

Faculté des sciences

Transformations de vinylsiloxanes et de vinylsilicates par des réactions métallocatalysées

Auteur : Maxime Devuyst

Promoteur : Prof. Olivier Riant

Lecteurs : Prof. Raphaël Robiette, Prof. Gwilherm Evano, Dr. Arnaud Boreux

Année académique 2022-2023

Master en sciences chimiques, à finalité spécialisée : Chimie de l'industrie

Remerciements

Pour commencer, je tiens à remercier le Pr. Olivier Riant, promoteur de ce mémoire, de m'avoir permis de réaliser mon mémoire au sein de son laboratoire de recherche. Je lui adresse des remerciements tout particuliers pour sa bienveillance, sa disponibilité, ses conseils avisés ainsi que pour le soutien dont il a fait preuve. De plus, je lui suis reconnaissant pour la confiance qu'il m'a accordée au cours de cette année, et ce, pour la deuxième fois avec le stage que j'avais également eu la chance de réaliser, sous sa supervision, il y a 3 ans.

En parallèle, mes remerciements s'adressent aux lecteurs et aux membres du jury : le Pr. Raphaël Robiette, le Pr. Gwilherm Evano, et le Dr. Arnaud Boreux pour le temps et l'intérêt consacrés à cet écrit.

Également, je tiens à remercier Michela Maria Marchese, mon encadrante, pour les conseils qu'elle m'a transmis au cours de cette année ainsi que pour la disponibilité dont elle a fait preuve. Je la remercie également pour sa bonne humeur et les bons moments partagés.

Mes remerciements vont également à mon ami Logan Salamone qui me soutient et m'encourage quotidiennement. Je le remercie aussi pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble et pour la passion que nous partageons pour le domaine de la recherche. J'ai bon espoir que nous puissions encore travailler ensemble à l'avenir.

En parallèle, je tiens à remercier Guillaume Lepage, mémorant également, pour sa positivité, son altruisme et sa sympathie. Je lui souhaite bonne continuation pour son parcours.

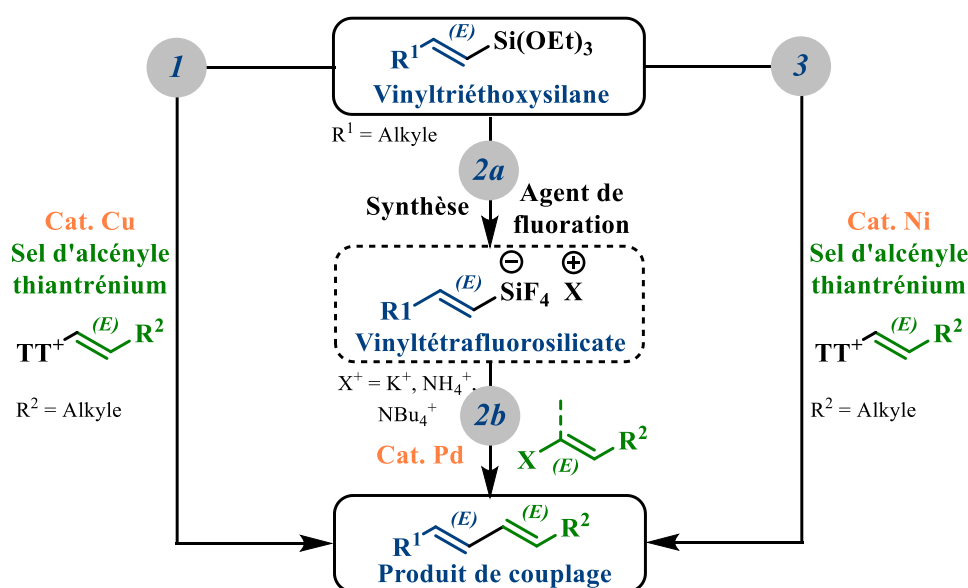
Par ailleurs, je remercie tous les membres de l'équipe de recherche, à savoir : François Pierrard, Sarah Eeckhout, Sebastian Strähler, Xavier Vanderbiest, Marine Lefèvre, Nathalie Body, Simone Grosso, Yonghua Tan et Marilù Maraldi pour les bons moments partagés ensemble. Je remercie aussi François Billard pour ses conseils pratiques et le travail qu'il fournit pour assurer une recherche de qualité au laboratoire.

Finalement, j'adresse des remerciements tout particuliers à mes parents, à ma sœur ainsi qu'à ma marraine pour m'avoir toujours soutenu et aidé à donner le meilleur de moi.

Résumé

Les composés vinylsiliciés sont des précurseurs vinyliques stables et très utiles en synthèse organique, avec un intérêt croissant pour la formation de nouvelles liaisons C-C. Ils peuvent être préparés de manière stéréosélective et être engagés dans une multitude de réactions dont la plus connue est la réaction de couplage, pallado-catalysée, de type Hiyama. La recherche menée par le Pr. Riant sur les vinylsiloxanes, a permis de développer la réaction équivalente, cupro-catalysée, avec quatre types d'électrophiles différents.

L'objectif de ce projet de mémoire est de développer la transformation de vinylsiloxanes et de vinylsilicates par des réactions de couplage métallocatalysées. Pour atteindre cet objectif, trois domaines ont été explorés : **1)** La transformation cupro-catalysée de vinylsiloxanes avec des sels de thianthrénium ; **2)** La synthèse et la transformation métallocatalysée de vinylsilicates ; **3)** L'étude de la réactivité des vinylsiloxanes dans une réaction de couplage, nickel-catalysée.



La recherche réalisée, dans ce mémoire, a permis d'aboutir à des résultats intéressants. D'une part, une voie de synthèse efficace a été développée pour la préparation de vinylsilicates utilisables dans des réactions de couplage pallado-catalysées. Des études complémentaires ont également permis de démontrer que l'activation des vinyltriéthoxysilanes mène à des vinyltétrafluorosilicates, confirmant ainsi l'importance de poursuivre la recherche sur les vinylsilicates. D'autre part, le couplage des vinylsiloxanes avec des sels d'alcényle thianthrénium est possible, avec une catalyse au nickel, avec une isomérisation.

Grâce à ces résultats encourageants, de nombreuses perspectives ont été proposées afin de mener à bien les nouvelles opportunités qu'offrent la transformation de ces espèces siliciées.

Table des abréviations

AE	Éther allylique
Alkyle	Alkyle
Ar	Aryle
BCP	Bicyclo[1,1,1]pentyle
Bn	Benzyle
Bu	Butyle
Cat.	Catalyseur
CCM	Chromatographie sur couche mince
COSY	Spectroscopie de corrélation
Cp	Cyclopentadiényle
Cy	Cyclohexyle
DCM	Dichlorométhane
DEAD	Azodicarboxylate de diéthyle
DMA	N,N-Diméthylacétamide
DMF	N,N-Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DVDS	1,3-Divinyl-1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane
Dvtms	Divinyltétraméthylsiloxane
E⁺	Électrophile
EDP	Éther de pétrole
EWG	Groupe électroattracteur
HRMS	Spectrométrie de masse de haute résolution
HMBC	Corrélation hétéronucléaires de liaisons multiples
IPr	N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene

IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
LSF	Late-stage Functionalization
MeCN	Acétonitrile
NHC	Carbène N-Hétérocyclique
Nu	Nucléophile
Ph	Phényle
Phth	Phtalimide
<i>ppm</i>	Part par million
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RT	Température ambiante
<i>S_N2</i>	Substitution nucléophile bimoléculaire
TASF	Difluorotriméthylsilicate de tris(diméthylamino)sulfonium
TBAF	Fluorure de tétrabutylammonium
TBAHF₂	Difluorure d'hydrogène de tétrabutylammonium
TBAT	Difluorotriphénylsilicate de tétrabutylammonium
Tf	Triflate
TFAA	Anhydride trifluoroacétique
TFT	Tétrafluorothianthrène
TFT=O	Tétrafluorothianthrène S-oxyde
THF	Tétrahydrofurane
TMSCl	Chlorure de triméthylsilyle
TS	état de transition
TT	Thianthrène
TT=O	Thianthrène S-oxyde
UV	Ultraviolet

Table des matières

Remerciements	I
Résumé	II
Table des abréviations	III
Table des matières	V
Chapitre 1 : Étude bibliographique.....	1
1 Composés organosiliciés	1
1.1 L'élément silicium	1
1.2 Classes de composés organosiliciés	2
1.3 Préparation des composés organosiliciés	3
1.4 Réactivité des composés organosiliciés	5
1.4.1 Propriétés des liaisons	5
1.4.2 Configuration.....	6
1.4.3 Substitution nucléophile	6
1.4.4 Effets stéréoelectroniques.....	8
2 Composés vinylsiliciés	9
2.1 Synthèse	10
2.1.1 Synthèse de l'isomère β -(E)	11
2.1.2 Synthèse de l'isomère β -(Z)	12
2.1.3 Synthèse de l'isomère α	12
2.2 Réactivité	13
3 Réactions de couplage	14
3.1 Couplage de Hiyama.....	15
3.1.1 Couplage catalysé au palladium	15
3.1.2 Couplage catalysé au cuivre	17
4 Sels de thianthrénium	20
4.1 Intérêt en synthèse.....	21

4.1.1	Fonctionnalisation C-H.....	21
4.1.2	Fonctionnalisation C-H en LSF	21
4.2	Synthèse	24
4.2.1	Synthèse des sels d'aryle thianthrénum	24
4.2.2	Synthèse des sels d'alcényle thianthrénum	25
4.2.3	Synthèse de sels d'alkyle thianthrénum	26
4.3	Applications	27
4.3.1	Application de sels d'aryle thianthrénum	27
4.3.2	Application de sels d'alcényle thianthrénum	29
4.3.3	Application de sels d'alkyle thianthrénum.....	31
Chapitre II : Objectifs du projet de recherche.....		33
Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion.....		35
1	Transformations cupro-catalysées de vinylsiloxanes	35
2	Transformations métallocatalysées de vinylsilicates	38
2.1	Synthèse des vinyltétrafluorosilicates.....	38
2.1.1	Préparation avec des agents de fluoration inorganiques.....	39
2.1.2	Préparation avec des agents de fluoration organiques.....	39
2.2	Transformation cupro-catalysée.....	42
2.3	Transformation pallado-catalysée	43
2.4	Étude d'activation	45
2.4.1	Activation d'un vinyltriéthoxysilane	45
2.4.2	Activation d'un vinyltétrafluorosilicate.....	47
3	Réactivité du siloxane dans une réaction de couplage au nickel.....	49
Chapitre IV : Conclusions et perspectives		54
Chapitre V : Support d'information		57
1	Informations générales et instruments.....	57
2	Synthèse des substrats	58

2.1	Synthèse du catalyseur de platine	58
2.1.1	Préparation du ligand.....	58
2.1.2	Formation du complexe	60
2.2	Synthèse des alcynes terminaux.....	61
2.3	Synthèse des vinylsiloxanes.....	62
2.4	Synthèse des sels de thianthrénium.....	64
2.4.1	Oxydation du thianthrène	64
2.4.2	Thianthrénation d'alcène terminal.....	65
2.5	Synthèse des vinyltétrafluorosilicates.....	67
2.5.1	Procédure 1 : Préparation avec les agents de fluoration inorganiques	67
2.5.2	Procédure 2 : Préparation avec les agents de fluoration organiques	67
3	Réaction de couplage croisé.....	68
3.1	Réaction de couplage au cuivre	68
3.1.1	Couplage vinyltriéthoxysilane et sel de thianthrénium	68
3.1.2	Couplage vinyltétrafluorosilicate	69
3.2	Réaction de couplage au palladium	70
3.3	Réaction de couplage au nickel.....	71
4	Étude d'activation	72
4.1	Activation d'un vinyltriéthoxysilane	72
4.2	Activation d'un vinyltétrafluorosilicate.....	73
	Références	74
	Annexes	83

Chapitre 1 : Étude bibliographique

1 Composés organosiliciés

1.1 L'élément silicium

Le silicium est le second élément le plus abondant dans la croûte terrestre (avec une abondance naturelle de 25,7%) où il se présente principalement sous forme d'oxydes et d'hydrates.^[1-3] Cet élément se trouve dans de nombreuses variétés cristallines tels que le quartz, le jaspe et l'opale mais aussi sous une forme plus amorphe dans le sable. La silice (de formule empirique : SiO_2) est le seul oxyde stable du silicium qui représente plus de 60% de la masse de la croûte terrestre continentale.^[4]

Le nom « silicium » provient du latin « *silicis* », désignant le silex qui est une roche riche en silice utilisée depuis la préhistoire.^[1,2] La fin « -on » du nom anglais « silicon » a été proposé en 1831 pour être en cohérence avec les noms anglais « carbon » et « boron » qui sont des éléments du même groupe dans le tableau périodique.

Le silicium ($_{14}\text{Si}$), isolé et caractérisé pour la première fois en 1823 par J. J. Berzelius, appartient au groupe IVa du tableau périodique et est considéré comme un semi-métal (ou métalloïde).^[1,2] À l'état pur, il s'agit d'un solide cristallin dur et fragile, avec un aspect métallique.

La production industrielle du silicium est réalisée par la réduction thermique du dioxyde de silicium (quartz) avec des agents riches en carbone.^[5,6] Il s'agit d'un processus électrolytique très énergivore puisqu'il nécessite une température de 1900 °C mais il permet d'obtenir le silicium élémentaire presque pur avec un rendement compris entre 70 et 90%. Celui-ci est ensuite utilisé pur ou réoxydé suivant son utilisation.

Du point de vue des applications, le silicium est un élément très important pour l'industrie en raison de son abondance, de la stabilité de ses composés et de ses propriétés (notamment de semi-métal).^[2] Le silicium pur est d'une importance capitale dans le secteur de la haute technologie pour la fabrication de circuits intégrés, de microprocesseurs, de fibres optiques, etc. Les oxydes de silicium (naturels ou modifiés) sont utilisés dans la fabrication de silicones, de céramiques et de verres.

Dans le tableau périodique, le silicium appartient à la même famille que le carbone qui constitue la totalité des composés étudiés dans le domaine de la chimie organique. Cependant, cet élément ne possède pas une chimie aussi étendue alors même qu'il est très abondant et qu'il possède des propriétés similaires au carbone.^[7,8] Cela s'explique, bien évidemment, par le fait que la

liaison Si-O est relativement forte (368 kJ.mol^{-1}) alors que la liaison Si-Si est relativement faible (230 kJ.mol^{-1}). La formation de silice (SiO_2) est donc plus favorable que la formation d'une chaîne siliciée. En comparaison, la liaison C-O est 0,91 fois plus faible (336 kJ.mol^{-1}) et la liaison C-C est 1,55 fois plus forte (356 kJ.mol^{-1}). Les énergies de liaison du carbone sont donc relativement proches, avec une liaison plus forte pour les liaisons C-C.

Les principales propriétés physico-chimiques sont résumées ci-dessous (Tableau 1).^[1,2]

Tableau 1 : Résumé des principales propriétés physico-chimiques, du numéro CAS du silicium.^[1]

Silicium			
Nombre atomique	14	Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Masse atomique	28,0855 g/mol	Électronégativité (Pauling)	1,8
Numéro CAS	7440-21-3	Masse volumique (20°C)	2,53 g/mol
Point de fusion	1415°C	Point d'ébullition	3265°C

Les isotopes naturels stables du silicium sont : le ^{28}Si (92,191 à 92,318% ; 27,9769 g/mol), le ^{29}Si (4,645 à 4,699% ; 28,9765 g/mol) et le ^{30}Si (3,037 à 3,110% ; 29,9738 g/mol).^[9] Il existe également les isotopes naturels instables : ^{30}Si et ^{31}Si ayant respectivement un temps de demi-vie de 2,62 heures et de 153 ans.^[10] La spectroscopie RMN n'est possible qu'avec le ^{29}Si qui possède un nombre quantique de spin de $\frac{1}{2}$, comme l'isotope ^1H mais avec une sensibilité relative de seulement 0,786% par rapport à ce dernier.^[11,12]

1.2 Classes de composés organosiliciés

Les composés organosiliciés correspondent pour la plupart à des dérivés du silane (SiH_4) où des groupements hydrocarbonés substituent partiellement ou totalement les hydrogènes.^[13] Ces composés organosiliciés peuvent également être mono-, di- ou trifonctionnalisés en substituant les hydrogènes restants par des groupes fonctionnels (X) offrant une diversité complémentaire. Par ailleurs, la nomenclature de tous les composés du silicium sont nommés conformément aux principes, règles et conventions de la nomenclature IUPAC.^[14]

Les dérivés du silane (SiH_4), ne contenant qu'un atome de silice, peuvent se présenter en plusieurs classes, tel que cela est présenté ci-dessous (Tableau 2).^[15] Les noms généraux de ces composés sont analogues à ceux des composés carbonés.

Tableau 2 : Principales classes de composés organosiliciés (à un atome de silicium). Adapté de [15]

Silicium			
$\text{R}_3\text{Si-H}$	Silane	$\text{R}_3\text{Si-X}$	Halosilane
$\text{R}_3\text{Si-OH}$	Silanol	$\text{R}_3\text{Si-SH}$	Silanethiol
$\text{R}_3\text{Si-OR}$	Alkoxysilane	$\text{R}_3\text{Si-NH}_2$	Aminosilane
$>\text{Si}=\text{C}<$	Silène	$>\text{Si}=\text{O}$	Silanone
$>\text{Si}=\text{NR}$	Silanimine	$\text{RSi}\equiv\text{CR}$	Silyne

Les autres dérivés organosiliciés comprenant plusieurs atomes de silicium peuvent être acycliques ou cycliques.^[15] Les structures acycliques sont des dérivés issus des composés de formule générale $H_3Si(XSiH_2)_nXSiH_3$ ayant pour noms génériques : silazane (si $X = NH$), silthiane (si $X = S$), siloxane (si $X = O$). Les structures cycliques sont des dérivés issus des composés de formule générale $(SiH_2X)_n$ qui ont pour noms génériques : cyclosilazanes (si $X = NH$), cyclosilthianes (si $X = S$), cyclosiloxanes (si $X = O$).

1.3 Préparation des composés organosiliciés

Dans cette section, seules les principales méthodes de préparation seront décrites.

La synthèse dite « directe », également appelée processus de Rochow (ou Rochow-Müller), est la méthode utilisée par les producteurs industriels, qui permet de former ces composés au départ du silicium élémentaire.^[13,15,16] Cette synthèse directe, est principalement employée pour la préparation des organochlorosilanes tel que du dichlorodiméthylsilane (Me_2SiCl_2). La réaction, réalisée au départ du silicium et d'halogénoalcane, est menée en présence de cuivre ou d'argent (pour les halogénobenzènes) à des températures comprises entre 250°C et 320°C (Figure 1).

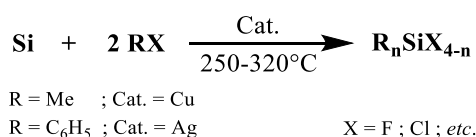


Figure 1 : Schéma général de la synthèse directe. Adapté de [13,15]

Cette réaction mène à des mélanges de produits (principalement le composé R_2SiCl_2) qui peuvent être difficiles à séparer.^[13,15] Ainsi, la synthèse d'organochlorosilanes à chaîne longue ou à chaîne insaturée (tel que le groupe vinyle ou allyle) donne généralement de faibles rendements. Néanmoins, il faut remarquer que la synthèse directe peut également être employée pour la préparation des alcoxysilanes tel que le triéthoxysilane ($HSi(OEt)_3$).^[17] Pour cela, la réaction est menée en présence d'alcool à la place d'un halogénoalcane.

La synthèse avec le grignard est une méthode permettant de préparer des organosilanes très variés.^[13,15,18] En effet, c'est souvent une voie choisie pour la synthèse d'organosilanes spéciaux. La réaction réalisée au départ d'halosilanes ou alcoxysilanes permet l'introduction de certains groupes hydrocarbonés saturés ou insaturés avec le grignard (Figure 2).



Figure 2 : Schéma général de la synthèse avec le grignard. Adapté de [15]

Le nombre et la nature de X et de R liés au silicium, ainsi que la nature du groupe (R') introduit sont des facteurs qui influent directement sur le résultat de la synthèse avec le grignard.^[13] La réactivité relative des R_3SiX , vis-à-vis du grignard, est la suivante : $SiCN > SiCl > SiO > SiH$.^[15]

Les composés organolithiens ($R'Li$) qui ont une réactivité supérieure aux organomagnésiens peuvent également être utilisés dans le cadre de cette méthode.

La réaction d'hydrosilylation fait également partie des méthodes de préparation les plus utilisées de par son applicabilité très large.^[13,15,18] Celle-ci correspond à la réaction d'addition des hydrosilanes aux alcènes (Figure 3) et aux alcynes (Figure 4) à l'aide d'un catalyseur métallique menant ainsi respectivement à des alkyl- ou des vinylsilanes (et leurs dérivés siloxanes). De manière plus détaillée, il s'agit de l'addition de la liaison H-Si sur le composé insaturé permettant une parfaite économie d'atomes.

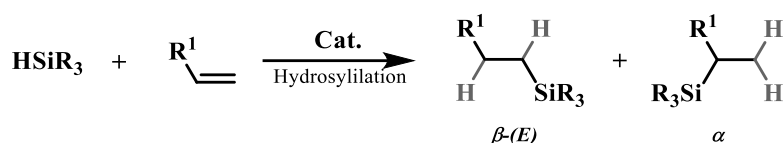


Figure 3 : Hydrosilylation catalytique des alcènes terminaux. Adapté de [13]

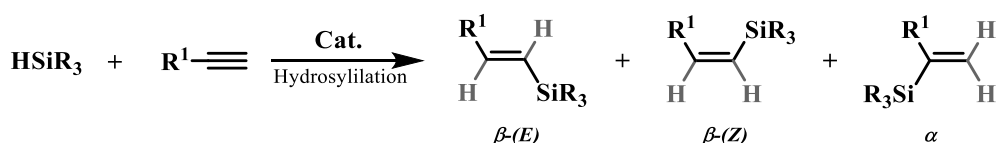


Figure 4 : Hydrosilylation des alcynes terminaux. Adapté de [13,19]

La réaction peut être effectuée avec ou sans solvant.^[15] Parmi les solvants courants utilisables, il y a le toluène, le dichlorométhane, le THF et l'acétonitrile. Cette préparation est généralement réalisée avec l'acide chloroplatinique, le platine sur carbone ou l'alumine, les complexes de platine(II) et de platine(0), le $Co_2(CO)_8$, le $NiCl_2 \cdot (PPh_3)_2$ ou encore le $RhCl(PPh_3)_3$. Le principal étant l'acide chloroplatinique $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (catalyseur de Speier) qui est le plus efficace pour l'hydrosilylation des alcènes. Néanmoins, il existe des catalyseurs métalliques (récemment développés), tel que les variants NHC du catalyseur de platine, qui permettent de réaliser des hydrosilylations hautement sélectives avec des rendements élevés.^[20]

Le développement des réactions de silylations basées sur la fonctionnalisation C-H est une voie directe de diversification pouvant être réalisée facilement sur des molécules, et ce, sans étape préalable.^[21-24] Ainsi, ces réactions de fonctionnalisation pouvant être réalisées en dernière étape correspondent à la « Late-Stage functionalization » (LSF) qui est de plus en plus employée, par exemple pour la découverte de nouveaux médicaments.^[25]

La recherche actuelle tend activement à remplacer les métaux nobles de certains complexes utilisés dans les réactions d'hydrosilylation par des métaux plus abondants tels que le fer, le nickel ou le manganèse.^[26] Cela dans le but de se diriger vers une chimie plus verte et plus durable.^[27]

1.4 Réactivité des composés organosiliciés

1.4.1 Propriétés des liaisons

Les liaisons du silicium sont relativement fortes avec les éléments électronégatifs (O, F, Cl, ...) mais relativement faibles avec les éléments électropositifs).^[7] Les énergies de liaisons du silicium et du carbone sont comparées ci-dessous (Tableau 3).

Tableau 3 : Moyenne des énergies de liaison du carbone et du silicium. Issu de [7]

X	H-X	C-X	O-X	F-X	Cl-X	Br-X	I-X	Si-X
C	416	356	336	485	327	285	213	290
Si	323	290	368	582	391	310	234	230
Ratio	1,29	1,23	0,91	0,83	0,84	0,92	0,91	1,26

L'affinité élevée du silicium pour l'oxygène et le fluor s'explique par la formation d'une liaison partielle π , en plus de la liaison σ , puisque l'orbitale 2p (remplie) de l'oxygène interagit avec l'orbitale 3d (vide) du silicium.^[28] Ainsi, cela justifie donc l'abondance naturelle de la silice (SiO_2) par rapport à d'autres composés siliciés mais aussi pourquoi l'énergie de la liaison Si-F est aussi élevée (582 kJ.mol^{-1}).^[7] En effet, la liaison Si-F est l'une des liaisons les plus fortes, ce qui implique que l'ion fluorure (mauvais nucléophile pour les carbonés) attaque très facilement le silicium. Une conséquence à cela, est que, les liaisons Si-O sont facilement déplacées en liaisons Si-F par des réactifs fluorés (tel que le TBAF).

Il faut remarquer que la liaison Si-Si est relativement faible par rapport à une liaison C-C car le recouvrement des orbitales du silicium (plus grandes que celles du carbone) est moins efficace, ce qui implique une liaison plus grande et plus faible.^[7] En lien à cela, la liaison de Si-C ($1,89 \text{ \AA}$) est bien plus importante que celle de C-C ($1,54 \text{ \AA}$). Ces valeurs démontrent que l'énergie moyenne de liaison Si-C est suffisamment faible pour être clivée spécifiquement mais suffisamment importante pour résister aux transformations synthétiques.

Une liaison est polarisée vers l'atome le plus électronégatif. Dans le cas des liaisons Si-H (**I.1**) et Si-C (**I.2**), c'est vers le carbone et l'hydrogène que la liaison est polarisée (Figure 5).^[7]

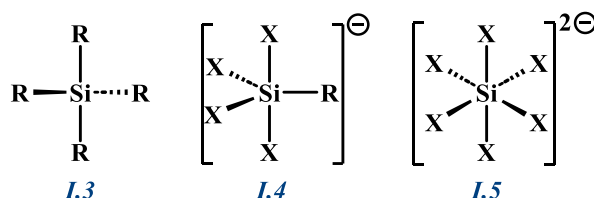


Figure 5 : Polarisation des liaisons Si-H et Si-C. Issu de [7]

En effet, le silicium a une valeur d'électronégativité de 1,8 alors que l'hydrogène et le carbone ont une valeur d'électronégativité respective de 2,2 et 2,5.^[7] La polarisation peut être renforcée ou affaiblie en fonction des groupes présents sur le silicium qui est généralement sujet à l'attaque de nucléophiles, ce qui rend les organosilanes très chimiosélectifs et tolérants envers d'autres groupes fonctionnels sensibles. Les propriétés Si-H et Si-C sont donc opposées.

1.4.2 Configuration

Le silicium est capable d'étendre sa couche de valence avec l'orbitale 3d vacante (énergétiquement proche).^[15] Ainsi, cet élément peut réaliser des espèces siliciées stables avec une géométrie de coordination (Figure 6) tétra- (**I.3**), penta- (**I.4**) ou hexavalente (**I.5**).



R = H, C, F, Cl, etc ; X = F, Cl, etc

Figure 6 : Géométrie de coordination des composés organosiliciés. Adapté de [15]

Les organosilanes sont généralement tétraédriques (**I.3**) et tout comme les composés carbonés, ce sont les orbitales hybridées sp^3 qui permettent cette géométrie.^[15] Cependant, certains composés organosiliciés peuvent être penta- ou hexavalent (**I.4** et **I.5**) et, contrairement au carbone, ce sont respectivement des orbitales sp^3d et sp^3d^2 qui le permettent. Ces composés hypervalents sont obtenus stables avec des substituants électronégatifs tels que le chlore, le fluor, les amines et les alkoxyes.

1.4.3 Substitution nucléophile

En raison de l'hypervalence du silicium, la substitution nucléophile de cet élément diffère de celui du carbone.^[15,29,30] Pour cause, l'attaque d'un nucléophile forme une structure pentavalente qui est un intermédiaire avec le silicium alors qu'il n'est qu'un état de transition avec le carbone. Cette différence est due à l'implication de l'orbitale 3d du silicium et d'une diminution de l'encombrement stérique. Du point de vue de la stéréochimie, les réactions S_N2 sur le silicium (R_3Si-X) ne conduisent pas nécessairement à une inversion de la configuration (Tableau 4) contrairement aux réactions S_N2 sur le carbone.

Tableau 4 : Comportement stéréochimique de R_3Si^*-X dans la réaction avec les nucléophiles. Issu de [15]
($R^1 = THF$; $R^2 = Me, Bu$)

X	Nucléophile	Produit	Stéréochimie
Hydrogène	KOH	R_3Si-OK	Rétention
	$LiR^{1,2}$	$R_3Si-R^{1,2}$	Rétention
	$LiCHPh_2$	$R_3Si-CHPh_2$	Inversion
Méthoxye	$LiR^{1,2}$	$R_3Si-R^{1,2}$	Rétention
	$LiCHPh_2$	$R_3Si-CHPh_2$	Inversion
Chlore	LiR^1	R_3Si-R^1	Inversion
	H_2O	R_3Si-OH	Inversion
Fluor	$LiAlH_4$	R_3Si-H	Inversion
	LiR^2	R_3Si-R^2	Rétention
	$LiCHPh_2$	$R_3Si-CHPh_2$	Inversion

Le résultat stéréochimique de la réaction est généralement difficilement prédit (il est plutôt observé expérimentalement).^[7,15] Cependant, il y a trois paramètres importants, à savoir, la nature du groupe partant, du nucléophile et du solvant. De manière générale, la rétention de configuration se produit avec les structures constituées de faibles groupes sortants (comme l'hydrogène et les groupements méthoxyles) et l'inversion, au contraire, ne se produit qu'avec des groupes fortement délocalisés (comme Ph₂CHLi) et des bons groupes partants (comme Cl ou Br). En ce qui concerne le fluor, celui-ci présente un comportement intermédiaire qui peut mener au deux processus (inversion ou rétention) en fonction du nucléophile entrant.

Par ailleurs, la plus grande taille du silicium par rapport au carbone permet également l'attaque des nucléophiles dans différentes directions.^[15] L'attaque arrière entraînant une inversion de la configuration alors que l'attaque du flanc entraîne une rétention de celle-ci.

Du point de vue mécanistique, les deux processus (rétention et inversion de configuration), réalisés au cours de la réaction S_N2 sur le silicium, se distinguent par une pseudorotation de Berry.^[15,29,31,32] La détermination du processus dépend de l'équilibre entre la direction qui réalise cette étape complémentaire et celle qui ne la réalise pas. Dans le cas de l'inversion de configuration, ce processus n'entre pas en action et le mécanisme de la réaction est identique à celui qui se produit sur un atome de carbone (Figure 7).

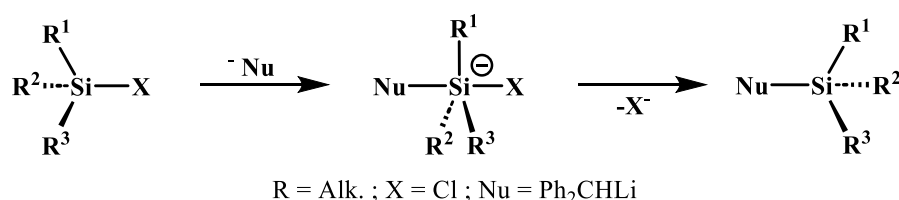


Figure 7 : Schéma général d'une substitution nucléophile avec une inversion de configuration. Adapté de [29]

Dans le cas de la rétention de configuration, il y a au contraire, une pseudorotation de Berry qui se produit (Figure 8).^[29,32] Au cours de cette étape, la longue durée de vie de l'intermédiaire pentavalent permet d'effectuer une pseudorotation menant ainsi le groupe partant à une position apicale facilitant l'éjection de ce dernier.

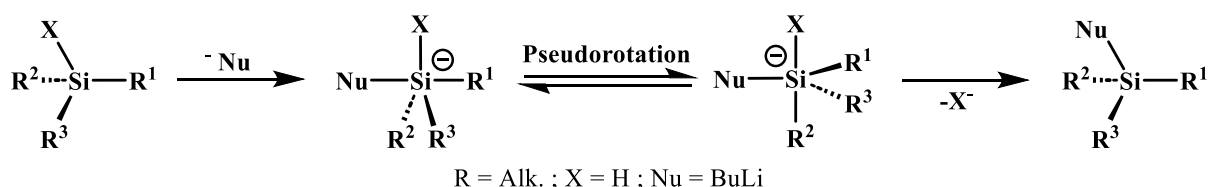


Figure 8 : Schéma général d'une substitution nucléophile avec une rétention de configuration. Adapté de [29]

1.4.4 Effets stéréoélectroniques

Les effets stéréoélectroniques se rapportent, de manière générale, à l'influence des propriétés d'une entité moléculaire sur la géométrie nucléaire relative par l'optimisation de l'alignement des orbitales électroniques.^[33] Avec les composés organosiliciés, l'effet stéréoélectronique principal correspond à une hyperconjugaison impliquant des orbitales σ et σ^* permettant ainsi au groupe silyle ($-\text{SiR}_3$) de stabiliser une charge située à proximité du silicium.^[15,34–38] En effet, l'interaction stabilisante, d'hyperconjugaison, existe entre deux orbitales énergétiquement et spatialement proches avec une symétrie favorable (anti-périplanaire). Ces deux phénomènes sont connus sous l'appellation de « l'effet α » (I.6) et de « l'effet β » (I.7) du silicium suivant la position de la charge stabilisée par rapport au groupe silicié (Figure 9).



Figure 9 : L'effet α (I.6) et β (I.7) du silicium. Issus de [34]

L'effet α stabilise les carbanions (et les métalloïdes polarisés) situés en α du silicium, et ce malgré la nature électropositive de ce dernier car il y a une hyperconjugaison (Figure 10) négative entre l'orbitale $\sigma^*_{\text{Si-C}}$ (vide) et l'orbitale π_{C} (remplie).^[15] Dans ce cas, le groupe silyle agit en tant que donneur électronique par la polarisation de la liaison Si-C mais aussi en tant qu'accepteur électronique grâce à cet effet stéréoélectronique.

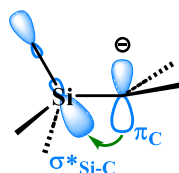


Figure 10 : Hyperconjugaison de l'effet α du silicium. Adapté de [15]

L'effet β , quant à lui, stabilise les carbocations situés en position β du silicium grâce à l'hyperconjugaison (Figure 11) positive réalisée entre l'orbitale $\sigma_{\text{Si-C}}$ (remplie) et l'orbitale π_{C} (vide).^[15,36–38] Dans ce cas, le groupe silyle agit en tant que donneur grâce à la polarisation de la liaison Si-C mais aussi grâce à cet effet stéréoélectronique.

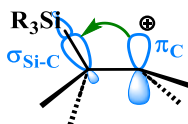


Figure 11 : Hyperconjugaison de l'effet β du silicium. Adapté de [15,36]

Un carbocation en β est stabilisé favorablement par deux phénomènes (la polarisation et l'hyperconjugaison) alors qu'un anion en α est uniquement stabilisé favorablement par un seul phénomène (l'hyperconjugaison).^[15] L'effet β est donc plus prononcé que l'effet α et celui-ci permet en plus, un contrôle de la régiochimie.^[37,38] En effet, dans le cas d'une réaction d'attaque

d'un électrophile la voie la plus favorable est généralement celle qui place la charge positive sur le carbone situé en position β du silicium (Figure 12).

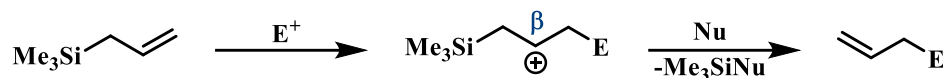


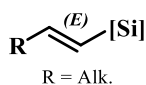
Figure 12 : Contrôle de la régiochimie lors d'une attaque électrophile sur les allylsilanes. Adapté de [15,37]

La stabilisation d'une charge à proximité d'un groupe silyle a pour conséquence générale une augmentation de la réactivité du réactif dans le cadre des transformations où l'un de ces phénomènes se produit.^[15,34] Cette augmentation de la réactivité se traduit notamment par une accélération dans la réaction. Par exemple, le $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{X}$ peut réagir jusqu'à environ 10^4 fois plus rapidement que le $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{X}$ grâce à l'effet α . Le $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{X}$, quant à lui, peut réagir jusqu'à environ 10^5 fois plus rapidement que le $\text{Me}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{X}$ grâce à l'effet β . Par ailleurs, la différence de vitesse prouve expérimentalement que l'effet β est plus prononcé que l'effet α .

