



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Chimie moléculaire*

Présentée et soutenue par *Yohan CONTIE*
Le 26 Novembre 2012

Titre : *Synthèse et réactivité de silylènes stables Si-fonctionnalisés*
(-Si-H, -Si-Cl, -Si-SnR₃, Si-SiR₃)

JURY

Emmanuel Lacôte - Directeur de recherche C.N.R.S. à Lyon (Rapporteur)
Xavier Cattoën - Chargé de recherche C.N.R.S. à Montpellier (Rapporteur)
Eric Benoist - Professeur à l'Université de Toulouse (Président)
Antoine Baceiredo - Directeur de recherche C.N.R.S. à Toulouse
Tsuyoshi Kato - Directeur de recherche C.N.R.S. à Toulouse (Invité)

Ecole doctorale : *Sciences de la matière*
Unité de recherche : *Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée*
Directeur(s) de Thèse : *Antoine Baceiredo, Tsuyoshi Kato*
Rapporteurs : *Emmanuel Lacôte, Xavier Cattoën*

A mon papa,

« Il faut compenser l'absence par le souvenir. La mémoire est le miroir où nous regardons les absents. »

Joseph Joubert

A mes fils Lilio et Lénéo,

« Ne doutez jamais du fait qu'un petit nombre de gens réfléchis et engagés peuvent changer le monde. »

Margaret Mead

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement Monsieur Emmanuel Lacôte, Directeur de Recherche au laboratoire C2P2 à Lyon et Monsieur Xavier Cattoën, Chargé de Recherche à l'Institut Charles Gerhardt à Montpellier, pour avoir accepté de juger ce travail de thèse en la qualité de rapporteurs. Je remercie également Monsieur Eric Benoist, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse pour avoir participé à mon jury. Merci tout particulièrement pour l'échange scientifique qui a suivi la présentation.

Je souhaite également remercier les Professeurs Vicenç Branchadell et Jean-Marc Sotiropoulos qui ont effectué les différents calculs théoriques présents dans ce manuscrit.

Ces travaux ont été réalisés au sein du Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA) à l'Université Paul Sabatier de Toulouse sous la direction d'Antoine Baceiredo et de Tsuyoshi Kato entre Octobre 2009 et Novembre 2012. Je tiens donc à remercier Antoine pour l'accueil qui m'a été réservé au sein de l'équipe, sa disponibilité et la confiance qu'il a su m'accorder même dans les moments difficiles. Un grand merci à Tsuyoshi pour ton encadrement au quotidien et sans qui les résultats obtenus auraient été bien moindres. Notre relation aura été pour le moins délicate mais des efforts communs auront permis la finalisation de ce travail d'une belle manière.

Je tiens à remercier tout particulièrement et très chaleureusement Nathalie pour ta gentillesse, ta disponibilité, pour le temps que tu m'as consacré aussi bien pour résoudre mes structures délicates que pour peaufiner les images de mes molécules ou me conseiller afin de réaliser de meilleures cristallisations. Merci également pour toutes les discussions que nous avons pu avoir dans ton bureau ou dans la « salle des machines » ! Grâce à toi, j'ai réussi à obtenir toutes les structures que je désirais (ou presque !). Tu as toujours été d'un soutien sans faille et je ne te remercierai jamais assez.

Je remercie également Eddy pour tous les conseils que tu as pu me prodiguer au cours de cette thèse ainsi que pour ta disponibilité au jour le jour.

Je souhaite remercier Didier pour son travail de directeur du laboratoire ainsi que pour sa simplicité (je me remémore notamment notre partie de basket endiablée).

Je voudrais également remercier l'ensemble des permanents des différentes équipes du laboratoire pour les moments partagés au cours des discussions et des sorties. Plus particulièrement, merci Abder pour tous les conseils que tu as pu me donner lors du congrès à Rennes. Blanca, j'ai énormément apprécié travailler avec toi au cours des travaux pratiques et je te remercie de ta gentillesse au quotidien. Merci également à Hafida, Stéphane et Olivier C. d'avoir accepté de travailler avec moi en TP, ce fut des expériences très enrichissantes. Merci à Monsieur Jean Escudie pour ses discussions à propos du Stade et pour avoir été notre guide dans une formidable randonnée Pyrénéenne.

Isabelle, merci pour ta disponibilité et ta gentillesse sans limites. Je ne compte pas le nombre de problèmes de boîtes à gant que tu as résolu aussi rapidement que possible. Christian et Olivier TDB, merci pour votre bonne humeur et vos conseils techniques et pratiques. Merci Sonia pour ton sourire, je n'ai pas eu l'occasion de travailler avec toi et ce fut bien dommage...

Olivier V. sans toi la vie au labo serait beaucoup plus monotone. Merci pour la formidable ambiance que tu y mets. Je n'oublierai jamais les franches parties de rigolades que nous avons pu avoir dans le bureau. De plus ta disponibilité et ton efficacité rendent le travail à la paillasse beaucoup plus simple.

Merci Maryse pour ta disponibilité, ta rigueur dans le travail, ta gestion du laboratoire ainsi que ta gentillesse au quotidien.

Je souhaite également remercier l'ensemble du personnel de la RMN : Marc et Pierre pour leurs conseils sur les analyses complexes et Caroline « Miss Rubik's Cube » pour ta patience et ton aide précieuse.

Je voudrais aussi remercier Sylvette qui a beaucoup de courage pour vouloir rentrer dans notre capharnaüm ainsi que pour sa gentillesse.

Un immense merci à David, mon grand maître Jedi. Tu m'as tout appris au labo. Tu as été d'un grand secours tout au long de ma première année. J'admire le courage que tu as eu pour mener de front ton travail de pompier et une thèse à temps partiel. Tu as obtenu des résultats exceptionnels qui ont ouvert des voies inédites et extrêmement intéressantes. C'est grâce à toi que j'ai pu travailler sur les silylènes stabilisés par un ligand phosphine. Merci pour tout : ta gentillesse, tes connaissances, ton soutien, tes conseils et surtout ta passion pour la chimie.

Ricardo, il est très difficile de te dissocier de David. Tu as également été un modèle pour moi. J'ai énormément appris en travaillant à tes côtés : tant scientifiquement qu'humainement. Ta bonne humeur, ton optimisme à toute épreuve ainsi que ton excitation quand un résultat nouveau apparaissait ont égayé le labo au cours de ces trois années. Tu m'as toujours soutenu et encouragé et avec toi, nous avons réussi à obtenir des résultats très intéressants. Un immense merci pour tes chansons, tes expressions, tes grandes tapes dans l'épaule. Tu es vraiment un homme exceptionnel et je suis fier d'avoir pu travailler avec toi.

Juliette, je tiens tout d'abord à te remercier d'avoir été présente un jour très difficile de ma vie. Je ne l'oublierai jamais. Merci pour toutes nos discussions quotidiennes : nous ne tomberons jamais d'accord rugbystiquement parlant mais je te le pardonne. La vie au labo n'aurait pas été la même sans toi. Tu étais la touche féminine de l'équipe des métallylènes et tu avais toujours un mot bienveillant. J'espère sincèrement que nos routes se recroiseront un jour.

Thibault et Jérôme (mes compères de thèse), merci pour tous les bons moments passés ensemble à rigoler dans le bureau. Grâce à vous les journées étaient bien plus agréables. Nous étions tous dans la même galère et votre soutien au quotidien fut très appréciable. Vous êtes les meilleurs collègues dont on puisse rêver.

Merci Aline pour tous les moments passés à parler de Gossip Girl. Un grand merci à Dimitri pour ta bonne humeur communicative. Je n'oublierai jamais les quelques semaines passées dans ton labo avec la programmation musicale assez originale : hymnes le matin et ensuite cloclo en passant par Francky Vincent.

Je souhaite également remercier Jordi avec qui j'ai partagé de très bons moments de franches rigolades. Merci beaucoup pour Barcelone et je te souhaite beaucoup de bonheur dans ta vie future.

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe ECOIH : Nicolas D. (l'homme le plus poissard que je connaisse mais toujours de bon conseil), Nicolas T. (ou le post-doc aux 3000 manip !), Norio (tes conseils étaient toujours très avisés et tes idées souvent pertinentes), Juan, Javier, Romain, Hoang, Yannick et les filles qui apportaient un peu de charme et de douceur : Hélène (qui m'a donné confiance en faisant une présentation parfaite), Sophie et Florie (la charardeuse). Merci aussi aux membres des autres équipes : Etienne (tu m'as épaté lors de la rédaction), Manue (Miss 100 000 Volts), Faouzi (nos discussions et les cours d'anglais que nous avons suivi ensemble resteront mémorables), Fany (toujours un petit mot gentil), Noël (Visca Barça), Marc (je n'oublierai jamais les nuits passées ensemble à Rennes ! LOL), Fethi, Lisa, Volodymyr, Olivier B., Issam, Aurélie, Gustavo, Max et Guillaume ; grâce à vous tous il y avait une bonne ambiance au labo !

Je tiens aussi à remercier mon professeur de Physique-Chimie au Lycée : M. Vialon. C'est grâce à vous que je me suis découvert un attrait particulier pour la chimie.

Merci à tous nos « amis du 31 », qui ont toujours été présents et nous ont permis de partager de formidables moments.

J'ai une très grande pensée pour toi Papa, tu aurais tellement aimé être avec moi lors de ma soutenance. Je n'ai pas forcément suivi la voie que tu aurais souhaitée mais tu m'as toujours soutenu et aidé comme seul un père peut le faire. Je sais que tu étais très fier de moi mais je le suis d'autant plus de toi, de ta force et de ton courage. Tu as toujours été un modèle pour moi et tu m'accompagnes tous les jours dans mon cœur. MERCI pour tout ce que tu as fait pour moi. J'espère être un aussi bon père que tu l'as été pour moi. Je te dédie cette thèse.

Un très grand merci à vous Maman et Marc. Vous m'avez accompagné et encouragé tout au long de mon cursus. Vous avez été d'un grand soutien quand ça n'allait pas. Un immense merci Maman pour le temps que tu nous as consacré pendant les dernières semaines de ma thèse lors de ma rédaction. Tu nous as grandement secondé et aidé avant la naissance de Lénéo et c'est grâce à toi que j'ai pu rédiger sereinement. Merci également pour le super pot de thèse que vous m'avez offert. Une pensée pour Emilie qui a tout coordonné.

Je tiens à remercier tous mes proches à commencer par ma petite sœur Camille qui a toujours cru en moi. Merci à toi et Olivier d'avoir été à mes côtés. Merci à toute ma famille qui m'a

permis de me changer les idées lors de nos réunions de famille et qui m'a toujours soutenu surtout dans les moments difficiles. Vos messages avant ma soutenance m'ont donné beaucoup de courage. J'ai une pensée particulière pour Laurie qui m'a aidé pour faire des traductions Franco-Anglaise. Merci à Nathalie et Alizée pour vos pensées tout au long de ma thèse ainsi que d'être venu à ma soutenance malgré bien des péripéties. Je voudrais également remercier Thierry, Martine et Betty d'être venu assister à mon oral en sachant pertinemment qu'ils ne comprendraient pas grand-chose.

Chloé, un merci tout particulier pour toi, tu es présente à mes côtés depuis plus de 8 ans maintenant. Merci pour ton soutien et ton amour. Tu m'as toujours supporté et encouragé. C'est grâce à toi que j'ai pu arriver au terme de cette thèse et je te suis vraiment reconnaissant de m'avoir empêché de laisser tomber. Tu as toujours été là pour moi dans les moments de joie comme de tristesse, de bonheur comme de difficulté. Tu m'as également offert deux merveilleux cadeaux : nos deux garçons. Vous êtes tous les trois mes rayons de soleil et c'est pour vous et grâce à vous que je suis allé au bout de ce doctorat. Je doute que le labo connaisse un autre thésard ayant deux enfants au cours d'une même thèse prochainement ! Je suis fier que l'on ait réussi à mener de front l'écriture de mon manuscrit et ta seconde grossesse. Je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu as fait pour moi et ton soutien au quotidien. Je t'aime mon amour...

J'en viens maintenant à mon grand Lilio. Sans toi cette thèse n'aurait pas été à son terme. Quand tu liras ces mots, tu apprendras que c'est grâce à toi que j'ai réussi à trouver la force de terminer ce doctorat. Après la perte de mon Papa, te voir grandir et t'épanouir au jour le jour m'a donné une force incroyable. Tu es un petit garçon extraordinaire, vivant, souriant et diablement intelligent. Je t'aime de tout mon cœur.

Enfin, mon petit Lénéo, tu as eu la gentillesse d'attendre que j'ai soutenu avant de venir au monde. Ta venue si particulière que nous avons vécue a été le plus beau cadeau de fin de thèse que l'on pouvait me faire. Un grand merci à Hélène notre sage femme, grâce à qui tu as pu voir le jour dans la chaleur de notre foyer. Tu es déjà un petit garçon très éveillé qui me remplit de bonheur. Je t'aime mon petit bonhomme.

Résumé

« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information. »

Albert Einstein

Résumé

L'objectif principal de cette thèse est l'étude de silylènes stabilisés par coordination d'une phosphine. Cette étude porte plus particulièrement sur l'influence de la nature du ligand et du substituant porté par l'atome de silicium sur les propriétés de ces espèces.

Le premier chapitre est une étude bibliographique qui permet de faire le point sur les différents modes de stabilisation des silylènes, avec une attention particulière portée aux complexes silylènes-base de Lewis.

Le deuxième chapitre concerne la synthèse du premier hydrogénosilylène stabilisé par un ligand phosphine. En présence d'une oléfine, il donne lieu à une réaction d'hydrosilylation dans des conditions douces et sans catalyseur. Cette réaction d'insertion migratoire a été extrapolée à deux autres types de silylènes fonctionnalisés par des groupements silylés et stannylés. Il est intéressant de noter que dans le cas des silylènes stannylés, la réaction d'insertion est réversible dans des conditions douces. Cette réaction de β -élimination d'alcène sur le centre silicié démontre que les complexes de silylènes préparés présentent un comportement similaire à celui des complexes de métaux de transition.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la dimérisation des complexes de silylènes, en jouant sur l'encombrement stérique des substituants portés par l'azote et/ou le phosphore. La diminution de la protection cinétique du centre Si(II) conduit à la formation de silylènes moins stables qui se dimérisent *via* un processus original, impliquant une activation réversible d'une liaison Si-H ou Si-Cl.

Dans le quatrième chapitre est développée l'étude de la réactivité d'un C-phosphino-silyne. L'implication du groupement phosphino dans la stabilisation de la triple liaison SiC, induit un comportement de dipôle-1,3, qui a été mis à profit dans des réactions de cycloaddition [3+2] avec le benzonitrile. Les cycloadduits obtenus présentent une structure électronique similaire aux carbodiphosphoranes cycliques avec un caractère nucléophile très important.

Sommaire

Sommaire

Avant-propos	25
Introduction Générale	31

Chapitre 1

Introduction bibliographique

I. Silylènes	37
I.1. Description et structure électronique	37
I.2. Première observation	37
II. Silylènes stables	38
II.1. Stabilisation thermodynamique	38
II.1.1. <i>Silylènes cycliques</i>	38
II.1.2. <i>Silylènes acycliques</i>	40
II.2. Stabilisation cinétique : le dialkylsilylène	41
III. Complexe silylène-base de Lewis	42
III.1. Historique	43
III.1.1. <i>Les sila-ylures de phosphonium</i>	43
III.1.2. <i>Détection</i>	43
III.1.3. <i>Effet de ligand</i>	44
III.1.4. <i>Géométrie des complexes</i>	45
III.2. Complexes stables	47
III.2.1. <i>Hyper-coordination</i>	47
III.2.2. <i>Etude des différents modèles</i>	48
III.2.2.1. Ligands isonitrile, imine et NHC	48
III.2.2.2. Ligand phosphine	50
III.2.3. <i>Réactivité</i>	52
III.2.3.1. Réactions d'insertion	52

III.2.3.2. Réactions de cycloaddition [4+1]	53
III.2.3.3. Réactions de cycloaddition [2+1]	54
III.2.3.3.1 Avec l'acétylène	54
III.2.3.3.2. Avec les composés carbonylés	56
III.2.3.3.3. Avec les alcènes	57
III.2.3.4. Formation d'une dichlorosila-imine	57
III.2.3.5. Réactions d'oxydation	58
III.2.3.6. Réaction de substitution sur l'atome de Si(II)	59
IV. Conclusion	61
Références bibliographiques	63

Chapitre 2

Synthèse et réactivité du premier silylène stable présentant une liaison Si-(II)-H

A – INTRODUCTION	71
I. Hydrogénosilanes	71
II. Hydrogéno-silylènes	72
II.1. Hydrogéno-silylène libre transitoire	72
II.2. Complexes avec les métaux de transitions	72
II.3. Complexes silylènes-base de Lewis	74
B – RESULTATS ET DISCUSSION	78
I. Hydrogéno-silylène	78
I.1. Synthèse du précurseur	78
I.2. Synthèse de l'hydrogéno-silylène	78
I.3. Modification du fragment bicyclique	80
II. Réactivité avec les alcènes – hydrosilylation	83
III. Insertion migratoire	88
IV. Silasilylène	89
IV.1. Synthèse	89
IV.2. Réactivité avec l'éthylène	90
V. Stannosilylène	91
V.1. Synthèse	91
V.2. Réactivité avec l'éthylène	93
V.2.1. <i>Insertion</i>	93
V.2.2. <i>β-élimination</i>	96

<i>V.2.3. Etude théorique</i>	97
V.3. Réactivité avec le styrène	99
<i>V.3.1. Styrène non fonctionnalisé</i>	99
<i>V.3.2. Styrènes fonctionnalisés</i>	102
VI. Conclusion	104
Références bibliographiques	105
Partie expérimentale	109

Chapitre 3

Dimérisation réversible d'un silylène complexé par une phosphine

A – INTRODUCTION	173
I. Silylènes stabilisés cinétiquement	173
II. Silylènes stabilisés thermodynamiquement	175
B – RESULTATS ET DISCUSSION	178
I. Hydrogéno-silylène	178
I.1. Modification du ligand	178
I.2. Synthèse – Réduction et dimérisation	178
II. Effet de substituant : N-Ar	183
II.1. Synthèse	184
II.2. Dimérisation	185
III. Conclusion	187
Références bibliographiques	189
Partie expérimentale	193

Chapitre 4

Réactivité du C-phosphino-silyne stable

comme un dipôle-1,3

A – INTRODUCTION	217
I. Triple liaison homonucléaire	217
II. Triple liaison hétéronucléaire Si≡C	219
II.1. Calculs théoriques	219
II.2. Synthèse	221
II.3. Réactivité	222
B – RESULTATS ET DISCUSSION	224
I. Cycloaddition	224
I.1. Synthèse	225
I.2. Cristallisation sélective	227
I.3. Calculs théoriques	229
II. Réactivité avec le CO₂	230
III. Complexation	232
IV. Conclusion	234
Références bibliographiques	235
Partie expérimentale	239
Conclusion générale	253
Annexes I : Données Rayons-X	257
Annexes II : Données Thermodynamiques	289

Avant-propos

Avant-propos

Abréviations

RMN : Résonnance Magnétique Nucléaire

UV : Ultra-Violet

IR : Infrarouge

RX : Rayons-X

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

NBO : Natural Bonding analysis

t.a. : Température Ambiante

HOMO : Orbitale Moléculaire la plus Haute Occupée

LUMO : Orbitale Moléculaire la plus Basse Vacante

CDCl₃ : Chloroforme deutéré

C₆D₆ : Benzène deutéré

Et₂O : Ether diéthylique

THF : Tétrahydrofurane

R : Groupement général

Cp* : pentaméthylcyclopentadiène

Me : Méthyle

Et : Ethyle

Xyl: Xylène

i-Pr : isopropyle

t-Bu : *tert*-butyle

Ph : Phényle

Ar : Aryle

Mes : Mésityle

Hal : Halogène

Dipp : 2,6-diisopropylphényle

Tbt : 2,4,6-tris(bis(triméthylsilyl)méthyl)benzène

m-Tbt : 2,6-bis(bis(silyl)méthyl)benzène

Bbt : 2,6-bis[bis(triméthylsilyl)méthyl]-4-[tris(triméthylsilyl)méthyl]benzène

Tip : 2,4,6-triisopropylbenzène

NHC: Carbène N-hétérocyclique

NHSi : Silylène N-hétérocyclique

éq. : Equivalent

Rdt : Rendement

Cat : Catalyseur

Conditions générales de manipulation

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'Argon en utilisant les techniques standard de Schlenk. Tous les solvants utilisés sont séchés et fraîchement distillés selon les méthodes appropriées :

- Le pentane et l'acétonitrile sur CaH_2
- Le tétrahydrofurane, l'éther diéthylique et le toluène sur sodium.
- Le dichlorométhane sur P_2O_5

Appareillage

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

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

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

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

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

Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux :

s : singulet

d : doublet

t : triplet

dd : doublet de doublets

ddd : doublet de doublets de doublets

sept : septuplet

m : multiplet

Ar : aromatique

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

br : broad

tdp : tête de pont

Point du fusion

Appareil Digital Electrothermal

Rayon X

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

Infrarouge

Appareil Varian 640-IR

Etudes théoriques

Les études théoriques ont été effectuées par le professeur Vicenç Branchadell (Université autonome de Barcelone en Espagne) ainsi que par Jean-Marc Sotiropoulos (docteur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour) avec le logiciel GAUSSIAN 09.³ Les différentes structures ont été optimisées à l'aide de la théorie de la méthode/base M06⁴ / 6-31G(d,p).⁵

¹ SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467-473.

² SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrick, University of Göttingen **1997**.

³ Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

⁴ Y. Zhao, D. G. Truhlar, "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals," *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, 120, 215.

⁵ W. J. Hehre, L. Radom, P. R. Schleyer, J. A. Pople *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, NY, **1986**, 65.

Introduction générale

« Le doute est le commencement de la sagesse. »

Aristote

Introduction générale

De nos jours, les différents acteurs de la chimie essaient de la rendre de plus en plus respectueuse vis-à-vis de l'environnement. Pour ce faire, la catalyse organométallique y joue un rôle primordial. En effet, elle permet de diminuer le nombre d'étapes de nombreux processus de synthèse ainsi que de les réaliser dans des conditions plus douces. Cependant, la catalyse organométallique présente deux inconvénients majeurs : tout d'abord, la plupart des métaux sont toxiques et d'autre part les ressources naturelles sont très limitées en ce qui concerne les métaux les plus couramment utilisés.

Le silicium est le deuxième élément le plus répandu sur terre après l'oxygène et ses ressources sont quasiment inépuisables. Il est donc tout naturel de le retrouver comme un élément essentiel dans de nombreux domaines d'activités tels que l'électronique (semi-conducteurs), la mécanique ou les matériaux polymères (silicone). Les silylènes, qui sont des espèces neutres divalentes du silicium (homologue supérieur des carbènes), présentent un comportement acide-base de Lewis similaire aux métaux de transition.

En tenant compte des ressources naturelles très importantes pour le silicium par rapport à celles des métaux de transition, il paraît évident que le développement de la catalyse à base de complexes de basse valence du silicium est un axe de recherche très intéressant à développer et extrêmement ambitieux.

Les travaux exposés dans ce manuscrit sont consacrés à la synthèse et à l'étude de la réactivité de molécules siliciées de basse coordinence et stabilisées par un ligand phosphine. Nous étudierons le pouvoir mimétique des silylènes vis-à-vis des métaux de transition et nous verrons la très grande influence sur leur réactivité du ligand utilisé pour les stabiliser.

Dans la dernière partie, nous étudierons la réactivité du premier C-phosphino-silyne présentant une triple liaison $\text{Si}\equiv\text{C}$.

Chapitre 1 :

Introduction bibliographique

« Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin. »

Erwin Chargaff

INTRODUCTION

I. Silylènes

I.1. Description et structure électronique

Les silylènes sont les premiers analogues lourds des carbènes dans lesquels l'atome central de carbone a été remplacé par un atome de silicium. Ce sont donc des espèces neutres présentant un atome de silicium di-substitué et ne possédant que six électrons de valence. Les deux électrons non liants se trouvant dans l'orbitale n_σ , l'état fondamental du dihydrosilylène est un état singulet, contrairement au dihydrocarbène qui se trouve préférentiellement dans l'état triplet avec un électron dans l'orbitale n_σ et un dans l'orbitale p_π (schéma 1).¹

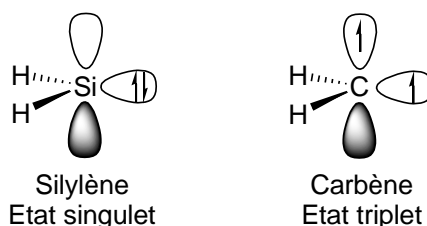


Schéma 1 : Structure électronique des silylènes et carbènes

Les silylènes étant préférentiellement à l'état singulet, ils présentent un caractère ambiphile : électrophile dû à l'orbitale vacante et nucléophile dû à la paire libre. Etant déficientes en électrons, ce sont donc des espèces extrêmement réactives qui, pendant longtemps, ont été considérées comme des intermédiaires réactionnels à courte durée de vie.

I.2. Première observation

C'est en 1979 que Michl et West détectèrent pour la première fois un silylène par spectroscopie UV.² Le diméthylsilylène observé fut généré photochimiquement dans une matrice d'hydrocarbures à 77 K. Le spectre UV révèle une absorption vers 450 nm qui

correspond à la transition électronique d'un électron de l'orbitale n_σ vers l'orbitale 3p ($\Delta E = 2,74 \text{ eV}$) (schéma 2).

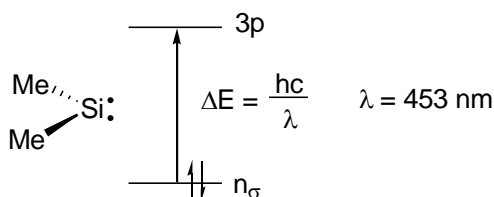


Schéma 2 : Transition électronique pour le diméthylsilylène

II. Silylènes stables

Depuis la découverte du premier carbène stable par Baceiredo et Bertrand en 1988,³ la chimie de ces espèces a été très largement étudiée et est maintenant bien connue.⁴ En revanche, la chimie des silylènes, analogues lourds des carbènes, est bien moins développée.

II.1. Stabilisation thermodynamique

II.1.1. Silylènes cycliques

Le meilleur exemple de stabilisation thermodynamique d'un silylène est certainement le silylène N-Hétérocyclique (NHSi) découvert en 1994 par West.⁵ Ces NHSi, analogues des carbènes NHC décrits par Arduengo,⁶ sont stabilisés par deux groupements amino fortement π -donneur qui compensent la déficience électronique du silicium (schéma 3).

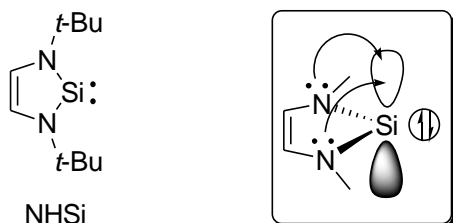


Schéma 3 : Silylène NHSi et son mode de stabilisation

De plus, l'aromaticité de la molécule contribue à sa très grande stabilité thermique, puisqu'on peut la chauffer à 150 °C sans aucune décomposition (Schéma 4).

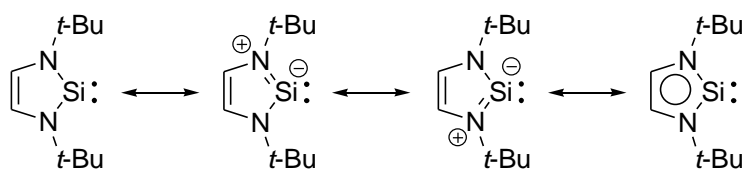


Schéma 4 : Formes mésomères des NHSi

Après ces premiers travaux, quelques autres modèles de silylènes N-Hétérocycliques aromatiques ont été synthétisés et isolés (schéma 5).⁷

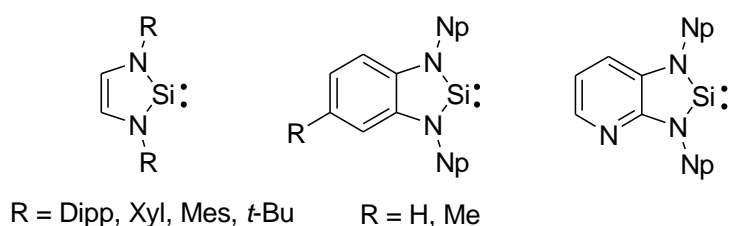


Schéma 5 : Silylènes NHSi

Les NHSi saturés, non-aromatiques, sont beaucoup moins stables et donc plus difficiles à synthétiser et à isoler.⁸ Ils ont tendance à donner des réactions secondaires comme par exemple l'insertion du silylène dans la liaison Si-N d'une seconde molécule suivie d'une dimérisation en disilène (schéma 6).⁹

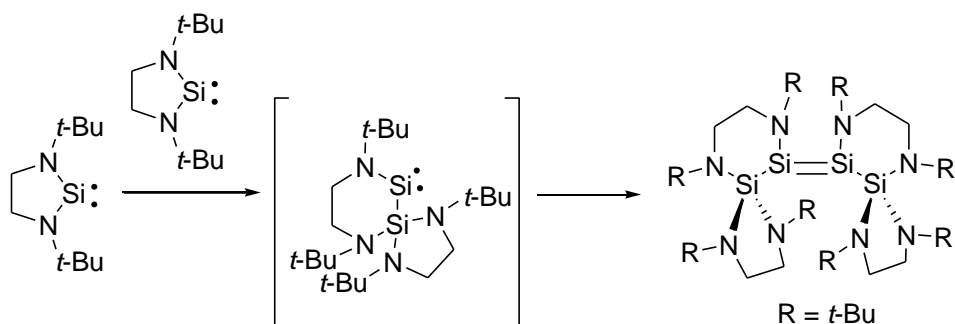


Schéma 6 : Formation d'un disilène à partir d'un NHSi saturé

Un autre modèle de NHSi a été développé par Driess en utilisant une structure hétérofulvène.¹⁰ L'analyse structurale de ce composé montre une délocalisation des électrons π conduisant à une forme mésomère aromatique (type **B**) présentant une liaison C-C exocyclique fortement polarisée (schéma 7).

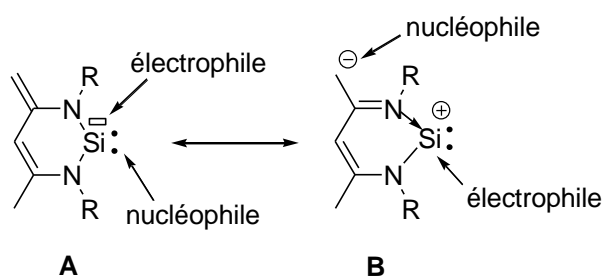


Schéma 7 : Formes mésomères du silylène de Driess

Cette structure électronique particulière leur confère une réactivité bien particulière. En effet, ces silylènes peuvent se comporter soit de manière ambiphile (type **A**), soit comme des dipôles-1,4 (type **B**).

Outre les NHSi, un autre type de silylène cyclique stabilisé thermodynamiquement a été développé plus récemment par Driess. Dans ce cas, la déficience électronique du centre silicié est compensée par deux fonctions ylure de phosphonium.¹¹ Ici aussi, l'aromaticité du système joue un rôle important (schéma 8).

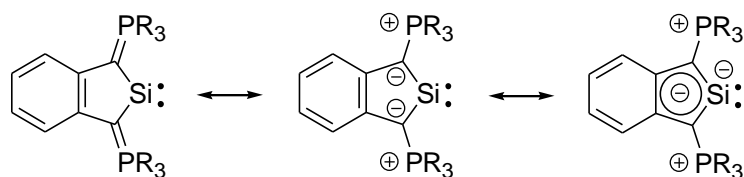


Schéma 8 : Différentes formes mésomères

II.1.2. Silylènes acycliques

En utilisant la même stratégie de stabilisation avec deux ligands π -donneurs, des silylènes acycliques ont également pu être obtenus. En 2003, West décrit la préparation du premier diamino-silylène acyclique stable **1** (schéma 9).¹² La stabilité de ce composé est relative, en effet il se dégrade en solution à partir de 0 °C. Plus récemment, Power a décrit un silylène acyclique stable et isolable **2**, où le centre silicié est substitué par deux groupements sulfure (schéma 9).¹³ Dans ce cas, on a essentiellement une stabilisation cinétique apportée par les groupements aryles très volumineux. En effet, la stabilisation thermodynamique est relativement faible puisque les liaisons Si-S présentent principalement un caractère de liaison simple (ordre de liaison de Wiberg de 0,95).¹⁴ Cependant, les calculs prévoient un certain

caractère π pour ces liaisons Si-S, ce qui se traduit par un faible angle de torsion entre les plans du silicium et ceux des sulfures ($13,4^\circ$).¹⁵

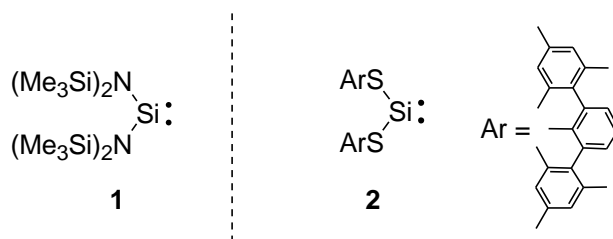


Schéma 9 : Silylènes acycliques stabilisés par deux groupements π -donneur

Aldridge a décrit récemment un autre modèle de silylène acyclique (schéma 10).¹⁶ Dans ce cas, un seul groupement π -donneur est utilisé et le second substituant est un groupement boryle fortement σ -donneur. Ce silylène réagit facilement par addition oxydante dans des liaisons H-H et C-H.

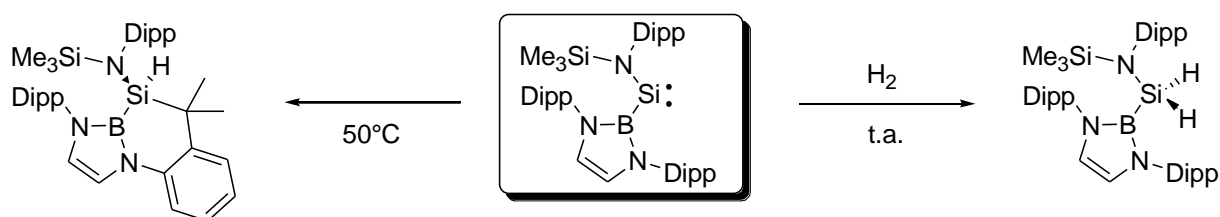


Schéma 10 : Silylène acyclique d'Aldridge

Ce silylène est stable à l'état solide jusqu'à une température de 130°C . La structure à l'état solide fut confirmée par diffraction des rayons-X. Enfin, malgré la présence d'un groupement amino π -donneur ainsi qu'un groupement boryle π -accepteur, les calculs DFT révèlent une faible délocalisation électronique autour du fragment B-Si-N.

II.2. Stabilisation cinétique : le dialkylsilylène

En 1999, Kira prépara le premier dialkylsilylène uniquement stabilisé par encombrement stérique sans substituants π -donneur (schéma 11).¹⁷ Les quatre groupements triméthylsilyles volumineux portés par les carbones en position α offrent une bonne protection cinétique pour le silylène.

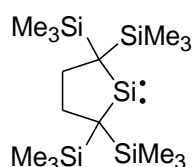


Schéma 11 : Dialkylsilylène de Kira

Le silicium divalent est peu perturbé électroniquement ce qui se traduit par un déplacement chimique à un champ très faible en RMN ^{29}Si (567 ppm). Ce déplacement chimique se rapproche de celui prévu théoriquement pour le dihydrosilylène (800 ppm).

Cependant, malgré une protection stérique importante, ce dialkylsilylène s'isomérise à partir de 0 °C en silacyclopentène **3** par migration-1,2 d'un groupement triméthylsilyle sur l'atome de silicium (schéma 12).¹⁸

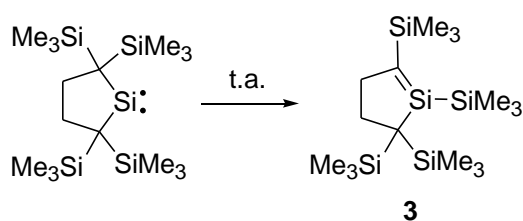


Schéma 12 : Isomérisation du silylène de Kira

III. Complexe silylène-base de Lewis

Comparé à la chimie des carbènes stables, le nombre de silylènes stables reste limité, avec très peu de variations structurales possibles et donc une réactivité chimique également très limitée. De ce fait, un autre mode de stabilisation a été développé par introduction d'un ligand L σ -donneur permettant de combler partiellement l'orbitale p vacante de l'atome de silicium et ainsi diminuer sa déficience électronique. Ainsi la chimie des complexes silylène-base de Lewis est en plein essor (schéma 13).

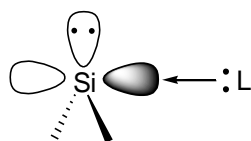


Schéma 13 : Complexe silylène-base de Lewis

III.1. Historique

III.1.1. Les sila-ylures de phosphonium

La formation transitoire de complexes silylène-base de Lewis a été postulée pour la première fois en 1978 par Seyferth pour expliquer la formation d'un dioxa-disila-cyclohexane **4**.¹⁹ Celui-ci provient de la dimérisation d'un sila-oxirane transitoire provenant de la réaction entre un silylène transitoire et une cétone en présence de phosphine. Dans cette réaction, l'intermédiaire clé est un complexe silylène-phosphine qui peut également être considéré comme un sila-ylure de phosphonium (schéma 14).

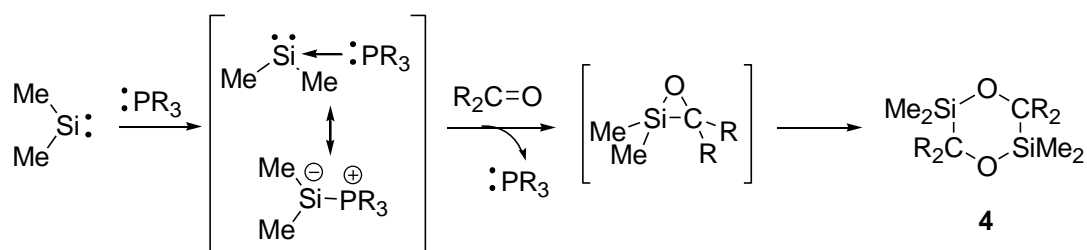


Schéma 14 : Premier postulat d'un complexe silylène-phosphine

Dans cette réaction, la phosphine joue un rôle catalytique et en l'absence de phosphine, le cycle **4** n'est pas obtenu et la réaction conduit à la formation d'un éther d'énol silicié **5** (schéma 15).

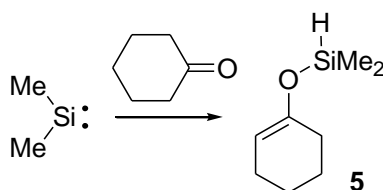


Schéma 15 : Formation de l'éther d'énol silicié **5**

III.1.2. Détection

Les complexes silylène-base de Lewis ayant été considérés durant de nombreuses années comme des espèces transitoires à courte durée de vie, leur détection n'avait pu se faire que par des méthodes spectroscopiques dites rapides telles que la spectroscopie UV ou la fluorescence. En spectroscopie UV-visible, ces complexes présentent une absorption

caractéristique dans la gamme 270 - 400 nm correspondant à la transition $n_\sigma \rightarrow 3p$, alors que pour les silylènes libres cette absorption est déplacée vers les plus grandes longueurs d'ondes (400 - 600 nm).

III.1.3. Effet de ligand

Après l'observation en 1982 du premier complexe silylène- H_2O par spectroscopie IR,²⁰ de nombreux autres complexes silylène-base de Lewis ont pu être mis en évidence grâce à la spectroscopie UV-visible. Plusieurs ligands L ont été utilisés tels que des éthers et des thioéthers,²¹ des cétones et des thiocétones,²² des amines,²³ des phosphines²³ et le monoxyde de carbone²⁴ (schéma 16).

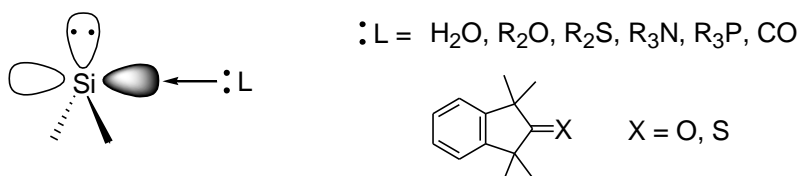


Schéma 16 : Complexes silylène-base de Lewis

Dans chaque cas, le silylène transitoire, qui peut être généré par photolyse d'un trisilane, est mis en présence du ligand L (schéma 17). L'évolution de la complexation est suivie par spectroscopie UV-visible, les absorptions de chacune des espèces, silylènes libre et complexé, étant parfaitement identifiées.

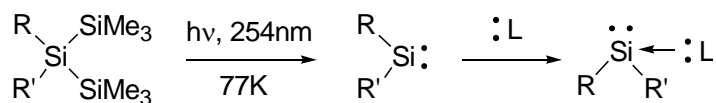


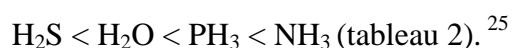
Schéma 17 : Méthode de préparation des complexes

Dans le tableau 1 les absorptions UV-visible du diméthylsilylène et du dimésitylsilylène sont présentées avec différentes bases de Lewis. L'absorption est dépendante de la nature du silylène et de la base. Pour comparer les bases, les données du diméthylsilylène sont les plus appropriées, ce dernier n'étant pas encombré stériquement. Le déplacement de la bande d'absorption vers les petites valeurs s'effectue dans l'ordre phosphine, monoxyde de carbone, thioéther, éther et amine ce qui indique que les silylènes forment un complexe plus stable avec les ligands amines.

Bases \	Me ₂ Si:	Mes ₂ Si:
aucune	453	577
<i>n</i> -Bu ₃ P	390	345
CO	345	354
<i>t</i> -Bu ₂ S	322	316
Et ₂ O	299	320
Et ₃ N	287	350
<i>n</i> -Bu ₃ N	287	325

Tableau 1 : Bandes d'absorption UV-visible (en nm) des différents complexes

Les résultats des calculs théoriques donnent des conclusions légèrement différentes, avec un ordre de stabilité des complexes silylène-base de Lewis qui est le suivant :



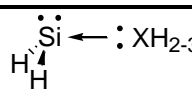
Bases	
H ₂ S	8,6
H ₂ O	13,3
PH ₃	17,5
NH ₃	25,1

Tableau 2 : Energie de stabilisation par complexation (en kcal.mol⁻¹)(6-31G*)

III.1.4. Géométrie des complexes

La question de la géométrie des complexes se pose notamment dans le cas de la coordination du monoxyde de carbone. Deux modes sont possibles : un complexe acide-base de Lewis **6** ou plutôt une structure type silacétène **7** (schéma 18).

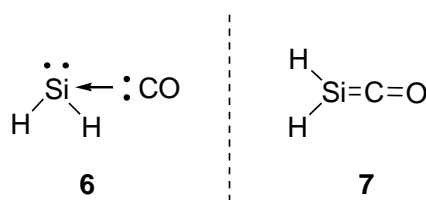


Schéma 18 : Coordination du monoxyde de carbone

Les calculs réalisés par Hamilton et Schaefer ont prédit la structure non linéaire de type **6** présentant un silicium pyramidalisé avec une longueur de liaison Si-C de 1,938 Å relativement longue. Cette structure non linéaire **6** est plus stable de 18,4 kcal.mol⁻¹ que la structure linéaire de type silacétène **7**.²⁶ Cependant, ce type de complexe **6** est relativement instable et il perd facilement une molécule de CO pour redonner le silylène libre qui se dimérise en disilène (schéma 19).^{24b}

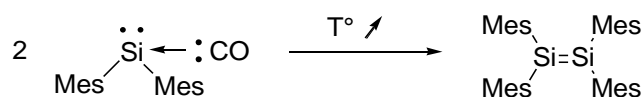


Schéma 19 : Evolution d'un complexe silylène-CO

La complexation du dihydrosilylène SiH₂ avec différentes bases de Lewis (NH₃, PH₃, H₂O et H₂S) a également fait l'objet de plusieurs études théoriques.²⁵ Ces calculs montrent que les longueurs de liaisons datives entre l'atome de silicium et l'hétéroatome de la base de Lewis sont considérablement plus longues que les liaisons covalentes correspondantes (tableau 3).

Bases		
NH ₃	2,089	1,724
PH ₃	2,404	2,267
H ₂ O	2,129	1,648
H ₂ S	2,606	2,151

Tableau 3 : Longueurs de liaisons (en Å) dans les complexes

Des calculs sur la dissociation des complexes ont également été menés et montrent une grande fragilité de la liaison silicium-hétéroatome par rapport aux homologues carbonés (tableau 4).²⁷

Bases	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \vdots \\ \text{H} \leftarrow \text{:XH}_{2-3} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \vdots \\ \text{H} \leftarrow \text{:XH}_{2-3} \\ \text{H} \end{array}$
NH ₃	25,4	35,5
PH ₃	23,7	67,5
H ₂ S	14,4	42,1

 Tableau 4 : Energies de dissociation calculées (kcal.mol⁻¹)(MP2/aug-cc-pVTZ)

Compte tenu de ces différentes études théoriques, il est évident qu'il faut augmenter la stabilité de ces complexes silylène-base de Lewis afin de pouvoir les isoler.

Une complexation intramoléculaire devrait augmenter la stabilité de ces complexes de façon significative. Ainsi, Tamao a envisagé la synthèse de phosphino-silylène cycliques par thermolyse de disilanes pentacoordinés (schéma 20).²⁸ Malheureusement, les complexes correspondants ne sont pas stables et les silylènes transitoires ont été mis en évidence par des réactions de piégeage, notamment avec du diméthylbutadiène (schéma 20).

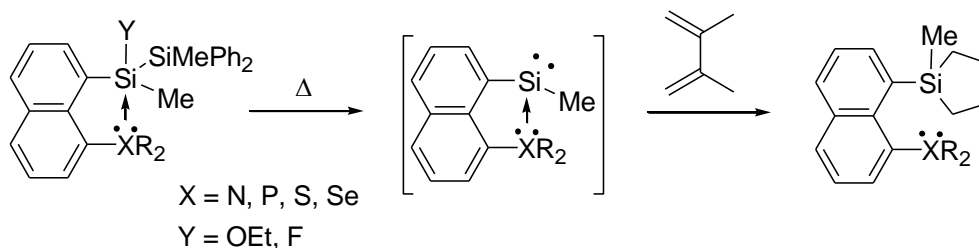


Schéma 20 : Complexation intramoléculaire et piégeage du silylène transitoire

III.2. Complexes stables

III.2.1. Hyper-coordination

Karsch a réussi à stabiliser et à isoler un silylène en utilisant la méthode de l'hyper-coordination. En effet, deux ligands phosphine de type L lui ont permis d'obtenir le complexe **8** (schéma 21).²⁹ Aucune réactivité n'étant décrite, il semble que la coordination par deux ligands L diminue considérablement le caractère silylénoloïde du complexe qui ne conserve qu'un caractère de base de Lewis.

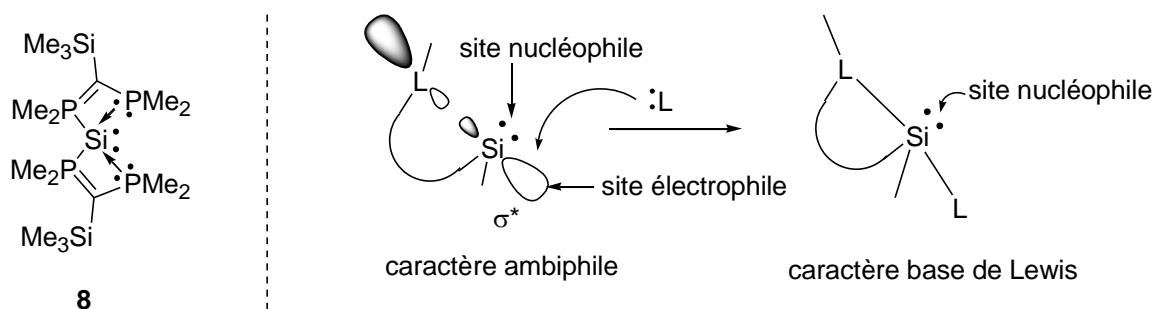


Schéma 21 : Complexe de Karsch

Cette approche modifiant trop la réactivité du complexe résultant, notamment au niveau du caractère ambiphile, il était important de revenir au système monocoordiné (un seul ligand L) pour conserver le caractère silylèneoïde (schéma 22).



Schéma 22 : Silylène stabilisé par un seul ligand de type L

III.2.2. Etude des différents modèles

III.2.2.1. Ligands isonitrile, imine et NHC

De nombreux travaux réalisés depuis une dizaine d'années ont permis de mettre au point plusieurs systèmes stables ne faisant intervenir qu'un seul ligand L sur le centre silicié. Une grande modularité structurale est ainsi possible et plusieurs types de ligands L ont été utilisés, comme par exemple : isonitrile **9**,³⁰ imine **10**, **11**^{31,32} et carbène N-Hétérocyclique **12,13** (schéma 23).^{33,34}

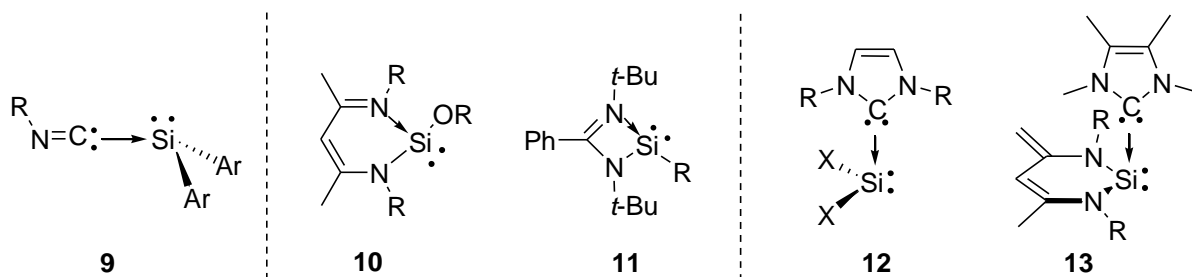


Schéma 23 : Complexes stables avec différents ligands

En 1997, Tokitoh a réussi pour la première fois à stabiliser un silylène transitoire portant des groupements aryles très volumineux à l'aide d'un ligand isonitrile pour donner le complexe **9** (schéma 24).³⁰

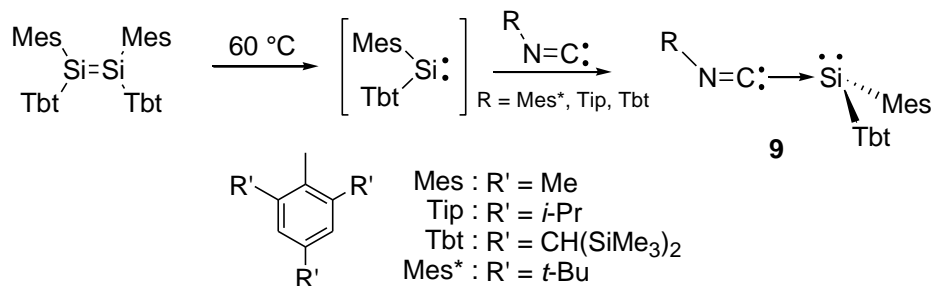


Schéma 24 : Premier complexe silylène-base de Lewis

Quelques années plus tard, Roesky a synthétisé le premier chlorosilylène **11** stabilisé par coordination intramoléculaire d'une imine sur le centre silicié (schéma 25).³² Ceci est le premier exemple d'un composé stable à température ambiante contenant une liaison Si(II)-Cl. Malgré la faible protection stérique, ce silylène est remarquablement stable, ce qui démontre l'efficacité de la stabilisation par le ligand amidinate.

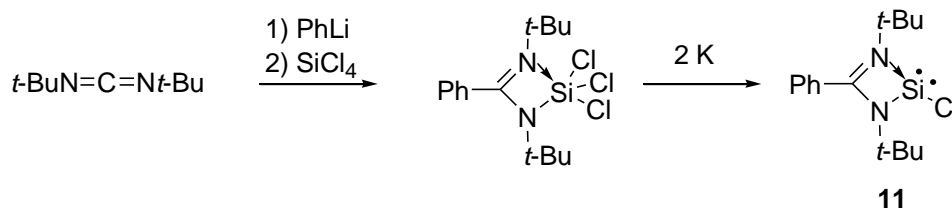


Schéma 25 : Premier chlorosilylène

Cette méthode de stabilisation des silylènes a atteint son apogée en 2009 avec la stabilisation de petites molécules extrêmement réactives, les dihalogéno-silylènes **12**, par un carbène N-Hétérocyclique fortement nucléophile (schéma 26).³³ Deux voies de synthèse différentes ont été proposées. La première consiste en l'élimination réductrice d'HCl à partir du trichlorosilane en présence de deux équivalents de carbène NHC, l'un servant de base et l'autre de ligand L. Le complexe **12** est soluble dans le toluène ce qui permet de le séparer aisément des sels d'imidazolium. La seconde est une réaction en deux étapes avec la complexation préalable d'un tétrahalogénosilane avec une molécule de carbène NHC suivie d'une réduction à l'aide de KC_8 (schéma 26). Cette méthode permet une plus grande variété structurale au niveau des complexes finaux.

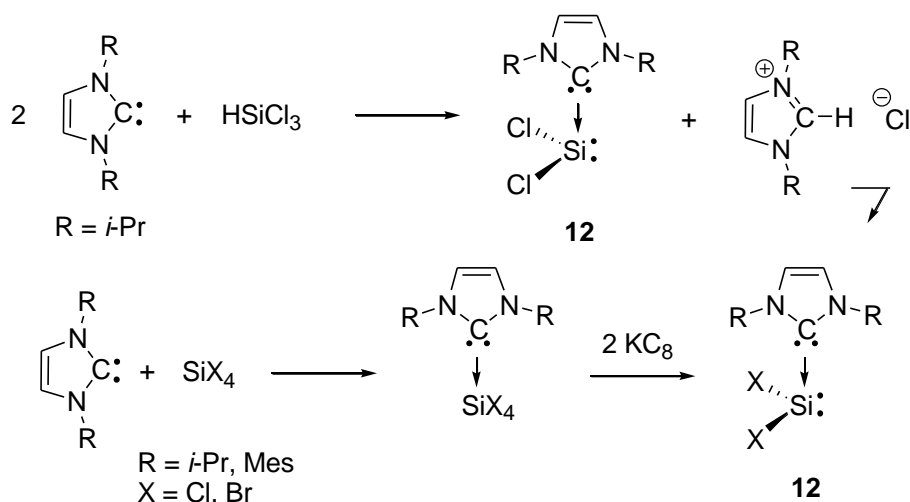


Schéma 26 : Complexe NHC-dihalogéno-silylène (deux voies de synthèse)

Il est à noter que le ligand NHC réagit également avec des silylènes stables pour donner des complexes tels que **13** (schéma 27),³⁵ qui présente une nucléophilie accrue par rapport au silylène libre.

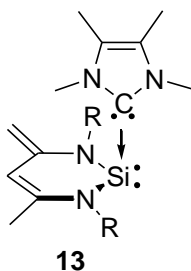


Schéma 27 : Complexe entre un silylène stable et un NHC

III.2.2.2. Ligand phosphine

Le type de ligand contrôlant l'électrophilie et donc la disponibilité du site de coordination (orbitale anti-liante $\sigma_{\text{Si-L}}^*$), l'introduction d'un ligand faiblement coordinant devrait activer l'électrophilie du complexe en abaissant l'énergie de cette orbitale. De ce point de vue, les phosphines sont de bons candidats compte tenu de la labilité du complexe silylène-phosphine ($23,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$).²⁷ Cependant, il faut malgré tout que ces complexes présentent une certaine stabilité afin de pouvoir les manipuler facilement. Une stratégie est de forcer une interaction intramoléculaire par l'utilisation d'une structure rigide (schéma 28).

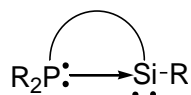


Schéma 28 : Stratégie de stabilisation intramoléculaire

En suivant cette stratégie, notre équipe a préparé en 2009 un complexe silylène-phosphine stable qui peut être également décrit comme un sila-ylure de phosphonium **14** (schéma 29).³⁶

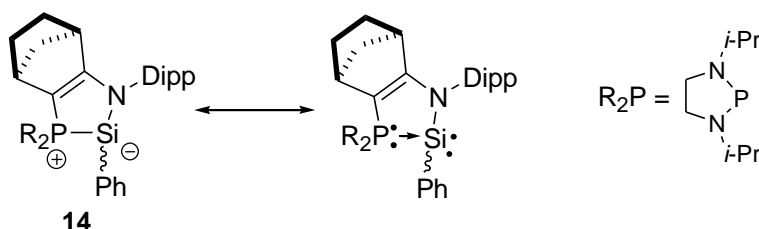


Schéma 29 : Complexe silylène-phosphine ou sila-ylure de phosphonium

Une analyse structurale de ce sila-ylure a montré une forte pyramidalisation du centre silicié triccoordiné ($\Sigma Si_{\alpha} = 298,8^{\circ}$) ainsi qu'une longue distance P-Si correspondant à une liaison simple (tableau 5). Ces données sont en accord avec une faible interaction- π entre les atomes de silicium et de phosphore. De plus, ces sila-ylures sont généralement obtenus sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères à cause de la pyramidalisation du silicium et de la présence d'un fragment chiral (structure bicyclique).

	 14		
Longueur de la liaison P-Si (Å)	2,30	2,05-2,09 ³⁷	2,31 ³⁸

Tableau 5 : Longueurs de liaison P-Si

Le système développé, alliant stabilisation cinétique et thermodynamique, permet des modifications structurales intéressantes notamment la synthèse de complexes fonctionnalisés, comme par exemple le chlorosilylène **15** (schéma 30).

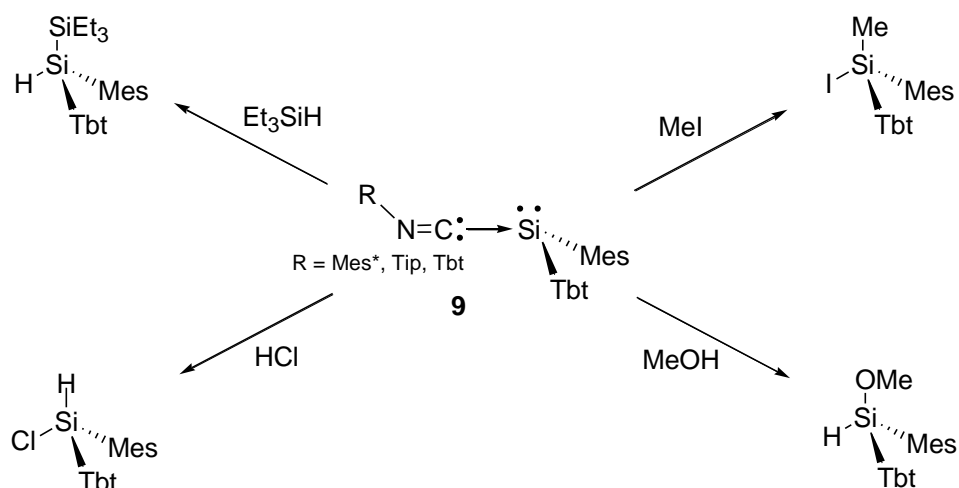


Schéma 32 : Réactions d'insertion 1,1 du complexe silylène-isonitrile **9**

III.2.3.2. Réactions de cycloaddition [4+1]

Comme pour les silylènes libres, les systèmes complexés peuvent être impliqués dans des réactions de cycloaddition. Ainsi Tamao démontra en 1995 qu'un amino-silylène transitoire pouvait être piégé par le biais d'une réaction de cycloaddition [4+1] avec le 2,3-diméthyl-1,3-cyclobutadiène (schéma 33).^{28a}

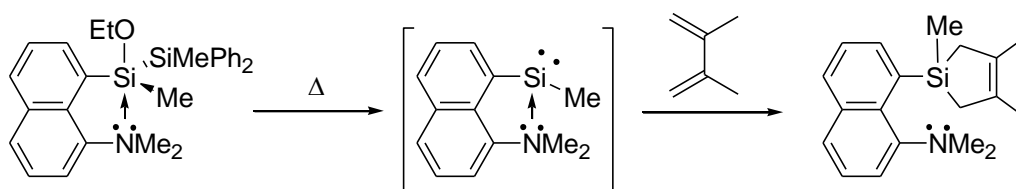


Schéma 33 : Piégeage d'un silylène transitoire par cycloaddition [4+1]

Le complexe stable silylène-isonitrile **9** donne lieu à une réaction du même type (schéma 34).^{30a}

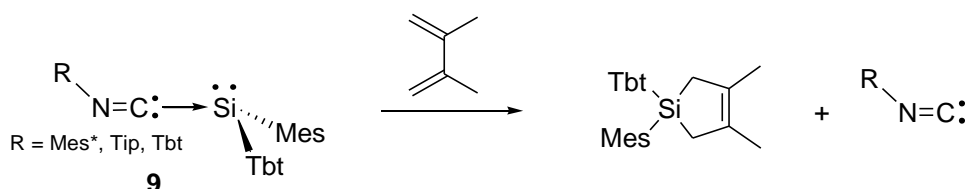


Schéma 34 : Cycloaddition [4+1] avec le complexe silylène-isonitrile **9**

Enfin, une cycloaddition [4+1] est la première étape de la réaction entre le chlorosilylène **11** et l'azobenzène conduisant à la formation d'un polycycle non symétrique (schéma 35).³⁹

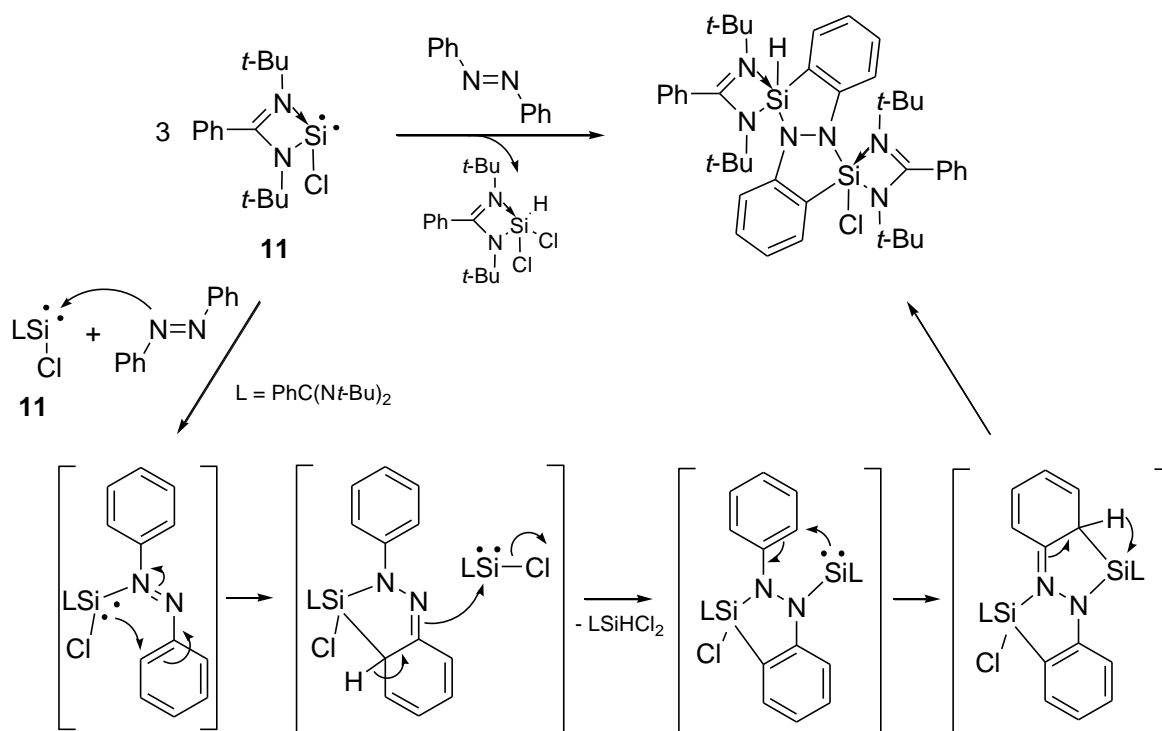


Schéma 35 : Réaction du chlorosilylène **11** avec l'azobenzène *via* une cycloaddition [4+1]

III.2.3.3. Réactions de cycloaddition [2+1]

Les réactions de cycloaddition [2+1] font également partie des réactivités classiques des silylènes transitoires et les silylènes complexés montrent une réactivité tout à fait similaire.

III.2.3.3.1 Avec l'acétylène

En effet, le complexe silylène-imine fonctionnalisé par un groupement tert-butyle réagit avec le diphenylacétylène pour conduire à la formation du composé sila-cyclopropène **16** *via* une cycloaddition [2+1] (schéma 36).⁴⁰ En revanche, dans les mêmes conditions, le chlorosilylène correspondant conduit à la formation d'un 1,2-disilacylobutène et non pas au silacyclopropène attendu.⁴¹ Cette différence de réactivité montre l'importance du substituant sur le silylène. Une protection stérique à l'aide d'un groupement volumineux comme le tert-butyle permet de stabiliser et d'isoler des petits cycles.

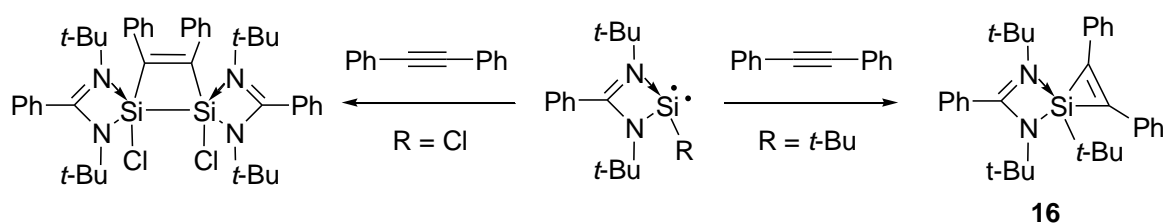


Schéma 36 : Réactivités de complexes silylène-imine avec le diphenylacétylène

La réaction du complexe NHC-dichlorosilylène **12** avec le diphenylacétylène conduit à la formation d'un dérivé trisila-cyclopentène **17** sans doute *via* la formation d'un silirène intermédiaire (schéma 37).^{33a}

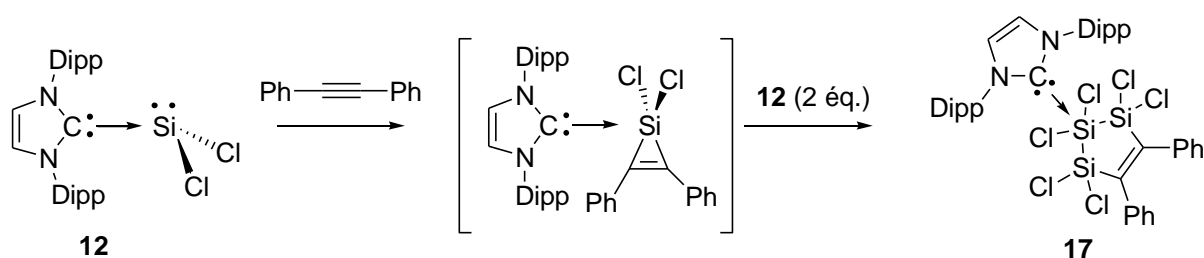


Schéma 37 : Réactivité du complexe NHC-dichlorosilylène

Le sila-ylure de phosphonium préparé au laboratoire réagit également avec les dérivés acétyléniques *via* une première cycloaddition [2+1].⁴² A température ambiante ces silirènes se réarrangent pour former des phosphines *P*-chirales **18** (schéma 38).

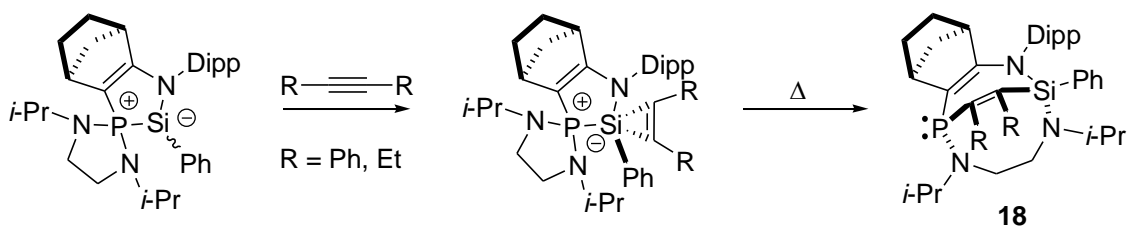


Schéma 38 : Formation de phosphines *P*-chirales *via* un silirène

La formation de ces phosphines peut s'expliquer par une réaction d'extension de cycle du silirène conduisant à la formation d'un intermédiaire présentant un atome de phosphore pentacoordiné. Celui-ci évolue ensuite par migration d'un groupement amino de l'atome de phosphore vers le silicium pour donner la phosphine *P*-chirale **18**. Cette dernière migration s'accompagne de la réduction de valence du phosphore, qui passe de V à III et que l'on peut rationaliser par une réaction de type « ligand coupling » (schéma 39).^{28b}

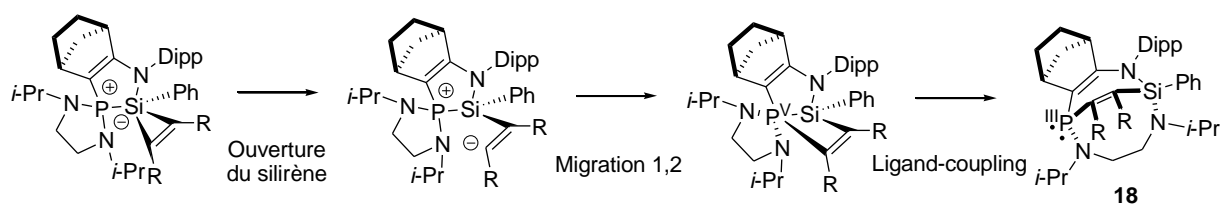


Schéma 39 : Mécanisme de formation de la phosphine *P*-chirale

III.2.3.3.2. Avec les composés carbonylés

Une réaction de cycloaddition [2+1] a également été observée lors de la réaction du chlorosilylène **11_{Cl}** avec la benzophénone conduisant à la formation d'un sila-oxirane (schéma 40).⁴³

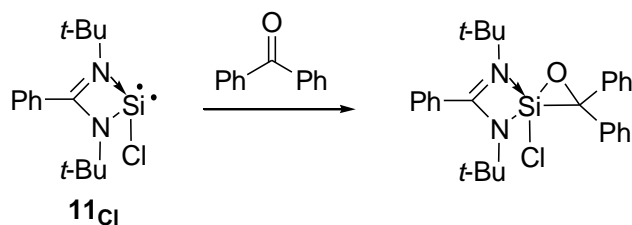


Schéma 40 : Sila-oxirane stable

La même réaction a été observée avec les complexes silylène-phosphine préparés dans l'équipe.³⁶ Ainsi, le silylène **14** réagit avec le mésitylaldéhyde *via* une réaction de cycloaddition [2+1] pour former un sila-oxirane hypervalent.⁴⁴ Celui-ci se réarrange, par ouverture de cycle, pour conduire à la formation du silène **19** (schéma 41). Formellement, il s'agit là du premier exemple de réaction de sila-Wittig avec un sila-ylure de phosphonium.

