2) Å	γ = 90°.
Volume	2368.6(4) Å ³	
Z, Density (calculated)	4, 1.109 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.114 mm ⁻¹	
F(000)	864	
Crystal size	0.370 x 0.100 x 0.080 mm ³	
Theta range for data collection	1.683 to 26.754°	
Limiting indices	-9<=h<=7, -18<=k<=18, -27<=l<=27	
Reflections collected	26635	
Independent reflections	4921 [R(int) = 0.0640]	
Completeness to theta = 32.024°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4921 / 0 / 261	
Goodness-of-fit on F ²	1.006	
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0937	
R indices (all data)	R1 = 0.0497, wR2 = 0.0988	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.182 and -0.245 e.Å ⁻³	

X-Ray data for silane (S)-84: (CCDC n°: 1943230)



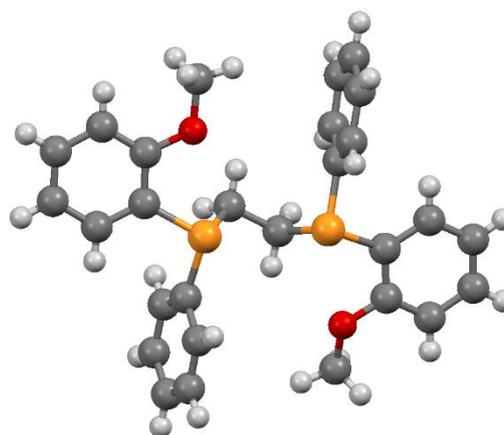
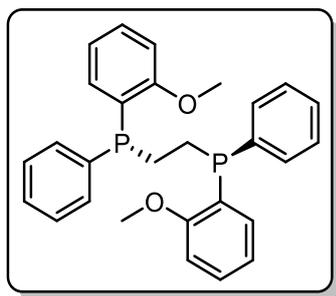
Empirical formula	$C_{15}H_{21}NSi$
Formula weight	243.42
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, Space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	$a = 7.089(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.333(4)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 15.310(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$1446.9(7)$ Å ³
Z, Density (calculated)	4, 1.117 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.142 mm ⁻¹
F(000)	528
Crystal size	0.120 x 0.060 x 0.030 mm ³
Theta range for data collection	2.025 to 28.362°
Limiting indices	$-5 \leq h \leq 9$, $-17 \leq k \leq 17$, $-20 \leq l \leq 20$
Reflections collected	19400
Independent reflections	3605 [R(int) = 0.0976]
Completeness to theta = 32.024°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3605 / 0 / 160
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0656, wR2 = 0.1479
R indices (all data)	R1 = 0.1049, wR2 = 0.1679
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.332 and -0.440 e.Å ⁻³

X-Ray data for 172



Empirical formula	$C_{28}H_{28}O_4P_2$
Formula weight	490.48
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21
Unit cell dimensions	$a = 9.0051(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.561(2)$ Å $\beta = 91.285(3)^\circ$ $c = 13.6030(15)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2518.0(5)$ Å ³
Z, Calculated density	2, 1.317 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.208 mm ⁻¹
F(000)	1052
Crystal size	0.600 x 0.050 x 0.020 mm
Theta range for data collection	1.497 to 27.902 deg.
Limiting indices	$-11 \leq h \leq 11, -27 \leq k \leq 27, -17 \leq l \leq 17$
Reflections collected / unique	82621 / 12004 [R(int) = 0.0399]
Completeness to theta = 25.242	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12004 / 1 / 634
Goodness-of-fit on F ²	1.024
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0727
R indices (all data)	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0744
Absolute structure parameter	0.003(16)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.259 and -0.209 e. Å ⁻³

X-Ray data for 173b



Empirical formula	$C_{28}H_{28}O_2P_2$
Formula weight	458.44
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 2
Unit cell dimensions	a = 16.6767(14) Å alpha = 90°. b = 22.2136(17) Å beta = 90°. c = 6.5341(5) Å gamma = 90°.
Volume	2420.6(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.258 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.202 mm ⁻¹
F(000)	968
Crystal size	0.210 x 0.090 x 0.090 mm
Theta range for data collection	1.527 to 26.387 deg.
Limiting indices	-20<=h<=20, -27<=k<=27, -8<=l<=8
Reflections collected / unique	28658 / 4960 [R(int) = 0.0713]
Completeness to theta = 25.242	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4960 / 4 / 319
Goodness-of-fit on F ²	1.036
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0877
R indices (all data)	R1 = 0.0525, wR2 = 0.0934
Absolute structure parameter	0.04(6)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.281 and -0.198 e. Å ⁻³