La capacité du silicium à augmenter la réactivité et contrôler la régiochimie est régulièrement mis à profit dans certaines applications synthétiques dont principalement l'effet β .^[39]

2 Composés vinylicés

Cette classe de composés (Figure 13) est très utile avec un intérêt croissant de la chimie des composés organosiliciés.^[40] Pour cause, il s'agit d'espèces stables, faciles à manipuler, de faible coût, de faible toxicité et facilement éliminables des sous-produits. De plus, les vinylicés peuvent être inclus dans une large gamme de procédés classiques tels que les réactions de couplage croisé, d'oxydation, de substitution, etc. Les propriétés spécifiques (tel que l'effet β du silicium), du vinylicé et de ses dérivés, permettent de réaliser une substitution électrophile sélective et spécifique (du groupe silicié).



Composés vinylicés

Figure 13 : Structure des composés vinylicés

Par ailleurs, les dérivés du vinylicé comportant un hétéroatome, comme les halosilanes et les vinylicés, sont de plus en plus employés en synthèse organique.^[40,41] Les premiers, de formule générale $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ (avec $n = 1$ à 3 et $\text{X} =$ halogènes), sont principalement employés dans l'oxydation de Tamao-Kumada qui convertit les alkylfluorosilanes en alcools correspondants.^[42–44] Les seconds, de formule générale $\text{R}_n\text{SiOR}'_{4-n}$ (avec $n = 1$ à 3 et $\text{R}' =$ groupe vinyle) sont principalement employés dans les réactions de couplage croisé de Hiyama (détaillés à la section 3 de ce chapitre). Ces réactions forment une nouvelle liaison C-C entre les deux partenaires de la réaction, à savoir un vinylicé et un halogénoalcane.^[45–47]

Les vinylsiloxanes possèdent des performances supérieures à leurs homologues vinylsilanes dans de nombreux cas, dont principalement dans les réactions de couplage croisé et les réactions d'oxydation.^[41] En effet, ces composés possèdent une meilleure réactivité ainsi qu'une meilleure tolérance envers les groupes fonctionnels sensibles par leurs caractères nucléophiles modérés. Cela implique une meilleure chimiosélectivité au cours des réactions de couplage, ce qui en fait des composés essentiels ayant un grand potentiel.

2.1 Synthèse

Une large variété de méthodes a été développée dans le but de synthétiser des vinylsilanes de manière efficace et économique.^[40] Parmi celles-ci, l'hydrosilylation catalytique des alcynes est l'approche la plus courante car il s'agit d'une réaction simple, économique en atomes, puissante et réalisée dans des conditions douces.^[19,48-51] La synthèse des vinylsilanes et de ses dérivés (tel que les vinylsiloxanes) par la réaction d'hydrosilylation correspond à l'addition directe d'hydrosilanes (H-Si) sur un motif alcyne étant un alcyne terminal dans le cadre de ce projet. Au cours de ce processus, trois isomères peuvent être formés (Figure 14), à savoir : le β -(E), le β -(Z) et le α .

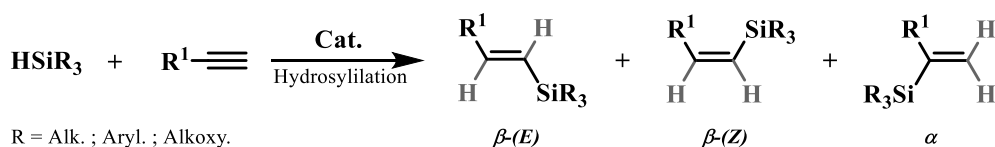


Figure 14 : Hydrosilylation des alcynes terminaux. Adapté de [13,19,41,48]

Le contrôle de la sélectivité est très important et les catalyseurs développés ont pour objectifs de pouvoir contrôler efficacement la régio- et la stéréosélectivité.^[19,40,48-51] Cette section est divisée en trois points, cela correspondant à la synthèse de l'isomère souhaité qui est obtenu avec une sélectivité exceptionnellement élevée grâce aux différents catalyseurs développés.

Les catalyseurs généralement employés dans ces transformations sont constitués de platine, de rhodium, ou encore de ruthénium.^[26,40,48,49] Ceux-ci sont des métaux rares, toxiques et très coûteux mais très importants pour l'industrie chimique qui l'utilise dans divers processus dont celui de l'hydrosilylation. Ainsi, tout comme dans les autres domaines de la chimie, la recherche tend à trouver des alternatives à ces catalyseurs malgré leur grande efficacité. Les catalyseurs de fer, de cobalt, de manganèse, ou encore de nickel semblent être prometteurs. Ces métaux non-nobles, possèdent une bien meilleure abondance dans la croûte terrestre et un prix inférieur ainsi qu'une faible toxicité sur l'environnement et la santé. Il y a donc un grand intérêt dans le domaine du développement de ces catalyseurs qui se doivent de respecter une sélectivité et des rendements élevés avec une charge catalytique faible.

2.1.1 Synthèse de l'isomère β -(E)

Par rapport aux deux autres régioisomères, les contraintes stériques sont relativement minimisées sur l'isomère β -(E), ce qui lui offre donc une meilleure stabilité thermodynamique et une synthèse plus facilement sélective.^[40,50] Les catalyseurs employés pour cette réaction sont généralement constitués d'un centre de platine. Les principaux catalyseurs à avoir été développés sont : le catalyseur de Speier (H_2PtCl_6) et ses dérivés (tel que le Na_2PtCl_6) ainsi que le catalyseur de Karstedt ($\text{Pt}_2(\text{DVDS})_3$). L'abréviation « DVDS » résume le groupe 1,3-divinyl-1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane tel que cela est décrit par les conventions de nomenclature du silicium.^[14,15] Ces catalyseurs (employés dans le domaine de l'industrie) sont relativement efficaces mais leurs applications sont restreintes aux substrats simples.

En conséquence, ces catalyseurs ont été améliorés afin d'étendre la gamme de substrats tout en respectant une sélectivité élevée et une charge catalytique faible.^[50] Les catalyseurs développés, constitués d'un centre de platine, possèdent dans ce cas un encombrement plus important grâce à une unité carbène N-hétérocyclique (NHC) par exemple.^[20,52–55] Les principaux catalyseurs ayant été développés sont : le $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{dvtms})$, le $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{AE})$. L'unité IPr décrivant le motif NHC de la structure N,N'-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazol-2-ylidene. Les abréviations « dvtms » et « AE » résument le divinyltétraméthylsiloxane et l'éther allylique (Figure 15).

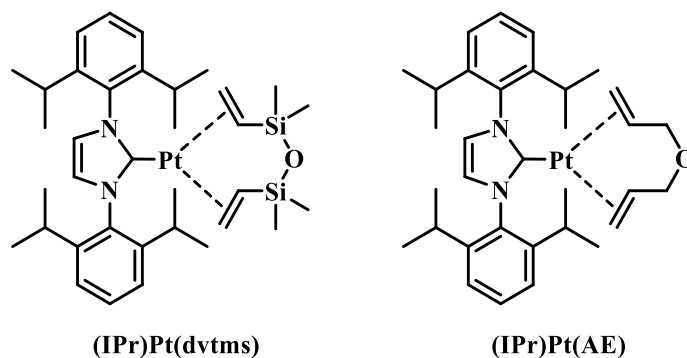


Figure 15 : Structure des catalyseurs $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{dvtms})$ et $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{AE})$. Issus de [49,52–55]

La sélectivité de ces catalyseurs dans la synthèse des vinylsilanes β -(E) est très élevée (généralement comprise entre 95 et 100%) avec un bon rendement et surtout une très faible charge catalytique.^[20,52–55] En effet, cette dernière n'est que de 0,1 à 0,5 mol% pour le $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{dvtms})$ et de seulement 0,05 à 0,1 mol% pour le $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{AE})$. Dans le cadre de ce projet, c'est le catalyseur $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{dvtms})$ qui est employé pour la synthèse des vinylsiloxanes. La synthèse des vinylsiloxanes diffère de celle des vinylsilanes par le composé silicié introduit dans la réaction. Les vinylsilanes, sont formés par la réaction d'addition d'un silane sur un alcyne terminal alors que les vinylsiloxanes sont formés avec un alkoxyasilane.

2.1.2 Synthèse de l'isomère β -(Z)

Par rapport à l'isomère β -(E), de la section précédente, l'isomère β -(Z) possède des contraintes stériques relativement plus importantes, ce qui rend le processus de synthèse plus challengeant.^[50,51] Les catalyseurs employés pour cette transformation sont généralement constitués d'un centre métallique de rhodium ou de ruthénium qui possède généralement un ou deux ligands « cyclopentadiényle ».^[56–59] Les principaux catalyseurs utilisés sont (Figure 16): le $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$, le $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\mu\text{-Cl})_2\text{RhCp}^*][\text{BF}_4]$, le $[\text{Cp}^*\text{RhI}(\text{C,C}')\text{-Triaz}]$, ainsi que le $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymène})]_2$.

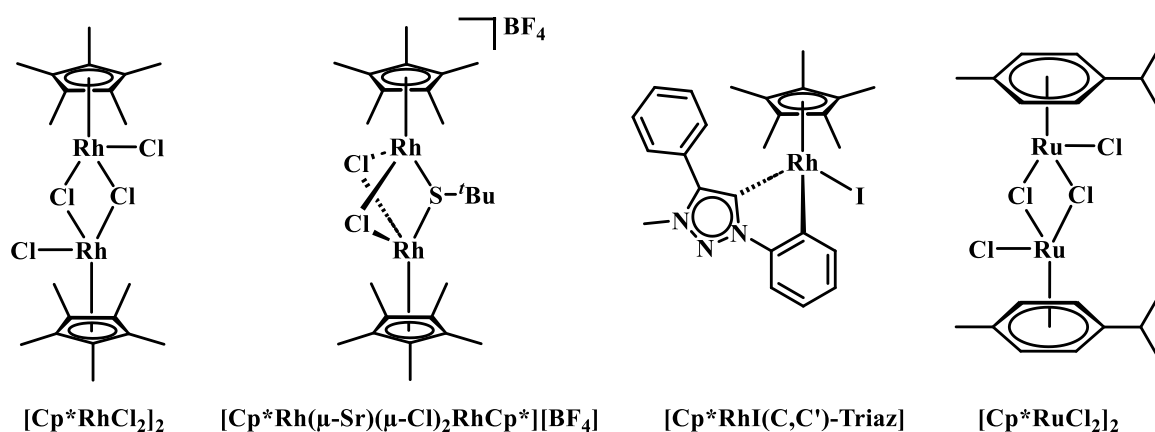


Figure 16 : Structure des principaux catalyseurs pour la synthèse de vinylsilanes β -(Z). *Issus de [56–59]*

La sélectivité de ces catalyseurs dans la synthèse des vinylsilanes β -(Z) est très élevée (> 95%) avec un bon rendement et avec une charge catalytique modérée à faible (1 à 5 mol%).^[56–59]

2.1.3 Synthèse de l'isomère α

L'hydrosilylation sur la position substituée de l'alcyne terminal est relativement challengeant comparé à la synthèse des deux précédents isomères.^[40,50] En effet, l'approche du catalyseur est moins favorable suite à l'encombrement par le substituant de l'alcyne. En conséquence, la synthèse est moins développée. Les principaux catalyseurs employés pour cette transformation sont à base de ruthénium.^[60] Il y a pour les principaux (Figure 17), le catalyseur de Trost et Ball $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$, ou le catalyseur de Grubbs $[\text{RuCl}_2(\text{PhCH})(\text{PCy}_3)_2]$.

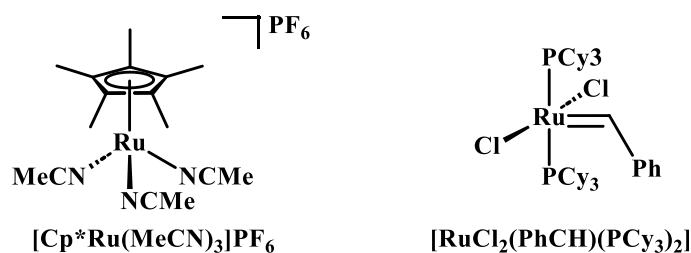


Figure 17 : Structure des principaux catalyseurs pour la synthèse des vinylsilanes α . *Issus de [60]*

La sélectivité de ces catalyseurs dans la synthèse des vinylsilanes α est bonne (entre 87 et 100%) avec des rendements variables et une charge catalytique faible (2 à 3 mol%).^[60]

2.2 Réactivité

Les vinylsilanes sont des espèces qui sont régulièrement mises à profit en synthèse organique en tant que pivots synthétiques utilisés notamment pour la formation de liaisons C-C.^[31,38,61] Ils se différencient de leurs homologues carbonés car ils réagissent avec les électrophiles par une substitution électrophile stéréospécifique du groupe silylé (Figure 18) et non par une addition classique sur une insaturation.^[35] Ainsi, la position de l'attaque électrophile est généralement déterminée par la position de groupe silicié initialement présent. Cette rétention complète de la stéréochimie lors de la réaction est également un énorme avantage dans l'utilisation de ces composés organosiliciés.

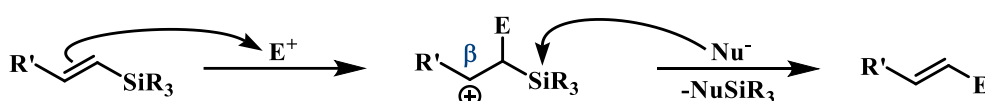


Figure 18 : Mécanisme de la réaction de substitution électrophile des vinylsilanes. Adapté de [38,61]

Le mécanisme de cette substitution électrophile débute par l'attaque de l'électrophile générant ainsi un carbocation clé qui élimine ensuite la fonction siliciée afin de générer l'alcène avec la même stéréochimie.^[31,38,61] Ce mécanisme s'explique par l'hyperconjugaison du silicium qui stabilise le carbocation dont préférentiellement celui en position β par rapport au silicium puisque l'effet β est plus intense que l'effet α . Le silicium influence donc directement la vitesse de la réaction, la régiospécificité mais aussi la stéréospécificité de la réaction.^[37] En effet, la liaison Si-C, initialement orthogonale à l'orbitale p vide du carbocation, subit une rotation pour se placer de manière coplanaire à celle-ci pour stabiliser le carbocation par hyperconjugaison. Les étapes mécanistiques étant dirigées (Figure 19), il y a une conservation de la stéréochimie des substrats. Ainsi, une réaction initiée avec un β -(*E*)-vinylsilane aboutit à une (*E*)-oléfine et à une réaction initiée avec un β -(*Z*)-vinylsilane aboutit à une (*Z*)-oléfine.

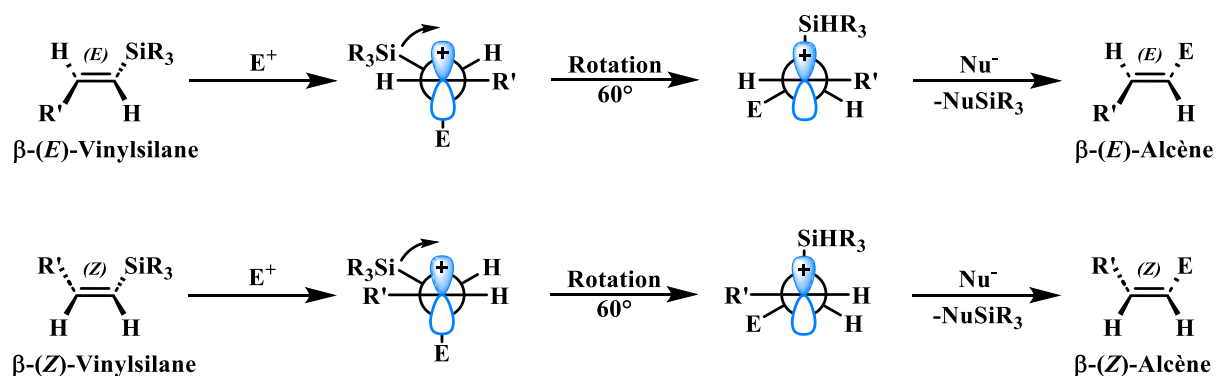


Figure 19 : Mécanisme de la rétention de stéréochimie lors de la substitution électrophile des vinylsilanes. Adapté de [35,38,61]

Cependant, les vinylsilanes ne sont pas beaucoup plus nucléophiles que leurs oléfines standards par ce mécanisme.^[61] Il est donc courant d'utiliser un acide ou une base de Lewis en tant qu'agent activant pour moduler les orbitales et leurs énergies afin d'améliorer la réactivité des

espèces. Les acides de Lewis, tels que AlCl_3 , TiCl_4 , et SnCl_4 , sont employés pour activer l'électrophile.^[38,62] Ils sont, par exemple, utilisés dans la synthèse stéréospécifique d'éthers allyliques cycliques à partir des vinylsilanes correspondants. Les bases de Lewis, quant à elles, sont utilisées pour activer l'hyperconjugaison du silicium rendant ainsi le vinylsilane bien plus nucléophile. Dans ce cadre, il est courant d'utiliser des groupements alcoxydes (correspondants aux vinylsiloxanes) ou des fluorures (correspondants à des vinylfluorosilicates) qui sont tous deux explorés dans ce mémoire.

Les vinylsiloxanes, correspondent donc à des vinylsilanes activés qui sont des précurseurs vinyliques très utiles dans une large gamme de réactions organiques en tant que nucléophiles.^[41] En effet, ils sont connus pour être couplés à une grande variété d'électrophiles par une simple réaction de substitution du groupe silyle menant alors à l'alcène correspondant.

Les vinylfluorosilicates, également explorés dans ce mémoire, sont des espèces encore plus actives.^[61] De plus, ils peuvent également mener à des fluorosilicates penta-coordonnés (RSiF_5) qui sont encore plus énergétiques, ce qui implique une hyperconjugaison d'autant plus efficace.

En résumé, la rétention complète de la stéréochimie est un atout très précieux en synthèse organique.^[38,61] Ainsi, les vinylsilanes et leurs dérivés sont des outils puissants et prometteurs pour la synthèse stéréocontrôlée d'alcènes et la recherche qui y est associée.

3 Réactions de couplage

Les réactions de couplage croisé sont répertoriées comme les réactions les plus importantes et les plus puissantes dans le domaine de la chimie pour construire des liaisons C-C.^[63] En effet, il s'agit d'un outil synthétique très employé dans la synthèse de nombreux composés, très diversifiés. Son impact a été très important grâce à l'aptitude de ces réactions à permettre des couplages dans des conditions douces, tolérantes, fiables, et reproductibles.^[64] Il s'agit, de plus, d'une approche très employée pour la génération et l'optimisation de nouveaux leads à visée pharmaceutique. Ce procédé est donc maintenant indispensable dans l'industrie et dans les laboratoires, où il fait encore l'objet d'une recherche très active.^[63]

La recherche a pour objectif de développer des processus plus durables, plus économiques et plus efficaces, tout en augmentant la fiabilité et la flexibilité de cette méthodologie.^[65] Parmi cela, le développement de nouveaux systèmes catalytiques et la réalisation d'un couplage entre de nouveaux partenaires constituent le principal de la recherche. Un prix Nobel a même été décerné en 2010 à Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi et Akira Suzuki pour leurs travaux sur le développement des couplages croisés catalysés par le palladium en synthèse organique.^[66,67]

La recherche de nouveaux systèmes catalytiques est un axe de recherche important. [65] Pour cause, les réactions de couplage sont généralement catalysées par des métaux nobles qui sont toxiques, rares et chers. La catalyse au palladium est d'ailleurs la plus répandue actuellement et la plus importante dans le domaine. [67,68] Celle-ci est même employée dans des synthèses totales de produits naturels. [69] Ainsi, la substitution des métaux nobles par des complexes de métaux non-nobles, moins toxiques, plus abondants et moins chers (tels que le fer, le cobalt, le nickel ou le cuivre) est donc d'un grand intérêt. [70,71]

Le développement de couplages croisés, à de nouveaux partenaires, est également nécessaire afin d'étendre l'utilisation de cette réaction et donc de la rendre plus polyvalente, durable et efficace. [65] Ainsi, les composés organosiliciés, étant de bons outils synthétiques, sont de plus en plus engagés dans les réactions de couplage croisé où ils jouent un rôle stratégique dans la construction de liaisons carbone-carbone. [72-75]

3.1 Couplage de Hiyama

La réaction de couplage de type Hiyama, développée en 1988, est une méthode puissante et très étudiée pour la construction de nouvelles liaisons C-C. [45,76,77] Pour cause, il s'agit d'une alternative attrayante, par rapport aux autres réactions de couplage croisé, en raison des avantages qu'offrent les composés organosiliciés utilisés en tant que partenaires dans la réaction. En effet, il s'agit d'espèces stables, de faibles toxicités, tolérantes aux autres groupes fonctionnels et qui permettent une rétention de la régio- et de la stéréochimie lors du couplage. De plus, les conditions douces, employées pour ce couplage, évitent la dégradation et/ou l'isomérisation des produits. [74] Le développement de cette réaction est donc crucial afin d'élargir son champ d'application. [78]

3.1.1 Couplage catalysé au palladium

Cette réaction, classiquement catalysée au palladium, correspond au couplage de composés organosiliciés (dont les vinylsiloxanes) avec différents types d'électrophiles (principalement des halogénures) en présence d'un agent activant tel qu'un fluorure (Figure 20). [45,76,79-83] La diversité importante de cette réaction prouve qu'il s'agit d'une réaction pionnière.

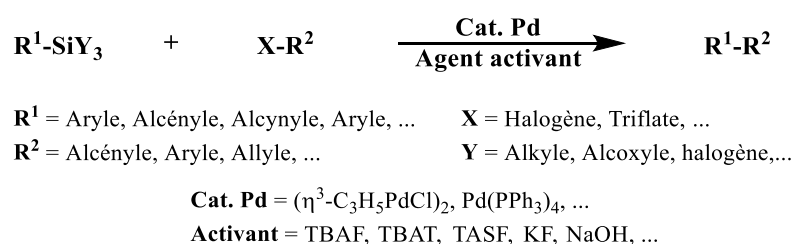


Figure 20 : Résumé de la réaction de couplage croisé de Hiyama. Issu de [77,79,84]

Les composés organosiliciés sont des nucléophiles faibles, comparés à d'autres homologues organométalliques (alcalins et alcalino-terreux).^[76,85,86] Ils doivent donc être activés par un agent activant, étant généralement un ion fluorure (pour lequel, le silicium a une affinité élevée), afin de rendre le composé organosilicié utilisable par le cycle catalytique du palladium.^[87]

Le mécanisme proposé dans la littérature pour le couplage de Hiyama est semblable au cycle catalytique suivi par le palladium dans les réactions de couplage.^[76,77] La différence clé avec ce couplage de réactifs organosiliciés est la formation et l'utilisation d'un fluorosilicate pentavalent généré *in situ* par l'attaque nucléophile de l'ion fluorure libéré par l'agent activant. Le silicium pentavalent est alors suffisamment nucléophile pour participer au cycle catalytique du palladium (Figure 21), détaillé de la manière suivante.^[18,86] Premièrement, l'addition oxydante de l'électrophile (R^2-X) au palladium (0) aboutit à l'espèce $R^2-Pd(II)-X$. Deuxièmement, cette espèce subit alors une transméallation avec le composé organosilicié pentavalent (encadré) pour former l'espèce R^1-Pd-R^2 et libérer le groupe silicié. Cette étape de transméallation passe par un état de transition cyclique à quatre chaînons avec deux structures cohérentes possibles (**TS-A** et **TS-B**). La première implique le passage par un silicium hexavalent, et la seconde, implique une interaction du fluorure avec le palladium. Ces deux voies prouvent que le substituant fluoré améliore apparemment l'acidité de Lewis du centre de silicium qui est la clé pour une transméallation réussie. Troisièmement, l'espèce R^1-Pd-R^2 subit une élimination réductrice pour conduire au produit de couplage souhaité (R^1-R^2) et au palladium (0). Des études cinétiques ont prouvé que l'activation du centre silicié et l'étape d'addition oxydante sont des étapes rapides (et réversibles) alors que les étapes de transméallation et d'élimination réductrices sont des étapes plutôt lentes.^[88]

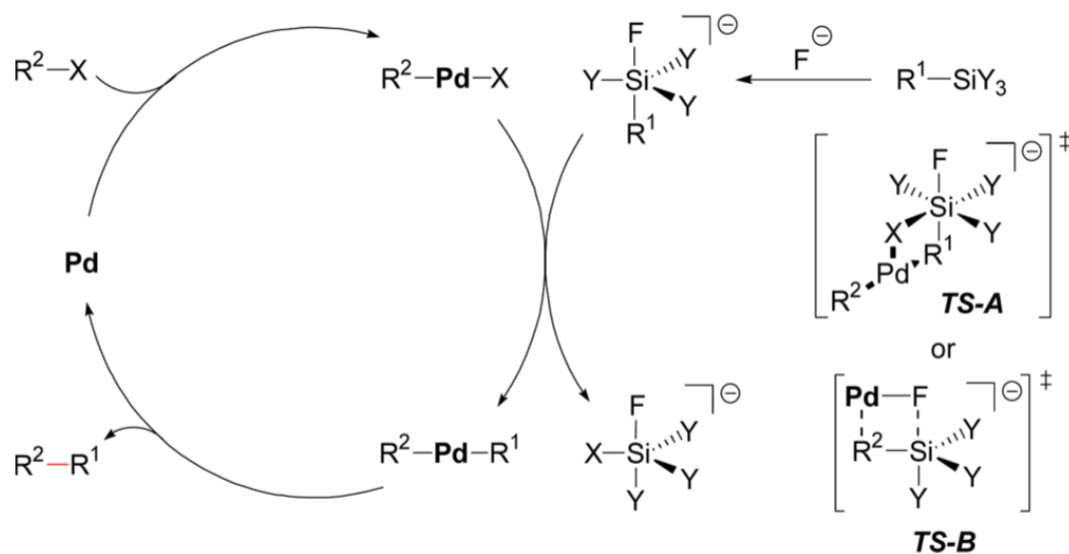


Figure 21 : Cycle catalytique général proposé pour les réactions de couplage croisé de type Hiyama par activation des fluorures. $Y = F, Cl, OAlk., OH$. TS = état de transition. Adapté de [18]

L'utilisation d'un agent activant est un avantage du point de vue de la synthèse organique car ses composés peuvent être activés sélectivement.^[74,76,85] Cependant, il s'agit également d'un inconvénient car l'activation empêche l'utilisation de groupements protecteurs siliciés mais surtout, elle nécessite un agent activant qui peut être coûteux, polluant et libérer des ions corrosifs (tel que F⁻). De plus, le nombre d'agent de fluoration est relativement limité. Cela n'étant pas compatible avec les exigences d'une chimie durable et les exigences d'un procédé à grande échelle, des efforts sont également réalisés pour trouver des alternatives.^[27,77]

Les agents activants employés sont principalement des générateurs d'ions fluorures.^[77] Parmi ceux-ci, il y a le TBAF, le TBAT (utilisés dans ce projet), et le TASF (Figure 22). Ils sont très peu économiques en atomes (molécules de masse molaire élevée pour seulement un atome utilisé) et ils ont un prix relativement élevés pour leurs utilisations.

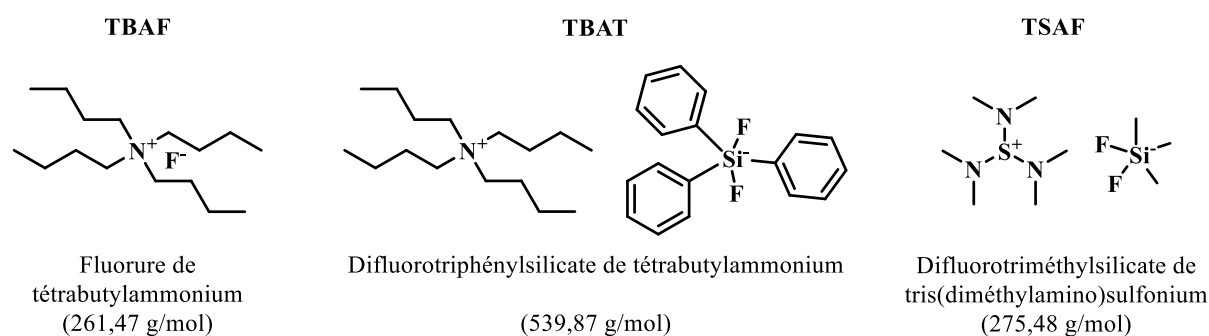


Figure 22 : Structure chimique des principaux générateurs d'ions fluorures utilisés en tant qu'agent activant.

En tant qu'alternative, la recherche tend à développer des conditions de couplage plus efficaces pour atténuer les inconvénients liés à l'utilisation de ces agents activants.^[77] Des approches dites « sans fluorure » ont même été développées pour des réactions de couplage au départ de vinylsiloxanes et dérivés halogénés chlorés ou bromés.^[89-91]

3.1.2 Couplage catalysé au cuivre

La catalyse au cuivre devient de plus en plus attrayante et elle tend petit à petit à remplacer la catalyse au palladium dans certaines transformations dont celles réalisées par le couplage croisé de Hiyama.^[92] Pour cause, comparativement au palladium, le cuivre est un métal naturellement plus abondant, bien moins cher (actuellement 5500 à 6000 fois moins cher), et avec des caractéristiques uniques.^[93] De plus, la mise en œuvre des ligands volumineux, tels que les phosphines et les NHC, ont permis d'étendre considérablement le champs d'action, des catalyseurs au cuivre, qui comprend les réactions de formations de liaisons C-C, C-N, C-B, C-Si et C-F. Ainsi, le cuivre est bien adapté aux couplages croisés dont principalement ceux qui fonctionnent par une réaction S_N2 et par voie radicalaire. Les complexes à base de cuivre permettent également de réaliser des transformations compliquées avec d'autres métaux.

L'un des axes de recherche du laboratoire du Pr Riant consiste à substituer la catalyse au palladium utilisée dans la réaction de couplage de Hiyama tout en développant cette réaction. La substitution par le cuivre s'explique par les avantages qu'offre cet élément et par l'expertise que possède le laboratoire du Pr Riant pour celui-ci. Actuellement, cette recherche a permis d'aboutir à plusieurs nouvelles transformations de vinylsiloxane par des réactions de couplage croisé effectuées par une catalyse au cuivre. Cette section décrit ces nouvelles possibilités.

Dans le cadre de cette réaction, le vinylsiloxane est tout d'abord activé par une source d'ion fluorure pour lui permettre de réaliser une transméallation avec le cuivre (Figure 23).^[94] À l'issue de cette étape, le vinylcuivre résultant est alors couplé avec divers électrophiles générant ainsi le produit de couplage souhaité.

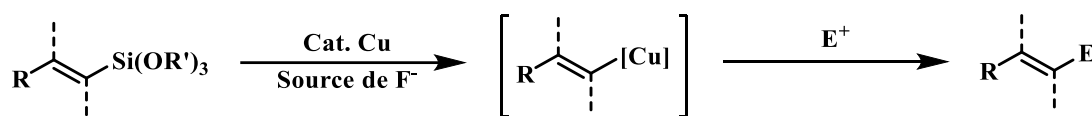


Figure 23 : Schéma général des étapes principales de la réaction. Repris de [94]

La recherche du Pr. Riant a permis de développer une réaction d'allylation réalisée par le couplage de vinyltriéthoxysilanes avec des électrophiles allyliques *via* une catalyse au cuivre (Figure 24).^[95] La réaction optimisée a été exemplifiée avec la synthèse de 12 1,4-diènes non conjugués, avec d'excellents rendements (jusqu'à 98%) et une bonne compatibilité avec d'autres groupes fonctionnels. Dans ce cas, l'agent activant utilisé est du TBAT car il s'agit d'une source d'ions fluorures anhydres. Pour cause, l'utilisation du TBAF (classiquement utilisé) conduit à des espèces protodésilylées suite à la présence d'eau dans ce réactif.^[96]

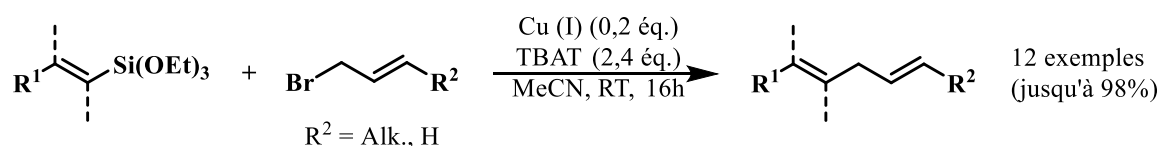


Figure 24 : Schéma général de la réaction d'allylation catalysée par le cuivre des vinylsilanes. Adapté de [95]

L'extension de cette réaction à d'autres substrats, a encore permis le développement de deux nouvelles réactions de couplage. L'une correspond au couplage de vinyltriéthoxysilane avec un électrophile benzylique (Figure 25).^[97] Dans ce cas, la réaction optimisée a été exemplifiée avec la synthèse de 16 allylbenzènes avec d'excellents rendements (jusqu'à 99%).

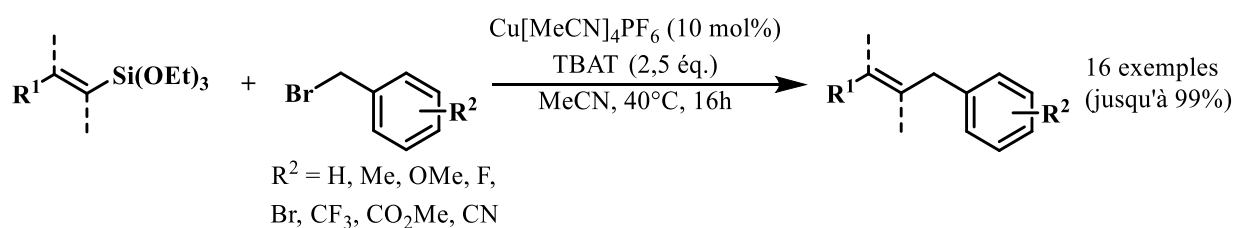


Figure 25 : Couplage croisé Hiyama, catalysé au cuivre, de vinyltriéthoxysilane avec un électrophile benzylique. Adapté de [97]

L'autre extension correspond au couplage de vinyltriéthoxysilane avec des électrophiles alcyniques (Figure 26).^[98] Dans ce cas, la réaction optimisée a été exemplifiée avec la synthèse de 21 énynes (classiquement obtenus par la réaction de Sonogashira catalysée au palladium) avec des rendements excellents (jusqu'à 99%).

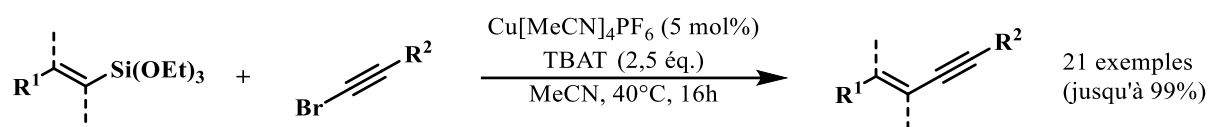


Figure 26 : Couplage croisé Hiyama, catalysé au cuivre, de vinyltriéthoxysilane avec un bromoalcyne. Adapté de [98]

La recherche effectuée au sein du laboratoire du Pr Riant a également développé une réaction de trifluorométhylation en 2022.^[99] Cette réaction (Figure 27) correspond au couplage d'un groupement CF₃ (fourni par le réactif de Umemoto) avec du vinyltriéthoxysilane, grâce à une catalyse au cuivre et un agent activant (TBAT) générateur d'ions fluorures. Dans ce cas, la réaction optimisée a été exemplifiée avec la synthèse de 10 β-(E)-vinyl-CF₃, de 9 β-(Z)-Vinyl-CF₃, et 3 α-vinyl-CF₃ avec de bons rendements (jusqu'à 70%).

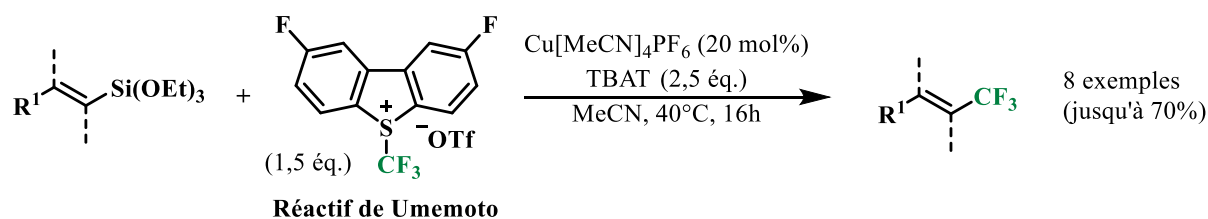


Figure 27 : Trifluorométhylation catalysée par le cuivre de vinylsilanes. Adapté de [99]

Les réactions de couplage de vinyltriéthoxysilane avec différents électrophiles, présentés ci-dessus, présentent des rendements élevés avec une rétention complète de la stéréochimie ainsi qu'une tolérance aux autres groupes fonctionnels.^[95,97-99] La rétention de la stéréochimie a été prouvée expérimentalement par l'emploi de vinyltriéthoxysilanes cis, trans et 1,1'-disubstitués. La diversité des substrats employés dans ce couplage prouve la puissance de cette réaction. Les possibilités de développer de nouveaux couplages croisés de dérivés vinylsiloxanes avec des électrophiles semblent énormes.