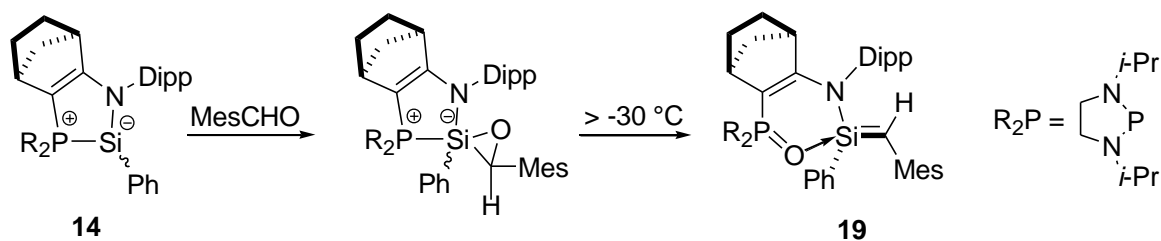


Schéma 41 : Réaction de sila-Wittig

III.2.3.3.3. Avec les alcènes

Le complexe phosphine-silylène **14** réagit également avec les dérivés éthyléniques, même non activés, comme l'éthylène pour donner le silirane **20**. Il est intéressant de noter que cette réaction de cycloaddition [2+1] est réversible à température ambiante (schéma 42).⁴⁵

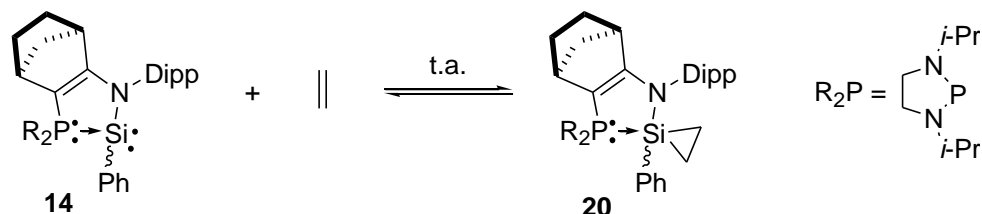


Schéma 42 : Cycloaddition [2+1] réversible du complexe silylène-phosphine avec l'éthylène

La stabilité du silacyclopropane **20** est dépendante du ligand phosphine utilisé pour stabiliser le silylène. En effet, avec un fragment diphénylphosphine moins nucléophile, le silirane formé **21** est parfaitement stable et aucune rétro-cycloaddition [2+1] n'est observée même à haute température (100 °C) (schéma 43).⁴⁵

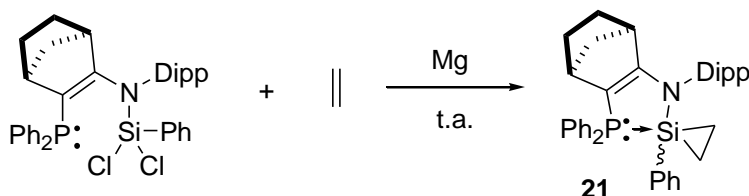


Schéma 43 : Influence de la phosphine sur la stabilité du silirane formé

Il est important de noter que cette réaction peut être vue comme un procédé réversible d'addition oxydante [Si(II)→Si(IV)]-élimination réductrice [Si(IV)→Si(II)] sur le centre silicié dans des conditions douces. Ce silylène pourrait donc se comporter comme un métal de transition dans des réactions de catalyse.

III.2.3.4. Formation d'une dichlorosila-imine

Le complexe NHC-dichlorosilylène **12** réagit avec une carbodiimide pour donner la dichlorosila-imine stabilisée par un ligand NHC **22** (schéma 44).⁴⁶ Une autre voie de synthèse permet d'obtenir des sila-imines complexées par un NHC en partant du complexe **12** et en le

faisant réagir avec un azoture (schéma 44).⁴⁶ La possibilité de fonctionnaliser ce nouveau complexe **22** rend ces synthèses particulièrement intéressantes.

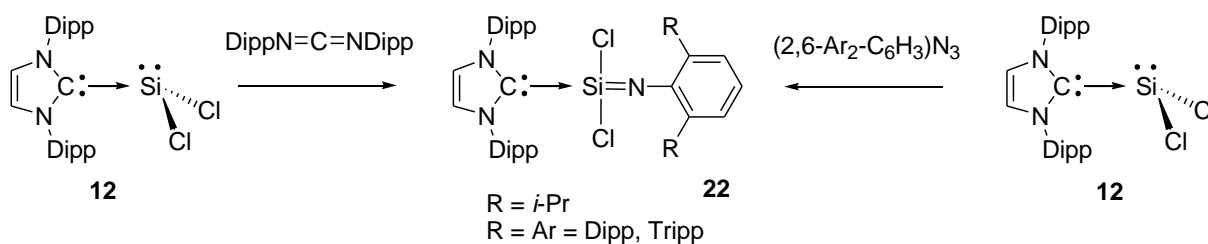


Schéma 44 : Synthèse de complexes de dichlorosila-imines

III.2.3.5. Réactions d'oxydation

De nombreuses réactions d'oxydation ont pu être réalisées sur des complexes silylène-base de Lewis. En présence de dioxygène, le silylène **13** complexé par un NHC réagit pour donner le premier adduit de dioxasilirane (schéma 45).⁴⁷ De même l'utilisation de protoxyde d'azote sur ce même silylène **13** a permis l'oxygénation du silylène, formant ainsi la première sila-urée isolable sous la forme d'un complexe avec le NHC (schéma 45).³⁴ Ce type de réactivité n'a jamais pu être observé avec le silylène libre et c'est l'apport de la complexation par le NHC qui a permis de rendre l'atome de silicium plus nucléophile et d'obtenir ainsi ces deux complexes oxygénés.

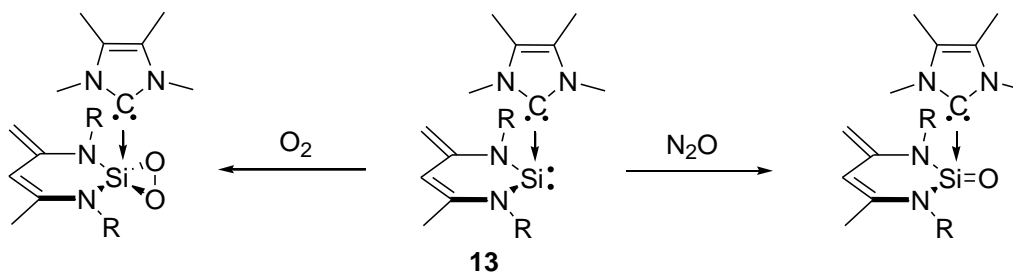


Schéma 45 : Sila-urée² et dioxasilirane

Le protoxyde d'azote a également été utilisé pour oxyder les silylènes stabilisés par un ligand amidinate **11**. Un intermédiaire comprenant une double liaison Si=O se forme, cependant ce système de ligand n'est pas suffisant pour stabiliser une fonction si hautement réactive. On observe la dimérisation ou la trimérisation de l'intermédiaire en fonction de la protection stérique apportée par le substituant porté par l'atome de silicium (schéma 46).^{48,49}

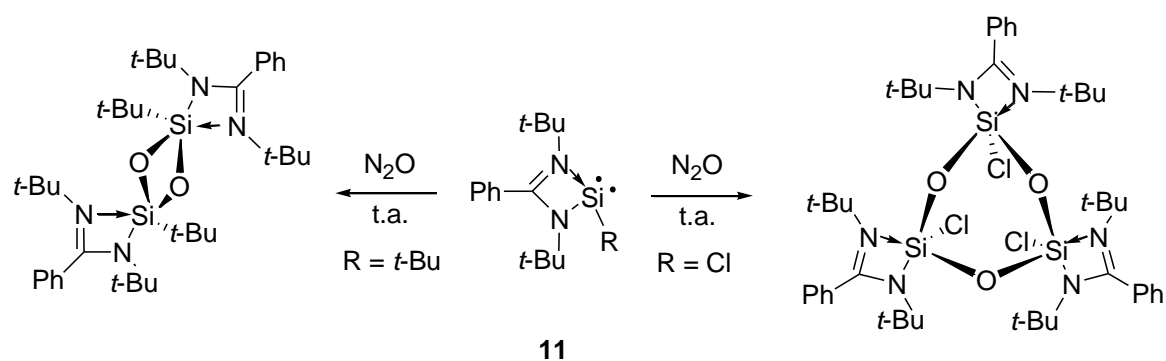


Schéma 46 : Réactivité avec le protoxyde d'azote

Le chlorosilylène **11** peut également être oxydé en présence de soufre élémentaire S_8 pour donner la silathione correspondante (schéma 47).⁵⁰

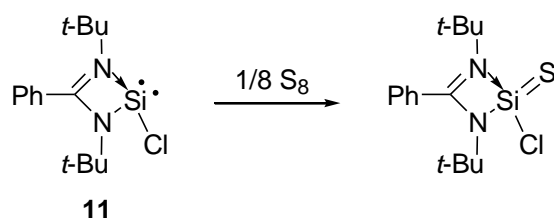


Schéma 47 : Oxydation avec S_8

III.2.3.6. Réaction de substitution sur l'atome de Si(II)

Le complexe chlorosilylène-amidinate **11** peut aisément être fonctionnalisé par une simple substitution nucléophile de l'atome de chlore porté par le silicium. Plusieurs exemples sont décrits (schéma 48).^{48,51}

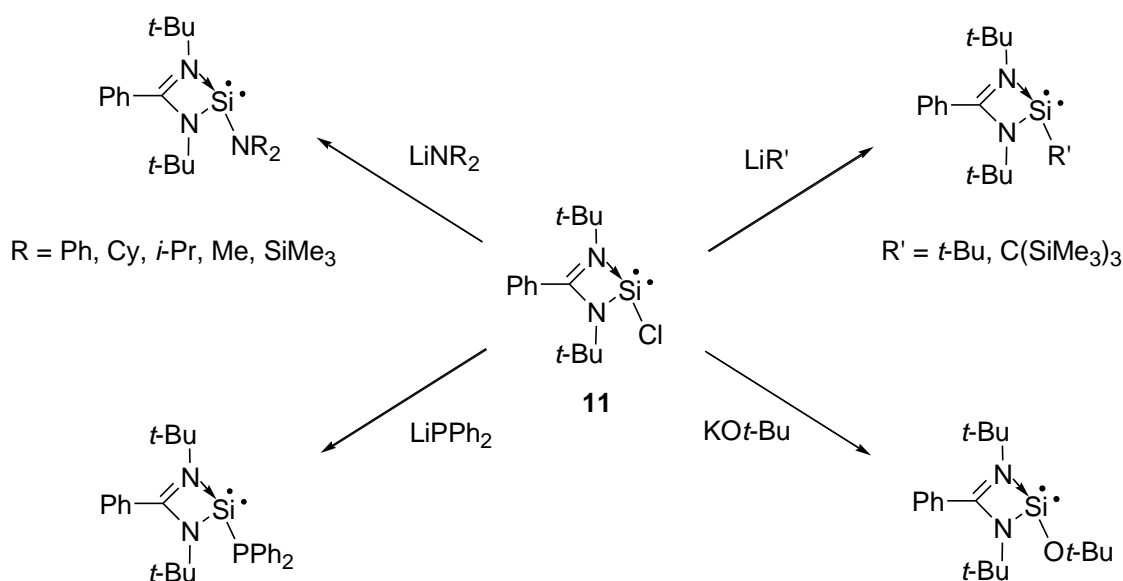


Schéma 48 : Exemples de substitutions nucléophiles du chlorosilylène **11**

De même, le phosphino-chlorosilylène **15** réagit avec le sel de lithium du phosphino diazométhane pour conduire à la formation du dérivé diazoïque correspondant **23**.⁵² La photolyse à 300 nm et à -60 °C de ce dernier permet d'accéder à un carbène en α du centre silylène. Les études structurales et théoriques montrent que le composé **24** présente une structure de type silyne et est donc le premier dérivé à triple liaison Si≡C (schéma 49).⁵³

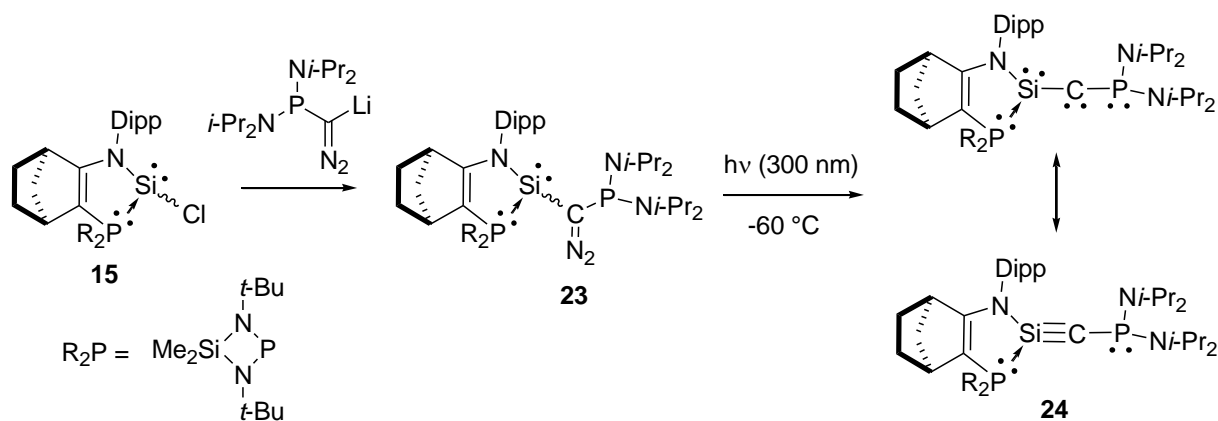


Schéma 49 : Substitution d'un chlorosilylène conduisant au premier silyne

IV. Conclusion

La préparation de complexes silylène-base de Lewis permet d'élargir de façon notable la gamme des produits siliciés divalents accessibles. Ainsi, en plus d'une stabilisation efficace de la structure silylène, une plus grande diversité structurale est possible. Ces complexes conservent une réactivité similaire aux silylènes libres, mais la complexation par les bases de Lewis induit des réactivités originales qui peuvent être modulées en jouant sur la nature du ligand L.

Dans cette thèse nous étudierons l'influence du ligand sur la synthèse et la réactivité des silylènes. Nous verrons également l'influence de la fonctionnalisation d'un chlorosilylène sur sa réactivité. Enfin nous nous intéresserons à la réactivité d'un C-phosphino-silyne stable.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- ¹ G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2130.
- ² T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 5427.
- ³ A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6463.
- ⁴ a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39. b) F. E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 3122. c) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 5606. d) S. Diez-Gonzalez, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3612. F. E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1348.
- ⁵ M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2691.
- ⁶ A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361.
- ⁷ a) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1931. b) J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulaszi, T. Veszpremi, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 541. c) P. Zark, A. Schäfer, A. Mitra, D. Haase, W. Saak, R. West, T. Müller, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 398. d) L. Kong, J. Zhang, H. Song, C. Cui, *Dalton Trans.*, **2009**, 5444.
- ⁸ R. West, T. A. Schmedake, M. Haaf, J. Becker, T. Müller, *Chem. Lett.*, **2001**, 68.
- ⁹ T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Müller, S. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9479.
- ¹⁰ M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. Van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9628.
- ¹¹ M. Asay, S. Inoue, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 9589.
- ¹² G.-H. Lee, R. West, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8114.
- ¹³ B. D. Reken, T. M. Brown, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 6504.
- ¹⁴ K. Wiberg, *Tetrahedron*, **1968**, 24, 1083.
- ¹⁵ J. Oláh, T. Veszpremi, J. D. Woolins, F. Blockhuys, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 3256.
- ¹⁶ A. V. Protchenko, K. H. Birj Kumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 6500.
- ¹⁷ M. Kira, S. Ishida, T. Iwanamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9722.
- ¹⁸ S. Ishida, T. Iwanamoto, M. Kira, *Organometallics*, **2009**, 28, 919.
- ¹⁹ D. Seyferth, T. F. O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 7074.

- ²⁰ Z. K. Ismail, R. H. Hauge, L. Fredin, J. W. Kauffman, J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 1617.
- ²¹ a) G. R. Gillette, G. H. Noren, R. West, *Organometallics*, **1987**, 6, 2617. b) G. R. Gillette, G. H. Noren, R. West, *Organometallics*, **1989**, 8, 487.
- ²² W. Ando, K. Hagiwara, A. Sekiguchi, *Organometallics*, **1987**, 6, 2270.
- ²³ W. Ando, A. Sekiguchi, K. Hagiwara, A. Sakakibara, H. Yoshida, *Organometallics*, **1988**, 7, 558.
- ²⁴ a) C. A. Arrington, J. T. Petty, S. E. Payne, W. C. K. Haskins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6240. b) M.-A. Pearsall, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 7228.
- ²⁵ K. Raghavachari, J. Chandrasekhar, M. S. Gordon, K. J. Dykema, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5853.
- ²⁶ T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 1031.
- ²⁷ a) A. G. Baboul, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8444. b) M. J. Calhorda, A. Krapp, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 2859. c) H. Y. Liao, M. Y. Yen, *New J. Chem.*, **2008**, 32, 511.
- ²⁸ a) K. Tamao, K. Nagata, M. Asahara, A. Kawachi, Y. Ito, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11592. b) A. Toshimitsu, T. Saeki, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9210. c) T. Saeki, A. Toshimitsu, K. Tamao, *Organometallics*, **2003**, 22, 3299.
- ²⁹ H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 295.
- ³⁰ a) N. Takeda, H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1456. b) N. Takeda, T. Kajiwara, H. Suzuki, R. Okazaki, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 3530.
- ³¹ S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4159.
- ³² a) C. W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3948. b) C. W. So, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, R. B. Oswald, M. T. Gamer, P. G. Jones, S. Blaurock, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12049.
- ³³ a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 5683. b) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 5687.
- ³⁴ Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 7562.
- ³⁵ a) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 7562. b) Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *Nature Chem.*, **2010**, 2, 577.

- ³⁶ D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8762.
- ³⁷ P. P. Power, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3463.
- ³⁸ M. Driess, R. Barmeyer, C. Monsé, K. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2308.
- ³⁹ S. Khan, S. S. Sen, R. Michel, D. Kratzert, H. W. Roesky, D. Stalke, *Organometallics*, **2011**, 30, 2643.
- ⁴⁰ R. Azhakar, H. W. Roesky, R. S. Ghadwal, J. J. Holstein, B. Dittrich, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 9601.
- ⁴¹ S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1123.
- ⁴² D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 12841.
- ⁴³ R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, D. Kratzert, S. Merkel, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 3952.
- ⁴⁴ D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 8255.
- ⁴⁵ R. Rodriguez, D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 10414.
- ⁴⁶ R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, C. Schulzke, M. Granitzka, *Organometallics*, **2010**, 29, 6329.
- ⁴⁷ Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *Nature Chem.*, **2010**, 2, 577.
- ⁴⁸ R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stake, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 4561.
- ⁴⁹ A. Jana, R. Azhakar, S. P. Sarish, P. P. Samuel, H. W. Roesky, C. Schulzke, D. Koley, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 5006.
- ⁵⁰ S.-H. Zhang, H.-X. Yeong, C.-W. So, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 3490.
- ⁵¹ R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Organometallics*, **2012**, 31, 4588.
- ⁵² M. Granier, A. Baceiredo, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, M. J. Menu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 6277.
- ⁵³ D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 6585.

Chapitre 2 :

Synthèse et réactivité du premier silylène stable présentant une liaison Si(II)-H

« Eurêka ! Eurêka ! »

Archimède

A – INTRODUCTION

I. Hydrogénosilanes

Les hydrogénosilanes (R_3Si-H) présentant un silicium(IV) sont des réactifs de base très utiles en synthèse. En effet, grâce à la labilité et la forte polarisation de la liaison silicium-hydrogène ($Si^{\delta+}-H^{\delta-}$), ils peuvent être utilisés comme donneurs d'hydrures ou comme agents réducteurs.

De plus, leur grande réactivité permet de les utiliser comme précurseurs dans la synthèse d'intermédiaires hautement réactifs comme les cations silylium,^{1,2} les radicaux silyles³ ainsi que les silylènes (schéma 1).⁴

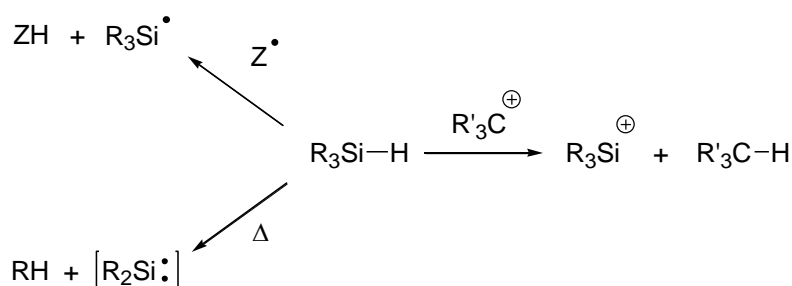


Schéma 1 : Réactivité des hydrogénosilanes

Le principal atout de ces hydrogénosilanes est qu'ils permettent de réaliser, avec l'aide d'un catalyseur métallique, des réactions d'hydrosilylation sur des substrats insaturés tels que les alcènes ou les cétones. Ceci constitue une des réactions de base en synthèse organique (schéma 2).⁵

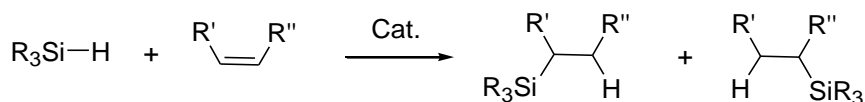


Schéma 2 : Hydrosilylation catalytique

II. Hydrogéno-silylènes

Bien qu'une grande variété d'hydrogénosilanes tétravalents soit connue, les analogues divalents, les hydrogéno-silylènes présentant un silicium (II), sont des espèces extrêmement réactives dont aucun exemple n'a été isolé.

II.1. Hydrogéno-silylène libre transitoire

Récemment, Kawachi a décrit la formation transitoire du silylène **I** par thermolyse ou photolyse d'un 7-silanorbornadiène fonctionnalisé.⁶ Cet hydrogéno-silylène transitoire **I** a été piégé par le triéthylsilane (schéma 3).

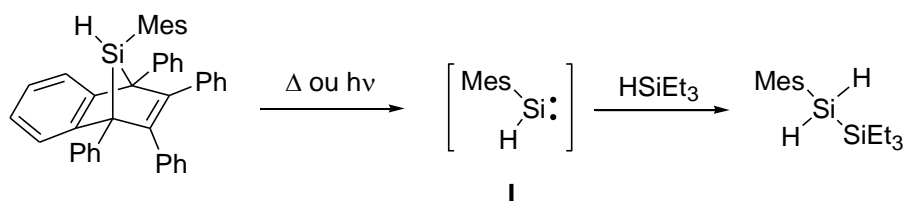


Schéma 3 : Hydrogéno-silylène transitoire

II.2. Complexes avec les métaux de transitions

Quelques exemples d'hydrogéno-silylènes stabilisés dans la sphère de coordination de métaux de transition ont été décrits. Don Tilley fut le premier à préparer un complexe d'hydrogéno-silylène **II**,⁷ qui est impliqué dans le cycle catalytique d'hydrosilylation d'alcènes. Ces auteurs proposent que l'étape clé de formation de la liaison Si-C dans la réaction d'hydrosilylation se fasse par une addition concertée de la liaison Si-H du silylène sur la double liaison C=C du substrat (schéma 4).

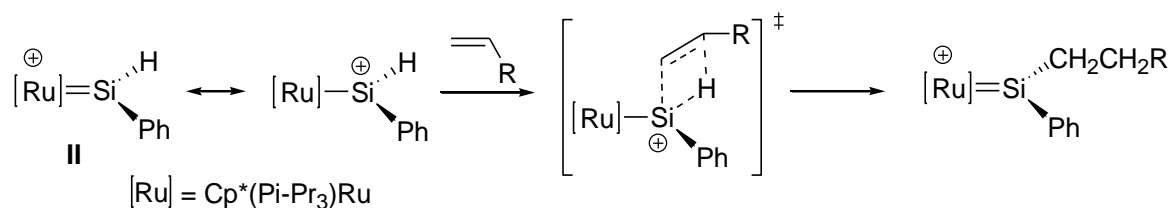


Schéma 4 : Etape clé de la réaction d'hydrosilylation

L'équipe de Tobita a décrit des complexes d'hydrogéno-silylènes avec du ruthénium ou du tungstène tels que **III**.⁸ Dans ces complexes **III**, préparés par photolyse du précurseur métallique et d'un silane, une interaction forte entre le ligand hydrure et le silicium est observée (schéma 5).

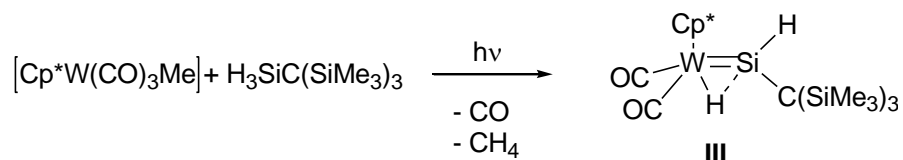


Schéma 5 : Synthèse du complexe d'hydrogéno-silylène **III**

Le complexe **III** réagit avec l'acétone ou les nitriles à température ambiante pour donner le produit d'hydrosilylation (schéma 6).⁸

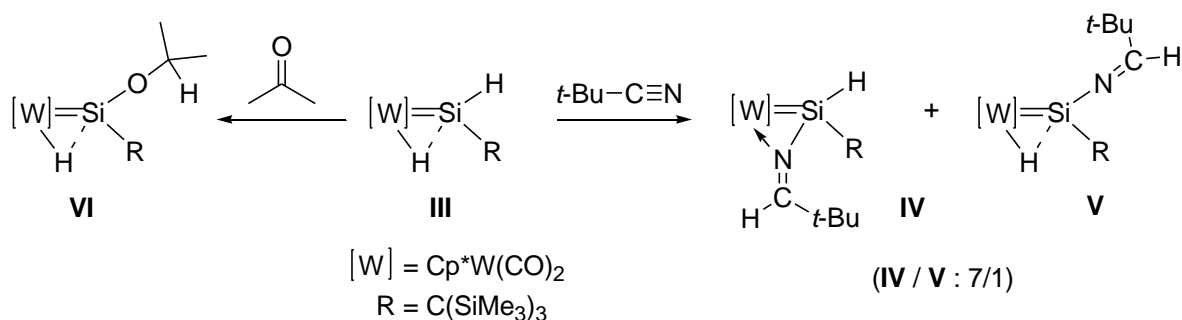


Schéma 6 : Réaction d'hydrosilylation avec le complexe **III**

Pour expliquer la formation de **IV**, un mécanisme n'impliquant pas une hydrosilylation directe a été postulé (schéma 7). En effet, la coordination du nitrile au silylène a été proposée. Celle-ci est suivie de la migration de l'hydrogène porté par le centre métallique. Enfin, deux voies sont alors possibles menant à **IV** ou **V** : la coordination de la paire libre de l'azote sur l'atome de tungstène permet d'obtenir **IV** et la migration 1,2 d'hydrogène du silicium vers le tungstène génère **V**. La formation de **VI** peut être expliquée par le même mécanisme que celui conduisant à **V**.

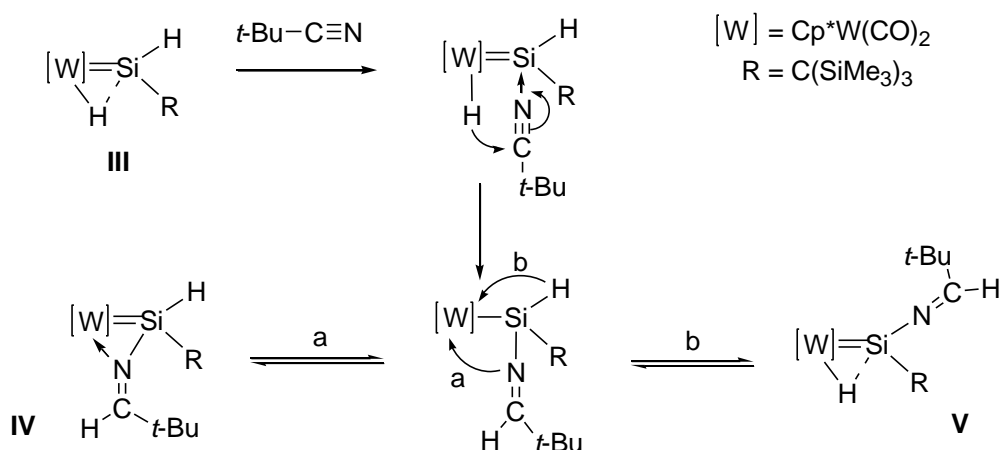


Schéma 7 : Mécanisme postulé pour l'hydrosilylation

II.3. Complexes silylènes-base de Lewis

Nous avons montré dans le chapitre précédent que les bases de Lewis pouvaient stabiliser des silylènes. De plus, si la protection stérique est importante, il est possible de stabiliser de manière très efficace des silylènes portant un petit substituant tel qu'un atome de chlore ou des silylènes hautement réactifs comme les dihalogénosilylènes (schéma 8).^{9,10,11}

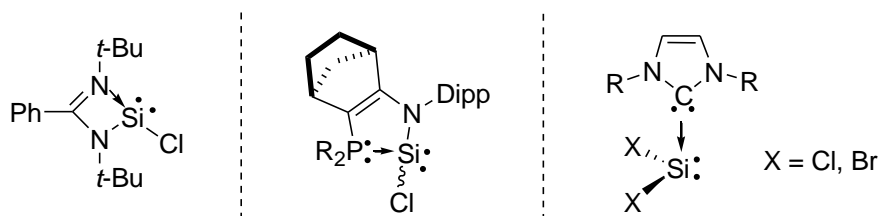


Schéma 8 : Chloro- et dihalogénosilylènes stabilisés

Aucun silylène stable portant le plus petit des substituants, un atome d'hydrogène, n'a été décrit.

L'équipe de So a récemment postulé la formation transitoire d'un hydrogéné-silylène **VII** par réduction à l'aide de KC_8 du dichlorosilane correspondant (schéma 9).¹²

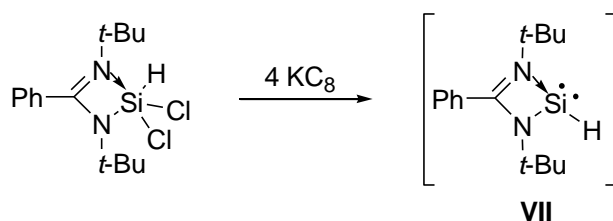


Schéma 9 : Préparation d'un hydrogéné-silylène transitoire **VII**

Ce silylène **VII** se dimérise pour donner un nouveau silylène **VIII**. Un mécanisme par attaque de l'hydrure d'une molécule de silylène sur le ligand de la deuxième molécule est postulé (schéma 10).

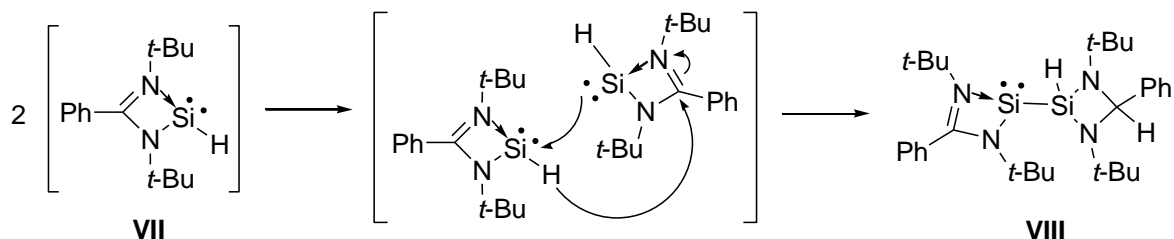


Schéma 10 : Dimérisation de l'hydrogéno-silylène **VII**

L'hydrogéno-silylène **VII** a été stabilisé par Roesky en introduisant un acide de Lewis comme BH_3 qui vient complexer la paire libre sur le silicium. Le silylène **IX**, bénéficiant d'une double stabilisation, base et acide de Lewis, peut être isolé à température ambiante (schéma 11).¹³

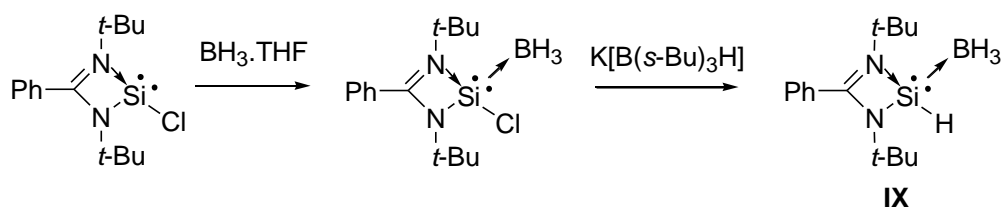


Schéma 11 : Synthèse de l'hydrogéno-silylène **IX**

En utilisant le même principe de stabilisation (acide et base de Lewis), Robinson a récemment isolé le composé parent, le dihydrogéno-silylène **X** (schéma 12).¹⁴

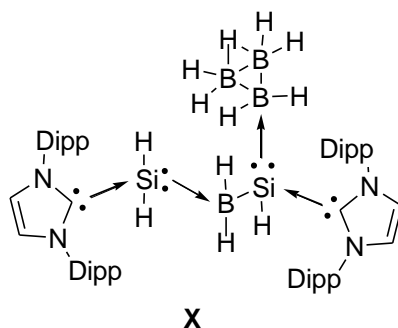


Schéma 12 : Dihydrogéno-silylène stabilisé par la complexation avec un acide et une base de Lewis

L'acide de Lewis BH_3 peut être remplacé par un métal de transition. En effet, Driess a préparé un hydrogéné-silylène stabilisé par un diamino-hétérofulvène et par complexation avec du Nickel(0) (schéma 13).¹⁵ Ce complexe **XI** est obtenu à partir d'un complexe silylène-Ni(0) qui est réduit par $\text{NH}_3\text{-BH}_3$ dans des conditions douces.

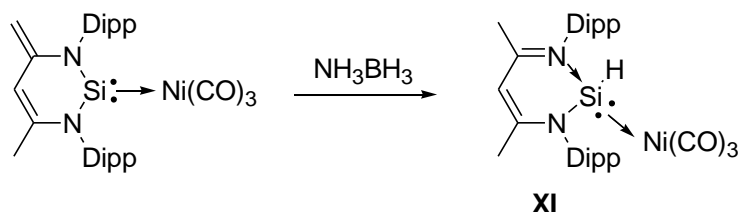


Schéma 13 : Synthèse d'un complexe silylène-hydrure-Ni(0)

Contrairement aux complexes **IX** et **X** pour lesquelles aucune réactivité n'est décrite, le complexe **XI** réagit avec les alcynes pour donner une réaction d'hydrosilylation (schéma 14).

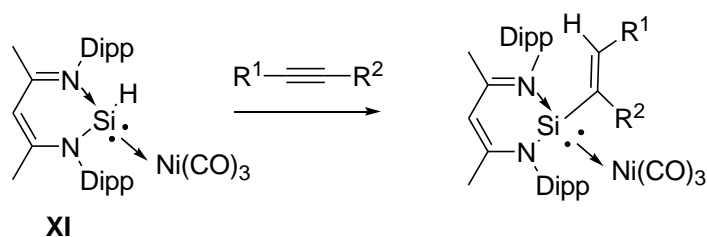


Schéma 14 : Réaction d'hydrosilylation

Des calculs DFT montrent que l'hydrosilylation est catalysée par le Nickel(0). L'activation de l'alcène par le Nickel est l'étape clé de la réaction (schéma 15).

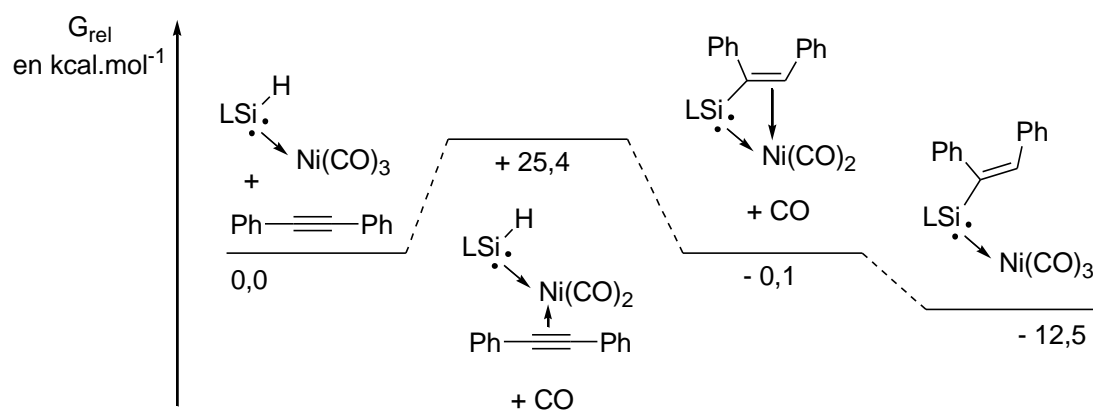


Schéma 15 : Chemin réactionnel de la réaction d'hydrosilylation.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le ligand développé au sein de l'équipe est très efficace pour stabiliser des silylènes portant même un atome peu volumineux et réactif comme un chlore. Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse d'un hydrogéné-silylène (schéma 16).

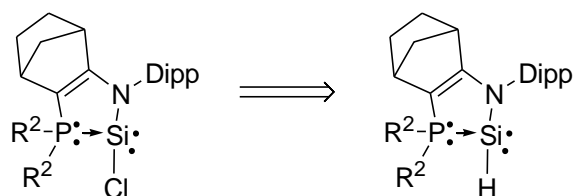


Schéma 16 : Modification du substituant

B – RESULTATS ET DISCUSSION

I. Hydrogéno-silylène

I.1. Synthèse du précurseur

Le précurseur dichlorosilane **3** a été synthétisé à partir de l'imino-phosphine **2** par déprotonation à l'aide d'un équivalent de *n*-BuLi, suivie de l'addition du trichlorosilane conduisant à une N-silylation sélective (schéma 17).

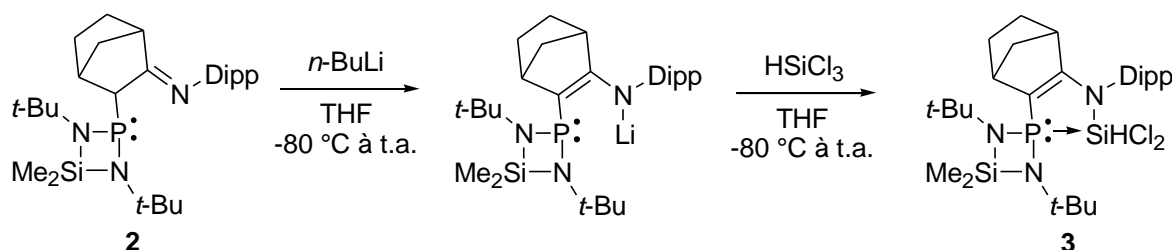


Schéma 17 : Synthèse de la phosphino-N-silyl-énamine **3**

En RMN ¹H, on note la présence d'un doublet correspondant au proton du silane à 6,45 ppm ($J_{\text{PH}} = 24,2$ Hz). Ce doublet, ainsi que le déplacement chimique fortement blindé observé en RMN ³¹P à 43,1 ppm atteste d'une interaction P-Si. Ceci est confirmé par la présence en RMN ²⁹Si d'un doublet à -87,2 ppm avec une très large constante de couplage J_{PSi} de 223,8 Hz.

I.2. Synthèse de l'hydrogéno-silylène

La réduction du dichlorosilane **3** à l'aide de magnésium en poudre en quantité stœchiométrique permet d'obtenir l'hydrogéno-silylène **4** désiré (schéma 18). Celui-ci est apparu comme étant particulièrement robuste. En effet, aucune dégradation n'a été observée après chauffage d'une solution contenant le silylène **4** dans le toluène à 110 °C pendant de

nombreuses heures. Ceci vient démontrer l'efficacité de la protection et de la stabilisation de ce silylène par complexation de la phosphine.

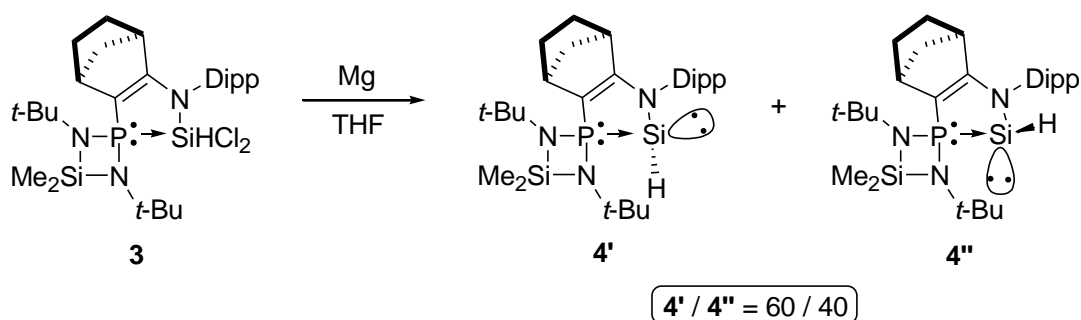


Schéma 18 : Synthèse de l'hydrogéno-silylène **4**

Le complexe **4** se présente comme un couple de diastéréoisomères (**4'** et **4''**) dans un ratio de 60/40. En comparant ce résultat à ceux précédemment obtenus avec les silylènes portant un groupement phényle et un atome de chlore, on note qu'un encombrement stérique important permet d'obtenir une meilleure diastéréosélectivité (tableau 1).

Ratio des diastéréoisomères	100/0	72/28	60/40

Tableau 1 : Ratio des diastéréoisomères en fonction du substituant

En RMN ^{29}Si , pour le composé **4**, on observe deux doublets ayant une large constante de couplage P-Si (-44,8 ppm, $J_{\text{PSi}} = 143,2$ Hz et -38,0 ppm, $J_{\text{PSi}} = 140,1$ Hz). Ceci indique la présence d'une interaction phosphore-silicium.

En RMN ^1H , le signal correspondant à l'hydrure terminal apparaît à champ faible sous la forme de doublets (5,59 ppm, $J_{\text{PH}} = 3,3$ Hz et 5,76 ppm, $J_{\text{PH}} = 2,9$ Hz) présentant des satellites avec de grandes constantes de couplage H-Si ($J_{\text{HSi}} = 85,1$ Hz et $J_{\text{HSi}} = 85,7$ Hz), ceci indique une liaison silicium-hydrogène.

Pour confirmer la structure, il a été possible de cristalliser le complexe **4** sous la forme de cristaux jaunes pâles. Une étude par diffraction des rayons-X a ensuite été réalisée mais en

raison de la présence des deux diastéréoisomères il fut impossible de localiser l'atome d'hydrogène.

I.3. Modification du fragment bicyclique

La source du problème étant le fragment chiral du cycle, nous avons décidé de préparer un composé analogue symétrique, avec lequel il n'y aura plus de problèmes avec les diastéréoisomères (schéma 19).

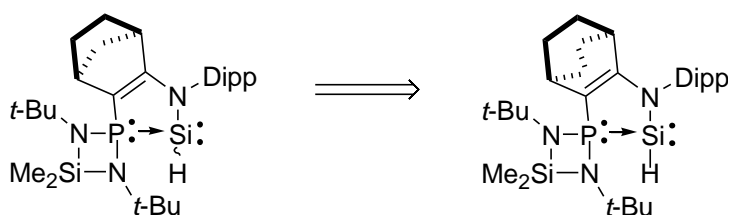


Schéma 19 : Modification du ligand

La bicyclo[2,2,2]octanone de départ a été préparée en cinq étapes en suivant le protocole décrit par Liu.¹⁶ La suite de la synthèse s'est déroulée de la même manière que précédemment avec formation de l'imine puis par greffages successifs des fragments phosphoré et silylé (schéma 20).

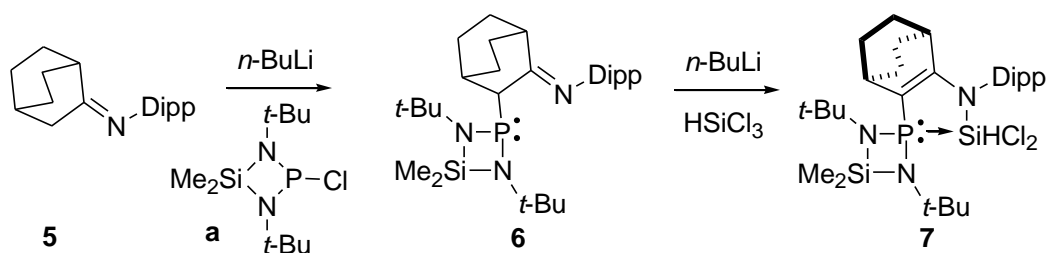


Schéma 20 : Synthèse multi-étapes du dichlorosilane 7

Les déplacements chimiques en RMN des différents noyaux pour le complexe 7 sont similaires à ceux observés pour le complexe 4 présentant le fragment chiral (tableau 2). Ceci montre que l'introduction d'un carbone supplémentaire n'a que peu d'influence sur le reste de la molécule.

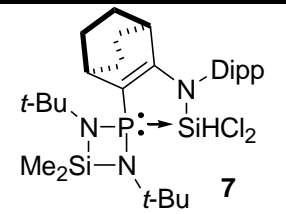
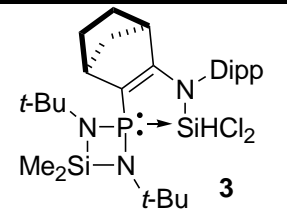
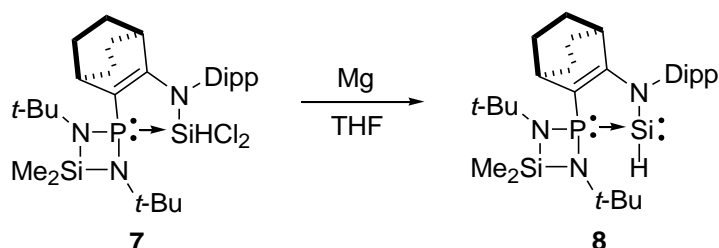
	 7	 3
RMN ^{31}P	38,1 ($J_{\text{PSi}} = 242,1$ Hz)	43,1 ($J_{\text{PSi}} = 223,8$ Hz)
RMN ^{29}Si	-101,6 ($J_{\text{PSi}} = 242,1$ Hz)	-87,2 ($J_{\text{PSi}} = 223,8$ Hz)
RMN ^{13}C (2 C énamine)	87,7 ($J_{\text{PC}} = 70,9$ Hz) et 180,5 ($J_{\text{PC}} = 19,6$ Hz)	92,1 ($J_{\text{PC}} = 59,0$ Hz) et 183,5 ($J_{\text{PC}} = 23,2$ Hz)
RMN ^1H (H hydrure)	6,45 ($J_{\text{PH}} = 23,5$ Hz)	6,45 ($J_{\text{PH}} = 24,2$ Hz)

 Tableau 2 : Données RMN caractéristiques des dichlorosilanes **3** et **7**

La réduction du dichlorosilane **7** par du magnésium en poudre a conduit à la formation de l'hydrogéné-silylène **8**. Comme attendu, un seul composé est observé en RMN ^{31}P (schéma 21).


 Schéma 21 : Synthèse de l'hydrogéné-silylène **8**

L'hydrogéné-silylène **8** présente des données spectroscopiques tout à fait similaires à celles de **4** (tableau 3).

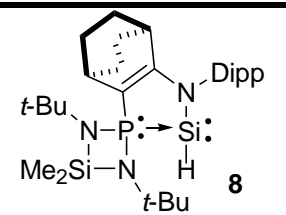
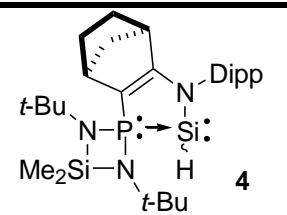
	 8	 4
RMN ^{31}P	97,5 ($J_{\text{PSi}} = 134,7$ Hz)	91,2 ($J_{\text{PSi}} = 143,2$ Hz)
RMN ^{29}Si [Si(II)]	-63,7 ($J_{\text{PSi}} = 134,7$ Hz)	-44,8 ($J_{\text{PSi}} = 143,2$ Hz)
RMN ^1H (H hydrure)	5,46 ($J_{\text{PH}} = 3,4$ Hz, $J_{\text{HSi}} = 85,6$ Hz)	5,59 ($J_{\text{PH}} = 3,3$ Hz, $J_{\text{HSi}} = 85,1$ Hz)

 Tableau 3 : Données RMN caractéristiques des dichlorosilanes **4** et **8**

Des mono-cristaux ont pu être obtenus par cristallisation lente dans l'éther diéthylique et cette fois-ci, la structure moléculaire a pu être déterminée sans ambiguïté par analyse de diffraction des rayons-X. Dans ce cas, il est possible de localiser l'atome d'hydrogène (figure 1).

La structure montre que l'hydrogéné-silylène **8** est monomérique à l'état solide. Les paramètres géométriques sont similaires à ceux observés dans le silylène portant un groupement phényle précédemment décrit.¹⁷ En effet la liaison P-Si (2,318 Å) est comparable à une liaison simple (2,29-2,31 Å)¹⁸ et plus longue qu'une double liaison (2,05-2,12 Å).¹⁹ Le silicium tricoordiné est très fortement pyramidalisé ($\Sigma Si_{\alpha} = 275^{\circ}$). Enfin, le cycle à cinq chaînons comprenant le Si(II) est quasi plan comme l'indique la somme des angles intérieurs du cycle (597,5°).

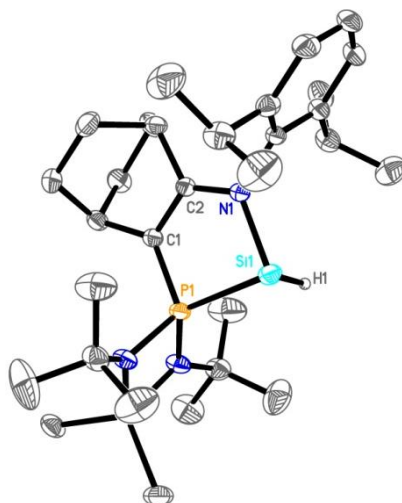


Figure 1 : Structure moléculaire du complexe **8**. Longueurs de liaison (Å) et angles (°)

Si1-H1 : 1,44 ; P1-Si1 : 2,318 ; Si1-N1 : 1,840 ; P1-C1 : 1,734 ; C1-C2 : 1,378 ;
C2-N1 : 1,359. N1-Si1-P1 : 86,8 ; N1-Si1-H1 : 98,7 ; P1-Si1- H1 : 90,0 ; Si1-P1-C1 : 96,0 ;
P1-C1-C2 : 114,90 ; C1-C2-N1 : 122,84 ; C2-N1-Si1 : 119,2.

Pour la suite de notre étude, nous avons choisi d'utiliser l'hydrogéné-silylène chiral **4** qui est préparé plus facilement car la cétone de départ est commerciale.

II. Réactivité avec les alcènes - hydrosilylation

Après la découverte récente dans notre groupe d'une cycloaddition [2+1] réversible entre un silylène et l'éthylène (schéma 22),²⁰ nous avons envisagé d'étudier le même type de réactivité.

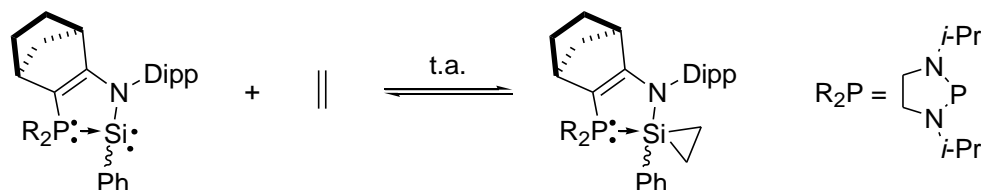


Schéma 22 : Réaction réversible du complexe silylène-phosphine avec l'éthylène

L'hydrogéné-silylène **4** réagit avec un excès de vinyltriméthylsilane (58 équivalents) à température ambiante *via* une réaction de cycloaddition [2+1] pour donner le silacyclopropane pentacoordiné **9** correspondant sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères **9'** et **9''** (schéma 23).

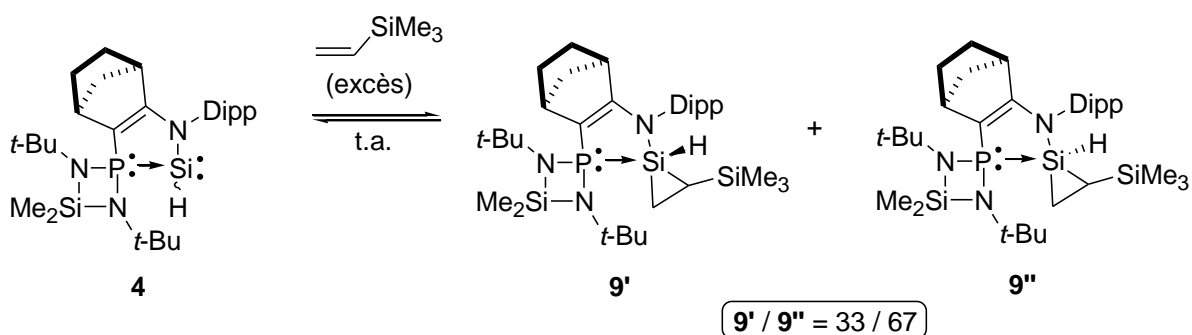


Schéma 23 : Réactivité de l'hydrogéné-silylène **4** avec le vinyltriméthylsilane

Les siliranes **9** ont été identifiés par des doublets à champ fort en RMN ²⁹Si, caractéristiques des siliranes pentacoordinés (-72,3 ppm, $J_{\text{PSi}} = 40,7$ Hz et -70,2 ppm, $J_{\text{PSi}} = 36,2$ Hz).²⁰

Le silirane **9** apparaît comme étant en équilibre à température ambiante avec le silylène **4** de départ dans des proportions 2 : 1 ($9/4 = 67/33$ à 25 °C). Le silylène **4** peut être quantitativement récupéré après évaporation sous vide du vinyltriméthylsilane.

La constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$ a été déterminée à différentes températures (figure 2).

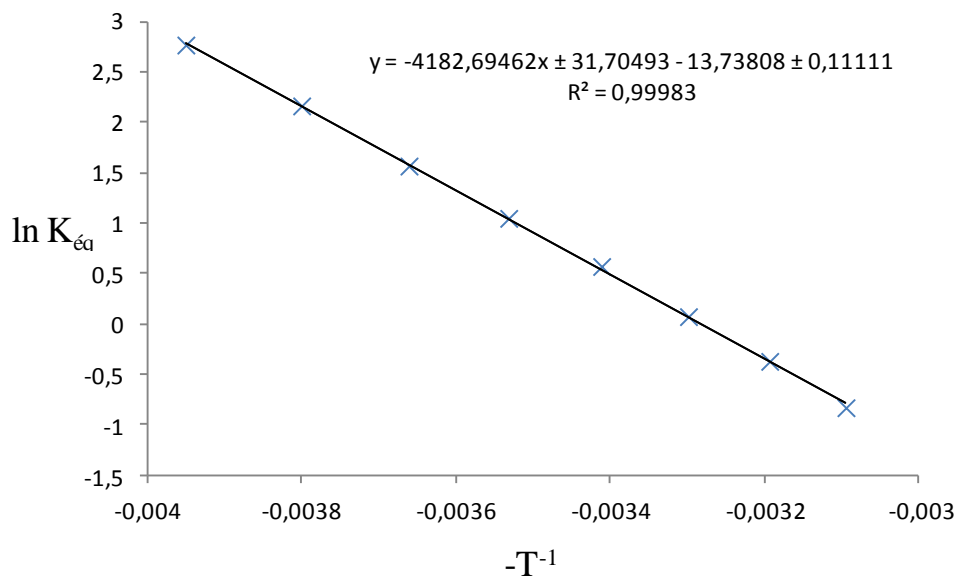


Figure 2 : Courbe de $\ln(K_{\text{éq}})$ en fonction de $-T^{-1}$

Il est possible d'extraire les paramètres thermodynamiques de la réaction ($\Delta H^\circ = -8,312 \pm 0,063 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta S^\circ = -0,027 \pm 0,0002 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et de calculer ainsi la valeur d'énergie de Gibbs pour la réaction d'addition de l'alcène sur le silylène **4** ($\Delta G^\circ_{20^\circ\text{C}} = 0,310 \pm 0,128 \text{ kcal.mol}^{-1}$).²¹ Celle-ci est cohérente avec la nature réversible de la réaction.

Cet équilibre démontre le caractère labile du ligand éthylénique sur le centre silicié pentacoordiné en comparaison au centre tétracoordiné qui nécessite une activation thermique pour permettre la rétro-cycloaddition [2+1] (schéma 24).²²

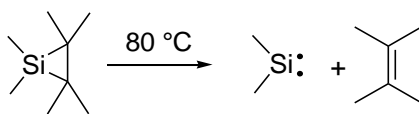


Schéma 24 : Rétro-addition [2+1] thermiquement activée

Si on chauffe notre système à 70°C , le fragment éthylénique s'insère dans la liaison Si-H conduisant à un nouveau silylène **10** substitué par un groupement alkyle sous la forme d'un mélange équimolaire de deux régioisomères : type Markovnikov **A** et type anti-Markovnikov **B** (schéma 25). Chaque régioisomère se présente sous la forme de plusieurs diastéréoisomères. Ce résultat suggère que le silirane **9** est un intermédiaire d'une réaction d'hydrosilylation.

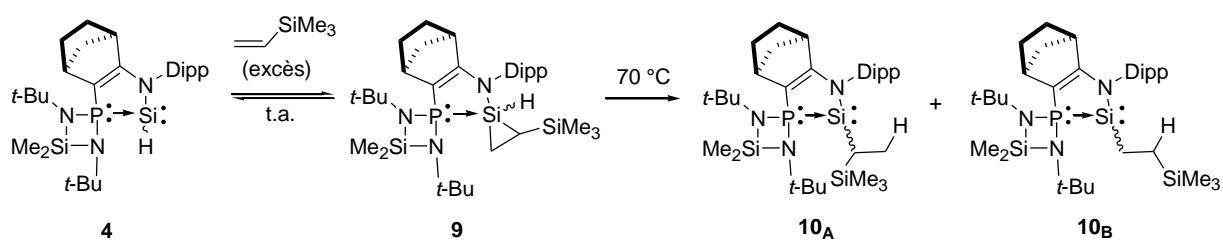


Schéma 25 : Hydrosilylation

La formation des deux régioisomères a été confirmée par RMN ^1H . Dans le cas de **10_A**, on observe un doublet dédoublé à 0,77 ppm ($J_{\text{HH}} = 7,2$ et $J_{\text{PH}} = 2,6$ Hz) correspondant au CH_3 terminal ainsi qu'un signal à 1,07 ppm pour le CH central. Dans le cas de **10_B**, on note la présence de deux multiplets à 0,70 et 1,40 ppm correspondant aux deux fragments CH_2 . La structure d'un des régioisomères (**10_A**) a été déterminée par diffraction des rayons-X (figure 3).

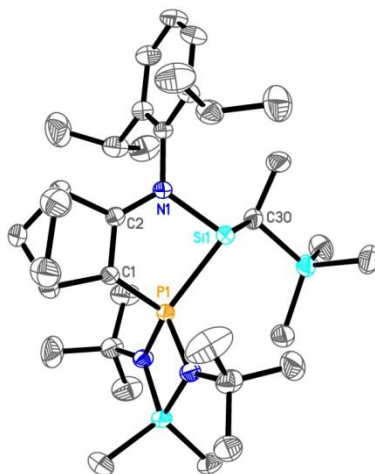


Figure 3 : Structure moléculaire du complexe **10_A**. Longueurs de liaison (Å) et angles ($^\circ$)
 Si1-C30 : 1,917 ; P1-Si1 : 2,346 ; Si1-N1 : 1,850 ; P1-C1 : 1,734 ; C1-C2 : 1,385 ;
 C2-N1 : 1,348. N1-Si1-P1 : 88,24 ; N1-Si1-C30 : 104,69 ; P1-Si1- C30 : 111,78.

Cet exemple est le premier d'une réaction d'hydrosilylation d'un alcène par un hydrure silicié stable sans catalyseur dans des conditions douces. Ce type de réactivité a été postulé pour le dihydrogéné-silylène mais à des températures beaucoup plus élevées (600-1000 K) (schéma 26).²³

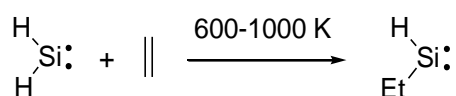


Schéma 26 : Hydrosilylation thermique

La réaction a été menée avec différents alcènes (allyltriméthylsilane et allylbenzène) et on note que la régiosélectivité de la réaction est très fortement dépendante de l'alcène utilisé (tableau 4). En effet, alors que dans le cas du vinylsilane, on n'observe aucune régiosélectivité, l'utilisation de l'allylsilane conduit presque exclusivement au produit anti-Markovnikov **12_B**.

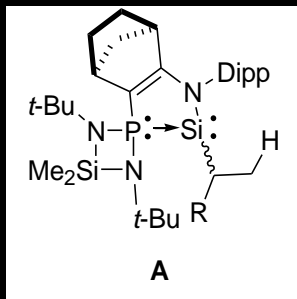
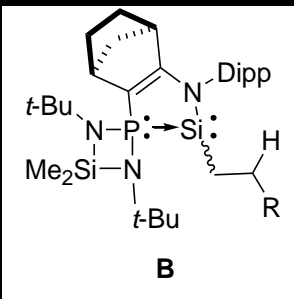
	 <p style="text-align: center;">A</p>	 <p style="text-align: center;">B</p>
R = SiMe ₃ (10)	50	50
R = CH ₂ Ph (11)	20	80
R = CH ₂ SiMe ₃ (12)	2	98

Tableau 4 : Proportions des deux diastéréoisomères en fonction du substituant

Cette sélectivité en faveur du produit anti-Markovnikov suggère que la réaction procède par une migration de l'hydrure de l'atome de silicium vers l'atome de carbone du silirane.

En effet, la bonne régiosélectivité obtenue dans le cas de l'allyltriméthylsilane peut être expliquée par un chemin réactionnel favorable passant par un état de transition dans lequel le carbone chargé positivement est parfaitement stabilisé par l'effet β du groupement silylé (schéma 27).²⁴

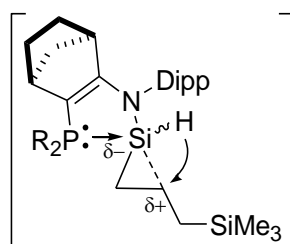


Schéma 27 : Etat de transition favorable grâce à l'effet β du groupement silylé

Si on élimine cet effet stabilisant en remplaçant le groupement silylé par un benzène, on observe une diminution de la régiosélectivité (**11_A** : **11_B** = 20 : 80). De plus, dans le cas du vinyltriméthylsilane, le même effet électronique favorise la formation du produit de type

Markovnikov **10_A**. Ceci est dû au fait que cette fois-ci, le carbone le moins substitué se trouve en position β du groupement silylé favorisant ainsi la migration de l'hydrure vers ce carbone (schéma 28). Malgré cet effet électronique, la proportion en isomère de type anti-Markovnikov **10_B** reste importante, ceci étant probablement dû à des raisons stériques.

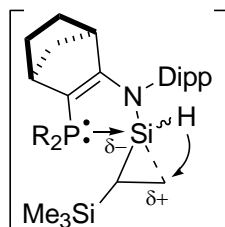


Schéma 28 : Etat de transition favorisant le produit de type Markovnikov **10_A** avec le vinylsilane

Enfin, l'hydrogéné-silylène **4** réagit également avec un alcène di-substitué comme le cyclopentène pour donner un silylène substitué par un cyclopentane **13** sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères (**13'** et **13''**) dans des proportions 95/5 (schéma 29).

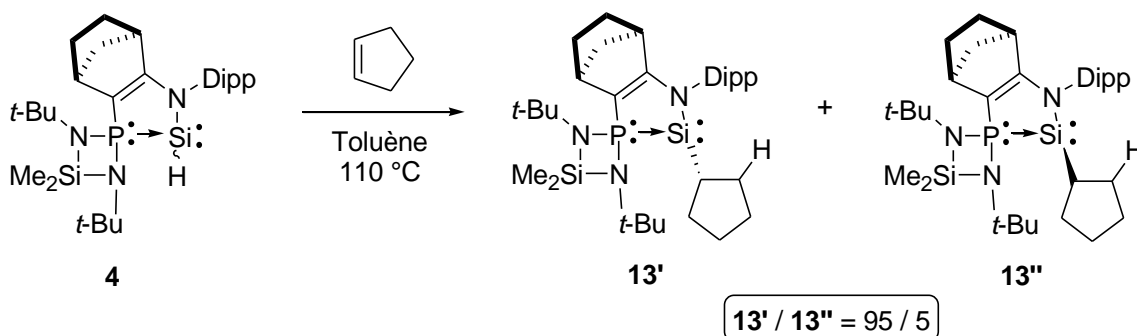


Schéma 29 : Réactivité avec un alcène di-substitué

Dans ce cas, le cycloadduit intermédiaire n'a pas pu être observé à température ambiante. La structure de **13** a été déterminée par diffraction des rayons-X (figure 4).

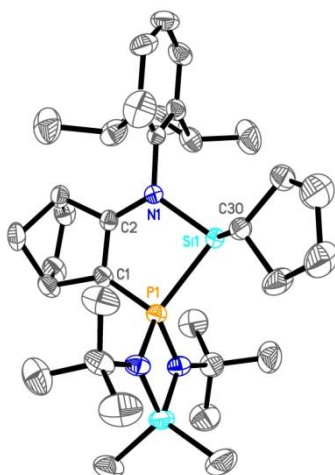


Figure 4 : Structure moléculaire du complexe **13**. Longueurs de liaison (Å) et angles (°)
 Si1-C30 : 1,921 ; P1-Si1 : 2,327 ; Si1-N1 : 1,846 ; P1-C1 : 1,725 ; C1-C2 : 1,388 ;
 C2-N1 : 1,346. N1-Si1-P1 : 87,67 ; N1-Si1-C30 : 104,78 ; P1-Si1- C30 : 105,14.

Dans cette partie, nous avons décrit la synthèse du premier hydrogéno-silylène stable et isolable sous la forme d'un complexe phosphine-silylène ainsi que sa caractérisation en solution et à l'état solide. De manière intéressante, cet hydrure s'additionne sur des alcènes mono et di-substitués *via* une réaction d'hydrosilylation sans catalyseur dans des conditions douces.

III. Insertion migratoire

La migration d'un ligand anionique sur un autre ligand insaturé (comme une oléfine par exemple) porté par le même centre métallique est l'une des étapes élémentaires très importante en catalyse (schéma 30).

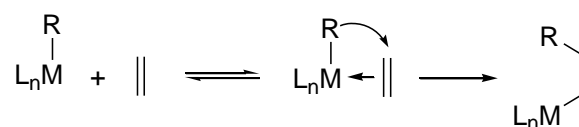


Schéma 30 : Insertion migratoire de l'éthylène dans la liaison M-R

Cette insertion d'un alcène dans la liaison M-R est considérée comme étant l'étape clé dans de nombreux processus catalytiques comme notamment la polymérisation Ziegler-Natta.²⁵

Nous avons démontré que l'hydrogéno-silylène **4** présente une réactivité similaire. En effet, le mécanisme de la réaction de **4** avec l'éthylène (coordination de l'oléfine sur le centre silicié divalent, suivie par l'insertion migratoire du fragment oléfine dans la liaison Si-H) est courant en chimie organométallique. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'extension de cette réactivité. Pour cela, nous avons testé le même type de réaction avec d'autres substituants sur le Si(II) afin d'étudier leur influence (schéma 31).

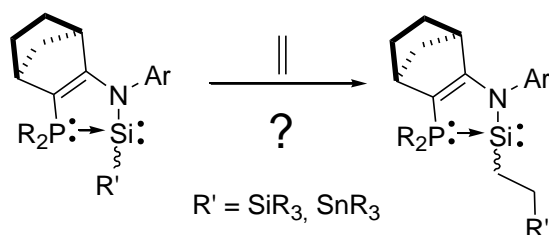


Schéma 31 : Insertion migratoire

IV. Silasilylène

IV.1. Synthèse

Les silylènes silylés **15** et **16** ont été synthétisés par substitution nucléophile du chlorosilylène **14** à l'aide d'un composé silicié lithié (schéma 32).

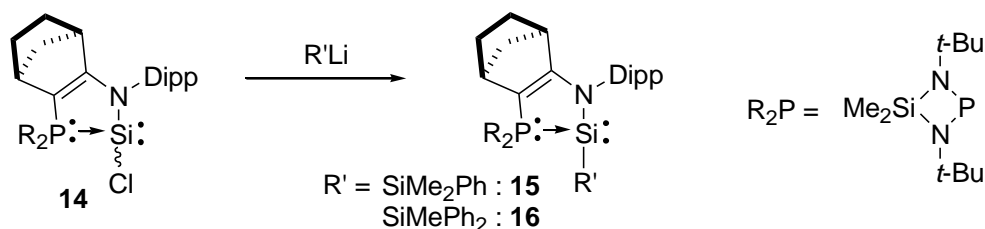


Schéma 32 : Synthèse des sila-silylènes **15** et **16**

En RMN ^{29}Si , on observe deux doublets pour le complexe **15**. Le premier, à -8,3 ppm avec une large constante de couplage $^1J_{PSi}$ de 186,8 Hz correspondant au signal du Si(II) et confirmant l'interaction P-Si. Le second signal, correspondant au Si(IV), apparaît à -1,4 ppm et présente une faible constante de couplage $^2J_{PSi}$ de 7,7 Hz, ceci nous permettant de confirmer la formation de l'enchaînement P-Si(II)-Si(IV). Le complexe **16** présente des données spectroscopiques similaires (tableau 5).

	 15	 16
RMN ³¹ P	77,6 (¹ J _{PSi} = 186,8 Hz)	79,5 (¹ J _{PSi} = 187,3 Hz)
RMN ²⁹ Si	-8,3 (d, ¹ J _{PSi} = 186,8 Hz, Si(II)) -1,4 (d, ² J _{PSi} = 7,7 Hz, Si(IV))	-20,2 (d, ¹ J _{PSi} = 187,3 Hz, Si(II)) -17,1 (d, ² J _{PSi} = 4,2 Hz, Si(IV))

 Tableau 5 : Données RMN caractéristiques des sila-silylènes **15** et **16**

IV.2. Réactivité avec l'éthylène

Le silylène **15** a été mis en réaction sous une pression 10 bars d'éthylène. A température ambiante, aucune réaction n'a été observée. En revanche, à 85 °C, on constate qu'une réaction d'insertion a lieu. Après 40 h, la réaction est complète et donne l'alkylsilylène **17** (schéma 33). Dans ce cas, l'adduit d'éthylène, le silacyclopropane intermédiaire, n'a pas été observé.

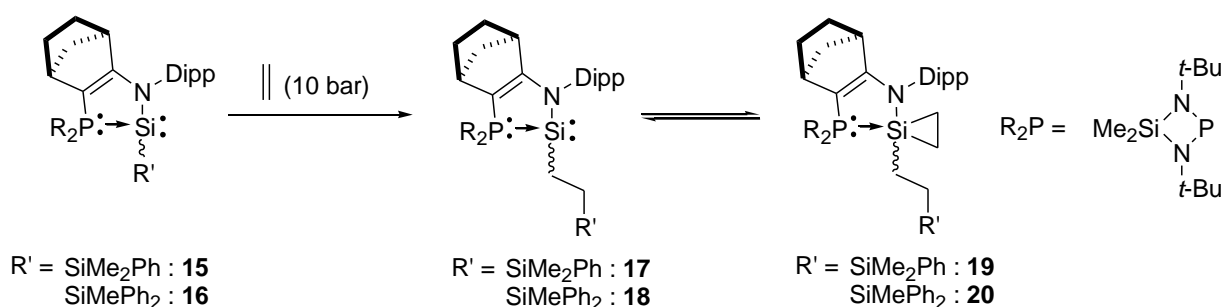


Schéma 33 : Insertion d'éthylène dans la liaison Si-Si

Le silylène **17**, correspondant à l'insertion du fragment éthylénique dans la liaison Si-Si, se présente sous la forme de deux diastéréoisomères (85/15), comme indiqué en RMN ³¹P par deux signaux à 82,3 et 80,7 ppm ($J_{\text{PSi}} = 187,6$ Hz et $J_{\text{PSi}} = 195,4$ Hz). On retrouve les grandes constantes de couplage J_{PSi} en RMN ²⁹Si dans laquelle le Si(II) apparaît sous la forme de doublets à 1,5 et 0,9 ppm. Les autres données spectroscopiques de **17** sont similaires à celles observées pour le complexe **10_B** issu de l'hydrosilylation du vinyltriméthylsilane (tableau 6).