Actuellement, le laboratoire explore les réactions de couplage avec différents électrophiles dont les sels de thianthréinium (discutés à la section suivante) qui sont de nouveaux électrophiles très utiles en tant que pivot synthétique. Il s'agit d'un composé actuellement très étudié et qui promet un avenir très riche en termes de synthèses et d'utilisations. Le développement d'un couplage d'un vinylsiloxane avec le groupement alcényle issu du sel de thianthréinium représente l'objectif principal de ce mémoire.

4 Sels de thianthrénium

Les sels de thianthrénium sont une classe de composés constitués d'une structure thianthrène (TT) où l'un des deux soufres est chargé positivement de par sa liaison complémentaire avec un électrophile.^[100,101] Ils sont obtenus facilement par la connexion d'une entité d'intérêt (R-●) avec une unité thianthrène (TT) ou tétrafluorothianthrène (TFT) par réaction de thianthrélation (Figure 28). Ces sels organiques sont ensuite utilisés en tant qu'outil de synthèse dans une multitude de réactions de fonctionnalisation aboutissant à la formation de nouvelles liaisons.^[102]

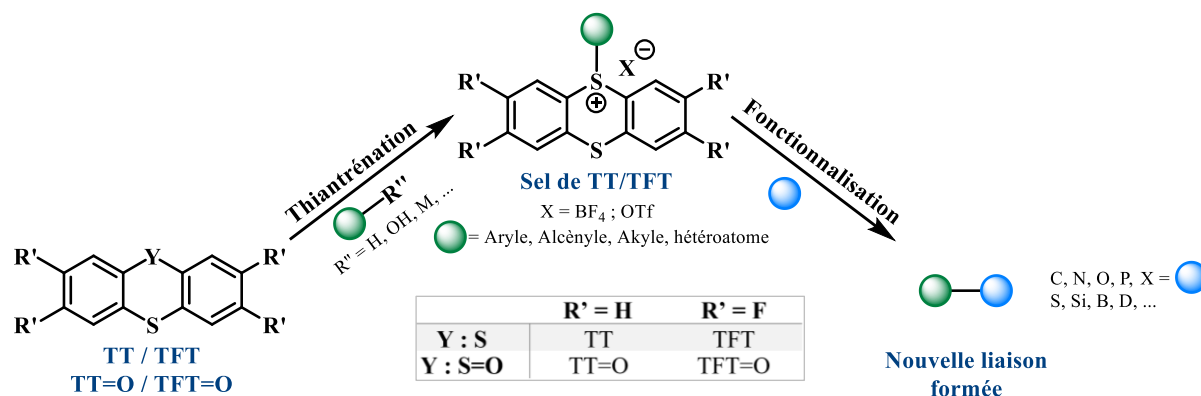


Figure 28 : Résumé général de la synthèse et de l'utilisation des sels de thianthrénium. Adapté de [100]

Actuellement, il existe plusieurs méthodes de thianthrélation qui transforment facilement et sélectivement des liaisons communes (tel que C-H et C-O) en sels d'organothianthrénium.^[100] Les sels d'aryle, d'alcényle, et d'alkyle de thianthrénium formés sont ensuite utilisés en synthèse dans différents processus de formations de liaisons, tel que, la fonctionnalisation régiosélective des arènes, des alcènes, des alcanes, et des alcools. Cette voie de synthèse est très efficace, hautement sélective et stable à l'air et à l'humidité.

Bien que la stratégie de synthèse par thianthrélation soit relativement récente, elle permet déjà de réaliser des réactions de couplage croisé (catalysées par les métaux), des réactions radicalaires et des réactions de substitutions.^[100,102] La recherche est très active à la fois pour la préparation et l'utilisation synthétique des sels d'organothianthrénium. En effet, l'exploration de nouvelles réactivités et de nouveaux modes de réactions des sels d'organothianthrénium sont cruciaux, notamment dans le domaine de la catalyse et de la synthèse asymétrique. Par ailleurs, l'unité thianthrénium n'étant pas consommée par la réaction, il est envisageable de pouvoir développer une réaction n'utilisant qu'une quantité catalytique de thianthrène. Dans ce cas, les sels d'organothianthrénium seraient idéalement formés *in situ* pour médier la réaction.

L'objectif principal de la recherche dans ce domaine, est de pouvoir considérer cet outil de synthèse comme une alternative fiable, universelle et pratique pour la formation de liaisons.^[100]

4.1 Intérêt en synthèse

4.1.1 Fonctionnalisation C-H

La fonctionnalisation directe et sélective de liaisons chimiques inertes (telles que les liaisons C-H, C-C, C-O et C-N) est une voie de synthèse idéale très utilisée et très étudiée.^[103,104] Ainsi, des progrès sont régulièrement reportés dans ce domaine, et plus particulièrement, concernant la fonctionnalisation sélective de liaison C-H pour la formation de nouvelles liaisons C-C et C-X.^[105] Cependant, en raison du nombre élevé de liaisons C-H disponibles sur le substrat et de leurs faibles différences de réactivités, la régiosélectivité de la fonctionnalisation C-H doit être induite. Ceci est généralement réalisé par l'utilisation de substrats possédant des motifs de substitution spécifiques (tel qu'un groupe directeur) ou par des conditions de réactions spécifiques.

Les sels d'organothianthrénum, au contraire, permettent de réaliser la fonctionnalisation C-H avec une sélectivité élevée, sans avoir recours à un modèle de substitution ou à des groupes directeurs particuliers.^[100,105] En effet, leurs propriétés structurales et leurs réactivités spécifiques leur permettent d'atteindre une importante sélectivité positionnelle grâce à une bonne combinaison d'effets stériques et électroniques. De plus, ces composés sont très tolérants aux autres groupes fonctionnels, tels que les amines, les amides, les alcools, les éthers, les esters et les acides carboxyliques. Cette voie offre donc un accès direct à un grand nombre de dérivés avec une complexité structurale et fonctionnelle importante. Les sels de thianthrénum sont donc considérés comme de bons pivots synthétiques pour la fonctionnalisation C-H en raison de leurs caractéristiques attrayantes pour la formation de nouvelles liaisons.

4.1.2 Fonctionnalisation C-H en LSF

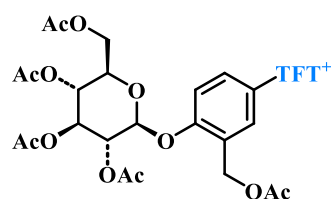
La « Late-stage functionalization » (ou LSF) est une transformation commune chimiosélective effectuée sur une molécule complexe permettant d'atteindre facilement différents dérivés analogues.^[106] Il n'est donc pas nécessaire de développer des transformations spécifiques pour chaque dérivé, seule une voie commune suffit pour synthétiser plusieurs dérivés.

La fonctionnalisation C-H en LSF offre une séquence synthétique commune simple et pratique dans le cadre de la synthèse de molécules complexes.^[107] Cette technique est très utile, notamment en chimie médicinale pour obtenir un grand nombre de molécules analogues duquel est repris le meilleur ingrédient pharmaceutique actif (API).^[103] Cependant, bien que les avantages de la fonctionnalisation C-H en LSF soient importants, les défis associés à ce paradigme synthétique sont nombreux.^[108] Les principaux étant toujours le contrôle de la sélectivité et de la réactivité (discuté précédemment), ce qui est challengeant à son utilisation.

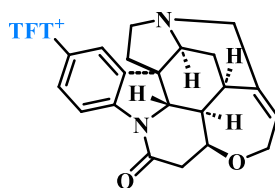
Les sels de thianthrénium permettent de réaliser la fonctionnalisation C-H, y compris en LSF, et ce, de manière efficace avec une bonne sélectivité au niveau des arènes et des oléfines.^[108,109] De manière plus détaillée, les arènes généralement compatibles avec ce procédé sont les aromatiques et les hétéroaromatiques riches en électrons.^[105]

En 2019, Ritter et ses collègues ont rapporté la thianthréation par fonctionnalisation C-H sur un large éventail de composés dont certains sont présentés ci-dessous (Figure 29).^[105,109-112] Il s'agit principalement de produits naturels, de médicaments et de petits blocs de construction.

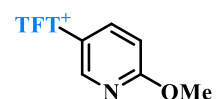
a) Sels d'aryle tétrafluorothianthrénium



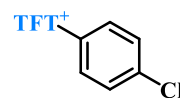
Pentaacétate de salicine
(Dérivé de produit naturel)
94%



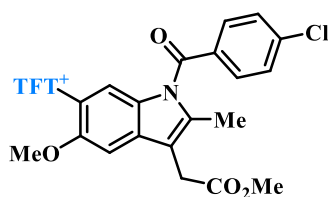
Strychnine
(Produit naturel)
64%



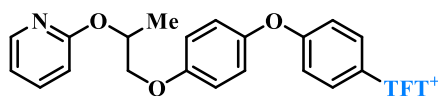
2-Méthoxypyridine
(Bloc de construction)
87%



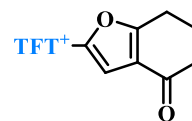
p-Chlorobenzene
(Bloc de construction)
86%



Ester méthylique d'indométhacine
(Candidat médicament)
85%

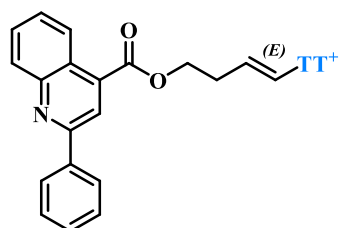


Pyriproxyfène
(Pesticide et insecticide)
92%

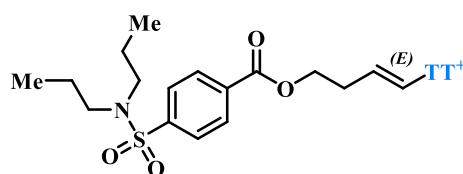


6,7-dihydrobenzofuran-4-one
(Bloc de construction)
64%

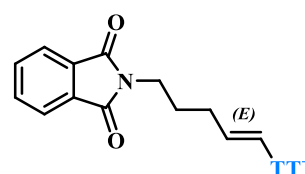
b) Sels d'alcényle thianthrénium



Dérivé du cinchophène
(Candidat médicament)
71% (E/Z = 50:1)



Dérivé du probénécide
(Candidat médicament)
69% (E/Z = 50:1)



Pent-4-enyl-phthalimide
(Bloc de construction)
72% (E/Z = 50:1)

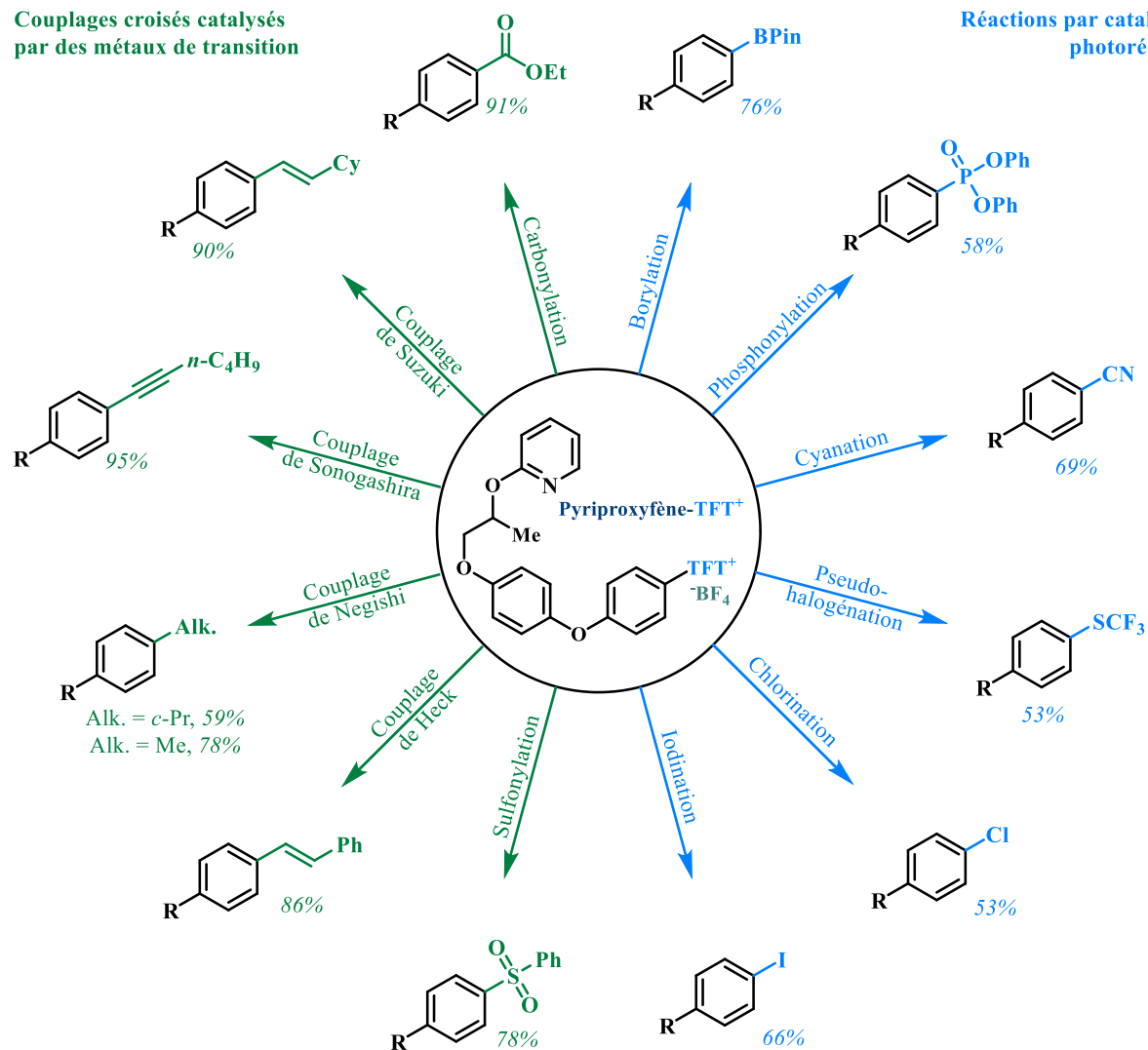
Figure 29 : Diversité possible des sels d'aryle tétrafluorothianthrénium (a) et d'alcényle thianthrénium (b). Adapté de [105,110]

Cette équipe de recherche a ensuite démontré, l'utilisation de ces sels de thianthrénium en LSF avec le sel d'aryle TFT dérivé du pyriproxyfène (Figure 30a) et le sel d'alcényle TT dérivé du pent-4-ényl-phthalimide (Figure 30b).^[105,110] Ils démontrent que ces composés peuvent être engagés dans les processus de couplage croisé principaux (Suzuki, Negishi, Heck, Sonogashira et la chimie de la carbonylation) et dans les processus photorédox (halogénéation, borylation, trifluorométhylthiolation, cyanation, phosphorylation) avec de bons rendements.

a) Sels d'aryle tétrafluorothianthrénium (Pyriproxifène-TFT⁺)

Couplages croisés catalysés
par des métaux de transition

Réactions par catalyse
photorédox



b) Sels d'alcényle thianthrénium (Pent-4-ényl-phthalimide-TT⁺)

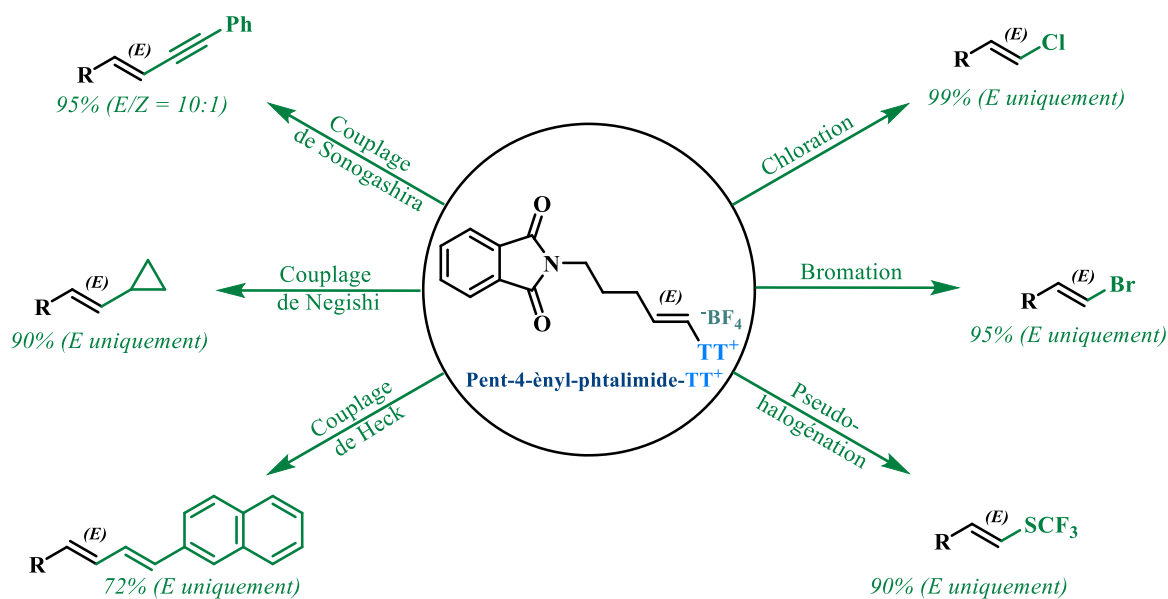


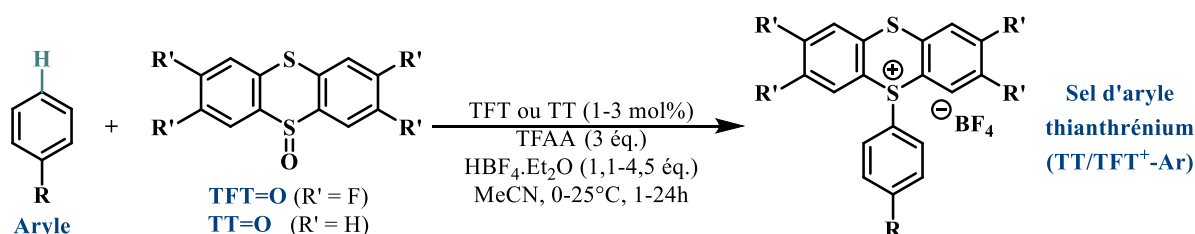
Figure 30 : Dérivatisation des sels d'aryles tétrafluorothianthrénium (a) et d'alcényle thianthrénium (b). Adapté de [105,110]

4.2 Synthèse

4.2.1 Synthèse des sels d'aryle thianthrénum

La synthèse de sels d'aryle thianthrénum (TT^+-Ar) proposée en 2019 par le laboratoire du Pr. Ritter est la plus attrayante.^[105] En effet, cette synthèse stable à l'air et à l'humidité, est applicable sur une large gamme de substrats avec des réactifs peu dangereux et elle est surtout hautement régiosélective.^[100] Dans cette synthèse, le sulfoxyde de tétrafluorothianthréne ($\text{TFT}=\text{O}$) ou de thianthréne ($\text{TT}=\text{O}$) réagit avec l'arène sélectionné en présence d'anhydride trifluoroacétique (TFAA) et d'une quantité catalytique de tétrafluorothianthréne (TFT) ou de thianthréne (TT) (Figure 31a). Le mécanisme suggéré se déroule selon trois étapes : génération de cations radicalaux, puis formation d'un adduit dicationique et enfin une déprotonation irréversible pour former le produit (Figure 31b). De manière plus détaillée, la réaction implique l'activation du thianthréne oxydé ($\text{TFT}=\text{O}$ ou $\text{TT}=\text{O}$) par l'anhydride trifluoroacétique (TFAA). L'espèce résultante ($\text{TFT}/\text{TT}^+-\text{TFA}$) peut alors, en présence de thianthréne (TFT ou TT), former deux cations radicalaires thianthrénum ($\text{TFT}^{\bullet+}$ ou $\text{TT}^{\bullet+}$) pouvant réagir avec l'arène sélectionné. Cette étape réversible aboutit alors aux différents intermédiaires de type Wheland qui forme un adduit dicationique avant une déprotonation irréversible. La sélectivité pour la position *para* provient de la stabilisation favorable de l'intermédiaire de Wheland vers l'adduit dicationique avec les charges placées en position *para* l'une de l'autre.^[113]

a) Réaction



b) Mécanisme

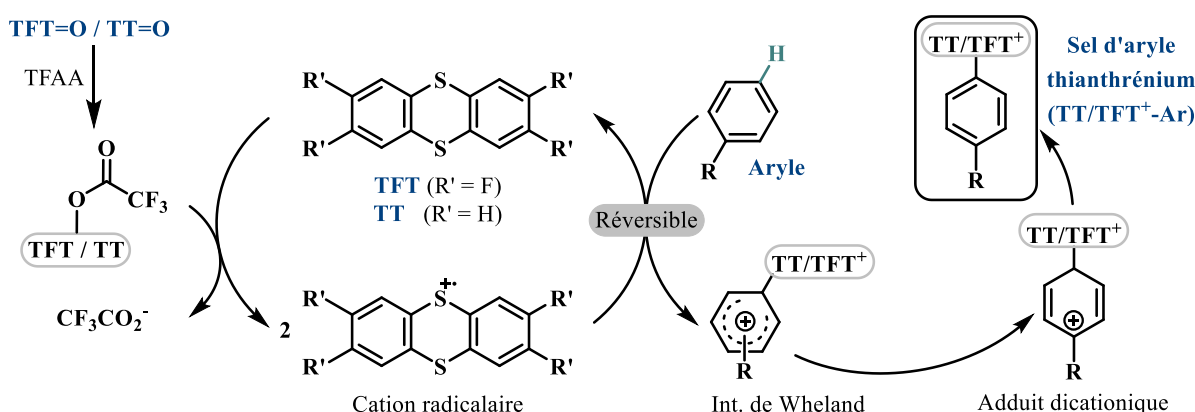


Figure 31 : Réaction (a) et mécanisme (b) de la synthèse des sels d'aryle thianthrénum par Ritter (2019). Adapté de [105,113]

À la suite de cette synthèse, Wang et ses collègues ont développé une alternative de la synthèse de sels d'aryle thianthrénum avec des conditions plus simples (Figure 32).^[114] Dans ce cas, l'oxyde de thianthréne (TT=O) et l'arène réagissent en présence d'anhydride triflique (Tf₂O).

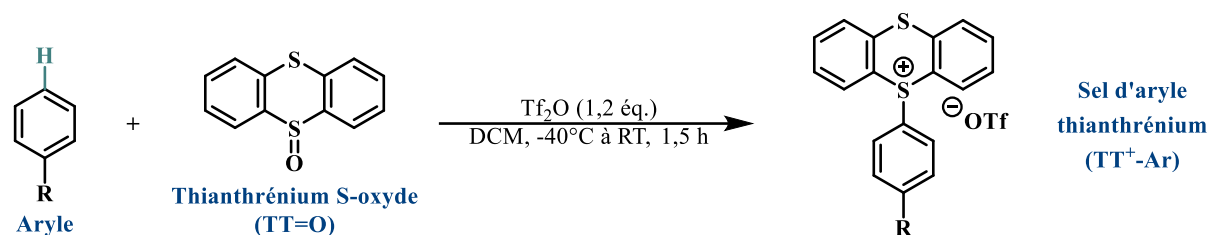


Figure 32 : Synthèse des sels d'aryle thianthrénum par Wang (2019). Adapté de [114]

4.2.2 Synthèse des sels d'alcényle thianthrénum

En 2019, le groupe de recherche du Pr. Ritter a également développé une synthèse de sels d'alcényle thianthrénum (TT⁺-Alcényle) qui sont employés dans ce mémoire.^[110] Dans cette synthèse, le sulfoxyde de thianthréne (TT=O) réagit avec des alcènes en présence d'anhydride trifluoroacétique (TFAA) et d'acide triflique (TfOH) (Figure 33). Du point de vue du mécanisme, l'activation du sulfoxyde de thianthréne (TT=O) par l'anhydride trifluoroacétique (TFAA) mène à un dication thianthrénum (TT²⁺). Ce dernier réagit alors avec l'alcène générant des adduits cycliques avec une sélectivité exceptionnellement élevée. Le traitement du milieu réactionnel permet alors de fournir les sels d'alcényle thianthrénum désirés. Ces produits sont thermiquement stables et insensibles à l'humidité et à l'air.

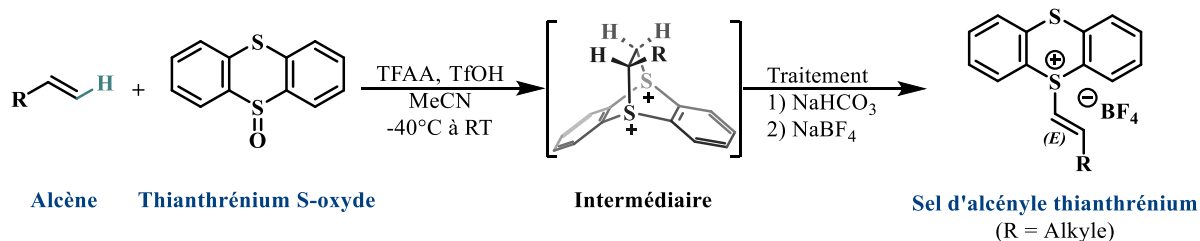


Figure 33 : Synthèse des sels d'alcényle thianthrénum par Ritter (2019). Adapté de [110]

À la suite de cette synthèse, l'équipe du Pr. Huang a développé la synthèse de sels de styrényle thianthrénum avec des conditions relativement similaires à celles décrites par la méthode précédente.^[115] Enfin, Wickens et ses collègues ont récemment développé une méthode électrochimique pour accéder à la synthèse de ces sels d'alcényle thianthrénum au départ de thianthréne.^[116] Ces conditions de synthèse électrochimique sont plus respectueuses de l'environnement, plus propres, plus efficaces et elles permettent une mise à l'échelle plus simple. Dans le cadre de cette réaction, les alcènes sont transformés en de puissants électrophiles par la formation du même adduit dicationique que celui présenté précédemment (Figure 33). Cette espèce préparée électrochimiquement peut ensuite réagir efficacement avec des amines pour fournir des N-alkylaziridines.

4.2.3 Synthèse de sels d'alkyle thianthrénum

En 2021, Ritter et ses collègues ont développé la première synthèse de sel de trifluorométhyle thianthrénum (TT^+-CF_3).^[117] Dans cette synthèse, le thianthréne (TT) est simplement mis en présence d'anhydride triflique (Tf_2O) (Figure 34). Il est ensuite utilisé en tant qu'agent de trifluorométhylation et, comparativement aux autres réactifs de ce type (tels que le réactif d'Umemoto), il est obtenu facilement en une seule étape à partir de matières premières peu coûteuses. De plus, il est stable dans le temps avec une large tolérance pour les autres groupes fonctionnels. Enfin, ce nouveau réactif de trifluorométhylation s'engage dans la trifluorométhylation électrophile, radicalaire et nucléophile.

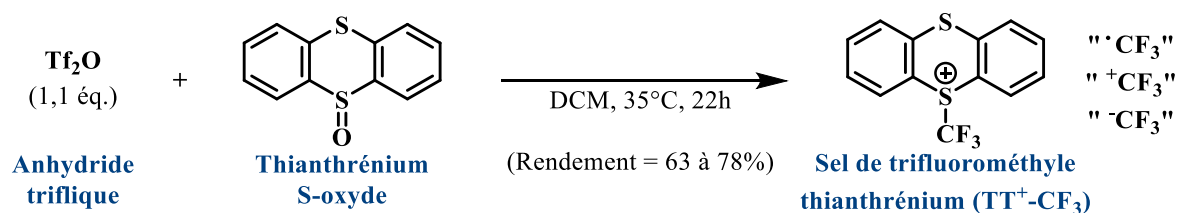


Figure 34 : Synthèse du sel de trifluorométhyle thianthrénum. Adapté de [117]

À la suite de cette synthèse, le groupe de recherche du Pr. Shi a rapporté la synthèse de sels d'alkyle thianthrénum (TT^+-Alkyl) en traitant le thianthréne (TT) avec des alcools aliphatiques en présence d'anhydride triflique (Tf_2O) (Figure 35).^[118] Ce dernier a pour rôle d'activer les alcools primaires ou secondaires afin de leurs permettre de réagir avec le thianthréne pour atteindre une large gamme de sels d'alkyle thianthrénum souhaités.

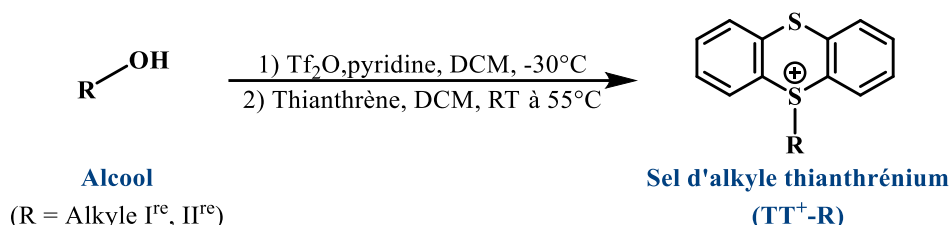


Figure 35 : Synthèse des sels d'alkyle thianthrénum. Adapté de [118]

En 2023, l'équipe du Pr. Ritter a rapporté la synthèse de sels de bicyclo[1,1,1]pentanes 1,3-disubstitués thianthrénum (TT^+-BCP) stables par deux voies distinctes (Figure 36).^[119] Ces sels peuvent ensuite être engagés dans des réactions d'alkylation pour la formation de nouvelles liaisons C-O, C-N et C-C avec une unité bicyclo[1,1,1]pentyle substituée. Ces composés sont intéressants pour améliorer le profil pharmacocinétique de certains médicaments.

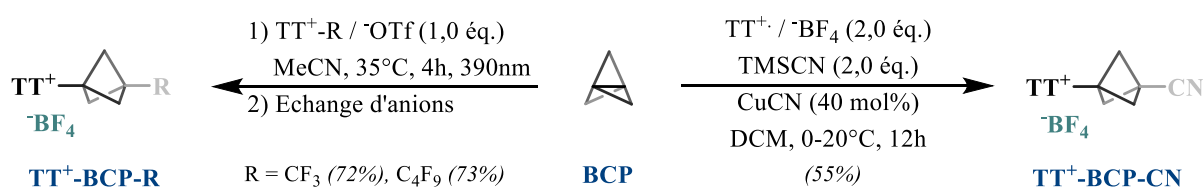


Figure 36 : Synthèse des sels de bicyclo[1,1,1]pentanes 1,3-disubstitués thianthrénum (TT^+-BCP). Adapté de [119]

4.3 Applications

La sélectivité positionnelle de la thianthréation permet aux sels de thianthrénum d'être considérés comme un outil synthétique pratique pour la fonctionnalisation sélective d'une liaison.^[100,113] En effet, les sels de thianthrénum, obtenus avec une haute sélectivité, sont généralement engagés dans une réaction de couplage, dans le but de construire une nouvelle liaison à l'emplacement prévu.

Les sels de thianthrénum sont des précurseurs très polyvalents pouvant être engagés dans une multitude de réactions (Figure 37).^[100] Les principales étant les réactions de couplage croisé catalysées par un métal et les réactions radicalaires photoinduites. Ces réactions, très diversifiées, permettent de convertir la liaison C-S des sels d'aryle, d'alcényle ou d'alkyle thianthrénum initialement engagés en une nouvelle liaison C-C, -N, -O, -X, -S, -Si, -B, -²H/³H.

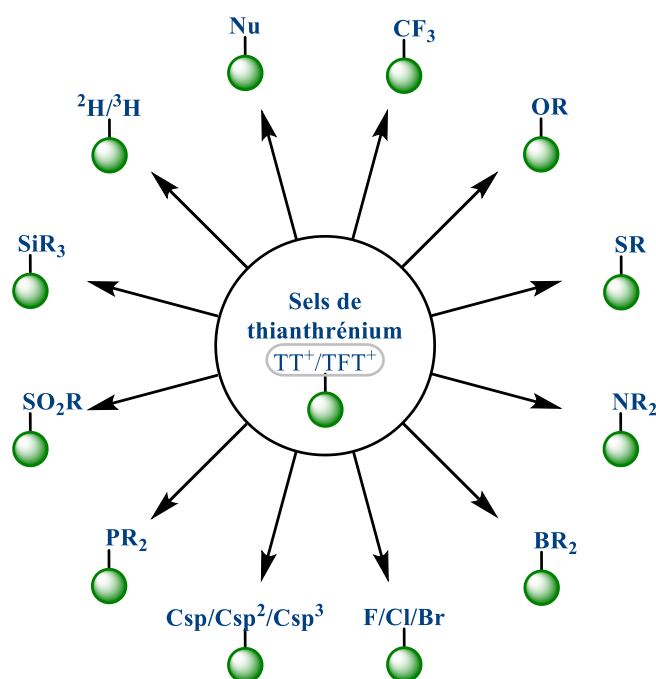


Figure 37 : Résumé de l'utilisation des sels de thianthrénum. Adapté de [100]

Cette section présente les principales réactions possibles, au départ des différents sels de thianthrénum, aboutissant à une liaison C-C. Les réactions de formylation, d'estérification, et de couplages spécifiques aux hétérocycles (ou leurs dérivés) ne sont pas présentées.

4.3.1 Application de sels d'aryle thianthrénum

L'utilisation des sels thianthrénum, dans le cadre d'une réaction de fonctionnalisation d'une liaison C-H hautement sélective sur un aryle, est très étudiée.^[100] En effet, il s'agit d'une alternative prometteuse car cette voie ne nécessite pas la présence de groupes directeurs sur le cycle aromatique. Les sels d'aryles thianthrénum peuvent réagir dans des réactions de couplage croisé catalysées par un métal et dans les réactions de couplage croisé photoinduites.

❖ Couplage croisé catalysé par un métal de transition

En 2020, le groupe de recherche du Pr. Wang a développé deux réactions de couplage de Suzuki-Miyaura, dans le cadre d'une fonctionnalisation C-H hautement sélective des composés aromatiques.^[120] Le sel d'aryle thianthrénium ($\text{Ar}^1\text{-TT}^+$) est mis en présence d'acide boronique pour effectuer une réaction d'alcénylation (avec le vinyle- $\text{B}(\text{OH})_2$) ou de para-arylation (avec le $\text{Ar}^2\text{-B}(\text{OH})_2$) (Figure 38). Ces réactions ayant été exemplifiées, respectivement, sur 12 et 60 molécules ont permis d'obtenir le produit souhaité avec de bons rendements (jusqu'à 90 et 99%) et surtout une excellente régiosélectivité. Cette stratégie est compatible avec la plupart des aromatiques (et des hétéroaromatiques). Pour prouver son applicabilité, les réactions ont été appliquées avec succès sur des molécules bioactives telles que l'ibuprofène et le pyriproxyfène.

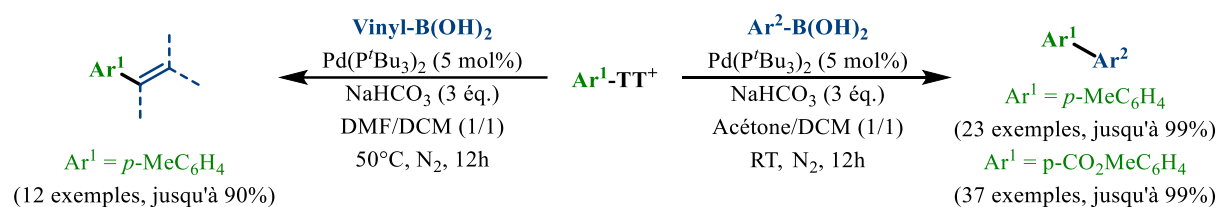


Figure 38 : Arylation et alcénylation d'un sel d'aryle thianthrénium par des acides boroniques. Adapté de [120]

En 2021, Ritter et ses collègues ont décrit une réaction de couplage de Negishi où le sel d'aryle thianthrénium est mis en présence d'un halogénure d'alkyle et de zinc (Figure 39).^[111,112] Le mécanisme de cette réaction a été étudié. Le palladium (0) (formé *in situ*) subit d'abord une addition oxydante avec le sel de thianthrénium, suivi d'une transmétalement avec le réactif alkyl-zinc, suivi enfin d'une élimination réductrice pour délivrer le produit final. Cette stratégie de synthèse a été exemplifiée sur 20 molécules avec des rendements excellents (jusqu'à 99%). Il s'agit d'une méthode de synthèse robuste et pratique qui a été testée sur une large gamme d'arènes alkylés synthétiquement utiles, tel que le pyriproxyfène.