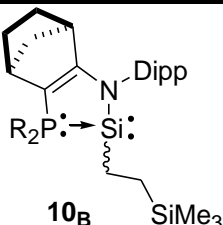
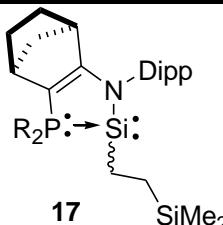
	 <p>10_B SiMe₃</p>	 <p>17 SiMe₂Ph</p>
RMN ³¹ P	82,5 (¹ J _{PSi} = 188,0 Hz)	82,3 (¹ J _{PSi} = 187,6 Hz)
RMN ²⁹ Si	1,7 (d, ¹ J _{PSi} = 188,0 Hz, Si(II)) 2,6 (s, Si(IV))	1,5 (d, ¹ J _{PSi} = 187,6 Hz, Si(II)) -2,0 (s, Si(IV))

Tableau 6 : Données RMN caractéristiques des silylènes **10_B** et **17** (diastéréoisomère majoritaire)

Sous pression d'éthylène (12 bar), ce silylène **17** est en équilibre à température ambiante avec l'adduit d'éthylène **19** (**17/19** : 60/40). En effet, le retrait de la pression d'éthylène conduit de manière instantanée à 100 % du complexe **17**.

Avec le silylène **16**, qui présente un groupement silyle plus encombré (R' = SiMePh₂), on observe le même type de réaction qui conduit au produit d'insertion d'éthylène **18**. Cependant, dans ce cas, une activation thermique plus importante est nécessaire et il faut chauffer à 150 °C pendant 4 h pour que la réaction soit complète (schéma 33). Là encore, on observe la réaction d'addition d'éthylène sur le silylène **18** et l'adduit correspondant **20** est en équilibre sous pression d'éthylène (12 bar) à température ambiante (ratio **18/20** : 25/75).

Les alkylsilylènes **17** et **18** sont thermiquement stables, même chauffés pendant plusieurs jours à 150 °C.

V. Stannosilylène

Pour approfondir cette étude sur l'insertion d'une oléfine, nous avons ensuite choisi d'utiliser un substituant plus labile : le triméthylstannyle.

V.1. Synthèse

Les silylènes stannylés **22** et **23** ont été synthétisés par substitution nucléophile des chlorosilylènes **14** et **21** par le sel de lithium du triméthylstannyle (schéma 34).

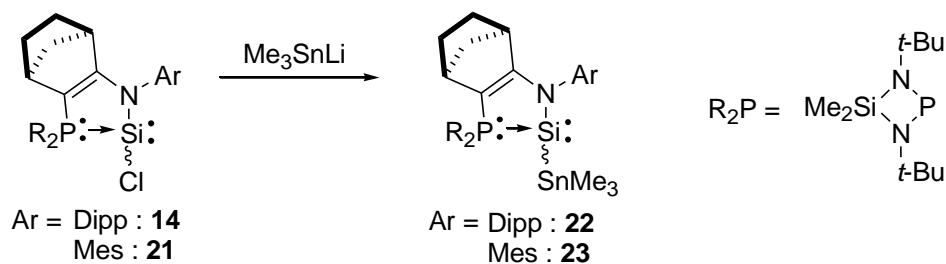


Schéma 34 : Synthèse des stannosilylènes **22** et **23**

En RMN ^{31}P , on observe pour **22** un signal à 87,1 ppm avec deux larges constantes de couplage $^1J_{\text{PSi}}$ de 190,4 Hz et $^2J_{\text{PSn}}$ de 81,2 Hz ce qui est en faveur d'une connectivité P-Si-Sn. La RMN ^{119}Sn présente un signal sous forme d'un doublet à -104,7 ppm ($J_{\text{PSn}} = 81,2$ Hz) et la présence de satellites indique un couplage entre le silicium et l'étain (figure 5). La grande constante de couplage J_{SiSn} de 500,8 Hz est en accord avec une liaison Si-Sn.²⁶ En RMN ^{29}Si , le signal du Si(II) apparaît sous la forme d'un doublet large à -26,0 ppm où l'on retrouve le couplage J_{PSi} de 190,4 Hz.

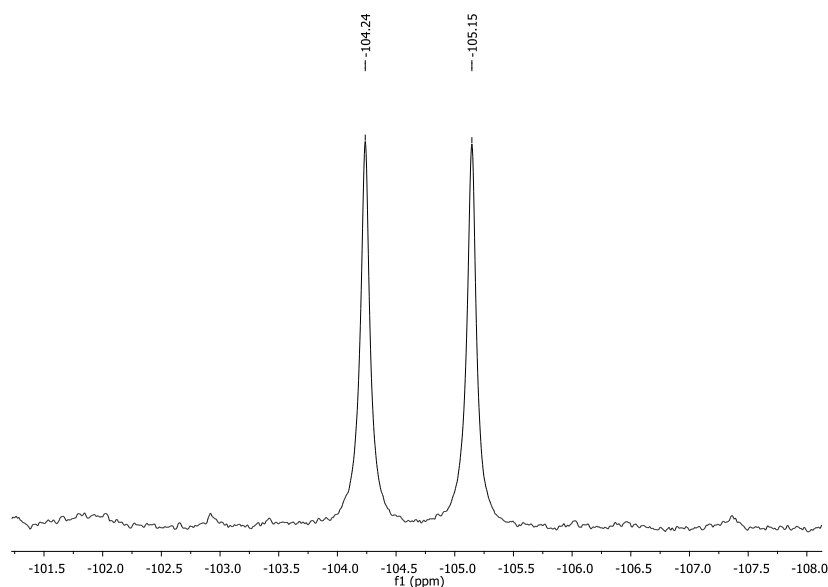


Figure 5 : Spectre RMN ^{119}Sn pour le complexe **22**

Les données spectroscopiques sont similaires pour le complexe **23** à l'exception que celui-ci, en raison d'un encombrement stérique moindre, est présent sous la forme de deux diastéréoisomères (90/10) (tableau 7).

	 22	 23
RMN ³¹ P	87,1 ($J_{\text{PSi}} = 190,4$ Hz, $J_{\text{PSn}} = 81,2$ Hz)	88,4 ($J_{\text{PSi}} = 197,6$ Hz, $J_{\text{PSn}} = 101,7$ Hz)
RMN ²⁹ Si [Si(II)]	-26,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 190,4$ Hz)	-29,4 (d, $J_{\text{PSi}} = 197,6$ Hz)
RMN ¹¹⁹ Sn	-104,7 (d, $J_{\text{PSn}} = 81,2$ Hz, $J_{\text{SiSn}} = 500,8$ Hz)	-103,7 (d, $J_{\text{PSn}} = 101,7$ Hz, $J_{\text{SiSn}} = 497,4$ Hz)

Tableau 7 : Données RMN caractéristiques des silylènes **22** et **23** (diastéréoisomère majoritaire)

V.2. Réactivité avec l'éthylène

V.2.1. Insertion

Le silylène **22** a été mis en réaction sous une pression de 10 bars d'éthylène à température ambiante. Après 15 h, la réaction est complète et donne l'alkylsilylène **24** formé par la réaction d'insertion d'éthylène dans la liaison Si-Sn de **22** (schéma 35). Là encore, comme dans le cas des silylènes silylés, l'intermédiaire de type silacyclopropane n'a pas été observé.

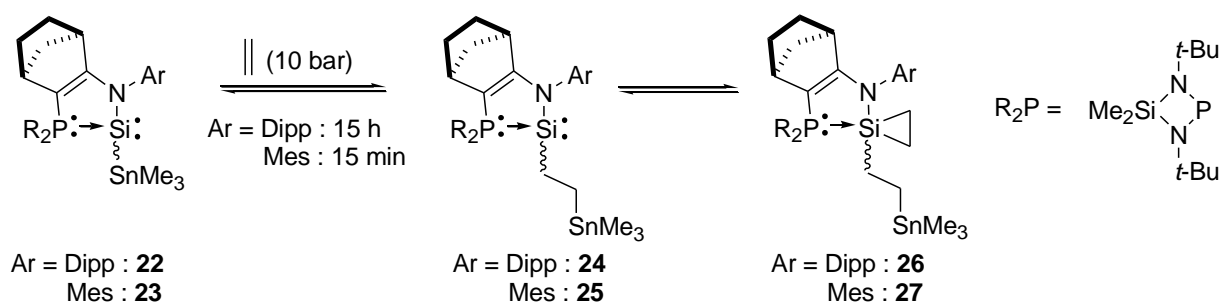


Schéma 35 : Insertion d'éthylène dans la liaison Si-Sn

La formation de **24** présentant l'insertion du fragment éthylénique dans la liaison Si-Sn sous la forme de deux diastéréoisomères (84/16) est indiquée en RMN ¹¹⁹Sn par des déplacements chimiques à 5,0 et 4,7 ppm. Ces valeurs sont conformes à la formation d'un tétra-alkylstannane. Le fragment CH₂-CH₂ issu de l'insertion d'éthylène est aisément observable

par RMN ^1H et ^{13}C . Les données RMN ^{31}P et ^{29}Si sont similaires à celles observées précédemment pour l'insertion d'éthylène dans une liaison Si-Si (tableau 8).

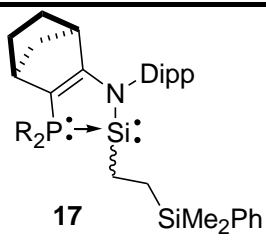
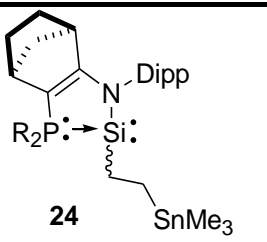
	 <p style="text-align: center;">17</p>	 <p style="text-align: center;">24</p>
RMN ^{31}P	82,3 ($^1J_{\text{PSi}} = 187,6$ Hz)	86,0 ($^1J_{\text{PSi}} = 186,0$ Hz)
RMN ^{29}Si [Si(II)]	1,5 (d, $^1J_{\text{PSi}} = 187,6$ Hz)	-1,1 (d, $^1J_{\text{PSi}} = 186,0$ Hz)
RMN ^{119}Sn		5,0 (d, $J_{\text{PSn}} = 3,6$ Hz, $J_{\text{SiSn}} = 119,5$ Hz)

Tableau 8 : Données RMN caractéristiques des silylènes **17** et **24** (isomère majoritaire)

Sous pression d'éthylène (12 bar), ce silylène **24** est en équilibre à température ambiante avec le silirane **26** (**24/26** : 37/63). Le retrait de la pression d'éthylène conduit de manière instantanée à 100 % du complexe **24**.

En ce qui concerne le silylène **23**, moins protégé stériquement par le ligand sur l'azote, on observe une accélération de la réaction. En effet, après seulement 15 minutes dans les mêmes conditions, le silylène **25** est obtenu sous la forme de deux diastéréoisomères dans un ratio de 79/21 (schéma 35). Comme dans le cas précédent, le silylène **25** est en équilibre, à température ambiante, sous pression d'éthylène (12 bar) avec le silirane **27** (ratio **25/27** : 6/94).

Les déplacements chimiques en RMN des différents noyaux pour les diastéréoisomères majoritaires des complexe **24** et **25** sont similaires (tableau 9).

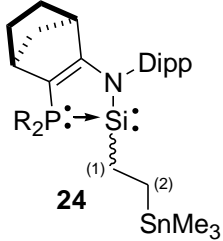
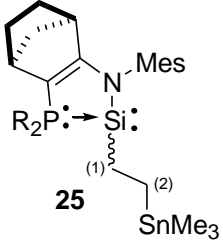
	 24	 25
RMN ³¹ P	86,0 ($J_{\text{PSi}} = 186,0$ Hz)	82,3 ($J_{\text{PSi}} = 188,0$ Hz)
RMN ²⁹ Si [Si(II)]	-1,1 (d, $J_{\text{PSi}} = 186,0$ Hz)	-1,8 (d, $J_{\text{PSi}} = 188,0$ Hz)
RMN ¹¹⁹ Sn	5,0 (d, $J_{\text{PSn}} = 3,6$ Hz, $J_{\text{SiSn}} = 119,5$ Hz)	0,4 (d, $J_{\text{PSn}} = 10,9$ Hz, $J_{\text{SiSn}} = 104,6$ Hz)
RMN ¹³ C	1 : 4,7 (d, $J_{\text{PC}} = 7,5$ Hz) 2 : 12,7 (s)	1 : 7,1 (d, $J_{\text{PC}} = 12,4$ Hz) 2 : 15,2 (s)

Tableau 9 : Données RMN caractéristiques des silylènes **24** et **25**

L'analyse par diffraction des rayons-X confirme sans ambiguïté la formation de l'alkylsilylène **24** (figure 6).

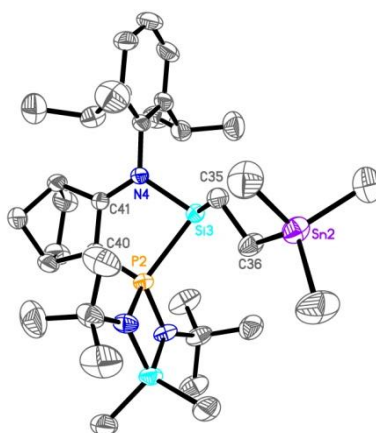


Figure 6 : Structure moléculaire de l'alkylsilylène **24**. Longueurs de liaison (Å) et angles (°)
 Si3-C35 : 1,916 ; P2-Si3 : 2,321 ; Si3-N4 : 1,847 ; P2-C40 : 1,732 ; C40-C41 : 1,391 ;
 C41-N4 : 1,338 ; C35-C36 : 1,541 ; C36-Sn2 : 2,150. N4-Si3-P2 : 87,9 ; N4-Si3-C35 : 105,7 ;
 P2-Si3- C35 : 104,8 ; Si3-P2-C40 : 93,1 ; P2-C40-C41 : 114,8 ;
 C40-C41-N4 : 124,2 ; C41-N4-Si3 : 115,1.

V.2.2. β -élimination

Il est intéressant de noter que si on chauffe le milieu réactionnel sous atmosphère d'argon, on observe la régénération progressive des stannosilylènes de départ *via* une réaction de β -élimination (schéma 36).

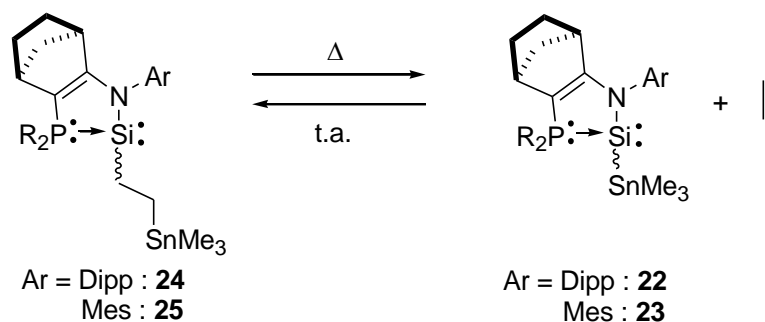


Schéma 36 : β -élimination d'éthylène

L'étude de cette réaction par RMN ^1H et ^{31}P à température variable nous permet de déterminer les proportions entre l'alkylsilylène et le stannosilylène de départ (tableau 10) (concentration de **22** : $0,24 \text{ mol.L}^{-1}$, C_6D_6 , pression de N_2 : 4 bar). Les réactions sont en équilibre, ce qui a été indiqué par la dépendance des proportions entre **22** et **24** (**23** et **25**) en fonction de la température

Température	25 °C	85 °C	105 °C	120 °C	135 °C	
Ratio 24/22	99/1	81/19	71/29	53/47	28/72	
Température	25 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
Ratio 25/23	99/1	97/3	89/11	79/21	51/49	13/87

Tableau 10 : Ratios **24/22** et **25/23** à différentes températures (mesurés par RMN ^1H)

Ces proportions nous permettent de calculer les constantes d'équilibre $K_{\text{éq}}$ à différentes températures (figure 7).

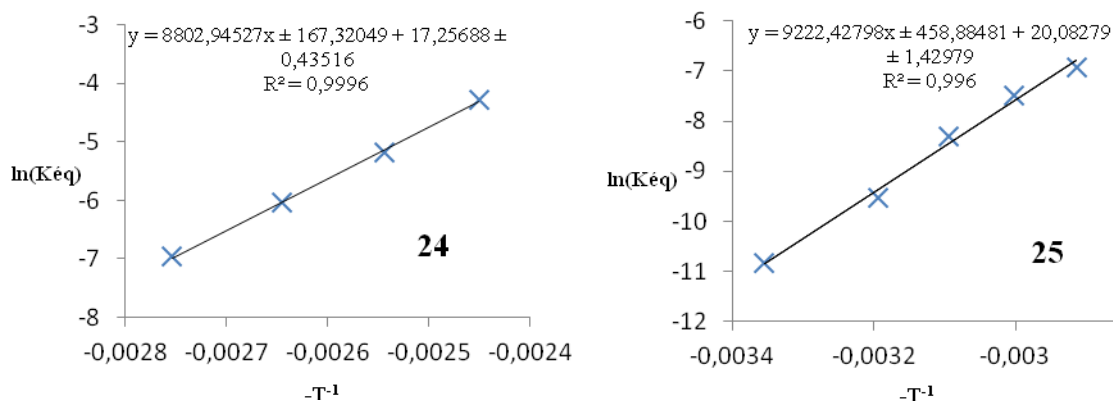


Figure 7 : Courbe de $\ln(K_{\text{eq}})$ en fonction de $-T^{-1}$

On note que le complexe **24** est en équilibre avec le silylène **22** de départ à partir de 85 °C. En revanche, le complexe **25** est quant à lui en équilibre avec **22** à température ambiante mais avec un équilibre complètement déplacé vers la formation de l'alkylsilylène **25**. Ceci a été indiqué par le ratio de 99/1 en faveur de **25** à 25 °C. Les valeurs d'enthalpie libre calculées pour la réaction de β -élimination d'éthylène avec le complexe **24** ($\Delta G^{\circ}_{85 \text{ °C}} = 5,213 \pm 0,642 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et le complexe **25** ($\Delta G^{\circ}_{25 \text{ °C}} = 6,430 \pm 1,759 \text{ kcal.mol}^{-1}$)²⁷ sont cohérentes avec l'activation thermique nécessaire pour effectuer ces réactions.

V.2.3. Etude théorique

Les calculs théoriques effectués sur les chemins réactionnels des réactions d'insertion d'éthylène pour les deux types de silylènes **4** et **22** permettent de comparer les insertions dans les liaisons Si-H et Si-Sn.

En ce qui concerne le complexe **4** (figure 8), la réaction se fait en deux étapes et est globalement exergonique ($\Delta G = -15,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

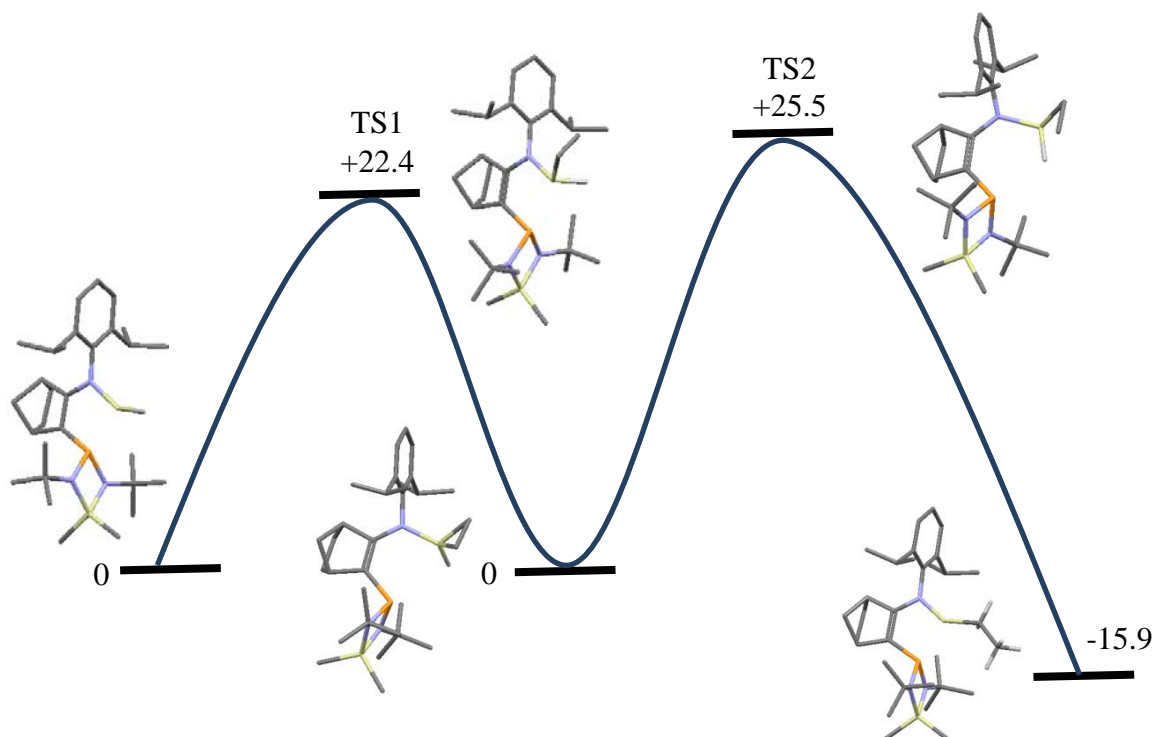


Figure 8 : Profil énergétique de la réaction entre le complexe **4** et l'éthylène [M06/6-31(d,p)]

La première étape de la réaction est la réaction de cycloaddition [2+1]. Cet adduit étant iso-énergétique du silylène de départ, cela confirme la réversibilité de cette première étape. La seconde étape est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction et présente l'énergie d'activation la plus importante avec $25,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ceci est cohérent avec les résultats expérimentaux comme l'observation du cycloadduit intermédiaire ainsi qu'avec l'activation thermique nécessaire pour effectuer l'insertion de l'éthylène dans la liaison Si-H.

Ces résultats, notamment l'énergie d'activation importante ($41,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$) pour la réaction de β -élimination, confirme la non-réversibilité de la réaction, ce qui est conforme avec les résultats expérimentaux.

Dans le cas du complexe **22**, alors que l'intermédiaire dérivé du silacyclopropane n'a pas été observé expérimentalement, les calculs théoriques prévoient que cette réaction se fait en deux étapes comme dans le cas de l'hydrogéo-silylène **4**. En fait, cette fois, l'étape cinétiquement déterminante de la réaction est la première, ce qui explique l'absence d'observation du premier intermédiaire (figure 9).

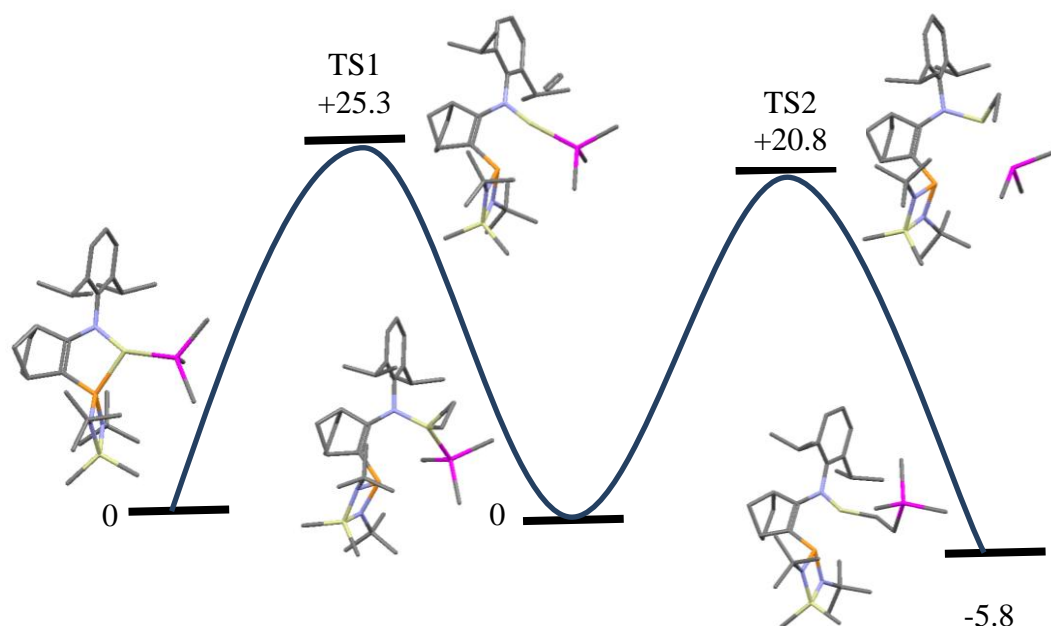


Figure 9 : Profil énergétique de la réaction entre le complexe **22** et l'éthylène [M06/6-31(d,p)]

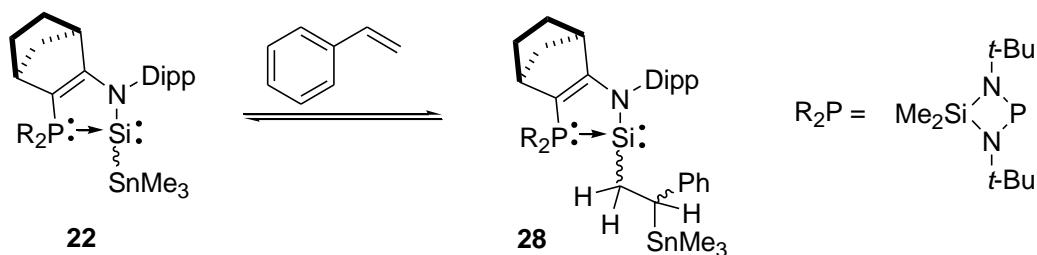
Ces calculs montrent également que la réaction est globalement très peu exergonique ($\Delta G = -5,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). L'ensemble des résultats (faibles barrières d'énergie et réaction peu exergonique) est en accord avec la réversibilité de la réaction.

V.3. Réactivité avec le styrène

Pour évaluer l'influence de l'alcène utilisé, nous avons ensuite étudié la réactivité du silylène **22** avec différents alcènes. Cependant, aucune réaction n'a été observée avec le vinyltriméthylsilane, l'allyltriméthylsilane ou le cyclopentène, probablement pour des problèmes d'encombrement stérique. En revanche, une réaction a pu être observée avec le styrène.

V.3.1. Styrène non fonctionnalisé

Le silylène **22** a été mis en réaction avec un équivalent de styrène. A 45 °C, la formation du silylène **28**, correspondant à l'insertion du fragment éthylénique dans la liaison Si-Sn est observée (schéma 37).


 Schéma 37 : Réactivité du silylène **22** avec le styrène

Cependant, la réaction n'est pas complète et très lente (tableau 11). Pour augmenter la proportion de **28** et ainsi pouvoir le caractériser, nous avons utilisé le styrène en large excès (34 équivalents).

Temps de réaction	20 h	44 h	68 h	92 h	116 h	140 h	212 h	284 h
Ratio 22/28	94/6	88/12	83/17	80/20	77/23	75/25	72/28	71/29

 Tableau 11 : Ratios **22/28** à 45 °C (déterminé en RMN ^{31}P)

Le silylène **28** est présent sous la forme de quatre diastéréoisomères (proportions : 50/35/10/5), ce qui est indiqué en RMN ^{31}P par des déplacements chimiques à 82,1, 80,7, 81,4 et 79,1 ppm. Les données spectrales sont similaires à celles observées pour l'alkylsilylène **24** (tableau 12).

	 24	 28
RMN ^{31}P	86,0 ($J_{\text{PSi}} = 186,0$ Hz)	82,1 ($J_{\text{PSi}} = 191,9$ Hz)
RMN ^{29}Si [Si(II)]	-1,1 (d, $J_{\text{PSi}} = 186,0$ Hz)	2,5 (d, $J_{\text{PSi}} = 191,9$ Hz)
RMN ^{119}Sn	5,0 (d, $J_{\text{PSn}} = 3,6$ Hz, $J_{\text{SiSn}} = 119,5$ Hz)	11,5 (d, $J_{\text{PSn}} = 4,7$ Hz)

 Tableau 12 : Données RMN caractéristiques des silylènes **24** et **28** (isomères majoritaires)

Ces quatre isomères sont issus d'une migration de type anti-Markovnikov, ce qui a été confirmé par une RMN ^{31}P couplée ^1H dans laquelle les quatre signaux apparaissent sous la

forme de triplets indiquant un couplage avec deux protons CH₂ (figure 10) et par une analyse HMBC (¹³C-¹H) qui montre une corrélation entre les protons du SnMe₃ et le CHPh.

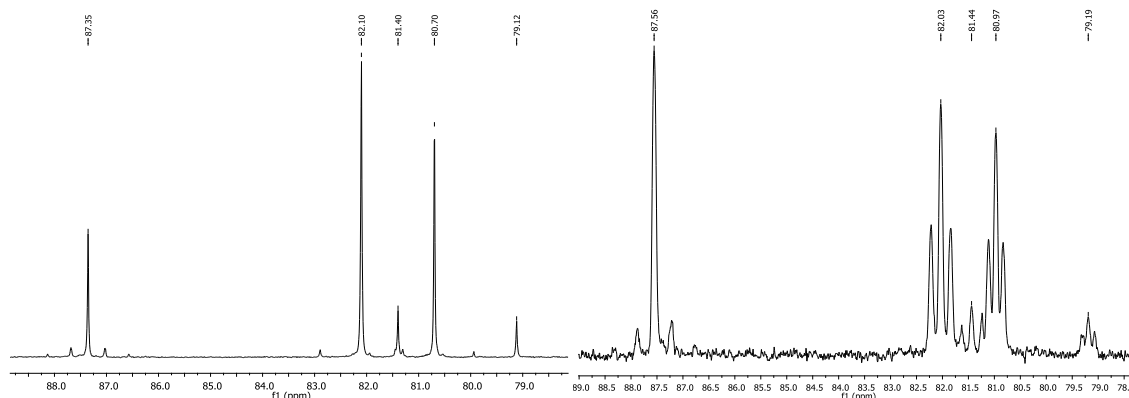


Figure 10 : Spectres RMN ³¹P{¹H} et ³¹P de l'alkylsilylène **28**

L'étude de cette réaction par RMN à température variable nous permet de déterminer les proportions entre l'alkylsilylène **28** et le stannosilylène de départ **22**. Ces proportions nous permettent de calculer les constantes d'équilibres K_{éq} à différentes températures (figure 11). On note que les silylènes **22** et **28** sont en équilibre à partir de 60 °C. Ceci a été démontré par la dépendance des proportions entre **22** et **28** à partir de cette température.

L'enthalpie libre calculée ($\Delta G^\circ_{60\text{ °C}} = 0,487 \pm 0,163 \text{ kcal.mol}^{-1}$) est faible et cohérente avec la réversibilité de la réaction.²⁸

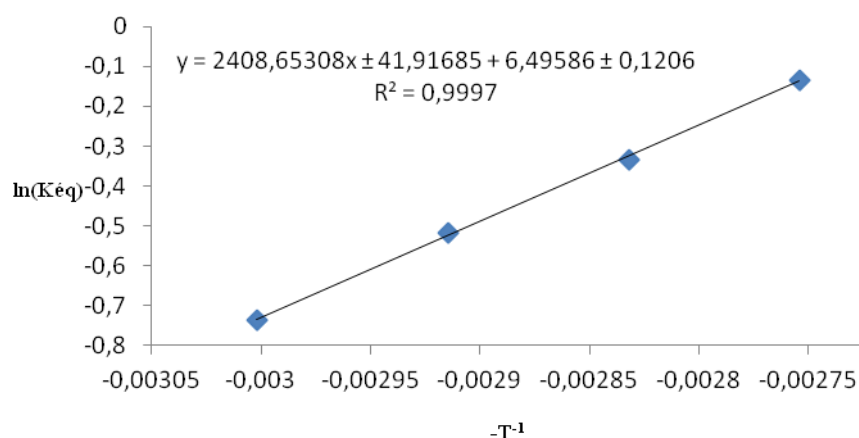


Figure 11 : Courbe de ln(K_{éq}) en fonction de -T⁻¹

V.3.2. Styrènes fonctionnalisés

Pour étudier l'effet électronique de l'oléfine, nous avons effectué le même type de réaction avec des styrènes substitués en position *para*.

Avec les styrènes substitués par un groupement méthyle ou chloro, l'insertion de la double liaison C=C dans la liaison Si-Sn est observée à 25 °C sous la forme d'un mélange de quatre diastéréoisomères (schéma 38). Cependant, à cette température, la réaction d'insertion est très lente et pour caractériser les alkylsilylènes **29-31**, nous avons effectué la réaction à 45 °C.

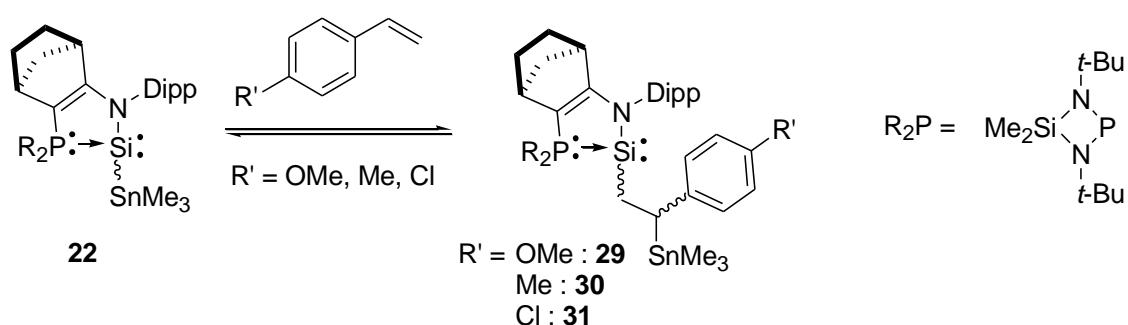


Schéma 38 : Réactivité du silylène **22** avec les styrènes fonctionnalisés

La vitesse de la réaction à 25 °C est dépendante du substituant porté par le styrène. En effet, la vitesse augmente dans le sens : OMe < Me < H < Cl. La présence d'un groupement électro-attracteur semble rendre la double liaison terminale plus réactive vis-à-vis du silylène **22**, ce qui a pour effet d'accélérer la réaction (tableau 13).

Substituant	OMe	Me	H	Cl
Ratio (12 h)	22/29 : 100/0	22/30 : 100/0	22/28 : 100/0	22/31 : 98/2
Ratio (60 h)	22/29 : 100/0	22/30 : 100/traces	22/28 : 99/1	22/31 : 91/9

Tableau 13 : Ratios à 25 °C (concentration de **22** : 0,24 mol.L⁻¹, THF-D₈, styrène 1 éq)

L'étude de cette réaction par RMN à température variable nous permet de déterminer les proportions entre les alkylsilylènes **29-31** et le stannosilylène de départ **22**. Les valeurs de ces ratios à 60 °C (tableau 14) montrent qu'un substituant électro-attracteur sur le styrène favorise l'insertion.

Substituant	OMe	Me	H	Cl
Ratio	22/29 : 91/9	22/30 : 84/16	22/28 : 75/25	22/31 : 63/37

Tableau 14 : Ratios à 60 °C (concentration de **22** : 0,24 mol.L⁻¹, THF-D₈, styrène 1 éq)

Les proportions à différentes températures nous permettent de calculer les constantes d'équilibres $K_{\text{éq}}$ à différentes températures. On note que les silylènes **29-31** sont en équilibre avec le stannosilylène **22** à partir de 60 °C. Nous avons ensuite pu déterminer les enthalpies libres pour les réactions de β -élimination (tableau 15).

Substituant	OMe	Me	H	Cl
$\Delta G^{\circ}_{60\text{ °C}}$ (kcal.mol ⁻¹)	-0,273	0,015	0,487	0,925

Tableau 15 : Energie d'enthalpie libre pour la β -élimination de différents styrènes

Les enthalpies libres montrent que comparé au styrène, la présence d'un substituant électro-attracteur défavorise légèrement la réaction de β -élimination. La présence d'un substituant donneur produit l'effet inverse. Ces résultats sont en accord avec les observations faites lors du calcul des ratios à 60 °C (tableau 14).

Comme dans les cas de l'hydrogéno-silylène et des silasilylènes, nous avons montré qu'il était possible d'insérer des doubles liaisons oléfiniques dans la liaison Si-Sn dans des conditions douces sans catalyseur. De manière plus intéressante, il s'avère que cette réaction d'insertion est réversible et il est possible de réaliser une β -élimination de l'oléfine. Cette élimination d'un substrat du centre silylénique est particulièrement importante d'un point de vue catalytique. En effet, de nombreuses réactions catalysées par des métaux de transition, comme la réaction de Heck par exemple, nécessite une réaction de β -élimination dans le cycle catalytique.²⁹

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit un comportement similaire aux métaux de transition des complexes phosphine-silylènes substitués par un atome d'hydrogène, un groupement silyle ou stannyle. En effet, ces complexes réagissent avec des oléfines *via* des réactions d'insertion migratoire dans la liaison Si-H, Si-Si ou Si-Sn dans des conditions douces en régénérant un complexe de silicium divalent réactif. Particulièrement, dans le cas du stannosilylène, on constate que la réaction est réversible dans des conditions douces et on observe une réaction de β -élimination d'alcène. Ces résultats démontrent que les complexes phosphine-silylènes montrent, d'une certaine manière, un comportement similaire à celui des métaux de transition.

Références bibliographiques

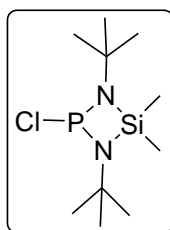
Références bibliographiques

- ¹ a) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 121. b) J. B. Lambert, Y. Zhao, S. M. Zhang, *J. Phys. Org. Chem.*, **2001**, 14, 370. c) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 325. d) J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1191.
- ² a) C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science*, **1993**, 262, 402. b) Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2922. c) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2066. d) K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science*, **2002**, 297, 825.
- ³ C. Chatgililoglu, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1229.
- ⁴ a) P. P. Gaspar, A. M. Beatty, T. Chen, T. Haille, J.-W. Braddock, N. P. Rath, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, S. A. Mason, A. Albinati, *Organometallics*, **1999**, 18, 3921. b) I. M. T. Davidson, K. J. Hugues, S. Ijadi-Maghsoodi, *Organometallics*, **1987**, 6, 639.
- ⁵ I. Ojima, Z. Li, J. Zhu, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Eds. : Z. Rappoport, Y. Apeloig) Wiley & Sons, New-York, **1998**, Chapitre 29.
- ⁶ M. Okimoto, A. Kawachi, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 1419.
- ⁷ a) P. B. Glaser, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13640. b) B. V. Mork, T. D. Tilley, A. J. Schultz, J. A. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10428. c) P. G. Hayes, C. Beddie, M. B. Hall, R. Waterman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 428.
- ⁸ a) T. Watanabe, H. Hashimoto, H. Tobita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 218. b) T. Watanabe, H. Hashimoto, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2176. c) H. Hashimoto, M. Ochiai, H. Tobita, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 36. d) M. Ochiai, H. Hashimoto, H. Tobita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 8192.
- ⁹ a) C. W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3948. b) C. W. So, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, R. B. Oswald, M. T. Gamer, P. G. Jones, S. Blaurock, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12049
- ¹⁰ D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 6585.
- ¹¹ a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 5683. b) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 5687.
- ¹² S.-H. Zhang, H.-X. Yeong, H.-W. Xi, K. H. Lim, C.-W. So, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 10250.

- ¹³ A. Jana, D. Leusser, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 5458.
- ¹⁴ M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8874.
- ¹⁵ M. Stoelzel, C. Präsang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 399.
- ¹⁶ H.-J. Liu, W.-L. Yeh, E. N. C. Browne, *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, 1135.
- ¹⁷ D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8762.
- ¹⁸ M. Driess, R. Barmeyer, C. Konsé, K. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2308.
- ¹⁹ P. P. Power, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3463.
- ²⁰ R. Rodriguez, D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 10414.
- ²¹ Détail des calculs : Voir Annexes
- ²² a) D. Seyferth, D. C. Annarelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 7162. b) D. H. Pae, M. Xiao, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1281.
- ²³ A. P. Dickinson, K. E. Nares, M. A. Ring, H. E. O'Neal, *Organometallics*, **1987**, 6, 2596.
- ²⁴ J. B. Lambert, *Tetrahedron*, **1990**, 46, 2677.
- ²⁵ a) H. Hagen, J. Boersma, G. van Koten, *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 31, 357. b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 428.
- ²⁶ Landolt-Bornstein, *Chemical Shifts and Coupling Constants for Silicon-29*, Springer, **2008**.
- ²⁷ Détail des calculs pour **25** : Voir Annexes
- ²⁸ Détail des calculs : Voir Annexes
- ²⁹ G. T. Crisp, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 427.

Partie expérimentale

Synthèse de la chlorophosphine a



A une solution de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}t\text{-Bu})_2$ (24,50 g ; 121,04 mmol) dans 80 mL de toluène à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, on ajoute 151,3 mL (242,08 mmol) de $n\text{-BuLi}$ (1,6 M). Après retour à température ambiante, on chauffe la solution à $50\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h. On refroidit une solution de PCl_3 (11,7 mL ; 133,14 mmol) dans 30 mL de toluène à $-110\text{ }^\circ\text{C}$ et on ajoute goutte à goutte la solution précédente sans jamais remonter au-dessus de $-100\text{ }^\circ\text{C}$. On laisse la solution revenir à température ambiante sur une nuit. On évapore le solvant sous vide et on reprend avec 150 mL de pentane. On filtre et on extrait la chlorophosphine **a** avec deux fois 100 mL de pentane. On évapore le pentane sous vide et on purifie par une distillation sous vide pour obtenir une huile incolore (18,27 g ; Rdt : 56,6 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

212,3 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

27,8 (s)

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

0,45 (s, 6H, SiCH_3)

1,23 (d, $J_{\text{PH}} = 1,3\text{ Hz}$, 18H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

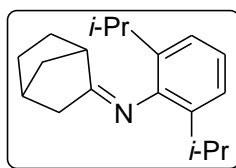
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

5,2 (d, $J_{\text{PC}} = 3,6\text{ Hz}$, 2C, SiCH_3)

31,9 (d, $J_{\text{PC}} = 7,8\text{ Hz}$, 9C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

52,0 (d, $J_{\text{PC}} = 7,8\text{ Hz}$, 2C, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)

Synthèse de l'imine **1**



A une solution de norcamphor (53,02 g ; 481,34 mmol) dans 200 mL de toluène est ajoutée la 2,6-diisopropylaniline (85,3 mL ; 481,34 mmol) et une quantité catalytique d'acide *para*-toluène sulfonique. Le mélange est chauffé 72 h à 135 °C avec un Dean Stark. Le solvant est évaporé et le solide est repris au pentane. On concentre ensuite la solution et celle-ci est mise à cristalliser à -30 °C pendant une nuit. On obtient l'imine **1** sous la forme de cristaux légèrement marron (119,22 g ; Rdt : 92,0 %).

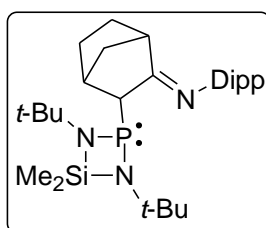
RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, δ ppm)

1,09 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH _{3i-pr})	2,44 (m, 1H, CH _{tdp})
1,10 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, CH _{3i-pr})	2,75 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, CH _{i-pr})
1,12 (d, $J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz, 3H, CH _{3i-pr})	2,82 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, CH _{i-pr})
1,13 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, CH _{3i-pr})	2,98 (m, 1H, NCCH _{tdp})
1,21-1,89 (m, 8H, CH ₂)	7,03 (m, 3H, CH _{Ar})

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, C₆D₆, δ ppm)

22,7 (s, CH _{3i-pr})	38,8 (s, CH ₂)
22,9 (s, CH _{3i-pr})	47,0 (s, CH _{tdp})
23,4 (s, CH _{3i-pr})	123,0 (s, CH _{Ar})
23,6 (s, CH _{3i-pr})	123,1 (s, CH _{Ar})
26,5 (s, CH ₂)	123,4 (s, CH _{Ar})
27,6 (s, CH ₂)	135,8 (s, C _{Ar})
27,7 (s, CH _{i-pr})	136,2 (s, C _{Ar})
28,0 (s, CH _{i-pr})	147,0 (s, C _{Ar})
35,9 (s, CH _{tdp})	179,9 (s, C=N)
38,2 (s, CH ₂)	

Synthèse de l'imino phosphine 2



A une solution de l'imine **1** (18,40 g ; 68,38 mmol) dans 150 mL de THF à -78 °C on ajoute 44,9 mL (71,79 mmol) de *n*-BuLi (1,6 M) et on laisse revenir à température ambiante. Après 1 h d'agitation, on refroidit à nouveau la solution à -78 °C et on ajoute la chlorophosphine **a** (18,23 g ; 68,38 mmol). On laisse revenir à température ambiante et on évapore le solvant sous vide. On reprend le solide avec 120 mL de pentane et on filtre. On extrait avec trois fois 50 mL de pentane. On purifie ensuite le produit en le lavant avec trois fois 40 mL d'acétonitrile pour obtenir un solide blanc (24,25 g ; Rdt : 71,0 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

148,2 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

19,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 3,9$ Hz)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,31 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,56 (m, 1H, CH_2)

0,36 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,69 (m, 1H, CH_2)

0,99 (m, 1H, CH_2)

2,52 (d, $J_{\text{HH}} = 3,5$ Hz, 1H, PCCH_{tdp})

1,12 (m, 1H, CH_2)

3,56 (d, $J_{\text{HH}} = 3,9$ Hz, 1H, NCCH_{tdp})

1,16 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

3,01 (m, 1H, PCH)

1,20 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

3,02 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-pr}}$)

1,26 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

3,38 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-pr}}$)

1,34 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

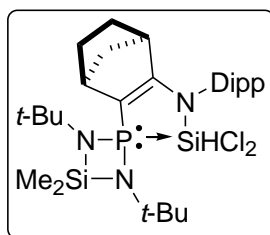
7,05-7,20 (m, 3H, CH_{Ar})

1,40 (m, 1H, CH_2)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

7,3 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	40,3 (s, $\text{NCCCH}_{\text{tdp}}$)
7,5 (d, $J_{\text{PC}} = 1,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	42,3 (s, PCCH_{tdp})
22,5 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	51,1 (d, $J_{\text{PC}} = 15,8$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
23,2 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	51,7 (d, $J_{\text{PC}} = 8,1$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
24,7 (d, $J_{\text{PC}} = 1,3$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	66,6 (d, $J_{\text{PC}} = 60,2$ Hz, PCH)
25,0 (s, CH_2)	122,9 (s, CH_{Ar})
25,3 (s, CH_2)	123,4 (s, CH_{Ar})
28,1 (d, $J_{\text{PC}} = 3,6$ Hz, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	123,5 (s, CH_{Ar})
28,7 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	136,9 (s, C_{Ar})
30,7 (s, CH_2)	137,0 (s, C_{Ar})
32,4 (d, $J_{\text{PC}} = 6,7$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	148,2 (s, C_{Ar})
37,5 (d, $J_{\text{PC}} = 7,4$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	180,8 (d, $J_{\text{PC}} = 10,4$ Hz, $\text{N}=\text{C}$)

Synthèse de la phosphino-N-silyl-énamine **3**



A une solution d'iminophosphine **2** (7,85 g ; 15,71 mmol) dans 80 mL de THF à -78 °C on ajoute 9,8 mL (15,71 mmol) de *n*-BuLi (1,6 M) et on laisse revenir à température ambiante. Après 1 h d'agitation, on refroidit à nouveau la solution à -78 °C et on ajoute un équivalent de SiHCl₃ (1,6 mL ; 15,71 mmol). On laisse revenir à température ambiante sous agitation pendant 1 h puis on évapore le solvant sous vide. On reprend le solide avec 60 mL de pentane et on filtre. On extrait avec deux fois 40 mL d'éther diéthylique. La solution est concentré et mise à cristalliser à -30 °C. On obtient des cristaux jaunes pâles (7,81 g ; Rdt : 83,0 %).

Point de fusion : 170-171 °C

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, C₆D₆, δ ppm)

43,1 (*J*_{PSi} = 223,8 Hz)

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, C₆D₆, δ ppm)

-87,2 (d, *J*_{PSi} = 223,8 Hz, Si_P)

14,2 (d, *J*_{PSi} = 3,9 Hz, Si_{Me})

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, δ ppm)

0,31 (s, 3H, CH_{3Si})

1,40 (d, *J*_{HH} = 6,8 Hz, 3H, CH_{3*i*-Pr})

0,66 (s, 3H, CH_{3Si})

1,47 (br d, *J*_{HH} = 8,5 Hz, 1H, CH₂)

1,03 (br d, *J*_{HH} = 8,5 Hz, 1H, CH₂)

1,59 (m, 2H, CH₂)

1,14 (d, *J*_{HH} = 6,8 Hz, 3H, CH_{3*i*-Pr})

2,41 (m, 1H, PCCH_{tdp})

1,16 (d, *J*_{HH} = 6,8 Hz, 3H, CH_{3*i*-Pr})

3,09 (m, 1H, NCCH_{tdp})

1,31 (br s, 18H, CH_{3*t*-Bu})

3,24 (sept, *J*_{HH} = 6,8 Hz, 1H, CH_{*i*-Pr})

1,31 (superposé avec le signal des méthyles, 2H, CH₂)

3,39 (sept, *J*_{HH} = 6,8 Hz, 1H, CH_{*i*-Pr})

6,45 (d, *J*_{PH} = 24,2 Hz, 1H, SiH)

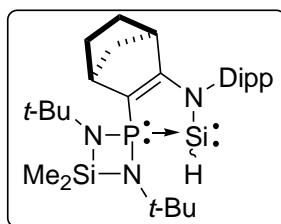
1,37 (d, *J*_{HH} = 6,8 Hz, 3H, CH_{3*i*-Pr})

7,04-7,28 (m, 3H, CH_{Ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

3,7 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	45,3 (d, $J_{\text{PC}} = 7,4$ Hz, PCCH_{tdp})
6,4 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	45,9 (d, $J_{\text{PC}} = 5,9$ Hz, CH_2)
25,0 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	51,6 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
25,1 (s, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	51,8 (d, $J_{\text{PC}} = 2,3$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
25,7 (d, $J_{\text{PC}} = 0,7$ Hz, CH_2)	92,1 (br d, $J_{\text{PC}} = 59,0$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
25,8 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	124,5 (s, 2C, CH_{Ar})
28,4 (s, 2C, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	127,5 (s, CH_{Ar})
28,8 (s, CH_2)	138,4 (d, $J_{\text{PC}} = 4,8$ Hz, C_{Ar})
32,5 (d, $J_{\text{PC}} = 5,8$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	147,1 (s, C_{Ar})
32,5 (d, $J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	147,1 (s, C_{Ar})
41,0 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, NCCH_{tdp})	183,5 (d, $J_{\text{PC}} = 23,2$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)

Synthèse de l'hydrogéno-silylène 4



A une solution de **3** (2,46 g ; 4,10 mmol) dans 80 mL de THF on ajoute du magnésium en poudre (130 mg ; 5,35 mmol). Après une nuit d'agitation à température ambiante on évapore le solvant sous vide et on reprend avec 40 mL de pentane. La solution est filtrée et le silylène **4** est extrait avec deux fois 40 mL de pentane. Après évaporation du solvant, le résidu est lavé avec deux fois 3 mL de pentane froid pour obtenir le silylène **4** analytiquement pur sous la forme d'un solide jaune pâle (1,52 g ; Rdt : 70,2 %).

Point de fusion : 168-169 °C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

4' : 91,2 ($J_{\text{PSi}} = 143,2$ Hz)

4'' : 90,4 ($J_{\text{PSi}} = 140,1$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

4' : -44,8 (d, $J_{\text{PSi}} = 143,2$ Hz, Si_P)

4'' : -38,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 140,1$ Hz, Si_P)

8,8 (d, $J_{\text{PSi}} = 3,8$ Hz, Si_Me)

8,5 (d, $J_{\text{PSi}} = 3,6$ Hz, Si_Me)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

4' : 0,27 (br s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,36 (d, $J_{\text{PH}} = 0,8$ Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

0,34 (br s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,48 (m, 1H, CH_2)

1,19 (br d, $J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, 1H, CH_2)

1,54 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,23 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,65 (br d, $J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, 1H, CH_2)

1,28 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,71 (m, 2H, CH_2)

1,31 (d, $J_{\text{PH}} = 0,7$ Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

2,51 (m, 1H, PCCH_{tdp})

1,33 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)

3,16 (m, 1H, NCCH_{tdp})

3,22 (sept, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

1,36 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

3,65 (sept, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

5,59 (d, $J_{\text{PH}} = 3,3$ Hz, $J_{\text{SiH}} = 85,1$ Hz, 1H, SiH)	1,48 (m, 1H, CH ₂)
7,09-7,27 (3H, CH _{Ar})	1,49 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, CH _{3<i>i</i>-Pr})
4'' : 0,27 (br s, 3H, CH _{3Si})	1,71 (m, 2H, CH ₂)
0,34 (br s, 3H, CH _{3Si})	1,83 (br d, $J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, 1H, CH ₂)
1,26 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, CH _{3<i>i</i>-Pr})	2,45 (m, 1H, PCCH _{tdp})
1,27 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, CH _{3<i>i</i>-Pr})	3,13 (m, 1H, NCCH _{tdp})
1,27 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH ₂)	3,32 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, CH _{<i>i</i>-Pr})
1,30 (d, $J_{\text{PH}} = 0,5$ Hz, 9H, CH _{3<i>t</i>-Bu})	3,53 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, CH _{<i>i</i>-Pr})
1,33 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH ₂)	5,76 (d, $J_{\text{PH}} = 2,9$ Hz, $J_{\text{SiH}} = 85,7$ Hz, 1H, SiH)
1,38 (d, $J_{\text{PH}} = 0,7$ Hz, 9H, CH _{3<i>t</i>-Bu})	7,09-7,27 (m, 3H, CH _{Ar})
1,39 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, CH _{3<i>i</i>-Pr})	

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, C₆D₆, δ ppm)

4' : 4,1 (d, $J_{\text{PC}} = 1,8$ Hz, CH _{3Si})	124,2 (s, CH _{Ar})
6,0 (d, $J_{\text{PC}} = 3,0$ Hz, CH _{3Si})	127,2 (s, CH _{Ar})
24,3 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})	139,3 (d, $J_{\text{PC}} = 6,4$ Hz, C _{Ar})
24,6 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})	147,3 (s, C _{Ar})
25,8 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, CH ₂)	147,78 (s, C _{Ar})
26,1 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})	182,0 (d, $J_{\text{PC}} = 42,6$ Hz, PC=CN)
26,2 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, CH _{3<i>i</i>-Pr})	4'' : 4,1 (d, $J_{\text{PC}} = 1,9$ Hz, CH _{3Si})
27,8 (s, CH _{<i>i</i>-Pr})	6,0 (d, $J_{\text{PC}} = 2,8$ Hz, CH _{3Si})
28,6 (s, CH _{<i>i</i>-Pr})	24,0 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})
29,3 (d, $J_{\text{PC}} = 0,8$ Hz, CH ₂)	24,2 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})
32,7 (d, $J_{\text{PC}} = 5,1$ Hz, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})	25,9 (d, $J_{\text{PC}} = 1,5$ Hz, CH ₂)
32,9 (d, $J_{\text{PC}} = 3,5$ Hz, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})	26,2 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})
41,2 (d, $J_{\text{PC}} = 6,0$ Hz, NCCH _{tdp})	26,2 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})
43,4 (d, $J_{\text{PC}} = 14,2$ Hz, PCCH _{tdp})	28,0 (s, CH _{<i>i</i>-Pr})
48,4 (d, $J_{\text{PC}} = 4,8$ Hz, CH ₂)	28,6 (s, CH _{<i>i</i>-Pr})
52,2 (m, 2C, C _{<i>t</i>-Bu})	29,3 (d, $J_{\text{PC}} = 1,0$ Hz, CH ₂)
100,5 (d, $J_{\text{PC}} = 33,6$ Hz, PC=CN)	32,6 (d, $J_{\text{PC}} = 5,3$ Hz, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})
124,0 (s, CH _{Ar})	33,0 (d, $J_{\text{PC}} = 3,5$ Hz, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})

41,0 (d, $J_{PC} = 5,5$ Hz, NCCH_{tdp})

43,3 (d, $J_{PC} = 14,5$ Hz, PCCH_{tdp})

49,9 (d, $J_{PC} = 4,1$ Hz, CH_2)

52,2 (m, 2C, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)

101,1 (d, $J_{PC} = 34,8$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)

123,9 (s, CH_{Ar})

124,1 (s, CH_{Ar})

127,2 (s, CH_{Ar})

140,0 (d, $J_{PC} = 7,3$ Hz, C_{Ar})

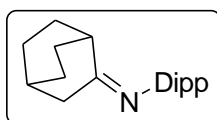
147,3 (s, C_{Ar})

147,5 (s, C_{Ar})

181,8 (d, $J_{PC} = 42,3$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)

IR (C_6D_6 , cm^{-1})

1954 ($\nu_{\text{Si-H}}$)

Synthèse de l'imine 5

A une solution de bicyclo[2,2,2]octanone (9,10 g ; 73,28 mmol) dans 40 mL de toluène est ajoutée la 2,6-diisopropylaniline (13,8 mL ; 73,28 mmol) et une quantité catalytique d'acide *para*-toluène sulfonique. Le mélange est chauffé durant une semaine à 135 °C avec un Dean Stark. Le solvant est ensuite évaporé et le solide est repris au pentane. On concentre ensuite la solution et celle-ci est mise à cristalliser à -30 °C pendant une nuit. On obtient l'imine **5** sous la forme de cristaux marron pâles (18,10 g ; Rdt : 87,1 %).

Point de fusion : 120-121 °C

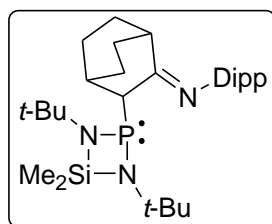
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)

1,20 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, CH _{3i-Pr})	1,96 (m, 1H, CH _{tdp})
1,25 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 6H, CH _{3i-Pr})	1,96 (superposé avec le signal du CH, 2H, NCCH ₂)
1,58 (m, 2H, CH ₂)	2,70 (m, 1H, NCCH _{tdp})
1,68 (m, 2H, CH ₂)	2,89 (sep, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 2H, CH _{i-Pr})
1,77 (m, 1H, CH ₂)	7,07-7,18 (3H, CH _{Ar})
1,91 (m, 3H, CH ₂)	

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)

23,1 (s, 2C, CH _{3i-Pr})	122,7 (s, CH _{Ar})
23,8 (s, 2C, CH _{3i-Pr})	123,1 (s, CH _{Ar})
24,6 (s, 2C, CH ₂)	123,4 (s, CH _{Ar})
25,2 (s, 2C, CH ₂)	136,4 (s, C _{Ar})
26,8 (s, CH _{tdp})	137,1 (s, C _{Ar})
27,8 (s, 2C, CH _{i-Pr})	145,2 (s, C _{Ar})
37,0 (s, NCCH ₂)	180,2 (s, C=N)
38,1 (s, NCCH _{tdp})	

Synthèse de l'iminophosphine **6**



A une solution de l'imine **5** (10,93 g ; 38,56 mmol) dans 120 mL de THF à -78 °C on ajoute 24,1 mL (38,56 mmol) de *n*-BuLi (1,6 M) et on laisse revenir à température ambiante. Après 1 h d'agitation, on refroidit à nouveau la solution à -78 °C et on ajoute la chlorophosphine **a** (10,29 g ; 38,56 mmol). On laisse revenir à température ambiante et on évapore le solvant sous vide. On reprend le solide avec 200 mL de pentane et on filtre. On extrait avec trois fois 120 mL de pentane. On purifie ensuite le produit en le lavant avec trois fois 40 mL d'acétonitrile pour obtenir un solide blanc (14,62 g ; Rdt : 73,8 %).

Point de fusion : 109-110 °C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

149,3 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

15,5 (d, $J_{\text{PSi}} = 2,3$ Hz)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,36 (s, 3H, CH_3Si)

2,20 (m, 1H, CH_2)

0,43 (s, 3H, CH_3Si)

2,28 (m, 1H, PCCH_{tdp})

1,23 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{t-Bu}$)

2,72 (br, 1H, PCH)

1,25 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{t-Bu}$)

2,83 (m, 1H, NCCH_{tdp})

1,26-1,30 (m, 12H, $\text{CH}_3\text{i-Pr}$)

3,01 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

1,41 (m, 2H, CH_2)

3,27 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

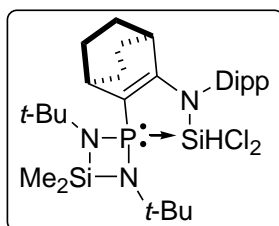
1,60 (m, 5H, CH_2)

7,07-7,21 (3H, CH_{Ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

7,3 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	32,4 (d, $J_{\text{PC}} = 13,0$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)
7,9 (d, $J_{\text{PC}} = 3,4$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	32,4 (s, 3C, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)
22,8 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	33,5 (s, PCCH_{tdp})
23,1 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	51,2 (d, $J_{\text{PC}} = 15,9$ Hz, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)
24,2 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	51,3 (d, $J_{\text{PC}} = 9,8$ Hz, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)
24,4 (s, CH_2)	63,0 (br d, $J_{\text{PC}} = 61,9$ Hz, PCH)
24,5 (d, $J_{\text{PC}} = 2,5$ Hz, CH_2)	123,2 (s, CH_{Ar})
24,6 (d, $J_{\text{PC}} = 1,3$ Hz, CH_2)	123,3 (s, CH_{Ar})
24,9 (d, $J_{\text{PC}} = 0,9$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	123,4 (s, CH_{Ar})
27,3 (d, $J_{\text{PC}} = 1,2$ Hz, NCCH_{tdp})	136,8 (s, C_{Ar})
27,9 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	137,1 (s, C_{Ar})
28,5 (s, CH_2)	147,1 (s, C_{Ar})
28,7 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	178,3 (d, $J_{\text{PC}} = 8,8$ Hz, $\text{C}=\text{N}$)

Synthèse de la phosphino-N-silyl-énamine **7**



A une solution d'iminophosphine **6** (2,21 g ; 4,30 mmol) dans 20 mL de THF à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ on ajoute 2,7 mL (4,30 mmol) de *n*-BuLi (1,6 M) et on laisse revenir à température ambiante. Après 1 h d'agitation, on refroidit à nouveau la solution à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ et on ajoute un équivalent de SiHCl_3 (435 μL ; 4,30 mmol). On laisse revenir à température ambiante sous agitation pendant 1 h puis on évapore le solvant sous vide. On reprend le solide avec 30 mL de dichlorométhane et on filtre. On extrait avec deux fois 10 mL de dichlorométhane. Après évaporation du solvant, le résidu est lavé avec 2,2 mL d'éther diéthylique froid pour obtenir l'énamine **7** analytiquement pure sous la forme d'un solide jaune pâle (2,05 g ; Rdt : 76,9 %).

Point de fusion : 212-213 $^{\circ}\text{C}$

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

38,1 ($J_{\text{PSi}} = 242,1$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-101,6 (d, $J_{\text{PSi}} = 242,1$ Hz, Si_P)

16,1 (d, $J_{\text{PSi}} = 4,7$ Hz, Si_Me)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,27 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

2,17 (m, 1H, PCCH_{tdp})

0,72 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

2,68 (m, 1H, NCCH_{tdp})

1,10 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

3,26 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 2H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

1,31 (m, 4H, CH_2)

6,45 (d, $J_{\text{PH}} = 23,5$ Hz, $J_{\text{SiH}} = 344,0$ Hz, 1H, SiH)

1,36 (d, $J_{\text{HH}} = 0,9$ Hz, 18H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

1,41 (superposé avec le signal des méthyles, 2H, CH_2)

7,12-7,24 (3H, CH_{Ar})

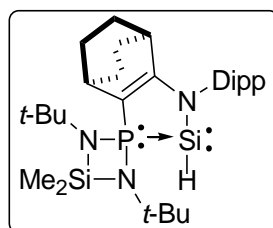
1,44 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,52 (m, 2H, CH_2)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

3,6 (d, $J_{\text{PC}} = 1,2$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	32,7 (d, $J_{\text{PC}} = 5,7$ Hz, 6C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)
6,6 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	52,2 (s, 2C, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
25,3 (s, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	87,7 (br, $J_{\text{PC}} = 70,9$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
25,4 (d, $J_{\text{PC}} = 1,2$ Hz, 2C, CH_2)	124,7 (s, 2C, CH_{Ar})
26,4 (s, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	127,4 (s, CH_{Ar})
27,6 (d, $J_{\text{PC}} = 0,7$ Hz, NCCH_{tdp})	136,9 (d, $J_{\text{PC}} = 6,9$ Hz, C_{Ar})
27,9 (d, $J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, 2C, CH_2)	148,0 (s, 2C, C_{Ar})
28,3 (s, 2C, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	180,5 (d, $J_{\text{PC}} = 19,6$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
32,3 (d, $J_{\text{PC}} = 6,5$ Hz, PCCH_{tdp})	

Synthèse de l'hydrogéo-silylène **8**



A une solution de **7** (525 mg ; 0,86 mmol) dans 15 mL de THF on ajoute du magnésium en poudre (27 mg ; 1,12 mmol). Après une nuit d'agitation à température ambiante on évapore le solvant sous vide et on reprend avec 20 mL d'éther diéthylique. La solution est filtrée et le silylène **8** est extrait avec deux fois 20 mL d'éther diéthylique. Le silylène **8** est obtenu par cristallisation lente depuis une solution dans l'éther diéthylique sous la forme de cristaux incolores (370 mg ; Rdt : 79,4 %).

Point de fusion : 182-183 °C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

97,5 ($J_{\text{PSi}} = 134,7$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-63,7 (d, $J_{\text{PSi}} = 134,7$ Hz, Si_P)

7,3 (d, $J_{\text{PSi}} = 3,3$ Hz, Si_Me)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,29 (br, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,46 (m, 4H, CH_2)

0,34 (br, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,59 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,22 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

2,34 (m, 1H, PCCH_{tdp})

1,24 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

3,01 (m, 1H, NCCH_{tdp})

1,30 (d, $J_{\text{PH}} = 0,5$ Hz, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

3,32 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

1,36 (superposé avec le signal des méthyles, 4H, CH_2)

3,39 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

1,37 (d, $J_{\text{PH}} = 0,6$ Hz, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

5,46 (d, $J_{\text{PH}} = 3,4$ Hz, $J_{\text{SiH}} = 85,6$ Hz, 1H, SiH)

1,43 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

7,12-7,26 (3H, CH_{Ar})

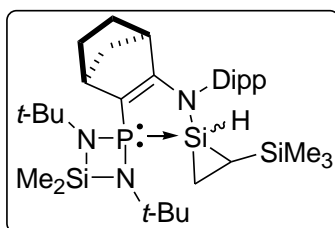
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

4,1 (d, $J_{\text{PC}} = 1,2$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	31,8 (d, $J_{\text{PC}} = 12,5$ Hz, PCCH_{tdp})
6,2 (d, $J_{\text{PC}} = 2,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	32,7 (d, $J_{\text{PC}} = 5,2$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3\text{r-Bu}}$)
24,3 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	32,9 (d, $J_{\text{PC}} = 3,6$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3\text{r-Bu}}$)
24,4 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	52,2 (m, 2C, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)
25,6 (d, $J_{\text{PC}} = 1,2$ Hz, CH_2)	98,6 (d, $J_{\text{PC}} = 34,3$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
25,8 (d, $J_{\text{PC}} = 1,8$ Hz, CH_2)	124,0 (s, CH_{Ar})
26,4 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	124,1 (s, CH_{Ar})
26,5 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	127,1 (s, CH_{Ar})
27,7 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	139,0 (d, $J_{\text{PC}} = 8,6$ Hz, C_{Ar})
28,2 (d, $J_{\text{PC}} = 1,8$ Hz, CH_2)	148,1 (s, C_{Ar})
28,3 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	148,4 (s, C_{Ar})
28,4 (d, $J_{\text{PC}} = 1,3$ Hz, CH_2)	173,5 (d, $J_{\text{PC}} = 36,9$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
28,6 (d, $J_{\text{PC}} = 4,5$ Hz, NCCH_{tdp})	

IR (C_6D_6 , cm^{-1})

1951 ($\nu_{\text{Si-H}}$)

Synthèse du silirane **9**



Dans un tube RMN, on dissout l'hydrogéno-silylène **4** (20,2 mg ; 0,038 mmol) dans 0,3 mL de vinyltriméthylsilane (2,047 mmol). On réalise l'analyse à 17 °C. Ratio **9'**/**9''** : 33/67.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

9' : 96,0 ($J_{\text{PSi}} = 40,7$ Hz)

9'' : 96,5 ($J_{\text{PSi}} = 36,2$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

9' : -72,3 (d, $J_{\text{PSi}} = 40,7$ Hz, Si_P)

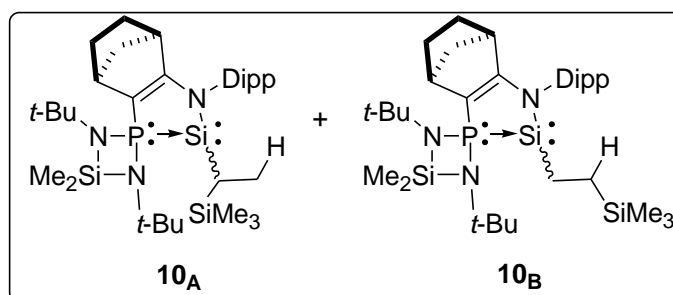
9'' : -70,2 (d, $J_{\text{PSi}} = 36,2$ Hz, Si_P)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

9' : 5,58 (d, $J_{\text{PH}} = 48,2$ Hz, $J_{\text{SiH}} = 288,5$ Hz, 1H, SiH)

9'' : 5,56 (d, $J_{\text{PH}} = 48,7$ Hz, $J_{\text{SiH}} = 291,7$ Hz, 1H, SiH)

Synthèse des silylènes **10_A** et **10_B**



Dans un tube RMN à haute pression contenant l'hydrogéno-silylène **4** (150,2 mg ; 0,285 mmol), on ajoute 0,3 mL de vinyltriméthylsilane (2,047 mmol). Après 2 h de chauffage à 120 °C, le solvant est évaporé sous vide. Le solide jaune obtenu est analysé sans autre purification. La conversion ainsi que les régio et diastéréosélectivités sont déterminées par RMN. Une solution concentrée dans le pentane permet d'obtenir à température ambiante des cristaux jaunes du silylène **10_A** (47,4 mg ; Rdt : 24,5 %).

Produit type Markovnikov **10_A** (**10'_A**/**10''_A**/**10'''_A** : 45/3/2) :

Point de fusion : 177-178 °C

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, C₆D₆, δ ppm)

10'_A : 76,8 ($J_{\text{PSi}} = 205,4$ Hz)

10'''_A : 84,3 ($J_{\text{PSi}} = 201,0$ Hz)

10''_A : 79,0 ($J_{\text{PSi}} = 199,3$ Hz)

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, C₆D₆, δ ppm)

10'_A : 2,6 (s, SiMe₃)

13,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 205,4$ Hz, Si_P)

5,2 (d, $J_{\text{PSi}} = 3,7$ Hz, Si_{Me})

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, δ ppm)

10'_A : 0,23 (s, 9H, CH_{3Si})

1,17-1,31 (m, 9H, CH_{3i-Pr})

0,42 (s, 3H, CH_{3SiN})

1,19 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH₂)

0,44 (s, 3H, CH_{3SiN})

0,77 (dd, $J_{\text{HH}} = 7,2$, $J_{\text{PH}} = 2,6$ Hz, 3H,

1,23 (br s, 9H, CH_{3t-Bu})

CH_{3CSiP})

1,30 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH₂)

1,07-1,19 (m, 1H, CH_{SiP})

1,47 (s, 9H, CH _{3t-Bu})	3,25 (br s, 1H, NCCH _{tdp})
1,54 (d, $J_{HH} = 6,8$ Hz, 3H, CH _{3i-Pr})	3,34 (sept, $J_{HH} = 6,8$ Hz, 1H, CH _{i-Pr})
1,60 (m, 1H, CH ₂)	3,77 (sept, $J_{HH} = 6,8$ Hz, 1H, CH _{i-Pr})
1,71 (m, 3H, CH ₂)	6,96-7,28 (3H, CH _{Ar})
2,55 (br s, 1H, PCCH _{tdp})	

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, C₆D₆, δ ppm)

10' _A : -0,4 (s, 3C, CH _{3Si})	42,3 (d, $J_{PC} = 5,7$ Hz, NCCH _{tdp})
4,0 (d, $J_{PC} = 3,3$ Hz, CH _{3SiN})	43,4 (d, $J_{PC} = 11,4$ Hz, PCCH _{tdp})
6,3 (d, $J_{PC} = 4,4$ Hz, CH _{3SiN})	47,4 (d, $J_{PC} = 4,0$ Hz, CH ₂)
10,9 (d, $J_{PC} = 5,8$ Hz, CH _{3CSiP})	50,5 (d, $J_{PC} = 3,9$ Hz, C _{t-Bu})
12,0 (d, $J_{PC} = 26,5$ Hz, CH _{SiP})	52,6 (s, C _{t-Bu})
24,1 (s, CH _{3i-Pr})	101,8 (d, $J_{PC} = 33,6$ Hz, PC=CN)
25,0 (s, CH _{3i-Pr})	123,5 (s, CH _{Ar})
25,1 (s, CH _{3i-Pr})	124,7 (s, CH _{Ar})
26,0 (d, $J_{PC} = 1,6$ Hz, CH ₂)	127,0 (s, CH _{Ar})
26,9 (d, $J_{PC} = 3,4$ Hz, CH _{3i-Pr})	141,2 (d, $J_{PC} = 1,9$ Hz, C _{Ar})
27,7 (s, CH _{i-Pr})	146,8 (s, C _{Ar})
28,7 (br s, CH _{i-Pr} , CH ₂)	147,1 (s, C _{Ar})
32,8 (d, $J_{PC} = 5,2$ Hz, 3C, CH _{3t-Bu})	173,4 (d, $J_{PC} = 37,0$ Hz, PC=CN)
33,8 (d, $J_{PC} = 2,5$ Hz, 3C, CH _{3t-Bu})	

Produit type anti-Markovnikov 10_B (10'_B/10''_B : 43/7) :

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, C₆D₆, δ ppm)

10' _B : 82,5 ($J_{PSi} = 188,0$ Hz)	10'' _B : 81,0 ($J_{PSi} = 182,3$ Hz)
---	--

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, C₆D₆, δ ppm)

10' _B : 1,7 (d, $J_{PSi} = 188,0$ Hz, Si _P)	10'' _B : 2,6 (s, SiMe ₃)
2,6 (s, SiMe ₃)	4,8 (d, $J_{PSi} = 1,8$ Hz, Si _{Me})
4,1 (d, $J_{PSi} = 3,7$ Hz, Si _{Me})	8,4 (d, $J_{PSi} = 182,3$ Hz, Si _P)

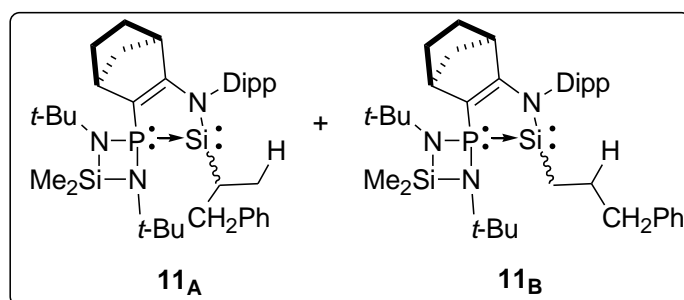
RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

10°B : -0,02 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	1,37-1,51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_{2\text{SiP}}$)
0,36 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{SiN}}$)	1,51 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)
0,38 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{SiN}}$)	1,55 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
0,59-0,71 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_{2\text{SiP}}$)	1,60 (m, 1H, CH_2)
0,79-0,89 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_{2\text{SiP}}$)	1,71 (m, 3H, CH_2)
1,17-1,31 (m, 9H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	2,51 (br s, 1H, PCCH_{tdp})
1,19 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)	3,25 (br s, 1H, NCCH_{tdp})
1,23 (brs, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	3,34 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
1,30 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)	3,65 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
	6,96-7,28 (3H, CH_{Ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

10°B : -1,4 (s, 3C, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	33,7 (d, $J_{\text{PC}} = 2,5$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)
4,5 (d, $J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{SiN}}$)	41,6 (d, $J_{\text{PC}} = 6,2$ Hz, NCCH_{tdp})
5,9 (d, $J_{\text{PC}} = 3,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{SiN}}$)	43,3 (d, $J_{\text{PC}} = 12,3$ Hz, PCCH_{tdp})
10,0 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_{2\text{SiP}}$)	47,3 (d, $J_{\text{PC}} = 4,1$ Hz, CH_2)
10,7 (d, $J_{\text{PC}} = 3,9$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_{2\text{SiP}}$)	50,4 (d, $J_{\text{PC}} = 3,3$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
23,7 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	52,6 (s, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
24,8 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	100,8 (d, $J_{\text{PC}} = 32,9$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
25,1 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	123,5 (s, CH_{Ar})
25,9 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, CH_2)	124,6 (s, CH_{Ar})
27,5 (d, $J_{\text{PC}} = 3,4$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	127,1 (s, CH_{Ar})
27,8 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	140,0 (d, $J_{\text{PC}} = 3,7$ Hz, C_{Ar})
28,7 (br s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	146,8 (s, C_{Ar})
29,0 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, CH_2)	147,6 (s, C_{Ar})
33,0 (d, $J_{\text{PC}} = 4,7$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	174,4 (d, $J_{\text{PC}} = 39,3$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)

Synthèse des silylènes **11_A** et **11_B**



Dans un tube RMN à haute pression contenant l'hydrogéno-silylène **4** (128,9 mg ; 0,244 mmol), on ajoute 0,3 mL d'allylbenzène (2,259 mmol). Après 15 h de chauffage à 120 °C, le solvant est évaporé sous vide. Le solide jaune obtenu est analysé sans autre purification. La conversion ainsi que les régio et diastéréosélectivités sont déterminées par RMN.

Produit type Markovnikov **11_A** (20 %) :

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

77,7 ($J_{\text{PSi}} = 183,4$ Hz)

Produit type anti-Markovnikov **11_B** (**11'_B/11''_B : 79/1**) :

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

11'_B : 82,1 ($J_{\text{PSi}} = 186,3$ Hz)

11''_B : 81,0 ($J_{\text{PSi}} = 178,2$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

11'_B : 4,4 (d, $J_{\text{PSi}} = 2,0$ Hz, Si_{Me})

5,3 (d, $J_{\text{PSi}} = 186,3$ Hz, Si_{P})

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

11'_B : 0,29 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{SiN}}$)

0,37 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{SiN}}$)

0,76-0,97 (m, 1H, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)

1,18 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

1,20-1,33 (m, 9H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,19-1,40 (superposé avec le signal des méthyles, 3H, CH_2 , $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)

1,49 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

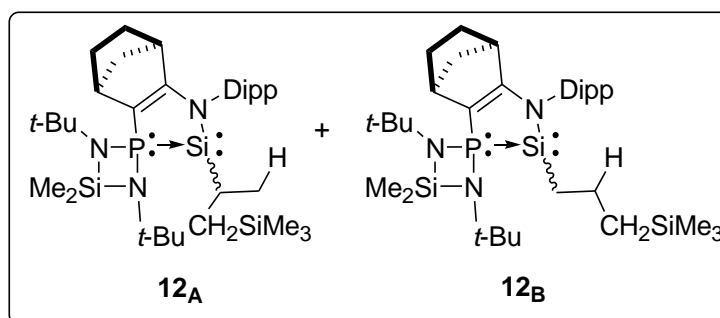
1,57 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,58 (superposé avec le signal du méthyle, 2H, CH ₂)	2,53 (br s, 1H, PCCH _{tdp})
1,71 (m, 2H, CH ₂)	3,24 (m, 2H, NCCH _{tdp} , CH _{i-Pr})
1,70-1,96 (m, 2H, PhCH ₂ CH ₂ CH ₂)	3,71 (sept, $J_{HH} = 6,8$ Hz, 1H, CH _{i-Pr})
2,49-2,73 (m, 2H, PhCH ₂ CH ₂ CH ₂)	6,91-7,32 (8H, CH _{Ar})

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, C₆D₆, δ ppm)

11'B : 3,0 (d, $J_{PC} = 2,1$ Hz, CH _{3SiN})	42,0 (d, $J_{PC} = 12,1$ Hz, PCCH _{tdp})
4,5 (d, $J_{PC} = 3,7$ Hz, CH _{3SiN})	45,9 (d, $J_{PC} = 4,0$ Hz, CH ₂)
16,3 (d, $J_{PC} = 0,6$ Hz, PhCH ₂ CH ₂ CH ₂)	49,0 (d, $J_{PC} = 3,4$ Hz, C _{t-Bu})
22,6 (s, CH _{3i-Pr})	51,1 (s, C _{t-Bu})
23,5 (s, CH _{3i-Pr})	100,0 (d, $J_{PC} = 33,4$ Hz, PC=CN)
23,8 (s, CH _{3i-Pr})	122,2 (s, CH _{Ar})
24,5 (d, $J_{PC} = 1,3$ Hz, CH ₂)	123,2 (s, CH _{Ar})
25,9 (d, $J_{PC} = 3,4$ Hz, CH _{3i-Pr})	124,3 (s, CH _{Ar})
26,4 (s, CH _{i-Pr})	125,7 (s, CH _{Ar})
27,3 (br s, CH _{i-Pr})	127,0 (s, 2C, CH _{Ar})
27,6 (d, $J_{PC} = 1,4$ Hz, CH ₂)	127,5 (s, 2C, CH _{Ar})
28,1 (d, $J_{PC} = 8,1$ Hz, PhCH ₂ CH ₂ CH ₂)	137,5 (d, $J_{PC} = 3,4$ Hz, C _{Ar})
31,6 (d, $J_{PC} = 4,7$ Hz, 3C, CH _{3t-Bu})	138,7 (s, C _{Ar})
32,2 (d, $J_{PC} = 2,5$ Hz, 3C, CH _{3t-Bu})	145,7 (s, C _{Ar})
38,7 (s, PhCH ₂ CH ₂ CH ₂)	146,1 (s, C _{Ar})
40,2 (d, $J_{PC} = 6,1$ Hz, NCCH _{tdp})	173,1 (d, $J_{PC} = 39,1$ Hz, PC=CN)

Synthèse des silylènes 12_A et 12_B



Dans un tube RMN à haute pression contenant l'hydrogéno-silylène **4** (145,3 mg ; 0,275 mmol), on ajoute 0,3 mL d'allyltriméthylsilane (1,888 mmol). Après 8 h de chauffage à 120 °C, le solvant est évaporé sous vide. Le solide jaune obtenu est analysé sans autre purification. La conversion ainsi que les régio et diastéréosélectivités sont déterminées par RMN. Une solution concentrée dans l'éther diéthylique permet d'obtenir à température ambiante des cristaux jaunes du silylène **12_B** (120,9 mg ; Rdt : 68,5 %).

Produit type Markovnikov 12_A (2 %) :

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

77,7 (s)

Produit type anti-Markovnikov 12_B ($12'_B/12''_B$: 88/10) :

Point de fusion : 177-178 °C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

$12'_B$: 81,8 ($J_{\text{PSi}} = 188,2$ Hz)

$12''_B$: 81,0 ($J_{\text{PSi}} = 180,6$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

$12'_B$: 0,2 (s, SiMe_3)

4,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 2,0$ Hz, SiMe)

5,4 (d, $J_{\text{PSi}} = 188,2$ Hz, SiP)

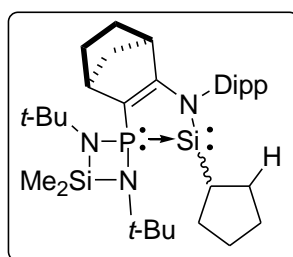
RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

$12'_\text{B}$: 0,00 (s, 9H, CH_3Si)	1,39-1,52 (superposé avec le signal des méthyles, 2H, CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$)
0,38 (s, 6H, CH_3SiN)	1,58 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
0,55-0,75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$)	1,54-1,67 (superposé avec le signal du méthyle, 3H, CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$)
0,94-1,15 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$)	1,72 (m, 2H, CH_2)
1,19 (m, 1H, CH_2)	2,55 (br s, 1H, PCCH_{tdp})
1,22 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	3,25 (br s, 1H, NCCH_{tdp})
1,24 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	3,30 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
1,25 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	3,75 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
1,31 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	7,07-7,28 (3H, CH_{Ar})
1,34 (superposé avec le signal du méthyle, 1H, CH_2)	
1,50 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

$12'_\text{B}$: -1,3 (s, 3C, CH_3Si)	33,6 (d, $J_{\text{PC}} = 2,4$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)
4,6 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, CH_3SiN)	41, (d, $J_{\text{PC}} = 6,1$ Hz, NCCH_{tdp})
6,0 (d, $J_{\text{PC}} = 3,7$ Hz, CH_3SiN)	43,4 (d, $J_{\text{PC}} = 12,1$ Hz, PCCH_{tdp})
21,2 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$)	47,3 (d, $J_{\text{PC}} = 3,8$ Hz, CH_2)
21,7 (d, $J_{\text{PC}} = 10,4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$)	50,5 (d, $J_{\text{PC}} = 3,6$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
22,5 (d, $J_{\text{PC}} = 1,0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$)	52,5 (s, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
24,0 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	101,5 (d, $J_{\text{PC}} = 33,7$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
24,9 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	123,5 (s, CH_{Ar})
25,2 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	124,5 (s, CH_{Ar})
26,0 (br s, CH_2)	127,0 (s, CH_{Ar})
27,2 (d, $J_{\text{PC}} = 3,3$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	139,1 (d, $J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, C_{Ar})
27,7 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	147,0 (s, C_{Ar})
28,7 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	147,5 (s, C_{Ar})
29,0 (br s, CH_2)	174,1 (d, $J_{\text{PC}} = 39,1$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
33,1 (d, $J_{\text{PC}} = 4,7$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	

Synthèse du silylène **13**



Dans un tube RMN à haute pression contenant l'hydrogéno-silylène **4** (210,0 mg ; 0,398 mmol), on ajoute 0,3 mL de cyclopentène (3,277 mmol). Après 40 h de chauffage à 120 °C, le solvant est évaporé sous vide. Le solide jaune obtenu est analysé sans autre purification. La conversion ainsi que la diastéréosélectivité sont déterminées par RMN. Une solution concentrée dans le pentane permet d'obtenir à température ambiante des cristaux jaunes du silylène **13** (87,6 mg ; Rdt : 36,9 %).

Point de fusion : 180-181 °C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

13' (95,0 %) : 78,9 ($J_{\text{PSi}} = 182,5$ Hz)

13'' (5,0 %) : 75,7 ($J_{\text{PSi}} = 177,2$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

13' : -1,3 (d, $J_{\text{PSi}} = 182,5$ Hz, Si_P)

4,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 1,9$ Hz, Si_Me)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

13' : 0,27 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,46 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

0,30 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,60 (m, 1H, CH_2)

1,08-1,26 (m, 9H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,71 (m, 3H, CH_2)

1,19 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)

2,46 (br s, 1H, PCCH_{tdp})

3,15 (br s, 1H, NCCH_{tdp})

1,12 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

3,21 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

1,30 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)

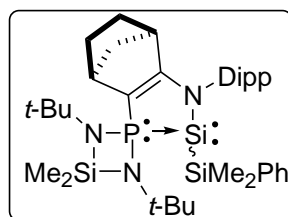
3,66 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

1,41 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

6,80-7,20 (3H, CH_{Ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

13' : 4,6 (d, $J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	33,4 (s, CH_2)
5,9 (d, $J_{\text{PC}} = 3,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	33,7 (d, $J_{\text{PC}} = 2,7$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)
23,7 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	41,6 (d, $J_{\text{PC}} = 6,0$ Hz, NCCH_{tdp})
25,0 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	43,3 (d, $J_{\text{PC}} = 12,0$ Hz, PCCH_{tdp})
25,3 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	47,2 (d, $J_{\text{PC}} = 3,9$ Hz, CH_2)
26,0 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, CH_2)	50,4 (d, $J_{\text{PC}} = 3,4$ Hz, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)
26,7 (s, $\text{CH}_{2\text{cyclopentane}}$)	52,6 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)
27,1 (d, $J_{\text{PC}} = 3,1$ Hz, $\text{CH}_{\text{cyclopentane}}$)	101,3 (d, $J_{\text{PC}} = 33,7$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
27,6 (d, $J_{\text{PC}} = 3,1$ Hz, $\text{CH}_{2\text{cyclopentane}}$)	123,4 (s, CH_{Ar})
27,8 (d, $J_{\text{PC}} = 1,3$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	124,6 (s, CH_{Ar})
27,8 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	127,0 (s, CH_{Ar})
28,4 (s, $\text{CH}_{2\text{cyclopentane}}$)	139,3 (d, $J_{\text{PC}} = 3,3$ Hz, C_{Ar})
28,8 (br s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	146,9 (s, C_{Ar})
29,1 (d, $J_{\text{PC}} = 1,7$ Hz, $\text{CH}_{2\text{cyclopentane}}$)	147,4 (s, C_{Ar})
32,9 (d, $J_{\text{PC}} = 4,8$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	174,2 (d, $J_{\text{PC}} = 39,0$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)

Synthèse du silylène silylé 15

A une solution de chlorosilylène **14** (630 mg ; 1,18 mmol) dans 20 mL de THF à -78 °C, on ajoute un équivalent d'une solution de PhMe₂SiLi. On laisse agiter 30 minutes à -78 °C puis 14 h à température ambiante. On évapore ensuite le solvant sous vide et le résidu est repris avec 30 mL de pentane. La solution est filtrée et **15** est extrait avec deux fois 20 mL de pentane. Une solution de **15** dans le pentane à -30 °C permet d'obtenir le silylène **15** analytiquement pur sous la forme d'un solide jaune-orangé (469 mg ; Rdt : 59,4 %).

Point de fusion : 169-170 °C

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, C₆D₆, δ ppm)

15' : 77,6 (*J*_{PSi} = 186,8 Hz)

15'' : 80,3

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, C₆D₆, δ ppm)

15' : -8,3 (d, *J*_{PSi} = 186,8 Hz, Si_P)

2,9 (d, *J*_{PSi} = 1,3 Hz, Si_{Me})

-1,4 (d, *J*_{PSi} = 7,7 Hz, Si_{Si})

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, δ ppm)

15' : 0,00 (s, 3H, CH_{3Si})

1,09 (d, *J*_{HH} = 6,7 Hz, 3H, CH_{3*i*-Pr})

0,07 (s, 3H, CH_{3Si})

1,19 (d, *J*_{HH} = 6,7 Hz, 3H, CH_{3*i*-Pr})

0,12 (s, 3H, CH_{3SiN})

1,25 (m, 2H, CH₂)

0,37 (s, 3H, CH_{3SiN})

1,47 (m, 3H, CH₂)

0,93 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH₂)

2,28 (br s, 1H, PCCH_{tdp})

0,95 (d, *J*_{HH} = 6,7 Hz, 3H, CH_{3*i*-Pr})

3,00 (m, 2H, NCCH_{tdp}, CH_{*i*-Pr})

0,96 (d, *J*_{HH} = 6,9 Hz, 3H, CH_{3*i*-Pr})

3,23 (sept, *J*_{HH} = 6,8 Hz, 1H, CH_{*i*-Pr})

1,03 (s, 9H, CH_{3*t*-Bu})

6,90 (m, 5H, CH_{Ar})

1,07 (s, 9H, CH_{3*t*-Bu})

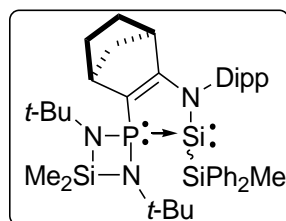
7,11 (m, 1H, CH_{Ar})

7,28-7,33 (m, 2H, CH_{Ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

15' : -1,6 (d, $J_{\text{PC}} = 9,9$ Hz, 2C, CH_3Si)	48,8 (d, $J_{\text{PC}} = 4,5$ Hz, CH_2)
4,2 (d, $J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, CH_3SiN)	51,7 (d, $J_{\text{PC}} = 1,9$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
6,1 (d, $J_{\text{PC}} = 2,6$ Hz, CH_3SiN)	52,3 (s, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
25,1 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	103,4 (d, $J_{\text{PC}} = 48,1$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
25,4 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	123,6 (s, CH_{Ar})
25,6 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	124,4 (s, CH_{Ar})
26,1 (d, $J_{\text{PC}} = 1,8$ Hz, CH_2)	127,3 (s, CH_{Ar})
26,9 (br s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	127,7 (s, 2C, CH_{Ar})
27,8 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	127,9 (s, CH_{Ar})
28,4 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	134,6 (s, 2C, CH_{Ar})
29,1 (d, $J_{\text{PC}} = 1,5$ Hz, CH_2)	139,6 (d, $J_{\text{PC}} = 4,3$ Hz, C_{Ar})
32,9 (d, $J_{\text{PC}} = 5,7$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	143,3 (d, $J_{\text{PC}} = 4,0$ Hz, C_{Ar})
33,1 (d, $J_{\text{PC}} = 3,8$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	147,0 (s, C_{Ar})
41,7 (d, $J_{\text{PC}} = 4,1$ Hz, NCCH_{tdp})	147,3 (s, C_{Ar})
43,6 (d, $J_{\text{PC}} = 12,0$ Hz, PCCH_{tdp})	172,0 (d, $J_{\text{PC}} = 34,1$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)

Synthèse du silylène silylé **16**



A une solution de chlorosilylène **14** (310 mg ; 0,55 mmol) dans 5 mL de THF à -78 °C, on ajoute 2,32 mL d'une solution de Ph₂MeSiLi (c = 0,238 mol.L⁻¹). On laisse agiter 30 minutes à basse température puis on laisse revenir à température ambiante. On évapore ensuite le solvant sous vide et le résidu est repris avec 10 mL de pentane. La solution est filtrée et **16** est extrait avec deux fois 10 mL de pentane. Après évaporation du solvant, le résidu est lavé avec deux fois 0,7 mL de pentane froid pour obtenir le silylène **16** analytiquement pur sous la forme d'un solide jaune (368 mg ; Rdt : 92,3 %).

Point de fusion : 185-186 °C

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, C₆D₆, δ ppm)

79,5 (*J*_{PSi} = 187,3 Hz)

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, C₆D₆, δ ppm)

-20,2 (d, *J*_{PSi} = 187,3 Hz, Si_P)

3,8 (d, *J*_{PSi} = 1,2 Hz, Si_{Me})

-17,1 (d, *J*_{PSi} = 4,2 Hz, Si_{Si})

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, δ ppm)

0,19 (s, 3H, CH_{3Si})

1,43 (d, *J*_{HH} = 6,7 Hz, 3H, CH_{3*i*-Pr})

0,35 (s, 3H, CH_{3Si})

1,50 (m, 2H, CH₂)

1,04 (s, 3H, CH_{3Si})

1,76 (m, 3H, CH₂)

1,21 (d, *J*_{HH} = 6,8 Hz, 3H, CH_{3*i*-Pr})

2,55 (br s, 1H, PCCH_{tdp})

1,23 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH₂)

3,25 (br s, 1H, NCCH_{tdp})

1,25 (d, *J*_{HH} = 6,8 Hz, 6H, CH_{3*i*-Pr})

3,27 (sept, *J*_{HH} = 6,8 Hz, 1H, CH_{*i*-Pr})

1,26 (s, 9H, CH_{3*t*-Bu})

3,50 (sept, *J*_{HH} = 6,7 Hz, 1H, CH_{*i*-Pr})

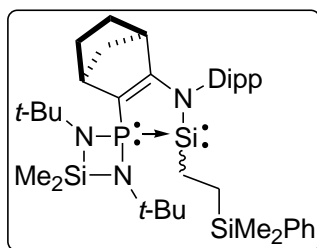
1,33 (s, 9H, CH_{3*t*-Bu})

7,00-7,70 (m, 13H, CH_{Ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,9 (d, $J_{\text{PC}} = 5,1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	123,5 (s, CH_{Ar})
3,5 (d, $J_{\text{PC}} = 2,2$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	124,0 (s, CH_{Ar})
5,8 (d, $J_{\text{PC}} = 2,6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	127,0 (s, CH_{Ar})
24,9 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	127,3 (s, 2C, CH_{Ar})
25,1 (s, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	127,3 (s, 2C, CH_{Ar})
25,8 (d, $J_{\text{PC}} = 1,7$ Hz, CH_2)	127,8 (s, CH_{Ar})
25,9 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	127,9 (s, CH_{Ar})
27,5 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	135,5 (s, CH_{Ar})
28,0 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	135,5 (s, CH_{Ar})
28,7 (d, $J_{\text{PC}} = 1,5$ Hz, CH_2)	135,6 (s, CH_{Ar})
32,5 (d, $J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	135,6 (s, CH_{Ar})
32,6 (d, $J_{\text{PC}} = 4,1$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	139,5 (d, $J_{\text{PC}} = 4,8$ Hz, C_{Ar})
41,4 (d, $J_{\text{PC}} = 3,9$ Hz, NCCH_{tdp})	141,0 (d, $J_{\text{PC}} = 3,3$ Hz, C_{Ar})
43,3 (d, $J_{\text{PC}} = 12,2$ Hz, PCCH_{tdp})	141,2 (d, $J_{\text{PC}} = 7,9$ Hz, C_{Ar})
48,7 (d, $J_{\text{PC}} = 4,3$ Hz, CH_2)	146,9 (s, C_{Ar})
51,4 (d, $J_{\text{PC}} = 1,4$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)	147,0 (s, C_{Ar})
51,8 (s, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)	172,7 (d, $J_{\text{PC}} = 33,5$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
102,9 (d, $J_{\text{PC}} = 48,2$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)	

Synthèse de l'alkylsilylène **17**



Dans un tube RMN à haute pression contenant une solution de **15** (150 mg ; 0,225 mmol) dans 0,3 mL de THF est ajoutée une pression d'éthylène (10 bar). Après 40 h à 85 °C, le solvant est évaporé sous vide. Le solide orange obtenu est analysé sans autre purification (134 mg ; Rdt : 85,9 %).

Point de fusion : 165-166 °C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

17' : 82,3 ($J_{\text{PSi}} = 187,6$ Hz)

17'' : 80,7 ($J_{\text{PSi}} = 195,4$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

17' : -2,0 (s, $\text{Si}_{\text{Me}_2\text{Ph}}$)

1,5 (d, $J_{\text{PSi}} = 187,6$ Hz, Si_{P})

4,2 (d, $J_{\text{PSi}} = 1,7$ Hz, Si_{N})

17'' : -2,2 (s, $\text{Si}_{\text{Me}_2\text{Ph}}$)

0,9 (d, $J_{\text{PSi}} = 195,4$ Hz, Si_{P})

4,9 (d, $J_{\text{PSi}} = 1,7$ Hz, Si_{N})

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

17' : 0,00 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

0,03 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

0,15 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{SiN}}$)

0,20 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{SiN}}$)

0,47-0,68 (m, 2H, CH_2)

0,90 (m, 1H, CH_2)

0,96 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

0,97 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)

1,02 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,03 (d, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,13 (d, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,26 (m, 1H, CH_2)

1,32 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

1,35 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)

1,36 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

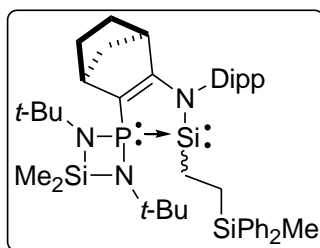
1,41 (m, 1H, CH_2)

1,52 (m, 3H, CH ₂)	3,12 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, CH _{<i>i</i>-Pr})
2,31 (br s, 1H, PCCH _{tdp})	3,46 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, CH _{<i>i</i>-Pr})
3,06 (br s, 1H, NCCH _{tdp})	6,80-7,30 (m, 8H, CH _{Ar})

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, C₆D₆, δ ppm)

17' : -4,4 (s, CH _{3Si})	41,9 (d, $J_{\text{PC}} = 12,3$ Hz, PCCH _{tdp})
-4,3 (s, CH _{3Si})	45,9 (d, $J_{\text{PC}} = 3,8$ Hz, CH ₂)
3,1 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, CH _{3SiN})	48,9 (d, $J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, C _{<i>t</i>-Bu})
4,5 (d, $J_{\text{PC}} = 3,6$ Hz, CH _{3SiN})	51,1 (s, C _{<i>t</i>-Bu})
8,5 (s, CH _{2Si})	99,3 (d, $J_{\text{PC}} = 32,8$ Hz, PC=CN)
8,6 (d, $J_{\text{PC}} = 4,2$ Hz, CH _{2Si})	122,1 (s, CH _{Ar})
22,7 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})	123,2 (s, CH _{Ar})
23,4 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})	125,7 (s, CH _{Ar})
23,7 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})	126,5 (s, 2C, CH _{Ar})
24,5 (br s, CH ₂)	127,4 (s, CH _{Ar})
26,1 (d, $J_{\text{PC}} = 3,4$ Hz, CH _{3<i>i</i>-Pr})	132,7 (s, 2C, CH _{Ar})
26,4 (s, CH _{<i>i</i>-Pr})	137,5 (d, $J_{\text{PC}} = 3,7$ Hz, C _{Ar})
27,3 (s, CH _{<i>i</i>-Pr})	138,8 (s, C _{Ar})
27,6 (br s, CH ₂)	145,7 (s, C _{Ar})
31,5 (d, $J_{\text{PC}} = 4,6$ Hz, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})	146,1 (s, C _{Ar})
32,2 (d, $J_{\text{PC}} = 2,5$ Hz, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})	173,1 (d, $J_{\text{PC}} = 39,2$ Hz, PC=CN)
40,2 (d, $J_{\text{PC}} = 6,2$ Hz, NCCH _{tdp})	

Synthèse de l'alkylsilylène **18**



Dans un tube RMN à haute pression contenant une solution de **16** (35 mg ; 0,047 mmol) dans 0,3 mL de C₆D₆ est ajoutée une pression d'éthylène (10 bar). Après 72 h à 85 °C suivi de 4 h à 150 °C, le solvant est évaporé sous vide. Le solide jaune obtenu est analysé sans autre purification.

Point de fusion : 174-175 °C

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, C₆D₆, δ ppm)

82,0 ($J_{\text{PSi}} = 187,5$ Hz)

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, C₆D₆, δ ppm)

-6,1 (s, SiPh₂Me)

4,4 (d, $J_{\text{PSi}} = 2,0$ Hz, SiMe)

-1,6 (d, $J_{\text{PSi}} = 187,5$ Hz, SiP)

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, δ ppm)

0,36 (s, 3H, CH_{3Si})

1,60 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, CH_{3*i*-Pr})

0,37 (s, 3H, CH_{3Si})

1,60 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH₂)

0,46 (s, 3H, CH_{3Si})

1,09 (s, 9H, CH_{3*t*-Bu})

1,72 (m, 2H, CH₂)

1,15 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, CH_{3*i*-Pr})

2,50 (br s, 1H, PCCH_{tdp})

1,18 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, CH_{3*i*-Pr})

3,23 (br s, 1H, NCCH_{tdp})

1,19 (superposé avec le signal des méthyles, 3H, CH₂)

3,28 (sept, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 1H, CH_{*i*-Pr})

1,26 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, CH_{3*i*-Pr})

3,72 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, CH_{*i*-Pr})

1,30-1,52 (m, 4H, CH₂)

7,11-7,21 (m, 8H, CH_{Ar})

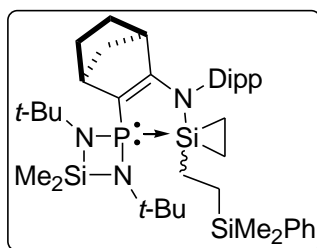
1,54 (s, 9H, CH_{3*t*-Bu})

7,48-7,58 (m, 5H, CH_{Ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-5,7 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	48,8 (d, $J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
3,0 (d, $J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	51,1 (s, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
4,3 (d, $J_{\text{PC}} = 3,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	99,3 (d, $J_{\text{PC}} = 33,1$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
7,2 (d, $J_{\text{PC}} = 4,5$ Hz, $\text{CH}_{2\text{Si}}$)	122,2 (s, CH_{Ar})
8,5 (s, $\text{CH}_{2\text{Si}}$)	123,3 (s, CH_{Ar})
22,6 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	125,7 (s, CH_{Ar})
23,3 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	126,5 (s, 2C, CH_{Ar})
23,6 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	126,6 (s, CH_{Ar})
24,5 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, CH_2)	127,6 (s, CH_{Ar})
26,0 (d, $J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	127,7 (s, CH_{Ar})
26,3 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	133,6 (s, 2C, CH_{Ar})
27,3 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	133,8 (s, 3C, CH_{Ar})
27,5 (d, $J_{\text{PC}} = 1,4$ Hz, CH_2)	136,7 (s, C_{Ar})
31,3 (d, $J_{\text{PC}} = 4,7$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	137,0 (s, C_{Ar})
32,2 (d, $J_{\text{PC}} = 2,5$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	137,5 (d, $J_{\text{PC}} = 3,5$ Hz, C_{Ar})
40,2 (d, $J_{\text{PC}} = 6,2$ Hz, NCCH_{tdp})	145,7 (s, C_{Ar})
41,8 (d, $J_{\text{PC}} = 12,2$ Hz, PCCH_{tdp})	146,1 (s, C_{Ar})
45,8 (d, $J_{\text{PC}} = 4,0$ Hz, CH_2)	173,1 (d, $J_{\text{PC}} = 39,2$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)

Synthèse du silacyclopropane **19**



Dans un tube RMN à haute pression contenant le silylène **17**, on ajoute une pression d'éthylène (12 bar) pour obtenir le silirane **19** (Ratio **17/19** à 25 °C : 60/40)

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

104,6 (br s)

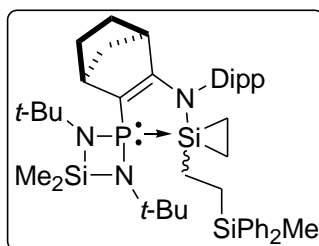
RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-56,9 (d, $J_{\text{PSi}} = 21,1$ Hz, Si_{P})

-1,5 (s, $\text{Si}_{\text{Me}_2\text{Ph}}$)

9,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 0,9$ Hz, Si_{N})

Synthèse du silacyclopropane **20**



Dans un tube RMN à haute pression contenant le silylène **18**, on ajoute une pression d'éthylène (12 bar) pour obtenir le silirane **20** (Ratio **18/20** à 25 °C : 25/75).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

104,5 (br s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-57,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 21,4$ Hz, Si_P)

-5,8 (s, Si_Si)

9,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 0,9$ Hz, Si_Me)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,47 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

0,61 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

0,79 (m, 4H, CH_2)

0,98 (m, 1H, CH_2)

1,12 (m, 2H, CH_2)

1,15 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,18 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,19 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,25 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

1,28 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

1,33-1,47 (m, 3H, CH_2)

1,65-1,85 (m, 4H, CH_2)

2,38 (br s, 1H, $\text{PCCH}_{t\text{dp}}$)

3,30 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

3,32 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

3,67 (br s, 1H, $\text{NCCH}_{t\text{dp}}$)

7,01-7,20 (m, 8H, CH_Ar)

7,48-7,55 (m, 5H, CH_Ar)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-5,7 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

-1,4 (d, $J_{\text{PC}} = 6,8$ Hz, CH_2)

-1,2 (d, $J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, CH_2)

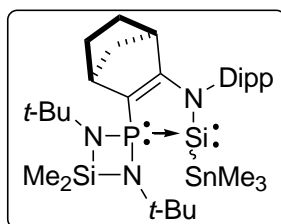
4,3 (d, $J_{\text{PC}} = 35,1$ Hz, CH_2)

4,9 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

5,7 (d, $J_{\text{PC}} = 3,1$ Hz, CH_2)

6,4 (d, $J_{PC} = 5,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	49,3 (d, $J_{PC} = 12,9$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
23,2 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	119,7 (d, $J_{PC} = 49,6$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
23,4 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	122,8 (s, CH_{Ar})
23,5 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	123,2 (s, CH_{Ar})
23,7 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	125,8 (s, CH_{Ar})
25,9 (s, CH_2)	126,8 (s, 3C, CH_{Ar})
26,0 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	128,1 (s, 2C, CH_{Ar})
26,3 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	133,5 (s, 2C, CH_{Ar})
26,9 (s, CH_2)	133,6 (s, 3C, CH_{Ar})
31,2 (d, $J_{PC} = 6,0$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	135,8 (d, $J_{PC} = 9,3$ Hz, C_{Ar})
31,4 (d, $J_{PC} = 5,3$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	140,9 (s, C_{Ar})
40,8 (s, NCCH_{tdp})	145,0 (s, C_{Ar})
45,6 (s, CH_2)	145,7 (s, 2C, C_{Ar})
46,0 (d, $J_{PC} = 1,6$ Hz, PCCH_{tdp})	164,6 (d, $J_{PC} = 26,5$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
49,2 (d, $J_{PC} = 10,4$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)	

Synthèse du silylène stannylé **22**



A une solution de chlorosilylène **14** (957 mg ; 1,70 mmol) dans 20 mL de THF, on ajoute à -78 °C une solution de Me₃SnLi (1,1 éq). On laisse agiter la solution pendant trente minutes à -78 °C puis on laisse revenir à température ambiante et agiter pendant une nuit. On évapore ensuite le solvant sous vide et le résidu est repris avec 20 mL de pentane. La solution est filtrée et **22** est extrait avec deux fois 10 mL de pentane. La solution est concentrée puis mise à cristalliser pour obtenir le silylène **22** analytiquement pur sous la forme de cristaux jaune (953 mg ; Rdt : 81,1 %).

Point de fusion : 197-198 °C

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF-D₈, δ ppm)

87,1 (*J*_{PSi} = 190,4 Hz, *J*_{PSn} = 81,2 Hz)

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, THF-D₈, δ ppm)

-26,0 (br d, *J*_{PSi} = 190,4 Hz, Si_P)

4,4 (s, Si_{Me})

RMN ¹¹⁹Sn{¹H} (112 MHz, THF-D₈, δ ppm)

-104,7 ppm (d, *J*_{PSn} = 81,2 Hz, *J*_{SiSn} = 500,8 Hz)

RMN ¹H (300 MHz, THF-D₈, δ ppm)

-0,11 (s, *J*_{SnH} = 41,0 Hz, 9H, CH_{3Sn})

0,39 (s, 3H, CH_{3Si})

0,44 (s, 3H, CH_{3Si})

1,00 (d, *J*_{HH} = 6,8 Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,03 (br d, *J*_{HH} = 7,1 Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,07 (br d, *J*_{HH} = 6,8 Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,12 (m, 1H, CH₂)

1,18 (br d, *J*_{HH} = 6,3 Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,26 (s, 9H, CH_{3t-Bu})

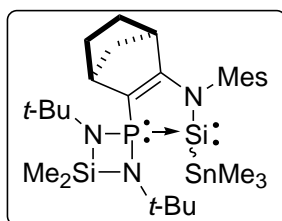
1,29 (s, 9H, CH_{3t-Bu})

1,28 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH ₂)	3,18 (m, 2H, NCCH _{tdp} , CH _{i-Pr})
1,43-1,80 (m, 4H, CH ₂)	6,94-7,13 (3H, CH _{Ar})
2,40 (br s, 1H, PCCH _{tdp})	
2,88 (br, 1H, CH _{i-Pr})	

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, THF-D₈, δ ppm)

-11,0 (d, J _{PC} = 5,6 Hz, 3C, CH _{3Sn})	39,8 (d, J _{PC} = 12,8 Hz, PCCH _{tdp})
0,0 (d, J _{PC} = 1,8 Hz, CH _{3Si})	44,5 (br, 2C, C _{t-Bu})
1,7 (br s, CH _{3Si})	48,4 (d, J _{PC} = 24,2 Hz, CH ₂)
21,5 (br, 4C, CH _{3i-Pr})	100,1 (d, J _{PC} = 43,7 Hz, PC=CN)
22,1 (s, CH ₂)	119,7 (br s, CH _{Ar})
24,1 (s, CH _{i-Pr})	120,3 (br s, CH _{Ar})
24,6 (br s, CH _{i-Pr})	123,2 (s, CH _{Ar})
25,2 (d, J _{PC} = 1,6 Hz, CH ₂)	135,0 (d, J _{PC} = 5,1 Hz, C _{Ar})
29,0 (br s, 6C, CH _{3t-Bu})	143,2 (s, 2C, C _{Ar})
37,8 (d, J _{PC} = 4,1 Hz, NCCH _{tdp})	170,7 (br, PC=CN)

Synthèse du silylène stannylé **23**



Une solution du dimère (1,53 g ; 1,47 mmol) dans 30 mL de THF est chauffée à 55 °C pendant une nuit. On ajoute ensuite 16,1 mL d'une solution de Me₃SnLi (c = 0,183 mol.L⁻¹) à -78 °C puis on laisse revenir à température ambiante et agiter pendant une nuit. On évapore ensuite le solvant sous vide et le résidu est repris avec 30 mL de pentane. La solution est filtrée et **23** est extrait avec deux fois 20 mL de pentane. Après évaporation du solvant, le résidu est lavé avec trois fois 1 mL de pentane froid pour obtenir le silylène **23** analytiquement pur sous la forme d'un solide jaune (810 mg ; Rdt : 85,1 %).

Point de fusion : 185-186 °C

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, C₆D₆, δ ppm)

23' : 88,4 (*J*_{PSi} = 197,6 Hz, *J*_{PSn} = 101,7 Hz)

23'' : 86,6 (s)

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, C₆D₆, δ ppm)

23' : -29,4 (d, *J*_{PSi} = 197,6 Hz, *S*_{iP})

4,0 (s, *S*_{iMe})

RMN ¹¹⁹Sn{¹H} (112 MHz, C₆D₆, δ ppm)

23' : -103,7 (d, *J*_{PSn} = 101,7 Hz, *J*_{SiSn} = 497,4 Hz)

23'' : -100,4 (d, *J*_{PSn} = 104,9 Hz)

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, δ ppm)

23' : 0,32 (s, 9H, CH_{3Sn})

1,28 (s, 9H, CH_{3_t-Bu})

0,33 (s, 3H, CH_{3Si})

1,40 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH₂)

0,35 (s, 3H, CH_{3Si})

1,17 (m, 2H, CH₂)

1,43 (s, 9H, CH_{3_t-Bu})

1,68 (m, 3H, CH₂)

2,12 (s, 3H, CH₃)

2,17 (s, 3H, CH₃)

2,49 (br s, 1H, PCCH_{tdp})

2,58 (s, 3H, CH₃)

3,22 (br s, 1H, NCCH_{tdp})

6,77 (br s, 1H, CH_{Ar})

6,79 (br s, 1H, CH_{Ar})

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, C₆D₆, δ ppm)

23' : -7,2 (d, J_{PC} = 5,7 Hz, 3C, CH_{3Sn})

4,1 (d, J_{PC} = 1,6 Hz, CH_{3Si})

5,7 (d, J_{PC} = 2,5 Hz, CH_{3Si})

19,0 (s, CH₃)

20,6 (s, CH₃)

20,9 (s, CH₃)

26,0 (s, CH₂)

29,3 (d, J_{PC} = 1,4 Hz, CH₂)

33,1 (s, 3C, CH_{3t-Bu})

33,1 (s, 3C, CH_{3t-Bu})

41,9 (d, J_{PC} = 3,2 Hz, NCCH_{tdp})

43,5 (d, J_{PC} = 12,6 Hz, PCCH_{tdp})

48,2 (s, CH₂)

51,9 (s, C_{t-Bu})

52,5 (s, C_{t-Bu})

103,4 (d, J_{PC} = 41,4 Hz, PC=CN)

129,2 (s, CH_{Ar})

130,0 (s, CH_{Ar})

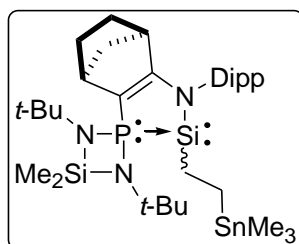
135,2 (d, J_{PC} = 5,8 Hz, 2C, C_{Ar})

135,2 (s, C_{Ar})

139,6 (d, J_{PC} = 3,3 Hz, C_{Ar})

174,2 (d, J_{PC} = 38,5 Hz, PC=CN)

Synthèse de l'alkylsilylène **24**



Dans un tube RMN à haute pression contenant une solution de **22** (100 mg ; 0,146 mmol) dans 0,3 mL de THF-D₈ est ajoutée une pression d'éthylène (10 bar). Après 15 h à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide. Une solution concentrée de pentane placée à -30 °C permet d'obtenir **24** sous la forme de cristaux jaune (91,7 mg ; Rdt : 87,4 %).

Point de fusion : 119-120 °C (d)

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF-D₈, δ ppm)

24' : 86,0 ($J_{\text{PSi}} = 186,0$ Hz)

24'' : 80,0 ($J_{\text{PSi}} = 180,0$ Hz)

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, THF-D₈, δ ppm)

24' : -1,1 (d, $J_{\text{PSi}} = 186,0$ Hz, Si_P)

5,1 (d, $J_{\text{PSi}} = 2,1$ Hz, Si_{Me})

24'' : 5,8 (d, $J_{\text{PSi}} = 2,0$ Hz, Si_{Me})

6,4 (d, $J_{\text{PSi}} = 180,0$ Hz, Si_P).

RMN ¹¹⁹Sn{¹H} (112 MHz, THF-D₈, δ ppm)

24' : 5,0 (d, $J_{\text{PSn}} = 3,6$ Hz, $J_{\text{SiSn}} = 119,5$ Hz)

24'' : 4,7 (d, $J_{\text{PSn}} = 3,3$ Hz)

RMN ¹H (300 MHz, THF-D₈, δ ppm)

24' : -0,14 (s, 9H, CH_{3Sn})

0,37 (s, 3H, CH_{3Si})

0,42 (s, 3H, CH_{3Si})

0,52-0,86 (m, 3H, CH₂)

1,01 (m, 9H, CH_{3i-Pr})

1,09 (m, 1H, CH₂)

1,16 (s, 9H, CH_{3t-Bu})

1,21 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,21 (superposé avec le signal du méthyle,

1H, CH₂)

1,28 (m, 1H, CH₂)

1,35 (s, 9H, CH_{3t-Bu})

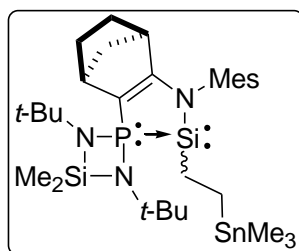
1,40-1,74 (m, 4H, CH ₂)	1,11 (m, 1H, CH ₂)
2,40 (br s, 1H, PCCH _{tdp})	1,15 (s, 9H, CH _{3<i>t</i>-Bu})
3,07 (sept, $J_{HH} = 6,9$ Hz, 1H, CH _{<i>i</i>-Pr})	1,20 (m, 1H, CH ₂)
3,14 (br s, 1H, NCCH _{tdp})	1,28 (m, 1H, CH ₂)
3,30 (sept, $J_{HH} = 6,8$ Hz, 1H, CH _{<i>i</i>-Pr})	1,37 (s, 9H, CH _{3<i>t</i>-Bu})
6,90-7,13 (3H, CH _{Ar})	1,40-1,74 (m, 4H, CH ₂)
24'' : -0,12 (s, 9H, CH _{3Sn})	2,265 (br s, 1H, PCCH _{tdp})
0,37 (s, 3H, CH _{3Si})	2,86 (sept, $J_{HH} = 6,8$ Hz, 1H, CH _{<i>i</i>-Pr})
0,41 (s, 3H, CH _{3Si})	3,14 (m, 1H, NCCH _{tdp})
0,52-0,86 (m, 3H, CH ₂)	3,30 (m, 1H, CH _{<i>i</i>-Pr})
1,01 (s, 9H, CH _{3<i>i</i>-Pr})	6,90-7,13 (3H, CH _{Ar})
1,07 (d, $J_{HH} = 6,8$ Hz, 3H, CH _{3<i>i</i>-Pr})	

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, THF-D₈, δ ppm)

24' : -11,4 (s, 3C, CH _{3Sn})	99,7 (d, $J_{PC} = 33,1$ Hz, PC=CN)
3,3 (d, $J_{PC} = 2,0$ Hz, CH _{3Si})	122,4 (s, CH _{Ar})
4,6 (d, $J_{PC} = 3,6$ Hz, CH _{3Si})	123,4 (s, CH _{Ar})
4,7 (d, $J_{PC} = 7,5$ Hz, CH _{2Si})	125,8 (s, CH _{Ar})
12,7 (s, CH _{2Sn})	138,0 (d, $J_{PC} = 3,8$ Hz, C _{Ar})
22,8 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})	146,2 (s, C _{Ar})
23,5 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})	146,5 (s, C _{Ar})
23,8 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})	173,8 (d, $J_{PC} = 39,6$ Hz, PC=CN)
24,9 (d, $J_{PC} = 1,7$ Hz, CH ₂)	24'' : -11,3 (s, 3C, CH _{3Sn})
25,9 (d, $J_{PC} = 3,3$ Hz, CH _{3<i>i</i>-Pr})	3,2 (d, $J_{PC} = 1,7$ Hz, CH _{3Si})
26,8 (s, CH _{<i>i</i>-Pr})	5,0 (d, $J_{PC} = 3,4$ Hz, CH _{3Si})
27,6 (s, CH _{<i>i</i>-Pr})	5,2 (d, $J_{PC} = 6,6$ Hz, CH _{2Si})
28,0 (d, $J_{PC} = 1,6$ Hz, CH ₂)	13,1 (s, CH _{2Sn})
31,9 (d, $J_{PC} = 4,6$ Hz, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})	22,9 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})
32,4 (d, $J_{PC} = 2,6$ Hz, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})	23,0 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})
40,7 (d, $J_{PC} = 6,2$ Hz, NCCH _{tdp})	24,5 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})
42,4 (d, $J_{PC} = 12,5$ Hz, PCCH _{tdp})	25,4 (d, $J_{PC} = 2,0$ Hz, CH ₂)
46,3 (d, $J_{PC} = 4,2$ Hz, CH ₂)	26,1 (d, $J_{PC} = 2,4$ Hz, CH _{3<i>i</i>-Pr})
49,6 (d, $J_{PC} = 3,3$ Hz, C _{<i>t</i>-Bu})	26,6 (s, CH _{<i>i</i>-Pr})
51,6 (s, C _{<i>t</i>-Bu})	27,4 (s, CH _{<i>i</i>-Pr})

28,3 (d, $J_{PC} = 1,8$ Hz, CH ₂)	101,4 (d, $J_{PC} = 35,7$ Hz, PC=CN)
31,6 (d, $J_{PC} = 5,7$ Hz, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})	122,4 (s, CH _{Ar})
32,3 (d, $J_{PC} = 2,8$ Hz, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})	123,3 (s, CH _{Ar})
40,0 (d, $J_{PC} = 5,2$ Hz, NCCH _{tdp})	125,9 (s, CH _{Ar})
42,2 (d, $J_{PC} = 13,3$ Hz, PCCH _{tdp})	138,4 (d, $J_{PC} = 2,2$ Hz, C _{Ar})
49,0 (d, $J_{PC} = 4,0$ Hz, CH ₂)	146,0 (s, C _{Ar})
49,9 (d, $J_{PC} = 2,6$ Hz, C _{<i>t</i>-Bu})	147,2 (s, C _{Ar})
51,5 (s, C _{<i>t</i>-Bu})	175,3 (d, $J_{PC} = 36,4$ Hz, PC=CN)

Synthèse de l'alkylsilylène **25**



Dans un tube RMN à haute pression contenant une solution de **23** (19,5 mg ; 0,027 mmol) dans 0,3 mL de C₆D₆ est ajoutée une pression d'éthylène (10 bar). Après 15 min à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide. Le solide jaune obtenu est analysé sans autre purification.

Point de fusion : 114-115 °C (d)

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, C₆D₆, δ ppm)

25' : 82,3 (*J*_{PSi} = 188,0 Hz)

25'' : 79,9 (*J*_{PSi} = 183,1 Hz)

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, C₆D₆, δ ppm)

25' : -1,8 (d, *J*_{PSi} = 188,0 Hz, Si_P)

25'' : 0,9 (d, *J*_{PSi} = 183,1 Hz, Si_P)

5,1 (d, *J*_{PSi} = 2,5 Hz, Si_{Me})

5,5 (s, Si_{Me})

RMN ¹¹⁹Sn{¹H} (112 MHz, C₆D₆, δ ppm)

25' : 0,4 (d, *J*_{PSn} = 10,9 Hz, *J*_{SiSn} = 104,6 Hz)

25'' : 0,3 (d, *J*_{PSn} = 10,9 Hz)

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, δ ppm)

25' : 0,10 (s, 9H, CH_{3Sn})

1,23 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH₂)

0,34 (s, 3H, CH_{3Si})

1,27-1,43 (m, 2H, CH₂)

0,36 (s, 3H, CH_{3Si})

1,07 (m, 2H, CH₂)

1,51 (s, 9H, CH_{3_t-Bu})

1,17 (m, 1H, CH₂)

1,55-1,75 (m, 4H, CH₂)

1,23 (s, 9H, CH_{3_t-Bu})

2,14 (s, 3H, CH₃)

2,25 (s, 3H, CH ₃)	1,23 (superposé avec le signal des
2,50 (br s, 1H, PCCH _{tdp})	méthyles, 1H, CH ₂)
2,66 (s, 3H, CH ₃)	1,27-1,43 (m, 2H, CH ₂)
3,20 (br s, 1H, NCCH _{tdp})	1,52 (s, 9H, CH _{3t-Bu})
6,81 (br s, 1H, CH _{Ar})	1,55-1,80 (m, 4H, CH ₂)
6,82 (br s, 1H, CH _{Ar})	2,14 (s, 3H, CH ₃)
25'' : 0,12 (s, 9H, CH _{3Sn})	2,32 (s, 3H, CH ₃)
0,33 (s, 3H, CH _{3Si})	2,35 (br s, 1H, PCCH _{tdp})
0,34 (s, 3H, CH _{3Si})	2,49 (s, 3H, CH ₃)
1,07 (m, 2H, CH ₂)	3,13 (br s, 1H, NCCH _{tdp})
1,17 (m, 1H, CH ₂)	6,75 (br s, 1H, CH _{Ar})
1,21 (s, 9H, CH _{3t-Bu})	6,77 (br s, 1H, CH _{Ar})

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, C₆D₆, δ ppm)

25' : -9,8 (s, 3C, CH _{3Sn})	135,0 (s, C _{Ar})
4,4 (d, J _{PC} = 2,0 Hz, CH _{3Si})	135,7 (s, C _{Ar})
5,8 (d, J _{PC} = 3,6 Hz, CH _{3Si})	136,0(s, C _{Ar})
7,1 (d, J _{PC} = 12,4 Hz, CH _{2Si})	140,3 (d, J _{PC} = 4,1 Hz, C _{Ar})
15,2 (s, CH _{2Sn})	175,4 (d, J _{PC} = 41,7 Hz, PC=CN)
19,7 (s, CH ₃)	25'' : -9,7 (s, 3C, CH _{3Sn})
20,7 (d, J _{PC} = 3,4 Hz, CH ₃)	4,4 (d, J _{PC} = 2,0 Hz, CH _{3Si})
21,0 (s, CH ₃)	6,2 (d, J _{PC} = 3,4 Hz, CH _{3Si})
25,9 (d, J _{PC} = 1,6 Hz, CH ₂)	7,3 (d, J _{PC} = 13,0 Hz, CH _{2Si})
29,1 (d, J _{PC} = 1,4 Hz, CH ₂)	15,5 (s, CH _{2Sn})
33,1 (d, J _{PC} = 4,6 Hz, 3C, CH _{3t-Bu})	19,3 (d, J _{PC} = 1,5 Hz, CH ₃)
33,5 (d, J _{PC} = 2,6 Hz, 3C, CH _{3t-Bu})	19,3 (s, CH ₃)
41,6 (d, J _{PC} = 6,4 Hz, NCCH _{tdp})	21,0 (s, CH ₃)
43,4 (d, J _{PC} = 12,9 Hz, PCCH _{tdp})	26,1 (d, J _{PC} = 1,9 Hz, CH ₂)
47,5 (d, J _{PC} = 4,3 Hz, CH ₂)	29,4 (d, J _{PC} = 1,6 Hz, CH ₂)
50,4 (d, J _{PC} = 3,2 Hz, C _{t-Bu})	32,9 (d, J _{PC} = 5,0 Hz, 3C, CH _{3t-Bu})
52,4 (s, C _{t-Bu})	33,5 (d, J _{PC} = 3,0 Hz, 3C, CH _{3t-Bu})
100,0 (d, J _{PC} = 31,2 Hz, PC=CN)	40,9 (d, J _{PC} = 5,4 Hz, NCCH _{tdp})
129,1 (s, CH _{Ar})	43,2 (d, J _{PC} = 13,0 Hz, PCCH _{tdp})
130,1 (s, CH _{Ar})	50,0 (d, J _{PC} = 4,1 Hz, CH ₂)

Chapitre 2 : Synthèse et réactivité du premier silylène stable présentant une liaison Si(II)-H

50,6 (s, C_{t-Bu})

50,6 (d, $J_{PC} = 3,9$ Hz, C_{t-Bu})

102,2 (d, $J_{PC} = 35,6$ Hz, PC=CN)

129,2 (s, CH_{Ar})

129,6 (s, CH_{Ar})

135,2 (s, C_{Ar})

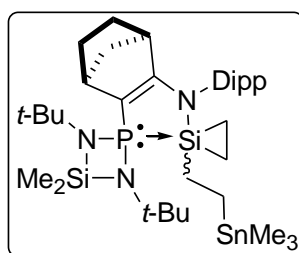
135,6 (s, C_{Ar})

137,0 (s, C_{Ar})

140,3 (s, C_{Ar})

175,7 (d, $J_{PC} = 37,8$ Hz, PC=CN)

Synthèse du silacyclopropane **26**



Dans un tube RMN à haute pression contenant le silylène **24**, on ajoute une pression d'éthylène (12 bar) pour obtenir le silirane **26** (Ratio **24/26** à 25 °C : 37/63).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, THF- D_8 , δ ppm)

104,6 (br s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, THF- D_8 , δ ppm)

-58,5 (d, $J_{\text{PSi}} = 22,9$ Hz, Si_{P})

9,1 (d, $J_{\text{PSi}} = 0,8$ Hz, Si_{Me})

RMN $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (112 MHz, THF- D_8 , δ ppm)

9,2 (s)

RMN ^1H (300 MHz, THF- D_8 , δ ppm)

-0,04 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{Sn}}$)

0,12 (br, 1H, CH_2)

0,33 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

0,37 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

0,33-0,37 (superposé avec le signal des méthyles, 3H, CH_2)

0,63 (m, 2H, CH_2)

0,90 (br d, $J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, 1H, CH_2)

1,03 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,07 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,10 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,12 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,16 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

1,17 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

1,17 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)

1,28 (br d, $J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, 1H, CH_2)

1,33 (m, 1H, CH_2)

1,42-1,74 (m, 4H, CH_2)

2,22 (br s, 1H, PCCH_{tdp})

3,12 (m, 2H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

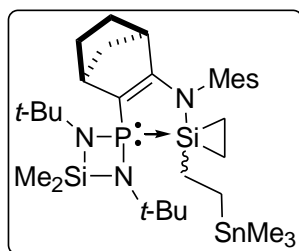
3,46 (br s, 1H, NCCH_{tdp})

6,94-7,13 (3H, CH_{Ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, THF- D_8 , δ ppm)

-11,6 (s, 3C, $\text{CH}_{3\text{Sn}}$)	31,7 (d, $J_{\text{PC}} = 5,2$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)
-1,5 (d, $J_{\text{PC}} = 29,0$ Hz, CH_2)	41,3 (s, NCCH_{idp})
-1,3 (d, $J_{\text{PC}} = 26,5$ Hz, CH_2)	46,1 (s, CH_2)
2,0 (d, $J_{\text{PC}} = 3,3$ Hz, CH_2)	46,4 (d, $J_{\text{PC}} = 2,9$ Hz, PCCH_{idp})
5,1 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	49,8 (d, $J_{\text{PC}} = 9,7$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
6,7 (d, $J_{\text{PC}} = 5,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	49,9 (d, $J_{\text{PC}} = 12,1$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
8,2 (d, $J_{\text{PC}} = 35,8$ Hz, CH_2)	119,7 (d, $J_{\text{PC}} = 48,6$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
23,5 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	123,3 (s, CH_{Ar})
23,8 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	123,6 (s, CH_{Ar})
23,9 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	126,2 (s, CH_{Ar})
25,9 (s, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$, CH_2)	141,3 (s, C_{Ar})
26,6 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	145,4 (s, C_{Ar})
26,8 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	146,1 (s, C_{Ar})
27,4 (s, CH_2)	165,2 (d, $J_{\text{PC}} = 26,9$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
31,6 (d, $J_{\text{PC}} = 5,8$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	

Synthèse du silacyclopropane **27**



Dans un tube RMN à haute pression contenant le silylène **25**, on ajoute une pression d'éthylène (12 bar) pour obtenir le silirane **27** (Ratio **25/27** à 25 °C : 6/94).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

104,5 (br s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-57,0 (br s, Si_P)

8,3 (s, Si_Me)

RMN $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (112 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

6,2 (s)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,10 (s, 9H, CH_3Sn)

1,67-1,83 (m, 4H, CH_2)

0,42 (s, 3H, CH_3Si)

2,10 (s, 3H, CH_3)

0,44 (s, 3H, CH_3Si)

2,24 (s, 3H, CH_3)

0,65 (m, 2H, CH_2)

2,25 (s, 3H, CH_3)

0,76-0,92 (m, 4H, CH_2)

2,60 (br s, 1H, PCCH_{tdp})

1,05 (m, 1H, CH_2)

3,64 (br s, 1H, NCCH_{tdp})

1,24 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{t-Bu}$)

6,75 (br s, 1H, CH_{Ar})

1,29 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{t-Bu}$)

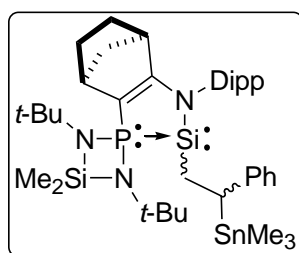
6,76 (br s, 1H, CH_{Ar})

1,36-1,52 (m, 3H, CH_2)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-10,7 (s, 3C, $\text{CH}_{3\text{Sn}}$)	42,3 (d, $J_{\text{PC}} = 1,1$ Hz, NCCH_{tdp})
-0,5 (d, $J_{\text{PC}} = 12,4$ Hz, CH_2)	47,5 (s, CH_2)
1,8 (d, $J_{\text{PC}} = 4,3$ Hz, CH_2)	47,9 (s, PCCH_{tdp})
3,6 (d, $J_{\text{PC}} = 3,7$ Hz, CH_2)	50,7 (d, $J_{\text{PC}} = 11,3$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
6,0 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	50,7 (d, $J_{\text{PC}} = 13,0$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
7,9 (d, $J_{\text{PC}} = 5,6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	115,9 (s, $\text{PC}=\text{CN}$)
10,8 (d, $J_{\text{PC}} = 30,4$ Hz, CH_2)	129,6 (s, CH_{Ar})
19,4 (s, CH_3)	129,8 (s, CH_{Ar})
19,4 (d, $J_{\text{PC}} = 3,0$ Hz, CH_3)	135,4 (s, C_{Ar})
20,9 (s, CH_3)	135,8 (s, C_{Ar})
26,8 (s, CH_2)	136,0 (s, C_{Ar})
28,7 (s, CH_2)	143,0 (s, C_{Ar})
32,7 (d, $J_{\text{PC}} = 5,1$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	165,2 (d, $J_{\text{PC}} = 8,2$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
33,5 (d, $J_{\text{PC}} = 5,9$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	

Synthèse du silylène **28**



Un tube RMN à haute pression contenant une solution de **22** (50,0 mg) dans 0,3 mL de styrène est chauffé à 45 °C. Après 10 jours à 45 °C, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est analysé sans autre purification (Ratio **22/28** à 25 °C : 9/91).

Proportions des 4 isomères : 28'/28''/28'''/28'''' : 50/35/10/5

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

28' : 82,1 ($J_{\text{PSi}} = 191,9$ Hz)

28''' : 81,3 (s)

28'' : 80,5 ($J_{\text{PSi}} = 182,8$ Hz)

28'''' : 78,9 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

28' : 2,5 (d, $J_{\text{PSi}} = 191,9$ Hz, Si_P)

28'' : 1,5 (d, $J_{\text{PSi}} = 182,8$ Hz, Si_P)

5,5 (d, $J_{\text{PSi}} = 2,3$ Hz, Si_Me)

5,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 2,1$ Hz, Si_Me)

RMN $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (112 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

28' : 11,5 (d, $J_{\text{PSn}} = 4,7$ Hz)

28'' : 10,8 (s)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

28' : 0,05 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{Sn}}$)

1,30 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)

0,36 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

0,42 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,37 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,11 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

1,42 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

1,16-1,24 (m, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,42 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)

1,16 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)

1,49 (m, 1H, CH_2)

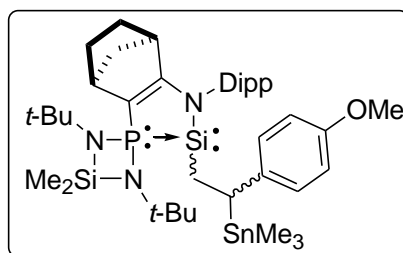
1,57 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	1,30 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)
1,57 (superposé avec le signal du méthyle, 1H, CH_2)	1,36 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)
1,60-1,76 (m, 2H, CH_2)	1,47 (d, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
2,32 (ddd, $J_{\text{PH}} = 23,4$, $J_{\text{HH}} = 13,7$, 9,9 Hz, 1H, CH_2)	1,49 (m, 1H, CH_2)
2,53 (br s, 1H, PCCH_{tdp})	1,57 (m, 1H, CH_2)
2,74 (dd, $J_{\text{HH}} = 10,3$, 5,9 Hz, 1H, CHPh)	1,63-1,76 (m, 2H, CH_2)
3,21 (br s, 1H, NCCH_{tdp})	1,72 (superposé, 1H, CH_2)
3,27 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	2,04 (ddd, $J_{\text{PH}} = 16,9$, $J_{\text{HH}} = 14,1$, 7,1 Hz, 1H, CH_2)
3,70 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	2,53 (br s, 1H, PCCH_{tdp})
6,70-7,30 (8H, CH_{Ar})	2,69 (dd, $J_{\text{HH}} = 10,0$, 7,1 Hz, 1H, CHPh)
28'' : 0,06 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{Sn}}$)	3,21 (br s, 1H, NCCH_{tdp})
0,38 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	3,37 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
0,44 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	3,61 (sep, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
1,16-1,24 (m, 9H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	6,70-7,30 (8H, CH_{Ar})
1,16 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)	
1,25 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

28' : -9,1 (d, $J_{\text{PC}} = 1,4$ Hz, $J_{\text{SnC}} = 307,7$, 294,7 Hz, 3C, $\text{CH}_{3\text{Sn}}$)	29,0 (br s, CH_2)
4,6 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	32,0 (d, $J_{\text{PC}} = 4,7$ Hz, $J_{\text{SnC}} = 310,5$ Hz, CHPhCH_2)
5,8 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	33,0 (d, $J_{\text{PC}} = 4,6$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)
20,6 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, $J_{\text{SnC}} = 15,5$ Hz, CHPh)	33,5 (d, $J_{\text{PC}} = 2,5$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)
24,1 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	41,5 (d, $J_{\text{PC}} = 6,1$ Hz, NCCH_{tdp})
25,0 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	43,4 (d, $J_{\text{PC}} = 11,9$ Hz, PCCH_{tdp})
25,1 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	47,2 (d, $J_{\text{PC}} = 3,9$ Hz, CH_2)
25,9 (d, $J_{\text{PC}} = 1,5$ Hz, CH_2)	50,4 (d, $J_{\text{PC}} = 3,3$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
27,0 (d, $J_{\text{PC}} = 2,8$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	52,4 (s, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
27,8 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	101,4 (d, $J_{\text{PC}} = 32,5$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
28,8 (br s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	123,4 (s, CH_{Ar})
	123,6 (s, CH_{Ar})

124,6 (s, CH _{Ar})	29,0 (br s, CH ₂)
126,2 (s, 2C, CH _{Ar})	32,6 (d, $J_{PC} = 5,0$ Hz, CHPhCH ₂)
127,1 (s, CH _{Ar})	33,1 (d, $J_{PC} = 4,8$ Hz, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})
128,4 (s, 2C, CH _{Ar})	33,4 (d, $J_{PC} = 2,5$ Hz, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})
138,7 (d, $J_{PC} = 3,2$ Hz, C _{Ar})	41,5 (d, $J_{PC} = 6,1$ Hz, NCCH _{tdp})
147,1 (s, C _{Ar})	43,4 (d, $J_{PC} = 11,9$ Hz, PCCH _{tdp})
147,6 (s, C _{Ar})	47,2 (d, $J_{PC} = 3,9$ Hz, CH ₂)
150,5 (s, C _{Ar})	50,4 (d, $J_{PC} = 3,3$ Hz, C _{<i>t</i>-Bu})
174,8 (d, $J_{PC} = 39,0$ Hz, PC=CN)	52,4 (s, C _{<i>t</i>-Bu})
28'' : -9,5 (s, $J_{SnC} = 301,5, 288,3$ Hz, 3C, CH _{3Sn})	101,0 (d, $J_{PC} = 33,7$ Hz, PC=CN)
4,6 (s, CH _{3Si})	123,4 (s, CH _{Ar})
5,9 (s, CH _{3Si})	123,6 (s, CH _{Ar})
20,0 (s, $J_{SnC} = 19,3$ Hz, CHPh)	124,7 (s, CH _{Ar})
24,1 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})	126,4 (s, 2C, CH _{Ar})
24,9 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})	127,1 (s, CH _{Ar})
25,2 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})	128,2 (s, 2C, CH _{Ar})
25,9 (d, $J_{PC} = 1,5$ Hz, CH ₂)	139,0 (d, $J_{PC} = 3,5$ Hz, C _{Ar})
27,0 (d, $J_{PC} = 2,8$ Hz, CH _{3<i>i</i>-Pr})	147,0 (s, C _{Ar})
27,8 (s, CH _{<i>i</i>-Pr})	147,5 (s, C _{Ar})
28,8 (br s, CH _{<i>i</i>-Pr})	148,7 (d, $J_{PC} = 1,3$ Hz, C _{Ar})
	174,6 (d, $J_{PC} = 39,1$ Hz, PC=CN)

Synthèse du silylène 29



Un tube RMN à haute pression contenant une solution de **22** (51,8 mg) dans 0,3 mL de THF-D₈, on ajoute 8,7 μ L de *para*-méthoxystyrène. Après 10 jours à 45 °C, la solution est analysée sans autre purification (Ratio **22/29** à 60 °C : 91/9).

Proportions des 4 isomères : 29'/29''/29'''/29'''' : 54/31/8/7

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF-D₈, δ ppm)

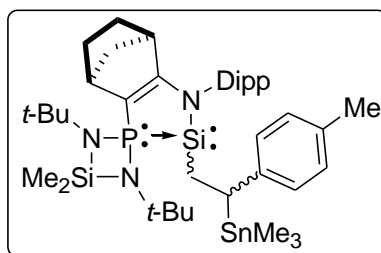
29' : 82,2 (s)

29'' : 80,7 (s)

29''' : 81,3 (s)

29'''' : 79,1 (s)

Synthèse du silylène 30



Un tube RMN à haute pression contenant une solution de **22** (51,1 mg) dans 0,3 mL de THF-D₈, on ajoute 7,8 μ L de *para*-méthylstyrène. Après 10 jours à 45 °C, la solution est analysée sans autre purification (Ratio **22/30** à 60 °C : 84/16).