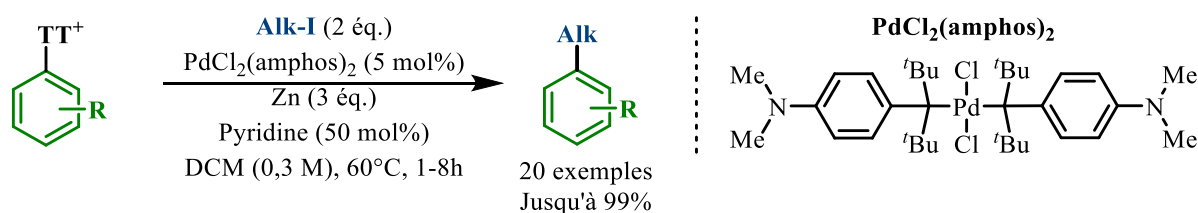


Figure 39 : Alkylation d'un sel d'aryle thianthrénium par un iodoalcane. Adapté de [111,112]

❖ Couplage croisé photoinduit

En 2019, le groupe du Pr. Ritter a rapporté le premier couplage croisé catalysé par photorédox de sels d'aryle thianthrénium dans le cadre d'une réaction de trifluorométhylation régiosélective des aromatiques.^[121] Cette réaction est effectuée avec un réactif de cuivre trifluorométhylé ($[\text{CuCF}_3]$) qui est obtenu par la réaction du cuivre (I) avec du trifluorométhyltriméthylsilane (TMSCF_3) en présence de fluorure de césium (CsF) (Figure 40). Le mécanisme proposé, pour

la réaction de trifluorométhylation, indique que le photocatalyseur (Ru(Bpy)₃) est utile pour activer le [Cu^I-CF₃] en [Cu^{II}CF₃] et aussi pour générer un radical aryle à partir du sel de thianthrénium. Ces deux nouvelles espèces (Ar et [CuCF₃]) se recombinent ensemble pour former un intermédiaire Aryle-[Cu^{III}]-CF₃, qui réalise ensuite une élimination réductrice pour former le produit souhaité de trifluorométhylation. Cette stratégie de synthèse a été exemplifiée sur 30 molécules avec des rendements excellents (jusqu'à 94%). De plus, elle a permis une pentafluoroéthylation et une difluorométhylation de sels d'aryle thianthrénium mais aussi la trifluorométhylation de molécules complexes tel que le pyriproxifène.

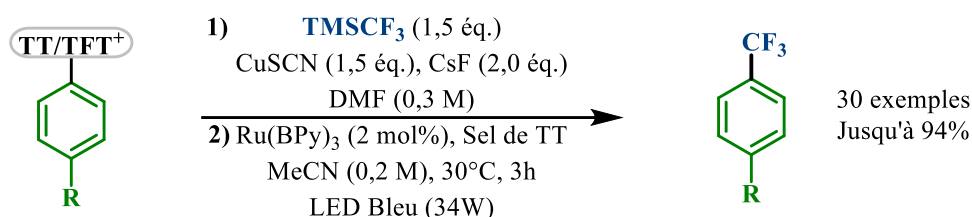


Figure 40 : Trifluorométhylation sélective d'un sel d'aryle thianthrénium. Adapté de [121]

En 2020, la recherche menée par le Pr. Guo a permis de rapporter l'utilisation des sels d'aryle thianthrénium dans une réaction de Sonogashira, catalysée par le cuivre et favorisée par la lumière visible (Figure 41).^[122] Cette stratégie permet de synthétiser facilement des arylalcynes fonctionnalisés au départ d'un alcyne terminal. Le mécanisme proposé indique que l'alcyne réagit avec le cuivre (I) pour former un acétylure de cuivre ([Cu≡-R]) qui est alors excité par irradiation à la lumière visible. Cette espèce excitée réalise alors un processus de simple transfert d'électron (SET - « single electron transfer ») permettant de générer un radical aryle à partir du sel de thianthrénium. Enfin, le couplage des deux partenaires est effectué, conduisant à l'arylalcyne souhaité. Cette méthode a été exemplifiée sur 35 molécules (dont des médicaments) avec de bons rendements (jusqu'à 86%).

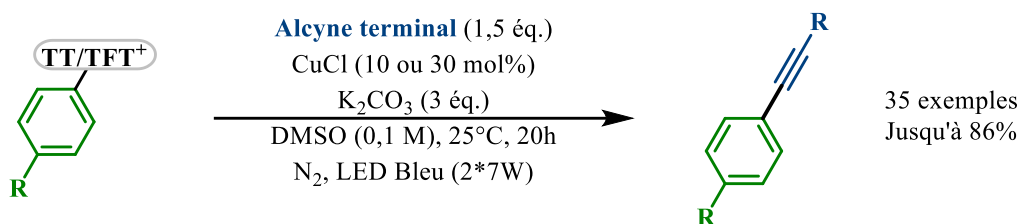


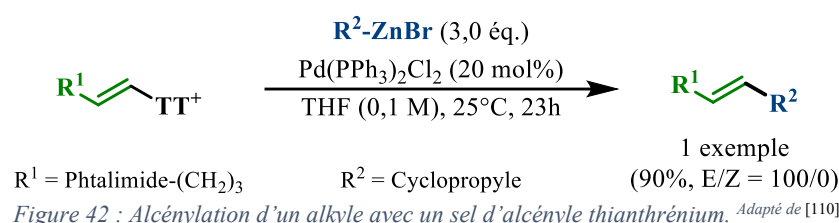
Figure 41 : Alkylation d'un sel d'aryle thianthrénium par un alcyne terminal. Adapté de [122]

4.3.2 Application de sels d'alcényle thianthrénium

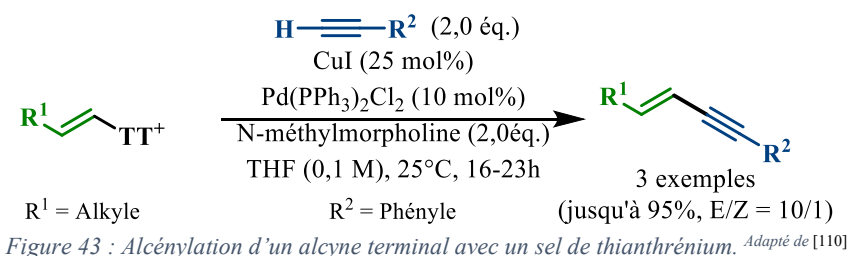
Le domaine d'application des sels d'alcényle thianthrénium est, actuellement, moins développé que celui des sels d'aryle thianthrénium. Cependant, différentes réactions de couplage croisé menant à des liaisons C-C ont été reportées dans la littérature au départ de ces sels d'alcényle thianthrénium.^[100] Cette section présente ces différentes réactions de couplage.

En 2021, le groupe de recherche du Pr. Ritter a développé la synthèse des sels d'alcényle thianthrénium et l'utilisation de ceux-ci dans le cadre d'une fonctionnalisation C-H hautement sélective des composés alcéniques.^[110] Les sels d'alcényle thianthrénium sont de puissants électrophiles, avec une réactivité plus large que les autres sels d'alcényle sulfonium, et qui peuvent donc être facilement employés dans des réactions de couplages croisés. Au cours de ces réactions, le rendement élevé et la conservation de la géométrie de la double liaison est conservée, ce qui présente un autre avantage à utiliser ces composés en tant qu'outil synthétique pour former de nouvelles liaisons C-C.

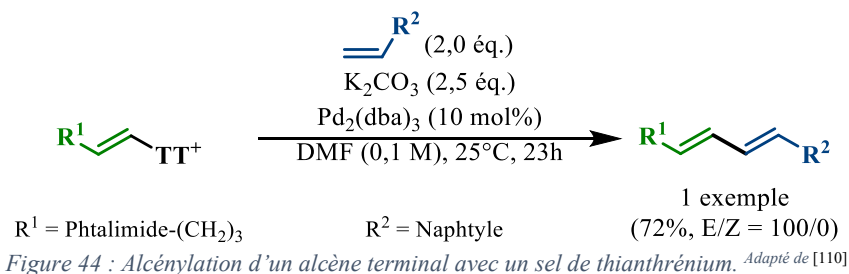
Premièrement, cet article décrit une réaction de couplage de Negishi, catalysée au palladium, où le sel d'alcényle thianthrénium est mis en présence d'un organozincique (Figure 42).^[110]



Deuxièmement, il présente une réaction de couplage de Sonogashira, catalysée au palladium et au cuivre, où le sel de thianthrénium est mis en présence d'un alcyne terminal (Figure 43).^[110]



Troisièmement, il décrit une réaction de couplage de Heck, catalysée au palladium, où le sel d'alcényle thianthrénium est mis en réaction avec un composé vinylique (Figure 44).^[110]



En 2021, Ritter et ses collègues ont également décrit la synthèse et l'utilisation d'un sel de vinyle thianthrénium.^[123] Celui-ci a été employé avec succès dans une réaction de vinylation au cours d'une réaction de couplage de Suzuki, catalysée au palladium, où le sel de vinyle thianthrénium a été mis en présence d'un acide arylboronique (Ar-B(OH)₂) (Figure 45).

De manière générale, l'utilisation d'un groupement électrophile vinylique dans une réaction de couplage est fortement limitée suite au manque d'accès à un réactif adapté, pratique et d'une réactivité appropriée.^[123] Au contraire, cette réaction avec un sel de thianthrénum apporte un électrophile vinylique stable et pratique. Cette stratégie a été exemplifiée sur 13 molécules qui ont obtenu de bons rendements (jusqu'à 84%), prouvant ainsi l'efficacité de celle-ci.

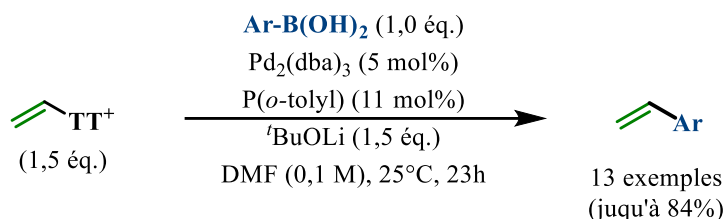


Figure 45 : Vinylation d'un aryle avec un sel de thianthrénum. Adapté de [123]

L'utilisation d'électrophiles alcényliques est très importante en synthèse, car il s'agit de l'un des moyens les plus accessibles et les plus simples pour inclure des alcènes dans une molécule.^[100] Les sels d'alcényle thianthrénum, sont des composés stables et facilement préparés, qui sont adéquats pour ce genre d'opération comme cela a été présenté au cours de cette section.

4.3.3 Application de sels d'alkyle thianthrénum

Le domaine d'application des sels d'alkyle thianthrénum est également moins développé que celui des sels d'aryle thianthrénum. Cependant, la polarisation importante de liaison C-S permet à ces sels de réaliser différentes réactions de couplage croisé menant à une nouvelle liaison C-C. Dans cette section, deux réactions de trifluorométhylation et deux réactions d'alkylations sont reportées.

❖ Réaction de trifluorométhylation

En 2021, le laboratoire du Pr. Ritter a permis de rapporter la synthèse et l'utilisation d'un sel de trifluorométhyle thianthrénum ($\text{TT}^+\text{-CF}_3$).^[117] Il s'agit d'une espèce facilement préparée (Figure 34) qui possède un grand potentiel dans les réactions de trifluorométhylation. Parmi les différentes réactions développées avec ce sel, deux d'entre elles sont présentées ci-dessous.

La première réaction de trifluorométhylation correspond au couplage de l'unité CF_3 du sel de thianthrénum avec le groupement aryle de l'acide arylboronique (Ar-B(OH)_2) et cela en présence de cuivre (Figure 46).^[117] Les rendements obtenus pour cette réaction sont bons.

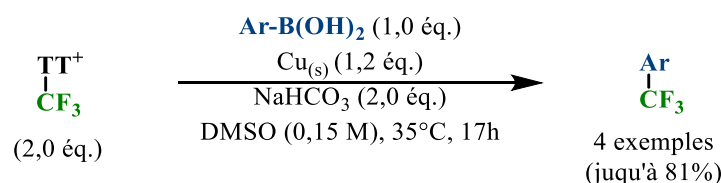


Figure 46 : Trifluorométhylation d'un aryle avec un sel de thianthrénum. Adapté de [117]

La seconde réaction est plutôt une réaction d'hydrotrifluorométhylation d'un alcène à l'aide d'un sel de thianthrénium (Figure 47). Dans cette réaction, les deux carbones de l'alcène passent d'une hybridation C(sp²) à C(sp³). L'exemplification de cette réaction a été réalisée sur 14 molécules y compris sur des molécules ayant des structures complexes telles que celle de la quinine. Les excellents rendements (jusqu'à 94%) prouvent l'efficacité de la réaction.

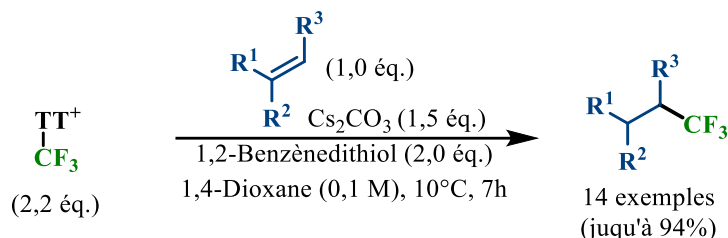


Figure 47 : Trifluorométhylation d'un alcène avec un sel de thianthrénium. Adapté de [117]

❖ Réaction d'alkylation

En 2021, Shi et ses collègues ont proposé l'utilisation des sels d'alkyle thianthrénium dans une réaction de Sonogashira, catalysée par le cuivre et favorisée par la lumière visible, avec un alcyne terminal (Figure 48).^[118] Cette stratégie permet d'obtenir facilement des arylalcynes fonctionnalisés avec des bons rendements (jusqu'à 93%) selon l'exemplification réalisée sur 54 molécules comprenant notamment des dérivés médicamenteux, tel qu'un dérivé du cholestérol.

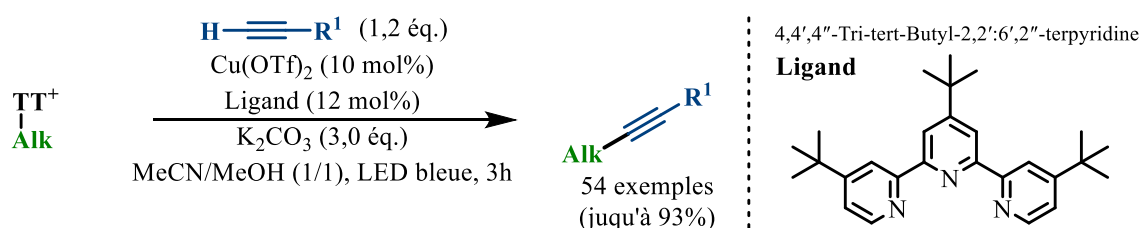


Figure 48 : Alkylation d'un alcyne terminal avec un sel de thianthrénium. Adapté de [118]

En 2022, la recherche menée par le Pr. Zhang a permis de développer une réaction de couplage photoinduite d'un alcène avec l'unité alkyle d'un sel de thianthrénium sans avoir recours à un photocatalyseur ou à un métal (Figure 49).^[124] L'ester de Hantzsch a pour rôle de former un complexe donneur-accepteur d'électrons permettant de former un radical alkyle qui peut alors réagir avec l'oléfine activée. Cette réaction tolère une large gamme de groupes fonctionnels et elle permet d'obtenir l'alcane souhaité avec de bons rendements (jusqu'à 80%).

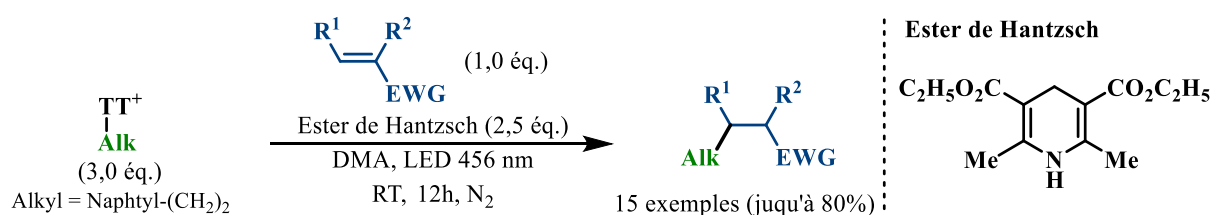


Figure 49 : Alkylation d'un alcène avec un sel de thianthrénium. Adapté de [124]

Chapitre II : Objectifs du projet de recherche

L'objectif général de ce projet de recherche, est de développer les transformations de vinylsiloxanes (II.1) et de vinylsilicates (II.2) par des réactions de types métallocatalysées (Figure 50). L'expertise du laboratoire du Pr. Riant dans le domaine des vinylsiloxanes et des réactions de couplage a, en effet, amené à rechercher de nouvelles réactions de couplage dans lesquelles les avantages de ces espèces peuvent être mis à profit. Ce projet de recherche est divisé en trois sections principales, où les vinylsiloxanes (II.1) et/ou les vinylsilicates (II.2) sont engagés en tant que partenaires de couplage avec des électrophiles pour former un produit de couplage (II.3).

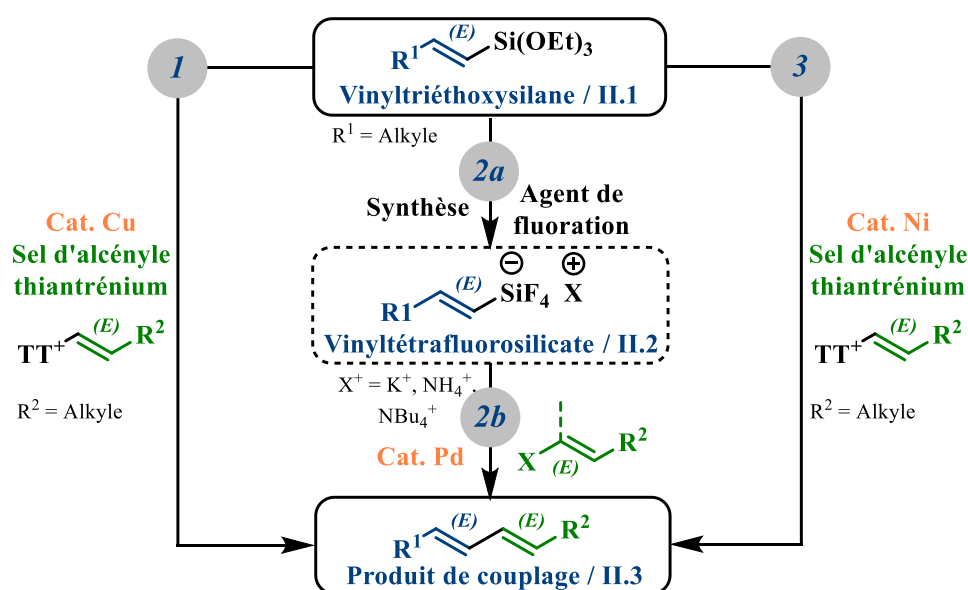


Figure 50 : Transformations des vinylsiloxanes (II.1) et des vinylsilicates (II.2) par des réactions métallocatalysées.

La première section discute de la recherche menée sur la transformation d'un vinylsiloxane (**II.1**) avec un sel de thianthrénum (**II.4**), par une réaction de couplage catalysée au cuivre (Figure 51), pour former un diène conjugué (**II.5**). Cette section du projet a été amenée par les récentes découvertes du groupe du Pr. Riant dans le domaine de la transformation des vinylsiloxanes, et par le développement très importants des sels de thianthrénum.

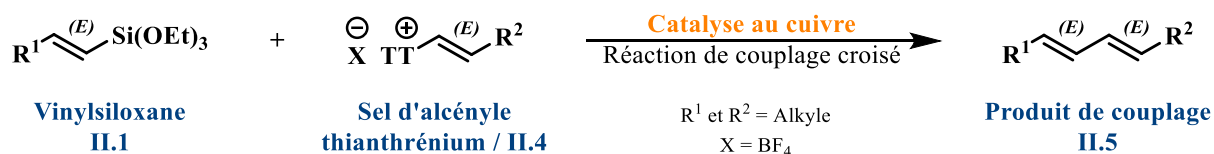


Figure 51 : Réaction de couplage, catalysée au cuivre, d'un vinylsiloxane (II.1) avec un sel d'alcényle thianthrénium (II.4).

Les tests effectués n'ayant pas permis d'amener au produit de couplage souhaité, à savoir un diène conjugué, deux voies distinctes principales ont été envisagées pour ce projet de recherche.

L'une consiste à synthétiser puis employer des vinyltétrafluorosilicates (II.2) en tant que précurseur activé du vinylsiloxane (II.1) pour la réaction de couplage. L'autre voie consiste à utiliser les deux partenaires de la réaction initiale, le vinylsiloxane (II.1) et le sel de thianthrénium (II.4), dans une réaction de couplage croisé catalysée au nickel avec des conditions adaptées. Ceux-ci ont donc l'objet d'une deuxième et d'une troisième section.

La deuxième section discute des recherches menées sur la synthèse des vinylsilicates (II.2) et de leurs utilisations dans des réactions de couplage métallocatalysées (Figure 52), menant au produit de couplage (II.3). En effet, il a été proposé que les vinyltétrafluorosilicates (II.2) pouvaient être des équivalents activés aux vinylsiloxanes (II.1), car ces derniers ne peuvent réagir qu'en présence d'un agent activant fluoré (tel que le TBAT). La présence de quatre ions fluorures sur le centre silicié peut donc amener à une espèce plus réactive et donc à la possibilité d'effectuer des réactions qui ne sont pas possibles au départ des vinylsiloxanes. Par ailleurs, l'activation des vinylsiloxanes a également fait l'objet d'une étude au cours de ce mémoire.

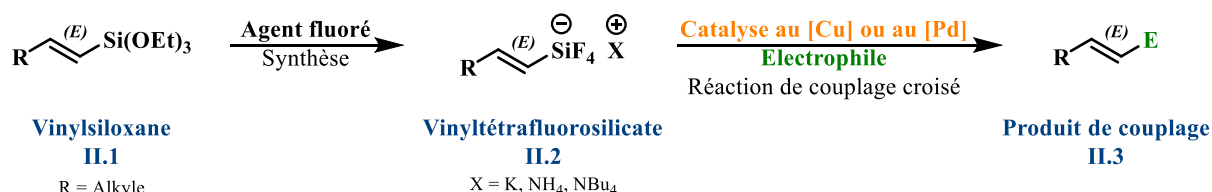


Figure 52 : Synthèse des vinyltétrafluorosilicates (II.2) au départ des vinylsiloxanes (II.1) et utilisation de ceux-ci en tant qu'équivalent activé pouvant être utile dans les réactions de couplage métallocatalysées menant au produit souhaité (II.3).

La troisième section discute des essais complémentaires menées sur la transformation des vinylsiloxanes (II.1), avec un sel d'alcényle thianthrénium (II.4), par une réaction de couplage catalysée au Nickel (Figure 53). Le produit souhaité est, tout comme dans la première section, un diène conjugué (II.5), obtenu par la formation d'une liaison entre les deux partenaires insaturés.

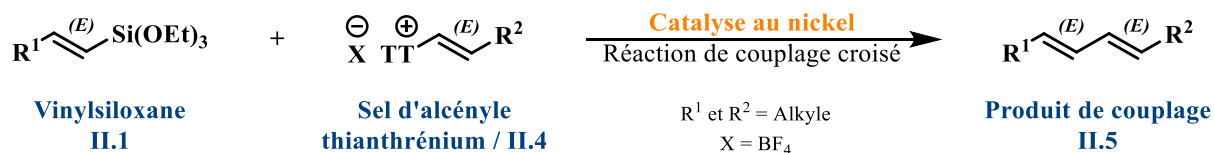


Figure 53 : Réaction de couplage, catalysée au nickel, d'un vinylsiloxane (II.1) avec un sel d'alcényle thianthrénium (II.4).

L'exploration de ces différentes transformations de vinylsiloxanes et de vinylsilicates par des réactions métallocatalysées ouvrent la voie à des perspectives intéressantes pour l'avenir.

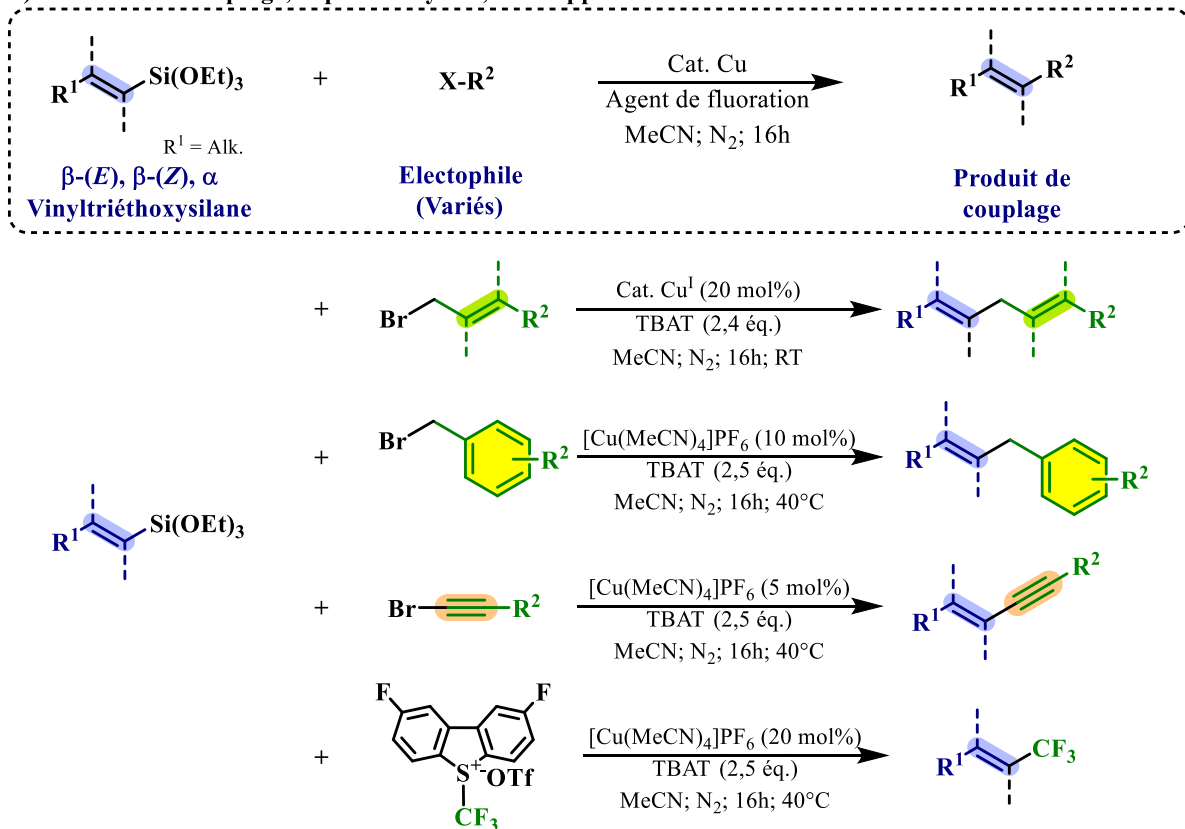
Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion

1 Transformations cupro-catalysées de vinylsiloxanes

Ce projet de recherche a débuté par l'étude de la réaction de couplage, cupro-catalysée, des vinylsiloxanes avec des sels d'alcényle thianthrénium. Ceux-ci ont été synthétisés au laboratoire (Section V - 2.1 à 2.4). Il s'agit de deux espèces très intéressantes, qui sont de plus en plus employées dans les réactions de couplage tels que cela a été explicité (Chapitre I).

Les vinyltriéthoxysilanes sont étudiés depuis plusieurs années dans le laboratoire du Pr. Riant et plusieurs réactions de couplage, cupro-catalysées, ont déjà été développées avec différents électrophiles (Figure 54a).^[94,95,97-99] Ces réactions, menant à des produits différents, ont été effectuées avec des conditions optimisées relativement semblables.

a) Réactions de couplage, cupro-catalysées, développées au laboratoire du Pr. Riant



b) Réaction de couplage, cupro-catalysée, étudiée dans cette section du mémoire

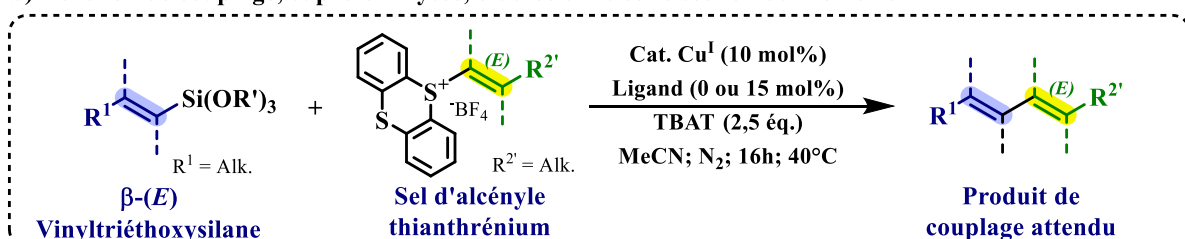


Figure 54 : Réactions de couplages, cupro-catalysées, développées au laboratoire du Pr. Riant (a) et la réaction de couplage étudiée dans cette section du mémoire (b).

La réaction de couplage du vinylsiloxane et du sel d'alcényle thianthrénum (Figure 54b) qui a été étudiée dans ce mémoire, est semblable au couplage développé précédemment. En effet, la réaction générale reste identique et l'électrophile employé dans ce cas est similaire au réactif d'Umemoto employé dans la réaction de trifluorométhylation au départ d'un vinylsiloxane. Ainsi, les conditions optimisées des réactions, précédemment développées, ont été appliquées dans le cadre de cette exploration (Figure 55) en suivant la même procédure (Section V- 3.1.1).

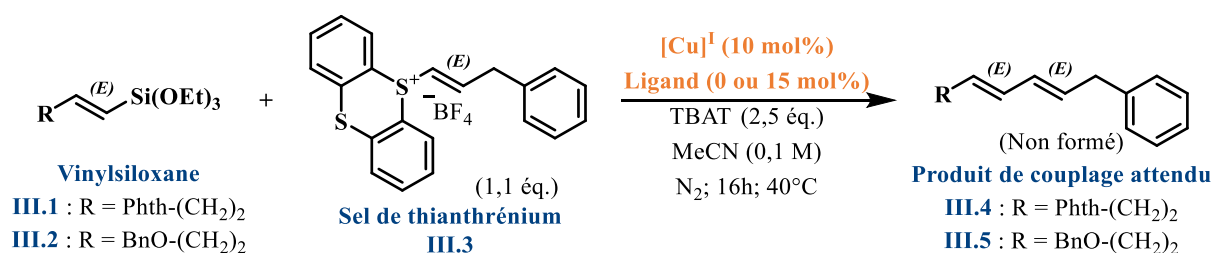


Figure 55 : Réactions de couplage testées pour la transformation, cupro-catalysée, des vinylsiloxanes (III.1 et III.2) avec le sel d'allylbenzène thianthrénum (III.3). (Phth = Phthalimide, Bn = Benzyle)

Les différents essais effectués sont résumés ci-dessous (Tableau 5) avec les conditions exactes et le substrat engagé dans cette tentative (Figure 55). En effet, la voie de synthèse a été testée sur deux substrats différents (**III.1** et **III.2**) et sur deux catalyseurs de cuivre. L'assistance de ligand (azoté ou phosphoré) a également été testée.

Tableau 5 : Essais réalisés pour la réaction de couplage, cupro-catalysée, considérée.

	Substrat	[Cu] ^I	Ligand	Produit
1	III.1	[Cu(MeCN) ₄]PF ₆	/	0 %
2	III.2	[Cu(MeCN) ₄]PF ₆	/	
3			dppp	
4			phen	
5		CuTc	/	

Les précurseurs de cuivre sont ceux qui ont été employés dans les réactions optimisées décrites précédemment (Figure 54a). Le [Cu(MeCN)₄]PF₆ est le plus courant, c'est pourquoi il a été engagé à plusieurs reprises. Le CuTc (thiophène-2-carboxylate de cuivre (I)) a également été testé car il était utile dans les réactions d'allylation des vinylsiloxanes.^[95] En ce qui concerne les ligands testés, le dppp (1,3-bis(diphénylphosphino)propane) et le phen (phénanthroline), présentés ci-dessous (Figure 56), sont très couramment utilisés dans des réactions de couplage.

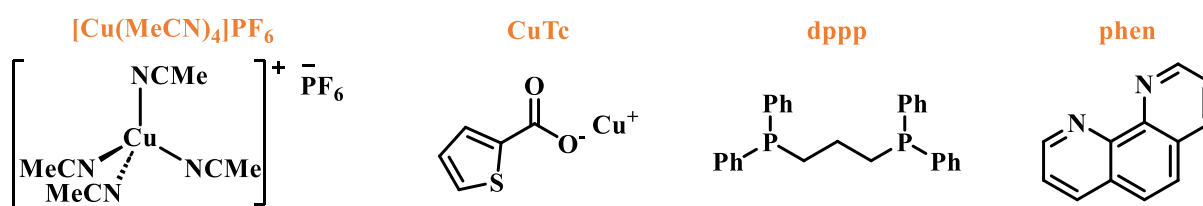


Figure 56 : Structure des complexes et des ligands employés pour les tests de réaction de couplage d'un vinylsiloxane avec un sel d'alcényle thianthrénum.

Les résultats de ces tests (Tableau 5) de couplage, au départ d'un vinylsiloxane et d'un sel d'alcényle thianthrénium n'ont pas permis de former le produit de couplage souhaité (**III.4** ou **III.5**) (Figure 55). En effet, bien que ces vinyltriéthoxysilanes peuvent être couplés avec différents électrophiles, dans ces conditions, ils ne semblent pas former de nouvelles liaisons avec l'alcène du sel de thianthrénium (**III.3**). Le spectre RMN¹H (Figure 57a) du produit brut du premier test (Tableau 5 – entrée 1), démontre que le diène souhaité (**III.4**) n'est pas présent. En effet, les seuls signaux présents dans la zone du spectre où le produit est recherché (Figure 57b), ne correspondent pas au produit, mais à un sous-produit qui a été caractérisé (Figure 57c).

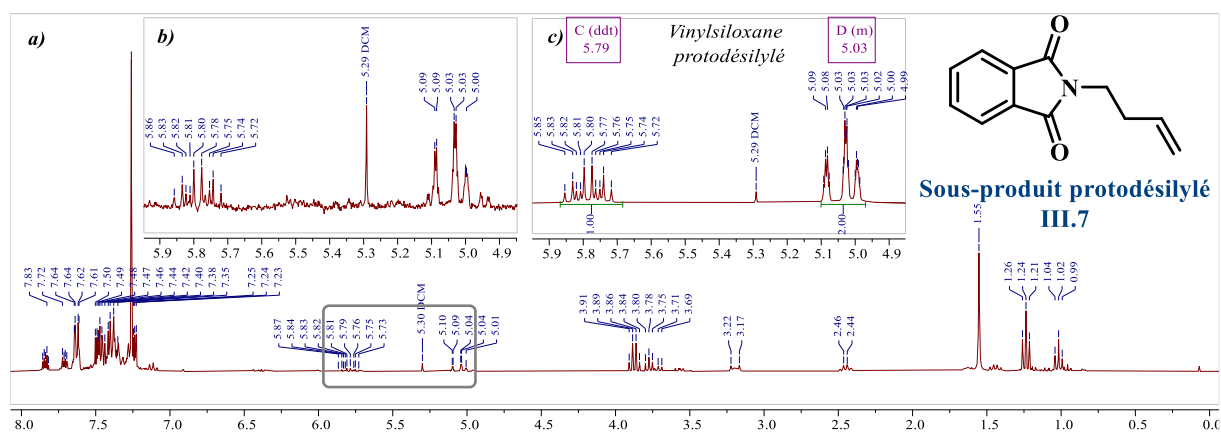


Figure 57 : Spectres RMN ¹H issus de la réaction de couplage, cupro-catalysée, du premier test. Spectre complet du produit brut (a), zone (5,95 – 4,85 ppm) du même spectre (b) et zone (5,95 – 4,85 ppm) du spectre du produit protodésilylé (c).

Il s'agit du sous-produit de protodésilylation du vinylsiloxane (Figure 58). Cela démontre que le cycle catalytique réalise plus favorablement la protodésilylation que la réaction de couplage croisé. Les données spectrales complètes (RMN ¹H) de ce sous-produit sont disponibles dans ce rapport (Section V - 3.1.1).

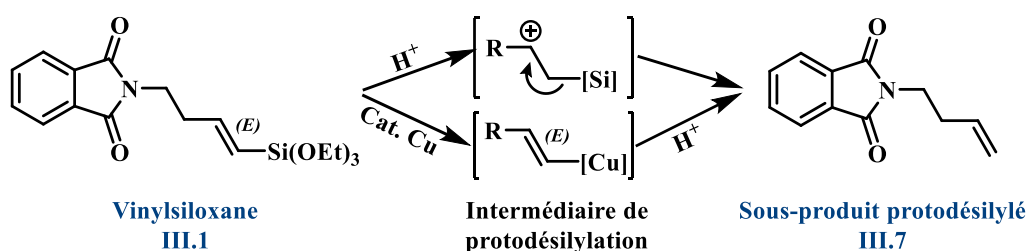


Figure 58 : Réaction (et intermédiaires) de protodésilylation du vinylsiloxane menant au sous-produit observé.

La transformation non-souhaitée du vinylsiloxane par des conditions optimisées indique que l'organocuvreux (généré par transmétalement) n'interagit pas convenablement avec le sel de thianthrénium. Le mécanisme défavorable à une réaction de couplage pourrait, cependant, être contournée par l'utilisation d'espèces différentes (tels que les vinyltétrafluorosilicates) ou d'un catalyseur métallique différent. L'étude de ces alternatives au projet initial pourrait être une opportunité quant au développement de nouvelles transformations au départ des vinylsiloxanes. Les deux sections suivantes discutent des résultats de la recherche menée sur ces alternatives.