Proportions des 4 isomères : 30'/30''/30'''/30'''' : 53/30/10/7

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF-D₈, δ ppm)

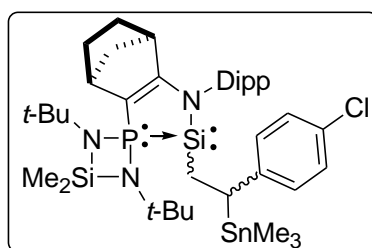
30' : 79,8 (s)

30'' : 78,5 (s)

30''' : 78,9 (s)

30'''' : 76,8 (s)

Synthèse du silylène 31



Un tube RMN à haute pression contenant une solution de **22** (50,0 mg) dans 0,3 mL de THF-D₈, on ajoute 8,7 µL de *para*-chlorostyrène. Après 10 jours à 45 °C, la solution est analysée sans autre purification (Ratio **22/31** à 60 °C : 63/37).

Proportions des 4 isomères : 31'/31''/31'''/31'''' : 50/36/9/5

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF-D₈, δ ppm)

31' : 79,8 ($J_{\text{PSi}} = 191,8$ Hz)

31''' : 78,9 (s)

31'' : 78,5 ($J_{\text{PSi}} = 182,8$ Hz)

31'''' : 76,8 (s)

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, THF-D₈, δ ppm)

31' : 0,2 (d, $J_{\text{PSi}} = 191,8$ Hz, Si_P)

31'' : -0,9 (d, $J_{\text{PSi}} = 182,8$ Hz, Si_P)

3,9 (d, $J_{\text{PSi}} = 2,5$ Hz, Si_{Me})

3,3 (d, $J_{\text{PSi}} = 2,1$ Hz, Si_{Me})

RMN ¹¹⁹Sn{¹H} (112 MHz, THF-D₈, δ ppm)

31' : 11,2 (d, $J_{\text{PSn}} = 4,8$ Hz)

31'' : 10,5 (s)

RMN ¹H (300 MHz, THF-D₈, δ ppm)

31' : -0,15 (s, 9H, CH_{3Sn})

1,33 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH₂)

0,41 (s, 3H, CH_{3Si})

0,49 (s, 3H, CH_{3Si})

1,36 (s, 9H, CH_{3_t-Bu})

1,13 (s, 9H, CH_{3_t-Bu})

1,39 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH₂)

1,00-1,42 (m, 9H, CH_{3_i-Pr})

1,09 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH₂)

1,42-1,90 (m, 7H, CH₂, CH_{3_i-Pr})

2,19 (ddd, $J_{PH} = 24,1$, $J_{HH} = 12,8$, 6,1 Hz, 1H, CH ₂)	1,27 (s, 9H, CH _{3<i>t</i>-Bu})
2,47-2,80 (m, 2H, PCCH _{tdp} , CHPh)	1,33 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH ₂)
3,10-3,75 (m, 3H, NCCH _{tdp} , CH _{<i>i</i>-Pr})	1,34 (s, 9H, CH _{3<i>t</i>-Bu})
6,20-7,44 (7H, CH _{Ar})	1,42-1,90 (m, 7H, CH ₂ , CH _{3<i>i</i>-Pr})
31'' : -0,20 (s, 9H, CH _{3Sn})	1,63 (superposé, 1H, CH ₂)
0,42 (s, 3H, CH _{3Si})	2,00 (ddd, $J_{PH} = 22,7$, $J_{HH} = 13,8$, 6,1 Hz, 1H, CH ₂)
0,49 (s, 3H, CH _{3Si})	2,47-2,80 (m, 2H, PCCH _{tdp} , CHPh)
1,00-1,42 (m, 9H, CH _{3<i>i</i>-Pr})	3,10-3,75 (m, 3H, NCCH _{tdp} , CH _{<i>i</i>-Pr})
1,09 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH ₂)	6,20-7,44 (7H, CH _{Ar})

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, THF-D₈, δ ppm)

31' : -10,1 (s, 3C, CH _{3Sn})	123,9 (br s, CH _{Ar})
3,9 (s, CH _{3Si})	124,5-128,0 (m, 5C, CH _{Ar})
5,1 (s, CH _{3Si})	138,2 (d, $J_{PC} = 3,2$ Hz, C _{Ar})
20,2 (s, $J_{SnC} = 14,3$ Hz, CHPh)	145,3 (m, C _{Ar})
23,3 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})	146,7 (s, C _{Ar})
23,6-25,2 (m, 2C, CH _{3<i>i</i>-Pr})	147,1 (s, C _{Ar})
25,4 (br s, CH ₂)	154,3 (br s, C _{Ar})
26, (br s, CH _{3<i>i</i>-Pr})	174,4 (d, $J_{PC} = 39,2$ Hz, PC=CN)
27,3 (s, CH _{<i>i</i>-Pr})	31'' : -10,4 (s, 3C, CH _{3Sn})
28,2 (br s, CH _{<i>i</i>-Pr})	3,9 (s, CH _{3Si})
28,4 (br s, CH ₂)	5,1 (s, CH _{3Si})
31,5 (d, $J_{PC} = 4,5$ Hz, CHPhCH ₂)	19,6 (s, $J_{SnC} = 19,6$ Hz, CHPhCH ₂)
32,5 (br s, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})	23,2 (s, CH _{3<i>i</i>-Pr})
32,9 (br s, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})	23,6-25,2 (m, 2C, CH _{3<i>i</i>-Pr})
40,5 (m, NCCH _{tdp})	25,4 (br s, CH ₂)
43,1 (br d, $J_{PC} = 12,2$ Hz, PCCH _{tdp})	26,1 (br s, CH _{3<i>i</i>-Pr})
46,8 (br d, $J_{PC} = 3,7$ Hz, CH ₂)	27,3 (s, CH _{<i>i</i>-Pr})
50,2 (d, $J_{PC} = 3,3$ Hz, C _{<i>t</i>-Bu})	28,2 (br s, CH _{<i>i</i>-Pr})
52,0 (s, C _{<i>t</i>-Bu})	28,4 (br s, CH ₂)
100,9 (d, $J_{PC} = 32,6$ Hz, PC=CN)	31,0 (s, CHPhCH ₂)
123,1 (br s, CH _{Ar})	32,4 (br s, 3C, CH _{3<i>t</i>-Bu})

32,7 (br s, 3C, CH_{3t-Bu})

40,5 (m, NCCH_{tdp})

43,1 (br d, $J_{PC} = 12,2$ Hz, PCCH_{tdp})

46,8 (br d, $J_{PC} = 3,7$ Hz, CH₂)

50,2 (d, $J_{PC} = 3,3$ Hz, C_{t-Bu})

52,0 (s, C_{t-Bu})

100,5 (d, $J_{PC} = 34,2$ Hz, PC=CN)

123,1 (br s, CH_{Ar})

123,9 (br s, CH_{Ar})

124,5-128,0 (m, 5C, CH_{Ar})

138,5 (d, $J_{PC} = 3,6$ Hz, C_{Ar})

145,3 (m, C_{Ar})

146,6 (s, C_{Ar})

147,0 (s, C_{Ar})

154,3 (br s, C_{Ar})

174,2 (d, $J_{PC} = 39,2$ Hz, PC=CN)

Chapitre 3 :

Dimérisation réversible d'un silylène
complexé par une phosphine

« Aime la vérité, mais pardonne à l'erreur. »

Voltaire

A – INTRODUCTION

Les silylènes libres sont des espèces hautement réactives. L'une des principales réactions est leur dimérisation pour donner le disilène correspondant (schéma 1).¹

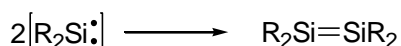


Schéma 1 : Dimérisation des silylènes transitoires

A titre d'exemple, même un silylène encombré comme le $\text{Mes}(t\text{-Bu})\text{Si}:$ se dimérise pratiquement sans barrière énergétique ($\Delta E^\ddagger = 3,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$).²

I. Silylènes stabilisés cinétiquement

En 1992, West a démontré que même un silylène très encombré **I** portant deux groupements triisopropylphényles n'est pas stable et dimérise pour donner le disilène **II** (énergie d'activation : $5,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (schéma 2).³

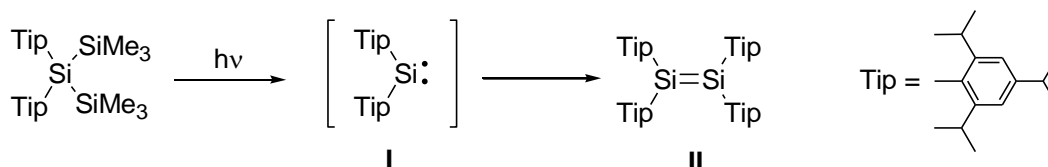


Schéma 2 : Dimérisation d'un silylène encombré

En revanche, en 1993, Okasaki et Tokitoh ont montré que dans le cas du silylène **III**, dont on a augmenté considérablement l'encombrement stérique, le processus de dimérisation est réversible. En effet, le disilène **IV** se dissocie dans des conditions relativement douces (60-90 °C) pour redonner le silylène **III**. La formation transitoire du silylène **III** a été démontrée par différentes expériences de piégeage (schéma 3).⁴

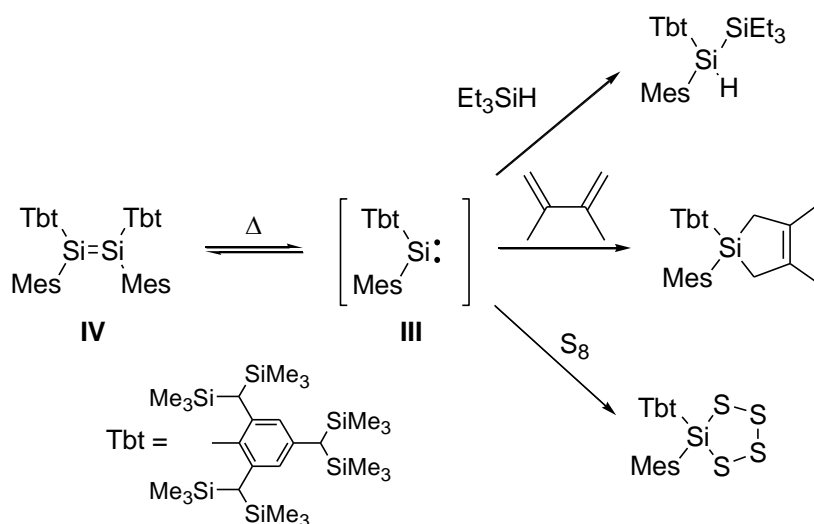


Schéma 3 : Equilibre silylène-disilène et réactions de piégeage

Des études théoriques menées par Krogh-Jespersen et Trinquier suggèrent que la nature de la liaison dans les disilènes dépend de l'écart énergétique singulet-triplet des silylènes correspondants.^{5,6} L'énergie de dissociation de la double liaison Si=Si des disilènes diminue lorsque l'on augmente l'électronégativité des substituants sur le silicium car cela permet de stabiliser le fragment silylène singulet.⁷

Tamao a mis en évidence la dimérisation réversible du bromosilylène encombré **VI** ($\Delta E_{ST} = 46,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$). La thermolyse du 1,2-dibromodisilène **V** conduit à la formation transitoire du silylène **VI** qui peut être piégé par une réaction de cycloaddition [2+1] avec un alcyne (schéma 4).⁸

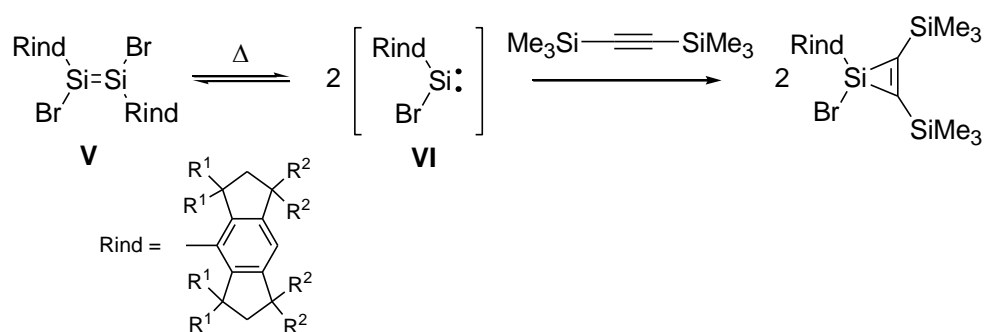
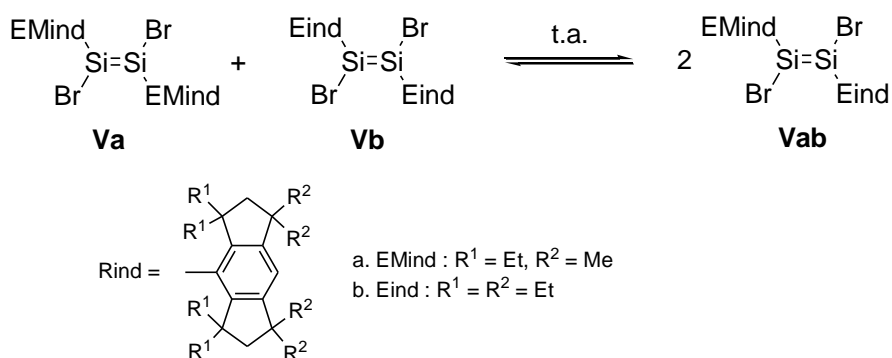


Schéma 4 : Piégeage du silylène **VI** par un alcyne

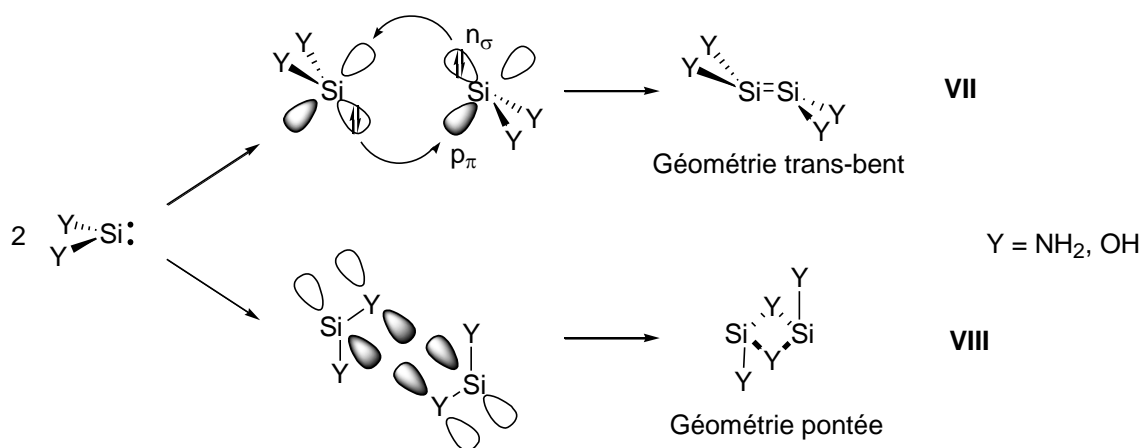
L'équilibre disilène **V** / silylène **VI** existe à température ambiante. En effet, le mélange des deux disilènes **Va** et **Vb** conduit à la formation progressive, à température ambiante, du nouveau disilène dissymétrique **Vab** (schéma 5).⁸



II. Silylènes stabilisés thermodynamiquement

En ce qui concerne les silylènes stabilisés thermodynamiquement par un ou deux groupements π -donneurs possédant un gap singulet-triplet important, les résultats sont différents.⁹

Deux voies de dimérisation sont possibles.^{7,10} Soit, la paire libre se trouvant dans l'orbitale n_σ d'un silylène interagit avec l'orbitale p_π vacante de l'autre silylène et forme ainsi le disilène **VII**, avec une géométrie trans-bent ; soit, il y a formation d'une structure pontée **VIII**, par interaction d'un substituant du premier silylène avec l'orbitale vacante du silicium du second silylène (schéma 6).



Les deux processus apparaissent comme étant en compétition. Cependant, les calculs ab initio prédisent l'isomère ponté **VIII** plus stable thermodynamiquement de $10,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ que le disilène **VII** dans le cas de l'amino silylène $[(\text{H}_2\text{N})\text{HSi:}]$.^{7a}

Dans le cas du diaminosilylène [(H₂N)₂Si:] présentant un gap HOMO-LUMO important (56,7 kcal.mol⁻¹),^{9b} des calculs théoriques ont montré que la forme disilène **VII** n'avait pas de minimum énergétique sur la surface d'énergie de potentiel alors que la forme pontée **VIII** présentait un minimum local (15,3 kcal.mol⁻¹ plus stable que les deux diaminosilylènes isolés).^{7a}

Cependant, Kira a démontré que le diaminosilylène **IX** détectable en RMN ¹H et par spectroscopie UV ($\lambda_{\max} = 335$ nm) est en équilibre avec son dimère **X** ($\lambda_{\max} = 439$ nm) à basse température (< 107 K). Le silylène **IX** peut être piégé par cycloaddition avec des oléfines ou des diènes (schéma 7).¹¹

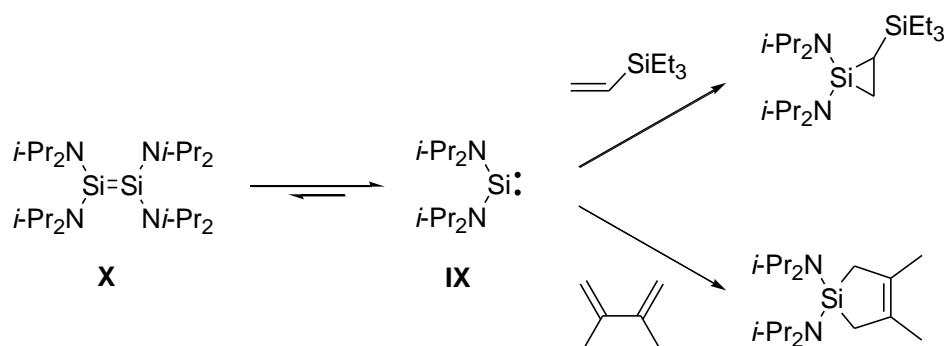


Schéma 7 : Diaminosilylène : dimérisation et piégeage

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que lorsqu'on augmente l'encombrement stérique des substituants portés par les atomes d'azote, les groupements amino sortent de la planéarité et rendent possible la formation du disilène, qui est 16,0 kcal.mol⁻¹ plus stable que l'isomère ponté (schéma 8).^{9a}

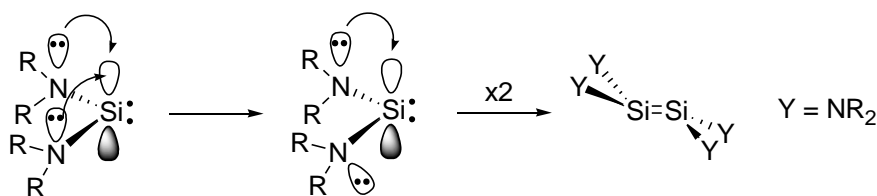


Schéma 8 : Formation du disilène

Le processus de dimérisation des silylènes est extrêmement dépendant de la température. En effet, à basse température, le diaminosilylène **IX** se dimérise en disilène **X**,¹¹ alors qu'à température ambiante, le dimère ponté **XI** se forme (schéma 9).¹²

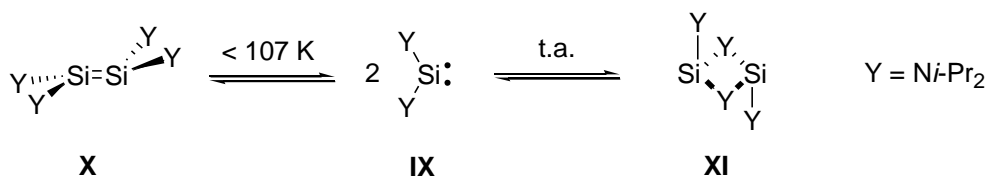


Schéma 9 : Influence de la température

Dans le cas des diaminosilylènes cycliques présentant un écart énergétique singulet-triplet encore plus important (75,5 kcal.mol⁻¹ pour **XII**),¹³ et dont les groupements amino ne peuvent pas sortir de la planéarité, la dimérisation directe en disilène n'est pas observée. A la place, le NHSi saturé **XII**, s'insère dans un premier temps dans la liaison Si-N d'une autre molécule pour former le nouveau silylène **XIII**. Ce dernier, qui n'est plus stabilisé que par un seul groupement amino, se dimérise pour donner le disilène **XIV** (schéma 10).¹⁴

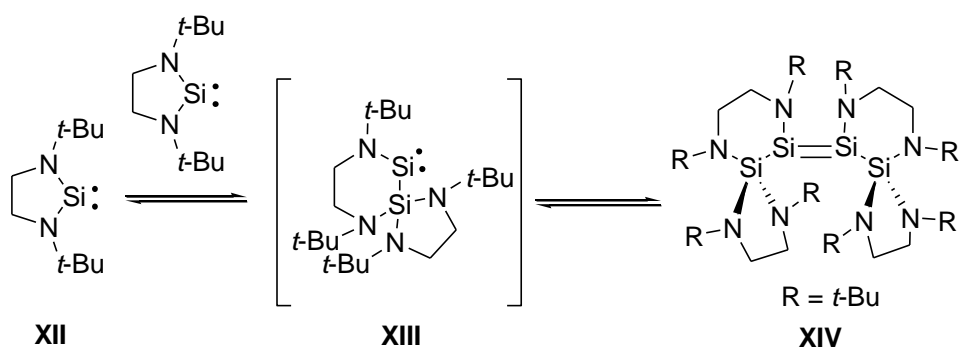


Schéma 10 : Formation d'un disilène à partir d'un NHSi saturé

Nous avons vu qu'en fonction du mode de stabilisation, et donc de la nature des substituants, les silylènes pouvaient évoluer de différentes façons. Nous avons étudié la dimérisation des silylènes stabilisés par un ligand phosphine.

B – RESULTATS ET DISCUSSION

I. Hydrogéno-silylène

I.1 Modification du ligand

Nous avons vu dans le chapitre précédent la synthèse du premier hydrogéno-silylène et ses applications dans la réaction d'hydrosilylation. Quelle est l'influence de l'encombrement stérique autour du silylène sur la stabilité de ce complexe ainsi que sur sa réactivité ? Pour étudier ces paramètres, nous avons changé le groupement phosphino à 4 chaînons par un cycle à 5 chaînons moins volumineux (schéma 11).

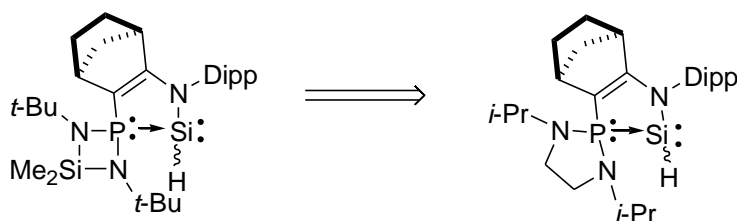


Schéma 11 : Modification du groupement phosphino

I.2. Synthèse – Réduction et dimérisation

La méthode de synthèse précédemment décrite a été utilisée pour préparer le dichlorosilane **3** à partir de l'imino-phosphine **2**, elle-même obtenue à partir de l'imine **1** (schéma 12).

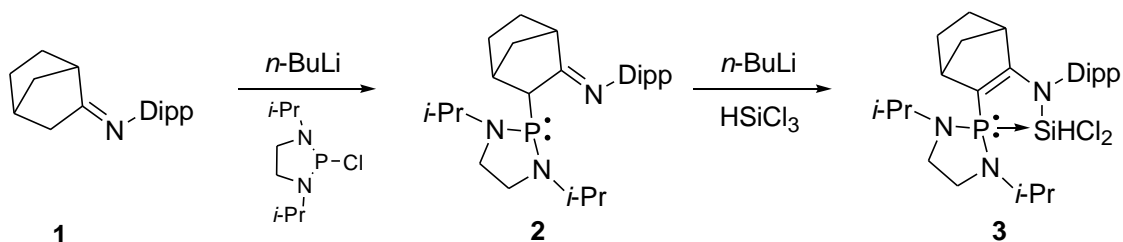


Schéma 12 : Synthèse de la phosphino-N-silyl-énamine **3**

La réduction du dichlorosilane **3** par le magnésium en poudre, en quantité stœchiométrique conduit après une nuit à température ambiante à un mélange d'hydrogéné-silylène **4** et de dimère **5** dans un ratio **4/5** de 30/70 (schéma 13).

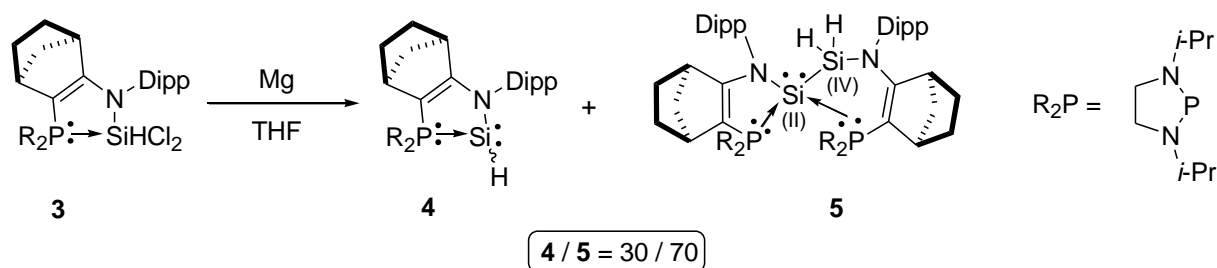


Schéma 13: Synthèse de l'hydrogéné-silylène **4** et de son dimère **5**

Le complexe **4** est obtenu sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères (**4'** et **4''**) dans un ratio de 60/40, comme indiqué par la RMN ^{31}P à température ambiante, où l'on observe deux singulets à 90,9 et 88,9 ppm ($J_{\text{PSi}} = 127,0$ et $121,4$ Hz) (figure 1). Les autres données spectroscopiques de **4** ont été obtenues à 75 °C et sont similaires à celles obtenues avec le précédent hydrogéné-silylène.

La formation du dimère **5** se traduit par la présence en RMN ^{31}P d'un système AB à 86,7 et 72,1 ppm présentant une constante de couplage J_{PP} de 22,3 Hz et deux constantes de couplage J_{PSi} de 162,1 et 153,3 Hz. Ces valeurs élevées sont en accord avec des connectivités P-Si (figure 1).

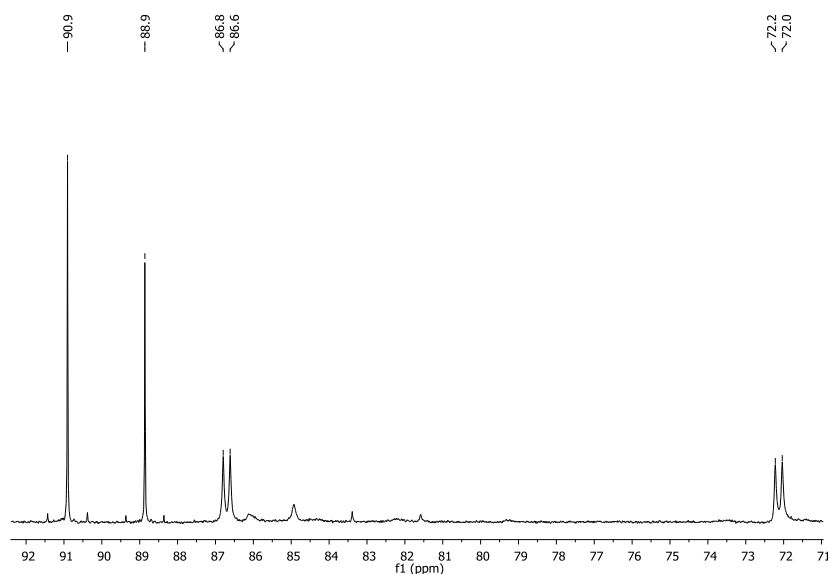


Figure 1 : Données RMN ^{31}P du mélange de **4** et **5** dans le THF- D_8

En RMN ^{29}Si , on note la présence de deux signaux distincts pour les atomes de Si(II) et Si(IV) pour le dimère **5**, à -69,3 et -13,1 ppm respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec celles précédemment décrites dans l'équipe pour le Si(II) et avec celles observées pour des Si(IV) substitués par des groupements silyle et amino (-0,9 à -13,4).¹⁵ Le signal correspondant au Si(II) est un doublet dédoublé avec deux grandes constantes de couplage J_{PSi} de 162,1 et 153,3 Hz, ce qui confirme la coordination des deux phosphines sur le Si(II).

La RMN ^{29}Si est complètement différente des disilènes libres. En effet, les atomes de silicium des disilènes résonnent typiquement à champ faible dans une large zone allant de 50 à 170 ppm.^{16,17,18,19} En revanche, le déplacement chimique observé pour le composé **5** se rapproche de celui observé dans le cas d'un cyclotrisilène complexé par un ligand NHC (-85,6 ppm).²⁰

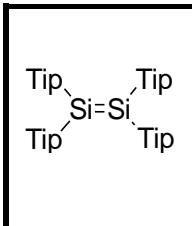

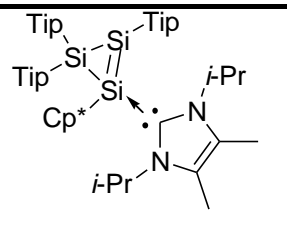
			
RMN ^{29}Si (ppm)	53,4 ¹⁷	167,4 ¹⁹	-85,6 ²⁰

Tableau 1 : Données RMN ^{29}Si de quelques disilènes

En RMN ^1H , les signaux des deux protons de type hydruure apparaissent à 5,55 et 6,00 ppm sous forme de doublets ($J_{\text{PH}} = 37,4$ Hz et $J_{\text{PH}} = 36,3$ Hz) et présentent de grandes constantes de couplage J_{HSi} de 178 et 200 Hz. Une analyse RMN HMBC (^1H - ^{29}Si){ ^{31}P } nous a permis de constater que ces deux signaux corrèlent bien avec le signal du Si(IV) en accord avec la structure proposée pour **5**.

La concentration d'une solution contenant un mélange des complexes **4** et **5** dans le pentane à température ambiante permet la cristallisation lente du dimère **5** (62,1 %)

L'analyse par diffraction des rayons-X des cristaux de **5** obtenus a permis de confirmer la structure dimérique du complexe **5** (figure 2). On note une longueur de liaison Si1-Si2 de 2,38 Å qui se situe dans la gamme des liaisons simples. La liaison P1-Si1 (2,31 Å) est dans la gamme des liaisons simples (2,29-2,31 Å),²¹ ce qui confirme la présence d'une liaison P1-Si1(II). La distance Si1-P2 est beaucoup plus importante (3,52 Å) mais elle reste inférieure à

la somme des rayons de van der Waals (3,90 Å). On note également la présence des deux atomes d'hydrogène sur le Si2(IV).

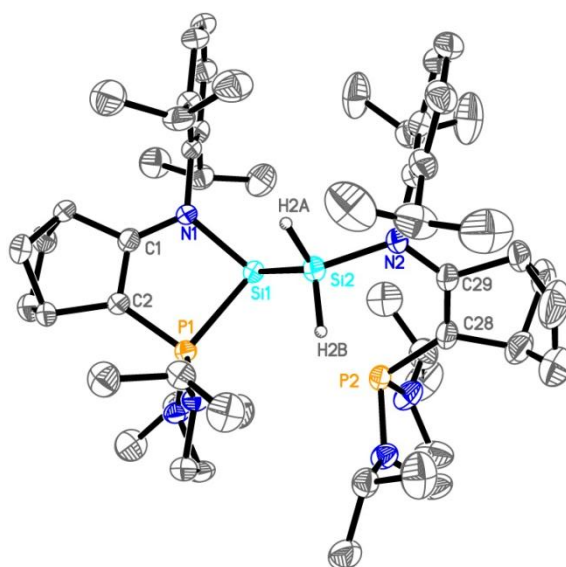


Figure 2 : Structure moléculaire du dimère **5**. Longueurs de liaison (Å) et angles (°)
 P1-Si1 : 2,310 ; Si1-N1 : 1,885 ; P1-C2 : 1,726 ; C1-C2 : 1,378 ; C1-N1 : 1,345 ;
 Si1-Si2 : 2,377 ; Si2-N2 : 1,785 ; N2-C29 : 1,386 ; C28-C29 : 1,364 ; C28-P2 : 1,802.
 N1-Si1-P1 : 87,88 ; N1-Si1-Si2 : 105,89 ; P1-Si1-Si2 : 93,79.

La formation du dimère **5** peut formellement être vue comme l'insertion d'un silylène dans la liaison Si-H d'un second motif. Tokitoh a récemment postulé une migration-1,2 d'hydrogène à partir d'un disilène pour former un silylsilylène transitoire (schéma 14).²²

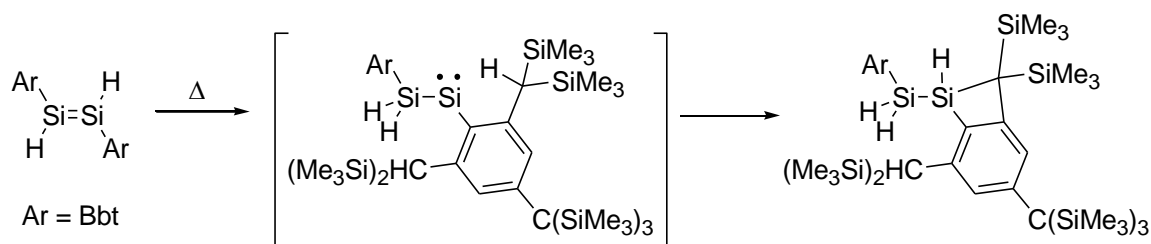


Schéma 14 : Migration-1,2 d'hydrogène

On peut postuler que le complexe **5** est issu d'une dimérisation du silylène **4** en disilène, suivie d'une migration-1,2 d'hydrogène, pour former le dimère **5** (schéma 15).

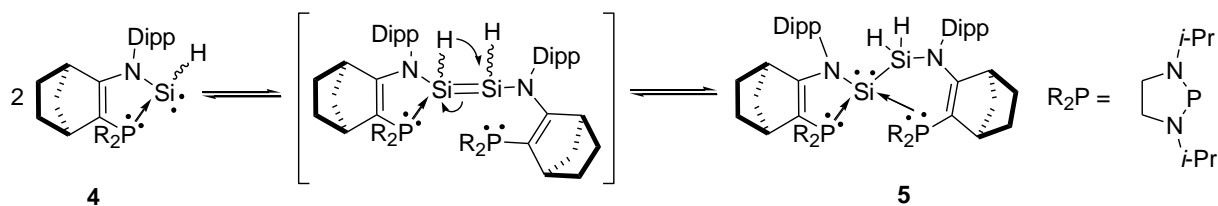


Schéma 15 : Dimérisation du silylène **4**

Cependant, nous avons vu précédemment que la dimérisation des silylènes, stabilisés thermodynamiquement, en disilène n'était pas favorable. Il se peut donc que la dimérisation du silylène **4** se fasse *via* une insertion dans la liaison Si-H d'une seconde molécule (schéma 16).

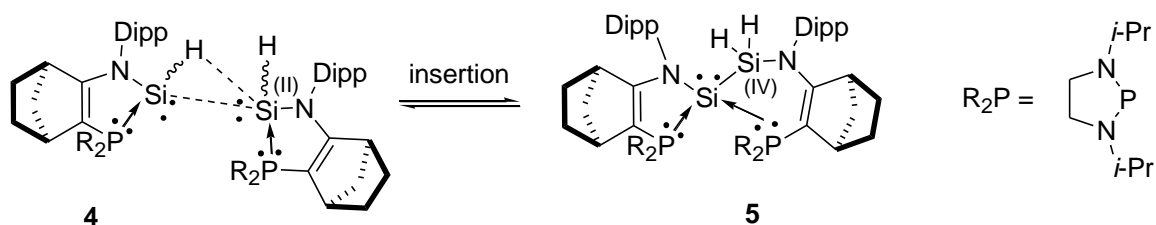


Schéma 16 : Insertion dans une liaison Si-H

Il est intéressant de noter que cette réaction de dimérisation est réversible en solution (schéma 17).

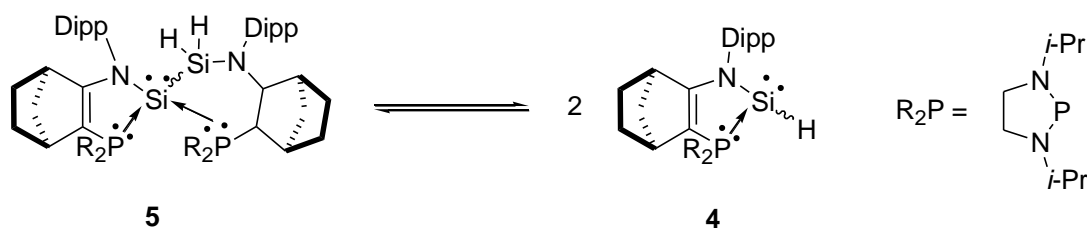


Schéma 17 : Réaction réversible de dimérisation

En effet, la dissolution de cristaux du complexe **5**, suivie par RMN ^{31}P à température ambiante montre la formation progressive de l'hydrogéné-silylène **4** de départ pour conduire à un ratio 70/30. Les proportions entre les complexes **4** et **5** dépendent essentiellement de la température, une élévation de celle-ci favorisant la forme monomère **4** (tableau 2).

Température	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	65 °C	75 °C
Ratio 5/4	70/30	57/43	42/58	27/73	15/85	7/93

Tableau 2 : Ratio 5/4 à différentes températures (concentration de 5 : 0,13 mol.L⁻¹, THF-D₈)

Les proportions à différentes températures nous permettent de calculer la constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$ à différentes températures (figure 3).

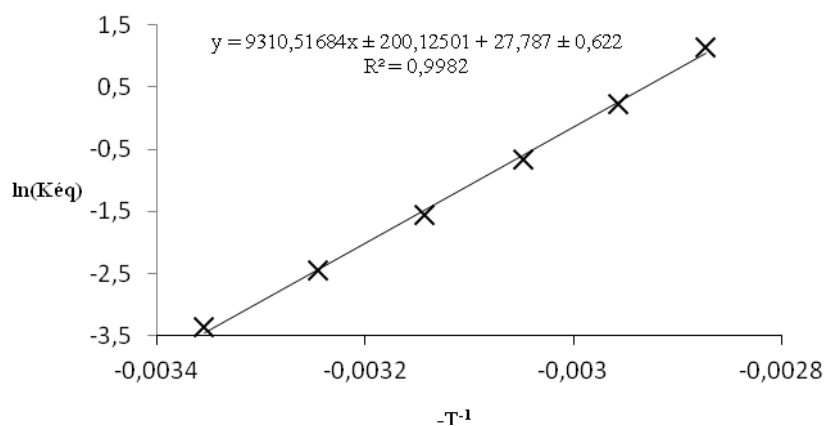


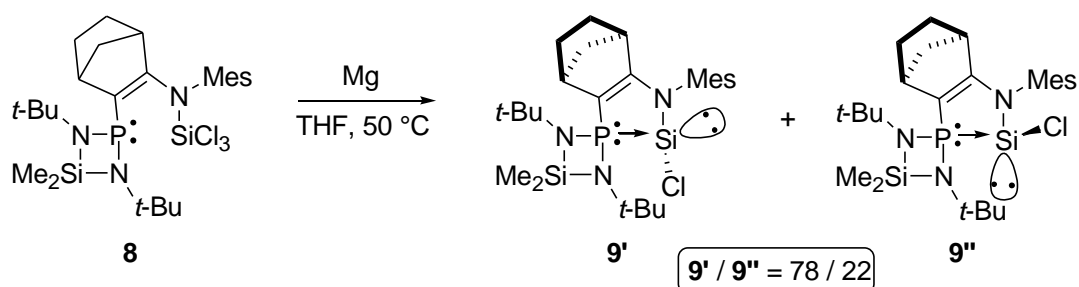
Figure 3 : Courbe de $\ln(K_{\text{éq}})$ en fonction de $-T^{-1}$

Il est possible d'extraire les paramètres thermodynamiques de la réaction ($\Delta H^\circ = 18,502 \pm 0,398 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta S^\circ = 0,055 \pm 0,001 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et de calculer ainsi la valeur d'énergie de Gibbs pour la réaction d'élimination réductrice à partir du dimère 5 ($\Delta G^\circ_{20 \text{ °C}} = 2,318 \pm 0,760 \text{ kcal.mol}^{-1}$)²³ qui est cohérente avec la nature réversible de la réaction.

La formation d'un complexe phosphine-silylène permet une bonne stabilisation thermodynamique du silylène. En revanche, si la protection cinétique n'est pas suffisante, une réaction de dimérisation est possible. Celle-ci se produit selon un nouveau mode, par insertion du silylène dans la liaison Si-H d'une seconde molécule.

II. Effet de substituant : N-Ar

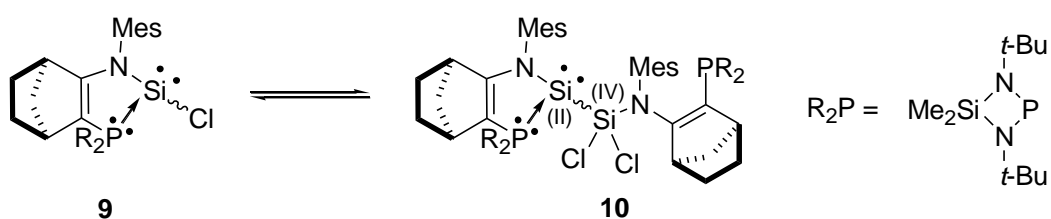
Sur le modèle de complexe phosphine-silylène développé dans l'équipe, il a été démontré que le groupement phosphino et le substituant porté par le silicium pouvaient être aisément modifiés (schéma 18).


 Schéma 21 : Synthèse du complexe phosphine-chlorosilylène **9**

Le composé **9** a été analysé par spectroscopie RMN à 50 °C. La RMN ^{31}P montre un jeu de signaux à champ plus fort (75,2 et 74,0 ppm) que pour le précurseur trichlorosilane **8** (109,8 ppm), avec une large constante de couplage entre le phosphore et le silicium ($J_{\text{PSi}} = 212,1$ et 212,6 Hz) ce qui est en accord avec une interaction directe P-Si. En RMN ^{29}Si , cela se traduit par la présence de deux doublets présentant les mêmes constantes de couplage ($\delta = -8,4$ ppm ; $J_{\text{PSi}} = 212,1$ Hz et $\delta = -1,4$ ppm ; $J_{\text{PSi}} = 212,6$ Hz).

II.2. Dimérisation

A température ambiante, on observe une dimérisation lente du complexe **9** pour donner le dimère **10** sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères (**10'**/**10''** : 57/43) (schéma 22). Après 24 h à température ambiante, les complexes **9** et **10** sont en équilibre dans un rapport 47/53.


 Schéma 22 : Dimérisation du silylène **9**

Le dimère **10** a été isolé sous forme cristalline (Rdt = 83,3 %) par refroidissement à -30 °C de la solution contenant le mélange des complexes **9** et **10**.

A 8 °C, le ratio **9**/**10** déterminé par RMN ^{31}P est de 30/70 dans le C_6D_6 . Nous avons réalisé l'ensemble des analyses spectroscopiques à cette température, les données du monomère **9**

ayant été préalablement déterminées, il a été possible d'extraire celles du complexe **10** en analysant le mélange.

La RMN ^{31}P des deux diastéréoisomères **10'** et **10''** montre deux types de signaux à des déplacements chimiques très différents. Les premiers apparaissent à 77,5 et 77,2 ppm avec des constantes de couplage J_{PSi} respectives de 178,6 et 183,8 Hz. En revanche, les seconds sortent à un champ plus faible à 114,1 ppm (les deux signaux se superposent) dans la zone des phosphines libres. L'absence d'interaction entre le Si(II) et la deuxième phosphine est confirmée en RMN ^{29}Si où les signaux correspondants sont des doublets ($\delta = -42,8$ ppm, $J_{\text{PSi}} = 178,6$ Hz et $\delta = -41,7$ ppm, $J_{\text{PSi}} = 183,8$ Hz) en accord avec un seul couplage J_{PSi} . Les signaux pour le Si(IV) apparaissent sous la forme de singulets (-2,5 ppm et -2,4 ppm).

On peut postuler que le complexe **10** est issu d'une dimérisation du silylène **9** par un mécanisme similaire au précédent.

Comme dans le cas précédent, nous avons démontré que les deux complexes **9** et **10** sont en équilibre en solution (schéma 23).

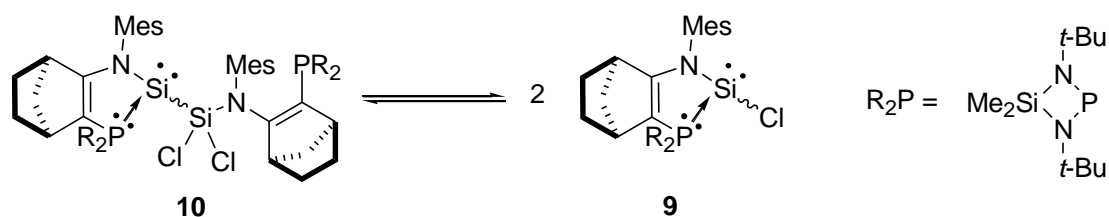


Schéma 23 : Réaction réversible de dimérisation

Ainsi, le dimère **10** placé en solution, à température ambiante, libère lentement le monomère **9**. Comme précédemment, les proportions entre les complexes **9** et **10** sont dépendantes de la température, la structure monomère **9** étant favorisée par une augmentation de celle-ci (tableau 3).

Température	8 °C	25 °C	35 °C	55 °C	65 °C	80 °C
Ratio 10/9	70/30	53/47	45/55	29/71	18/82	11/89

Tableau 3 : Ratio **10/9** à différentes températures (concentration de **10** : 0,12 mol.L $^{-1}$, C $_6$ D $_6$)

La constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$ a pu être déterminée à différentes températures (figure 4).

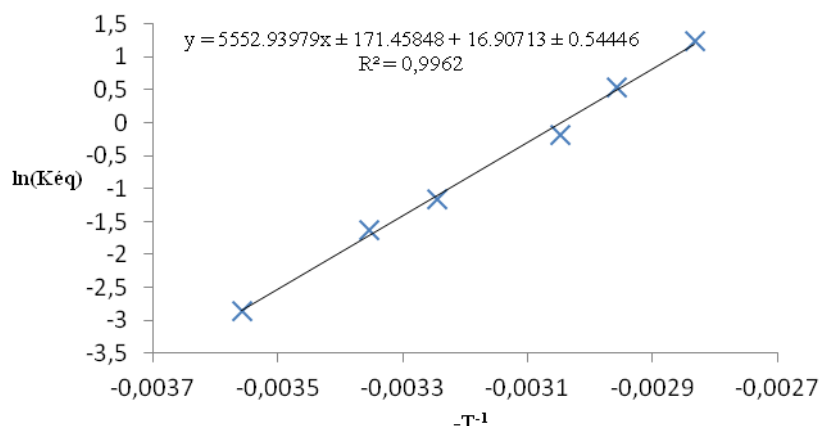


Figure 4 : Courbe de $\ln(K_{\text{éq}})$ en fonction de $-T^{-1}$

L'énergie de Gibbs calculée est de $\Delta G^{\circ}_{20\text{ °C}} = 1,187 \pm 0,663 \text{ kcal.mol}^{-1}$.²⁴ Cette valeur faible est cohérente avec la réversibilité de la réaction.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de nouveaux silylènes dont la stabilité est étroitement liée à l'encombrement stérique autour du silicium. En effet, l'introduction de groupements amino ou phosphino moins volumineux conduit à des structures moins stables. Cependant, ces études nous ont permis de mettre en évidence un processus de dimérisation original pouvant formellement être vu comme l'activation à température ambiante d'une liaison Si-H ou Si-Cl à l'aide d'un silylène dans un processus réversible d'addition oxydante/élimination réductrice.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- ¹ a) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science*, **1981**, 214, 1343. b) M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 821. c) B. D. Sheperd, D. R. Powell, R. West, *Organometallics*, **1989**, 8, 2664. d) R. S. Archibald, Y. van den Winkel, A. J. Millevolte, J. M. Desper, R. West, *Organometallics*, **1992**, 11, 3276. e) M. Kira, T. Maruyama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 1489.
- ² S. Matsumoto, T. Sanji, H. Sakurai, *Silicon Chemistry*, **2005**, 3, 107.
- ³ A. J. Millevolte, D. R. Powell, S. G. Johnson, R. West, *Organometallics*, **1992**, 11, 1091.
- ⁴ N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10428.
- ⁵ K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 107, 537.
- ⁶ a) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5303. b) J.-P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5916. c) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2130. d) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 6184.
- ⁷ a) Y. Apeloig, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5363. b) J. Maxka, Y. Apeloig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 737. c) M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8589.
- ⁸ K. Suzuki, T. Matsuo, D. Hashizume, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 19710.
- ⁹ a) M. Takahashi, S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, T. Müller, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 347. b) T. Müller, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3457.
- ¹⁰ a) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2130. b) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 144. c) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8634. d) G. Trinquier, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 9121.
- ¹¹ S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9955.
- ¹² K. Sakamoto, S. Tsutsui, H. Sakurai, M. Kira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, 70, 253.
- ¹³ J. Oláh, T. Veszprémi, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 686, 112.
- ¹⁴ T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Müller, S. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9479.
- ¹⁵ U. Herzog, K. Trommer, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 552, 99.
- ¹⁶ V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic compounds of low-coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, John Wiley & Sons, Chichester, **2010**, 199.
- ¹⁷ H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.*, **1987**, 1341.

¹⁸ R. Tanaka, T. Iwamoto, M. Kira, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 6371.

¹⁹ H. Kobayashi, T. Iwamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15376.

²⁰ K. Leszczynska, K. Abersfelder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. J. Cowley, P. Jutzi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 6785.

²¹ M. Driess, R. Barmeyer, C. Konsé, K. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2308.

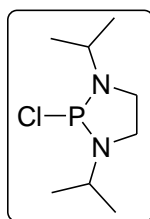
²² T. Agou, Y. Sugiyama, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Takagi, J.-D. Guo, S. Nagase, D. Hashizume, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4120.

²³ Détail des calculs : Voir Annexes

²⁴ Détail des calculs : Voir Annexes

Partie expérimentale

Synthèse de la chlorophosphine **b**



A une solution de diamine (43,80 g ; 303,62 mmol) et de triéthylamine (211,7 mL ; 1,52 mol) dans 400 mL de pentane à 0 °C on ajoute goutte à goutte PCl_3 et on laisse sous agitation 3 h à température ambiante. La solution est filtrée et la chlorophosphine **b** est extraite avec 400 mL de pentane. On évapore sous vide et on obtient une huile jaune pâle (35,4 g ; Rdt : 55,9 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

160,6 (s)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,90 (d, $J_{\text{HH}} = 3,4$ Hz, 12H, CH_3)

2,87 (br s, 2H, CH)

2,97 (m, 4H, CH_2)

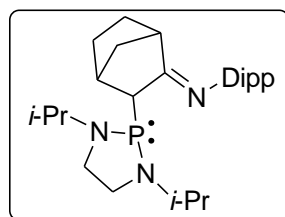
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

21,4 (s, 2C, CH_3)

22,0 (s, 2C, CH_3)

46,7 (d, $J_{\text{PC}} = 10,4$ Hz, 2C, CH_2)

48,0 (d, $J_{\text{PC}} = 14,9$ Hz, 2C, CH)

Synthèse de l'imino-phosphine 2

A une solution de l'imine **1** (13,06 g ; 48,5 mmol) dans 140 mL de THF à -78 °C on ajoute 31,8 mL (50,9 mmol) de *n*-BuLi (1,6 M) et on laisse revenir à température ambiante. Après 1h d'agitation, on refroidit à nouveau la solution à -78 °C et on ajoute la chlorophosphine **b** (10,12 g ; 48,5 mmol). On laisse revenir à température ambiante et on évapore le solvant sous vide. On reprend le solide avec 100 mL de pentane et on filtre. On extrait avec trois fois 20 mL de pentane. On purifie ensuite le produit en le lavant avec trois fois 20 mL d'acétonitrile pour obtenir un solide blanc (19,7 g ; Rdt : 92,0 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

102,5 (s)

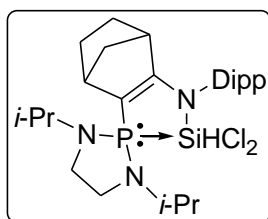
RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

1,08 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	2,60 (m, 1H, NCCH_{tdp})
1,13 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	2,69 (m, 2H, CH_2)
1,24 (d, $J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	2,91 (m, 2H, CH_2)
1,26 (d, $J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	3,05 (m, 2H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$, CH_2)
1,27 (d, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	3,20 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
1,31 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	3,42 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
1,53 (m, 1H, CH_2)	3,66 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
1,91 (m, 1H, PCH)	7,06-7,21 (m, 3H, CH_{Ar})
2,34 (m, 1H, PCCH_{tdp})	

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

22,0 (d, $J_{\text{PC}} = 6,7$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	22,8 (d, $J_{\text{PC}} = 13,8$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
22,2 (d, $J_{\text{PC}} = 6,5$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	23,0 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
22,3 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	24,3 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
22,4 (d, $J_{\text{PC}} = 7,3$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	24,7 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

25,2 (d, $J_{PC} = 1,5$ Hz, CH ₂)	52,2 (d, $J_{PC} = 26,0$ Hz, PCCH _{tdp})
27,5 (d, $J_{PC} = 3,4$ Hz, CH _{i-Pr})	55,6 (d, $J_{PC} = 42,1$ Hz, PCH)
28,3 (s, CH _{i-Pr})	122,6 (s, CH _{ar})
29,2 (d, $J_{PC} = 1,6$ Hz, CH ₂)	123,1 (s, CH _{ar})
35,9 (d, $J_{PC} = 4,2$ Hz, CH ₂)	123,2 (s, CH _{ar})
39,4 (d, $J_{PC} = 4,7$ Hz, CH _{i-Pr})	136,2 (d, $J_{PC} = 1,7$ Hz, C _{ar})
42,2 (s, CH _{i-Pr})	136,8 (d, $J_{PC} = 1,3$ Hz, C _{ar})
45,6 (d, $J_{PC} = 8,8$ Hz, CH ₂)	147,9 (d, $J_{PC} = 1,4$ Hz, C _{ar})
48,2 (d, $J_{PC} = 7,2$ Hz, CH ₂)	180,4 (d, $J_{PC} = 8,0$ Hz, C=N)
49,0 (d, $J_{PC} = 20,7$ Hz, NCCH _{tdp})	

Synthèse de la phosphino-N-silyl-énamine 3

A une solution d'iminophosphine **2** (4,04 g ; 9,15 mmol) dans 40 mL de THF à -78 °C on ajoute 5,8 mL (9,28 mmol) de *n*-BuLi (1,6 M) et on laisse revenir lentement à température ambiante. Après 1 h d'agitation, on refroidit à nouveau la solution à -40 °C et on ajoute un équivalent de SiHCl₃ (920 µL ; 9,15 mmol). On laisse revenir à température ambiante sous agitation pendant 1h puis on évapore le solvant sous vide. On reprend le solide avec 40 mL de dichlorométhane et on filtre. On extrait avec deux fois 20 mL de dichlorométhane. On obtient des cristaux incolores par cristallisation lente dans une solution concentrée de pentane à température ambiante (3,90 g ; Rdt : 78,8 %).

Point de fusion : 185-186 °C

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃, δ ppm)

34,8 (*J*_{PSi} = 290,4 Hz)

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, CDCl₃, δ ppm)

-86,2 (d, *J*_{PSi} = 290,4 Hz)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)

1,16 (d, <i>J</i> _{HH} = 7,1 Hz, 3H, CH _{3<i>i</i>-Pr})	1,45 (m, 2H, CH ₂)
1,19 (d, <i>J</i> _{HH} = 7,2 Hz, 3H, CH _{3<i>i</i>-Pr})	1,54 (m, 1H, CH ₂)
1,22 (d, <i>J</i> _{HH} = 6,6 Hz, 3H, CH _{3PN<i>i</i>-Pr})	1,66-1,93 (m, 2H, CH ₂)
1,23 (d, <i>J</i> _{HH} = 6,6 Hz, 3H, CH _{3PN<i>i</i>-Pr})	2,59 (br s, 1H, PCCH _{tdp})
1,30 (d, <i>J</i> _{HH} = 6,7 Hz, 6H, CH _{3<i>i</i>-Pr})	2,91 (sept, <i>J</i> _{HH} = 6,8 Hz, 1H, CH _{<i>i</i>-Pr})
1,35 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH ₂)	3,09 (br s, 1H, NCCH _{tdp})
1,37 (d, <i>J</i> _{HH} = 6,9 Hz, 3H, CH _{3PN<i>i</i>-Pr})	3,28 (m, 3H, PNCH ₂ , CH _{<i>i</i>-Pr})
1,40 (d, <i>J</i> _{HH} = 7,1 Hz, 3H, CH _{3PN<i>i</i>-Pr})	3,44 (m, 2H, PNCH ₂)
	3,64 (m, 2H, CH _{PN<i>i</i>-Pr})

5,87 (d, $J_{\text{PH}} = 13,7$ Hz, 1H, SiH)

7,09-7,33 (3H, CH_{Ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

20,7 (d, $J_{\text{PC}} = 2,8$ Hz, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)

39,9 (d, $J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, NCCH_{tdp})

21,1 (d, $J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)

44,9 (d, $J_{\text{PC}} = 22,6$ Hz, $\text{CH}_{\text{PNi-Pr}}$)

21,7 (d, $J_{\text{PC}} = 3,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)

45,0 (d, $J_{\text{PC}} = 16,9$ Hz, $\text{CH}_{\text{PNi-Pr}}$)

21,9 (d, $J_{\text{PC}} = 4,2$ Hz, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)

45,2 (d, $J_{\text{PC}} = 7,9$ Hz, PCCH_{tdp})

24,6 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

46,3 (d, $J_{\text{PC}} = 6,0$ Hz, CH_2)

25,1 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

80,1 (d, $J_{\text{PC}} = 88,2$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)

25,3 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

124,0 (s, CH_{Ar})

25,3 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

124,4 (s, CH_{Ar})

25,6 (d, $J_{\text{PC}} = 0,9$ Hz, CH_2)

127,2 (s, CH_{Ar})

28,1 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

136,8 (d, $J_{\text{PC}} = 4,8$ Hz, C_{Ar})

29,3 (s, CH_2)

146,9 (s, C_{Ar})

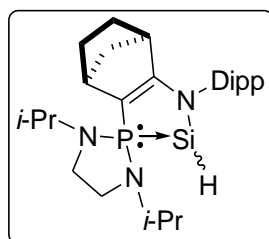
29,3 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

147,4 (d, $J_{\text{PC}} = 1,4$ Hz, C_{Ar})

38,2 (d, $J_{\text{PC}} = 7,2$ Hz, PNCH_2)

192,8 (d, $J_{\text{PC}} = 22,3$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)

38,5 (d, $J_{\text{PC}} = 7,3$ Hz, PNCH_2)

Synthèse de l'hydrogéno-silylène 4

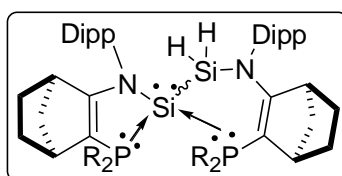
A une solution de **3** (3,01 g ; 5,57 mmol) dans 30 mL de THF on ajoute du magnésium en poudre (176 mg ; 7,24 mmol). On laisse agiter durant une nuit à température ambiante. On évapore ensuite le solvant sous vide et on reprend avec 40 mL de pentane. La solution est filtrée et le silylène **4** est extrait avec deux fois 20 mL de pentane.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, THF- D_8 , δ ppm)**4'** : 90,9 ($J_{\text{PSi}} = 127,0$ Hz)**4''** : 88,9 ($J_{\text{PSi}} = 121,4$ Hz)**RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, THF- D_8 , δ ppm)****4'** : -66,9 (d, $J_{\text{PSi}} = 127,0$ Hz)**4''** : -61,9 (d, $J_{\text{PSi}} = 121,4$ Hz)**RMN ^1H (300 MHz, THF- D_8 , δ ppm)****4'** : 1,10-1,23 (m, 21H, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)4,75 (d, $J_{\text{PH}} = 4,6$ Hz, 1H, SiH)1,22 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)6,98-7,18 (m, 3H, CH_{Ar})1,30 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)**4''** : 1,10-1,23 (m, 21H, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)1,31 (superposé avec le signal du méthyle, 1H, CH_2)1,15 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)1,40 (m, 1H, CH_2)1,25 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)1,59 (m, 2H, CH_2)1,35 (m, 3H, CH_2)1,81 (m, 1H, CH_2)1,68-1,78 (m, 2H, CH_2)2,50 (br s, 1H, PCCH_{tdp})2,41 (br s, 1H, PCCH_{tdp})2,90 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)3,00 (m, 4H, PNCH_2 , NCCH_{tdp} , $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)3,00 (m, 3H, PNCH_2 , NCCH_{tdp})3,15 (m, 3H, PNCH_2 , $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)3,15 (m, 2H, PNCH_2)3,58-4,00 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{PNi-Pr}}$)3,29 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)4,95 (d, $J_{\text{PH}} = 5,0$ Hz, 1H, SiH)3,58-4,00 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{PNi-Pr}}$)6,98-7,18 (m, 3H, CH_{Ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, THF- D_8 , δ ppm)

4' : 20,5 (br s, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)	185,0 (d, $J_{\text{PC}} = 41,9$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
20,7 (br s, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)	4'' : 20,5 (br s, 2C, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)
21,2 (d, $J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)	21,1 (d, $J_{\text{PC}} = 4,9$ Hz, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)
21,5 (d, $J_{\text{PC}} = 4,6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)	21,4 (d, $J_{\text{PC}} = 4,6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)
24,1 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	23,7 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
24,3 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	23,9 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
26,0 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	26,0 (br s, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
26,0 (br s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	26,1 (br s, CH_2)
26,1 (br s, CH_2)	28,3 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
28,2 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	29,0 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
28,8 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	30,3 (s, CH_2)
30,2 (s, CH_2)	40,1 (s, PNCH_2)
39,9 (s, PNCH_2)	40,3 (s, PNCH_2)
40,3 (s, PNCH_2)	41,6 (d, $J_{\text{PC}} = 6,3$ Hz, NCCH_{tdp})
41,8 (d, $J_{\text{PC}} = 7,0$ Hz, NCCH_{tdp})	44,1 (d, $J_{\text{PC}} = 14,3$ Hz, PCCH_{tdp})
44,2 (d, $J_{\text{PC}} = 13,6$ Hz, PCCH_{tdp})	44,2 (m, 2C, $\text{CH}_{\text{PNi-Pr}}$)
44,9 (d, $J_{\text{PC}} = 13,0$ Hz, $\text{CH}_{\text{PNi-Pr}}$)	50,0 (d, $J_{\text{PC}} = 3,5$ Hz, CH_2)
45,1 (d, $J_{\text{PC}} = 14,2$ Hz, $\text{CH}_{\text{PNi-Pr}}$)	95,2 (d, $J_{\text{PC}} = 36,0$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
48,6 (d, $J_{\text{PC}} = 4,4$ Hz, CH_2)	123,9 (s, CH_{Ar})
94,5 (d, $J_{\text{PC}} = 37,7$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)	124,0 (s, CH_{Ar})
124,0 (s, CH_{Ar})	127,0 (s, CH_{Ar})
124,2 (s, CH_{Ar})	145,1 (s, C_{Ar})
127,0 (s, CH_{Ar})	146,7 (s, C_{Ar})
144,8 (s, C_{Ar})	147,4 (s, C_{Ar})
147,0 (s, C_{Ar})	185,7 (d, $J_{\text{PC}} = 42,7$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
148,1 (s, C_{Ar})	

Synthèse du dimère 5



Lorsque l'on concentre une solution d'hydrogéné-silylène **4** dans le pentane, on obtient des cristaux jaunes pâles du dimère **5** par cristallisation lente (1,62 g ; Rdt : 62,1 %).

Point de fusion : 169-170 °C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

86,7 (d, $J_{\text{PP}} = 22,3$, $J_{\text{PSi}} = 162,1$ Hz, P)

72,1 (d, $J_{\text{PP}} = 22,3$, $J_{\text{PSi}} = 153,3$ Hz, $\text{P}_{\text{Si-ylure}}$)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-13,1 (br d, $J_{\text{PSi}} = 6,9$ Hz, Si_{H_2})

-69.3 (dd, $J_{\text{PSi}} = 162,2$ et $153,2$ Hz, Si_{ylure})

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,41 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)

2,26 (br s, 1H, PCCH_{tdp})

0,44 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)

2,41 (br s, 1H, NCCH_{tdp})

0,98 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)

2,72 (m, 2H, NCH_2)

1,04 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)

2,86 (m, 2H, NCH_2)

1,06 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)

2,92 (m, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

1,12 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

3,19 (m, 2H, NCH_2)

3,24 (m, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

1,13 (superposé avec le signal des méthyles, 4H, CH_2)

3,33 (m, 2H, NCH_2)

3,95 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 2H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

1,20 (d, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

5,55 (br d, $J_{\text{PH}} = 37,4$, $J_{\text{SiH}} = 178$ Hz, 1H, SiH_2)

1,24 (d, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,35 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

6,00 (br dd, $J_{\text{PH}} = 36,3$ et $5,7$, $J_{\text{SiH}} = 200$ Hz, 1H, SiH_2)

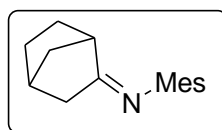
1,50 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

7,07-7,19 (m, 6H, CH_{Ar})

1,50-1,70 (m, 8H, CH_2)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

19,7 (br s, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)	39,3 (s, PNCH_2)
20,3 (br s, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)	39,3 (s, PNCH_2)
20,6 (d, $J_{\text{PC}} = 2,5$ Hz, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)	41,2 (s, NCCH_{tdp})
20,6 (d, $J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)	41,3 (s, NCCH_{tdp})
21,2 (s, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)	43,6 (d, $J_{\text{PC}} = 13,4$ Hz, PCCH_{tdp})
21,2 (s, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)	44,3 (s, PCCH_{tdp})
21,3 (s, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)	44,5 (d, $J_{\text{PC}} = 7,5$ Hz, $\text{CH}_{\text{PNi-Pr}}$)
21,3 (s, $\text{CH}_{3\text{PNi-Pr}}$)	46,3 (br s, $\text{CH}_{\text{PNi-Pr}}$)
23,9 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	50,5 (s, $\text{CH}_{\text{PNi-Pr}}$)
24,0 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	50,8 (s, $\text{CH}_{\text{PNi-Pr}}$)
24,3 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	47,8 (d, $J_{\text{PC}} = 5,1$ Hz, CH_2)
24,5 (br s, 3C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	49,6 (d, $J_{\text{PC}} = 3,6$ Hz, CH_2)
26,2 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	94,1 (d, $J_{\text{PC}} = 37,5$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
26,2 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	118,6 (d, $J_{\text{PC}} = 50,8$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
27,7 (br s, CH_2)	124,0 (s, 3C, CH_{Ar})
27,9 (br s, CH_2)	124,3 (s, 2C, CH_{Ar})
28,0 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	127,1 (s, CH_{Ar})
28,5 (s, CH_2)	146,6 (s, 2C, C_{Ar})
28,7 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	147,1 (s, C_{Ar})
28,8 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	148,2 (s, 2C, C_{Ar})
28,9 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	148,6 (s, C_{Ar})
29,7 (s, CH_2)	178,2 (d, $J_{\text{PC}} = 38,1$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
39,1 (s, 2C, PNCH_2)	184,7 (d, $J_{\text{PC}} = 42,0$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)

Synthèse de l'imine 6

A une solution de norcamphor (13,25 g ; 120,29 mmol) dans 50 mL de toluène est ajoutée la mésitylaniline (16,9 mL ; 120,29 mmol) et une quantité catalytique d'acide *para*-toluène sulfonique. Le mélange est chauffé 24 h à 135 °C avec un Dean Stark. Le solvant est évaporé et on obtient l'imine **6** sous la forme d'une huile de couleur marron (23,24 g ; Rdt : 85,0 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)

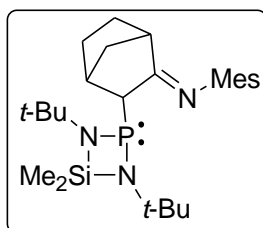
6' : 1,32-1,39 (m, 1H, CH ₂)	1,50-1,56 (m, 1H, CH ₂)
1,50-1,56 (m, 2H, CH ₂)	1,64-1,68 (m, 1H, CH ₂)
1,64-1,68 (m, 1H, CH ₂)	1,76-1,78 (m, 1H, CH ₂)
1,72-1,80 (m, 3H, CH ₂)	2,04 (s, 3H, CH ₃)
1,86-1,92 (m, 1H, CH ₂)	2,10 (s, 3H, CH ₃)
2,03 (s, 6H, CH ₃)	2,19 (m, 1H, CH ₂)
2,28 (s, 3H, CH ₃)	2,25 (m, 1H, CH ₂)
2,51 (m, 1H, CH _{tdp})	2,30 (s, 3H, CH ₃)
3,05 (m, 1H, CH _{tdp})	2,51 (m, 1H, CH _{tdp})
6,85 (br s, 2H, CH _{Ar})	2,61 (m, 1H, CH _{tdp})
6'' : 1,32-1,39 (m, 1H, CH ₂)	6,86 (br s, 2H, CH _{Ar})
1,42-1,46 (m, 2H, CH ₂)	

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)

6' : 17,4 (s, CH ₃)	125,4 (s, C _{Ar})
17,5 (s, CH ₃)	125,8 (s, C _{Ar})
20,6 (s, CH ₃)	128,4 (s, CH _{Ar})
26,6 (s, CH ₂)	128,5 (s, CH _{Ar})
27,5 (s, CH ₂)	131,6 (s, C _{Ar})
35,6 (s, CH _{tdp})	146,1 (s, C _{Ar})
38,3 (s, CH ₂)	182,2 (s, C=N)
39,1 (s, CH ₂)	6'' : 17,9 (s, CH ₃)
46,9 (s, CH _{tdp})	18,1 (s, CH ₃)

20,6 (s, CH ₃)	125,5 (s, C _{Ar})
24,9 (s, CH ₂)	126,4 (s, C _{Ar})
27,6 (s, CH ₂)	128,3 (s, CH _{Ar})
35,2 (s, CH _{tdp})	128,3 (s, CH _{Ar})
38,2 (s, CH ₂)	131,6 (s, C _{Ar})
41,5 (s, CH ₂)	146,8 (s, C _{Ar})
42,0 (s, CH _{tdp})	181,5 (s, C=N)

Synthèse de l'imino phosphine **7**



A une solution de l'imine **1** (3,58 g ; 15,74 mmol) dans 30 mL de THF à -78 °C on ajoute 10,3 mL (16,53 mmol) de *n*-BuLi (1,6 M) et on laisse revenir à température ambiante. Après 1 h d'agitation, on refroidit à nouveau la solution à -78 °C et on ajoute la chlorophosphine **a** (4,20 g ; 15,74 mmol). On laisse revenir à température ambiante et on évapore le solvant sous vide. On reprend le solide avec 60 mL de pentane et on filtre. On extrait avec deux fois 20 mL de pentane. On purifie ensuite le produit en le lavant avec quatre fois 20 mL d'acétonitrile pour obtenir un solide blanc (5,40 g ; Rdt : 75,0 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

146,5 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

18,6 (d, $J_{\text{PSi}} = 7.2$ Hz)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

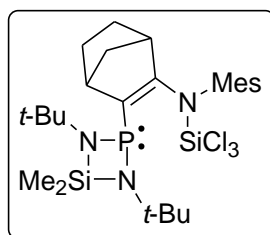
0,37 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	1,72-1,75 (m, 1H, CH_2)
0,41 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	2,21 (s, 9H, CH_3)
1,00-1,05 (m, 1H, CH_2)	2,47 (m, 1H, PCCH_{tdp})
1,21 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	2,57 (d, $J_{\text{PH}} = 3,6$ Hz, 1H, PCH)
1,28-1,32 (m, 3H, CH_2)	3,04 (m, 1H, NCCH_{tdp})
1,37 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	6,83 (s, 2H, CH_{Ar})
1,60 (m, 1H, CH_2)	

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

7,0 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	25,6 (s, CH_2)
7,2 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	30,3 (s, CH_2)
20,6 (s, 3C, CH_3)	32,2 (d, $J_{\text{PC}} = 6,2$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

32,3 (d, $J_{PC} = 7,5$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	128,6 (s, 2C, CH_{Ar})
37,0 (s, CH_2)	130,9 (s, 2C, C_{Ar})
39,7 (s, NCCH_{tdp})	148,3 (s, C_{Ar})
42,1 (s, PCCH_{tdp})	148,3 (s, C_{Ar})
50,8 (d, $J_{PC} = 15,8$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)	180,5 (d, $J_{PC} = 9,4$ Hz, $\text{N}=\text{C}$)
51,4 (d, $J_{PC} = 8,3$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)	
66,5 (d, $J_{PC} = 60,1$ Hz, PCH)	

Synthèse de la phosphino-N-silyl-énamine **8**



A une solution d'iminophosphine **7** (2,05 g ; 4,48 mmol) dans 20 mL de THF à -78 °C on ajoute 3,1 mL (4,93 mmol) de *n*-BuLi (1,6 M) et on laisse revenir à température ambiante. Après 1 h d'agitation, on refroidit à nouveau la solution à -78 °C et on ajoute le SiCl₄ (514 µL ; 4,48 mmol) fraîchement distillé. On laisse revenir à température ambiante sous agitation pendant 1 h puis on évapore le solvant sous vide. On reprend le solide avec 40 mL de pentane et on filtre. On extrait avec deux fois 20 mL de pentane. La solution est concentré et mise à cristalliser à -30 °C. On obtient des cristaux jaunes pâles (2,51 g ; Rdt : 94,8 %).