2 Transformations métallocatalysées de vinylsilicates

Les transformations des vinyltriéthoxysilanes en vinylsilicates et l'utilisation de ceux-ci au sein des réactions de couplage, sont des sujets très intéressants dans le cadre de ce mémoire. En effet, la présence d'un agent de fluoration est cruciale pour les réactions de couplage des vinylsiloxanes car les ions fluorures activent le centre silicié par formation d'un fluorosilicate. Ainsi, ces espèces silicates pentacoordonnées sont proposées comme des intermédiaires plus réactifs que leurs équivalents trialcoxysilanes.^[125] Ainsi, ces espèces fluorées stables se présentent comme un outil synthétique prometteur, qui permettrait de développer des nouvelles réactions de couplage qui ne sont pas possibles au départ des vinylsiloxanes.

Cependant, malgré les avantages prometteurs de ces espèces, il s'agit d'un domaine encore sous-étudié, autant au niveau de leurs synthèses que de leurs utilisations. Ainsi, cette section du mémoire a pour objectif de développer la synthèse de ces composés, puis d'étudier leurs utilisations dans des réactions de couplage. De plus, une brève étude concernant la complexation, des vinylsiloxanes et des vinylsilicates, par des ions fluorures, est également discutée à la fin de cette section.

2.1 Synthèse des vinyltétrafluorosilicates

Le développement de la synthèse des vinyltétrafluorosilicates au départ des vinylsiloxanes, employées dans le cadre de ce mémoire s'est basée sur les travaux méconnus du Pr. Van Hoveln et de son équipe. En effet, ils ont décrit, en 2012, la synthèse de quelques composés tétrafluorosilicates à partir de substrats simples avec des agents de fluoration inorganiques (KHF_2 et NH_4HF_2).^[125] Cette procédure de transformation permet d'atteindre sélectivement les organotétrafluorosilicates stables et plus réactifs que leurs homologues organotrialcoxysilanes.

La solubilité de ces composés présente, néanmoins, l'inconvénient d'être peu soluble dans les solvants organiques et aqueux. Ainsi, dans le cadre de ce projet, la synthèse de ces composés a été réalisée avec les mêmes agents de fluoration inorganiques (KHF_2 et NH_4HF_2), mais aussi avec un agent de fluoration organique, à savoir le TBAHF_2 (également noté NBu_4HF_2). En effet, les espèces silicates étant anioniques, le contre ion cationique (K^+ , NH_4^+ , ou NBu_4^+) peut jouer un rôle important au niveau de la solubilité du composé, et donc, de son utilisation dans une réaction ultérieure. Il est donc primordial que la réactivité recherchée au sein d'une réaction, ne soit pas limitée par une faible solubilité du composé.

2.1.1 Préparation avec des agents de fluoration inorganiques

La transformation des vinylsiloxanes en vinylsilicates, par un agent de fluoration inorganique, a été réalisée avec les conditions proposées dans l'article utilisé.^[125] Les conditions employées sont relativement simples, puisque le substrat est simplement mis en présence de l'agent de fluoration, formant ainsi le produit qui précipite. Il faut remarquer que dans le cas de l'utilisation d'un agent inorganique, le milieu réactionnel est nécessairement biphasique, tel que cela est décrit par la procédure générale (Section V - 2.5.1). Dans le cadre de ce mémoire, la réaction a été testée au départ d'un vinyltriéthoxysilane (**III.8**) (Figure 59), avec le KHF_2 d'une part et le NH_4HF_2 d'autre part pour obtenir les vinylsilicates (**III.9** ou **III.10**) correspondants.

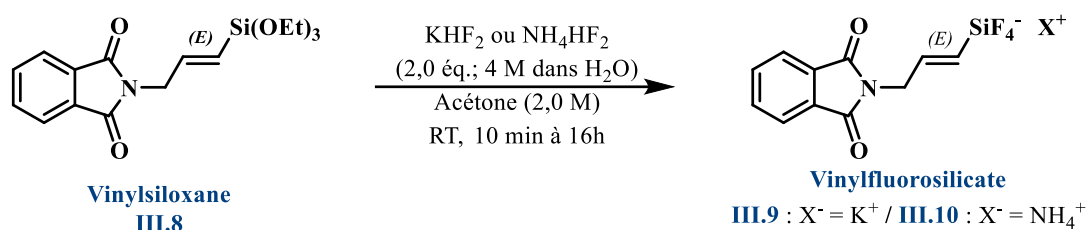


Figure 59 : Voie de synthèse étudiée pour la préparation des vinyltétrafluorosilicates avec KHF_2 et NH_4HF_2 .

L'analyse du produit formé, par précipitation au cours de la réaction, n'a cependant pas pu être correctement réalisée. En effet, comme cela est rapporté dans la littérature, la solubilité de ces composés est relativement faible et ils ne peuvent pas toujours être détectés par RMN. Dans notre cas, malgré plusieurs solvants deutérés testés (D_2O , d_6 -DMSO, CDCl_3), les spectres issus de l'analyse RMN ^1H sont très mal résolus. Ainsi, la présence et la qualité du produit n'ont pas pu être confirmés avec certitude par une analyse de résonance magnétique nucléaire.

La solubilité très faible de ces composés étant problématique pour l'analyse RMN et donc pour leurs utilisations dans une réaction, il a été préférable de poursuivre cette investigation avec l'utilisation d'un agent de fluoration permettant l'introduction d'un cation organique.

2.1.2 Préparation avec des agents de fluoration organiques

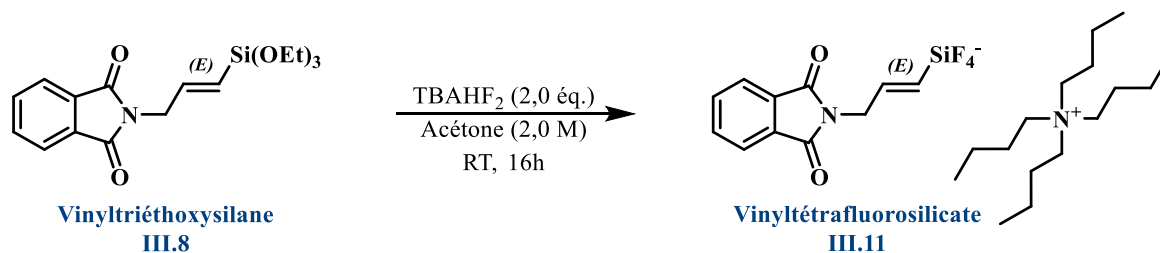
La transformation de ces vinylsiloxanes en vinylsilicates par un agent de fluoration organique, tel que le TBAHF_2 , a été réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment. Le choix s'est tourné vers le TBAHF_2 qui est connu pour être un agent d'activation efficace, bon marché et plus économique en atomes que le TBAT .^[126]

L'agent de fluoration étant de nature organique, dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'employer de l'eau dans cette réaction et le milieu réactionnel est donc monophasique. La réaction est donc très simple à mettre en place car le vinylsiloxane est simplement dissout dans de l'acétone en présence de TBAHF_2 , tel que cela est décrit dans la procédure générale (Section V - 2.5.2).

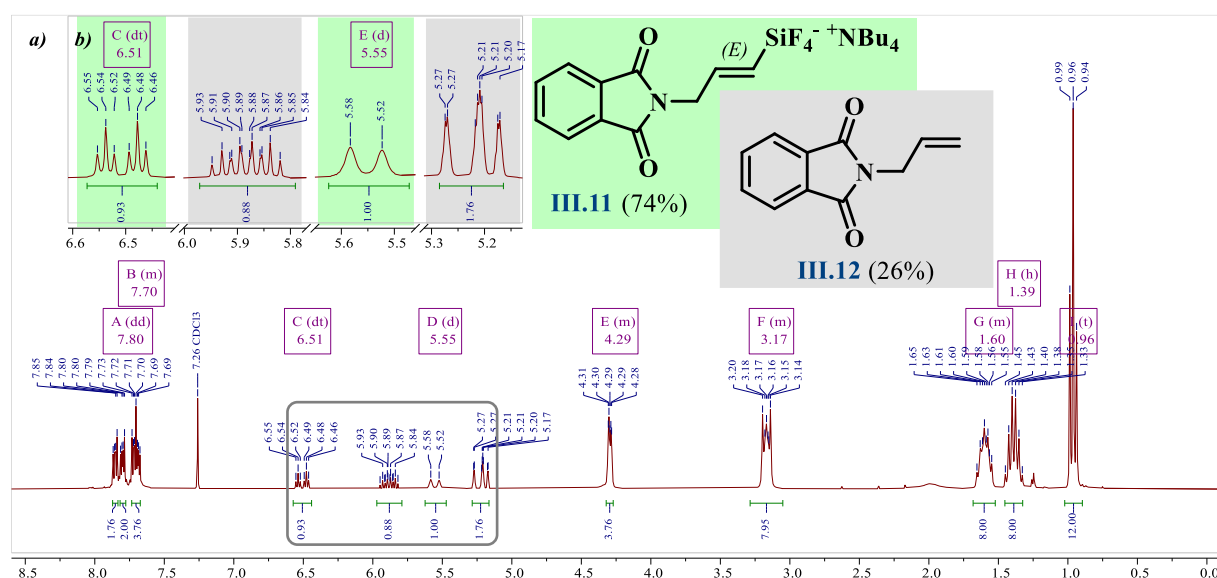
Vinyltriéthoxysilane
 III.8

TBAHF₂ (2,0 éq.)
 Acétone (2,0 M)
 RT, 16h

Vinyltétrafluorosilicate
 III.11



Le produit, obtenu par lavage aqueux du milieu réactionnel, a été analysé simplement. En effet, dans ce cas, il ne s'agissait pas d'un précipité insoluble mais d'une cire qui a pu être diluée dans le solvant deutéré. Le spectre du produit dans le CDCl_3 (Figure 61a) révèle que le produit souhaité (**III.11**) a bien été formé. Cependant, deux autres signaux (en gris) sont facilement distingués des signaux du produit (en vert) (Figure 61b).



Ce spectre démontre que la réaction conduit à un mélange constitué du vinyltétrafluorosilicate recherché (**III.11** - 74 %), et du produit de protodésilylation (**III.12** - 26 %) (Figure 61). Ainsi, cela abaisse le rendement qui n'est que de 29 % au final. En ce qui concerne l'analyse RMN ^{19}F , celle-ci ne présente qu'un seul signal (à -118,76 ppm), ce qui prouve clairement que le vinyltétrafluorosilicate (**III.11**) a été formé sélectivement. En effet, l'activation du centre silicié (par des ions F^-) peut conduire à différentes espèces (tel que SiF_6^{2-}), ce qui n'est pas le cas ici.

40 | Page

La synthèse des vinyltétrafluorosilicates a aussi été testée au départ d'un vinyltriéthoxysilane différent (**III.13**). En effet, cette transformation est rapportée dans la littérature comme étant dépendante du substrat, ou tout au moins, lorsque l'agent fluoré utilisé est du KHF_2 .^[125] Ainsi, ce vinylsiloxane (**III.13**) a été engagé dans la réaction (Figure 62) avec les mêmes conditions que celles utilisées précédemment (Figure 60) avec le même agent de fluoration organique.

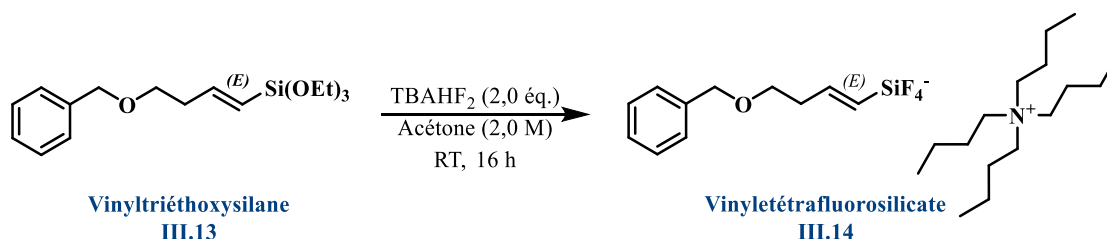


Figure 62 : Voie de synthèse étudiée pour la préparation des vinyltétrafluorosilicates avec du TBAHF_2 (Réaction 2).

Le produit obtenu à l'issue de cette réaction étant également une cire, le produit a pu être analysé sans problème en RMN ^1H . Le spectre du produit dans le CDCl_3 (Figure 63) révèle que le produit souhaité (**III.14**) a été formé sans aucun sous-produit de protodésilylation et ce avec un rendement de 62%. Les données spectrales de ce composé pur (non-référencé dans la littérature) sont disponibles dans ce document (Section V - 2.5.2).

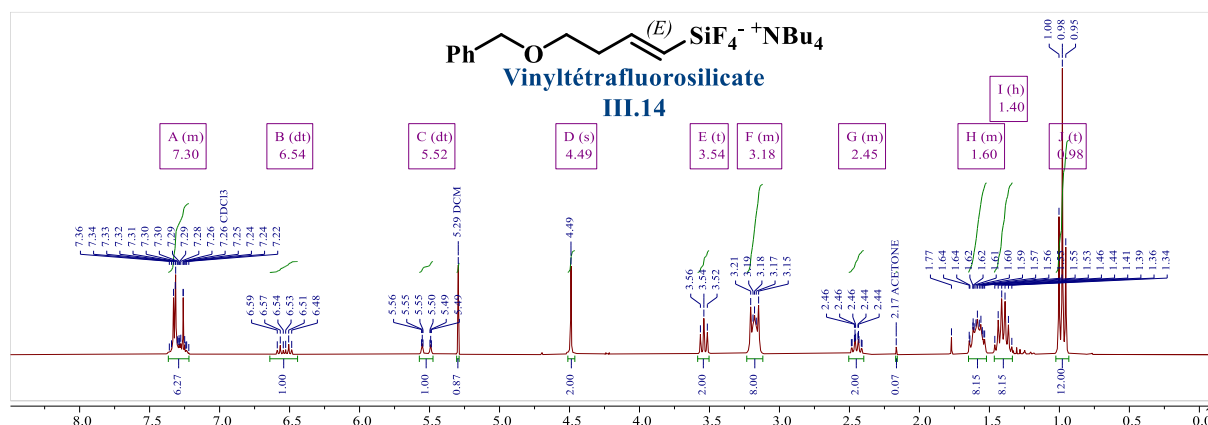


Figure 63 : Spectre RMN ^1H issu de la synthèse des vinyltétrafluorosilicates avec le TBAHF_2 . (Réaction 2)

L'analyse RMN ^{19}F ne présente qu'un seul signal (à -119,33 ppm), ce qui prouve également que le vinyltétrafluorosilicate (**III.14**) a bien pu être formé sélectivement, tel que cela était le cas précédemment. Sur base de ces observations, cela démontre que l'agent TBAHF_2 semble permettre une réaction sélective dans ces conditions (2,0 équivalents).

Afin d'optimiser le rendement de la transformation précédente du vinylsiloxane (**III.13**) en vinylsilicate (**III.14**), différents solvants ont été testés dans les mêmes conditions. Les solvants sélectionnés pour cette brève optimisation étaient : le tétrahydrofurane et le dichlorométhane. Cependant, aucun de ces solvants n'a permis de former le silicate souhaité. Les meilleures conditions actuelles sont donc celles présentées précédemment (Figure 62).

2.2 Transformation cupro-catalysée

La transformation du vinyltétrafluorosilicate synthétisé (**III.14**) par une réaction de couplage, cupro-catalysée, avec du bromure de benzyle a été étudiée dans le cadre de ce projet (Figure 64). Les conditions de cette réaction ont été adaptées sur base de celles utilisées dans la réaction de couplage des vinylsiloxanes avec du bromure de benzyle (Figure 54a). L'utilisation d'un vinylsilicate étant déjà activé par des ions fluorures, il n'est effectivement plus nécessaire d'engager 2,5 équivalents de TBAT. Ainsi, la première réaction a été réalisée sans agent de fluoruration et la seconde avec seulement 0,5 équivalent (Section V - 3.1.2), afin que des ions fluorures soient disponibles si cela est tout de même nécessaire à la réaction.

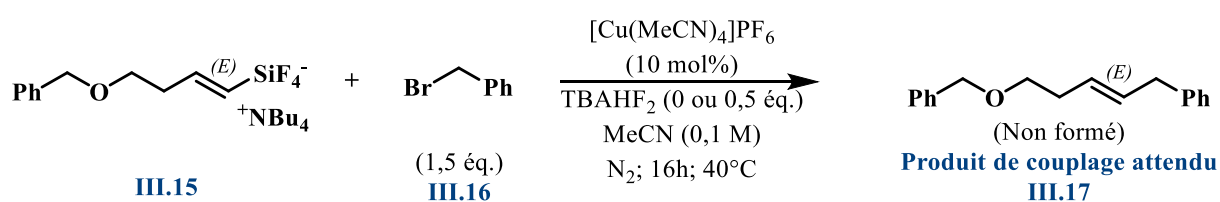


Figure 64 : Réactions de couplage testées pour la transformation, cupro-catalysée, d'un vinyltétrafluorosilicate (**III.15**) avec du bromure de benzyle (**III.16**).

L'analyse des spectres RMN ^1H des produits bruts de ces deux réactions (reproduites à plusieurs reprises de manière reproductible), semblent démontrer que le produit souhaité (**III.17**) n'a pas été obtenu. Le spectre de la réaction réalisée en présence du TBAHF_2 (Figure 65a) démontre clairement que la réaction mène à un sous-produit. En effet, les deux signaux présents dans la zone du spectre où le produit est recherché (Figure 65b) correspondent à un sous-produit. Ce dernier n'a pas pu être identifié clairement, néanmoins, il ne s'agit pas d'un sous-produit de protodésilylation mais plutôt du dimère correspondant (**III.18**). Celui-ci est souvent rencontré dans les réactions cupro-catalysées des vinylsiloxanes et est attribué à une décomposition du vinylcuivreux par voie radicalaire. La présence de ce sous-produit indique que le cycle catalytique ne suit donc pas la voie souhaitée menant au produit.

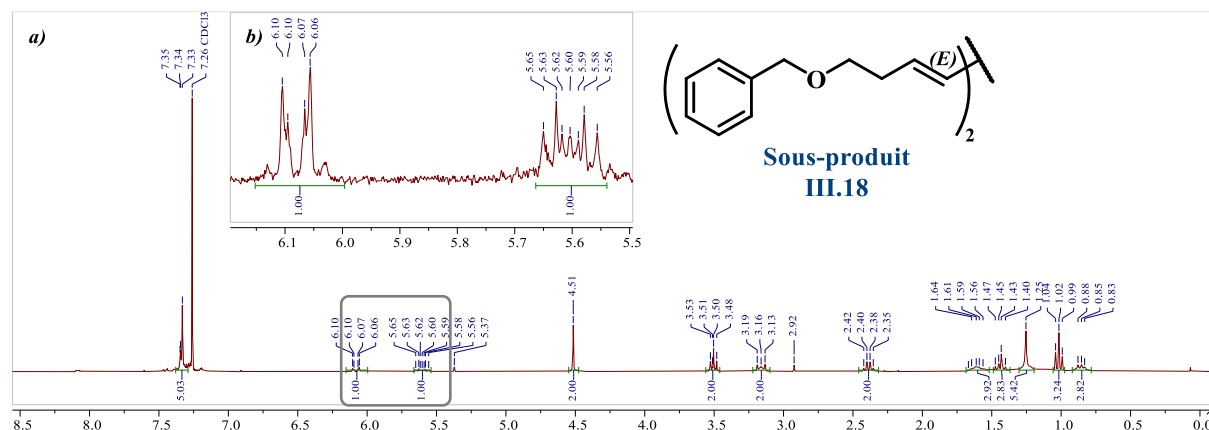


Figure 65 : Spectres RMN ^1H issus de la transformation des vinyltétrafluorosilicates avec le TBAHF_2 . Spectre complet du produit brut (a), zone (6,2 – 5,5 ppm) du même spectre (b).

Ces réactions de couplage, cupro-catalysées, ne permettent donc pas d'atteindre le produit souhaité suite à une mauvaise interaction avec le complexe de cuivre. Afin de remédier à cette problématique, il a été proposé de tester la capacité de transmétallation des fluorosilicates avec d'autres métaux et d'envisager le palladium comme modèle d'étude.

2.3 Transformation pallado-catalysée

La transformation du vinyltétrafluorosilicate synthétisé (**III.15**) par une réaction de couplage, pallado-catalysée, avec de l'iodobenzène a été étudiée dans le cadre de ce projet. Pour cause, la catalyse au palladium étant très courante dans les réactions de couplage, y compris les réactions de couplage de Hiyama, il a été proposé de tester cette transformation en présence de palladium. Pour cela, trois réactions différentes ont été testées au départ du vinylsiloxane (**III.13**) d'une part et du vinylsilicate (**III.15**) d'autre part. Les réactions réalisées au départ du vinylsiloxane ont pour intérêt de pouvoir confirmer qu'elles permettent bien de former le produit recherché et de pouvoir comparer les rendements obtenus.

Le schéma réactionnel ci-dessous (Figure 66) résume les conditions générales employées au cours de ces différents tests. Ces systèmes catalytiques et conditions réactionnelles, provenant de la littérature, décrivent la réaction de couplage d'un vinylsiloxane avec un halogénobenzène par une voie pallado-catalysée.^[41,127-129] Dans le cadre de cette étude, le choix de l'électrophile s'est tourné vers cet iodobenzène (**III.19**), qui correspond à un électrophile activé, afin de maximiser la possibilité d'aboutir au produit de couplage (**III.20**). Il s'agit donc d'une réaction de couplage entre un composé vinylsilicié et un groupement aryle.

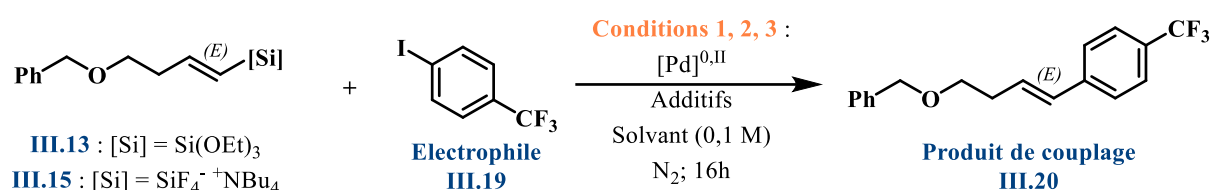


Figure 66 : Réactions de couplage testées pour la transformation, pallado-catalysée, d'un vinylsiloxane (**III. 13**) et d'un vinyltétrafluorosilicate (**III.15**) avec un iodobenzène activé (**III.19**).

Dans le cas où la réaction est menée au départ du vinylsiloxane, la présence de 2,5 équivalents de TBAT est indispensable contrairement à la réaction menée au départ du vinylsilicate (qui est l'équivalent activé du vinylsiloxane).

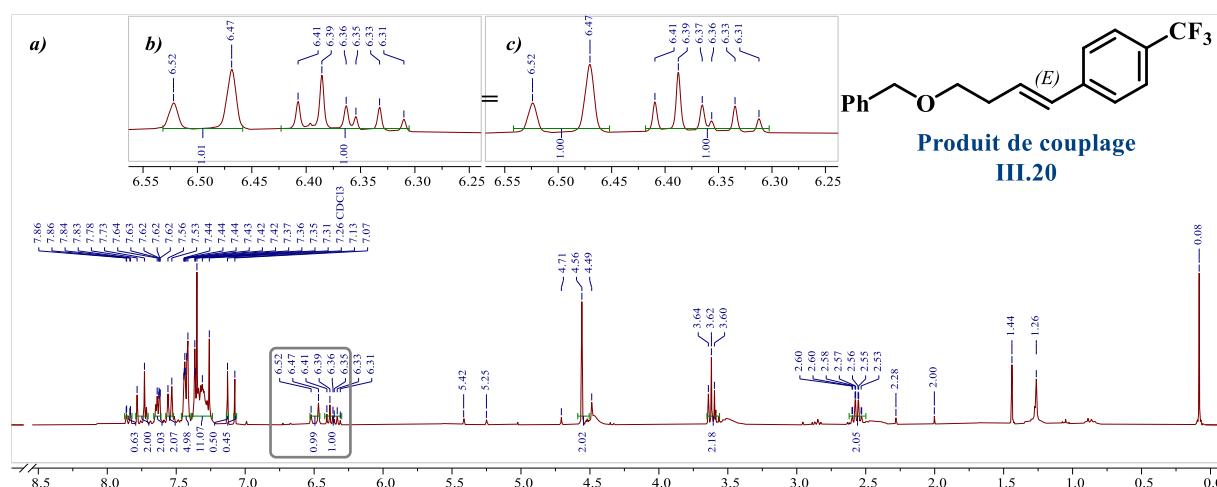
Les conditions précises dans lesquelles ont été menées ces réactions de couplage et les rendements (déterminés par dosage RMN) du produit de couplage (**III.20**) sont résumés ci-dessous (Tableau 6). Le bis(dibenzylidèneacétone)palladium(0) correspond au catalyseur Pd(dba)₂. Les réactions ont été réalisées suivant la procédure générale (Section V - 3.2).

Tableau 6 : Essais réalisés pour la réaction de couplage, pallado-catalysée, des vinylsiloxanes (III.13) et des vinylsilicates (III.15) avec un électrophile activé (III.20). †Rendements déterminés par dosage RMN.

	Cat. [Pd] (mol%) + additif	Solvant + Température (°C)	Rendements III.20†	
			Au départ du vinylsiloxane III.13	Au départ du vinylsilicate III.15
1 ^[127]	[Pd(Allyl)Cl] ₂ (3 mol%) + P(OEt) ₃ (5 mol%)	THF 50 °C	70 %	10 %
2 ^[128]	Pd(dba) ₂ (10 mol%)	DMF 85 °C	44 %	17 %
3 ^[129]	Pd(dba) ₂ (5 mol%) CuI (5 mol%)	THF 25 °C	54 %	13 %

Les réactions menées au départ du vinylsiloxane (III.13) ont menées au produit souhaité avec des rendements RMN équivalents aux rendements rapportés dans la littérature considérée pour la réaction. Ces résultats satisfaisants prouvent donc que la réaction fonctionne effectivement bien, pour la transformation souhaitée, dans les conditions mises en place. Par ailleurs, le produit de couplage a même été isolé et caractérisé (Section V - 3.2).

Les réactions menées au départ du vinylsilicate (III.15) ont également permises d'obtenir le produit de couplage souhaité. Les rendements RMN indiquent que la réaction atteint l'objectif recherché de manière non négligeable (entre 10 et 17%). Il faut remarquer néanmoins que la précision de ces résultats de dosage RMN n'est pas optimale car ces mesures ont été réalisées tardivement. Cependant, les spectres RMN ¹H des produits bruts démontrent que le produit est bien obtenu. En effet, le spectre présenté ci-dessous (Figure 67a), présente clairement les mêmes signaux (Figure 67b) que ceux du produit (III.20) purifié (Figure 67c).



Ainsi, ces tests prouvent que la transformation d'un vinyltétrafluorosilicate par une réaction de couplage, pallado-catalysée, est effectivement possible dans différentes conditions. Les trois réactions démontrent, en effet, clairement la présence du produit. De plus, ces résultats prouvant que les vinylsilicates peuvent être engagés dans une réaction de couplage pallado-catalysée, sont également confirmés par la littérature employée.^[125] Ces premiers résultats sont donc très encourageants et l'optimisation des conditions réactionnelles devraient permettre d'augmenter le rendement de ces réactions.

Ces premiers résultats démontrent qu'il est très intéressant de poursuivre le développement des vinylsilicates, qui sont actuellement encore sous-étudiés. En effet, ces espèces plus actives que les vinylsiloxanes permettraient d'aboutir au développement de nouveaux couplages grâce à cette nouvelle réactivité. De plus, la préparation de ces espèces étant réalisée simplement avec un agent de fluoration organique, il serait aisé de développer ce nouveau domaine.

2.4 Étude d'activation

2.4.1 Activation d'un vinyltriéthoxysilane

L'activation du centre silicié par un agent de fluoration est indispensable au vinylsiloxane pour lui permettre de réagir. Ainsi, dans le cadre de ce projet, il est intéressant d'étudier cette étape afin de déterminer l'espèce potentielle nécessaire pour mener à bien la réaction de couplage. En effet, l'ajout d'ions fluorures permet d'activer l'espèce siliciée, néanmoins, l'espèce résultante de cette activation n'a pas encore été déterminée. Pour amener quelques éléments de réponse, une première étude mécanistique a été réalisée.

Les réactions de couplage des vinyltriéthoxysilanes, développées au laboratoire du Pr. Riant, nécessitent toutes une activation par le TBAT qui est, pour rappel, un agent de fluoration. Ainsi, dans le cadre de cet essai, le vinyltriéthoxysilane (**III.8**) a simplement été mis en présence du TBAT, puis le mélange a été analysé en RMN ¹⁹F dans de l'acétonitrile deutéré (Figure 68). L'intérêt étant d'observer quels sont les différentes espèces fluorées formées. La synthèse des vinyltétrafluorosilicates étant réalisée par un agent de fluoration semblable au TBAT, il était attendu que la réaction mène à l'espèce tétrafluorosiliciée (**III.11**).

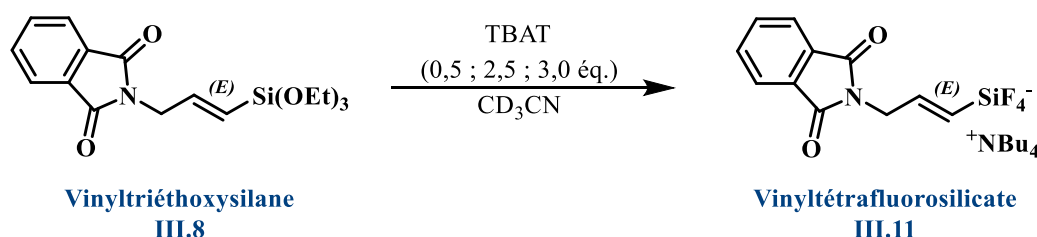


Figure 68 : Réaction d'activation du vinyltriéthoxysilane (**III.8**) avec le TBAT (0,5 à 3 éq.) dans un solvant deutéré.

Dans ce cas, trois tests avec des quantités variables (0,5 ; 2,5 et 3,0 équivalents) de TBAT ont été réalisés en suivant la procédure générale (Section V - 4.1). Le but étant de comprendre la manière dont les ions interagissent avec le silicium (Figure 69).

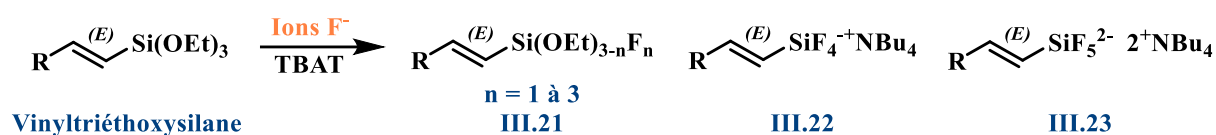


Figure 69 : Représentation des différents vinylsilicates possibles.

La présence de TBAT en défaut (0,5 équivalent) a pour conséquence de limiter la quantité d'ions fluorures disponibles. Ainsi, cela pourrait, soit limiter tout simplement la formation de tétrafluorosilicate (III.22) au départ du vinylsiloxane, soit limiter l'activation de chaque silicium en formant des espèces intermédiaires (III.21). La présence de TBAT en excès a pour intérêt d'examiner si ces conditions mènent le silicium à former une liaison complémentaire (III.23).

Les analyses spectrales des différents essais d'activation (Figure 70) sont très intéressantes. Elles démontrent que le vinyltétrafluorosilicate (III.11) est formé, et ce, indépendamment de la quantité de TBAT engagé. C'est principalement la quantité de vinyltétrafluorosilicate et de TBAF (fluorure de tétrabutylammonium) qui varie.

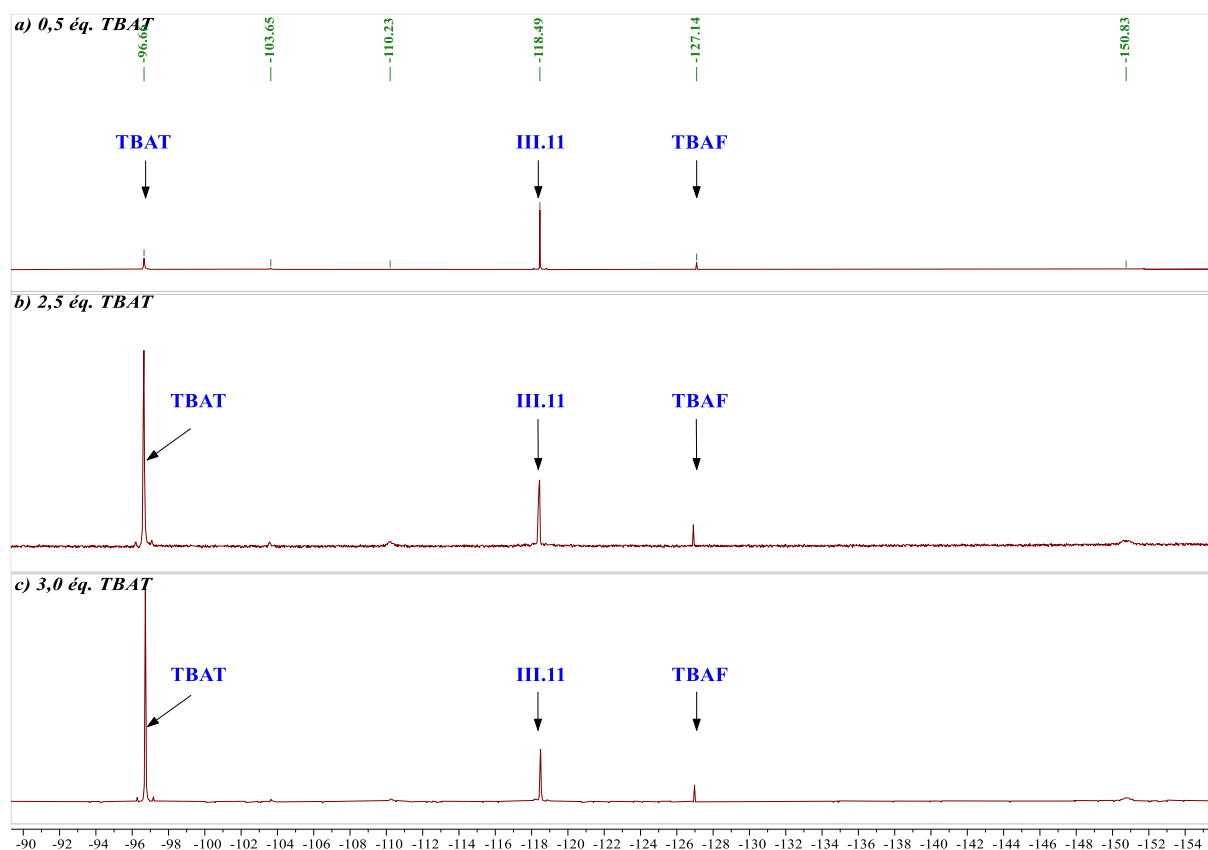


Figure 70 : Spectres RMN ^{19}F issus de l'activation du vinylsiloxane (III.8) par du TBAT, 0,5 éq. (a), 2,5 éq. (b) et 3,0 éq. (c). (Zone de -90 à -155 ppm)

L'attribution des signaux a été rendue possible grâce aux données recueillies lors de la synthèse du vinyltétrafluorosilicate (**III.11**), de l'analyse du TBAT et des données de la littérature.^[130] Les signaux de très faibles intensités (à -103,65 ; -110,23 ; et -150,83 ppm) n'ont, cependant, pas pu être interprétés à ce stade.

Cette étude prouve que les ions fluorures ont effectivement pour effet d'activer le vinylsiloxane en formant un vinyltétrafluorosilicate qui correspond effectivement à son homologue nécessaire au couplage. Cependant, en l'absence du cycle catalytique, il n'est pas possible actuellement de confirmer que le complexe métallique employé réalise le couplage au départ de cette espèce. En effet, l'éthylate de tétrabutylammonium, obtenu par la formation du vinylsilicate, est une espèce basique et nucléophile qui pourrait peut-être intervenir dans les mécanismes de couplage. Il est uniquement possible de confirmer que l'activation du vinylsiloxane en présence de TBAT peut mener au vinyltétrafluorosilicate tel que cela était proposé (Figure 68).

2.4.2 Activation d'un vinyltétrafluorosilicate

La transformation d'un vinyltétrafluorosilicate (**III.11**) en vinyltrifluorosilane (**III.24**) (Figure 71) a été testée afin d'amener des résultats complémentaires à la section précédente. En effet, l'éthérate de trifluorure de bore ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) a été utilisé, selon la procédure générale (Section V - 4.2), pour former un trifluorosilane. Cela afin de déterminer si le trifluorosilane correspond à une espèce active dans le cycle catalytique pour réaliser la réaction de couplage au départ du vinylsiloxane en présence du TBAT.

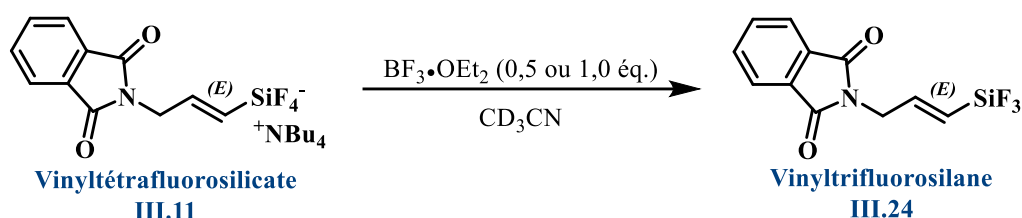
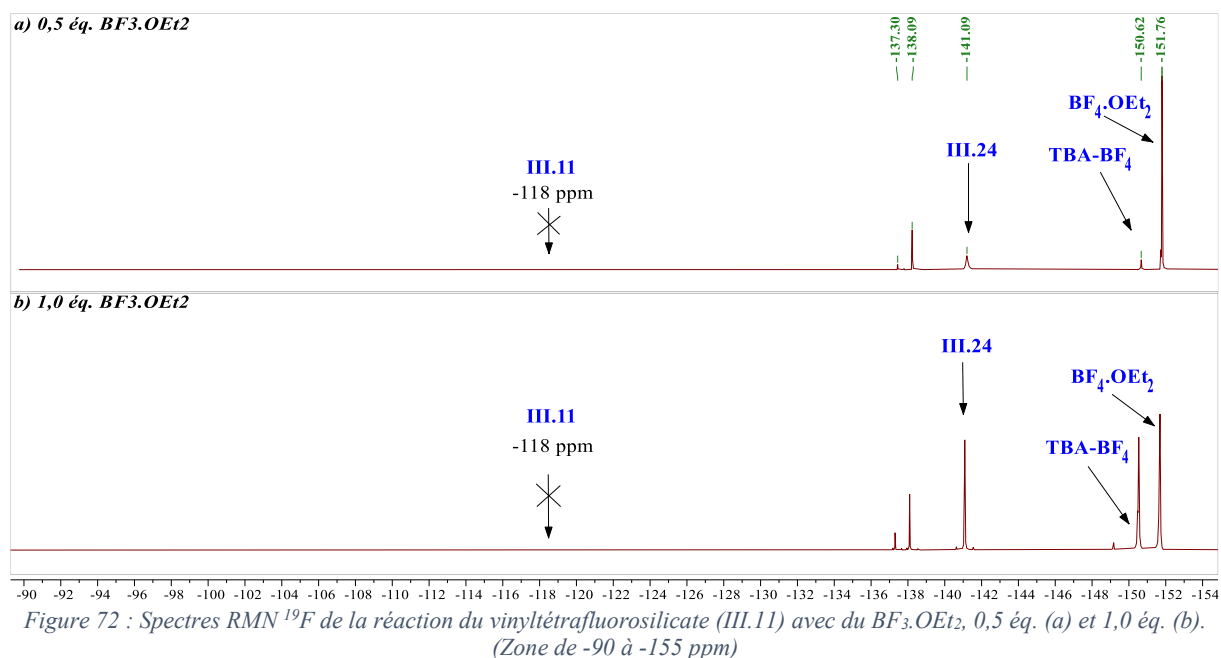


Figure 71 : Réaction des vinyltriéthoxysilane (**III.11**) avec du $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0,5 à 3 éq.) dans un solvant deutéré.

Le vinyltétrafluorosilicate (**III.11**) a été mis en présence de 0,5 et 1,0 équivalent d'éthérate de trifluorure de bore pour observer les différentes espèces qui sont amenées à apparaître. Les analyses spectrales RMN ^{19}F (Figure 72), indiquent que le substrat ($\delta = -118$ ppm), semble être totalement absent en faveur de plusieurs nouvelles espèces dont le produit souhaité (**III.24**) et le TBA- BF_4 (tétrafluorure de tétrabutylammonium). L'attribution proposée se base sur les données expérimentales pour le $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ et le TBA- BF_4 mais aussi sur les données de la littérature pour le trifluorosilane (qui le situe aux alentours de -140 ppm).^[131–134] Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que les signaux du vinyltrifluorosilane et du TBA- BF_4 évoluent conjointement avec la quantité de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ajoutée dans le milieu réactionnel.



Les signaux présents à -137,30 et -138,09 ppm n'ont, cependant, pas pu être attribués à ce stade. En effet, avec seulement un signal par espèce et le manque de données spectrales précises, il est difficile d'attribuer ces nouveaux signaux observés.

En corrélation avec les données spectrales de la littérature (citées précédemment), ces analyses démontrent que le trifluorosilane semble bien avoir été formé. Par ailleurs, aucun signal à -141 ppm n'a été rapporté dans les spectres de la section précédente (Figure 70). Cela, prouve que l'activation des vinylsiloxanes par le TBAT (Figure 68) ne mène pas à cette espèce trifluorée.

Afin de pouvoir compléter cette analyse, les vinyltrifluorosilanes ont été testés dans une réaction de couplage afin de déterminer si ces espèces pouvaient être employées par le cycle catalytique. Dans ce cas, le vinyltétrafluorosilicate (III.11) est mis en présence du $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ pour former le trifluorosilane (III.24) tel que cela a été observé précédemment (Figure 73). Ce dernier est alors disponible pour participer à l'éventuelle réaction de couplage, cupro-catalysée, avec le bromure de benzyle (III.16) et conduire au produit de couplage (III.25). La procédure est décrite à la fin de ce document (Section V - 4.2).

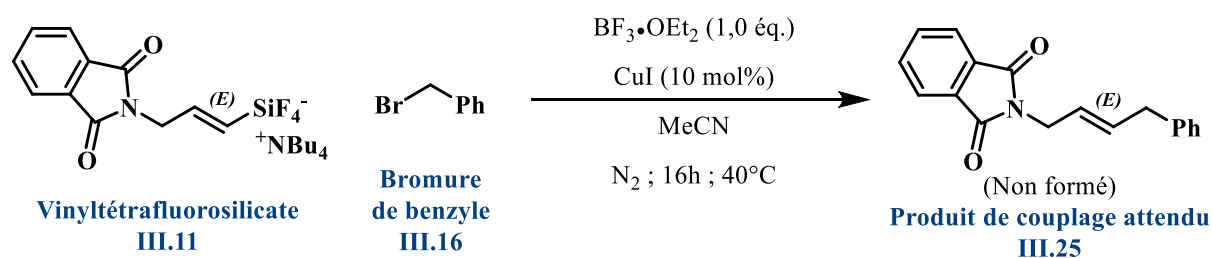


Figure 73 : Test de réaction de couplage du vinyltrifluorosilane dans une réaction de couplage, cupro-catalysée, après avoir été préparée in situ au départ du vinyltétrafluorosilicate.

Les spectres RMN ^1H de cette tentative de réaction, menée à deux reprises, indiquent (Figure 74a) que cette réaction mène au produit de protodésilylation correspondant (**III.12**). En effet, ces résultats présentent clairement les mêmes signaux (Figure 74b) que ceux du produit (**III.7**) purifié précédemment au cours de ce projet (Figure 74c). La seule différence étant que le sous-produit précédemment isolé possède un carbone en plus. Les données spectrales RMN ^1H sont disponibles à la fin de ce document (Section V - 4.2).

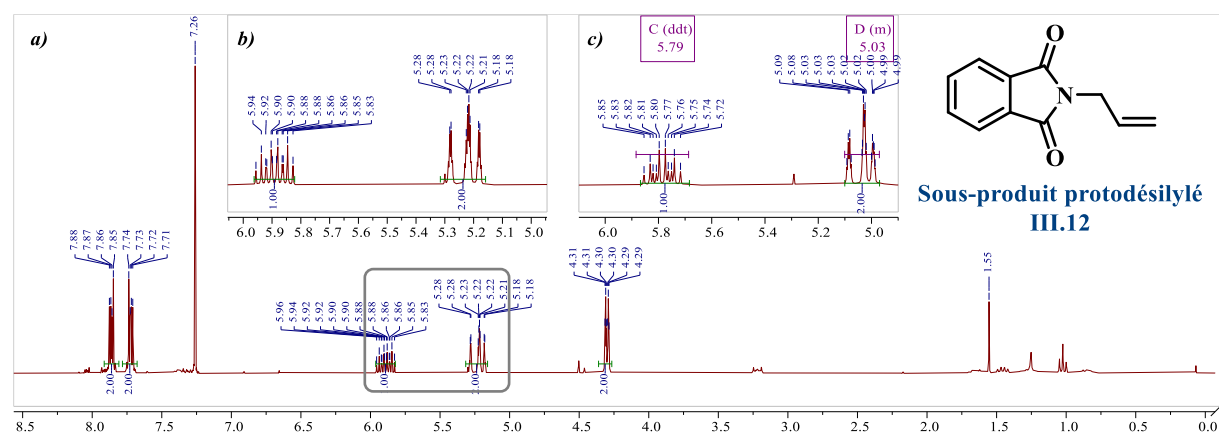


Figure 74 : Spectres RMN ^1H issus de la réaction de couplage, cupro-catalysée, du trifluorosilane. Spectre complet du produit brut (a), zone (6,0 – 5,0 ppm) du même spectre (b) et zone (6,0 – 5,0 ppm) du spectre du produit protodésilylé (c).

Cette tentative de réaction prouve donc que cette voie n'est pas favorable à la réaction de couplage mais plutôt à la formation du sous-produit de protodésilylation. Ainsi, l'utilisation des vinyltétrafluorosilicates semble être la voie privilégiée lors des réactions de couplage.

3 Réactivité du siloxane dans une réaction de couplage au nickel

La découverte récente (au laboratoire) d'une nouvelle réaction de couplage au nickel, d'un vinylsiloxane avec un sel de pyridinium, a permis d'envisager cette dernière section du projet. Ainsi, à l'image de l'objectif principal de ce mémoire et de cette nouvelle réaction, la réactivité d'un vinylsiloxane avec un sel de thianthrénum a été testée dans une réaction de couplage au nickel (Figure 75).

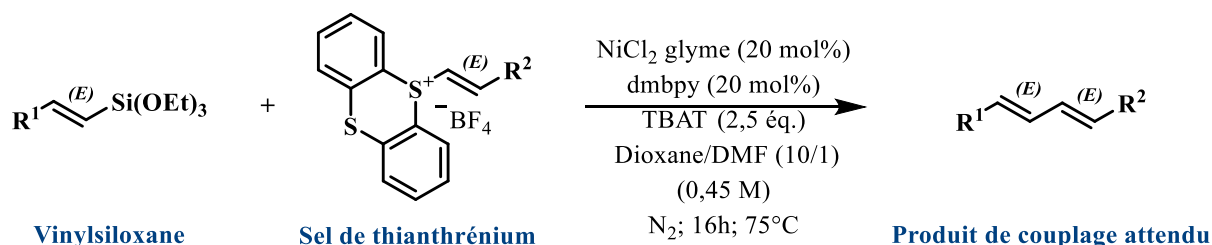


Figure 75 : Réaction générale des différents essais réalisés concernant la réaction de couplage, nickel-catalysée, d'un vinylsiloxane avec un sel de thianthrénum.

Les conditions employées dans cette section sont identiques à celles qui sont en cours de développement pour la réaction avec les sels de pyridinium. Celles-ci sont d'ailleurs issues de la littérature pour des réactions de couplage croisé entre deux partenaires.^[135–137]

Cette section se décline en deux parties en fonction du sel de thianthrénum employé car les réactions menées dans des conditions similaires, conduisent à des résultats différents.

La première partie de cette section concerne la transformation d'un vinylsiloxane (**III.8**) avec le sel de thianthrénum (**III.26**) présenté ci-dessous (Figure 76). L'objectif de cette réaction de couplage étant de former un diène conjugué (**III.27**). La procédure générale employée pour cette réaction est décrite dans le support d'information (Section V - 3.3 - Partie 1).

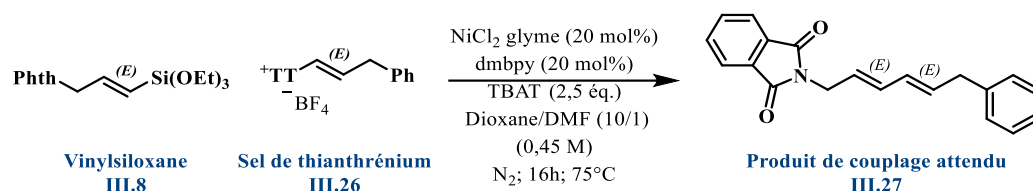


Figure 76 : Réaction de couplage testée pour la transformation, nickel-catalysée, d'un vinylsiloxane (**III.8**) avec le sel d'allylbenzène thianthrénum (**III.26**). (Phth = Phtalimide)

La réaction menée à deux reprises de façon reproductible a abouti à des résultats identiques très intéressants, tel que cela est représenté ci-dessous avec les différents spectres (Figure 77).

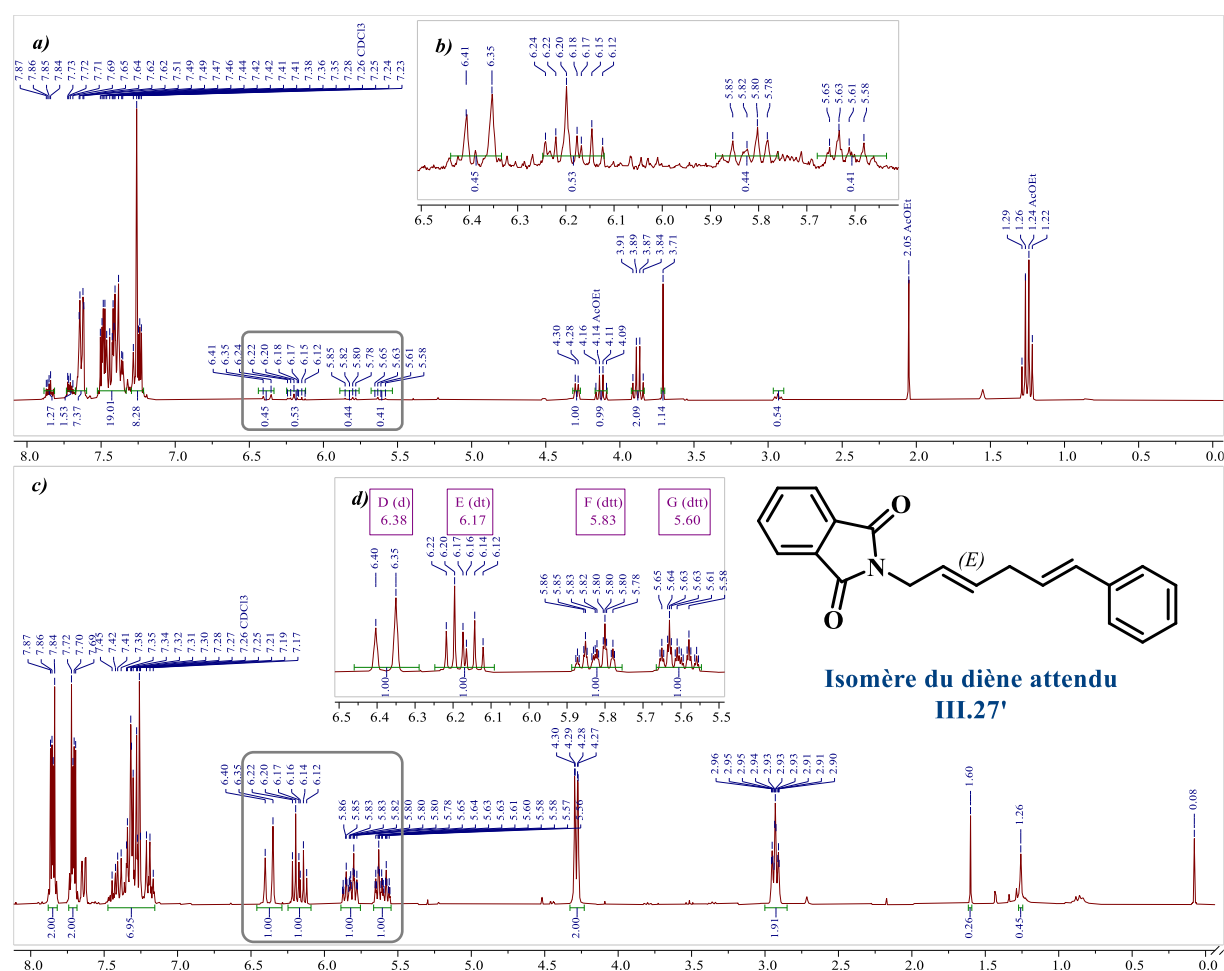


Figure 77 : Spectres RMN ¹H issus de la réaction de couplage, nickel-catalysée, du vinylsiloxane (**III.8**) avec un sel de thianthrénum (**III.26**). Spectre complet du produit brut (a), zone (6,5 – 5,5 ppm) du spectre du produit brut (b), spectre du produit (**III.27'**) isolé (c) et zone (6,5 – 5,5 ppm) du spectre du produit (**III.27'**) isolé.

Le spectre RMN ^1H du produit brut (Figure 77a) présente des signaux intéressants (Figure 77b). En effet, ces signaux possèdent des déplacements chimiques ainsi que des multiplicités qui ne ressemblent pas aux sous-produits précédemment observés au cours du projet. Le produit d'intérêt a donc été isolé puis caractérisé. Le spectre RMN ^1H du produit isolé (Figure 77c) permet, avec les signaux dans la zone d'intérêt (Figure 77d), de démontrer qu'il s'agit bien d'un produit de couplage croisé. Les données spectrales détaillées (RMN ^1H et ^{13}C) sont disponibles dans ce rapport (Section V - 3.3 – Partie 1). De plus, une analyse en spectrométrie de masse a également permis de confirmer que le produit obtenu correspond bien à un produit de couplage entre les deux partenaires. Néanmoins, la caractérisation par les techniques de RMN 2D ont indiqué qu'il ne s'agissait pas exactement du produit recherché (**III.27**) mais de son isomère (**III.27'**). En effet, comme le prouve le spectre RMN ^1H - ^1H COSY (Figure 78), il ne s'agit pas du diène conjugué mais d'un isomère car il manque des corrélations entre les carbones oléfiniques. En effet, un diène conjugué posséderait un système de corrélation supplémentaire entre les deux insaturations, or dans ce cas, il y a un groupe CH_2 qui empêche cette corrélation. Ce spectre indique clairement que les insaturations se situent entre les positions 6 et 7 (en vert) ainsi qu'entre les positions 9 et 10 (en jaune), à la place des positions 8 et 9.

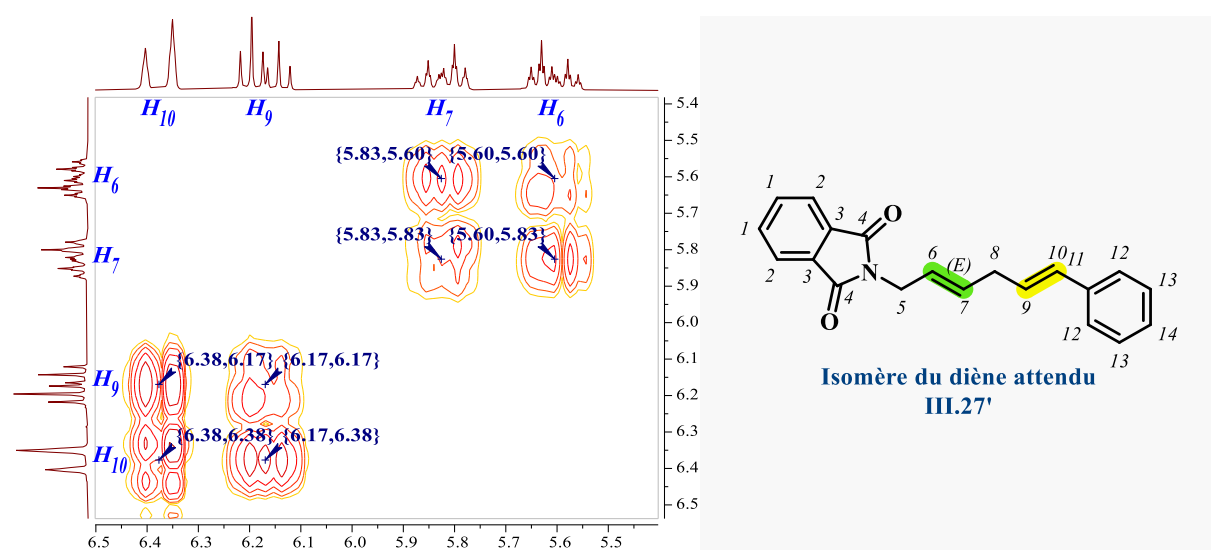


Figure 78 : Spectre RMN ^1H - ^1H COSY dans la zone (6,5 – 5,4 et 6,5 – 5,4 ppm) et molécule associée.

L'absence du produit de couplage souhaité (**III.27**) signifie que la réaction de couplage ne semble être possible qu'avec cette isomérisation (ou tout au moins qu'elle est bien plus favorisée). Par ailleurs, il est important de remarquer que l'isomérisation est réalisée au cours du couplage de l'électrophile faisant initialement partie du sel de thianthrénum. Le sel d'allyl benzène de thianthrénum (**III.26**) possède, en effet, l'avantage d'avoir un groupe phényle qui peut stabiliser l'oléfine de l'isomère grâce à la conjugaison de celle-ci avec le système π de l'aryle.

À ce stade, il est compliqué d'expliquer la cause de cette isomérisation, néanmoins cela prouve que la réaction suit une voie différente qui pourrait être une voie radicalaire. Une autre tentative d'explication de ce phénomène pourrait provenir de la formation *in situ*, d'hydrures de nickel. Il s'agit d'une espèce connue pour provoquer l'isomérisation d'oléfines (par des mécanismes réversibles d'hydrométallation / β -élimination d'hydrures).^[138,139] Si cette hypothèse semble attrayante pour expliquer la migration d'une double liaison du diène conjugué, elle est contradictoire avec le fait que la double liaison (C₆=C₇) reste inchangée.

La deuxième partie de cette section concerne la transformation d'un vinylsiloxane (**III.8** ; **III.13**) avec un autre sel de thianthrénium (**III.28**) tel que cela est présenté ci-dessous (Figure 79). L'objectif étant toujours de former un diène conjugué (**III.29** ; **III.30**). Néanmoins, comparativement au test précédent, le sel de thianthrénium ne possède pas de groupement aryle capable de favoriser cinétiquement la migration de la double liaison. Ainsi, l'issue de cette réaction permet de conclure directement sur la nécessité ou non de cette isomérisation dans cette réaction de couplage. La procédure générale employée pour cette réaction est décrite dans le support d'information (Section V - 3.3 - Partie 2).

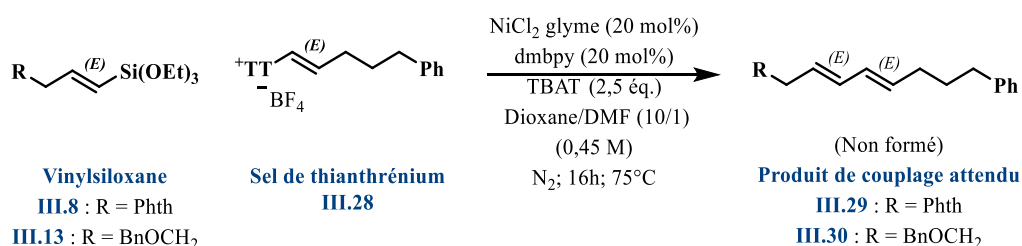


Figure 79 : Réaction de couplage testée pour la transformation, nickel-catalysée, d'un vinylsiloxane (**III.8** et **III.13**) avec un sel d'alcényle thianthrénium quelconque (**III.28**). (Phth = Phtalimide ; Bn = Benzyle)

Les deux réactions menées séparément au départ de deux vinylsiloxanes différents n'ont pas apporté de résultats satisfaisants. En effet, les spectres réalisés n'ont pas permis de démontrer la présence du produit souhaité (**III.29** ou **III.30**). Le spectre RMN ¹H (Figure 80a) du produit obtenu à l'issue de la réaction de la transformation du premier vinylsiloxane (**III.8**), ne démontre pas la présence du produit souhaité. Les signaux présents dans la zone d'intérêt (Figure 80b) proviennent en majeure partie du produit de protodésilylation (**III.12**) déjà rencontré à plusieurs reprises au cours de ce projet. L'autre sous-produit présent correspond probablement au dimère, mais, cela n'a pas pu être confirmé clairement.

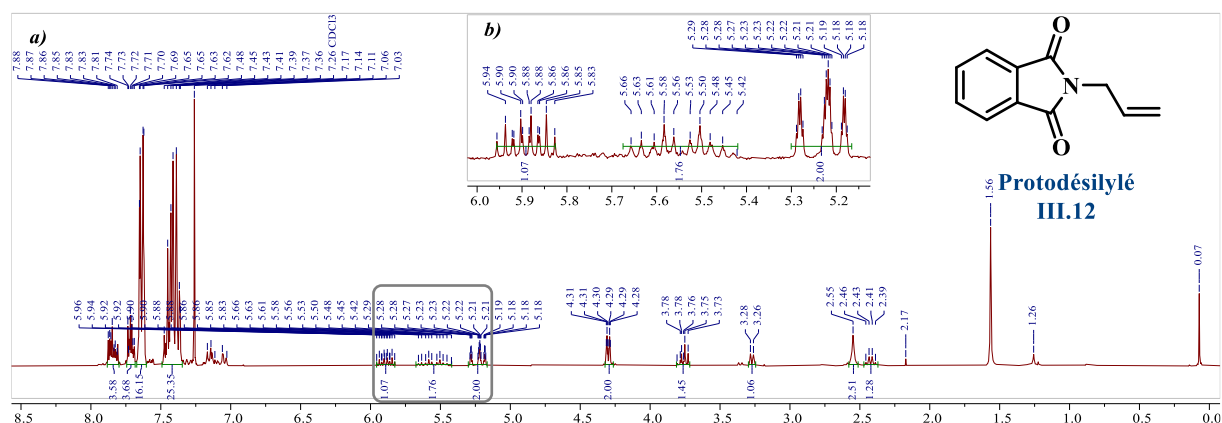


Figure 80 : Spectres RMN ¹H issus de la réaction de couplage, nickel-catalysée, du vinylsiloxane (III.8) avec un sel de thianthrénium (III.28). Spectre complet (a), zone (6,0 – 5,2 ppm) du spectre du même spectre (b).

Ces réactions n'ayant pas permises d'aboutir à un produit de couplage, cela signifie que l'isomérisation est une étape qui favorise le cycle catalytique à emprunter la voie souhaitée. Ainsi, le cycle mécanistique semble suivre une voie qui pourrait être de type radicalaire. Afin de prouver cela, il serait intéressant de tester des voies de couplage différentes, dont celles où le sel de thianthrénium libérerait un électrophile radicalaire. Cette voie déjà rapportée dans la littérature pourrait être réalisée avec une réaction, cupro-catalysée, photoinduite. Ce qui rejoint donc l'objectif initial où la réaction de couplage est catalysée au cuivre. Les deux meilleurs exemples, faisant appel à une voie radicalaire photoinduite catalysée au cuivre, concerne le couplage croisé C(sp²)-C(sp), et la trifluorométhylation de groupement aryle.^[121,122]

Chapitre IV : Conclusions et perspectives

Dans le cadre de ce mémoire, différents résultats intéressants ont pu être apportés concernant la transformation des vinylsiloxanes et des vinylsilicates par des réactions métallocatalysées.

Les transformations par réactions de couplage, cupro-catalysées, des vinylsiloxanes avec un sel d'alcényle thianthrénum n'ayant pas fourni le produit attendu, deux alternatives ont été envisagées. L'une concernant le développement et l'étude des vinylsilicates. L'autre concernant l'étude de la réactivité des siloxanes dans une catalyse au nickel avec un sel de thianthrénum.

La recherche concernant cette première alternative, a d'abord été amenée à développer la synthèse des vinyltétrafluorosilicates au départ des vinyltriéthoxysilanes et ce, de manière simple et sélective. L'amélioration amenée par cette synthèse concerne le contre ion cationique du silicate qui joue un rôle important quant à la solubilité de ce composé. En effet, les contre-ions inorganiques (K^+ et NH_4^+) ne permettaient pas d'obtenir des composés solubles, contrairement au contre-ion organique ($^+NBu_4$) qui forme un silicate soluble dans les solvants organiques. Pour compléter les travaux menés sur la synthèse des silicates, il serait intéressant d'évaluer la réaction avec différents substrats pour décrire l'étendue permise par cette réaction. De plus, une optimisation plus fine des conditions réactionnelles et le développement d'une méthode de purification de ces silicates seraient avantageux pour améliorer les rendements.

Les vinylsilicates étant disponibles, ils ont pu être testés dans des réactions de couplage, cupro- et pallado-catalysée. La catalyse au cuivre n'ayant pas permis d'amener au produit attendu, suite à une mauvaise interaction entre le complexe de cuivre et le silicate, la recherche s'est tournée vers la catalyse au palladium. Les tests de couplage d'un vinylsilicate avec un électrophile activé par une catalyse au palladium, ont permis d'atteindre facilement le produit souhaité. Dans ce cas, trois conditions réactionnelles avaient été testées et les trois ont permis d'aboutir au produit de couplage attendu. Ces résultats positifs permettent donc d'affirmer que ces espèces réagissent de la manière souhaitée avec le cycle catalytique du palladium, et ce malgré l'absence d'un agent activant. Ainsi, en accord avec la littérature, cela prouve que les silicates correspondent bien à des espèces activées qui sont utilisables dans un cycle catalytique.

La différence de résultat entre les deux catalyses testées peut être due au cycle catalytique ou à l'électrophile employé. Des réactions complémentaires devraient donc être réalisées afin de mieux expliquer cette différence de résultats. En perspective, pour la réaction pallado-catalysée, il serait intéressant d'optimiser les conditions de la réaction et de diversifier les silicates ainsi que les électrophiles employés pour mieux cibler l'étendue de cette réactivité.

Afin de mieux comprendre l'activation du centre silicié par l'agent de fluoration, des études complémentaires ont été menées au départ du vinylsiloxane et du vinyltétrafluorosilicate. Premièrement, le vinylsiloxane mis en présence de l'agent de fluoration (TBAT) prouve que ce dernier active bien le centre silicié en formant du vinyltétrafluorosilicate. Néanmoins, en l'absence du cycle catalytique, il n'est pas possible d'affirmer clairement qu'il s'agit de l'espèce employée par le catalyseur pour réaliser la réaction de couplage. Deuxièmement, afin de renforcer la première étude, un vinyltétrafluorosilicate a été transformé en vinyltrifluorosilane à l'aide de l'éthérate de trifluorure de bore. La présence de cette nouvelle espèce (R-SiF_3) a été confirmée par les données de la littérature. Néanmoins, d'autres espèces formées n'ont pas pu être identifiées. Troisièmement, ces trifluorosilanes ont été formés au sein d'un mélange contenant un catalyseur de cuivre et un électrophile afin de prouver que le catalyseur au cuivre n'emploie pas ces espèces pour la réaction de couplage. Ainsi, le produit n'ayant pas été obtenu, cela prouve que le trifluorosilane n'est pas l'espèce employée par le cycle catalytique pour former le produit souhaité.

L'ensemble de ces études complémentaires semblent indiquer que l'espèce siliciée réellement impliquée dans les cycles catalytiques menant au produit désiré est le vinyltétrafluorosilicate.

La recherche concernant la deuxième alternative, a étudié la réactivité des vinylsiloxanes dans une catalyse au nickel avec un sel de thianthrénum. Dans ce cas, le résultat diffère de manière intéressante en fonction du sel de thianthrénum impliqué dans la réaction, puisque la réaction, n'aboutit à un produit de couplage que lorsqu'une isomérisation est possible. Cette isomérisation (possible avec le sel d'allylbenzène thianthrénum) favorise le mécanisme vers une réaction de couplage entre les deux partenaires. Le produit de couplage obtenu ne correspond donc pas au diène conjugué attendu mais à un isomère non-conjugué, ce qui est un résultat positif très intéressant. L'absence de produit de couplage avec les autres sels de thianthrénum indique clairement que cette isomérisation est indispensable. Cela mène donc à penser que la réaction passe par une autre voie mécanistique qui pourrait être de type radicalaire.

En perspective, il serait intéressant de tester des voies de couplage différentes, dont celles où le sel de thianthrénum libérerait un électrophile radicalaire. Cette voie déjà rapportée dans la littérature pourrait être réalisée avec une réaction, cupro-catalysée, photoinduite. Ce qui rejoint donc l'objectif initial où la réaction de couplage est catalysée au cuivre.

En conclusion finale, la recherche réalisée, dans ce mémoire, a permis d'aboutir à des résultats intéressants. D'une part, une voie de synthèse efficace a été développée pour la préparation de vinylsilicates utilisables dans des réactions de couplage pallado-catalysées. Des études complémentaires ont également permis de démontrer que l'activation des vinyltriéthoxysilanes mène à des vinyltétrafluorosilicates, appuyant ainsi l'importance de poursuivre la recherche sur les vinylsilicates. D'autre part, le couplage des vinylsiloxanes avec des sels d'alcényle thianthrénum est possible, avec une catalyse au nickel, moyennant une isomérisation.

Grâce à ces résultats encourageants, de nombreuses perspectives ont été proposées afin de mener à bien les nouvelles opportunités qu'offrent la transformation de ces espèces siliciées.

Chapitre V : Support d'information

1 Informations générales et instruments

Les réactifs et les solvants disponibles dans le commerce (auprès de Sigma-Aldrich, Fischer, Fluorochem Acros, ou TCI) ont été achetés et employés sans traitement complémentaire (sauf si indication contraire). Les solvants anhydres ont été prélevés directement du système de purification de solvant MBRAUN MB SPS 5 avec les précautions nécessaires.

Toutes les réactions ont été réalisées sous une atmosphère inerte d'argon, en utilisant les techniques de Schenk et de la verrerie séchée à la flamme. Les manipulations ont été agitées magnétiquement et suivies par un contrôle fréquent avec des analyses de chromatographie sur couche mince (CCM) (Merck Kiesegel 60F₂₅₄). Ces plaques ont été visualisées par détection UV (254 nm) et par trempage dans une solution révélatrice. Cette dernière était soit une solution basique de KMnO₄, soit une solution de *p*-anisaldéhyde.

La purification des produits a été réalisée par la technique de chromatographie flash. Cette étape a été effectuée manuellement ou automatiquement (pour les purifications compliquées) avec le système BUCHI Pure C-815 Flash. Dans le premier cas, la purification a été effectuée avec de la silice (phase normale, 40-63 µm, de Merck) et des solvants de qualité technique. L'éther de pétrole (PE), de qualité technique, a été préalablement distillé pour la chromatographie. Dans le second cas, la purification a été effectuée avec de la silice (phase normale, 40-63 µm, cartouche de BUCHI) et des solvants de qualité HPLC. Les rendements se réfèrent à des composés chromatographiquement et spectroscopiquement purs (sauf indication contraire).

Les analyses de résonance magnétique nucléaire (RMN) ¹H, ¹³C et ¹⁹F ont été enregistrées sur un spectromètre à transformé de Fourier Bruker DPX 300 MHz. La multiplicité des signaux est abrégée tel que : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, quint. = quintuplet, m = multiplet. Les analyses RMN ¹H (300 MHz) et ¹³C (75 MHz) ont été enregistrées avec le CHCl₃ résiduel (δ = 7,26 ppm pour ¹H et 77,16 ppm pour ¹³C) du solvant d'analyse (CDCl₃) comme standard interne (sauf si mention contraire). Les analyses RMN ¹⁹F (282 MHz) ont été enregistrées avec la bis(3-(trifluorométhyl)phényl)méthanone (δ = -62,89 ppm) étant la référence externe. Dans le cadre de l'attribution des signaux d'une nouvelle molécule, les analyses RMN 2D suivantes ont également été réalisées : COSY (couplage ¹H-¹H, J²-J³), HMQC (couplage ¹H-¹³C, J¹), HMBC (couplage ¹H-¹³C, J²-J³). Les analyses de spectrométrie de masse ont été réalisées par l'ionisation de l'échantillon avec un électronébuliseur (ESI) suivi de l'analyse sur un spectromètre Thermo Fischer Q Exactive, en mode ion positif.

2 Synthèse des substrats

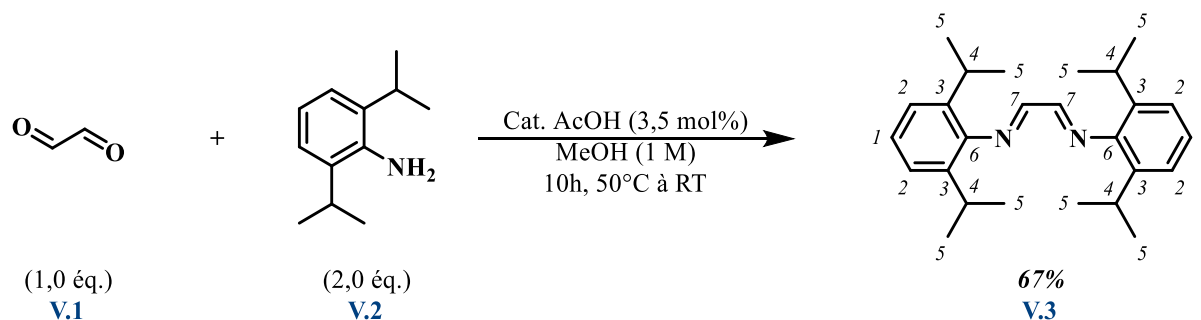
2.1 Synthèse du catalyseur de platine

2.1.1 Préparation du ligand

La synthèse du ligand IPr.HCl a été réalisée en deux étapes.