Point de fusion : 179 °C

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, C₆D₆, δ ppm)

109,8 (s)

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, C₆D₆, δ ppm)

-31,4 (d, *J*_{PSi} = 7.2 Hz, Si_{Cl})

9,8 (s, Si_{Me})

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, δ ppm)

0,29 (s, 3H, CH_{3Si})

2,07 (s, 3H, CH₃)

0,35 (s, 3H, CH_{3Si})

2,20 (s, 3H, CH₃)

1,07 (m, 1H, CH₂)

2,46 (s, 3H, CH₃)

0,93 (s, 9H, CH_{3t-Bu})

3,65 (m, 1H, NCCH_{t-dp})

1,12 (m, 1H, CH₂)

3,69 (m, 1H, PCCH_{t-dp})

1,14 (s, 9H, CH_{3t-Bu})

6,68 (m, 1H, CH_{Ar})

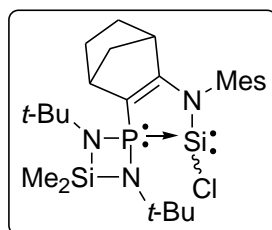
1,56-1,77 (m, 5H, CH₂)

6,77 (m, 1H, CH_{Ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

6,5 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	49,5 (d, $J_{\text{PC}} = 1,5\text{Hz}$, PCCH_{tdp})
8,2 (d, $J_{\text{PC}} = 4,7\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	50,4 (d, $J_{\text{PC}} = 14,0\text{ Hz}$, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
20,2 (s, CH_3)	50,7 (d, $J_{\text{PC}} = 12,3\text{ Hz}$, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
20,4 (d, $J_{\text{PC}} = 8,3\text{ Hz}$, CH_3)	130,4 (s, CH_{Ar})
21,0 (s, CH_3)	130,5 (d, $J_{\text{PC}} = 69,9\text{ Hz}$, $\text{PC}=\text{CN}$)
27,4 (s, CH_2)	130,2 (d, $J_{\text{PC}} = 1,7\text{ Hz}$, CH_{Ar})
28,3 (s, CH_2)	136,6 (d, $J_{\text{PC}} = 2,2\text{ Hz}$, C_{Ar})
32,1 (d, $J_{\text{PC}} = 6,5\text{ Hz}$, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	137,8 (s, C_{Ar})
32,6 (d, $J_{\text{PC}} = 5,7\text{ Hz}$, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	139,0 (d, $J_{\text{PC}} = 8,7\text{ Hz}$, C_{Ar})
41,9 (d, $J_{\text{PC}} = 1,7\text{ Hz}$, NCCH_{tdp})	138,5 (d, $J_{\text{PC}} = 4,0\text{ Hz}$, C_{Ar})
46,7 (s, CH_2)	156,4 (d, $J_{\text{PC}} = 16,8\text{ Hz}$, $\text{PC}=\text{CN}$)

Synthèse du chlorosilylène **9**



A une solution de **8** (2,51 g ; 4,23 mmol) dans 30 mL de THF on ajoute du magnésium en poudre (103 mg ; 4,23 mmol). On place à 50 °C et on laisse agiter durant une nuit. On évapore ensuite le solvant sous vide et on reprend avec 40 mL de pentane. La solution est filtrée et le silylène **9** est extrait avec deux fois 20 mL d'éther diéthylique.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

9' : 75,2 ($J_{\text{PSi}} = 212,1$ Hz)

9'' : 74,0 ($J_{\text{PSi}} = 212,6$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

9' : -8,4 (d, $J_{\text{PSi}} = 212,1$ Hz, Si_{Cl})

11,2 (d, $J_{\text{PSi}} = 4,0$ Hz, Si_{Me})

9'' : -1,4 (d, $J_{\text{PSi}} = 212,6$ Hz, Si_{Cl})

10,5 (d, $J_{\text{PSi}} = 4,0$ Hz, Si_{Me})

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

9' : 0,25 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

0,28 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,09 (m, 1H, CH_2)

1,12 (m, 1H, CH_2)

1,27 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

1,34 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)

1,34 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

1,58 (m, 2H, CH_2)

1,80 (m, 1H, CH_2)

2,15 (s, 3H, CH_3)

2,45 (s, 3H, CH_3)

2,52 (s, 3H, CH_3)

2,46 (m, 1H, PCCH_{tdp})

3,06 (m, 1H, NCCH_{tdp})

6,77 (br s, 1H, CH_{Ar})

6,82 (br s, 1H, CH_{Ar})

9'' : 0,25 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

0,28 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,08 (m, 1H, CH_2)

1,12 (m, 1H, CH_2)

1,32 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

1,34 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)

1,35 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

1,70 (m, 2H, CH_2)

1,80 (m, 1H, CH₂)

2,15 (s, 3H, CH₃)

2,37 (s, 3H, CH₃)

2,54 (s, 3H, CH₃)

2,28 (m, 1H, PCCH_{tdp})

3,03 (m, 1H, NCCH_{tdp})

6,75 (br s, 1H, CH_{Ar})

6,81 (br s, 1H, CH_{Ar})

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, C₆D₆, δ ppm)

9' : 4,1 (d, J_{PC} = 1,8 Hz, CH_{3Si})

5,8 (d, J_{PC} = 3,9 Hz, CH_{3Si})

20,1 (s, CH₃)

20,5 (d, J_{PC} = 3,1 Hz, CH₃)

21,0(s, CH₃)

25,6 (s, CH₂)

29,0 (d, J_{PC} = 1,3 Hz, CH₂)

33,3 (d, J_{PC} = 2,3 Hz, 3C, CH_{3*t*-Bu})

33,3 (s, 3C, CH_{3*t*-Bu})

41,2 (d, J_{PC} = 7,5 Hz, NCCH_{tdp})

44,0 (d, J_{PC} = 13,6 Hz, PCCH_{tdp})

47,2 (d, J_{PC} = 4,0 Hz, CH₂)

49,9 (d, J_{PC} = 4,9 Hz, C_{*t*-Bu})

51,6 (s, C_{*t*-Bu})

100,1 (d, J_{PC} = 23,0 Hz, PC=CN)

129,8 (s, CH_{Ar})

129,9 (s, CH_{Ar})

135,5 (d, J_{PC} = 2,3 Hz, C_{Ar})

135,9 (s, C_{Ar})

137,1 (s, C_{Ar})

138,4 (d, J_{PC} = 5,4 Hz, C_{Ar})

181,7 (d, J_{PC} = 44,4 Hz, PC=CN)

9'' : 4,3 (d, J_{PC} = 1,9 Hz, CH_{3Si})

5,9 (d, J_{PC} = 3,9 Hz, CH_{3Si})

19,7 (d, J_{PC} = 4,1 Hz, CH₃)

20,1 (s, CH₃)

21,0 (s, CH₃)

25,5 (s, CH₂)

28,7 (d, J_{PC} = 1,8 Hz, CH₂)

32,9 (d, J_{PC} = 4,8 Hz, 3C, CH_{3*t*-Bu})

33,6 (d, J_{PC} = 2,8 Hz, 3C, CH_{3*t*-Bu})

40,9 (d, J_{PC} = 7,1 Hz, NCCH_{tdp})

43,6 (d, J_{PC} = 14,4 Hz, PCCH_{tdp})

49,9 (d, J_{PC} = 4,9 Hz, CH₂)

51,5 (s, C_{*t*-Bu})

52,5 (s, C_{*t*-Bu})

102,3 (d, J_{PC} = 25,6 Hz, PC=CN)

129,5 (s, CH_{Ar})

130,0 (s, CH_{Ar})

136,3 (d, J_{PC} = 2,9 Hz, C_{Ar})

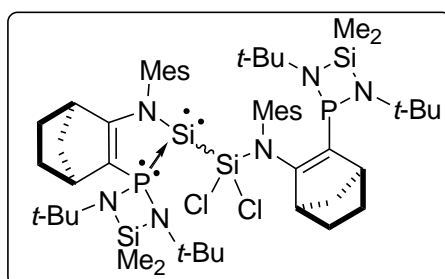
135,2 (s, C_{Ar})

137,1 (s, C_{Ar})

138,7 (d, J_{PC} = 4,6 Hz, C_{Ar})

180,5 (d, J_{PC} = 40,1 Hz, PC=CN)

Synthèse du dimère 10



Lorsque l'on concentre une solution de chloro-silylène **9** et qu'on la place à cristalliser à -30°C on obtient des cristaux jaunes du dimère **10** (Rdt : 83,3 %).

Point de fusion : 184 °C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

10' : 77,5 ($J_{\text{PSi}} = 178,6$ Hz, P_{Si})

114,1 (s, P libre)

10'' : 77,2 ($J_{\text{PSi}} = 183,8$ Hz, P_{Si})

114,1 (s, P libre)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

10' : -42,8 (d, $J_{\text{PSi}} = 178,6$ Hz, Si_{Si})

-2,5 (s, Si_{Cl})

7,4 (d, $J_{\text{PSi}} = 2,0$ Hz, Si_{Me})

7,9 (d, $J_{\text{PSi}} = 1,1$ Hz, Si_{Me})

10'' : -41,7 (d, $J_{\text{PSi}} = 183,8$ Hz, Si_{Si})

-2,4 (s, Si_{Cl})

7,1 (d, $J_{\text{PSi}} = 1,6$ Hz, Si_{Me})

7,9 (d, $J_{\text{PSi}} = 1,1$ Hz, Si_{Me})

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

10' : 0,30 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

0,34 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

0,37 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

0,45 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,08 (m, 2H, CH_2)

1,00 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

1,21 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

1,39 (superposé avec le signal des méthyles, 2H, CH_2)

1,40 (s, 18H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

1,50-1,78 (m, 6H, CH_2)

1,97 (m, 2H, CH_2)

2,15 (s, 6H, CH_3)

2,21 (s, 6H, CH_3)

2,34 (s, 3H, CH_3)

2,52 (s, 3H, CH_3)

2,36 (m, 1H, PCCH_{tdp})

3,17 (m, 1H, PCCH_{tdp})

3,74 (m, 1H, NCCH_{tdp})

4,35 (m, 1H, PCCH_{tdp})

6,53 (br s, 1H, CH _{Ar})	1,50-1,78 (m, 6H, CH ₂)
6,69-6,86 (m, 3H, CH _{Ar})	1,97 (m, 2H, CH ₂)
10'' : 0,31 (s, 3H, CH _{3Si})	2,15 (s, 6H, CH ₃)
0,35 (s, 3H, CH _{3Si})	2,21 (s, 6H, CH ₃)
0,38 (s, 3H, CH _{3Si})	2,34 (s, 3H, CH ₃)
0,45 (s, 3H, CH _{3Si})	2,52 (s, 3H, CH ₃)
1,08 (m, 2H, CH ₂)	2,37 (m, 1H, PCCH _{tdp})
0,95 (s, 9H, CH _{3t-Bu})	3,17 (m, 1H, PCCH _{tdp})
1,16 (s, 9H, CH _{3t-Bu})	3,76 (m, 1H, NCCH _{tdp})
1,39 (superposé avec le signal des méthyles, 2H, CH ₂)	4,31 (m, 1H, PCCH _{tdp})
1,40 (s, 18H, CH _{3t-Bu})	6,45 (br s, 1H, CH _{Ar})
	6,69-6,86 (m, 3H, CH _{Ar})

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, C₆D₆, δ ppm)

10' : 3,6 (d, J _{PC} = 2,0 Hz, CH _{3Si})	46,1 (s, CH ₂)
6,3 (d, J _{PC} = 1,5 Hz, CH _{3Si})	47,9 (d, J _{PC} = 3,6 Hz, CH ₂)
6,6 (s, CH _{3Si})	49,7 (s, PCCH _{tdp})
8,3 (s, CH _{3Si})	50,3 (s, C _{t-Bu})
19,6 (s, CH ₃)	50,4 (s, C _{t-Bu})
20,3 (s, CH ₃)	50,5 (d, J _{PC} = 1,4 Hz, C _{t-Bu})
20,5 (s, CH ₃)	52,5 (s, C _{t-Bu})
21,0 (s, 2C, CH ₃)	103,1 (d, J _{PC} = 45,7 Hz, PC=CN)
21,2 (d, J _{PC} = 0,9 Hz, CH ₃)	127,0 (d, J _{PC} = 71,6 Hz, PC=CN)
25,7 (s, CH ₂)	129,3 (s, CH _{Ar})
27,8 (s, CH ₂)	130,0 (s, CH _{Ar})
28,6 (s, CH ₂)	130,2 (s, CH _{Ar})
29,0 (s, CH ₂)	130,9 (s, CH _{Ar})
32,2 (d, J _{PC} = 6,2 Hz, 3C, CH _{3t-Bu})	135,5 (s, C _{Ar})
32,7 (d, J _{PC} = 3,9 Hz, 3C, CH _{3t-Bu})	135,8 (s, C _{Ar})
33,1 (s, 3C, CH _{3t-Bu})	136,3 (s, C _{Ar})
33,3 (s, 3C, CH _{3t-Bu})	136,4 (s, C _{Ar})
41,9 (d, J _{PC} = 2,0 Hz, NCCH _{tdp})	137,1 (s, C _{Ar})
42,3 (d, J _{PC} = 4,2 Hz, NCCH _{tdp})	139,4 (d, J _{PC} = 3,2 Hz, C _{Ar})
43,7 (d, J _{PC} = 11,9 Hz, PCCH _{tdp})	139,8 (d, J _{PC} = 10,1 Hz, C _{Ar})

141,2 (s, C _{Ar})	46,0 (s, CH ₂)
160,7 (d, J _{PC} = 16,7 Hz, PC=CN)	47,8 (d, J _{PC} = 3,6 Hz, CH ₂)
174,8 (d, J _{PC} = 35,3 Hz, PC=CN)	49,8 (d, J _{PC} = 1,4 Hz, PCCH _{tdp})
10'' : 3,7 (d, J _{PC} = 2,0 Hz, CH _{3Si})	50,2 (s, C _{t-Bu})
6,3 (d, J _{PC} = 2,1 Hz, CH _{3Si})	50,4 (s, C _{t-Bu})
6,6 (s, CH _{3Si})	50,7 (d, J _{PC} = 1,3 Hz, C _{t-Bu})
8,4 (s, CH _{3Si})	52,0 (d, J _{PC} = 1,6 Hz, C _{t-Bu})
19,7 (s, CH ₃)	103,3 (d, J _{PC} = 45,3 Hz, PC=CN)
20,3 (s, CH ₃)	127,4 (d, J _{PC} = 70,3 Hz, PC=CN)
20,5 (s, CH ₃)	129,2 (s, CH _{Ar})
21,0 (s, 2C, CH ₃)	129,7 (d, J _{PC} = 2,4 Hz, CH _{Ar})
21,4 (d, J _{PC} = 0,9 Hz, CH ₃)	130,2 (s, CH _{Ar})
25,7 (s, CH ₂)	131,2 (s, CH _{Ar})
27,8 (s, CH ₂)	135,3 (s, C _{Ar})
28,7 (s, CH ₂)	135,6 (s, C _{Ar})
29,0 (s, CH ₂)	136,1 (s, C _{Ar})
32,2 (d, J _{PC} = 5,9 Hz, 3C, CH _{3t-Bu})	136,4 (s, C _{Ar})
32,7 (d, J _{PC} = 3,9 Hz, 3C, CH _{3t-Bu})	137,7 (s, C _{Ar})
33,1 (s, 3C, CH _{3t-Bu})	139,2 (d, J _{PC} = 3,1 Hz, C _{Ar})
33,4 (s, 3C, CH _{3t-Bu})	140,3 (d, J _{PC} = 10,1 Hz, C _{Ar})
41,9 (d, J _{PC} = 1,7 Hz, NCCH _{tdp})	141,2 (s, C _{Ar})
42,3 (d, J _{PC} = 4,2 Hz, NCCH _{tdp})	161,0 (d, J _{PC} = 16,6 Hz, PC=CN)
43,7 (d, J _{PC} = 11,9 Hz, PCCH _{tdp})	174,7 (d, J _{PC} = 35,4 Hz, PC=CN)

Chapitre 4 :
Réactivité du C-phosphino-silyne stable
comme un dipôle-1,3

« Il est un goût très difficile à satisfaire, celui de la perfection. »

Franklin D. Roosevelt

A – INTRODUCTION

I. Triple liaison homonucléaire

La grande diversité de la chimie du carbone est en partie due à la possibilité de faire des liaisons multiples. Les alcynes ($C\equiv C$) par exemple sont des molécules facilement accessibles, très utilisées en synthèse organique et connues depuis presque deux siècles.

Les analogues supérieurs des alcynes ($Si\equiv Si$, $Ge\equiv Ge$, $Sn\equiv Sn$ et $Pb\equiv Pb$) n'ont été synthétisés que durant la dernière décennie.¹ Ce n'est que récemment que les groupes de Sekiguchi (**I**), Wiberg (**II**) et Tokitoh (**III**) ont synthétisé les premiers disilynes stables (schéma 1).^{2,3}

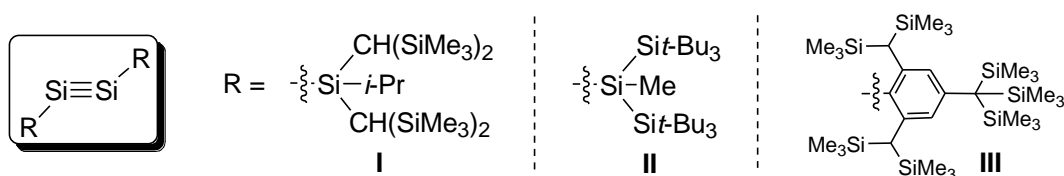
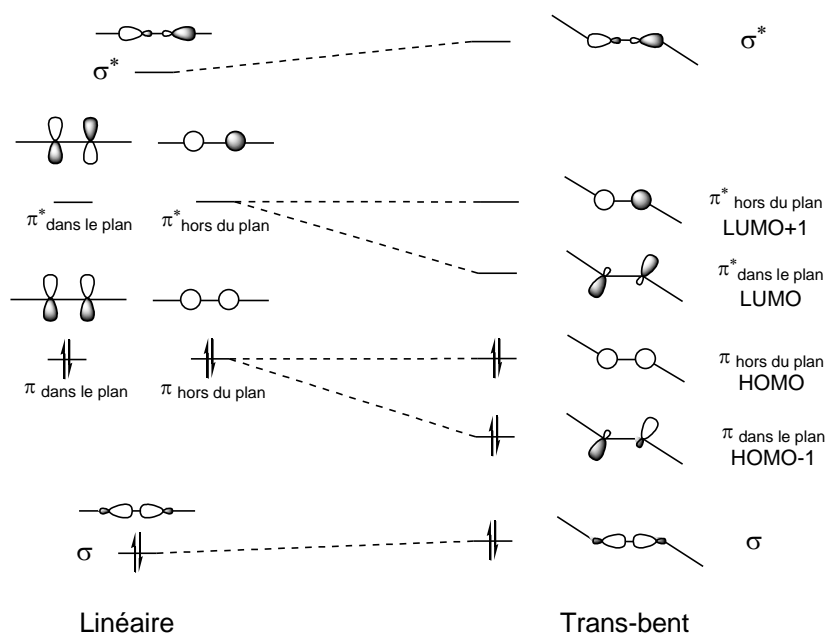


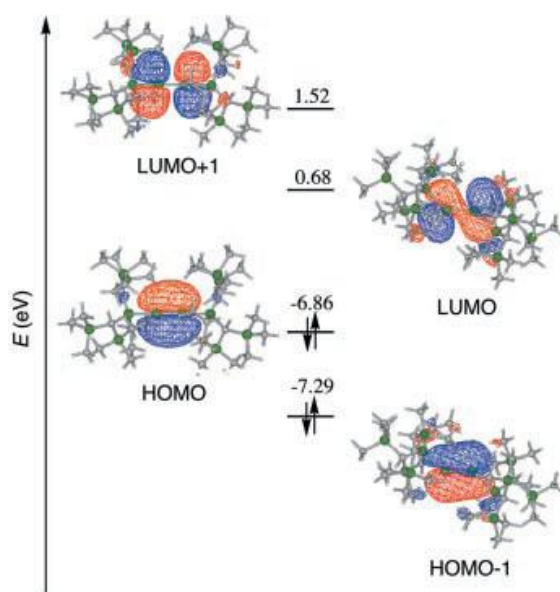
Schéma 1 : Premiers disilynes **I**, **II** et **III**

Contrairement aux alcynes qui présentent une géométrie linéaire autour de la liaison $C\equiv C$, les silynes possèdent une géométrie trans-bent autour de la liaison $Si\equiv Si$ ($Si\equiv Si-R$: $133-137^\circ$), comme prévu par les calculs théoriques.⁴

Cette géométrie peut s'expliquer par le mélange de l'orbitale $\pi_{\text{dans le plan}}$ et de l'orbitale σ^* de la liaison $Si-Si$ dont les énergies sont suffisamment proches pour interagir (figure 1).^{4,5} Le mélange des orbitales σ et $\pi^*_{\text{dans le plan}}$ contribue également à la géométrie trans-bent mais dans une moindre mesure.



Des calculs théoriques menés sur le disilyne **I** présentent deux OM π non dégénérées les plus hautes occupées (HOMO et HOMO-1) ainsi que deux OM antiliantes π^* vacantes (LUMO et LUMO+1). La HOMO et la LUMO+1 sont hors du plan moléculaire et présentent une symétrie de liaison- π quasi pure (p_z - p_z) alors que la HOMO-1 et la LUMO se situant dans le plan présentent une symétrie principalement π (p_y - p_y) avec une contribution de la σ^* de la liaison Si-Si centrale (figure 2).^{2a}



Pour étudier la nature de la liaison $\text{Si}\equiv\text{Si}$, des réactions avec des alcènes ont été menées. Le disilyne **I** réagit avec le 2-butène à température ambiante pour donner le 3,4-diméthyl-1,2-disilacyclobutène **IV** (schéma 2).⁶

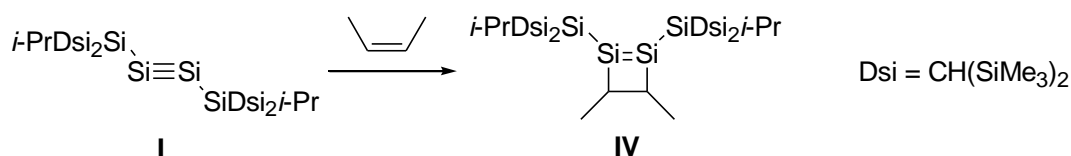


Schéma 2 : Réactivité du disilyne **I** avec le 2-butène

Les calculs théoriques menés sur cette réaction montrent qu'elle ne procède pas par une cycloaddition [2+2] directe. La première étape correspond à une cycloaddition [2+1] concertée faisant intervenir la HOMO de l'alcène avec la LUMO du disilyne, conduisant au silacyclopropylsilylène **V** transitoire. Ce silylène réagit ensuite par insertion dans la liaison Si-C voisine (schéma 3).

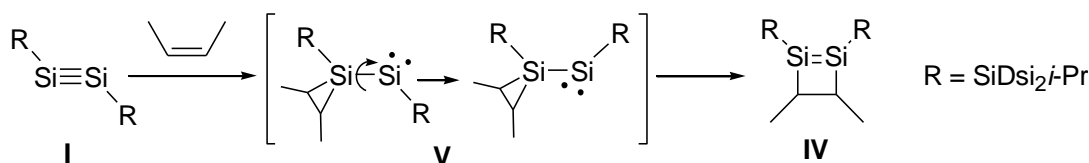


Schéma 3 : Formation du disilacyclobutène **IV**

Ce type de réactivité d'un disilyne a été clairement démontré par Tokitoh en faisant réagir le diaryldisilyne **III** avec un butadiène pour donner le composé **VII** présentant deux siliranes (schéma 4).⁷ Ce résultat indique bien que les disilynes présentent un caractère de bis-silylènes vis-à-vis des alcènes.

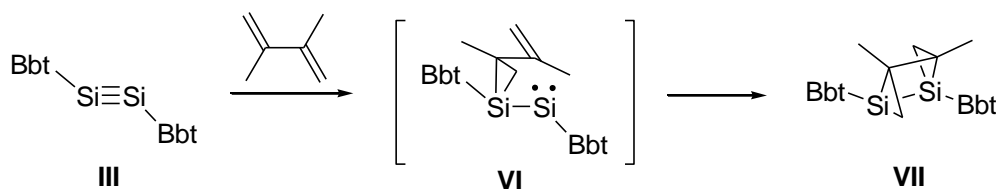


Schéma 4 : Formation du composé **VII**

Par contre, les disilynes présentent également un comportement similaire à celui observé avec les alcynes en étant beaucoup plus réactifs. En effet, le disilyne **I** réagit avec les amines ou les boranes par une réaction classique des espèces insaturées comme l'addition 1,2 pour donner les disilènes substitués par un groupement amino **VIII** ou boryl **IX** (schéma 4).⁸ En présence d'un excès d'alcool, le disilyne **I** réagit pour donner le dérivé 1,1-dialkoxydisilane **X** issu d'une double addition-1,2 (schéma 5).⁹

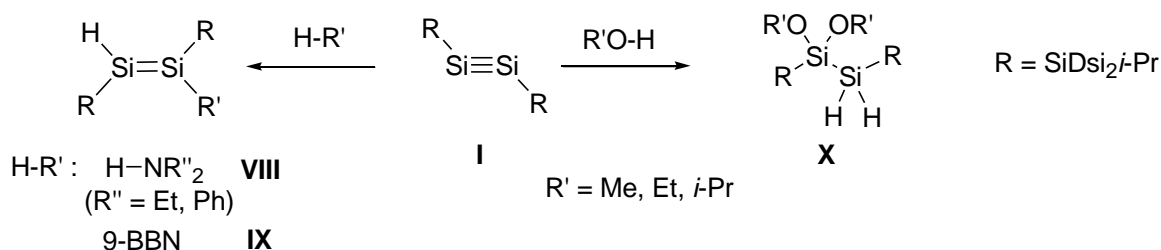


Schéma 5 : Addition-1,2 sur le disilyne **I**

II. Triple liaison hétéronucléaire Si≡C

Alors que les disilynes sont maintenant bien connus, les silynes présentant une triple liaison Si≡C sont restés pendant longtemps des espèces inaccessibles jusqu'aux travaux réalisés dans notre équipe.

II.1. Calculs théoriques

L'obstacle majeur à la formation d'un silyne est son isomérisation en silylidène, qui est une structure plus stable. En effet, les calculs théoriques effectués sur le silyne HSi≡CH montrent que le silylidène H₂C=Si: est plus stable de 32,9 kcal.mol⁻¹.¹⁰ Par ailleurs, la barrière énergétique est seulement de 6 kcal.mol⁻¹ conduisant à un réarrangement spontané.

Pour pallier à cette difficulté, une solution possible est l'utilisation de groupements volumineux. En effet, dans ce cas, l'isomère silylidène devrait être moins stable en raison des répulsions stériques (schéma 6).

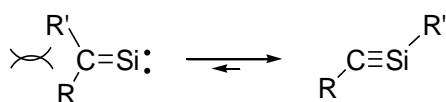


Schéma 6 : Déstabilisation de la structure silylidène par des substituants encombrants

Des calculs théoriques viennent confirmer cette hypothèse.¹¹ En effet, l'augmentation de l'encombrement stérique diminue l'écart énergétique entre les deux isomères silyne et silylidène (tableau 1).

R'(Si)	R (C)	ΔE (kcal.mol ⁻¹)
H	Me	30,3 ^a
H	<i>t</i> -Bu	30,4 ^b
H	Ph	27,0 ^b
Ph	Ph	25,8 ^b
<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	18,9 ^c
<i>t</i> -Bu	<i>m</i> -Tbt	10,4 ^c
<i>m</i> -Tbt	<i>m</i> -Tbt	6,6 ^c
<i>t</i> -Bu ₃ Si	<i>m</i> -Tbt	2,0 ^c

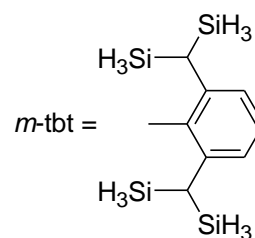


Tableau 1 : Différence énergétique entre R'Si≡CR et Si=CRR'

[^aQCSID(T)/6-31G**//QCSID/6-31G** ; ^bB3LYP/6-31G**//B3LYP/3-21G* ;
^cONIOM(B3LYP/6-31G** : HF/STO-3G)]

II.2. Synthèse

Dans notre équipe, le premier silyne stabilisé par coordination d'un ligand phosphine sur le centre silicié du silyne a très récemment été isolé et entièrement caractérisé. Il a été préparé en générant un carbène en position α du centre silylène, par photolyse du précurseur diazoïque **XI** (schéma 7).¹² Les analyses spectroscopiques et structurales à l'état solide, ainsi que des études théoriques, sont clairement en faveur d'une structure silyne pour **XII**.

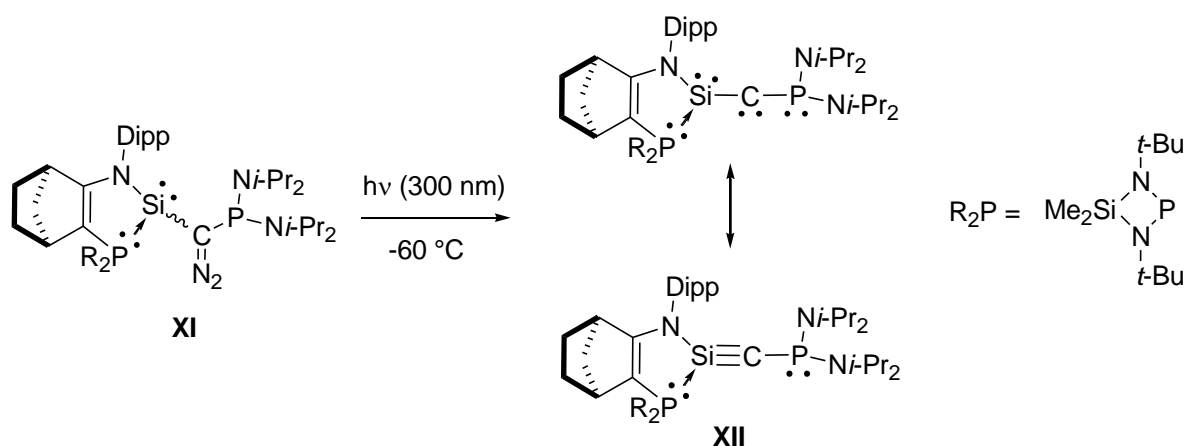


Schéma 7 : Synthèse du premier silyne stable

II.3. Réactivité

D'un point de vue de la réactivité, le silyne **XII** se comporte comme un carbène singulet.¹³ En effet, au-dessus de $-30\text{ }^\circ\text{C}$, il se réarrange, *via* la migration-1,2 d'un groupement amino du phosphore, pour donner le phospho-alcène **XIII**. C'est une réaction typique des diphosphinocarbenes (schéma 8).¹⁴

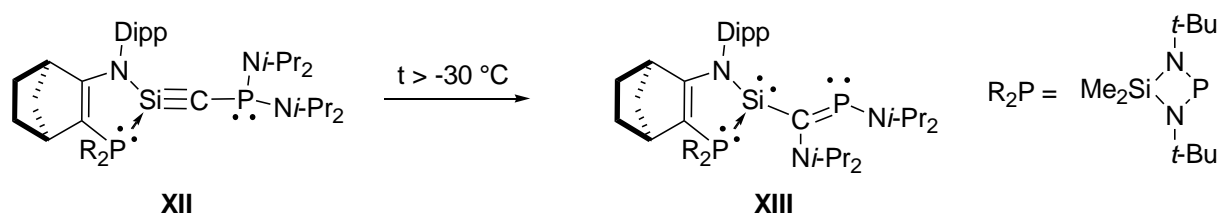


Schéma 8 : Réarrangement du silyne par migration-1,2

De plus, le silyne **XII**, réagit avec le tert-butylisonitrile, qui est un agent de piégeage typique des carbènes,¹⁵ conduisant à la formation de la céténimine **XIV** (schéma 9).¹⁶

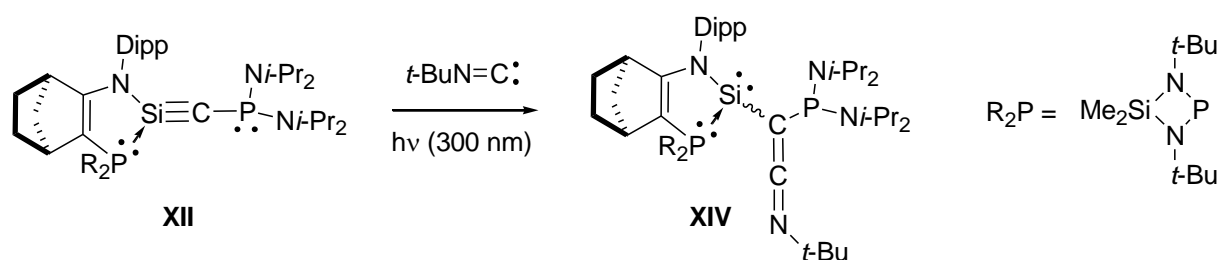


Schéma 9 : Formation d'une céténimine

La structure du silyne **XII** montre que la liaison Si-C (1,667 Å) est la plus courte liaison Si-C connue jusqu'à présent¹⁷ et est en parfait accord avec celles prévues par les calculs théoriques (1,63 – 1,67 Å) pour les silynes.^{11,18} On constate également une liaison P-C relativement courte (1,682 Å) montrant la donation- π de la paire libre du phosphore vers la fonction silyne, ce qui indique une certaine contribution de la structure allenique **XII_b** (schéma 10). Cette description est également confirmée par des calculs théoriques de DFT qui montrent un ordre de liaison du fragment Si-C (1,69) relativement petit pour une liaison triple et un certain caractère multiple pour la liaison C-P (1,22).¹²

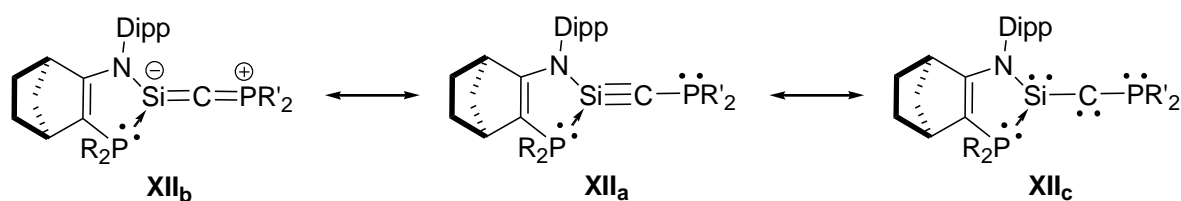


Schéma 10 : Formes mésomères du silyne **X**

Une analyse des orbitales frontières semble indiquer que le silyne **XII** devrait pouvoir se comporter comme un dipôle-1,3. En effet, la HOMO-1 et la LUMO présentent les symétries adéquates pour pouvoir réagir tel un dipôle-1,3 (figure 3).

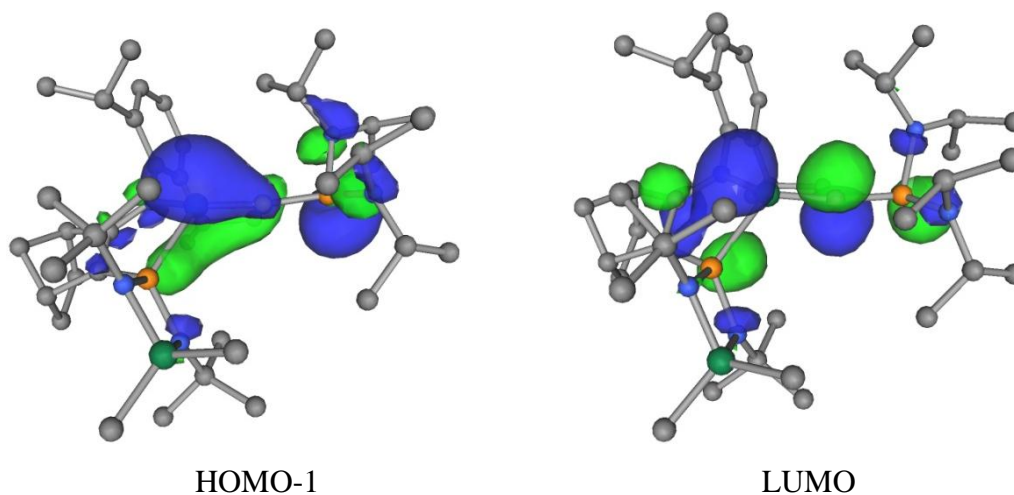


Figure 3 : Orbitales moléculaires du silyne **XII**

B – RESULTATS ET DISCUSSION

I. Cycloaddition

Précédemment dans l'équipe, le carbodiphosphorane cyclique **C** a été synthétisé par déprotonation du précurseur cationique correspondant **B** (schéma 11).¹⁹ Cet hétérocycle diphosphoré cationique **B** ayant été préparé par une réaction de cyclisation [3+2] exploitant la réactivité du diphosphinocarboanion transitoire **A** avec le benzonitrile. Ce carbocation allylique **A** présentant un système π -conjugué à 3-centres-4-électrons se comporte comme un dipôle-1,3.²⁰

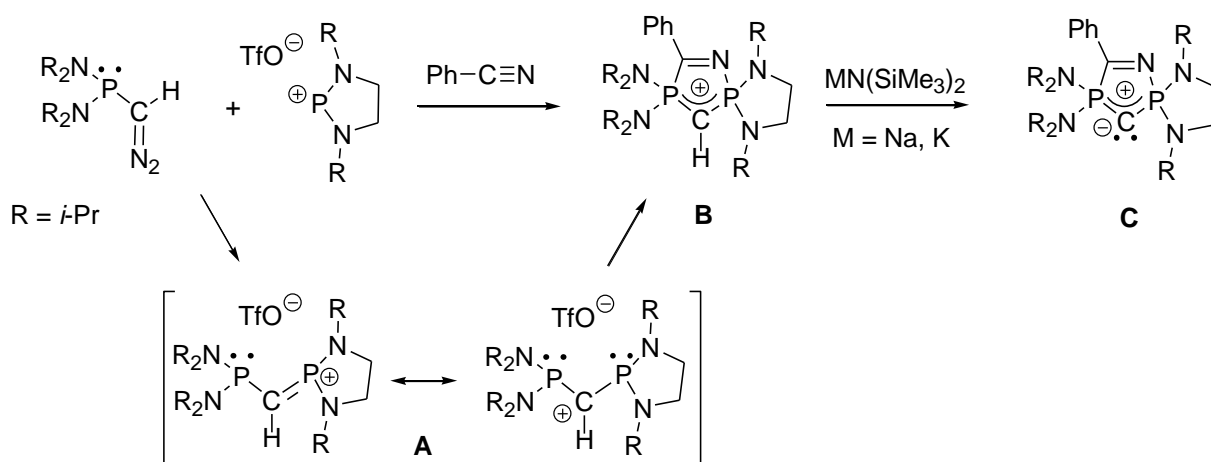
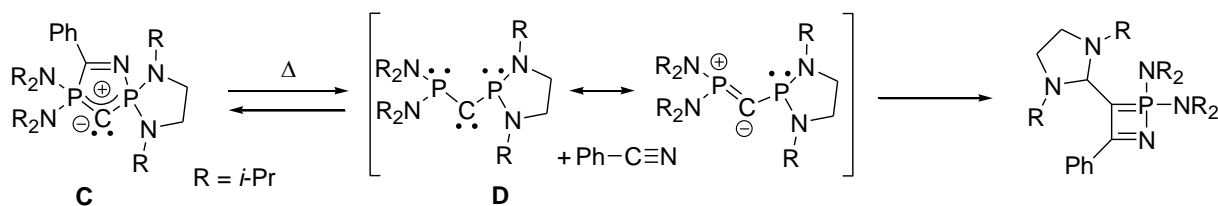


Schéma 11 : Synthèse du carbodiphosphorane **C**

Il a également été démontré l'interconversion entre le carbodiphosphorane **C** et le diphosphinocarbone **D** (schéma 12) en présence de benzonitrile.²¹ Là encore, le diphosphinocarbone **D** se comporte comme un dipôle-1,3 puisque le carbone stabilisé par π -donation des groupements phosphino présente un système π -allylique à 3-centres-4-électrons. Le C-phosphino-silyne présentant une structure électronique similaire au diphosphinocarbone **D**, on peut envisager une réaction similaire de cycloaddition [3+2].


 Schéma 12 : Interconversion entre **C** et **D**

I.1. Synthèse

Lorsque la photolyse du précurseur diazoïque **1** est réalisée en présence de benzonitrile, le silyne transitoire formé est immédiatement piégé pour conduire à la formation de deux cycloadduits à cinq chaînons **2** et **3** dans des proportions 40/60 (schéma 13) (figure 4).

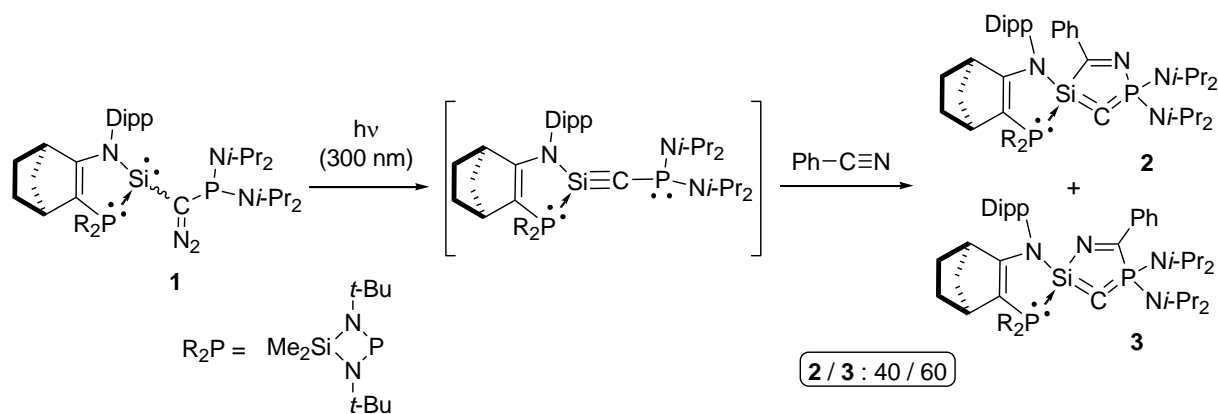
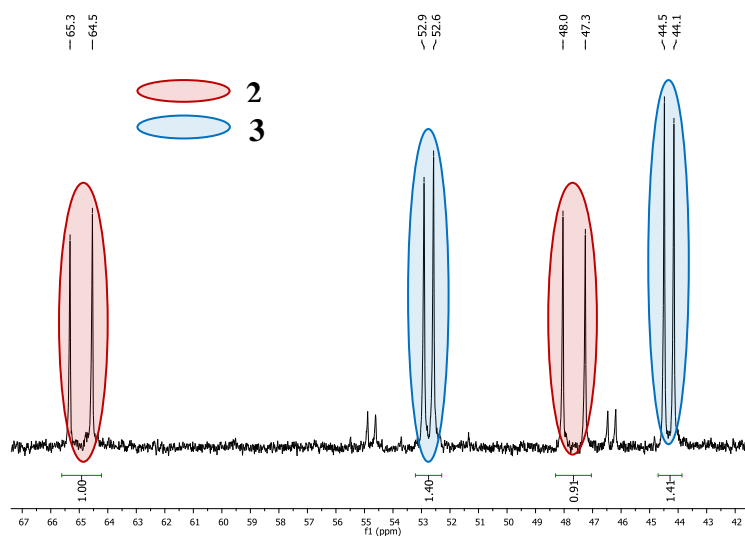


Schéma 13 : Réactivité du silyne avec le benzonitrile


 Figure 4 : Spectre RMN ^{31}P du mélange de **2** et **3**

Les composés **2** et **3** ont été totalement caractérisés par RMN multi-noyaux. Pour le complexe **2**, en RMN ^{13}C on observe un changement important pour le signal du carbone central. En effet dans le silyne, il apparaît à champ faible sous la forme d'un signal large (216 ppm)¹² alors que pour **2**, on observe un doublet de doublets à 36,9 ppm ($J_{\text{PC}} = 39,3$ et 48,8 Hz). Ce déplacement chimique est similaire à ceux observés pour les bis-ylures (36,1 ppm).²² On observe également, en RMN ^{13}C , un second doublet de doublets à 191,8 ppm ($J_{\text{PC}} = 33,0$ et 24,2 Hz), en accord avec la formation d'une fonction imine couplant avec les deux atomes de phosphore. La RMN ^{29}Si montre un doublet de doublets à -23,6 ppm ($J_{\text{PSi}} = 55,1$ et 17,7 Hz), la grande constante de couplage indiquant une interaction P-Si. Enfin, en RMN ^{31}P , on note la présence d'un système AB à 47,7 ppm (PR_2) et 65,3 ppm ($\text{P}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]_2$) avec une large constante de couplage J_{PP} de 95,1 Hz (figure 1). Le déplacement chimique de l'atome de phosphore portant les deux groupements $[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ est déplacé vers les champs faibles comparé au silyne (3,1 ppm).¹² Les données spectroscopiques du cycloadduit **3** sont similaires à celles observées pour **2** (tableau 2).

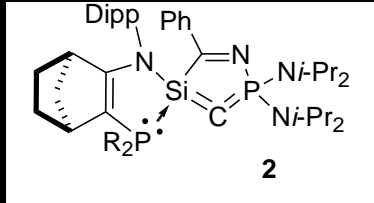
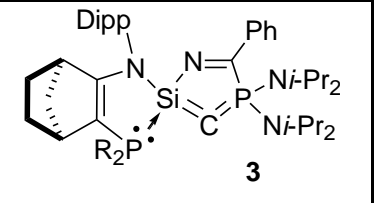
	 2	 3
RMN ^{31}P	47,7 (d, $J_{\text{PP}} = 95,1$ Hz, P_{Si}) 65,3 (d, $J_{\text{PP}} = 95,1$ Hz, $\text{P}_{\text{N}2}$)	44,4 (d, $J_{\text{PP}} = 40,5$ Hz, P_{Si}) 53,1 (d, $J_{\text{PP}} = 40,5$ Hz, $\text{P}_{\text{N}2}$)
RMN ^{29}Si	-23,6 (dd, $^1J_{\text{PSi}} = 55,1$ Hz, $^2J_{\text{PSi}} = 17,7$ Hz)	-15,1 (dd, $^1J_{\text{PSi}} = 83,0$ Hz, $^2J_{\text{PSi}} = 54,7$ Hz)
RMN ^{13}C (C central)	37,0 (dd, $J_{\text{PC}} = 39,3$ Hz et 48,8 Hz)	27,8 (dd, $J_{\text{PC}} = 36,2$ Hz et 48,7 Hz)

 Tableau 2 : Données RMN caractéristiques des cycloadduits **2** et **3**

Une étude par RMN ^1H NOESY a été menée et donne des résultats concluants pour déterminer que **2** et **3** sont des régioisomères et non pas des diastéréoisomères (figure 5). En effet, on note que dans le composé **2**, les protons en position ortho du groupement phényle de l'imine couplent avec les $\text{H}_{i\text{-Pr}}$ du groupement Dipp mais pas avec les $\text{H}_{i\text{-Pr}}$ portés par le groupement $[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ sur le phosphore. En revanche, pour le composé **3**, c'est l'inverse.

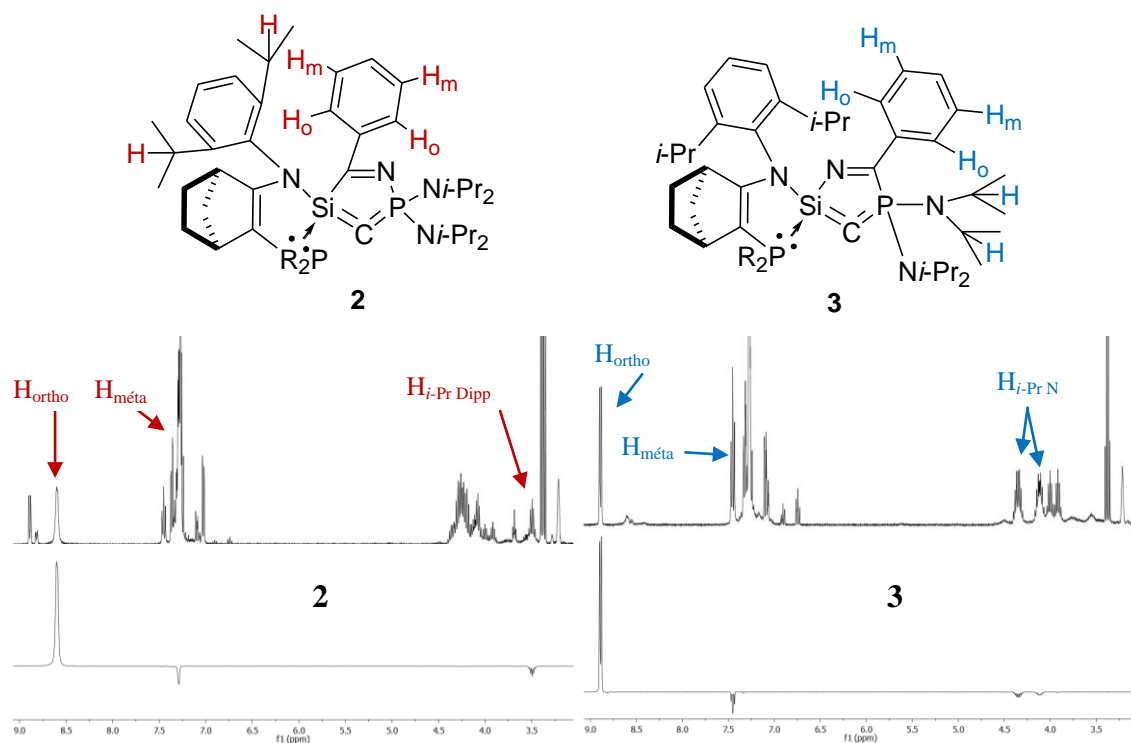


Figure 5 : RMN ^1H NOESY des complexes **2** et **3**

I.2. Cristallisation sélective

Les deux régioisomères **2** et **3** sont isolés par cristallisation sélective. En effet, une cristallisation lente à $-60\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'éther diéthylique a permis d'obtenir des mono-cristaux du régioisomère **2** (Rdt : 35 %). Le régioisomère **3** a été obtenu par cristallisation dans l'éther diéthylique à plus haute température ($-5\text{ }^\circ\text{C}$) (Rdt : 47 %).

L'analyse par diffraction des rayons-X a confirmé sans ambiguïté la structure de **2** (figure 6).

Le cycloadduit **3** a également été analysé par diffraction des rayons-X et ses données structurales sont similaires à celles obtenues pour le dérivé **2** (figure 7).

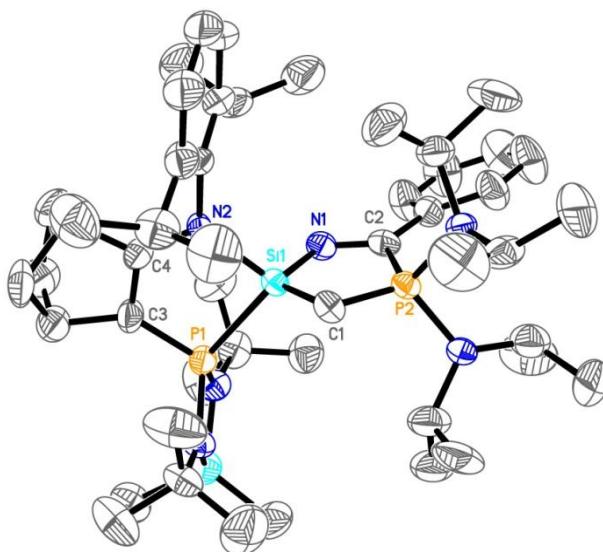


Figure 7 : Structure moléculaire du cycloadduit **3**. Longueurs de liaison (Å) et angles (°)

P1-Si1 : 2,368 ; Si1-N2 : 1,820 ; P1-C3 : 1,712 ; C3-C4 : 1,377 ; C4-N2 : 1,349 ;

Si1-C1 : 1,720 ; C1-P2 : 1,641 ; Si1-N1 : 1,793 ; C2-N1 : 1,291 ; C2-P2 : 1,932.

N2-Si1-P1 : 87,68 ; N2-Si1-C1 : 122,13 ; N2-Si1-N1 : 105,72 ; P1-Si1- C1 : 121,04 ;

P1-Si1- N1 : 104,89 ; N1-Si1-C1 : 111,96 ; Si1-P1-C3 : 94,08 ; P1-C3-C4 : 115,3 ;

C3-C4-N2 : 125,5 ; C4-N2-Si1 : 117,0 ; Si1-C1-P2 : 101,1.

I.3. Calculs théoriques

Des calculs théoriques ont été réalisés par le Pr. Branchadell à l'Université Autonome de Barcelone en Espagne sur les molécules **2** et **3**. Les structures optimisées sont en parfait accord avec les données des rayons-X. Les ordres de liaison de Wiberg sont de 1,21 pour la liaison Si-C et de 1,45 pour la liaison C-P (pour la molécule **3**) confirmant le caractère de liaison multiple des liaisons Si-C et C-P. Comme dans le cas des bis-ylures et des carbodiphosphoranes, le carbone central porte deux paires libres. La HOMO-1 est une orbitale de symétrie σ (dans le plan de la molécule) et la HOMO est de symétrie π (perpendiculaire au plan de la molécule) (figure 8).

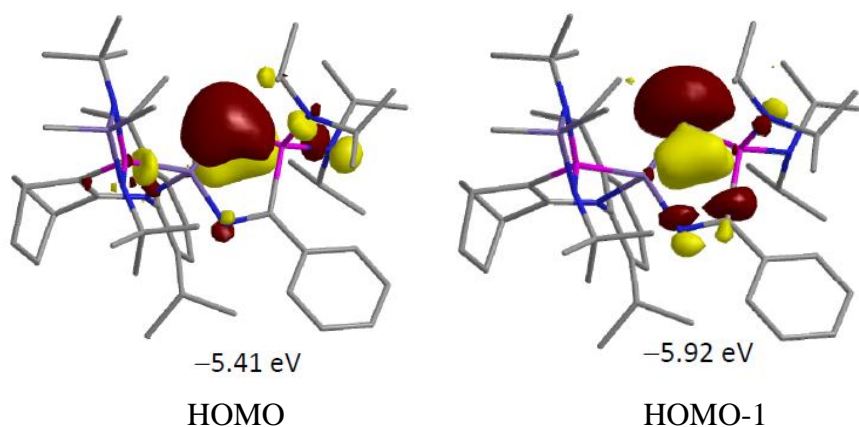


Figure 8 : Orbitales HOMO et HOMO-1 du cycloadduit **3**

Enfin, ces calculs montrent que l'isomère **3** est 4 kcal.mol⁻¹ plus stable que l'isomère **2**. Cet écart de stabilité permet d'expliquer en partie le ratio 60/40 en faveur de **3** lors de la réaction de synthèse.

II. Réactivité avec le CO₂

Il est connu depuis de nombreuses années que les carbodiphosphoranes linéaires, notamment l'hexaphénylcarbodiphosphorane, réagissent avec le CO₂ pour former des bétaines stables **E** (schéma 15).²⁵ Cet adduit zwitterionique **E** peut être transformé par une réaction de Wittig en un dérivé de type cétène.

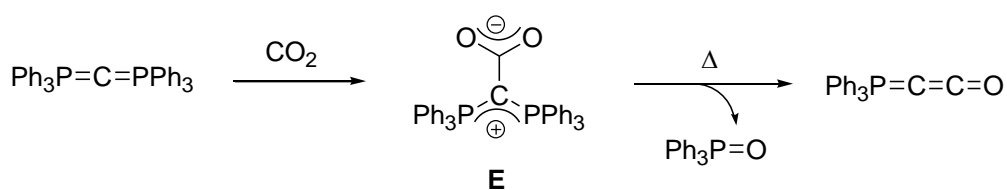


Schéma 15 : Réaction d'un carbodiphosphorane avec CO₂

De même, les NHC réagissent avec le CO₂ pour former des adduits stables (schéma 16).²⁶ Ces adduits peuvent être utilisés comme sources stables de carbènes, pour à titre d'exemple, préparer aisément des complexes organométalliques.

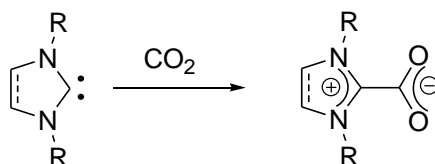


Schéma 16 : Formation d'adduit NHC-CO₂

Les cycloadduits **2** et **3** ayant une structure électronique similaire aux carbodiphosphoranes, nous nous sommes intéressés à leur réactivité avec le CO₂.

En présence d'une atmosphère de CO₂, le cycloadduit **3** réagit instantanément à température ambiante pour conduire à la formation du composé **4** présentant un silicium pentacoordiné (schéma 17).

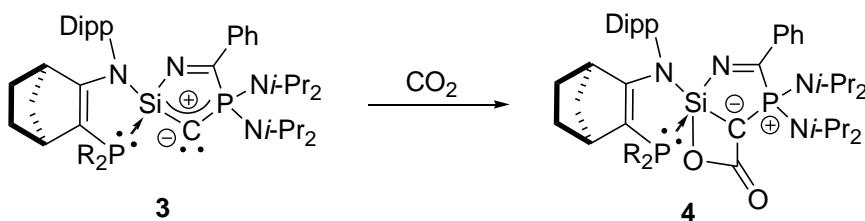


Schéma 17 : Réactivité du cycloadduit **3** avec le CO₂

En RMN ¹³C, on observe un doublet de doublets à 180,1 ppm ($J_{PC} = 2,4$ et 64,2 Hz) dans la zone caractéristique des fonctions carbonyles, indiquant clairement l'addition d'une molécule de CO₂. Le carbone central apparaît sous la forme d'un doublet de doublets à 74,3 ppm ($J_{PC} = 90,8$ et 115,1 Hz) à champ plus faible comparé au produit de départ **3**. Le silicium pentacoordiné est clairement indiqué en RMN ²⁹Si par un doublet large à champ fort à -98,4 ppm ($J_{PSi} = 83,1$ Hz).^{27,28}

Contrairement aux carbodiphosphoranes et aux carbènes, la formation de la structure bétaïne n'a pas été observée, celle-ci se cyclisant immédiatement pour former le composé bicyclique **4**, sans doute à cause de la forte affinité Si-O.

III. Complexation

Les carbodiphosphoranes, de par leur structure électronique originale présentant un carbone central très riche en électrons, sont de bons ligands vis-à-vis des métaux de transition.

Récemment dans l'équipe, il a été démontré que les carbodiphosphoranes cycliques, possédaient un caractère électro-donneur supérieur aux NHC.¹⁹ De ce fait, ce sont d'excellents ligands et plusieurs complexes organométalliques ont été préparés comme par exemple des complexes de Cu(I) et d' Au(I) (schéma 18).²⁹ Ces complexes **F** ont été testés dans des réactions catalytiques d'hydroamination et d'hydroalkoxylation d'acrylonitrile et permettent une accélération significative de la réaction comparé aux catalyseurs préparés avec des ligands NHC.

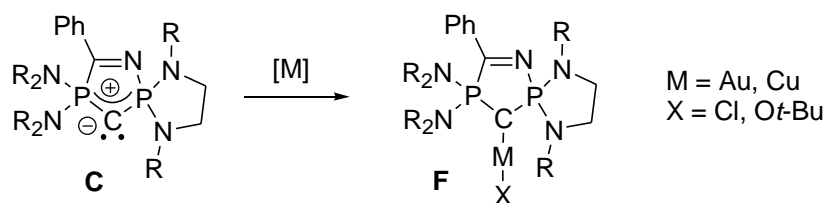


Schéma 18 : Complexes de Cu(I) et d' Au(I) avec un ligand carbodiphosphorane

Comme souligné précédemment, les cycloadduits **2** et **3** présentent une structure électronique très similaire à celle des carbodiphosphoranes cycliques. De ce fait, ils devraient être également d'excellents ligands pour préparer des complexes organométalliques. Le cycloadduit **3** réagit avec un équivalent de CuCl à température ambiante dans le C₆D₆ pour conduire à la formation du complexe de Cu(I) **5** stable sous conditions inertes (Rdt : 74 %) (schéma 19).

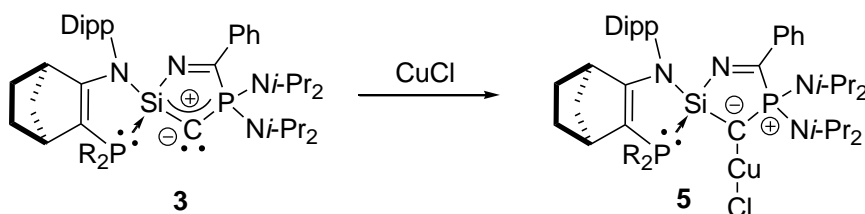


Schéma 19 : Formation du complexe de Cu(I) **5**

Le complexe **5** a été entièrement caractérisé par ses données spectroscopiques. En RMN ¹³C, le carbone métallé apparaît sous la forme d'un doublet de doublets à 12,7 ppm ($J_{\text{PC}} = 30,2$ et 42,4 Hz), déplacement chimique similaire à celui observé dans le cas du complexe de Cu(I) **F**

avec un ligand carbodiphosphorane (7,3 ppm).²⁹ Comme pour le ligand libre, en RMN ³¹P, les deux atomes de phosphore sortent sous la forme d'un système AB à 40,4 et 68,0 ppm avec une constante de couplage J_{PP} de 34,8 Hz.

Des cristaux du complexe **5** ont été obtenus par cristallisation lente dans le pentane et leur analyse par diffraction des rayons-X confirme la structure proposée (figure 9).

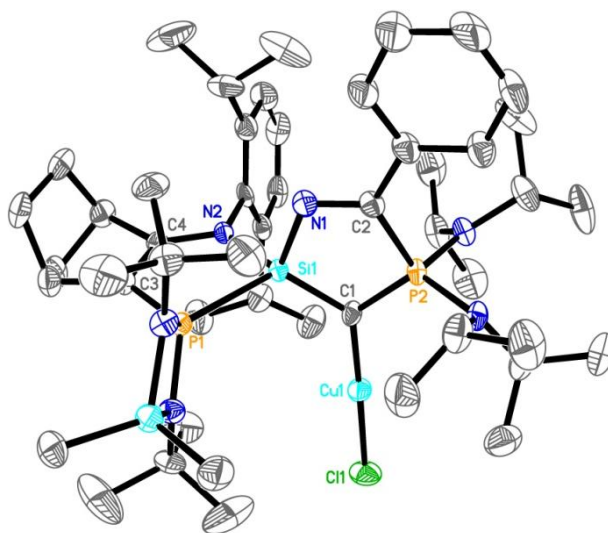


Figure 9 : Structure moléculaire du complexe **5**. Longueurs de liaison (Å) et angles (°)

P1-Si1 : 2,352 ; Si1-N2 : 1,785 ; P1-C3 : 1,717 ; C3-C4 : 1,380 ; C4-N2 : 1,360 ;
 Si1-C1 : 1,756 ; C1-P2 : 1,662 ; Si1-N1 : 1,767 ; C2-N1 : 1,287 ; C2-P2 : 1,911 ;
 Cu1-C1 : 1,872 ; Cu1-Cl1 : 2,133. N2-Si1-P1 : 89,03 ; N2-Si1-C1 : 123,3 ;
 N2-Si1-N1 : 106,9 ; P1-Si1-C1 : 124,14 ; P1-Si1-N1 : 104,82 ; N1-Si1-C1 : 106,4 ;
 Si1-P1-C3 : 93,81 ; P1-C3-C4 : 114,6 ; C3-C4-N2 : 125,9 ; C4-N2-Si1 : 116,4 ;
 Si1-C1-P2 : 105,0 ; Si1-C1-Cu1 : 129,5 ; P2-C1-Cu1 : 125,3 ; C1-Cu1-Cl1 : 178,58.

Le complexe **5** présente un arrangement linéaire des ligands autour du métal avec un angle C1-Cu1-Cl1 de 178,6°. Cette disposition est classique pour les complexes de Cu(I).^{29,30,31} La distance Cu1-C1 (1,872 Å) est dans la gamme des distances C_{sp^2} -Cu (1,863 – 1,892 Å)^{29,30,31} et elle est similaire à celle observée dans les complexes Cu(I)-carbodiphosphorane de type **F**.^{29,32}

IV. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que le C-phosphino-silyne, précédemment préparé dans l'équipe, peut se comporter comme un dipôle-1,3 et réagir avec le benzonitrile *via* une réaction de cycloaddition [3+2] pour donner de nouveaux hétérocycles phosphoré et silicié à cinq chaînons. Ces carbo(silyl)phosphoranes présentent une structure électronique similaire à celle des carbodiphosphoranes cycliques à cinq chaînons précédemment synthétisés dans notre équipe. En particulier, les orbitales HOMO et HOMO-1 correspondent à deux paires libres localisées sur le carbone central, ce qui en fait des ligands extrêmement nucléophiles. De fait, ils réagissent immédiatement, dans des conditions très douces, avec le CO₂ pour conduire à une structure bicyclique originale, présentant un silicium pentacoordiné. En tant que nouveaux ligands, les premières études de leur chimie de coordination nous ont permis de préparer un nouveau complexe de Cu(I) stable.

Références bibliographiques

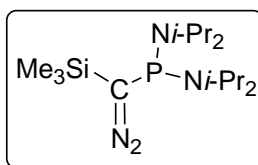
Références bibliographiques

- ¹ a) L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3524. b) A. D. Philips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5930. c) M. Stender, A. D. Philips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1785. d) P. P. Power, *Organometallics*, **2007**, 26, 4362.
- ² a) A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinobe, *Science*, **2004**, 305, 1755. b) N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1823.
- ³ T. Sasamori, K. Hironaka, Y. Sugiyama, N. Takagi, S. Nagase, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13856.
- ⁴ a) P. P. Power, *Chem. Commun.*, **2003**, 2091. b) S. Nagase, K. Kobayashi, N. Takagi, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 611, 264.
- ⁵ A. Sekiguchi, *Pure Appl. Chem.*, **2008**, 80, 447.
- ⁶ R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7766.
- ⁷ J. S. Han, T. Sasamori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 2546.
- ⁸ K. Takeuchi, M. Ikoshi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 930.
- ⁹ A. Sekiguchi, M. Ichinohe, R. Kinjo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, 79, 825.
- ¹⁰ Y. Apeloig, M. Karni, *Organometallics*, **1997**, 16, 310.
- ¹¹ M. Karni, Y. Apeloig, *Silicon Chemistry*, **2002**, 61.
- ¹² D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 6585.
- ¹³ A. Nickon, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 84.
- ¹⁴ A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7868.
- ¹⁵ M. Soleilhavoup, Y. Canac, A. M. Polozov, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 6149.
- ¹⁶ D. Gau, Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse, **2011**.
- ¹⁷ a) N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 271, 381. b) N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics*, **1987**, 6, 35.
- ¹⁸ M. Karni, Y. Apeloig, D. Schröder, W. Zummack, R. Rabezzana, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 331.
- ¹⁹ S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2598.

- ²⁰ T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 2506.
- ²¹ S. Marrot, T. Kato, F. P. Cossío, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7447.
- ²² S. Pascual, M. Asay, O. Illa, T. Kato, G. Bertrand, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 9078.
- ²³ V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, Wiley & Sons, Chichester, UK, **2010**, Chapitre 5.
- ²⁴ A. El Kazzi, Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse, **2008**.
- ²⁵ a) C. N. Matthews, G. H. Birum, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 7, 5707. b) C. N. Matthews, J. S. Driscoll, G. H. Birum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 736. c) W. Petz, C. Kutschera, M. Heitbaum, G. Frenking, R. Tonner, B. Neumueller, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1263.
- ²⁶ a) H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.*, **2004**, 112. b) A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12834. c) A. Tudose, A. Demonceau, L. Delaude, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 5356.
- ²⁷ D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 1092.
- ²⁸ S. S. Sen, G. Tavcar, H. W. Roesky, D. Kratzert, J. Hey, D. Stalke, *Organometallics*, **2010**, 29, 2343.
- ²⁹ R. Corberán, S. Marrot, N. Dellus, N. Saffon-Merceron, T. Kato, E. Peris, A. Baceiredo, *Organometallics*, **2009**, 28, 326.
- ³⁰ a) L. A. Goj, E. D. Blue, C. Munro-Leighton, T. B. Gunnoe, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8647. b) L. A. Goj, E. D. Blue, S. A. Delp, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, A. W. Pierpoint, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9032.
- ³¹ N. P. Mankad, D. S. Laitar, J. P. Sadighi, *Organometallics*, **2004**, 23, 3369.
- ³² H. Schmidbaur, C. E. Zybilla, G. Muller, C. Kruger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1983**, 22, 729.

Partie expérimentale

Synthèse de la triméthylsilyldiazophosphine **c**



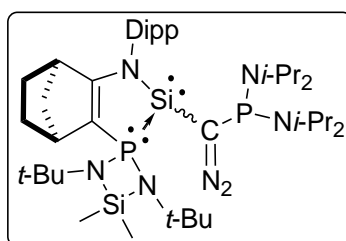
A une solution de triméthylsilyldiazométhane (9,97 mL ; 0,02 mol) dans 20 mL de THF à -78 °C on ajoute 12,5 mL (0,02 mol) de *n*-BuLi (1,6 M). On agite à basse température pendant 30 minutes puis on ajoute une solution de (*i*-Pr₂N)₂PCl. On laisse revenir à température ambiante. Après 2 h, on évapore le solvant sous vide. On reprend le résidu avec 20 mL de pentane puis on filtre et on extrait avec 20 mL de pentane. Le solvant est ensuite éliminé sous vide pour obtenir **c** sous la forme d'une huile orange (5,1 g ; Rdt : 74,0 %).