Première étape :

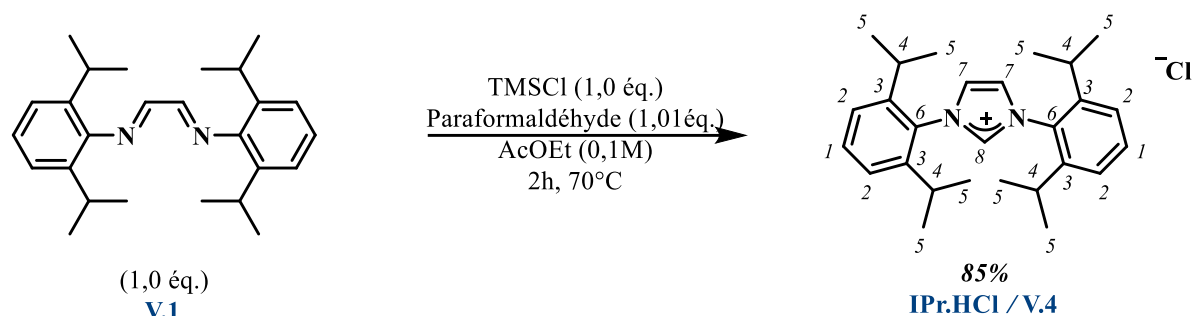
❖ 1,4-Bis-(2,6-diisopropylphényl)-1,4-diaza-butadiène (**V.3**) : (CAS 74663-75-5) ^[140]



Une solution de glyoxal (**V.1**) (1,43 mL ; 40 % dans l'eau ; 12,5 mmol ; 1,0 équiv.) dans du méthanol (6,25 mL) a été préparée. Ensuite, celle-ci a été ajoutée sous agitation vigoureuse à une solution chauffée (50 °C) de 2,6-diisopropylaniline (**V.2**) (pureté 90 % ; 5,24 mL ; 25,0 mmol ; 2,0 équiv.) et de l'acide acétique (0,025 mL) dans du méthanol (6,25 mL). Une réaction légèrement exothermique s'est produite, et le produit a commencé à cristalliser après 15 min. Le mélange a été agité pendant 10 h à température ambiante. Ensuite, la suspension obtenue a été filtrée et le solide a été lavé avec du méthanol, jusqu'à ce que la phase de lavage reste jaune vif. Les filtrats ont été recueillis, évaporés jusqu'à un volume de 10 mL, et repris pour une seconde cristallisation. Le produit (**V.3**) a été pré-séché par aspiration sur le filtre, puis séché sous vide poussé (jusqu'à poids constant). **Rendement** : 59 % (2,78 g, 0,0074 mol). **Aspect** : Cristaux jaune vif. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)** : δ 8.10 (s, 2H, *H*₇), 7.22 – 7.14 (m, 6H, *H*_{1,2}), 2.94 (hept., *J* = 6.9 Hz, 4H, *H*₄), 1.21 (d, *J* = 6.9 Hz, 24H, *H*₅). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)** : δ 163.25 (s, *C*₇), 148.16 (s, *C*₆), 136.87 (s, *C*₃), 125.27 (s, *C*₁), 123.33 (s, *C*₂), 28.19 (s, *C*₄), 23.53 (s, *C*₅). Les données étaient cohérentes avec celles déjà rapportées dans la littérature.^[141,142]

Deuxième étape :

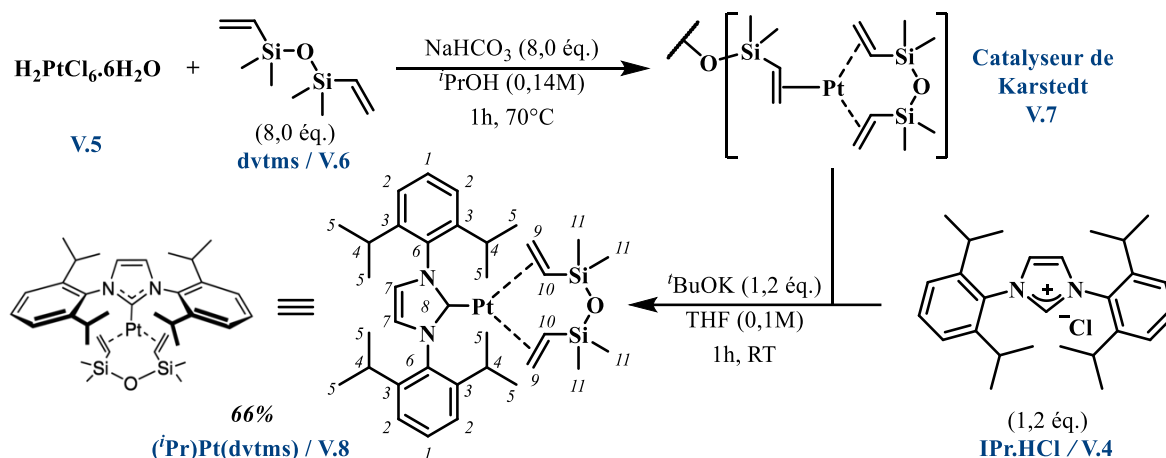
❖ Chlorure de 1,3-bis-(2,6-diisopropylphényl)-imidazolium (**V.4**) : (CAS 250285-32-6)^[140]



Un ballon à fond rond de 100 mL contenant de l'acétate d'éthyle (30 mL) a été chauffé à 70°C, puis du diazadiène (**V.3**) (1,26 g ; 3,35 mmol ; 1,0 équiv) et du paraformaldéhyde (0,11 g ; 3,38 mmol ; 1,01 équiv) ont été ajoutés et les parois ont été lavées avec un minimum d'acétate d'éthyle (2,5 mL). Ensuite, une solution de TMSCl (0,425 mL ; 3,35 mmol ; 1,0 équiv.) dans l'acétate d'éthyle (1,0 mL) a été ajoutée, goutte à goutte en 45 min sous agitation vigoureuse, et la suspension jaune résultante a été agitée pendant 2 h à 70°C. Après refroidissement à 10°C (bain de glace) sous agitation, la suspension a été filtrée et le solide lavé avec de l'acétate d'éthyle et du *tert*-butyl méthyl éther. Le produit IPr.HCl (**V.4**) a été séché jusqu'à poids constant dans un plat ouvert au four (100 °C). **Rendement** : 85 % (1,21 g ; 2,85 mmol). **Aspect** : Cristaux incolores. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)** : δ 9.93 (s, 1H, *H*₈), 8.12 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, *H*₇), 7.57 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, *H*₁), 7.35 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H, *H*₂), 2.45 (hept, *J* = 6.7 Hz, 4H, *H*₄), 1.26 (dd, *J* = 14.4, 6.9 Hz, 24H, *H*₅). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)** : δ 145.15 (s, *C*₈), 138.70 (s, *C*₃), 132.32 (s, *C*₁), 130.02 (s, *C*₆), 126.98 (s, *C*₂), 124.87 (s, *C*₇), 29.28 (s, *C*₄), 24.92 (s, *C*₅), 23.87 (s, *C*₅). Les données étaient cohérentes avec celles déjà rapportées dans la littérature.^[141]

2.1.2 Formation du complexe

❖ Catalyseur (IPr)Pt(dvtms) (**V.8**) : (CAS 849830-54-2) ^[94,143]

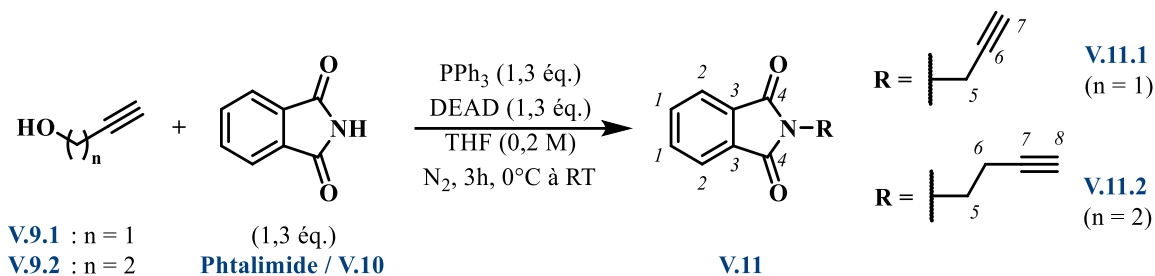


L'acide hexachloroplatinique hydraté (**V.5**) (500 mg ; 0,965 mmol ; 1,0 équiv.) dissout dans de l'isopropanol (7,0 mL) a été chauffé à 70°C pendant 30 minutes. Après refroidissement à température ambiante, du NaHCO_3 (649 mg ; 7,72 mmol ; 8,0 équiv.) a été ajouté en 5 minutes, et la solution a été agitée pendant 10 minutes. Ensuite, du 1,3-divinyltétraméthylidisiloxane (dvtms / **V.6**) (pureté 98 % ; 1,81 mL ; 7,72 mmol ; 8,0 équiv.) a été ajouté et la solution résultante a été agitée à 70°C pendant 1 heure. Le mélange a été refroidi à température ambiante, puis filtré à travers un lit de gel de silice/célite/ MgSO_4 (1/1/1) et élué avec du diéthyl éther (85 mL). Le filtrat résultant a été concentré sous vide pour atteindre un volume d'environ 8,5 mL, donnant le catalyseur de Karstedt (**V.7**) intermédiaire. **Aspect** : Solution jaune très clair.

À la solution contenant le catalyseur de Karstedt (**V.7**), du tétrahydrofurane (9,75 mL), le ligand (IPr.HCl / **V.4**) (492 mg ; 1,16 mmol ; 1,2 équiv) et du *tert*-butylate de potassium (130 mg ; 1,16 mmol ; 1,2 équiv.) ont été ajoutés. Le mélange a ensuite été agité à température ambiante pendant 1 heure puis dilué avec de l'eau (17,5 mL). La phase aqueuse a été extraite avec du dichlorométhane (3 portions de 17,5 mL). Les phases organiques combinées ont été séchées sur du sulfate de magnésium, puis filtrées et concentrées sous vide. Le produit brut a été recristallisé dans l'isopropanol pour obtenir le catalyseur (**V.8**). **Rendement** : 66 % (494 mg ; 0,64 mmol). **Aspect** : Cristaux incolore. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3)** : δ 7.34 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.24 – 7.12 (m, 6H, H_{Ar}), 2.98 (hept., $J = 6.8$ Hz, 4H, H_4), 1.73 – 1.37 (m, 6H, $H_{9,10}$), 1.24 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, H_5), 1.13 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, H_5), 0.13 (s, 6H, $H_{11,12}$), -0.76 (s, 6H, $H_{11,12}$). **RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)** : δ 186.1 (t, $J_{Pt-C} = 1412.3$ Hz, C_8), 145.9 (s, C_{Ar}), 136.8 (t, $J_{Pt-C} = 9.8$ Hz, C_{Ar}), 129.5 (s, C_{Ar}), 124.0 (t, $J_{Pt-C} = 42.0$ Hz, C_7), 123.7 (s, C_{Ar}), 41.9 (t, $J_{Pt-C} = 165.0$ Hz, C_{10}), 35.6 (t, $J_{Pt-C} = 119.3$ Hz, C_9), 28.5 (s, C_4), 26.0 (s, C_5), 22.6 (s, C_5), 1.7 (s, $C_{11,12}$), -2.2 (s, $C_{11,12}$). Les données étaient cohérentes avec celles déjà rapportées dans la littérature.^[94,143]

2.2 Synthèse des alcynes terminaux

Procédure 1 : (V.11.1 et V.11.2) ^[144]



Une solution contenant l'alcool (**V.9**) (10,0 mmol ; 1,0 éq.), le phtalimide (**V.10**) (1,91 g ; 13 mmol ; 1,3 éq.), et le PPh_3 (3,41 g ; 10,0 mmol ; 1,3 éq.) a été préparée avec du THF (50 mL, $C = 0,2 \text{ M}$). Ensuite, du azodicarboxylate de diéthyle (DEAD) (40 % dans toluène ; 2,26 g ; 13,0 mmol ; 1,3 éq.) a été ajouté à 0°C sous atmosphère d'azote. Le mélange résultant a été lentement réchauffé à température ambiante et agité à la même température pendant 3 h. Ensuite, la réaction a été stoppée avec de l'eau (100 mL) et extraite avec de l'acétate d'éthyle (3 portions de 100 mL). Les phases organiques combinées ont été lavées avec de la saumure (200 mL), puis séchées sur du sulfate de magnésium, puis filtrées et concentrées sous vide. Le produit brut a été purifié par chromatographie flash (0-50 % AcOEt/EDP) pour obtenir l'alcyne (**V.11**).

❖ 2-(prop-2-yn-1-yl)isoindoline-1,3-dione (**V.11.1**) : (CAS 7223-50-9)

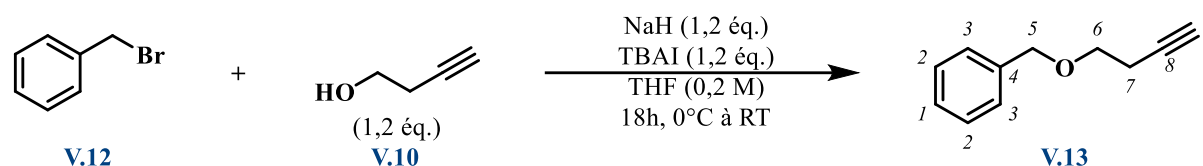
La procédure générale a été employée avec l'alcyne prop-2-yn-1-ol (**V.9.1**) (560 mg ; 10,0 mmol ; 1,0 éq.) pour obtenir l'alcyne souhaité (**V.11.1**). **Rendement** : 70 % (1,30 g ; 7,0 mmol). **Aspect** : Cristaux blanc. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3)** : δ 7.89 (dd, $J = 5.5, 3.1 \text{ Hz}$, 2H, H_2), 7.74 (dd, $J = 5.5, 3.1 \text{ Hz}$, 2H, H_1), 4.46 (d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 2H, H_5), 2.22 (t, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 1H, H_7). **RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)** : 167.12 (s, C_4), 134.37 (s, C_1), 132.12 (s, C_3), 123.73 (s, C_2), 77.30 (s, C_6), 71.62 (s, C_7), 27.13 (s, C_5). Les données étaient cohérentes avec celles déjà rapportées dans la littérature.^[145]

❖ 2-(But-3-yn-1-yl)isoindoline-1,3-dione (**V.11.2**) : (CAS 14396-90-8)

La procédure générale a été employée avec l'alcyne 3-butyne-1-ol (**V.9.2**) (709 mg ; 10,0 mmol ; 1,0 éq.) pour obtenir l'alcyne souhaité (**V.11.2**). **Rendement** : 57 % (1,14 g ; 5,7 mmol). **Aspect** : Cristaux blanc. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3)** : δ 7.86 (dd, $J = 5.5, 3.0 \text{ Hz}$, 2H, H_2), 7.73 (dd, $J = 5.5, 3.1 \text{ Hz}$, 2H, H_1), 3.89 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, H_5), 2.62 (td, $J = 7.1, 2.7 \text{ Hz}$, 2H, H_6), 1.96 (t, $J = 2.7 \text{ Hz}$, 1H, H_8). **RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)** : δ 168.16 (s, C_4), 134.20 (s, C_1), 132.10 (s, C_3), 123.50 (s, C_2), 80.40 (s, C_7), 70.45 (s, C_8), 36.65 (s, C_5), 18.48 (s, C_6). Les données étaient cohérentes avec celles déjà rapportées dans la littérature.^[144]

Procédure 2 : (V.13)

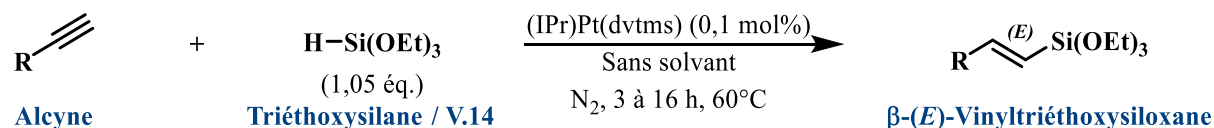
❖ ((but-3-yn-1-yloxy)méthyl)benzène (V.13) : (CAS 22273-77-4)^[146]



Dans un tricol de 500mL, une solution de 3-butyn-1-ol (V.10) (14,92 mL ; 198 mmol ; 1,2 éq.) dans du THF (165 mL ; $c = 0,2\text{ M}$) à 0 °C a été préparée. Ensuite, l'hydruure de sodium (60 % dans de l'huile minérale ; 7,93 g ; 198 mmol ; 1,2 éq.) a été ajouté par portions, suivi de l'ajout d'iodure de tétrabutylammonium (6,09 g ; 16,5 mmol ; 0,10 équiv) et de bromure de benzyle (V.12) (19,6 mL ; 165 mmol ; 1,0 équiv). Attention, lors de l'ajout de l'hydruure de sodium, car il y a un important dégagement gazeux. La solution a été réchauffée à température ambiante et agitée pendant 18 h. La réaction a été stoppée par l'ajout de saturée aqueuse de chlorure d'ammonium, et extraite avec du diéthyl éther (3 portions de 100 mL). Les phases organiques combinées ont été lavées avec de l'eau (100 mL) et de la saumure (100 mL), puis séchées sur du sulfate de magnésium, filtrées et concentrées sous vide. La purification par chromatographie sur colonne (0-5% AcOEt/EDP) a fourni le produit souhaité (V.13). **Rendement** : 56 % (8,89g ; 55,5 mmol). **Aspect** : Huile jaune. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)** : δ 7.38 – 7.27 (m, 5H, H_{Ar}), 4.57 (s, 2H, H_5), 3.61 (t, $J = 6.9\text{ Hz}$, 2H, H_6), 2.51 (td, $J = 6.9, 2.7\text{ Hz}$, 2H, H_7), 2.00 (t, $J = 2.6\text{ Hz}$, 1H, H_9). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)** : 138.12 (s, C_4), 128.52 (s, C_{Ar}), 127.79 (s, C_{Ar}), 81.39 (s, C_8), 73.08 (s, C_5), 69.45 (s, C_9), 68.23 (s, C_6), 19.98 (s, C_7). Les données étaient cohérentes avec celles déjà rapportées dans la littérature.^[145–147]

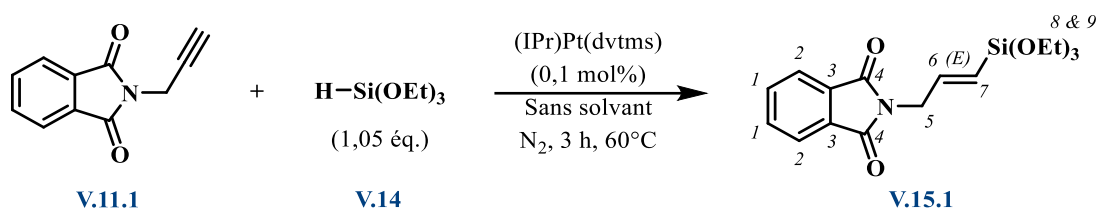
2.3 Synthèse des vinylsiloxanes

Procédure générale :^[97]



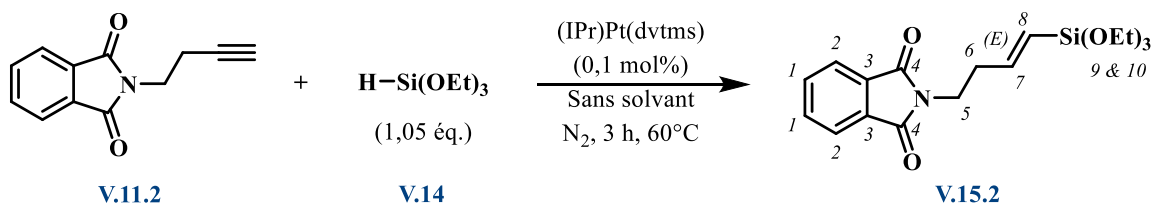
Un mélange de triéthoxysilane (V.14) (pureté 95%, 1,22 mL ; 6,30 mmol ; 1,05 équiv) avec du (IPr)Pt(dvtms) (V.8) (4,6 mg ; 6,0 μmol ; 0,1 mol %) a été préparé et agité à 60°C pendant 60 minutes. Ensuite, l'alcyne (6,0 mmol ; 1,0 éq.) a été ajouté par portions et les parois du réacteur ont été rincées avec une quantité minimale de toluène. La solution a été agitée à 60°C pendant encore 2 à 15 h avant d'être déposée sur un lit de gel de silice/célite/MgSO₄ (1/1/1) et éluée avec du diéthyl éther. La solution résultante a été concentrée sous vide puis purifiée par chromatographie sur colonne, afin d'obtenir le β -(E)-vinylsilane souhaité pur.

❖ (*E*)-2-(3-(triéthoxysilyl)allyl)isoindoline-1,3-dione (**V.15.1**) :



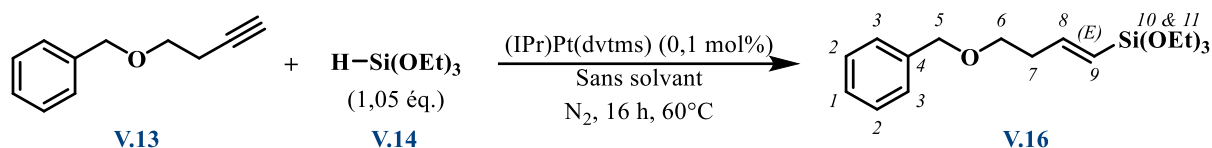
La procédure générale a été employée avec l'alcyne (**V.11.1**) (1,20 g ; 6,0 mmol ; 1,0 éq.). La purification par chromatographie sur colonne (0 à 10 % AcOEt/EDP) a été réalisée pour obtenir ce β-(*E*)-vinylsilane (**V.15.1**). **Rendement** : 65% (1,37 g ; 3,91 mmol ; β-(*E*)/α : >95%). **Aspect** : Huile incolore. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)** : δ 7.86 (dd, *J* = 5.4, 3.1 Hz, 2H, *H*₂), 7.73 (dd, *J* = 5.4, 3.1 Hz, 2H, *H*₁), 6.40 (dt, *J* = 18.7, 4.7 Hz, 1H, *H*₆), 5.54 (dt, *J* = 18.8, 1.7 Hz, 1H, *H*₇), 4.36 (dd, *J* = 4.8, 1.8 Hz, 2H, *H*₅), 3.79 (q, *J* = 7.0 Hz, 6H, *H*₈), 1.19 (t, *J* = 7.0 Hz, 9H, *H*₉). **RMN ¹³C (300 MHz, CDCl₃)** : δ 167.92 (s, *C*₄), 144.79 (s, *C*₆), 134.16 (s, *C*₁), 132.23 (s, *C*₃), 123.49 (s, *C*₂), 121.72 (s, *C*₇), 58.69 (s, *C*₈), 41.81 (s, *C*₅), 18.31 (s, *C*₉). Les spectres de cette molécule sont disponibles en annexe car il s'agit d'une molécule non référencée dans la littérature. Les données étaient néanmoins cohérentes avec celles des structures similaires étant rapportées dans la littérature.^[97]

❖ (*E*)-2-(4-(triéthoxysilyl)but-3-ènyl)isoindoline-1,3-dione (**V.15.2**) : (CAS 1609486-16-9)



La procédure générale a été employée avec l'alcyne (**V.11.2**) (1,20 g ; 6,0 mmol ; 1,0 éq.). La purification par chromatographie sur colonne (0 à 10 % AcOEt/EDP) a été réalisée pour obtenir ce β-(*E*)-vinylsilane (**V.15.2**). **Rendement** : 84% (1,83 g ; 5,04 mmol ; β-(*E*)/α : >95%). **Aspect** : Huile incolore. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)** : δ 7.82 (dd, *J* = 5.4, 3.1 Hz, 2H, *H*₂), 7.70 (dd, *J* = 5.4, 3.1 Hz, 2H, *H*₁), 6.38 (dt, *J* = 18.8, 6.5 Hz, 1H, *H*₇), 5.49 (dd, *J* = 18.8, 1.4 Hz, 1H, *H*₈), 3.87 – 3.78 (m, 2H, *H*₅), 3.74 (q, *J* = 7.0 Hz, 6H, *H*₉), 2.60 – 2.52 (m, 2H, *H*₆), 1.16 (t, *J* = 7.0 Hz, 9H, *H*₁₀). **RMN ¹³C (300 MHz, CDCl₃)** : δ 168.31 (s, *C*₄), 148.80 (s, *C*₇), 134.03 (s, *C*₁), 132.20 (s, *C*₃), 123.29 (s, *C*₂), 123.05 (s, *C*₈), 58.55 (s, *C*₉), 36.87 (s, *C*₅), 35.53 (s, *C*₆), 18.30 (s, *C*₁₀). Les données étaient cohérentes avec celles déjà rapportées dans la littérature.^[97]

❖ **(E)-(4-(benzyloxy)but-1-èn-1-yl)triéthoxysilane (V.16) :**

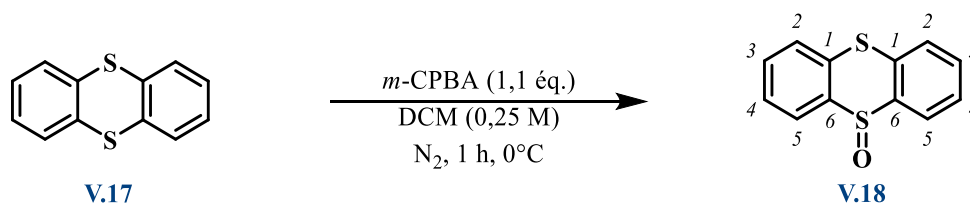


La procédure générale a été employée avec l'alcyne (**V.11**) (961 mg ; 6,0 mmol ; 1,0 éq.). La purification par chromatographie sur colonne (0 à 5 % AcOEt/EDP) a été réalisée pour obtenir ce β -(E)-vinylsilane (**V.15**). **Rendement** : 50% (0,975 mg ; 3,01 mmol ; β -(E)/ α >95%). **Aspect** : Huile jaune. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3)** : δ 7.35 – 7.27 (m, 5H, H_{Ar}), 6.44 (dt, J = 18.8, 6.3 Hz, 1H, H_8), 5.51 (dt, J = 18.8, 1.5 Hz, 1H, H_9), 4.51 (s, 2H, H_5), 3.82 (q, J = 7.0 Hz, 6H, H_{10}), 3.57 (t, J = 6.8 Hz, 2H, H_6), 2.49 (qd, J = 6.7, 1.6 Hz, 2H, H_7), 1.22 (t, J = 7.0 Hz, 9H, H_{11}). **RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)** : δ 150.00 (s, C_8), 138.52 (s, C_4), 128.49 (s, C_{Ar}), 127.76 (s, C_{Ar}), 127.70 (s, C_{Ar}), 121.49 (s, C_9), 73.04 (s, C_5), 69.19 (s, C_6), 58.60 (s, C_{10}), 37.06 (s, C_7), 18.37 (s, C_{11}). Les spectres expérimentaux sont disponibles en annexe. Les données étaient cohérentes avec les structures similaires rapportées dans la littérature.^[97]

2.4 Synthèse des sels de thianthrénum

2.4.1 Oxydation du thianthréne

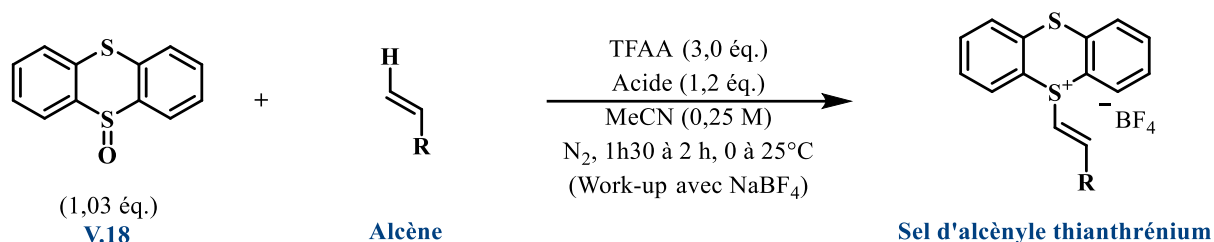
❖ **Thianthréne 5-oxide (V.18) :** (CAS 2362-50-7)^[148]



Une solution de thianthréne (**V.17**) (3,46 g ; 16,0 mmol ; 1,0 éq.) dans du DCM (32 mL) a été ajoutée lentement à une solution d'acide *m*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) (pureté 75 % ; 4,05 g ; 18,15 mmol ; 1,1 éq.) dans du DCM (32 mL) à 0 °C sous N_2 . Le milieu réactionnel a été agité à 0 °C pendant 1 h, puis neutralisé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (1 mol/L ; 100 mL) et extrait avec du dichlorométhane (3 portions de 16 mL). Les phases organiques ont été lavées avec de la saumure, séchées sur du sulfate de magnésium, filtrées et concentrées sous vide. La purification par chromatographie sur colonne (100 % DCM) a fourni le produit souhaité pur (**V.18**). **Rendement** : 68 % (2,53g ; 10,9 mmol). **Aspect** : Solide blanc. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3)** : δ 7.93 (dd, J = 7.9, 1.3 Hz, 2H, H_3), 7.63 (dd, J = 7.6, 1.2 Hz, 2H, H_4), 7.56 (td, J = 7.6, 1.2 Hz, 2H, H_2), 7.43 (td, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H, H_5). **RMN ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3)** : δ 141.54 (s, C_6), 129.98 (s, C_5), 129.16 (s, C_4), 128.57 (s, C_2), 124.62 (s, C_3). Les données étaient cohérentes avec celles déjà rapportées dans la littérature.^[105,149]

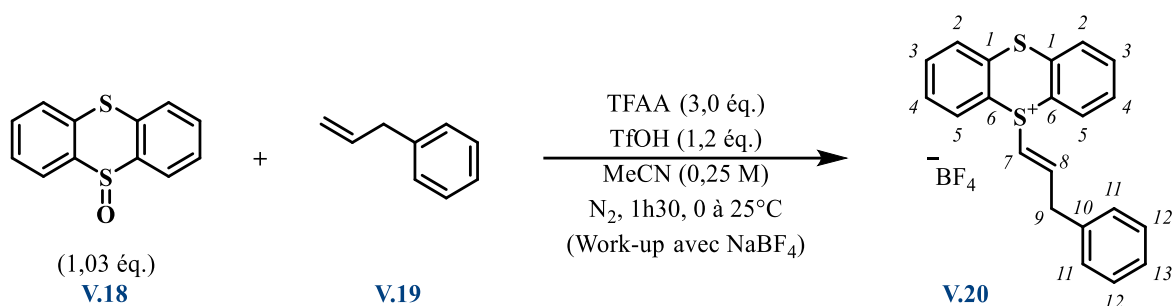
2.4.2 Thianthrénation d'alcène terminal

Procédure générale^[110]



Dans un réacteur (de borosilicate), l'alcène (6,30 mmol ; 1,00 éq.) et le thianthène 5-oxide (**V.18**) (1,51 g ; 6,50 mmol, 1,03 éq.) ont été mélangés dans du MeCN (25,2 mL ; $C = 0,25 \text{ M}$). Après refroidissement à 0°C, l'anhydride trifluoroacétique (TFAA) (2,67 mL ; 18,9 mmol ; 3,0 éq.) a été ajouté goutte à goutte (en 30 secondes), suivi de l'acide (7,56 mmol ; 1,2 éq.) qui a aussi été ajouté goutte à goutte (en 10 secondes). Le milieu réactionnel, de couleur lilas, a ensuite été agité à 0 °C pendant 60 min puis encore à 25 °C pendant 30 à 60 min. Le mélange résultant, de couleur rose clair, a été concentré sous vide puis dilué avec du dichlorométhane (125 mL). La solution a ensuite été traitée avec une solution aqueuse saturée de NaHCO₃ (250 mL). La phase organique a été recueillie et la phase aqueuse a été extraite davantage avec du dichlorométhane (2 portions de 125 mL). Les fractions organiques combinées ont été lavées avec une solution aqueuse de NaBF₄ (2 portions de 250 mL ; 5 % m/m). La phase organique a été séchée sur du sulfate de magnésium, puis filtrée et concentrée sous vide. La purification par chromatographie sur colonne (0 à 10 % *i*PrOH/DCM) a fourni le sel d'alcényle thianthrénium souhaité.

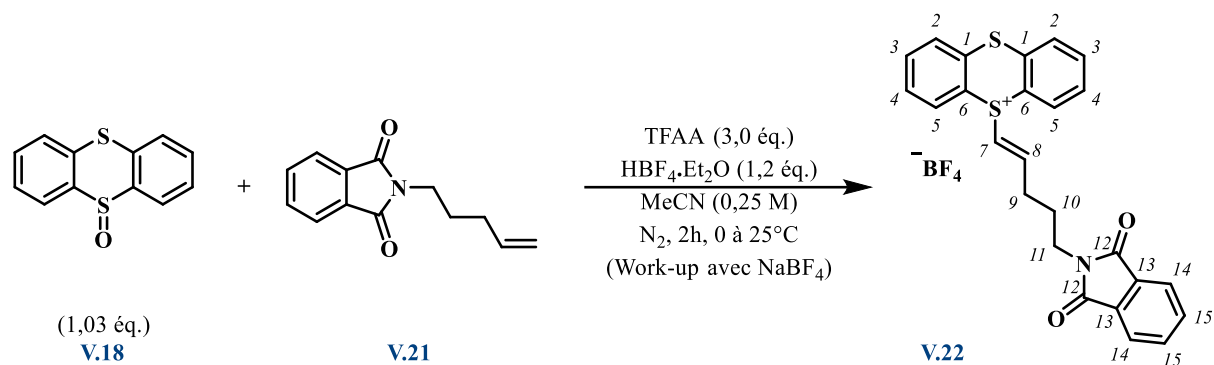
❖ Sel de thianthrénium dérivé de l'allylbenzène (**V.20**) : (CAS 2411696-54-1)^[110]



La procédure générale a été employée avec l'alcène allylbenzène (**V.19**) (744 mg ; 6,30 mmol ; 1,00 éq.) et l'acide trifluorométhanesulfonique (TfOH) (0,67 mL ; 7,56 mmol ; 1,2 éq.). La purification par chromatographie sur colonne (0 à 10 % *i*PrOH/DCM ; colonne automatique) a fourni le produit souhaité pur (**V.20**). **Rendement** : 40 % (1,05 g ; 2,51 mmol). **Aspect** : solide blanc. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)** : δ 8.36 (dd, $J = 7.8, 1.4 \text{ Hz}$, 2H, H_4), 7.80 (dd, $J = 7.9, 1.5 \text{ Hz}$, 2H, H_3), 7.72 (td, $J = 7.6, 1.7 \text{ Hz}$, 2H, H_2), 7.66 (td, $J = 7.6, 1.6 \text{ Hz}$, 2H, H_5), 7.38 (dt,

$J = 14.8, 6.6 \text{ Hz}$, 1H, H_8), 7.30 – 7.20 (m, 3H, $H_{12,13}$), 7.10 – 7.03 (m, 2H, H_{11}), 6.47 (dt, $J = 14.7, 1.6 \text{ Hz}$, 1H, H_7), 3.59 (dd, $J = 6.5, 1.6 \text{ Hz}$, 2H, H_9). **RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)** : δ 155.09 (s, C_8), 135.67 (s, C_6), 135.15 (s, C_{10}), 134.47 (s, C_2), 134.15 (s, C_4), 130.50 (s, C_5), 130.18 (s, C_3), 129.12 (s, C_{12}), 128.95 (s, C_{11}), 127.45 (s, C_{13}), 120.64 (s, C_1), 110.59 (s, C_7), 39.32 (s, C_9). **RMN ^{19}F (282 MHz, CDCl_3)** : δ -150.53 (s), -150.59 (s). Les données étaient cohérentes avec celles déjà rapportées dans la littérature.^[110]

❖ **Sel de thianthrénum dérivé de pent-4-én-1-yl-phthalimide (V.22)** : (CAS 2411696-52-9)^[110]

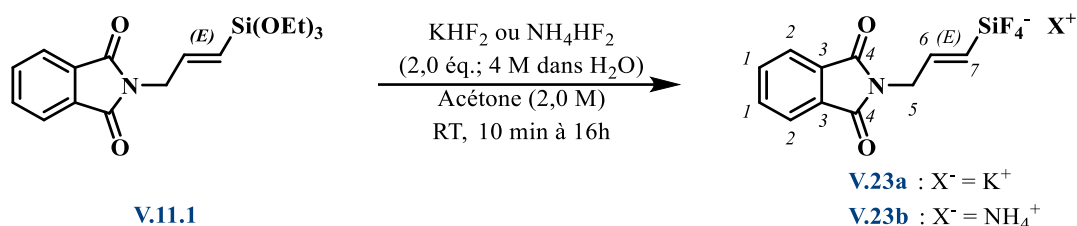


La procédure générale a été employée avec l'alcène pent-4-én-1-yl-phthalimide (V.21) (1,36 g ; 6,30 mmol ; 1,00 éq.) et l'acide tétrafluoroborique ($\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) (1,03 mL ; 7,56 mmol ; 1,2 éq.). La purification par chromatographie sur colonne (0 à 10 % $i\text{PrOH}/\text{DCM}$; colonne automatique) a fourni le produit souhaité pur (V.20). **Rendement** : 30 % (0,98 g ; 1,89 mmol). **Aspect** : solide blanc. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3)** : δ 8.38 (dd, $J = 7.8, 1.5 \text{ Hz}$, 2H, H_4), 7.86 – 7.63 (m, 10H, $H_{2,3,5,14,15}$), 7.32 – 7.19 (m, 1H, H_8), 6.63 (dt, $J = 14.7, 1.5 \text{ Hz}$, 1H, H_7), 3.60 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, H_{11}), 2.37 – 2.24 (m, 2H, H_9), 1.80 (p, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, H_{10}). **RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)** : δ 168.36 (s, C_{12}), 155.08 (s, C_8), 135.68 (s, C_6), 134.45 (s, C_2), 134.25 (s, C_{15}), 134.14 (s, C_4), 131.99 (s, C_{13}), 130.48 (s, C_5), 130.10 (s, C_3), 123.44 (s, C_{14}), 120.58 (s, C_1), 110.44 (s, C_7), 36.82 (s, C_{11}), 30.51 (s, C_9), 26.25 (s, C_{10}). **RMN ^{19}F (282 MHz, CDCl_3)** : δ -150.58 (s), -150.63 (s). Les données étaient cohérentes avec celles déjà rapportées dans la littérature.^[110]

2.5 Synthèse des vinyltétrafluorosilicates

2.5.1 Procédure 1 : Préparation avec les agents de fluoration inorganiques

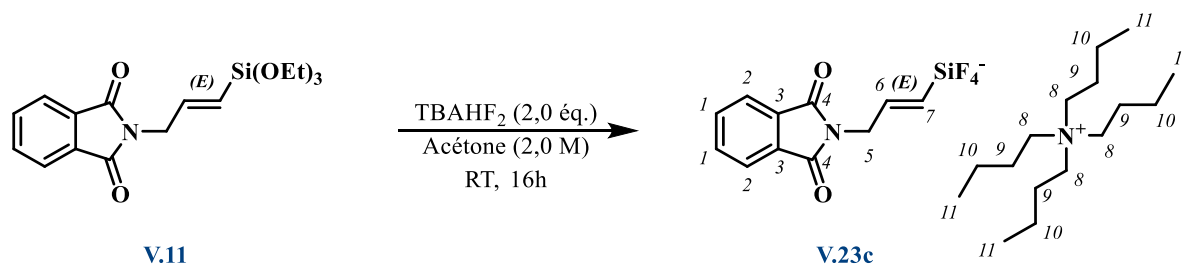
Procédure générale : (V.23a, V.23b) Adapté de [125]



Dans un réacteur en plastique, le vinylsiloxane (**V.11.1**) (524 mg ; 1,5 mmol ; 1,0 éq.) et l'agent fluoré KHF_2 ou NH_4HF_2 (0,75 mL ; 4 M dans H_2O ; 3,0 mmol ; 2,0 éq.) ont été mélangés dans l'acétone (0,75 mL ; $C_{phase\ organique} = 2,0\ M$). Le temps de réaction était de 10 min avec le KHF_2 et de 16h avec le NH_4HF_2 . Au terme de la réaction, le précipité blanc formé a été filtré, puis lavé à l'acétone et séché sous vide au four (à 50 °C), jusqu'à atteindre un poids constant. Aucune purification supplémentaire n'a été réalisée. L'analyse RMN du produit n'a cependant pas donné de résultat concluant, suite à la solubilité très faible de ces composés dans les différents solvants deutérés testés (D_2O ; d_6 -DMSO ; $CDCl_3$).