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, pentane, δ ppm)

55,9 (s, *J*_{PSi} = 43,7 Hz)

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, THF, δ ppm)

1,7 (d, *J*_{PSi} = 43,7 Hz)

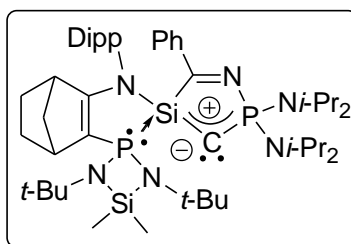
Synthèse du bis(diisopropylamino)phosphino diazosila-ylure 1

A une solution de **c** (835 mg ; 3,07 mmol) dans 4 mL de THF à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ on ajoute 1,9 mL (3,07 mmol) de *n*-BuLi (1,6 M). Après 15 min d'agitation à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ on ajoute une solution de chlorosilylène (1,72 g ; 3,07 mmol) dans 20 mL de THF. On laisse revenir à température ambiante lentement pendant une nuit. On évapore le solvant sous vide et **1** est extrait avec deux fois 20 mL de pentane. La solution est concentrée et placée à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour cristallisation. Des cristaux oranges foncés sont obtenus (1.02 g ; Rdt : 42 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)69,7 (s, P_{Si})69,2 (s, P_{N})**RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)**-20,7 (dd, $J_{\text{PSi}} = 208,3$ et $240,0$ Hz, Si_{P})5,9 (s, Si_{Me})**RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)**0,50 (s, 3H, SiCH_3)1,69 (m, 2H, CH_2)0,52 (s, 3 H, SiCH_3)1,86 (m, 4H, CH_2)1,04 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)2,68 (m, 1H, PCCH_{tdp})1,32 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)3,35 (m, 1H, NCCH_{tdp})1,34 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)3,49 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)1,38 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)3,62 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)1,39 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)3,63 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)1,45 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)3,74 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)1,53 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)7,30 (m, 3H, CH_{Ar})1,56 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

3,7 (s, SiCH_3)	41,2 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 2,2$ Hz, $^5J_{\text{PC}} < 1$ Hz, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
6,2 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, SiCH_3)	43,8 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz, $^5J_{\text{PC}} < 1$ Hz, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
14,1 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	46,9 (s, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
22,5 (s, CH_2)	47,2 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 6,6$ Hz, $^5J_{\text{PC}} < 1$ Hz, NCCH_{tdp})
23,9 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 3,7$ Hz, $^6J_{\text{PC}} < 1$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	47,7 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 3,3$ Hz, $^5J_{\text{PC}} < 1$ Hz, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
24,1 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 2,3$ Hz, $^6J_{\text{PC}} < 1$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	47,8 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, $^5J_{\text{PC}} < 1$ Hz, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
24,6 (d, $J_{\text{PC}} = 2,3$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	48,2 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 6,1$ Hz, $^5J_{\text{PC}} < 1$ Hz, PCCH_{tdp})
24,8 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	50,9 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 121,5$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 120,0$ Hz, CN_2)
25,3 (s, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	52,2 (s, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
25,5 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 4,4$ Hz, $^6J_{\text{PC}} < 1$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	101,7 (d, $J_{\text{PC}} = 39,6$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
25,5 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	123,8 (s, CH_{Ar})
26,9 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, $^6J_{\text{PC}} < 1$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	124,4 (s, CH_{Ar})
27,8 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	126,8 (s, CH_{Ar})
28,6 (s, CH_2)	139,0 (s, C_{Ar})
28,8 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	147,2 (s, C_{Ar})
32,2 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 2,9$ Hz, $^5J_{\text{PC}} < 1$ Hz, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	147,3 (s, C_{Ar})
32,6 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 2,6$ Hz, $^6J_{\text{PC}} < 1$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	173,9 (d, $J_{\text{PC}} = 35,6$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
33,2 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	
33,7 (s, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	
34,2 (s, CH_2)	

Synthèse du cycloadduit 2

Une solution de **1** (125 mg ; 0.16 mmol) et de benzonitrile (16,1 μL ; 0,16 mmol) dans 1,5 mL d'éther diéthylique est irradiée ($\lambda = 300 \text{ nm}$) à $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 60 h. Le cycloadduit **2** est obtenu sous forme de cristaux rouges foncés à $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ à partir du brut réactionnel (47,7 mg ; Rdt : 35 %).

Point de fusion : 186-187 $^\circ\text{C}$

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

47,7 (d, $J_{\text{PP}} = 95,1 \text{ Hz}$, P_{Si})

65,3 (d, $J_{\text{PP}} = 95,1 \text{ Hz}$, P_{N_2})

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-23,6 (dd, $^1J_{\text{PSi}} = 55,1 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PSi}} = 17,7 \text{ Hz}$, Si_{P})

11,2 (d, $J_{\text{PSi}} = 4,3 \text{ Hz}$ Si_{Me})

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,32 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,56 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

0,35 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,61-1,66 (superposé avec le signal des méthyles, 2H, CH_2)

0,39 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,64 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

1,06 (superposé avec le signal du méthyle, 1H, CH_2)

1,74-1,88 (m, 3H, CH_2)

1,22 (d, $J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

2,02 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

1,24 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

2,47 (m, 1H, PCCH_{tdp})

1,25 (d, $J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

3,11 (m, 1H, NCCH_{tdp})

1,46 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

3,39 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

1,55 (s, 9H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

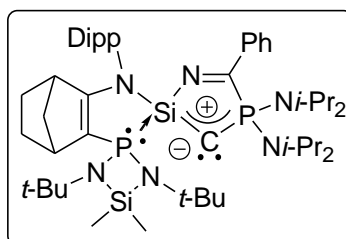
3,97 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

4,08 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr N}}$)

4,13 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr N}}$)	7,25 (m, 2H, CH_{Ar})
4,15 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr N}}$)	7,35 (t, $J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, 1H, CH_{Ar})
4,19 (sep, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr N}}$)	8,50 (m, 2H, CH_{Ar})
6,92 (dd, $J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz et 7,6 Hz, 1H, CH_{Ar})	
7,17 (m, 3H, CH_{Ar})	

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

4,8 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	45,0 (d, $J_{\text{PC}} = 6,2$ Hz, PCCH_{tdp})
7,3 (d, $J_{\text{PC}} = 3,8$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	46,3 (d, $J_{\text{PC}} = 4,7$ Hz, 4C, $\text{CH}_{i\text{-Pr N}}$)
23,5 (d, $J_{\text{PC}} = 1,0$ Hz, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	46,4 (d, $J_{\text{PC}} = 2,2$ Hz, CH_2)
24,3 (d, $J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	51,5 (d, $J_{\text{PC}} = 0,7$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
24,4 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	52,7 (d, $J_{\text{PC}} = 2,2$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
24,6 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	99,5 (dd, $J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz et 29,3 Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
24,8 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	124,3 (s, CH_{Ar})
25,3 (d, $J_{\text{PC}} = 2,8$ Hz, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	125,0 (s, CH_{Ar})
25,4 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	127,6 (s, 2C, CH_{Ar})
26,2 (d, $J_{\text{PC}} = 0,9$ Hz, CH_2)	127,6 (s, CH_{Ar})
26,6 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	130,4 (s, CH_{Ar})
27,8 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	132,1 (br s, 2C, CH_{Ar})
28,4 (d, $J_{\text{PC}} = 1,4$ Hz, CH_2)	138,1 (d, $J_{\text{PC}} = 2,8$ Hz, C_{Ar})
29,1 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	140,5 (d, $J_{\text{PC}} = 40,9$ Hz, C_{Ar})
33,2 (d, $J_{\text{PC}} = 4,4$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	147,1 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, C_{Ar})
34,3 (dd, $J_{\text{PC}} = 1,4$ Hz et 4,2 Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	149,6 (s, C_{Ar})
37,0 (dd, $J_{\text{PC}} = 39,3$ Hz et 48,8 Hz, SiCP)	185,9 (d, $J_{\text{PC}} = 27,8$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
40,9 (d, $J_{\text{PC}} = 5,4$ Hz, NCCH_{tdp})	191,8 (dd, $J_{\text{PC}} = 24,2$ Hz et 33,0 Hz, $\text{N}=\text{CPh}$)

Synthèse du cycloadduit 3

Une solution de **1** (159 mg ; 0,20 mmol) et de benzonitrile (20,6 μL ; 0,20 mmol) dans 1,9 mL d'éther diéthylique est irradiée ($\lambda = 300 \text{ nm}$) à $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6h puis la machine à froid est arrêtée. On laisse revenir à température ambiante lentement dans le bain. Le cycloadduit **3** est obtenu sous forme de cristaux rouges foncés à $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ à partir du brut réactionnel (90,5 mg ; Rdt : 47,3 %).

Point de fusion : 197-198 $^\circ\text{C}$

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

44,4 (d, $J_{\text{PP}} = 40,5 \text{ Hz}$, P_{Si})

53,1 (d, $J_{\text{PP}} = 40,5 \text{ Hz}$, P_{N_2})

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-15,1 (dd, $^1J_{\text{PSi}} = 83,0 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PSi}} = 54,7 \text{ Hz}$)

14,3 (d, $J_{\text{PSi}} = 5,7 \text{ Hz}$ Si_{Me})

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,29 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,38 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

0,30 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

1,45-1,54 (superposé avec le signal des méthyles, 2H, CH_2)

0,97 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,53 (d, $J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,06 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH_2)

1,54 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

1,07 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,56-1,80 (m, 3H, CH_2)

1,17 (d, $J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,99 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,31 (d, $J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,44 (m, 1H, PCCH_{tdp})

1,31 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

3,10 (m, 1H, NCCH_{tdp})

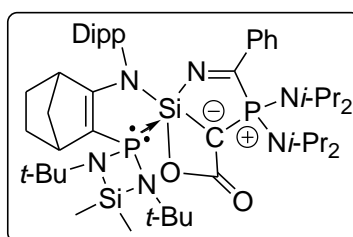
1,37 (d, $J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

3,80 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,89 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	7,16 (m, 2H, CH_{Ar})
3,99 (sept, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr N}}$)	7,20 (m, 2H, CH_{Ar})
4,01 (sept, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr N}}$)	7,34 (t, $J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, 1H, CH_{Ar})
4,22 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr N}}$)	8,78 (dd, $J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz et 8,4 Hz, 2H, CH_{Ar})
4,25 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr N}}$)	
6,98 (m, 1H, CH_{Ar})	

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

4,1 (d, $J_{\text{PC}} = 2,4$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	46,8 (d, $J_{\text{PC}} = 4,7$ Hz, 2C, $\text{CH}_{i\text{-Pr N}}$)
6,5 (d, $J_{\text{PC}} = 3,1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)	47,0 (d, $J_{\text{PC}} = 4,8$ Hz, CH_2)
24,7 (d, $J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	47,1 (d, $J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz, 2C, $\text{CH}_{i\text{-Pr N}}$)
25,2 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	52,1 (d, $J_{\text{PC}} = 1,8$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
25,3 (d, $J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	52,2 (d, $J_{\text{PC}} = 1,2$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
25,5 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	97,3 (dd, $J_{\text{PC}} = 1,0$ Hz et 44,0 Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
25,7 (d, $J_{\text{PC}} = 2,9$ Hz, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	124,1 (s, CH_{Ar})
25,8 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	124,6 (s, CH_{Ar})
26,0 (s, CH_2)	127,6 (s, CH_{Ar})
26,1 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	127,6 (s, 2C, CH_{Ar})
26,4 (d, $J_{\text{PC}} = 1,2$ Hz, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)	130,0 (s, 2C, CH_{Ar})
27,5 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	130,0 (s, CH_{Ar})
27,8 (dd, $J_{\text{PC}} = 36,2$ Hz et 48,7 Hz, SiCP)	137,9 (d, $J_{\text{PC}} = 4,6$ Hz, C_{Ar})
28,7 (s, CH_2)	140,8 (d, $J_{\text{PC}} = 29,3$ Hz, C_{Ar})
28,8 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	148,0 (s, C_{Ar})
31,8 (d, $J_{\text{PC}} = 5,0$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	149,1 (s, C_{Ar})
33,5 (d, $J_{\text{PC}} = 4,6$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)	186,6 (d, $J_{\text{PC}} = 27,6$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
41,4 (d, $J_{\text{PC}} = 4,2$ Hz, NCCH_{tdp})	201,3 (dd, $J_{\text{PC}} = 3,1$ Hz et 24,0 Hz, $\text{N}=\text{CPh}$)
44,3 (d, $J_{\text{PC}} = 7,8$ Hz, PCCH_{tdp})	

Synthèse du composé 4

Dans un tube RMN, on dissout le cycloadduit **3** (23,2 mg ; 0,027 mmol) dans 0,3 mL de C₆D₆ puis on ajoute une pression de 2,5 bars de CO₂. Le composé **4** se forme immédiatement et la solution est analysée sans purification.

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, C₆D₆, δ ppm)

41,7 (d, $J_{PP} = 95,8$ Hz, P_{Si})

50,9 (d, $J_{PP} = 95,8$ Hz, P_{N2})

RMN ²⁹Si{¹H} (79 MHz, C₆D₆, δ ppm)

-98,4 (br d, $J_{PSi} = 83,1$ Hz, Si_P)

15,5 (d, $J_{PSi} = 7,0$ Hz Si_{Me})

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, δ ppm)

0,35 (s, 3H, CH_{3Si})

0,69 (s, 3H, CH_{3Si})

0,78 (d, $J_{HH} = 6,8$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

0,90 (m, 1H, CH₂)

1,03 (d, $J_{HH} = 6,8$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,11 (d, $J_{HH} = 6,7$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,12 (d, $J_{HH} = 6,9$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,25 (s, 9H, CH_{3t-Bu})

1,29 (d, $J_{HH} = 7,0$ Hz, 6H, CH_{3i-Pr})

1,33 (d, $J_{HH} = 6,7$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,39 (d, $J_{HH} = 6,9$ Hz, 6H, CH_{3i-Pr})

1,45 (d, $J_{HH} = 6,9$ Hz, 6H, CH_{3i-Pr})

1,53 (m, 2H, CH₂)

1,59 (superposé avec le signal des méthyles, 1H, CH₂)

1,59 (s, 9H, CH_{3t-Bu})

1,67 (m, 1H, CH₂)

1,88 (d, $J_{HH} = 6,6$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

2,24 (m, 1H, CH₂)

2,62 (m, 1H, PCCH_{tdp})

3,05 (sept, $J_{HH} = 6,7$ Hz, 1H, CH_{i-Pr})

3,40 (m, 1H, NCCH_{tdp})

4,04 (sept, $J_{HH} = 6,7$ Hz, 1H, CH_{i-Pr N})

4,06 (sept, $J_{HH} = 6,7$ Hz, 1H, CH_{i-Pr N})

4,09 (sept, $J_{HH} = 6,7$ Hz, 1H, CH_{i-Pr})

4,35 (sept, $J_{HH} = 6,9$ Hz, 1H, CH_{i-Pr N})

4,38 (sept, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{-Pr N}}$)
 7,00 (m, 3H, CH_{Ar})
 7,05 (dd, $J_{\text{HH}} = 1,9$ Hz et 7,4 Hz, 2H, CH_{Ar})

7,28 (t, $J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, 1H, CH_{Ar})
 7,33 (m, 1H, CH_{Ar})
 8,12 (d, $J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, 1H, CH_{Ar})
 8,14 (d, $J_{\text{HH}} = 3,6$ Hz, 1H, CH_{Ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

5,2 (d, $J_{\text{PC}} = 1,5$ Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)
 5,8 (s, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)
 23,6 (d, $J_{\text{PC}} = 6,1$ Hz, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
 24,0 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
 24,2 (d, $J_{\text{PC}} = 4,4$ Hz, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
 25,3 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
 25,5 (s, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
 25,9 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
 26,3 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
 26,5 (d, $J_{\text{PC}} = 1,8$ Hz, CH_2)
 26,6 (d, $J_{\text{PC}} = 2,9$ Hz, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
 28,0 (s, CH_2)
 28,1 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
 29,2 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
 32,5 (d, $J_{\text{PC}} = 4,8$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)
 32,8 (d, $J_{\text{PC}} = 5,1$ Hz, 3C, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)
 45,4 (d, $J_{\text{PC}} = 5,9$ Hz, CH_2)
 47,2 (d, $J_{\text{PC}} = 4,5$ Hz, NCCH_{tdp})
 47,9 (d, $J_{\text{PC}} = 7,5$ Hz, 2C, $\text{CH}_{i\text{-Pr N}}$)
 48,3 (d, $J_{\text{PC}} = 12,5$ Hz, PCCH_{tdp})

50,2 (d, $J_{\text{PC}} = 6,0$ Hz, 2C, $\text{CH}_{i\text{-Pr N}}$)
 52,3 (s, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
 54,3 (s, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)
 74,3 (dd, $J_{\text{PC}} = 90,8$ Hz et 115,1 Hz, SiCP)
 97,9 (dd, $J_{\text{PC}} = 1,2$ Hz et 73,1 Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
 123,4 (s, CH_{Ar})
 125,0 (s, CH_{Ar})
 127,1 (s, CH_{Ar})
 127,8 (s, 2C, CH_{Ar})
 128,7 (s, 2C, CH_{Ar})
 130,6 (s, CH_{Ar})
 138,2 (dd, $J_{\text{PC}} = 1,4$ Hz et 47,8 Hz, C_{Ar})
 141,9 (s, C_{Ar})
 146,3 (s, C_{Ar})
 148,3 (s, C_{Ar})
 163,0 (dd, $J_{\text{PC}} = 2,3$ Hz et 73,0 Hz, $\text{N}=\text{CPh}$)
 171,4 (d, $J_{\text{PC}} = 13,2$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
 180,1 (dd, $J_{\text{PC}} = 2,4$ Hz et 64,2 Hz, CO_2)

6,93 (dd, $J_{\text{HH}} = 1,6 \text{ Hz}$ et $7,6 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar})

7,09 (t, $J_{\text{HH}} = 7,6 \text{ Hz}$, 1H, CH_{Ar})

7,15-7,24 (m, 4H, CH_{Ar})

8,61 (dd, $J_{\text{HH}} = 1,5 \text{ Hz}$ et $8,3 \text{ Hz}$, 2H, CH_{Ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

3,8 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

6,4 (d, $J_{\text{PC}} = 1,5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{Si}}$)

12,7 (dd, $J_{\text{PC}} = 30,2 \text{ Hz}$ and $42,4 \text{ Hz}$, SiCP)

24,2 (d, $J_{\text{PC}} = 5,6 \text{ Hz}$, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

25,5 (s, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

25,5 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

25,8 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

26,0 (s, CH_2)

26,4 (s, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

26,5 (d, $J_{\text{PC}} = 2,5 \text{ Hz}$, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

26,9 (s, 2C, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

27,6 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

28,4 (s, CH_2)

28,8 (s, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)

31,7 (d, $J_{\text{PC}} = 5,0 \text{ Hz}$, 3C, $\text{CH}_{3i\text{-Bu}}$)

34,2 (d, $J_{\text{PC}} = 5,3 \text{ Hz}$, 3C, $\text{CH}_{3i\text{-Bu}}$)

41,0 (d, $J_{\text{PC}} = 2,3 \text{ Hz}$, NCCH_{tdp})

44,7 (d, $J_{\text{PC}} = 8,3 \text{ Hz}$, PCCH_{tdp})

47,5 (s, CH_2)

47,5 (d, $J_{\text{PC}} = 5,2 \text{ Hz}$, 2C, $\text{CH}_{i\text{-PrN}}$)

47,8 (d, $J_{\text{PC}} = 5,6 \text{ Hz}$, 2C, $\text{CH}_{i\text{-PrN}}$)

52,2 (s, $\text{C}_{i\text{-Bu}}$)

53,0 (s, $\text{C}_{i\text{-Bu}}$)

98,2 (dd, $J_{\text{PC}} = 1,6 \text{ Hz}$ et $55,4 \text{ Hz}$, $\text{PC}=\text{CN}$)

124,3 (s, CH_{Ar})

125,0 (s, CH_{Ar})

127,8 (s, 2C, CH_{Ar})

128,3 (s, CH_{Ar})

129,7 (s, 2C, CH_{Ar})

131,4 (s, CH_{Ar})

136,1 (d, $J_{\text{PC}} = 4,3 \text{ Hz}$, C_{Ar})

139,1 (d, $J_{\text{PC}} = 33,1 \text{ Hz}$, C_{Ar})

147,7 (s, C_{Ar})

149,5 (s, C_{Ar})

187,9 (d, $J_{\text{PC}} = 25,3 \text{ Hz}$, $\text{PC}=\text{CN}$)

193,1 (dd, $J_{\text{PC}} = 5,5 \text{ Hz}$ et $59,9 \text{ Hz}$, $\text{N}=\text{CPh}$)

Conclusion générale

« Si c'est possible, c'est fait, si c'est impossible, cela se fera. »

Mildred H. Mc Afee

Conclusion générale

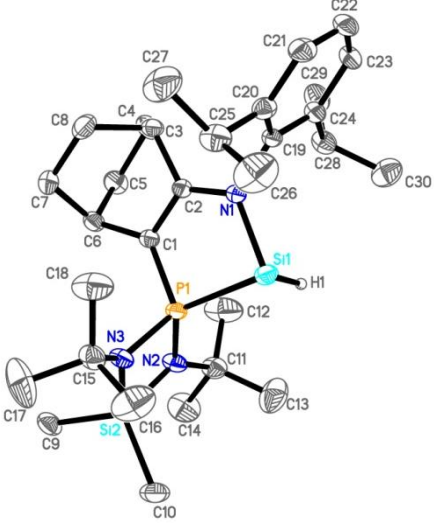
Après le développement ces dernières années, au sein de l'équipe, d'un système efficace de stabilisation des silylènes à l'aide d'un ligand phosphine, il est apparu intéressant d'étudier l'influence du ligand et du substituant porté par le silicium sur la synthèse et la réactivité des ces espèces.

Ce travail nous a donc permis de synthétiser le premier hydrogéno-silylène parfaitement stable, présentant une fonction Si(II)-H, sous la forme d'un complexe avec un ligand de type phosphine. Il est intéressant de noter que ce composé réagit avec des alcènes *via* une réaction d'hydrosilylation d'oléfines dans des conditions douces sans emploi de catalyseur. Cette réaction originale a été extrapolée à d'autres systèmes comme des silylènes présentant une liaison Si-Si ou Si-Sn. Dans le cas du stannosilylène, la réaction d'insertion est réversible dans des conditions douces *via* une β -élimination d'alcènes. Nous avons donc montré que ces silylènes stabilisés par une phosphine présentent certaines similitudes avec les complexes de métaux de transition.

Nous avons également démontré que la stabilité des complexes phosphine-silylènes est étroitement liée à l'encombrement stérique autour de l'atome de silicium. En effet, en diminuant cet encombrement par modification des groupements amino ou phosphino, les complexes de silylène obtenus se dimérisent, *via* l'insertion d'un silylène dans la liaison Si-H ou Si-Cl d'un autre silylène. De façon intéressante, ce processus s'est avéré réversible dans des conditions douces et peut être considéré comme l'activation d'une liaison σ de type Si-H ou Si-Cl par un silylène stable. Il s'agit donc formellement d'un processus réversible d'addition oxydante-élimination réductrice ayant lieu sur le centre silicié.

Dans une dernière partie, l'étude de la réactivité d'un C-phosphino-silyne stable nous a permis de montrer un comportement de dipôle-1,3 original. En effet, il réagit avec le benzonitrile *via* une réaction de cycloaddition dipolaire [3+2] conduisant à des hétérocycles à cinq chaînons de type « carbo(silyl)phosphoranes ». Ces derniers présentent une structure électronique similaire aux carbodiphosphoranes cycliques précédemment décrits dans l'équipe qui leur confère un caractère nucléophile important, ce qui en fait de nouveaux ligands potentiels pour les métaux de transition.

Annexes I :
Données Rayons-X

	<p>Composé 8 Chapitre 2</p> <p>Crystal system : Monoclinic</p> <p>Space group : P2(1)/c</p> <p>Unit cell dimensions :</p> <p>a = 17.8630(8) Å α = 90°</p> <p>b = 10.3051(5) Å β = 90.647(2)°</p> <p>c = 17.7449(8) Å γ = 90°</p> <p>Volume : 3266.3(3) Å³</p> <p>Density (calculated) : 1.102 Mg/m³</p> <p>Absorption coefficient : 0.180 mm⁻¹</p> <p>Crystal size : 0.42 x 0.24 x 0.05 mm³</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 30.51 %</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F²</p> <p>Final R indices [I>2σ(I)]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C₃₀ H₅₂ N₃ P Si₂</p> <p>541.90</p> <p>153(2) K</p> <p>0.71073 Å</p> <p>4</p> <p>1184</p> <p>5.10 to 30.51°</p> <p>-25<=h<=25, -14<=k<=14, -25<=l<=25</p> <p>73840</p> <p>9910 [R(int) = 0.0627]</p> <p>99.4 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9911 and 0.9284</p> <p>Full-matrix least-squares on F²</p> <p>9910 / 0 / 353</p> <p>1.032</p> <p>R1 = 0.0441, wR2 = 0.1118</p> <p>R1 = 0.0669, wR2 = 0.1266</p> <p>0.496 and -0.359 e.Å⁻³</p>

Longueurs de liaisons (Å) :

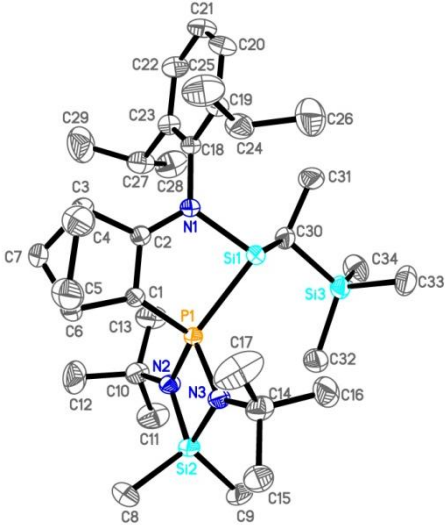
P(1)-N(3)	1.6960(12)	C(8)-H(8A)	0.9900	C(21)-C(22)	1.383(2)
P(1)-N(2)	1.6964(12)	C(8)-H(8B)	0.9900	C(21)-H(21)	0.9500
P(1)-C(1)	1.7344(13)	C(9)-H(9A)	0.9800	C(22)-C(23)	1.381(2)
P(1)-Si(1')	2.305(13)	C(9)-H(9B)	0.9800	C(22)-H(22)	0.9500
P(1)-Si(1)	2.318(15)	C(9)-H(9C)	0.9800	C(23)-C(24)	1.3960(19)
N(1)-C(2)	1.3593(17)	C(10)-H(10A)	0.9800	C(23)-H(23)	0.9500
N(1)-C(19)	1.4389(16)	C(10)-H(10B)	0.9800	C(24)-C(28)	1.516(2)
N(1)-Si(1)	1.840(13)	C(10)-H(10C)	0.9800	C(25)-C(27)	1.524(2)
N(1)-Si(1')	1.859(12)	C(11)-C(12)	1.512(2)	C(25)-C(26)	1.525(3)
Si(1)-H(1)	1.44(5)	C(11)-C(13)	1.524(3)	C(25)-H(25)	1.0000
Si(1)-H(1')	1.24(5)	C(11)-C(14)	1.531(2)	C(26)-H(26A)	0.9800
Si(1')-H(1)	1.17(5)	C(12)-H(12A)	0.9800	C(26)-H(26B)	0.9800
Si(1')-H(1')	1.50(4)	C(12)-H(12B)	0.9800	C(26)-H(26C)	0.9800
Si(2)-N(3)	1.7348(13)	C(12)-H(12C)	0.9800	C(27)-H(27A)	0.9800
Si(2)-N(2)	1.7429(13)	C(13)-H(13A)	0.9800	C(27)-H(27B)	0.9800
Si(2)-C(10)	1.8561(16)	C(13)-H(13B)	0.9800	C(27)-H(27C)	0.9800
Si(2)-C(9)	1.8767(16)	C(13)-H(13C)	0.9800	C(28)-C(29)	1.533(2)
N(2)-C(11)	1.474(2)	C(14)-H(14A)	0.9800	C(28)-C(30)	1.535(2)
N(3)-C(15)	1.476(2)	C(14)-H(14B)	0.9800	C(28)-H(28)	1.0000
C(1)-C(2)	1.3776(18)	C(14)-H(14C)	0.9800	C(29)-H(29A)	0.9800
C(1)-C(6)	1.5152(19)	C(15)-C(18)	1.512(2)	C(29)-H(29B)	0.9800
C(2)-C(3)	1.5056(18)	C(15)-C(17)	1.519(3)	C(29)-H(29C)	0.9800
C(3)-C(4)	1.536(2)	C(15)-C(16)	1.529(3)	C(30)-H(30A)	0.9800
C(3)-C(8)	1.545(2)	C(16)-H(16A)	0.9800	C(30)-H(30B)	0.9800
C(3)-H(3)	1.0000	C(16)-H(16B)	0.9800	C(30)-H(30C)	0.9800
C(4)-C(5)	1.548(2)	C(16)-H(16C)	0.9800		
C(4)-H(4A)	0.9900	C(17)-H(17A)	0.9800		
C(4)-H(4B)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9800		
C(5)-C(6)	1.539(2)	C(17)-H(17C)	0.9800		
C(5)-H(5A)	0.9900	C(18)-H(18A)	0.9800		
C(5)-H(5B)	0.9900	C(18)-H(18B)	0.9800		
C(6)-C(7)	1.537(2)	C(18)-H(18C)	0.9800		
C(6)-H(6)	1.0000	C(19)-C(24)	1.406(2)		
C(7)-C(8)	1.547(2)	C(19)-C(20)	1.408(2)		
C(7)-H(7A)	0.9900	C(20)-C(21)	1.395(2)		
C(7)-H(7B)	0.9900	C(20)-C(25)	1.517(2)		

Angles (°) :

N(3)-P(1)-N(2)	85.61(6)	P(1)-N(2)-Si(2)	95.47(6)	C(8)-C(7)-H(7A)	109.9
N(3)-P(1)-C(1)	114.75(6)	C(15)-N(3)-P(1)	129.84(10)	C(6)-C(7)-H(7B)	109.9
N(2)-P(1)-C(1)	114.74(7)	C(15)-N(3)-Si(2)	133.07(10)	C(8)-C(7)-H(7B)	109.9
N(3)-P(1)-Si(1')	126.3(3)	P(1)-N(3)-Si(2)	95.78(6)	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.3
N(2)-P(1)-Si(1')	121.7(3)	C(2)-C(1)-C(6)	114.07(11)	C(3)-C(8)-C(7)	109.95(13)
C(1)-P(1)-Si(1')	95.5(3)	C(2)-C(1)-P(1)	114.90(10)	C(3)-C(8)-H(8A)	109.7
N(3)-P(1)-Si(1)	120.3(3)	C(6)-C(1)-P(1)	130.77(10)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.7
N(2)-P(1)-Si(1)	127.1(3)	N(1)-C(2)-C(1)	122.84(12)	C(3)-C(8)-H(8B)	109.7
C(1)-P(1)-Si(1)	96.0(3)	N(1)-C(2)-C(3)	124.35(11)	C(7)-C(8)-H(8B)	109.7
Si(1')-P(1)-Si(1)	6.9(4)	C(1)-C(2)-C(3)	112.79(12)	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.2
C(2)-N(1)-C(19)	120.74(11)	C(2)-C(3)-C(4)	108.77(13)	Si(2)-C(9)-H(9A)	109.5
C(2)-N(1)-Si(1)	119.2(5)	C(2)-C(3)-C(8)	107.21(12)	Si(2)-C(9)-H(9B)	109.5
C(19)-N(1)-Si(1)	120.1(5)	C(4)-C(3)-C(8)	107.80(13)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(2)-N(1)-Si(1')	117.5(4)	C(2)-C(3)-H(3)	111.0	Si(2)-C(9)-H(9C)	109.5
C(19)-N(1)-Si(1')	120.7(4)	C(4)-C(3)-H(3)	111.0	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
Si(1)-N(1)-Si(1')	8.7(5)	C(8)-C(3)-H(3)	111.0	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
N(1)-Si(1)-P(1)	86.8(6)	C(3)-C(4)-C(5)	110.26(12)	Si(2)-C(10)-H(10A)	109.5
N(1)-Si(1)-H(1)	98.7(19)	C(3)-C(4)-H(4A)	109.6	Si(2)-C(10)-H(10B)	109.5
P(1)-Si(1)-H(1)	90.0(19)	C(5)-C(4)-H(4A)	109.6	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
N(1)-Si(1)-H(1')	111.9(19)	C(3)-C(4)-H(4B)	109.6	Si(2)-C(10)-H(10C)	109.5
P(1)-Si(1)-H(1')	104.3(19)	C(5)-C(4)-H(4B)	109.6	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(1)-Si(1)-H(1')	147(3)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.1	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
N(1)-Si(1)-P(1)	86.8(5)	C(6)-C(5)-C(4)	108.91(13)	N(2)-C(11)-C(12)	111.13(13)
N(1)-Si(1)-H(1)	109(2)	C(6)-C(5)-H(5A)	109.9	N(2)-C(11)-C(13)	109.93(15)
P(1)-Si(1)-H(1)	98(2)	C(4)-C(5)-H(5A)	109.9	C(12)-C(11)-C(13)	110.71(18)
N(1)-Si(1)-H(1')	99.4(16)	C(6)-C(5)-H(5B)	109.9	N(2)-C(11)-C(14)	106.98(14)
P(1)-Si(1)-H(1')	96.3(16)	C(4)-C(5)-H(5B)	109.9	C(12)-C(11)-C(14)	109.16(17)
H(1)-Si(1)-H(1')	148(3)	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.3	C(13)-C(11)-C(14)	108.83(15)
N(3)-Si(2)-N(2)	83.03(6)	C(1)-C(6)-C(7)	109.04(12)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
N(3)-Si(2)-C(10)	116.62(7)	C(1)-C(6)-C(5)	108.15(12)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
N(2)-Si(2)-C(10)	115.76(8)	C(7)-C(6)-C(5)	107.05(12)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
N(3)-Si(2)-C(9)	115.18(7)	C(1)-C(6)-H(6)	110.8	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
N(2)-Si(2)-C(9)	116.31(7)	C(7)-C(6)-H(6)	110.8	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(10)-Si(2)-C(9)	108.43(8)	C(5)-C(6)-H(6)	110.8	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(11)-N(2)-P(1)	129.63(10)	C(6)-C(7)-C(8)	109.04(12)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5
C(11)-N(2)-Si(2)	133.10(10)	C(6)-C(7)-H(7A)	109.9	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5

Annexe I.1

H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(11)-C(13)-H(13C)	109.5	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5	C(25)-C(26)-H(26C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(24)-C(19)-C(20)	120.82(12)	C(25)-C(27)-H(27A)	109.5
C(11)-C(14)-H(14B)	109.5	C(24)-C(19)-N(1)	119.65(12)	C(25)-C(27)-H(27B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(20)-C(19)-N(1)	119.51(12)	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(21)-C(20)-C(19)	118.43(14)	C(25)-C(27)-H(27C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(21)-C(20)-C(25)	119.68(14)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(19)-C(20)-C(25)	121.88(13)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
N(3)-C(15)-C(18)	111.29(12)	C(22)-C(21)-C(20)	121.24(15)	C(24)-C(28)-C(29)	112.61(13)
N(3)-C(15)-C(17)	107.93(15)	C(22)-C(21)-H(21)	119.4	C(24)-C(28)-C(30)	110.15(14)
C(18)-C(15)-C(17)	110.23(18)	C(20)-C(21)-H(21)	119.4	C(29)-C(28)-C(30)	110.05(14)
N(3)-C(15)-C(16)	109.60(14)	C(23)-C(22)-C(21)	119.77(14)	C(24)-C(28)-H(28)	108.0
C(18)-C(15)-C(16)	108.05(16)	C(23)-C(22)-H(22)	120.1	C(29)-C(28)-H(28)	108.0
C(17)-C(15)-C(16)	109.73(18)	C(21)-C(22)-H(22)	120.1	C(30)-C(28)-H(28)	108.0
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	C(22)-C(23)-C(24)	121.30(15)	C(28)-C(29)-H(29A)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	119.4	C(28)-C(29)-H(29B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	119.4	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5	C(23)-C(24)-C(19)	118.43(14)	C(28)-C(29)-H(29C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(23)-C(24)-C(28)	119.44(14)	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(19)-C(24)-C(28)	122.11(12)	H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
C(15)-C(17)-H(17A)	109.5	C(20)-C(25)-C(27)	112.87(14)	C(28)-C(30)-H(30A)	109.5
C(15)-C(17)-H(17B)	109.5	C(20)-C(25)-C(26)	110.91(16)	C(28)-C(30)-H(30B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	C(27)-C(25)-C(26)	110.54(16)	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(15)-C(17)-H(17C)	109.5	C(20)-C(25)-H(25)	107.4	C(28)-C(30)-H(30C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	C(27)-C(25)-H(25)	107.4	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(26)-C(25)-H(25)	107.4	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(15)-C(18)-H(18A)	109.5	C(25)-C(26)-H(26A)	109.5		
C(15)-C(18)-H(18B)	109.5	C(25)-C(26)-H(26B)	109.5		

	Composé 10_A	Chapitre 2
	<p>Crystal system : Space group : Unit cell dimensions : a = 10.1392(4) Å b = 13.5118(5) Å c = 13.9751(4) Å Volume : Density (calculated) : Absorption coefficient : Crystal size :</p>	<p>Triclinic P-1 $\alpha = 86.8430(10)^\circ$ $\beta = 85.6230(10)^\circ$ $\gamma = 88.253(2)^\circ$ $1905.43(12) \text{ \AA}^3$ 1.095 Mg/m^3 0.192 mm^{-1} $0.28 \times 0.28 \times 0.10 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula Formula weight Temperature Wavelength Z F(000) Theta range for data collection Index ranges Reflections collected Independent reflections Completeness to theta = 30.51 % Absorption correction Max. and min. transmission Refinement method Data / restraints / parameters Goodness-of-fit on F² Final R indices [I > 2σ(I)] R indices (all data) Largest diff. peak and hole</p>	<p>C₃₄H₆₂N₃P Si₃ 628.11 193(2) K 0.71073 Å 2 688 5.12 to 30.51° -14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19 35588 11557 [R(int) = 0.0354] 99.3 % Semi-empirical from equivalents 0.9811 and 0.9482 Full-matrix least-squares on F² 11557 / 0 / 386 1.023 R1 = 0.0421, wR2 = 0.1073 R1 = 0.0626, wR2 = 0.1189 0.482 and -0.337 e.Å⁻³</p>	

Longueurs de liaisons (Å) :

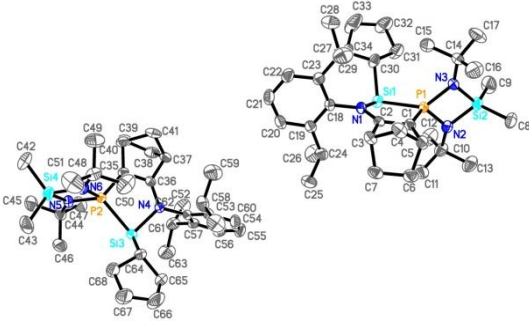
P(1)-N(3)	1.7096(12)	N(1)-C(18)	1.4405(16)	C(14)-C(16)	1.542(2)
P(1)-N(2)	1.7168(11)	N(2)-C(10)	1.4715(19)	C(18)-C(23)	1.400(2)
P(1)-C(1)	1.7339(13)	N(3)-C(14)	1.4768(19)	C(18)-C(19)	1.4051(19)
P(1)-Si(1)	2.3456(5)	C(1)-C(2)	1.3847(18)	C(19)-C(20)	1.401(2)
P(1)-Si(2)	2.5607(5)	C(1)-C(6)	1.5294(18)	C(19)-C(24)	1.513(2)
Si(1)-N(1)	1.8502(11)	C(2)-C(3)	1.5108(18)	C(20)-C(21)	1.370(3)
Si(1)-C(30)	1.9171(15)	C(3)-C(7)	1.541(2)	C(21)-C(22)	1.382(2)
Si(2)-N(2)	1.7249(12)	C(3)-C(4)	1.554(3)	C(22)-C(23)	1.397(2)
Si(2)-N(3)	1.7352(12)	C(4)-C(5)	1.552(3)	C(23)-C(27)	1.518(2)
Si(2)-C(9)	1.8565(15)	C(5)-C(6)	1.547(3)	C(24)-C(26)	1.529(3)
Si(2)-C(8)	1.8664(16)	C(6)-C(7)	1.544(2)	C(24)-C(25)	1.530(3)
Si(3)-C(32)	1.8635(17)	C(10)-C(13)	1.522(2)	C(27)-C(28)	1.523(3)
Si(3)-C(33)	1.8696(17)	C(10)-C(12)	1.527(2)	C(27)-C(29)	1.532(3)
Si(3)-C(30)	1.8751(14)	C(10)-C(11)	1.533(2)	C(30)-C(31)	1.552(2)
Si(3)-C(34)	1.8783(18)	C(14)-C(17)	1.507(2)		
N(1)-C(2)	1.3476(16)	C(14)-C(15)	1.525(2)		

Angles (°) :

N(3)-P(1)-N(2)	84.23(6)	C(9)-Si(2)-C(8)	107.63(8)	C(14)-N(3)-Si(2)	131.82(10)
N(3)-P(1)-C(1)	117.92(6)	N(2)-Si(2)-P(1)	41.80(4)	P(1)-N(3)-Si(2)	96.03(6)
N(2)-P(1)-C(1)	112.10(6)	N(3)-Si(2)-P(1)	41.60(4)	C(2)-C(1)-C(6)	105.59(11)
N(3)-P(1)-Si(1)	113.40(4)	C(9)-Si(2)-P(1)	130.40(6)	C(2)-C(1)-P(1)	116.27(10)
N(2)-P(1)-Si(1)	140.32(4)	C(8)-Si(2)-P(1)	121.96(6)	C(6)-C(1)-P(1)	137.89(10)
C(1)-P(1)-Si(1)	91.35(4)	C(32)-Si(3)-C(33)	109.82(9)	N(1)-C(2)-C(1)	123.96(12)
N(3)-P(1)-Si(2)	42.37(4)	C(32)-Si(3)-C(30)	111.88(7)	N(1)-C(2)-C(3)	128.11(12)
N(2)-P(1)-Si(2)	42.04(4)	C(33)-Si(3)-C(30)	109.04(7)	C(1)-C(2)-C(3)	107.79(11)
C(1)-P(1)-Si(2)	121.67(5)	C(32)-Si(3)-C(34)	107.49(8)	C(2)-C(3)-C(7)	99.55(11)
Si(1)-P(1)-Si(2)	144.609(18)	C(33)-Si(3)-C(34)	109.59(9)	C(2)-C(3)-C(4)	106.02(14)
N(1)-Si(1)-C(30)	104.69(6)	C(30)-Si(3)-C(34)	109.00(8)	C(7)-C(3)-C(4)	100.73(14)
N(1)-Si(1)-P(1)	88.24(4)	C(2)-N(1)-C(18)	121.19(11)	C(5)-C(4)-C(3)	103.58(14)
C(30)-Si(1)-P(1)	111.78(5)	C(2)-N(1)-Si(1)	114.23(9)	C(6)-C(5)-C(4)	102.67(15)
N(2)-Si(2)-N(3)	83.23(5)	C(18)-N(1)-Si(1)	124.15(8)	C(1)-C(6)-C(7)	100.28(12)
N(2)-Si(2)-C(9)	116.89(8)	C(10)-N(2)-P(1)	129.22(9)	C(1)-C(6)-C(5)	107.77(13)
N(3)-Si(2)-C(9)	117.16(7)	C(10)-N(2)-Si(2)	133.77(9)		
N(2)-Si(2)-C(8)	114.50(7)	P(1)-N(2)-Si(2)	96.16(6)		
N(3)-Si(2)-C(8)	116.19(7)	C(14)-N(3)-P(1)	132.01(9)		

Annexe I.2

C(7)-C(6)-C(5)	100.23(13)	C(17)-C(14)-C(16)	110.57(18)	C(22)-C(23)-C(27)	119.02(15)
C(3)-C(7)-C(6)	94.06(13)	C(15)-C(14)-C(16)	107.56(14)	C(18)-C(23)-C(27)	122.52(13)
N(2)-C(10)-C(13)	110.32(12)	C(23)-C(18)-C(19)	121.31(13)	C(19)-C(24)-C(26)	112.14(16)
N(2)-C(10)-C(12)	110.95(14)	C(23)-C(18)-N(1)	119.46(12)	C(19)-C(24)-C(25)	110.57(15)
C(13)-C(10)-C(12)	110.10(15)	C(19)-C(18)-N(1)	119.16(13)	C(26)-C(24)-C(25)	110.67(17)
N(2)-C(10)-C(11)	107.71(12)	C(20)-C(19)-C(18)	117.62(15)	C(23)-C(27)-C(28)	112.67(15)
C(13)-C(10)-C(11)	108.64(15)	C(20)-C(19)-C(24)	119.52(14)	C(23)-C(27)-C(29)	111.15(15)
C(12)-C(10)-C(11)	109.05(15)	C(18)-C(19)-C(24)	122.84(13)	C(28)-C(27)-C(29)	110.03(17)
N(3)-C(14)-C(17)	111.03(14)	C(21)-C(20)-C(19)	121.66(15)	C(31)-C(30)-Si(3)	107.24(9)
N(3)-C(14)-C(15)	107.40(13)	C(20)-C(21)-C(22)	120.05(15)	C(31)-C(30)-Si(1)	108.69(11)
C(17)-C(14)-C(15)	109.53(16)	C(21)-C(22)-C(23)	120.81(16)	Si(3)-C(30)-Si(1)	113.51(8)
N(3)-C(14)-C(16)	110.63(14)	C(22)-C(23)-C(18)	118.46(14)		

	Composé 13	Chapitre 2
 <p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 26.37 %</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F²</p> <p>Final R indices [I>2sigma(I)]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>Crystal system :</p> <p>Space group :</p> <p>Unit cell dimensions :</p> <p>a = 11.1662(8) Å</p> <p>b = 15.7574(11) Å</p> <p>c = 21.6911(16) Å</p> <p>Volume :</p> <p>Density (calculated) :</p> <p>Absorption coefficient :</p> <p>Crystal size :</p>	<p>Triclinic</p> <p>P-1</p> <p>$\alpha = 73.693(3)^\circ$</p> <p>$\beta = 86.128(4)^\circ$</p> <p>$\gamma = 89.831(3)^\circ$</p> <p>3654.1(5) Å³</p> <p>1.083 Mg/m³</p> <p>0.166 mm⁻¹</p> <p>0.28 x 0.24 x 0.22 mm³</p> <p>C₃₄H₅₈N₃P₃Si₂</p> <p>595.98</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 Å</p> <p>4</p> <p>1304</p> <p>5.10 to 26.37°</p> <p>-13<=h<=13, -18<=k<=19, -27<=l<=27</p> <p>62527</p> <p>14741 [R(int) = 0.0327]</p> <p>98.7 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9644 and 0.9550</p> <p>Full-matrix least-squares on F²</p> <p>14741 / 0 / 745</p> <p>1.032</p> <p>R1 = 0.0424, wR2 = 0.1104</p> <p>R1 = 0.0564, wR2 = 0.1199</p> <p>0.745 and -0.270 e.Å⁻³</p>

Longueurs de liaisons (Å) :

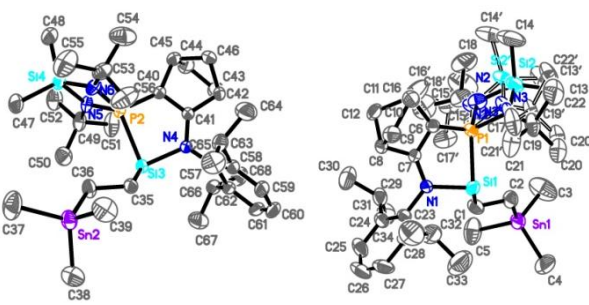
P(1)-N(2)	1.7056(15)	C(19)-C(20)	1.396(3)	C(35)-C(40)	1.530(2)
P(1)-N(3)	1.7117(14)	C(19)-C(24)	1.514(3)	C(36)-C(37)	1.512(2)
P(1)-C(1)	1.7245(17)	C(20)-C(21)	1.377(3)	C(37)-C(38)	1.538(3)
P(1)-Si(1)	2.3272(6)	C(21)-C(22)	1.374(3)	C(37)-C(41)	1.540(3)
Si(1)-N(1)	1.8458(14)	C(22)-C(23)	1.393(3)	C(38)-C(39)	1.523(3)
Si(1)-C(30)	1.921(2)	C(23)-C(27)	1.513(3)	C(39)-C(40)	1.531(3)
Si(2)-N(2)	1.7308(16)	C(24)-C(26)	1.523(3)	C(40)-C(41)	1.572(3)
Si(2)-N(3)	1.7321(16)	C(24)-C(25)	1.532(3)	C(44)-C(47)	1.521(3)
Si(2)-C(9)	1.858(2)	C(27)-C(29)	1.529(3)	C(44)-C(46)	1.528(3)
Si(2)-C(8)	1.861(2)	C(27)-C(28)	1.531(3)	C(44)-C(45)	1.533(3)
N(1)-C(2)	1.346(2)	C(30)-C(34)	1.531(3)	C(48)-C(51)	1.512(3)
N(1)-C(18)	1.438(2)	C(30)-C(31)	1.537(3)	C(48)-C(49)	1.527(3)
N(2)-C(10)	1.485(2)	C(31)-C(32)	1.538(3)	C(48)-C(50)	1.529(3)
N(3)-C(14)	1.477(2)	C(32)-C(33)	1.506(4)	C(52)-C(57)	1.402(2)
C(1)-C(2)	1.388(2)	C(33)-C(34)	1.533(4)	C(52)-C(53)	1.403(2)
C(1)-C(5)	1.526(2)	P(2)-N(5)	1.7028(15)	C(53)-C(54)	1.397(3)
C(2)-C(3)	1.507(2)	P(2)-N(6)	1.7069(15)	C(53)-C(58)	1.510(3)
C(3)-C(4)	1.538(2)	P(2)-C(35)	1.7256(17)	C(54)-C(55)	1.376(3)
C(3)-C(7)	1.554(3)	P(2)-Si(3)	2.3276(6)	C(55)-C(56)	1.368(3)
C(4)-C(5)	1.561(3)	Si(3)-N(4)	1.8478(14)	C(56)-C(57)	1.397(3)
C(5)-C(6)	1.541(3)	Si(3)-C(64)	1.912(2)	C(57)-C(61)	1.513(3)
C(6)-C(7)	1.537(3)	Si(4)-N(5)	1.7299(15)	C(58)-C(59)	1.526(3)
C(10)-C(11)	1.515(3)	Si(4)-N(6)	1.7299(16)	C(58)-C(60)	1.529(3)
C(10)-C(12)	1.523(3)	Si(4)-C(43)	1.857(2)	C(61)-C(63)	1.528(3)
C(10)-C(13)	1.536(3)	Si(4)-C(42)	1.864(2)	C(61)-C(62)	1.530(3)
C(14)-C(17)	1.520(3)	N(4)-C(36)	1.345(2)	C(64)-C(68)	1.540(3)
C(14)-C(15)	1.520(3)	N(4)-C(52)	1.440(2)	C(64)-C(65)	1.543(3)
C(14)-C(16)	1.534(3)	N(5)-C(44)	1.478(2)	C(65)-C(66)	1.517(4)
C(18)-C(19)	1.402(2)	N(6)-C(48)	1.476(2)	C(66)-C(67)	1.497(4)
C(18)-C(23)	1.409(2)	C(35)-C(36)	1.389(2)	C(67)-C(68)	1.532(3)

Angles (°) :

N(2)-P(1)-N(3)	85.04(7)	C(6)-C(5)-C(4)	100.00(15)	C(30)-C(31)-C(32)	105.35(17)
N(2)-P(1)-C(1)	117.80(8)	C(7)-C(6)-C(5)	102.92(16)	C(33)-C(32)-C(31)	106.99(19)
N(3)-P(1)-C(1)	114.18(8)	C(6)-C(7)-C(3)	103.76(15)	C(32)-C(33)-C(34)	105.50(19)
N(2)-P(1)-Si(1)	114.93(6)	N(2)-C(10)-C(11)	110.56(16)	C(30)-C(34)-C(33)	103.7(2)
N(3)-P(1)-Si(1)	133.74(6)	N(2)-C(10)-C(12)	110.51(17)	N(5)-P(2)-N(6)	84.94(7)
C(1)-P(1)-Si(1)	93.52(6)	C(11)-C(10)-C(12)	110.8(2)	N(5)-P(2)-C(35)	118.37(8)
N(1)-Si(1)-C(30)	104.78(7)	N(2)-C(10)-C(13)	107.09(17)	N(6)-P(2)-C(35)	114.72(8)
N(1)-Si(1)-P(1)	87.67(5)	C(11)-C(10)-C(13)	108.55(19)	N(5)-P(2)-Si(3)	113.90(6)
C(30)-Si(1)-P(1)	105.14(6)	C(12)-C(10)-C(13)	109.25(18)	N(6)-P(2)-Si(3)	133.62(6)
N(2)-Si(2)-N(3)	83.67(7)	N(3)-C(14)-C(17)	108.03(18)	C(35)-P(2)-Si(3)	93.71(6)
N(2)-Si(2)-C(9)	115.89(10)	N(3)-C(14)-C(15)	111.24(15)	N(4)-Si(3)-C(64)	105.44(8)
N(3)-Si(2)-C(9)	115.06(10)	C(17)-C(14)-C(15)	109.70(19)	N(4)-Si(3)-P(2)	87.52(5)
N(2)-Si(2)-C(8)	115.74(9)	N(3)-C(14)-C(16)	110.03(16)	C(64)-Si(3)-P(2)	105.60(6)
N(3)-Si(2)-C(8)	115.57(9)	C(17)-C(14)-C(16)	109.5(2)	N(5)-Si(4)-N(6)	83.43(7)
C(9)-Si(2)-C(8)	109.21(11)	C(15)-C(14)-C(16)	108.3(2)	N(5)-Si(4)-C(43)	115.14(10)
C(2)-N(1)-C(18)	121.25(13)	C(19)-C(18)-C(23)	121.13(16)	N(6)-Si(4)-C(43)	114.74(10)
C(2)-N(1)-Si(1)	115.52(11)	C(19)-C(18)-N(1)	119.70(15)	N(5)-Si(4)-C(42)	116.50(10)
C(18)-N(1)-Si(1)	122.22(11)	C(23)-C(18)-N(1)	119.16(15)	N(6)-Si(4)-C(42)	115.69(10)
C(10)-N(2)-P(1)	130.73(13)	C(20)-C(19)-C(18)	117.79(17)	C(43)-Si(4)-C(42)	109.49(12)
C(10)-N(2)-Si(2)	132.03(13)	C(20)-C(19)-C(24)	119.27(17)	C(36)-N(4)-C(52)	121.41(14)
P(1)-N(2)-Si(2)	95.78(8)	C(18)-C(19)-C(24)	122.94(16)	C(36)-N(4)-Si(3)	115.23(11)
C(14)-N(3)-P(1)	129.38(12)	C(21)-C(20)-C(19)	121.58(18)	C(52)-N(4)-Si(3)	121.87(11)
C(14)-N(3)-Si(2)	133.87(12)	C(22)-C(21)-C(20)	120.11(18)	C(44)-N(5)-P(2)	130.58(12)
P(1)-N(3)-Si(2)	95.51(8)	C(21)-C(22)-C(23)	120.94(18)	C(44)-N(5)-Si(4)	131.96(12)
C(2)-C(1)-C(5)	105.81(14)	C(22)-C(23)-C(18)	118.43(17)	P(2)-N(5)-Si(4)	95.82(8)
C(2)-C(1)-P(1)	115.15(12)	C(22)-C(23)-C(27)	120.02(17)	C(48)-N(6)-P(2)	129.42(13)
C(5)-C(1)-P(1)	138.94(13)	C(18)-C(23)-C(27)	121.52(16)	C(48)-N(6)-Si(4)	134.10(13)
N(1)-C(2)-C(1)	124.06(15)	C(19)-C(24)-C(26)	111.40(18)	P(2)-N(6)-Si(4)	95.67(8)
N(1)-C(2)-C(3)	128.43(15)	C(19)-C(24)-C(25)	111.31(18)	C(36)-C(35)-C(40)	106.09(14)
C(1)-C(2)-C(3)	107.38(14)	C(26)-C(24)-C(25)	110.63(19)	C(36)-C(35)-P(2)	114.68(12)
C(2)-C(3)-C(4)	99.74(13)	C(23)-C(27)-C(29)	110.62(17)	C(40)-C(35)-P(2)	139.16(13)
C(2)-C(3)-C(7)	105.99(14)	C(23)-C(27)-C(28)	112.91(17)	N(4)-C(36)-C(35)	124.47(15)
C(4)-C(3)-C(7)	101.27(15)	C(29)-C(27)-C(28)	110.23(17)	N(4)-C(36)-C(37)	128.38(15)
C(3)-C(4)-C(5)	93.34(14)	C(34)-C(30)-C(31)	102.06(16)	C(35)-C(36)-C(37)	107.03(14)
C(1)-C(5)-C(6)	108.12(15)	C(34)-C(30)-Si(1)	114.65(15)	C(36)-C(37)-C(38)	106.15(14)
C(1)-C(5)-C(4)	100.04(14)	C(31)-C(30)-Si(1)	110.18(13)	C(36)-C(37)-C(41)	99.79(14)

Annexe I.3

C(38)-C(37)-C(41)	101.25(16)	C(51)-C(48)-C(49)	109.9(2)	C(52)-C(57)-C(61)	123.11(16)
C(39)-C(38)-C(37)	104.37(16)	N(6)-C(48)-C(50)	110.62(16)	C(53)-C(58)-C(59)	110.87(19)
C(38)-C(39)-C(40)	103.15(17)	C(51)-C(48)-C(50)	110.3(2)	C(53)-C(58)-C(60)	112.90(19)
C(35)-C(40)-C(39)	108.24(15)	C(49)-C(48)-C(50)	107.4(2)	C(59)-C(58)-C(60)	110.25(18)
C(35)-C(40)-C(41)	99.79(15)	C(57)-C(52)-C(53)	121.04(16)	C(57)-C(61)-C(63)	111.05(18)
C(39)-C(40)-C(41)	99.55(15)	C(57)-C(52)-N(4)	119.88(15)	C(57)-C(61)-C(62)	111.31(18)
C(37)-C(41)-C(40)	93.01(14)	C(53)-C(52)-N(4)	119.06(15)	C(63)-C(61)-C(62)	110.9(2)
N(5)-C(44)-C(47)	110.67(15)	C(54)-C(53)-C(52)	118.30(17)	C(68)-C(64)-C(65)	102.05(16)
N(5)-C(44)-C(46)	111.06(16)	C(54)-C(53)-C(58)	120.12(17)	C(68)-C(64)-Si(3)	110.74(14)
C(47)-C(44)-C(46)	110.44(18)	C(52)-C(53)-C(58)	121.55(16)	C(65)-C(64)-Si(3)	113.68(15)
N(5)-C(44)-C(45)	106.88(16)	C(55)-C(54)-C(53)	121.02(19)	C(66)-C(65)-C(64)	103.97(19)
C(47)-C(44)-C(45)	108.56(18)	C(56)-C(55)-C(54)	120.15(18)	C(67)-C(66)-C(65)	107.0(2)
C(46)-C(44)-C(45)	109.12(17)	C(55)-C(56)-C(57)	121.45(18)	C(66)-C(67)-C(68)	107.0(2)
N(6)-C(48)-C(51)	108.45(18)	C(56)-C(57)-C(52)	118.03(17)	C(67)-C(68)-C(64)	105.17(18)
N(6)-C(48)-C(49)	110.22(16)	C(56)-C(57)-C(61)	118.85(17)		

	Composé 24	Chapitre 2
 <p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 28.28 %</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F²</p> <p>Final R indices [I>2sigma(I)]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>Crystal system :</p> <p>Space group :</p> <p>Unit cell dimensions :</p> <p>a = 17.129(6) Å</p> <p>b = 18.441(7) Å</p> <p>c = 25.328(8) Å</p> <p>Volume :</p> <p>Density (calculated) :</p> <p>Absorption coefficient :</p> <p>Crystal size :</p>	<p>Monoclinic</p> <p>P2(1)/c</p> <p>$\alpha = 90^\circ$</p> <p>$\beta = 94.642(2)^\circ$</p> <p>$\gamma = 90^\circ$</p> <p>7974.3(5) Å³</p> <p>1.197 Mg/m³</p> <p>0.765 mm⁻¹</p> <p>0.60 x 0.55 x 0.45 mm³</p> <p>C₃₄H₆₂N₃P Si₂ Sn</p> <p>718.71</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 Å</p> <p>8</p> <p>3040</p> <p>5.13 to 28.28°</p> <p>-22<=h<=14, -24<=k<=24, -33<=l<=33</p> <p>92619</p> <p>19616 [R(int) = 0.0295]</p> <p>99.1 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.7246 and 0.6567</p> <p>Full-matrix least-squares on F²</p> <p>19616 / 347 / 879</p> <p>1.028</p> <p>R1 = 0.0335, wR2 = 0.0799</p> <p>R1 = 0.0500, wR2 = 0.0898</p> <p>1.366 and -0.756 e.Å⁻³</p>

Longueurs de liaisons (Å) :

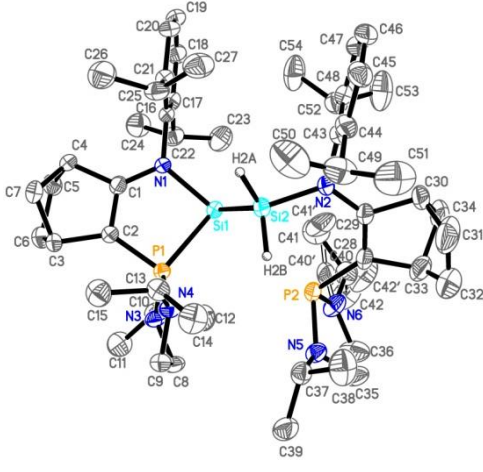
Sn(1)-C(4)	2.126(3)	N(3')-C(19')	1.487(6)	Si(4)-C(48)	1.859(3)
Sn(1)-C(5)	2.133(3)	C(19')-C(21')	1.526(6)	P(2)-N(5)	1.7040(15)
Sn(1)-C(3)	2.141(3)	C(19')-C(20')	1.528(7)	P(2)-N(6)	1.7139(17)
Sn(1)-C(2)	2.145(2)	C(19')-C(22')	1.537(6)	P(2)-C(40)	1.7323(19)
Si(1)-N(1)	1.8502(16)	C(1)-C(2)	1.542(3)	N(4)-C(41)	1.338(2)
Si(1)-C(1)	1.891(3)	C(6)-C(7)	1.378(3)	N(4)-C(57)	1.438(2)
Si(1)-P(1)	2.3215(8)	C(6)-C(11)	1.530(3)	N(5)-C(49)	1.482(3)
N(1)-C(7)	1.341(2)	C(7)-C(8)	1.522(3)	N(6)-C(53)	1.478(3)
N(1)-C(23)	1.443(3)	C(8)-C(12)	1.533(3)	C(35)-C(36)	1.541(3)
P(1)-N(2)	1.666(13)	C(8)-C(9)	1.550(3)	C(40)-C(41)	1.391(2)
P(1)-N(3')	1.680(6)	C(9)-C(10)	1.541(3)	C(40)-C(45)	1.525(3)
P(1)-C(6)	1.7303(19)	C(10)-C(11)	1.544(3)	C(41)-C(42)	1.516(3)
P(1)-N(2')	1.742(6)	C(11)-C(12)	1.545(3)	C(42)-C(46)	1.541(3)
P(1)-N(3)	1.758(13)	C(23)-C(24)	1.400(4)	C(42)-C(43)	1.552(4)
P(1)-Si(2')	2.551(2)	C(23)-C(28)	1.402(4)	C(43)-C(44)	1.548(3)
C(16)-C(15)	1.528(14)	C(24)-C(25)	1.403(3)	C(44)-C(45)	1.549(4)
C(17)-C(15)	1.536(14)	C(24)-C(29)	1.507(4)	C(45)-C(46)	1.546(3)
C(18)-C(15)	1.542(14)	C(25)-C(26)	1.367(5)	C(49)-C(50)	1.523(4)
C(15)-N(2)	1.475(13)	C(26)-C(27)	1.371(5)	C(49)-C(51)	1.524(3)
N(2)-Si(2)	1.736(11)	C(27)-C(28)	1.398(4)	C(49)-C(52)	1.538(3)
C(13)-Si(2)	1.860(13)	C(28)-C(32)	1.507(5)	C(53)-C(56)	1.515(4)
Si(2)-N(3)	1.709(11)	C(29)-C(31)	1.528(4)	C(53)-C(54)	1.527(4)
Si(2)-C(14)	1.879(12)	C(29)-C(30)	1.533(4)	C(53)-C(55)	1.528(4)
N(3)-C(19)	1.487(12)	C(32)-C(33)	1.537(5)	C(57)-C(62)	1.403(3)
C(19)-C(20)	1.499(14)	C(32)-C(34)	1.540(5)	C(57)-C(58)	1.408(3)
C(19)-C(21)	1.510(13)	Sn(2)-C(39)	2.132(3)	C(58)-C(59)	1.397(3)
C(19)-C(22)	1.545(13)	Sn(2)-C(37)	2.136(3)	C(58)-C(63)	1.511(3)
C(16')-C(15')	1.536(8)	Sn(2)-C(38)	2.140(3)	C(59)-C(60)	1.371(4)
C(17')-C(15')	1.504(7)	Sn(2)-C(36)	2.150(2)	C(60)-C(61)	1.380(4)
C(18')-C(15')	1.502(7)	Si(3)-N(4)	1.8468(15)	C(61)-C(62)	1.400(3)
C(15')-N(2')	1.485(6)	Si(3)-C(35)	1.916(2)	C(62)-C(66)	1.511(3)
N(2')-Si(2')	1.714(5)	Si(3)-P(2)	2.3207(7)	C(63)-C(65)	1.525(4)
C(13')-Si(2')	1.872(7)	Si(4)-N(6)	1.7266(17)	C(63)-C(64)	1.526(3)
Si(2')-N(3')	1.736(5)	Si(4)-N(5)	1.7329(17)	C(66)-C(67)	1.527(3)
Si(2')-C(14')	1.852(6)	Si(4)-C(47)	1.858(2)	C(66)-C(68)	1.530(3)

Angles (°) :

C(4)-Sn(1)-C(5)	108.53(16)	P(1)-N(2)-Si(2)	97.4(6)	N(3')-C(19')-C(21')	110.3(4)
C(4)-Sn(1)-C(3)	108.71(19)	N(3)-Si(2)-N(2)	83.5(5)	N(3')-C(19')-C(20')	110.6(5)
C(5)-Sn(1)-C(3)	108.63(18)	N(3)-Si(2)-C(13)	117.2(8)	C(21')-C(19')-C(20')	110.8(5)
C(4)-Sn(1)-C(2)	111.19(15)	N(2)-Si(2)-C(13)	118.5(9)	N(3')-C(19')-C(22')	106.8(4)
C(5)-Sn(1)-C(2)	109.42(12)	N(3)-Si(2)-C(14)	112.8(8)	C(21')-C(19')-C(22')	108.0(4)
C(3)-Sn(1)-C(2)	110.31(13)	N(2)-Si(2)-C(14)	113.4(8)	C(20')-C(19')-C(22')	110.3(4)
N(1)-Si(1)-C(1)	105.25(10)	C(13)-Si(2)-C(14)	109.6(8)	C(2)-C(1)-Si(1)	109.45(18)
N(1)-Si(1)-P(1)	88.32(6)	C(19)-N(3)-Si(2)	131.9(9)	C(1)-C(2)-Sn(1)	114.29(17)
C(1)-Si(1)-P(1)	105.56(9)	C(19)-N(3)-P(1)	131.0(9)	C(7)-C(6)-C(11)	105.94(16)
C(7)-N(1)-C(23)	120.33(16)	Si(2)-N(3)-P(1)	95.0(5)	C(7)-C(6)-P(1)	115.90(15)
C(7)-N(1)-Si(1)	114.02(13)	N(3)-C(19)-C(20)	110.3(11)	C(11)-C(6)-P(1)	138.07(15)
C(23)-N(1)-Si(1)	125.31(13)	N(3)-C(19)-C(21)	110.9(10)	N(1)-C(7)-C(6)	124.27(17)
N(2)-P(1)-N(3')	73.2(4)	C(20)-C(19)-C(21)	110.4(11)	N(1)-C(7)-C(8)	128.46(17)
N(2)-P(1)-C(6)	114.8(6)	N(3)-C(19)-C(22)	106.0(10)	C(6)-C(7)-C(8)	107.05(17)
N(3')-P(1)-C(6)	114.7(3)	C(20)-C(19)-C(22)	109.7(10)	C(7)-C(8)-C(12)	100.06(17)
N(3')-P(1)-N(2')	84.5(2)	C(21)-C(19)-C(22)	109.4(10)	C(7)-C(8)-C(9)	105.89(17)
C(6)-P(1)-N(2')	112.6(3)	N(2')-C(15')-C(18')	109.1(5)	C(12)-C(8)-C(9)	100.91(18)
N(2)-P(1)-N(3)	84.1(5)	N(2')-C(15')-C(17')	110.5(4)	C(10)-C(9)-C(8)	103.72(18)
C(6)-P(1)-N(3)	117.4(6)	C(18')-C(15')-C(17')	109.7(5)	C(9)-C(10)-C(11)	102.53(18)
N(2')-P(1)-N(3)	95.0(4)	N(2')-C(15')-C(16')	110.6(5)	C(6)-C(11)-C(10)	107.37(18)
N(2)-P(1)-Si(1)	143.2(6)	C(18')-C(15')-C(16')	108.0(5)	C(6)-C(11)-C(12)	100.66(17)
N(3')-P(1)-Si(1)	119.52(19)	C(17')-C(15')-C(16')	108.8(5)	C(10)-C(11)-C(12)	100.28(18)
C(6)-P(1)-Si(1)	91.98(7)	C(15')-N(2')-Si(2')	135.4(4)	C(8)-C(12)-C(11)	93.68(16)
N(2')-P(1)-Si(1)	135.3(2)	C(15')-N(2')-P(1)	128.3(4)	C(24)-C(23)-C(28)	121.6(2)
N(3)-P(1)-Si(1)	106.4(4)	Si(2')-N(2')-P(1)	95.1(2)	C(24)-C(23)-N(1)	118.9(2)
C(6)-P(1)-Si(2')	120.85(9)	N(2')-Si(2')-N(3')	83.7(2)	C(28)-C(23)-N(1)	119.4(2)
N(3)-P(1)-Si(2')	53.8(4)	N(2')-Si(2')-C(14')	116.4(4)	C(23)-C(24)-C(25)	118.1(3)
Si(1)-P(1)-Si(2')	146.28(7)	N(3')-Si(2')-C(14')	115.7(3)	C(23)-C(24)-C(29)	122.3(2)
N(2)-C(15)-C(16)	109.1(10)	N(2')-Si(2')-C(13')	115.3(4)	C(25)-C(24)-C(29)	119.6(3)
N(2)-C(15)-C(17)	111.2(10)	N(3')-Si(2')-C(13')	116.0(4)	C(26)-C(25)-C(24)	121.1(3)
C(16)-C(15)-C(17)	112.1(11)	C(14')-Si(2')-C(13')	108.4(4)	C(25)-C(26)-C(27)	120.1(3)
N(2)-C(15)-C(18)	108.7(10)	C(14')-Si(2')-P(1)	124.2(2)	C(26)-C(27)-C(28)	121.9(3)
C(16)-C(15)-C(18)	110.5(11)	C(13')-Si(2')-P(1)	127.4(3)	C(27)-C(28)-C(23)	117.3(3)
C(17)-C(15)-C(18)	105.1(10)	C(19')-N(3')-P(1)	129.9(4)	C(27)-C(28)-C(32)	120.0(3)
C(15)-N(2)-P(1)	129.3(9)	C(19')-N(3')-Si(2')	131.2(4)	C(23)-C(28)-C(32)	122.7(2)
C(15)-N(2)-Si(2)	132.3(10)	P(1)-N(3')-Si(2')	96.6(3)	C(24)-C(29)-C(31)	112.6(2)

Annexe I.4

C(24)-C(29)-C(30)	112.2(2)	C(57)-N(4)-Si(3)	122.09(12)	C(50)-C(49)-C(52)	109.69(19)
C(31)-C(29)-C(30)	110.1(2)	C(49)-N(5)-P(2)	130.02(14)	C(51)-C(49)-C(52)	108.09(19)
C(28)-C(32)-C(33)	110.7(3)	C(49)-N(5)-Si(4)	130.85(12)	N(6)-C(53)-C(56)	110.18(19)
C(28)-C(32)-C(34)	111.8(3)	P(2)-N(5)-Si(4)	95.96(8)	N(6)-C(53)-C(54)	109.8(2)
C(33)-C(32)-C(34)	111.5(3)	C(53)-N(6)-P(2)	129.51(14)	C(56)-C(53)-C(54)	110.9(3)
C(39)-Sn(2)-C(37)	107.87(15)	C(53)-N(6)-Si(4)	133.86(14)	N(6)-C(53)-C(55)	107.6(2)
C(39)-Sn(2)-C(38)	109.05(13)	P(2)-N(6)-Si(4)	95.83(9)	C(56)-C(53)-C(55)	109.1(3)
C(37)-Sn(2)-C(38)	111.73(15)	C(36)-C(35)-Si(3)	107.51(14)	C(54)-C(53)-C(55)	109.2(3)
C(39)-Sn(2)-C(36)	109.00(11)	C(35)-C(36)-Sn(2)	112.89(14)	C(62)-C(57)-C(58)	121.53(18)
C(37)-Sn(2)-C(36)	111.45(12)	C(41)-C(40)-C(45)	106.03(16)	C(62)-C(57)-N(4)	119.49(18)
C(38)-Sn(2)-C(36)	107.69(11)	C(41)-C(40)-P(2)	114.83(14)	C(58)-C(57)-N(4)	118.91(18)
N(4)-Si(3)-C(35)	105.71(8)	C(45)-C(40)-P(2)	139.12(15)	C(59)-C(58)-C(57)	117.9(2)
N(4)-Si(3)-P(2)	87.85(5)	N(4)-C(41)-C(40)	124.19(16)	C(59)-C(58)-C(63)	120.4(2)
C(35)-Si(3)-P(2)	104.84(7)	N(4)-C(41)-C(42)	128.45(17)	C(57)-C(58)-C(63)	121.68(18)
N(6)-Si(4)-N(5)	83.45(8)	C(40)-C(41)-C(42)	107.07(16)	C(60)-C(59)-C(58)	121.3(2)
N(6)-Si(4)-C(47)	115.94(11)	C(41)-C(42)-C(46)	99.54(17)	C(59)-C(60)-C(61)	120.3(2)
N(5)-Si(4)-C(47)	115.87(11)	C(41)-C(42)-C(43)	106.18(17)	C(60)-C(61)-C(62)	121.2(2)
N(6)-Si(4)-C(48)	115.08(11)	C(46)-C(42)-C(43)	100.95(19)	C(61)-C(62)-C(57)	117.8(2)
N(5)-Si(4)-C(48)	116.39(11)	C(44)-C(43)-C(42)	103.7(2)	C(61)-C(62)-C(66)	119.6(2)
C(47)-Si(4)-C(48)	108.59(12)	C(43)-C(44)-C(45)	102.68(19)	C(57)-C(62)-C(66)	122.62(18)
N(5)-P(2)-N(6)	84.70(8)	C(40)-C(45)-C(46)	100.16(17)	C(58)-C(63)-C(65)	113.1(2)
N(5)-P(2)-C(40)	117.26(9)	C(40)-C(45)-C(44)	107.97(19)	C(58)-C(63)-C(64)	111.2(2)
N(6)-P(2)-C(40)	115.30(9)	C(46)-C(45)-C(44)	100.13(19)	C(65)-C(63)-C(64)	110.3(2)
N(5)-P(2)-Si(3)	114.95(7)	C(42)-C(46)-C(45)	94.01(18)	C(62)-C(66)-C(67)	111.9(2)
N(6)-P(2)-Si(3)	133.82(7)	N(5)-C(49)-C(50)	111.54(18)	C(62)-C(66)-C(68)	111.25(19)
C(40)-P(2)-Si(3)	93.07(7)	N(5)-C(49)-C(51)	110.66(17)	C(67)-C(66)-C(68)	109.9(2)
C(41)-N(4)-C(57)	122.11(15)	C(50)-C(49)-C(51)	110.2(2)		
C(41)-N(4)-Si(3)	115.13(12)	N(5)-C(49)-C(52)	106.57(19)		

	<p>Composé 5</p> <p>Crystal system : Triclinic</p> <p>Space group : P-1</p> <p>Unit cell dimensions :</p> <p>a = 10.6911(2) Å $\alpha = 92.4960(10)^\circ$</p> <p>b = 12.4171(2) Å $\beta = 90.4210(10)^\circ$</p> <p>c = 22.0469(4) Å $\gamma = 108.7750(10)^\circ$</p> <p>Volume : 2767.71(8) Å³</p> <p>Density (calculated) : 1.127 Mg/m³</p> <p>Absorption coefficient : 0.161 mm⁻¹</p> <p>Crystal size : 0.24 x 0.20 x 0.20 mm³</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 28.28 %</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F²</p> <p>Final R indices [I > 2σ(I)]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C₅₄H₈₈N₆P₂Si₂</p> <p>939.42</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 Å</p> <p>2</p> <p>1024</p> <p>5.12 to 28.28°</p> <p>-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -29 ≤ l ≤ 29</p> <p>51452</p> <p>13626 [R(int) = 0.0988]</p> <p>99.2 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9684 and 0.9623</p> <p>Full-matrix least-squares on F²</p> <p>13626 / 78 / 627</p> <p>1.000</p> <p>R1 = 0.0587, wR2 = 0.1222</p> <p>R1 = 0.1304, wR2 = 0.1509</p> <p>0.624 and -0.301 e.Å⁻³</p>

Longueurs de liaisons (Å) :

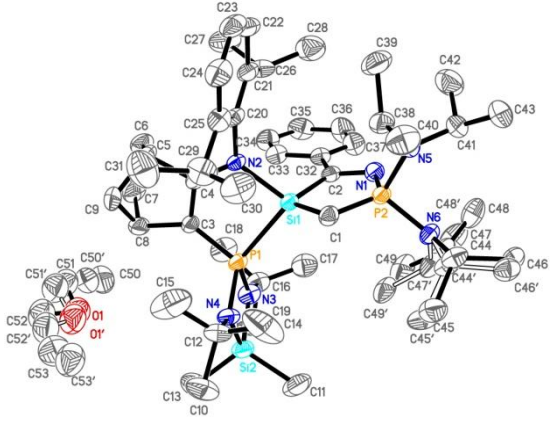
P(1)-N(3)	1.680(2)	C(4)-C(7)	1.547(4)	C(31)-C(32)	1.488(5)
P(1)-N(4)	1.689(2)	C(4)-C(5)	1.553(4)	C(32)-C(33)	1.527(5)
P(1)-C(2)	1.726(2)	C(5)-C(6)	1.549(4)	C(33)-C(34)	1.561(5)
P(1)-Si(1)	2.3097(9)	C(8)-C(9)	1.518(4)	C(35)-C(36)	1.514(4)
P(2)-N(5)	1.709(2)	C(10)-C(12)	1.526(4)	C(36)-N(6)	1.432(4)
P(2)-N(6)	1.720(2)	C(10)-C(11)	1.533(4)	C(37)-C(39)	1.524(4)
P(2)-C(28)	1.802(3)	C(13)-C(14)	1.521(4)	C(37)-C(38)	1.524(4)
Si(1)-N(1)	1.885(2)	C(13)-C(15)	1.533(4)	N(6)-C(40)	1.408(7)
Si(1)-Si(2)	2.3770(10)	C(16)-C(17)	1.409(4)	N(6)-C(40')	1.480(10)
Si(2)-N(2)	1.785(2)	C(16)-C(21)	1.410(4)	C(40)-C(42)	1.518(10)
N(1)-C(1)	1.345(3)	C(17)-C(18)	1.388(4)	C(40)-C(41)	1.519(12)
N(1)-C(16)	1.440(3)	C(17)-C(22)	1.527(4)	C(40')-C(42')	1.502(12)
N(2)-C(29)	1.386(3)	C(18)-C(19)	1.372(4)	C(40')-C(41')	1.521(13)
N(2)-C(43)	1.450(3)	C(19)-C(20)	1.378(4)	C(43)-C(48)	1.403(4)
N(3)-C(8)	1.461(3)	C(20)-C(21)	1.397(4)	C(43)-C(44)	1.408(4)
N(3)-C(10)	1.465(3)	C(21)-C(25)	1.513(4)	C(44)-C(45)	1.387(4)
N(4)-C(9)	1.465(3)	C(22)-C(23)	1.529(4)	C(44)-C(49)	1.515(4)
N(4)-C(13)	1.471(3)	C(22)-C(24)	1.536(4)	C(45)-C(46)	1.370(4)
N(5)-C(37)	1.461(3)	C(25)-C(27)	1.523(4)	C(46)-C(47)	1.377(4)
N(5)-C(35)	1.466(3)	C(25)-C(26)	1.529(4)	C(47)-C(48)	1.390(4)
C(1)-C(2)	1.378(3)	C(28)-C(29)	1.364(4)	C(48)-C(52)	1.516(4)
C(1)-C(4)	1.521(3)	C(28)-C(33)	1.581(4)	C(49)-C(50)	1.539(5)
C(2)-C(3)	1.530(3)	C(29)-C(30)	1.531(4)	C(49)-C(51)	1.547(5)
C(3)-C(6)	1.538(4)	C(30)-C(31)	1.518(5)	C(52)-C(53)	1.524(4)
C(3)-C(7)	1.542(4)	C(30)-C(34)	1.518(5)	C(52)-C(54)	1.529(4)

Angles (°) :

N(3)-P(1)-N(4)	92.01(10)	N(1)-Si(1)-P(1)	87.88(7)	C(43)-N(2)-Si(2)	117.74(16)
N(3)-P(1)-C(2)	110.61(11)	N(1)-Si(1)-Si(2)	105.89(7)	C(8)-N(3)-C(10)	119.8(2)
N(4)-P(1)-C(2)	116.80(12)	P(1)-Si(1)-Si(2)	93.79(3)	C(8)-N(3)-P(1)	111.79(16)
N(3)-P(1)-Si(1)	119.03(8)	N(2)-Si(2)-Si(1)	118.90(8)	C(10)-N(3)-P(1)	121.72(18)
N(4)-P(1)-Si(1)	124.82(8)	C(1)-N(1)-C(16)	119.3(2)	C(9)-N(4)-C(13)	119.6(2)
C(2)-P(1)-Si(1)	94.72(9)	C(1)-N(1)-Si(1)	115.62(16)	C(9)-N(4)-P(1)	112.87(16)
N(5)-P(2)-N(6)	89.36(11)	C(16)-N(1)-Si(1)	124.13(15)	C(13)-N(4)-P(1)	120.08(17)
N(5)-P(2)-C(28)	110.32(13)	C(29)-N(2)-C(43)	117.6(2)	C(37)-N(5)-C(35)	119.1(2)
N(6)-P(2)-C(28)	100.62(14)	C(29)-N(2)-Si(2)	124.47(17)	C(37)-N(5)-P(2)	122.39(18)

Annexe I.5

C(35)-N(5)-P(2)	111.07(18)	C(18)-C(19)-C(20)	120.2(3)	C(40)-N(6)-C(36)	116.5(4)
N(1)-C(1)-C(2)	124.0(2)	C(19)-C(20)-C(21)	121.0(3)	C(40)-N(6)-C(40')	24.2(3)
N(1)-C(1)-C(4)	128.8(2)	C(20)-C(21)-C(16)	118.0(2)	C(36)-N(6)-C(40')	123.8(5)
C(2)-C(1)-C(4)	106.7(2)	C(20)-C(21)-C(25)	119.3(2)	C(40)-N(6)-P(2)	126.0(4)
C(1)-C(2)-C(3)	106.8(2)	C(16)-C(21)-C(25)	122.7(2)	C(36)-N(6)-P(2)	114.7(2)
C(1)-C(2)-P(1)	116.27(18)	C(17)-C(22)-C(23)	110.8(2)	C(40')-N(6)-P(2)	121.0(5)
C(3)-C(2)-P(1)	136.32(19)	C(17)-C(22)-C(24)	112.2(2)	N(6)-C(40)-C(42)	112.9(9)
C(2)-C(3)-C(6)	107.7(2)	C(23)-C(22)-C(24)	110.2(3)	N(6)-C(40)-C(41)	112.9(9)
C(2)-C(3)-C(7)	100.0(2)	C(21)-C(25)-C(27)	112.3(2)	C(42)-C(40)-C(41)	109.9(9)
C(6)-C(3)-C(7)	100.3(2)	C(21)-C(25)-C(26)	111.4(2)	N(6)-C(40')-C(42')	112.5(10)
C(1)-C(4)-C(7)	99.8(2)	C(27)-C(25)-C(26)	109.6(2)	N(6)-C(40')-C(41')	110.7(11)
C(1)-C(4)-C(5)	106.5(2)	C(29)-C(28)-C(33)	104.6(2)	C(42')-C(40')-C(41')	107.0(13)
C(7)-C(4)-C(5)	100.3(2)	C(29)-C(28)-P(2)	128.7(2)	C(48)-C(43)-C(44)	120.7(2)
C(6)-C(5)-C(4)	103.6(2)	C(33)-C(28)-P(2)	125.8(2)	C(48)-C(43)-N(2)	119.9(2)
C(3)-C(6)-C(5)	102.9(2)	C(28)-C(29)-N(2)	131.1(2)	C(44)-C(43)-N(2)	119.4(2)
C(3)-C(7)-C(4)	93.9(2)	C(28)-C(29)-C(30)	107.3(2)	C(45)-C(44)-C(43)	117.9(3)
N(3)-C(8)-C(9)	103.9(2)	N(2)-C(29)-C(30)	121.5(2)	C(45)-C(44)-C(49)	118.1(3)
N(4)-C(9)-C(8)	104.3(2)	C(31)-C(30)-C(34)	101.4(3)	C(43)-C(44)-C(49)	124.0(3)
N(3)-C(10)-C(12)	112.9(2)	C(31)-C(30)-C(29)	105.9(3)	C(46)-C(45)-C(44)	122.2(3)
N(3)-C(10)-C(11)	109.9(2)	C(34)-C(30)-C(29)	101.6(2)	C(45)-C(46)-C(47)	119.4(3)
C(12)-C(10)-C(11)	112.1(2)	C(32)-C(31)-C(30)	104.6(3)	C(46)-C(47)-C(48)	121.3(3)
N(4)-C(13)-C(14)	110.9(2)	C(31)-C(32)-C(33)	103.1(3)	C(47)-C(48)-C(43)	118.5(3)
N(4)-C(13)-C(15)	113.5(2)	C(32)-C(33)-C(34)	100.0(3)	C(47)-C(48)-C(52)	119.0(3)
C(14)-C(13)-C(15)	110.7(2)	C(32)-C(33)-C(28)	105.9(3)	C(43)-C(48)-C(52)	122.6(2)
C(17)-C(16)-C(21)	121.1(2)	C(34)-C(33)-C(28)	100.9(2)	C(44)-C(49)-C(50)	110.8(3)
C(17)-C(16)-N(1)	120.2(2)	C(30)-C(34)-C(33)	92.3(3)	C(44)-C(49)-C(51)	111.9(3)
C(21)-C(16)-N(1)	118.7(2)	N(5)-C(35)-C(36)	104.8(2)	C(50)-C(49)-C(51)	109.6(3)
C(18)-C(17)-C(16)	118.0(2)	N(6)-C(36)-C(35)	107.8(2)	C(48)-C(52)-C(53)	111.9(3)
C(18)-C(17)-C(22)	119.2(2)	N(5)-C(37)-C(39)	111.0(2)	C(48)-C(52)-C(54)	111.8(3)
C(16)-C(17)-C(22)	122.8(2)	N(5)-C(37)-C(38)	113.8(2)	C(53)-C(52)-C(54)	108.5(3)
C(19)-C(18)-C(17)	121.7(3)	C(39)-C(37)-C(38)	110.6(3)		

	Composé 2	Chapitre 4
 <p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 25.68 %</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F²</p> <p>Final R indices [I > 2σ(I)]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>Crystal system :</p> <p>Space group :</p> <p>Unit cell dimensions :</p> <p>a = 11.8695(17) Å</p> <p>b = 12.761(2) Å</p> <p>c = 19.237(3) Å</p> <p>Volume :</p> <p>Density (calculated) :</p> <p>Absorption coefficient :</p> <p>Crystal size :</p>	<p>Triclinic</p> <p>P-1</p> <p>$\alpha = 103.386(8)^\circ$</p> <p>$\beta = 92.451(8)^\circ$</p> <p>$\gamma = 92.882(8)^\circ$</p> <p>2826.6(7) Å³</p> <p>1.113 Mg/m³</p> <p>0.160 mm⁻¹</p> <p>0.20 x 0.15 x 0.15 mm³</p> <p>C53 H92 N6 O P2 Si2</p> <p>947.45</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 Å</p> <p>2</p> <p>1036</p> <p>5.12 to 25.68°</p> <p>-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23</p> <p>32886</p> <p>10535 [R(int) = 0.0783]</p> <p>98.1 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9764 and 0.9688</p> <p>Full-matrix least-squares on F²</p> <p>10535 / 271 / 695</p> <p>1.023</p> <p>R1 = 0.0586, wR2 = 0.1308</p> <p>R1 = 0.1087, wR2 = 0.1547</p> <p>0.559 and -0.436 e.Å⁻³</p>

Longueurs de liaisons (Å) :

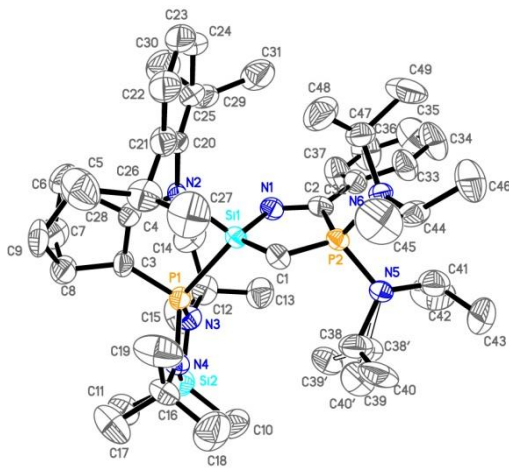
P(1)-N(4)	1.705(2)	C(5)-C(6)	1.552(4)	C(36)-C(37)	1.398(5)
P(1)-N(3)	1.707(2)	C(6)-C(7)	1.539(4)	C(38)-C(39)	1.525(4)
P(1)-C(3)	1.724(3)	C(7)-C(8)	1.552(5)	C(38)-C(40)	1.528(5)
P(1)-Si(1)	2.4032(11)	C(8)-C(9)	1.538(4)	C(41)-C(43)	1.529(5)
P(2)-C(1)	1.642(3)	C(12)-C(14)	1.485(5)	C(41)-C(42)	1.538(5)
P(2)-N(5)	1.678(2)	C(12)-C(15)	1.528(5)	C(44)-N(6)	1.483(11)
P(2)-N(6)	1.694(2)	C(12)-C(13)	1.530(4)	C(44)-C(46)	1.537(12)
P(2)-N(1)	1.770(3)	C(16)-C(17)	1.510(5)	C(44)-C(45)	1.544(11)
Si(1)-C(1)	1.724(3)	C(16)-C(18)	1.535(5)	C(44')-N(6)	1.471(10)
Si(1)-N(2)	1.833(2)	C(16)-C(19)	1.537(4)	C(44')-C(46')	1.538(10)
Si(1)-C(2)	1.960(3)	C(20)-C(25)	1.403(4)	C(44')-C(45')	1.556(11)
Si(2)-N(4)	1.733(2)	C(20)-C(21)	1.404(4)	N(6)-C(47')	1.466(9)
Si(2)-N(3)	1.745(3)	C(21)-C(22)	1.401(4)	N(6)-C(47)	1.490(9)
Si(2)-C(10)	1.850(3)	C(21)-C(26)	1.513(4)	C(47)-C(49)	1.544(11)
Si(2)-C(11)	1.851(4)	C(22)-C(23)	1.377(5)	C(47)-C(48)	1.555(11)
N(1)-C(2)	1.287(3)	C(23)-C(24)	1.370(5)	C(47')-C(49')	1.523(10)
N(2)-C(4)	1.354(3)	C(24)-C(25)	1.395(4)	C(47')-C(48')	1.541(10)
N(2)-C(20)	1.462(3)	C(25)-C(29)	1.528(4)	C(50)-C(51)	1.498(10)
N(3)-C(16)	1.484(4)	C(26)-C(28)	1.518(5)	C(51)-O(1)	1.411(10)
N(4)-C(12)	1.484(4)	C(26)-C(27)	1.526(5)	O(1)-C(52)	1.396(10)
N(5)-C(41)	1.471(4)	C(29)-C(30)	1.522(5)	C(52)-C(53)	1.522(11)
N(5)-C(38)	1.490(4)	C(29)-C(31)	1.532(5)	C(50')-C(51')	1.496(16)
C(2)-C(32)	1.493(4)	C(32)-C(37)	1.383(4)	C(51')-O(1')	1.398(17)
C(3)-C(4)	1.393(4)	C(32)-C(33)	1.385(4)	O(1')-C(52')	1.406(18)
C(3)-C(8)	1.531(4)	C(33)-C(34)	1.389(4)	C(52')-C(53')	1.483(17)
C(4)-C(5)	1.517(4)	C(34)-C(35)	1.366(5)		
C(5)-C(9)	1.534(4)	C(35)-C(36)	1.368(5)		

Angles (°) :

N(4)-P(1)-N(3)	85.17(12)	C(1)-P(2)-N(5)	114.79(13)	C(1)-Si(1)-N(2)	121.62(12)
N(4)-P(1)-C(3)	116.33(13)	C(1)-P(2)-N(6)	120.39(13)	C(1)-Si(1)-C(2)	104.41(13)
N(3)-P(1)-C(3)	117.84(13)	N(5)-P(2)-N(6)	102.00(12)	N(2)-Si(1)-C(2)	108.30(11)
N(4)-P(1)-Si(1)	119.99(9)	C(1)-P(2)-N(1)	114.04(13)	C(1)-Si(1)-P(1)	120.46(10)
N(3)-P(1)-Si(1)	127.38(9)	N(5)-P(2)-N(1)	103.69(12)	N(2)-Si(1)-P(1)	88.47(8)
C(3)-P(1)-Si(1)	92.77(10)	N(6)-P(2)-N(1)	99.51(12)	C(2)-Si(1)-P(1)	113.10(9)

Annexe I.6

N(4)-Si(2)-N(3)	83.16(11)	N(4)-C(12)-C(14)	112.0(3)	N(5)-C(38)-C(39)	115.0(3)
N(4)-Si(2)-C(10)	115.04(15)	N(4)-C(12)-C(15)	109.0(3)	N(5)-C(38)-C(40)	113.6(3)
N(3)-Si(2)-C(10)	116.34(16)	C(14)-C(12)-C(15)	111.9(4)	C(39)-C(38)-C(40)	111.5(3)
N(4)-Si(2)-C(11)	116.42(16)	N(4)-C(12)-C(13)	108.7(3)	N(5)-C(41)-C(43)	113.8(3)
N(3)-Si(2)-C(11)	114.83(15)	C(14)-C(12)-C(13)	109.2(3)	N(5)-C(41)-C(42)	114.9(3)
C(10)-Si(2)-C(11)	109.27(19)	C(15)-C(12)-C(13)	105.8(3)	C(43)-C(41)-C(42)	110.8(3)
C(2)-N(1)-P(2)	111.0(2)	N(3)-C(16)-C(17)	111.2(3)	N(6)-C(44)-C(46)	108.8(12)
C(4)-N(2)-C(20)	120.1(2)	N(3)-C(16)-C(18)	110.3(3)	N(6)-C(44)-C(45)	117.3(11)
C(4)-N(2)-Si(1)	115.76(17)	C(17)-C(16)-C(18)	112.0(3)	C(46)-C(44)-C(45)	112.7(10)
C(20)-N(2)-Si(1)	122.97(17)	N(3)-C(16)-C(19)	107.4(3)	N(6)-C(44')-C(46')	114.3(10)
C(16)-N(3)-P(1)	134.4(2)	C(17)-C(16)-C(19)	108.4(3)	N(6)-C(44')-C(45')	110.4(10)
C(16)-N(3)-Si(2)	130.00(19)	C(18)-C(16)-C(19)	107.3(3)	C(46')-C(44')-C(45')	110.5(9)
P(1)-N(3)-Si(2)	95.53(12)	C(25)-C(20)-C(21)	120.6(3)	C(47')-N(6)-C(44')	106.4(9)
C(12)-N(4)-P(1)	132.57(19)	C(25)-C(20)-N(2)	119.5(2)	C(47')-N(6)-C(44)	112.6(10)
C(12)-N(4)-Si(2)	130.85(19)	C(21)-C(20)-N(2)	119.9(2)	C(44')-N(6)-C(47)	116.5(9)
P(1)-N(4)-Si(2)	96.05(13)	C(22)-C(21)-C(20)	118.2(3)	C(44)-N(6)-C(47)	118.8(10)
C(41)-N(5)-C(38)	122.7(2)	C(22)-C(21)-C(26)	118.7(3)	C(47')-N(6)-P(2)	123.5(5)
C(41)-N(5)-P(2)	119.37(19)	C(20)-C(21)-C(26)	123.1(3)	C(44')-N(6)-P(2)	115.2(8)
C(38)-N(5)-P(2)	117.61(19)	C(23)-C(22)-C(21)	121.5(3)	C(44)-N(6)-P(2)	115.3(9)
P(2)-C(1)-Si(1)	100.73(15)	C(24)-C(23)-C(22)	119.6(3)	C(47)-N(6)-P(2)	125.5(5)
N(1)-C(2)-C(32)	118.5(3)	C(23)-C(24)-C(25)	121.5(3)	N(6)-C(47)-C(49)	114.4(7)
N(1)-C(2)-Si(1)	109.8(2)	C(24)-C(25)-C(20)	118.6(3)	N(6)-C(47)-C(48)	112.9(7)
C(32)-C(2)-Si(1)	131.7(2)	C(24)-C(25)-C(29)	118.3(3)	C(49)-C(47)-C(48)	111.5(8)
C(4)-C(3)-C(8)	105.8(2)	C(20)-C(25)-C(29)	123.1(3)	N(6)-C(47')-C(49')	116.2(7)
C(4)-C(3)-P(1)	115.6(2)	C(21)-C(26)-C(28)	112.4(3)	N(6)-C(47')-C(48')	109.7(7)
C(8)-C(3)-P(1)	137.7(2)	C(21)-C(26)-C(27)	111.7(3)	C(49')-C(47')-C(48')	113.9(8)
N(2)-C(4)-C(3)	126.4(2)	C(28)-C(26)-C(27)	111.1(3)	O(1)-C(51)-C(50)	109.4(7)
N(2)-C(4)-C(5)	126.8(2)	C(30)-C(29)-C(25)	111.9(3)	C(52)-O(1)-C(51)	110.8(7)
C(3)-C(4)-C(5)	106.7(2)	C(30)-C(29)-C(31)	110.7(3)	O(1)-C(52)-C(53)	109.9(7)
C(4)-C(5)-C(9)	99.7(2)	C(25)-C(29)-C(31)	111.1(3)	O(1')-C(51')-C(50')	110.1(15)
C(4)-C(5)-C(6)	106.3(2)	C(37)-C(32)-C(33)	117.8(3)	C(51')-O(1')-C(52')	115.6(16)
C(9)-C(5)-C(6)	101.1(3)	C(37)-C(32)-C(2)	121.4(3)	O(1')-C(52')-C(53')	112.2(16)
C(7)-C(6)-C(5)	103.8(2)	C(33)-C(32)-C(2)	120.8(3)		
C(6)-C(7)-C(8)	102.6(3)	C(32)-C(33)-C(34)	121.9(3)		
C(3)-C(8)-C(9)	100.1(2)	C(35)-C(34)-C(33)	119.2(3)		
C(3)-C(8)-C(7)	108.4(3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.4(3)		
C(9)-C(8)-C(7)	99.9(2)	C(35)-C(36)-C(37)	120.3(3)		
C(5)-C(9)-C(8)	94.1(2)	C(32)-C(37)-C(36)	120.3(3)		

	<p>Composé 3</p> <p>Crystal system : Space group : Unit cell dimensions : a = 11.127(3) Å b = 22.849(7) Å c = 20.447(5) Å Volume : Density (calculated) : Absorption coefficient : Crystal size :</p>	<p>Chapitre 4</p> <p>Monoclinic P2(1)/n $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 93.245(9)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ 5190(2) Å³ 1.118 Mg/m³ 0.167 mm⁻¹ 0.20 x 0.12 x 0.05 mm³</p>
<p>Empirical formula Formula weight Temperature Wavelength Z F(000) Theta range for data collection Index ranges Reflections collected Independent reflections Completeness to theta = 24.41 % Absorption correction Max. and min. transmission Refinement method Data / restraints / parameters Goodness-of-fit on F² Final R indices [I > 2σ(I)] R indices (all data) Largest diff. peak and hole</p>	<p>C₄₉H₈₂N₆P₂Si₂ 873.33 243(2) K 0.71073 Å 4 1904 1.34 to 24.41° -12 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 26, -23 ≤ l ≤ 23 83701 8509 [R(int) = 0.1883] 99.6 % Semi-empirical from equivalents 0.9917 and 0.9673 Full-matrix least-squares on F² 8506 / 78 / 578 1.036 R1 = 0.0689, wR2 = 0.1558 R1 = 0.1551, wR2 = 0.1896 0.338 and -0.335 e.Å⁻³</p>	

Longueurs de liaisons (Å) :

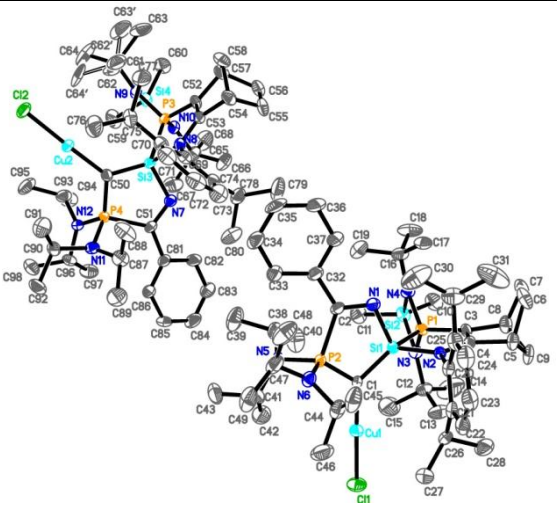
P(1)-N(3)	1.674(4)	C(3)-C(4)	1.377(6)	C(26)-C(28)	1.535(7)
P(1)-N(4)	1.694(4)	C(3)-C(8)	1.553(7)	C(29)-C(30)	1.533(7)
P(1)-C(3)	1.712(4)	C(4)-C(5)	1.518(6)	C(29)-C(31)	1.541(7)
P(1)-Si(1)	2.3676(16)	C(5)-C(9)	1.536(7)	C(32)-C(37)	1.389(6)
P(2)-C(1)	1.641(4)	C(5)-C(6)	1.561(7)	C(32)-C(33)	1.396(7)
P(2)-N(5)	1.694(3)	C(6)-C(7)	1.539(7)	C(33)-C(34)	1.396(7)
P(2)-N(6)	1.702(3)	C(7)-C(8)	1.502(7)	C(34)-C(35)	1.348(8)
P(2)-C(2)	1.932(4)	C(8)-C(9)	1.529(6)	C(35)-C(36)	1.383(8)
Si(1)-C(1)	1.720(4)	C(12)-C(14)	1.529(7)	C(36)-C(37)	1.369(7)
Si(1)-N(1)	1.793(3)	C(12)-C(15)	1.531(7)	N(5)-C(41)	1.463(6)
Si(1)-N(2)	1.820(3)	C(12)-C(13)	1.536(7)	N(5)-C(38')	1.475(11)
Si(2)-N(4)	1.741(4)	C(16)-C(17)	1.506(7)	N(5)-C(38)	1.494(12)
Si(2)-N(3)	1.742(4)	C(16)-C(19)	1.514(6)	C(38)-C(40)	1.513(16)
Si(2)-C(10)	1.831(5)	C(16)-C(18)	1.519(7)	C(38)-C(39)	1.515(16)
Si(2)-C(11)	1.871(5)	C(20)-C(21)	1.392(6)	C(38')-C(40')	1.495(14)
N(1)-C(2)	1.291(6)	C(20)-C(25)	1.403(6)	C(38')-C(39')	1.503(17)
N(2)-C(4)	1.349(5)	C(21)-C(22)	1.404(6)	C(41)-C(42)	1.522(7)
N(2)-C(20)	1.455(5)	C(21)-C(26)	1.517(6)	C(41)-C(43)	1.541(8)
N(3)-C(12)	1.491(6)	C(22)-C(23)	1.365(7)	C(44)-C(46)	1.515(7)
N(4)-C(16)	1.488(6)	C(23)-C(24)	1.345(7)	C(44)-C(45)	1.527(8)
N(6)-C(44)	1.476(6)	C(24)-C(25)	1.400(6)	C(47)-C(48)	1.509(7)
N(6)-C(47)	1.482(5)	C(25)-C(29)	1.500(7)	C(47)-C(49)	1.535(7)
C(2)-C(32)	1.511(6)	C(26)-C(27)	1.515(7)		

Angles (°) :

N(3)-P(1)-N(4)	86.27(17)	N(5)-P(2)-C(2)	108.19(18)	N(3)-Si(2)-C(10)	118.1(2)
N(3)-P(1)-C(3)	116.7(2)	N(6)-P(2)-C(2)	104.96(17)	N(4)-Si(2)-C(11)	115.0(2)
N(4)-P(1)-C(3)	114.6(2)	C(1)-Si(1)-N(1)	111.96(19)	N(3)-Si(2)-C(11)	114.3(2)
N(3)-P(1)-Si(1)	125.42(14)	C(1)-Si(1)-N(2)	122.13(18)	C(10)-Si(2)-C(11)	107.4(3)
N(4)-P(1)-Si(1)	122.02(14)	N(1)-Si(1)-N(2)	105.72(16)	C(2)-N(1)-Si(1)	107.9(3)
C(3)-P(1)-Si(1)	94.08(15)	C(1)-Si(1)-P(1)	121.04(14)	C(4)-N(2)-C(20)	119.5(3)
C(1)-P(2)-N(5)	116.09(19)	N(1)-Si(1)-P(1)	104.89(12)	C(4)-N(2)-Si(1)	117.0(3)
C(1)-P(2)-N(6)	119.62(19)	N(2)-Si(1)-P(1)	87.68(11)	C(20)-N(2)-Si(1)	122.3(3)
N(5)-P(2)-N(6)	101.19(17)	N(4)-Si(2)-N(3)	82.81(16)	C(12)-N(3)-P(1)	130.3(3)
C(1)-P(2)-C(2)	106.0(2)	N(4)-Si(2)-C(10)	118.1(2)	C(12)-N(3)-Si(2)	133.2(3)

Annexe I.7

P(1)-N(3)-Si(2)	95.69(19)	C(14)-C(12)-C(15)	110.4(5)	C(37)-C(32)-C(33)	118.1(4)
C(16)-N(4)-P(1)	130.0(3)	N(3)-C(12)-C(13)	110.2(4)	C(37)-C(32)-C(2)	120.9(4)
C(16)-N(4)-Si(2)	134.4(3)	C(14)-C(12)-C(13)	109.3(4)	C(33)-C(32)-C(2)	120.9(4)
P(1)-N(4)-Si(2)	95.01(19)	C(15)-C(12)-C(13)	109.7(4)	C(34)-C(33)-C(32)	120.2(5)
C(44)-N(6)-C(47)	119.2(3)	N(4)-C(16)-C(17)	108.6(4)	C(35)-C(34)-C(33)	119.9(6)
C(44)-N(6)-P(2)	116.1(3)	N(4)-C(16)-C(19)	111.2(4)	C(34)-C(35)-C(36)	121.2(5)
C(47)-N(6)-P(2)	114.6(3)	C(17)-C(16)-C(19)	109.5(5)	C(37)-C(36)-C(35)	119.2(6)
P(2)-C(1)-Si(1)	101.1(2)	N(4)-C(16)-C(18)	109.6(4)	C(36)-C(37)-C(32)	121.5(5)
N(1)-C(2)-C(32)	117.2(4)	C(17)-C(16)-C(18)	110.0(5)	C(41)-N(5)-C(38')	112.1(13)
N(1)-C(2)-P(2)	112.8(3)	C(19)-C(16)-C(18)	107.8(5)	C(41)-N(5)-C(38)	123.9(13)
C(32)-C(2)-P(2)	130.0(4)	C(21)-C(20)-C(25)	121.7(4)	C(41)-N(5)-P(2)	123.5(3)
C(4)-C(3)-C(8)	106.5(4)	C(21)-C(20)-N(2)	118.9(4)	C(38')-N(5)-P(2)	123.7(13)
C(4)-C(3)-P(1)	115.3(3)	C(25)-C(20)-N(2)	119.4(4)	C(38)-N(5)-P(2)	112.3(13)
C(8)-C(3)-P(1)	138.2(3)	C(20)-C(21)-C(22)	117.2(5)	N(5)-C(38)-C(40)	109.3(14)
N(2)-C(4)-C(3)	125.5(4)	C(20)-C(21)-C(26)	123.6(4)	N(5)-C(38)-C(39)	115.2(13)
N(2)-C(4)-C(5)	127.8(4)	C(22)-C(21)-C(26)	119.1(4)	C(40)-C(38)-C(39)	113.8(19)
C(3)-C(4)-C(5)	106.6(4)	C(23)-C(22)-C(21)	121.5(5)	N(5)-C(38')-C(40')	117.6(12)
C(4)-C(5)-C(9)	99.7(4)	C(24)-C(23)-C(22)	120.5(5)	N(5)-C(38')-C(39')	112.1(12)
C(4)-C(5)-C(6)	105.1(4)	C(23)-C(24)-C(25)	121.7(5)	C(40')-C(38')-C(39')	118.1(16)
C(9)-C(5)-C(6)	101.5(4)	C(24)-C(25)-C(20)	117.4(5)	N(5)-C(41)-C(42)	113.3(5)
C(7)-C(6)-C(5)	101.8(4)	C(24)-C(25)-C(29)	119.7(5)	N(5)-C(41)-C(43)	113.5(4)
C(8)-C(7)-C(6)	105.0(4)	C(20)-C(25)-C(29)	122.8(4)	C(42)-C(41)-C(43)	109.9(5)
C(7)-C(8)-C(9)	100.2(4)	C(27)-C(26)-C(21)	112.7(5)	N(6)-C(44)-C(46)	114.1(4)
C(7)-C(8)-C(3)	106.0(4)	C(27)-C(26)-C(28)	111.4(4)	N(6)-C(44)-C(45)	116.8(4)
C(9)-C(8)-C(3)	99.8(4)	C(21)-C(26)-C(28)	111.8(4)	C(46)-C(44)-C(45)	110.1(5)
C(8)-C(9)-C(5)	94.6(4)	C(25)-C(29)-C(30)	111.8(4)	N(6)-C(47)-C(48)	117.0(4)
N(3)-C(12)-C(14)	110.3(4)	C(25)-C(29)-C(31)	112.0(5)	N(6)-C(47)-C(49)	114.5(4)
N(3)-C(12)-C(15)	106.9(4)	C(30)-C(29)-C(31)	109.2(4)	C(48)-C(47)-C(49)	110.0(4)

	<p>Composé 5 Chapitre 4</p> <p>Crystal system : Triclinic</p> <p>Space group : P1</p> <p>Unit cell dimensions :</p> <p>$a = 13.3912(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.283(3)^\circ$</p> <p>$b = 13.8454(8) \text{ \AA}$ $\beta = 92.575(3)^\circ$</p> <p>$c = 14.5140(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 92.978(3)^\circ$</p> <p>Volume : $2684.6(3) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated) : 1.203 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient : 0.598 mm^{-1}</p> <p>Crystal size : $0.40 \times 0.40 \times 0.03 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 28.28 %</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Absolute structure parameter</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C₄₉ H₈₂ Cl Cu N₆ P₂ Si₂</p> <p>972.32</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>2</p> <p>1044</p> <p>5.13 to 28.28°</p> <p>-17 ≤ h ≤ 17, -18 ≤ k ≤ 18, -0 ≤ l ≤ 19</p> <p>126238</p> <p>24321 [R(int) = 0.0896]</p> <p>98.8 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9823 and 0.7958</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>24321 / 99 / 1165</p> <p>1.037</p> <p>R1 = 0.0601, wR2 = 0.1489</p> <p>R1 = 0.0781, wR2 = 0.1671</p> <p>0.109(10)</p> <p>0.745 and -0.883 e. \AA^{-3}</p>

Longueurs de liaisons (Å) :

Cu(1)-C(1)	1.872(5)	C(12)-C(14)	1.524(10)	P(3)-Si(3)	2.3699(17)
Cu(1)-Cl(1)	2.1332(15)	C(12)-C(15)	1.540(9)	P(4)-C(50)	1.659(5)
P(1)-N(3)	1.665(4)	C(16)-C(18)	1.524(8)	P(4)-N(12)	1.684(4)
P(1)-N(4)	1.679(4)	C(16)-C(17)	1.527(8)	P(4)-N(11)	1.700(4)
P(1)-C(3)	1.717(5)	C(16)-C(19)	1.536(9)	P(4)-C(51)	1.920(5)
P(1)-Si(1)	2.3522(17)	C(20)-C(25)	1.403(8)	Si(3)-C(50)	1.750(5)
P(2)-C(1)	1.662(5)	C(20)-C(21)	1.411(8)	Si(3)-N(7)	1.774(4)
P(2)-N(6)	1.696(4)	C(21)-C(22)	1.405(6)	Si(3)-N(8)	1.793(4)
P(2)-N(5)	1.699(4)	C(21)-C(26)	1.530(8)	Si(4)-N(10)	1.738(4)
P(2)-C(2)	1.911(5)	C(22)-C(23)	1.374(9)	Si(4)-N(9)	1.747(5)
Si(1)-C(1)	1.756(5)	C(23)-C(24)	1.367(10)	Si(4)-C(60)	1.836(6)
Si(1)-N(1)	1.767(5)	C(24)-C(25)	1.399(7)	Si(4)-C(59)	1.862(6)
Si(1)-N(2)	1.785(4)	C(25)-C(29)	1.508(9)	N(7)-C(51)	1.273(6)
Si(2)-N(4)	1.737(4)	C(26)-C(28)	1.508(8)	N(8)-C(53)	1.355(6)
Si(2)-N(3)	1.754(4)	C(26)-C(27)	1.524(8)	N(8)-C(69)	1.458(5)
Si(2)-C(10)	1.834(6)	C(29)-C(30)	1.524(11)	N(9)-C(61)	1.496(8)
Si(2)-C(11)	1.854(6)	C(29)-C(31)	1.548(10)	N(10)-C(65)	1.476(7)
N(1)-C(2)	1.287(6)	C(32)-C(37)	1.379(8)	N(11)-C(90)	1.480(7)
N(2)-C(4)	1.360(6)	C(32)-C(33)	1.412(8)	N(11)-C(87)	1.504(7)
N(2)-C(20)	1.458(5)	C(33)-C(34)	1.380(9)	N(12)-C(96)	1.479(6)
N(3)-C(12)	1.481(7)	C(34)-C(35)	1.369(10)	N(12)-C(93)	1.482(7)
N(4)-C(16)	1.494(7)	C(35)-C(36)	1.371(10)	C(51)-C(81)	1.508(7)
N(5)-C(38)	1.475(6)	C(36)-C(37)	1.405(9)	C(52)-C(53)	1.380(6)
N(5)-C(41)	1.479(7)	C(38)-C(40)	1.518(10)	C(52)-C(57)	1.530(7)
N(6)-C(47)	1.467(7)	C(38)-C(39)	1.538(8)	C(53)-C(54)	1.519(7)
N(6)-C(44)	1.500(7)	C(41)-C(43)	1.526(8)	C(54)-C(58)	1.555(9)
C(2)-C(32)	1.504(7)	C(41)-C(42)	1.545(9)	C(54)-C(55)	1.560(9)
C(3)-C(4)	1.380(6)	C(44)-C(45)	1.501(9)	C(55)-C(56)	1.533(9)
C(3)-C(8)	1.526(7)	C(44)-C(46)	1.523(9)	C(56)-C(57)	1.557(9)
C(4)-C(5)	1.527(7)	C(47)-C(48)	1.530(10)	C(57)-C(58)	1.547(8)
C(5)-C(9)	1.541(8)	C(47)-C(49)	1.544(9)	C(61)-C(62')	1.431(16)
C(5)-C(6)	1.549(9)	Cu(2)-C(50)	1.889(5)	C(61)-C(62)	1.448(11)
C(6)-C(7)	1.541(9)	Cu(2)-Cl(2)	2.1327(15)	C(61)-C(64)	1.498(13)
C(7)-C(8)	1.540(9)	P(3)-N(9)	1.677(4)	C(61)-C(63')	1.526(16)
C(8)-C(9)	1.559(8)	P(3)-N(10)	1.685(4)	C(61)-C(64')	1.629(16)
C(12)-C(13)	1.512(8)	P(3)-C(52)	1.715(5)	C(61)-C(63)	1.638(13)

Annexe I.8

C(65)-C(66)	1.520(8)	C(74)-C(78)	1.524(9)	C(85)-C(86)	1.406(8)
C(65)-C(68)	1.533(8)	C(75)-C(77)	1.526(9)	C(87)-C(89)	1.507(9)
C(65)-C(67)	1.536(9)	C(75)-C(76)	1.531(8)	C(87)-C(88)	1.540(9)
C(69)-C(70)	1.405(8)	C(78)-C(80)	1.527(10)	C(90)-C(91)	1.522(9)
C(69)-C(74)	1.408(8)	C(78)-C(79)	1.553(9)	C(90)-C(92)	1.543(8)
C(70)-C(71)	1.389(7)	C(81)-C(82)	1.380(8)	C(93)-C(94)	1.535(8)
C(70)-C(75)	1.512(8)	C(81)-C(86)	1.380(8)	C(93)-C(95)	1.540(9)
C(71)-C(72)	1.396(10)	C(82)-C(83)	1.403(8)	C(96)-C(98)	1.533(8)
C(72)-C(73)	1.367(10)	C(83)-C(84)	1.372(10)	C(96)-C(97)	1.536(8)
C(73)-C(74)	1.408(7)	C(84)-C(85)	1.350(9)		

Angles (°) :

C(1)-Cu(1)-Cl(1)	178.58(16)	C(2)-N(1)-Si(1)	112.4(4)	N(2)-C(4)-C(3)	125.9(4)
N(3)-P(1)-N(4)	86.7(2)	C(4)-N(2)-C(20)	118.7(4)	N(2)-C(4)-C(5)	127.8(4)
N(3)-P(1)-C(3)	115.8(2)	C(4)-N(2)-Si(1)	116.4(3)	C(3)-C(4)-C(5)	106.3(4)
N(4)-P(1)-C(3)	118.7(2)	C(20)-N(2)-Si(1)	124.9(3)	C(4)-C(5)-C(9)	99.7(4)
N(3)-P(1)-Si(1)	123.05(16)	C(12)-N(3)-P(1)	131.5(3)	C(4)-C(5)-C(6)	106.6(5)
N(4)-P(1)-Si(1)	121.42(17)	C(12)-N(3)-Si(2)	132.3(3)	C(9)-C(5)-C(6)	100.3(5)
C(3)-P(1)-Si(1)	93.81(17)	P(1)-N(3)-Si(2)	95.4(2)	C(7)-C(6)-C(5)	104.3(5)
C(1)-P(2)-N(6)	113.6(2)	C(16)-N(4)-P(1)	131.0(3)	C(8)-C(7)-C(6)	102.7(5)
C(1)-P(2)-N(5)	119.8(2)	C(16)-N(4)-Si(2)	133.3(3)	C(3)-C(8)-C(7)	107.7(5)
N(6)-P(2)-N(5)	103.5(2)	P(1)-N(4)-Si(2)	95.6(2)	C(3)-C(8)-C(9)	100.0(4)
C(1)-P(2)-C(2)	102.8(2)	C(38)-N(5)-C(41)	121.5(4)	C(7)-C(8)-C(9)	99.3(5)
N(6)-P(2)-C(2)	109.6(2)	C(38)-N(5)-P(2)	115.5(3)	C(5)-C(9)-C(8)	93.9(5)
N(5)-P(2)-C(2)	107.2(2)	C(41)-N(5)-P(2)	115.3(3)	N(3)-C(12)-C(13)	111.4(4)
C(1)-Si(1)-N(1)	106.4(2)	C(47)-N(6)-C(44)	120.1(4)	N(3)-C(12)-C(14)	109.7(5)
C(1)-Si(1)-N(2)	123.3(2)	C(47)-N(6)-P(2)	122.6(4)	C(13)-C(12)-C(14)	110.6(6)
N(1)-Si(1)-N(2)	106.9(2)	C(44)-N(6)-P(2)	117.1(3)	N(3)-C(12)-C(15)	107.6(5)
C(1)-Si(1)-P(1)	124.14(18)	P(2)-C(1)-Si(1)	105.0(3)	C(13)-C(12)-C(15)	107.5(6)
N(1)-Si(1)-P(1)	104.82(15)	P(2)-C(1)-Cu(1)	125.3(3)	C(14)-C(12)-C(15)	110.0(7)
N(2)-Si(1)-P(1)	89.03(13)	Si(1)-C(1)-Cu(1)	129.5(3)	N(4)-C(16)-C(18)	106.9(5)
N(4)-Si(2)-N(3)	82.2(2)	N(1)-C(2)-C(32)	119.0(5)	N(4)-C(16)-C(17)	111.0(4)
N(4)-Si(2)-C(10)	116.2(3)	N(1)-C(2)-P(2)	112.9(4)	C(18)-C(16)-C(17)	110.1(5)
N(3)-Si(2)-C(10)	115.7(3)	C(32)-C(2)-P(2)	127.9(4)	N(4)-C(16)-C(19)	110.0(5)
N(4)-Si(2)-C(11)	115.8(3)	C(4)-C(3)-C(8)	107.4(4)	C(18)-C(16)-C(19)	109.3(5)
N(3)-Si(2)-C(11)	116.9(3)	C(4)-C(3)-P(1)	114.6(3)	C(17)-C(16)-C(19)	109.5(5)
C(10)-Si(2)-C(11)	108.5(3)	C(8)-C(3)-P(1)	137.9(4)	C(25)-C(20)-C(21)	121.0(5)

Annexe I.8

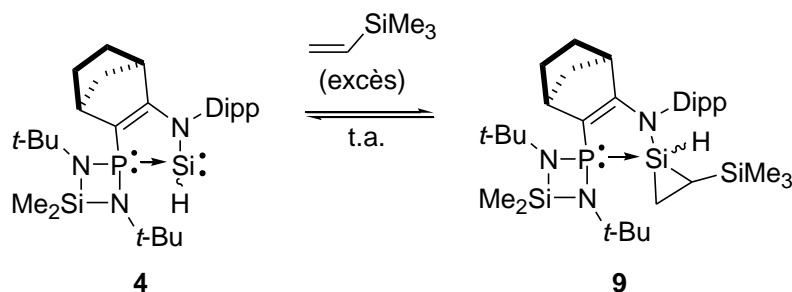
C(25)-C(20)-N(2)	119.8(4)	N(9)-P(3)-N(10)	86.3(2)	C(96)-N(12)-P(4)	121.4(3)
C(21)-C(20)-N(2)	119.2(4)	N(9)-P(3)-C(52)	116.3(3)	C(93)-N(12)-P(4)	118.3(3)
C(22)-C(21)-C(20)	117.9(5)	N(10)-P(3)-C(52)	118.8(2)	P(4)-C(50)-Si(3)	105.8(3)
C(22)-C(21)-C(26)	120.0(5)	N(9)-P(3)-Si(3)	122.40(16)	P(4)-C(50)-Cu(2)	125.2(3)
C(20)-C(21)-C(26)	122.0(4)	N(10)-P(3)-Si(3)	122.73(17)	Si(3)-C(50)-Cu(2)	128.1(3)
C(23)-C(22)-C(21)	120.9(5)	C(52)-P(3)-Si(3)	93.11(17)	N(7)-C(51)-C(81)	119.5(5)
C(24)-C(23)-C(22)	120.6(5)	C(50)-P(4)-N(12)	115.1(2)	N(7)-C(51)-P(4)	113.8(4)
C(23)-C(24)-C(25)	121.3(6)	C(50)-P(4)-N(11)	119.9(2)	C(81)-C(51)-P(4)	126.6(4)
C(24)-C(25)-C(20)	118.2(5)	N(12)-P(4)-N(11)	102.6(2)	C(53)-C(52)-C(57)	107.2(4)
C(24)-C(25)-C(29)	119.0(5)	C(50)-P(4)-C(51)	101.9(2)	C(53)-C(52)-P(3)	115.2(3)
C(20)-C(25)-C(29)	122.8(5)	N(12)-P(4)-C(51)	109.8(2)	C(57)-C(52)-P(3)	137.5(4)
C(28)-C(26)-C(27)	110.2(5)	N(11)-P(4)-C(51)	107.3(2)	N(8)-C(53)-C(52)	126.3(4)
C(28)-C(26)-C(21)	110.2(5)	C(50)-Si(3)-N(7)	106.2(2)	N(8)-C(53)-C(54)	127.1(5)
C(27)-C(26)-C(21)	112.6(5)	C(50)-Si(3)-N(8)	123.3(2)	C(52)-C(53)-C(54)	106.6(4)
C(25)-C(29)-C(30)	112.3(6)	N(7)-Si(3)-N(8)	105.2(2)	C(53)-C(54)-C(58)	99.4(4)
C(25)-C(29)-C(31)	110.4(6)	C(50)-Si(3)-P(3)	124.67(18)	C(53)-C(54)-C(55)	106.2(5)
C(30)-C(29)-C(31)	110.8(7)	N(7)-Si(3)-P(3)	105.99(15)	C(58)-C(54)-C(55)	99.6(5)
C(37)-C(32)-C(33)	117.9(5)	N(8)-Si(3)-P(3)	89.07(15)	C(56)-C(55)-C(54)	105.6(5)
C(37)-C(32)-C(2)	118.8(5)	N(10)-Si(4)-N(9)	82.5(2)	C(55)-C(56)-C(57)	101.6(5)
C(33)-C(32)-C(2)	123.2(5)	N(10)-Si(4)-C(60)	117.1(3)	C(52)-C(57)-C(58)	99.7(4)
C(34)-C(33)-C(32)	120.1(6)	N(9)-Si(4)-C(60)	117.0(3)	C(52)-C(57)-C(56)	107.9(5)
C(35)-C(34)-C(33)	121.2(6)	N(10)-Si(4)-C(59)	114.3(3)	C(58)-C(57)-C(56)	100.5(5)
C(34)-C(35)-C(36)	119.7(6)	N(9)-Si(4)-C(59)	116.5(3)	C(57)-C(58)-C(54)	94.0(5)
C(35)-C(36)-C(37)	119.9(7)	C(60)-Si(4)-C(59)	108.0(3)	C(62')-C(61)-N(9)	117.9(17)
C(32)-C(37)-C(36)	121.0(6)	C(51)-N(7)-Si(3)	112.0(3)	C(62)-C(61)-N(9)	111.8(9)
N(5)-C(38)-C(40)	116.7(6)	C(53)-N(8)-C(69)	119.5(4)	C(62')-C(61)-C(64)	121.9(18)
N(5)-C(38)-C(39)	112.9(5)	C(53)-N(8)-Si(3)	116.0(3)	C(62)-C(61)-C(64)	117.2(11)
C(40)-C(38)-C(39)	110.8(6)	C(69)-N(8)-Si(3)	124.6(3)	N(9)-C(61)-C(64)	111.4(8)
N(5)-C(41)-C(43)	113.4(5)	C(61)-N(9)-P(3)	128.9(4)	C(62')-C(61)-C(63')	116.5(16)
N(5)-C(41)-C(42)	114.6(5)	C(61)-N(9)-Si(4)	133.7(4)	C(62)-C(61)-C(63')	129.6(14)
C(43)-C(41)-C(42)	109.4(5)	P(3)-N(9)-Si(4)	95.6(2)	N(9)-C(61)-C(63')	111.2(9)
N(6)-C(44)-C(45)	114.5(5)	C(65)-N(10)-P(3)	131.3(4)	C(64)-C(61)-C(63')	68.0(13)
N(6)-C(44)-C(46)	112.4(5)	C(65)-N(10)-Si(4)	132.0(3)	C(62')-C(61)-C(64')	107.0(14)
C(45)-C(44)-C(46)	113.7(5)	P(3)-N(10)-Si(4)	95.6(2)	C(62)-C(61)-C(64')	95.8(11)
N(6)-C(47)-C(48)	114.9(5)	C(90)-N(11)-C(87)	120.5(4)	N(9)-C(61)-C(64')	98.4(9)
N(6)-C(47)-C(49)	113.4(5)	C(90)-N(11)-P(4)	115.9(3)	C(63')-C(61)-C(64')	102.8(12)
C(48)-C(47)-C(49)	109.9(6)	C(87)-N(11)-P(4)	115.7(4)	C(62')-C(61)-C(63)	89.4(14)
C(50)-Cu(2)-Cl(2)	176.52(16)	C(96)-N(12)-C(93)	120.3(4)	C(62)-C(61)-C(63)	104.1(9)

Annexe I.8

N(9)-C(61)-C(63)	106.0(6)	C(73)-C(72)-C(71)	120.0(6)	C(85)-C(84)-C(83)	119.3(6)
C(64)-C(61)-C(63)	105.3(10)	C(72)-C(73)-C(74)	121.6(6)	C(84)-C(85)-C(86)	121.5(6)
C(64')-C(61)-C(63)	139.7(10)	C(69)-C(74)-C(73)	117.3(5)	C(81)-C(86)-C(85)	119.3(5)
N(10)-C(65)-C(66)	110.5(5)	C(69)-C(74)-C(78)	124.7(5)	N(11)-C(87)-C(89)	113.5(5)
N(10)-C(65)-C(68)	106.5(5)	C(73)-C(74)-C(78)	118.1(5)	N(11)-C(87)-C(88)	114.9(5)
C(66)-C(65)-C(68)	110.0(5)	C(70)-C(75)-C(77)	110.6(5)	C(89)-C(87)-C(88)	110.7(5)
N(10)-C(65)-C(67)	110.7(5)	C(70)-C(75)-C(76)	112.5(5)	N(11)-C(90)-C(91)	116.1(5)
C(66)-C(65)-C(67)	109.8(6)	C(77)-C(75)-C(76)	110.4(5)	N(11)-C(90)-C(92)	113.8(5)
C(68)-C(65)-C(67)	109.4(5)	C(74)-C(78)-C(80)	110.5(5)	C(91)-C(90)-C(92)	110.2(5)
C(70)-C(69)-C(74)	122.0(5)	C(74)-C(78)-C(79)	110.4(6)	N(12)-C(93)-C(94)	114.3(5)
C(70)-C(69)-N(8)	119.1(5)	C(80)-C(78)-C(79)	110.5(6)	N(12)-C(93)-C(95)	114.0(5)
C(74)-C(69)-N(8)	118.9(5)	C(82)-C(81)-C(86)	119.4(5)	C(94)-C(93)-C(95)	112.1(5)
C(71)-C(70)-C(69)	118.0(5)	C(82)-C(81)-C(51)	117.7(5)	N(12)-C(96)-C(98)	115.1(5)
C(71)-C(70)-C(75)	119.7(5)	C(86)-C(81)-C(51)	122.8(5)	N(12)-C(96)-C(97)	113.9(4)
C(69)-C(70)-C(75)	122.3(5)	C(81)-C(82)-C(83)	119.9(6)	C(98)-C(96)-C(97)	108.4(5)
C(70)-C(71)-C(72)	121.2(6)	C(84)-C(83)-C(82)	120.6(6)		

Annexes II :
Données Thermodynamiques

Paramètres thermodynamiques de la réaction entre le silylène **4** et le vinyltriméthysilane



La détermination de la constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$ de la réaction entre l'hydrogène-silylène **4** et le vinyltriméthysilane a été menée via des analyses RMN ^1H et ^{31}P . Dans un tube RMN de type Young, on insère 18,8 mg (0,0356 mmol) de **4** et 0,3 mL de vinyltriméthysilane. Ce dernier étant le solvant de la réaction, on considère son activité égale à 1.

On calcule les constantes d'équilibre à différentes températures et on extrait les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) via une analyse Van't Hoff.

$$\ln(K_{\text{éq}}) = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R \quad (R = 1.98717 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

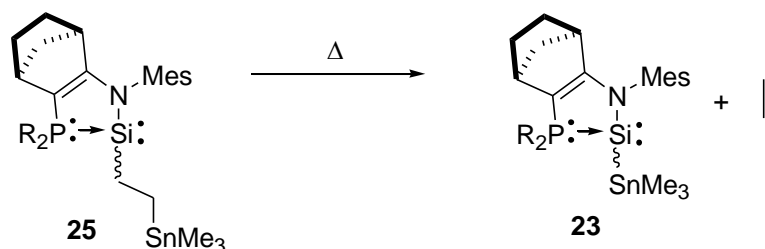
T° (en K)	$K_{\text{éq}}$	$-T^{-1}$	$\ln(K_{\text{éq}})$
253,1	15,9344399	-0,00395101	2,7684828
263,1	8,7060592	-0,00380084	2,16401924
273,1	4,79180734	-0,00366166	1,56690766
283,1	2,85098395	-0,00353232	1,04766418
293,1	1,7679121	-0,0034118	0,56979925
303,1	1,07448111	-0,00329924	0,07183786
313,1	0,68925061	-0,00319387	-0,37215034
323,1	0,43490922	-0,00309502	-0,83261797

$$\Delta H^\circ = -8,312 \pm 0,063 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = -0,027 \pm 0,0002 \text{ kcal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{20^\circ\text{C}} = 0,310 \pm 0,128 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Paramètres thermodynamiques de la réaction de β -élimination d'éthylène à partir des alkylsilylènes **25**



La détermination de la constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$ de la réaction de β -élimination d'éthylène à partir de l'alkylsilylène **25** a été menée via des analyses RMN ^1H et ^{31}P . Dans un tube RMN de type Young, on insère 19,5 mg (0,031 mmol) de **25** et 0,3 mL de C_6D_6 .

On calcule les constantes d'équilibre à différentes températures et on extrait les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) via une analyse Van't Hoff.

$$\ln(K_{\text{éq}}) = -\Delta\text{H}^\circ/\text{RT} + \Delta\text{S}^\circ/\text{R} \quad (\text{R} = 1.98717 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$\Delta\text{G}^\circ = \Delta\text{H}^\circ - T\Delta\text{S}^\circ$$

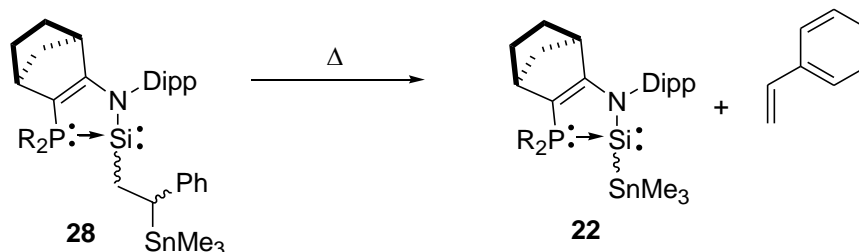
T° (en K)	$K_{\text{éq}}$	$-T^{-1}$	$\ln(K_{\text{éq}})$
298,1	1,96126E-05	-0,00335458	-10,8393404
313,1	7,28783E-05	-0,00319387	-9,52672019
323,1	0,00024461	-0,00309502	-8,31584737
333,1	0,000560399	-0,0030021	-7,48686156
343,1	0,000988027	-0,0029146	-6,91980076
353,1	0,011072188	-0,00283206	-4,50331888

$$\Delta\text{H}^\circ = 18,326 \pm 0,911 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta\text{S}^\circ = -0,040 \pm 0,003 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta\text{G}^\circ_{25^\circ\text{C}} = 6,430 \pm 1,759 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Paramètres thermodynamiques de la réaction de β -élimination de styrène à partir des alkylsilylènes **28**



La détermination de la constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$ de la réaction de β -élimination de styrène à partir de l'alkylsilylène **28** a été menée via des analyses RMN ^1H et ^{31}P .

On calcule les constantes d'équilibre à différentes températures et on extrait les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) via une analyse Van't Hoff.

$$\ln(K_{\text{éq}}) = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R \quad (R = 1.98717 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

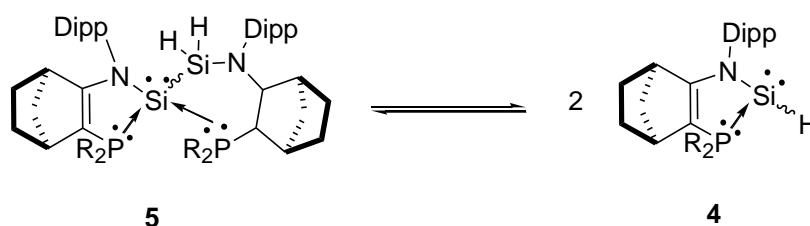
T° (en K)	$K_{\text{éq}}$	$-T^{-1}$	$\ln(K_{\text{éq}})$
333,1	0,47837104	-0,0030021	-0,73736861
343,1	0,59612961	-0,0029146	-0,51729716
353,1	0,71664945	-0,00283206	-0,33316847
363,1	0,87369658	-0,00275406	-0,13502213

$$\Delta H^\circ = 4,786 \pm 0,083 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 0,013 \pm 0,002 \text{ kcal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{60^\circ\text{C}} = 0,487 \pm 0,163 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Paramètres thermodynamiques de la réaction d'élimination réductrice avec le dimère **5**



La détermination de la constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$ de la réaction d'élimination réductrice à partir du dimère **5** a été menée via des analyses RMN ^1H et ^{31}P . Dans un tube RMN de type Young, on insère 50,4 mg (0,054 mmol) de **5** et 0,4 mL de THF- D_8 .

On calcule les constantes d'équilibre à différentes températures et on extrait les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) via une analyse Van't Hoff.

$$\ln(K_{\text{éq}}) = -\Delta\text{H}^\circ/\text{RT} + \Delta\text{S}^\circ/\text{R} \quad (\text{R} = 1.98717 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$\Delta\text{G}^\circ = \Delta\text{H}^\circ - T\Delta\text{S}^\circ$$

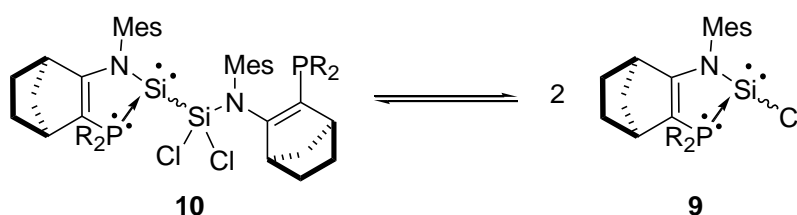
T° (en K)	$K_{\text{éq}}$	$-T^{-1}$	$\ln(K_{\text{éq}})$
298,1	0,034488632	-0,003354579	-3,36712553
308,1	0,087014885	-0,003245699	-2,44167609
318,1	0,209776762	-0,003143666	-1,56171135
328,1	0,517660943	-0,003047851	-0,6584348
338,1	1,263400554	-0,002957705	0,23380694
348,1	3,103426421	-0,002872738	1,1325068

$$\Delta\text{H}^\circ = 18,502 \pm 0,398 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta\text{S}^\circ = 0,055 \pm 0,001 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta\text{G}^\circ_{20^\circ\text{C}} = 2,318 \pm 0,760 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Paramètres thermodynamiques de la réaction d'élimination réductrice avec le dimère **10**



La détermination de la constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$ de la réaction d'élimination réductrice à partir du dimère **10** a été menée via des analyses RMN ^1H et ^{31}P . Dans un tube RMN de type Young, on insère 39,0 mg (0,037 mmol) de **10** et 0,32 mL de C_6D_6 .

On calcule les constantes d'équilibre à différentes températures et on extrait les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) via une analyse Van't Hoff.

$$\ln(K_{\text{éq}}) = -\Delta\text{H}^\circ/\text{RT} + \Delta\text{S}^\circ/\text{R} \quad (\text{R} = 1.98717 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$\Delta\text{G}^\circ = \Delta\text{H}^\circ - T\Delta\text{S}^\circ$$

T° (en K)	$K_{\text{éq}}$	$-T^{-1}$	$\ln(K_{\text{éq}})$
281,1	0,05775698	-0,003557453	-2,85151111
298,1	0,195587	-0,003354579	-1,63175
308,1	0,31540014	-0,003245699	-1,15391316
328,1	0,83473198	-0,003047851	-0,18064459
338,1	1,72206402	-0,002957705	0,543523583
353,1	3,44556063	-0,002832059	1,237086629

$$\Delta\text{H}^\circ = 11,034 \pm 0,341 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta\text{S}^\circ = 0,034 \pm 0,001 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta\text{G}^\circ_{20} \quad ^\circ\text{C} \quad = \quad 1,187 \quad \pm \quad 0,663 \quad \text{kcal.mo}$$

Abstract

The main objective of this thesis concerns the study of silylenes stabilized by coordination of a phosphine ligand. Particularly, this study is focused on the influence of the nature of the ligand and the silicon substituents on the properties of these phosphine-silylene complexes.

The first part of this thesis is a review concerning the different modes known about the stabilization of the silylene moiety, with a particular focus on silylene-Lewis base complexes.

The second chapter deals with the first synthesis of phosphine-stabilized hydrogenosilylenes. In the presence of an olefin, an original hydrosilylation reaction was observed in mild conditions and without any catalyst. Functionalized silyl- and stannyl-silylenes also react readily with olefins through an insertion migration process, which is perfectly reversible in the case of the stannylsilylene derivative. This β -elimination reaction of the olefin at the silicon center demonstrates that phosphine-stabilized silylenes can behave in some cases like transition metal complexes.

The third chapter is devoted to the study of the dimerization process of phosphine-silylene complexes, playing on the steric hindrance of nitrogen and phosphorus substituents. A lower kinetic protection of the Si(II) center led to unstable silylenes, which dimerise through an original and reversible Si-H or Si-Cl bond activation.

In the fourth chapter is reported a study concerning the reactivity of a C-phosphino-silyne. Due to the implication of the phosphino group on the stabilization of the SiC-triple bond, this molecule can behave as a 1,3-dipole, and reacts readily with benzonitrile through a [3+2] cycloaddition process. The corresponding cycloadducts can be related to cyclic carbodiphosphoranes, particularly concerning the electronic properties, and therefore they present a strong nucleophilic character.

Keywords : silylene, hydrogenosilylene, hydrosilylation, dimerization, cycloaddition

Résumé

L'objectif principal de cette thèse est l'étude de silylènes stabilisés par coordination d'une phosphine. Cette étude porte plus particulièrement sur l'influence de la nature du ligand et du substituant porté par l'atome de silicium sur les propriétés de ces espèces.

Le premier chapitre est une étude bibliographique qui permet de faire le point sur les différents modes de stabilisation des silylènes, avec une attention particulière portée aux complexes silylènes-base de Lewis.

Le deuxième chapitre concerne la synthèse du premier hydrogénosilylène stabilisé par un ligand phosphine. En présence d'une oléfine, il donne lieu à une réaction d'hydrosilylation dans des conditions douces et sans catalyseur. Cette réaction d'insertion migratoire a été extrapolée à deux autres types de silylènes fonctionnalisés par des groupements silylés et stannylés. Il est intéressant de noter que dans le cas des silylènes stannylés, la réaction d'insertion est réversible dans des conditions douces. Cette réaction de β -élimination d'alcène sur le centre silicié démontre que les complexes de silylènes préparés présentent un comportement similaire à celui des complexes de métaux de transition.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la dimérisation des complexes de silylènes, en jouant sur l'encombrement stérique des substituants portés par l'azote et/ou le phosphore. La diminution de la protection cinétique du centre Si(II) conduit à la formation de silylènes moins stables qui se dimérisent *via* un processus original, impliquant une activation réversible d'une liaison Si-H ou Si-Cl.

Dans le quatrième chapitre est développée l'étude de la réactivité d'un C-phosphino-silyne. L'implication du groupement phosphino dans la stabilisation de la triple liaison SiC, induit un comportement de dipôle-1,3, qui a été mis à profit dans des réactions de cycloaddition [3+2] avec le benzonitrile. Les cycloadduits obtenus présentent une structure électronique similaire aux carbodiphosphoranes cycliques avec un caractère nucléophile très important.

Mots-clés : silylène, hydrogénosilylène, hydrosilylation, dimérisation, cycloaddition