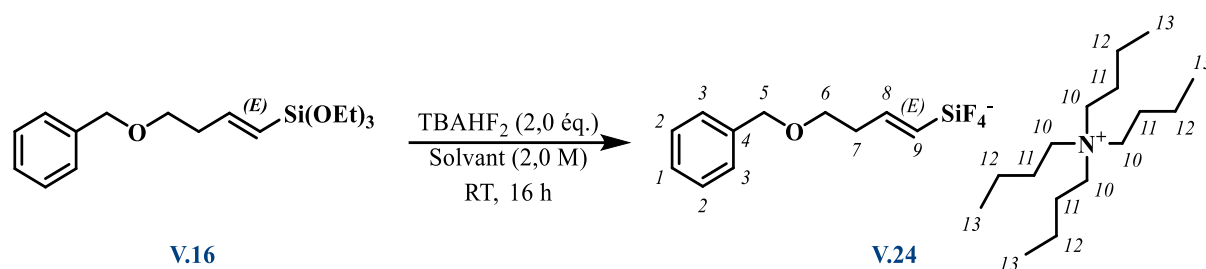
2.5.2 Procédure 2 : Préparation avec les agents de fluoration organiques

❖ Sel de (E)-2-(3-(tétrafluorosilicate)allyl)isoindoline-1,3-dione (**V.23c**) : Adapté de [125]



Dans un réacteur en plastique, le vinylsiloxane (**V.11.1**) (524 mg ; 1,5 mmol ; 1,0 éq.) ainsi que l'agent de fluoration ($TBAHF_2$) (845mg ; 3,0 mmol ; 2,0 éq.) ont été mélangés dans l'acétone (0,75 mL ; $C_{phase\ organique} = 2,0\ M$). Au terme de la réaction de 16h, le milieu réactionnel a été dilué dans du dichlorométhane (15 mL), puis, ce mélange a été lavé avec de l'eau (3 portions de 20 mL). La phase organique a été séchée sur du sulfate de magnésium, puis filtrée et concentrée sous vide. **Rendement** : 29% (pureté 74% ; 230 mg ; 0,43 mmol). **Aspect** : Cire (brun clair). **RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$)** : δ 7.83 (ddd, $J = 16.0, 5.5, 3.0$ Hz, 2H, H_2), 7.70 (ddd, $J = 8.5, 5.4, 3.1$ Hz, 2H, H_1), 6.51 (dt, $J = 17.9, 4.7$ Hz, 1H, H_6), 5.55 (d, $J = 18.0$ Hz, 1H, H_7), 4.34 – 4.25 (m, 2H, H_5), 3.23 – 3.11 (m, 8H, H_8), 1.68 – 1.52 (m, 8H, H_9), 1.39 (h, $J = 7.3$ Hz, 8H, H_{10}), 0.96 (t, $J = 7.3$ Hz, 12H, H_{11}). **RMN ^{19}F (282 MHz, $CDCl_3$)** : δ -118.76 (s).

❖ Sel de (E)-(4-(benzyloxy)but-1-èn-1-yl)tétrafluorosilicate (**V.24**) : Adapté de [125]



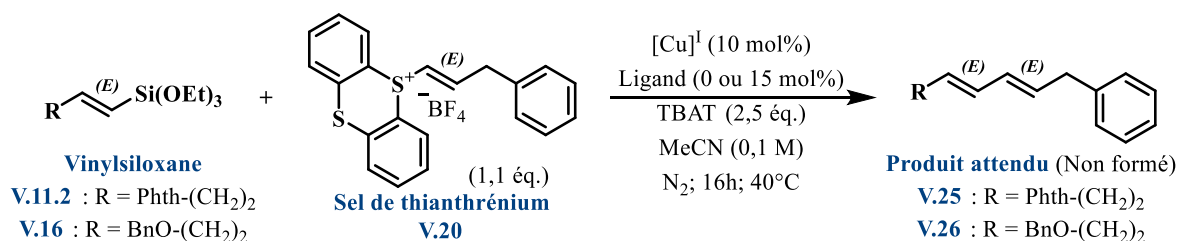
Dans un réacteur en plastique, le vinylsiloxane (**V.16**) (487 mg ; 1,5 mmol ; 1,0 éq.) et l'agent de fluoration (TBAHF₂) (845mg ; 3,0 mmol ; 2,0 éq.) ont été mélangés dans le solvant organique considéré (0,75 mL ; $C_{\text{phase organique}} = 2,0 \text{ M}$). Au terme de la réaction de 16h, le milieu réactionnel a été dilué dans du dichlorométhane (15 mL), puis, ce mélange a été lavé avec de l'eau (3 portions de 20 mL). La phase organique a été séchée sur du sulfate de magnésium, puis filtrée et concentrée sous vide. **Rendement** : 62% (472 mg ; 0,93 mmol ; Trace de DCM). **Aspect** : Cire (brun clair). **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)** : δ 7.37 – 7.24 (m, 5H, H_{Ar}), 6.54 (dt, $J = 18.0, 6.4 \text{ Hz}$, 1H, H_9), 5.52 (dt, $J = 18.0, 1.5 \text{ Hz}$, 1H, H_8), 4.49 (s, 2H, H_5), 3.54 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H, H_6), 3.24 – 3.12 (m, 8H, H_{10}), 2.52 – 2.38 (m, 2H, H_7), 1.67 – 1.50 (m, 8H, H_{11}), 1.40 (h, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 8H, H_{12}), 0.98 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 12H, H_{13}). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)** : δ 147.98 (s, C_9), 138.75 (s, C_4), 128.43 (s, C_{Ar}), 127.81 (s, C_{Ar}), 127.56 (s, C_{Ar}), 72.96 (s, C_5), 70.11 (s, C_6), 58.69 (s, C_{10}), 36.93 (s, C_7), 23.96 (s, C_{11}), 19.76 (s, C_{12}), 13.75 (s, C_{13}). **RMN ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃)** : δ -119.33 (s). Les spectres expérimentaux sont disponibles en annexe.

3 Réaction de couplage croisé

3.1 Réaction de couplage au cuivre

3.1.1 Couplage vinyltriéthoxysilane et sel de thianthrénum

Procédure générale : Adapté de [94,95,98,99]

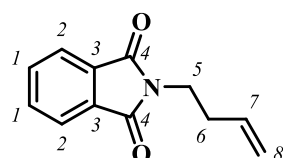


Le sel de thianthrénum (**V.20**) (93 mg ; 0,22 mmol ; 1,1 éq.), le précurseur de cuivre (I) (20 μmol ; 10 mol%), le ligand (0 ou 30 μmol ; 0 ou 15 mol%) et le TBAT (pureté 97% ; 280 mg ; 0,50 mmol ; 2,5 éq.) ont été placés dans un tube Schlenk qui a été inerté. La solution de vinyltriéthoxysilane (**V.11.2** ou **V.16**) (0,2 mmol ; 1,0 éq.) dans de l'acétonitrile (2 mL ; 0,1 M) a été ajoutée et le milieu réactionnel a été agité à 40°C durant 16 h sous une atmosphère inerte.

Le mélange brun foncé a été déposé sur un court lit de gel de silice/célite/MgSO₄ (1/1/1) et élué avec du dichlorométhane (25 mL). La solution résultante a été évaporée et séchée sous vide, puis, analysée en RMN ¹H.

Sous-produit majoritaire : (V.27)

La purification sur colonne (0 à 20% AcOEt/*n*-Hex. ; colonne automatique), du produit brut issu de la réaction A, a permis d'isoler le sous-produit majoritaire. Il s'agit du produit de protodésilylation 2-(but-3-en-1-yl)isoindoline-1,3-dione (V.27).

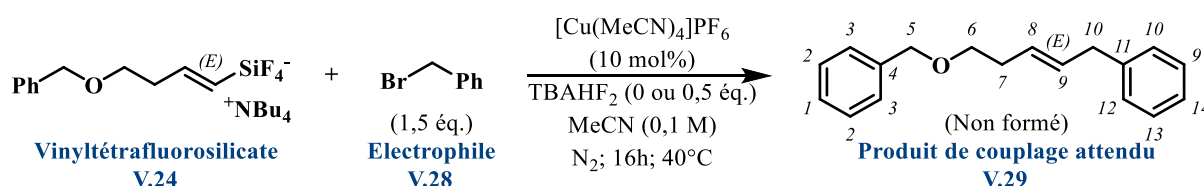


**Sous-produit isolé
V.27**

Rendement : 50%. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.87 – 7.78 (m, 2H, *H*₂), 7.74 – 7.66 (m, 2H, *H*₁), 5.79 (ddt, *J* = 17.1, 10.1, 6.9 Hz, 1H, *H*₇), 5.10 – 4.97 (m, 2H, *H*₈), 3.76 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, *H*₅), 2.44 (qt, *J* = 7.0, 1.3 Hz, 2H, *H*₆). Les données étaient cohérentes avec celles rapportées dans la littérature.^[150]

3.1.2 Couplage vinyltétrafluorosilicate

Procédure : Adapté de [94,97]



Le tétrafluorosilicate (V.24) (102 mg ; 0,20 mmol ; 1,0 éq.) et le TBAHF₂ (28,2 mg ; 0,1 mmol ; 0,5 éq.) ont été dilués avec de l'acétonitrile (2 mL ; 0,1 M) dans un ballon inerté. Ensuite, le bromure de benzyle (V.28) (36,6 µL ; 0,30 mmol ; 1,5 éq.) y a été ajouté, et la solution résultante a été transférée dans un tube Schlenk inerté contenant le précurseur de cuivre (I) [Cu(MeCN)₄]PF₆ (pureté 97% ; 7,7 mg ; 20 µmol ; 10 mol%). Le milieu réactionnel a été agité à 40°C durant 16 h sous une atmosphère inerte avant d'être déposé sur un court lit de silice et élué avec du diéthyl éther (25 mL). La solution résultante a été concentrée sous vide puis analysée en RMN ¹H. Aucune purification n'a été réalisée car l'analyse RMN ¹H du produit brut ne présentait pas de signaux du produit recherché (V.29).

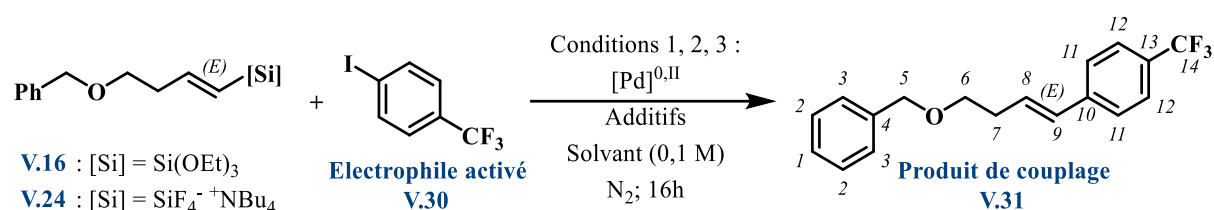
Produit souhaité : (V.29) Adapté de [98]

La synthèse du produit souhaité (V.29) a été réalisée de la même manière, mais au départ du vinyltriéthoxysilane correspondant (V.16) (65 mg ; 0,20 mmol ; 1,0 éq.). Dans ce cas, c'est le TBAT (pureté 97% ; 280 mg ; 0,50 mmol ; 2,5 éq.) qui a été employé en tant qu'agent de fluoration, afin de correspondre aux conditions décrites dans la littérature.^[98] La purification par chromatographie (0 à 30 % DCM/*n*-Hexane.) a fourni le produit souhaité pur (V.29).

Aspect : Huile incolore. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) :** δ 7.37 – 7.30 (m, 4H, H_{Ar}), 7.30 – 7.25 (m, 3H, H_{Ar}), 7.23 – 7.15 (m, 3H, H_{Ar}), 5.74 – 5.61 (m, 1H, H_9), 5.61 – 5.48 (m, 1H, H_8), 4.52 (s, 2H, H_5), 3.52 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, H_6), 3.35 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H, H_{10}), 2.37 (qd, $J = 6.7, 1.1$ Hz, 2H, H_7). **RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) :** δ 140.88 (s, C_{11}), 138.65 (s, C_4), 131.10 (s, C_9), 128.65 (s, C_{Ar}), 128.50 (s, C_{Ar}), 128.17 (s, C_8), 127.79 (s, C_{Ar}), 127.67 (s, C_{Ar}), 126.08 (s, C_{Ar}), 73.00 (s, C_5), 70.17 (s, C_6), 39.24 (s, C_{10}), 33.15 (s, C_7). Les données étaient cohérentes avec celles rapportées dans la littérature.^[151] Les spectres expérimentaux sont disponibles en annexe.

3.2 Réaction de couplage au palladium

Procédure générale : Adapté de [41,125,127–129]



Le vinyltriéthoxysilane (**V.16**) (65 mg ; 0,20 mmol ; 1,0 éq.) ou le vinyltétrafluorosilicate a été pesé dans un ballon inerté puis dilué avec le solvant (2 mL ; 0,1 M). Cette solution a ensuite été introduite dans un tube Schlenk inerté contenant le catalyseur de palladium (3 à 10 mol%) et, dans le cas du vinyltriéthoxysilane, le TBAT (pureté 97% ; 280 mg ; 0,5 mmol ; 2,5 éq.). Enfin, l'électrophile activé (**V.30**) (29,4 μL ; 0,20 mmol ; 1,0 éq.) a été ajouté, et la réaction a été agitée sous atmosphère inerte, durant 16h à la température nécessaire. Après cela, le milieu réactionnel a été déposé sur un court lit de silice/célite/ MgSO_4 (1/1/1) et élué avec du DCM (25 mL). La solution résultante a été concentrée sous vide puis analysée en RMN ^1H .

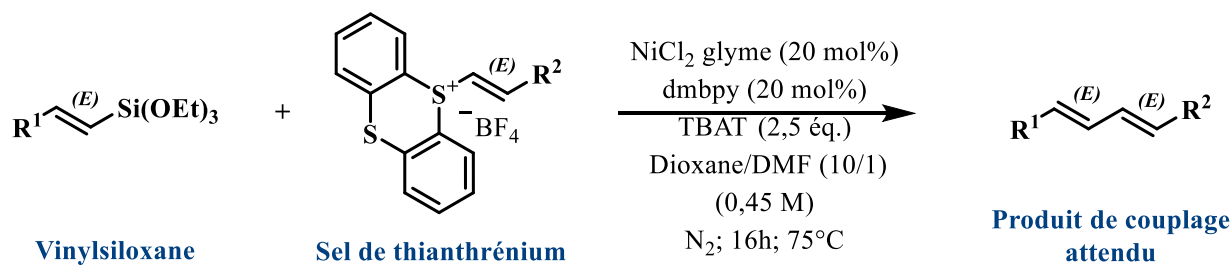
Produit souhaité : (V.31) Adapté de [41,127–129]

La purification sur colonne (0 à 30% DCM/EDP), du produit brut issu de la réaction A, de la réaction effectuée au départ du vinyltriéthoxysilane, a permis d'isoler le produit désiré (**V.31**).

Aspect : Huile incolore. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) :** δ 7.55 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, H_{12}), 7.43 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H_{11}), 7.39 – 7.27 (m, 5H, $H_{1,2,3}$), 6.50 (d, $J = 16.1$ Hz, 1H, H_9), 6.36 (dt, $J = 15.9, 6.6$ Hz, 1H, H_8), 4.56 (s, 2H, H_5), 3.62 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, H_6), 2.56 (q, $J = 6.6$ Hz, 2H, H_7). **RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) :** δ 141.16 (s, C_{10}), 138.43 (s, C_4), 130.51 (s, C_9), 130.21 (s, C_8), 128.89 (q, $J = 32.5$ Hz, C_{13}), 128.56 (s, C_{Ar}), 127.86 (s, C_{Ar}), 127.81 (s, C_{Ar}), 126.29 (s, C_{11}), 125.57 (q, $J = 3.8$ Hz, C_{12}), 124.41 (q, $J = 272$ Hz, C_{14}), 73.17 (s, C_5), 69.57 (s, C_6), 33.67 (s, C_7). **RMN ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) :** δ -62,40 (s). Les données RMN ^1H rapportées dans la littérature étaient cohérentes avec celles obtenues ici.^[152] Les spectres expérimentaux sont disponibles en annexe.

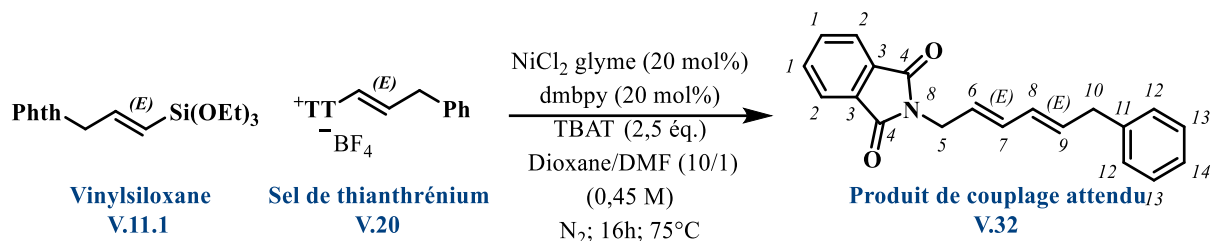
3.3 Réaction de couplage au nickel

Procédure générale : Adapté de [135–137]



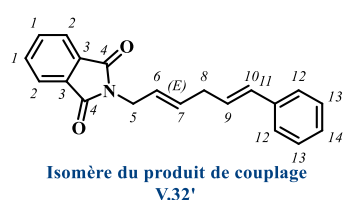
Le vinyltriéthoxysilane (0,20 mmol ; 1,0 éq.), le sel de thianthrénium (0,20 mmol ; 1,0 éq.), le précurseur de nickel (40 μ mol ; 20 mol%), le ligand 4,4'-Diméthyl-2,2'-bipyridine (dmbpy) (40 μ mol ; 20 mol%) et le TBAT (0,50 mmol ; 2,5 éq.) ont été placés dans un tube Schlenk inerté. Ensuite, le mélange dioxane/DMF (10/1 ; 4 mL/0,4 mL) a été ajouté et le mélange réactionnel a été agité magnétiquement durant 16 h à une température de 75°C sous une atmosphère inerte. Après cela, le milieu réactionnel a été dilué avec de l'acétate d'éthyle (20 mL), puis lavé avec de l'eau (3 portions de 20 mL) et de la saumure (20 mL). La phase organique a été récupérée, séchée sur du sulfate de magnésium, puis filtrée et concentrée sous vide.

❖ Partie 1 : (Couplage avec le sel de thianthrénium **V.20**)



La procédure générale a été employée au départ du vinylsiloxane avec l'unité phthalimide (Phth) (**V.11.1**) (69,9 mg ; 0,2 mmol ; 1,0 éq.) et du sel de thianthrénium avec l'unité allylbenzène (**V.20**) (92,5 mg ; 0,2 mmol ; 1,0 éq.) dans le but d'obtenir un diène conjugué (**V.32**). La purification par chromatographie sur colonne (0 à 20 % *i*PrOH/DCM), a permis, de séparer les différentes espèces du milieu dont un produit de couplage (**V.32'**), qui est un isomère du diène souhaité (**V.32**).

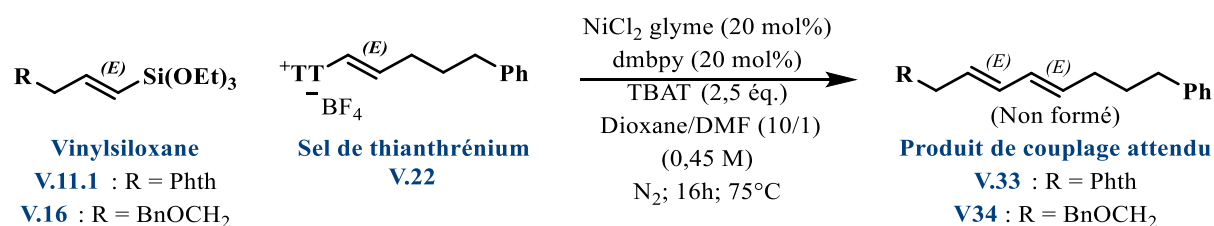
Produit de couplage obtenu : (V.32')



Rendement : 43% (26,2 mg ; 0,86 mmol). **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) :** δ 7.85 (dd, $J = 5.4, 3.0$ Hz, 2H, H_2), 7.71 (dd, $J = 5.5, 3.0$ Hz, 2H, H_1), 7.48 – 7.14 (m, 5H, $H_{12,13,14}$), 6.38 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H, H_{10}), 6.17 (dt, $J = 15.8, 6.6$ Hz, 1H, H_9), 5.83 (dt, $J = 15.2,$

6.2, 1.3 Hz, 1H, H_7), 5.60 (dt, $J = 15.3, 6.0, 1.5$ Hz, 1H, H_6), 4.28 (dd, $J = 6.0, 1.2$ Hz, 2H, H_5), 2.93 (tt, $J = 6.4, 1.3$ Hz, 2H, H_8). **RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)** : δ 168.13 (s, C_4), 137.56 (s, C_{11}), 134.05 (s, C_1), 132.50 (s, C_7), 132.31 (s, C_3), 131.24 (s, C_{10}), 128.60 (s, C_{14}), 127.80 (s, C_9), 127.20 (s, C_{13}), 126.19 (s, C_{12}), 124.69 (s, C_6), 123.41 (s, C_2), 39.55 (s, C_5), 35.47 (s, C_8). **ESIHRMS** : $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NO}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) Calculé (m/z) = 304,13321 ; Trouvé (m/z) = 304,13321.

❖ Partie 2 : (Couplage avec le sel de thianthrénum V.22)



Réaction 2a : (Couplage avec le vinylsiloxane V.11.1)

La procédure générale a été employée au départ du vinylsiloxane avec l'unité phthalimide (Phth) (**V.11.1**) (69,9 mg ; 0,2 mmol ; 1,0 éq.) et du sel de thianthrénum avec une unité phthalimide (**V.20**) (103,5 mg ; 0,2 mmol ; 1,0 éq.) dans le but d'obtenir un diène conjugué (**V.33**). Cependant, aucun produit de couplage entre les deux partenaires n'a été trouvé.

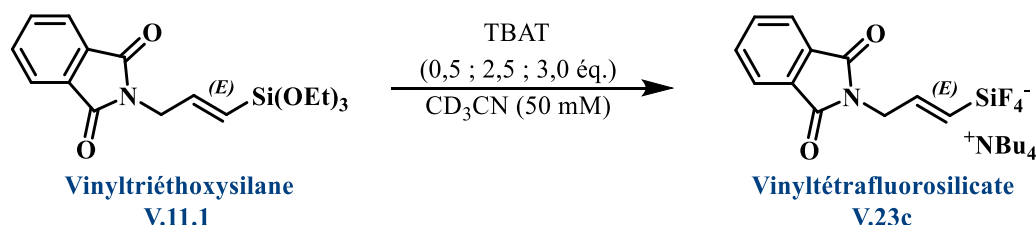
Réaction 2b : (Couplage avec le vinylsiloxane V.16)

La procédure générale a été employée au départ du vinylsiloxane avec l'unité benzylique (BnOCH₂) (**V.16**) (64,9 mg ; 0,2 mmol ; 1,0 éq.), et du sel de thianthrénum avec une unité phthalimide (**V.20**) (103,5 mg ; 0,2 mmol ; 1,0 éq.), dans le but d'obtenir un diène conjugué (**V.34**). Cependant, aucun produit de couplage entre les deux partenaires n'a été trouvé.

4 Étude d'activation

4.1 Activation d'un vinyltriéthoxysilane

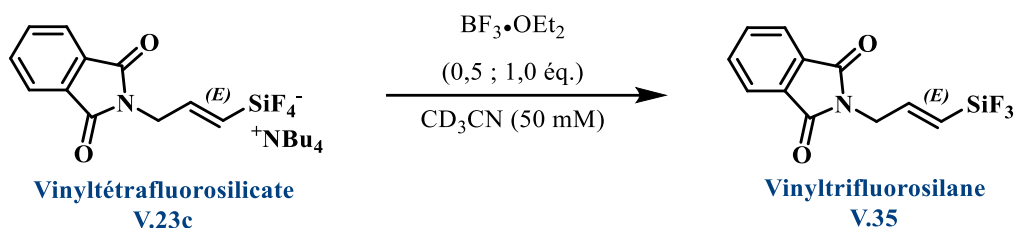
Procédure :



Dans un ballon, le vinyltriéthoxysilane (**V.11.1**) (17,5 mg ; 50 μmol ; 1,0 éq.) a été dissout dans du CD₃CN (1 mL ; $C = 50$ mM), puis, mis en présence de TBAT (pureté 97%) avec des proportions variables : test 1 (13,9 mg ; 25 μmol ; 0,5 éq.) ; test 2 (69,6 mg ; 125 μmol ; 2,5 éq.) ; test 3 (83,5 mg ; 150 μmol ; 3,0 éq.). Ce mélange a ensuite été analysé en RMN ^{19}F .

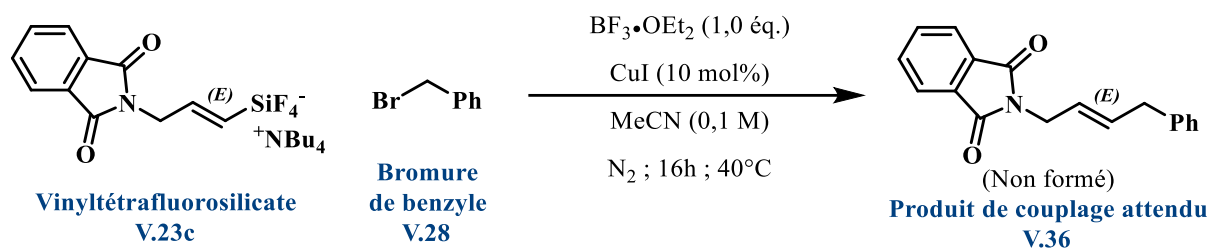
4.2 Activation d'un vinyltétrafluorosilicate

Procédure générale:



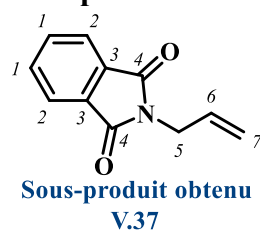
Dans un ballon, le vinyltétrafluorosilicate (**V.23c**) (pureté 74% ; 35,5 mg ; 50 μmol ; 1,0 éq.) a été dilué dans du CD_3CN (1 mL ; $C = 50 \text{ mM}$), puis, mis en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (pureté 48%) avec des proportions variables : test 1 (6,6 μL ; 25 μmol ; 0,5 éq.) ; test 2 (13,2 μL ; 50 μmol ; 1,0 éq.). Ce mélange a ensuite été transféré dans un tube RMN pour être analysé en RMN ^{19}F .

Test complémentaire :



De la même manière que la procédure précédente, le vinyltétrafluorosilicate (**V.23c**) (pureté 74% ; 142 mg ; 0,2 mmol ; 1,0 éq.) a été dilué dans de l'acétonitrile (2 mL ; $C = 0,1 \text{ M}$), puis mis en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (pureté 48% ; 53 μL ; 0,2 mmol ; 1,0 éq.). Ce mélange a été introduit dans un tube Schlenk inerté contenant le CuI (3,8mg ; 20 μmol ; 10 mol%). Ensuite, le bromure de benzyle (**V.28**) (pureté 98% ; 25 μL ; 0,2 mmol ; 1,0 éq.) a été introduit et le milieu réactionnel a été mis en agitation durant 16h à 40°C sous atmosphère inerte. Le traitement a été réalisé en déposant le mélange sur un court lit de gel de silice/célite/ MgSO_4 (1/1/1) qui a ensuite été élué avec du dichlorométhane (25 mL). La solution résultante a été évaporée et séchée sous vide, puis, analysée en RMN ^1H . Le résultat de cette réaction correspond au produit de protodésilylation correspondant (**V.37**) qui a été formé de manière relativement pure.

Sous-produit obtenu : (**V.37**)



RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.86 (dd, $J = 5.5, 3.1 \text{ Hz}$, 2H, H_2), 7.72 (dd, $J = 5.5, 3.1 \text{ Hz}$, 2H, H_1), 5.89 (ddt, $J = 17.1, 10.2, 5.6 \text{ Hz}$, 1H, H_6), 5.32 – 5.16 (m, 2H, H_7), 4.30 (dt, $J = 5.6, 1.5 \text{ Hz}$, 2H, H_5).

Références

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, in *Chemistry of the Elements*, Elsevier, **1998**, pp. 328–366.
- [2] A. R. Barron, T. Bottyan, C. Rabago, “Chemistry of Silicon,” peut être trouvé sous <https://chem.libretexts.org/@go/page/559>, **2023**.
- [3] M. Mingos, in *The Periodic Table I* (Ed.: M. Mingos), Springer, **2019**, pp. 1–57.
- [4] R. L. Rudnick, S. Gao, *Treatise on Geochemistry: Second Edition* **2014**, 4, 1–51.
- [5] V. Dosaj, H. Tveit, *Encyclopedia of Chemical Technology* **2016**, 1–21.
- [6] W. S. Putro, V. Y. Lee, K. Sato, J.-C. Choi, N. Fukaya, *ACS Omega* **2021**, 6, 35186–35195.
- [7] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, in *Organic Chemistry*, Oxford, **2012**, pp. 656–693.
- [8] Barron Andrew R., “Comparison Between Silicon and Carbon,” peut être trouvé sous <https://chem.libretexts.org/@go/page/212898>, **2023**.
- [9] N. E. Holden, T. B. Coplen, J. K. Böhlke, L. V. Tarbox, J. Benefield, J. R. De Laeter, P. G. Mahaffy, G. O’Connor, E. Roth, D. H. Tepper, T. Walczyk, M. E. Wieser, S. Yoneda, *Pure and Applied Chemistry* **2018**, 90, 1833–2092.
- [10] National Nuclear Data Center, “Interactive Chart of Nuclides - NuDat 3,” peut être trouvé sous <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/>, **2023**.
- [11] Y. Ben-Tal, P. J. Boaler, H. J. A. Dale, R. E. Dooley, N. A. Fohn, Y. Gao, A. García-Domínguez, K. M. Grant, A. M. R. Hall, H. L. D. Hayes, M. M. Kucharski, R. Wei, G. C. Lloyd-Jones, *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc* **2022**, 129, 28–106.
- [12] F. Uhlig, in *Organosilicon Compounds*, Elsevier, **2017**, pp. 59–77.
- [13] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2000**, 32, 637–674.
- [14] H. A. Favre, W. H. Powell, in *Nomenclature of Organic Chemistry*, The Royal Society Of Chemistry, **2013**, pp. 648–1047.
- [15] H. Sakurai, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* **2011**.
- [16] B. Ryul Yoo, I. Nam Jung, *Advances in Organometallic Chemistry* **2004**, 50, 145–177.

- [17] L. Kenrick, M. Abellard, O. Chilin, C. Rudolph, *US2007060764A1 - Process for the Direct Synthesis of Trialcoxysilane*, **2007**.
- [18] T. Komiyama, Y. Minami, T. Hiyama, *ACS Catal* **2017**, 7, 631–651.
- [19] B. Marciniak, H. Maciejewski, P. Pawluć, in *Organosilicon Compounds: Experiment (Physico-Chemical Studies) and Applications* (Ed.: V. Ya. Lee), Academic Press, **2017**, pp. 169–217.
- [20] S. Dierick, E. Vercruysse, G. Berthon-Gelloz, I. E. Markö, *Chemistry – A European Journal* **2015**, 21, 17073–17078.
- [21] J. Börgel, T. Ritter, *Chem* **2020**, 6, 1877–1887.
- [22] L. Guillemard, N. Kaplaneris, L. Ackermann, M. J. Johansson, *Nat Rev Chem* **2021**, 5, 522–545.
- [23] M. Moir, J. J. Danon, T. A. Reekie, M. Kassiou, *Expert Opin Drug Discov* **2019**, 14, 1137–1149.
- [24] T. Cernak, K. D. Dykstra, S. Tyagarajan, P. Vachal, S. W. Krska, *Chem Soc Rev* **2016**, 45, 546–576.
- [25] C. Cheng, J. F. Hartwig, *Chem Rev* **2015**, 115, 8946–8975.
- [26] L. D. Almeida, H. Wang, K. Junge, X. Cui, M. Beller, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60, 550–565.
- [27] P. T. Anastas, J. B. Zimmerman, *Green Chemistry* **2019**, 21, 6545–6566.
- [28] L. Pauling, *American Mineralogist* **1980**, 65, 321–323.
- [29] A. R. Bassindale, S. J. Glynn, P. G. Taylor, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, **1998**, pp. 495–511.
- [30] R. J. P. Corriu, C. Guérin, J. J. E. Moreau, *Stereochemistry at Silicon*, John Wiley & Sons, Ltd, **1984**.
- [31] S. E. Gibson, *Organic Synthesis : The Roles of Boron and Silicon*, Oxford University Press, **1991**.
- [32] J. O. Bauer, C. Strohmman, *J Am Chem Soc* **2015**, 137, 4304–4307.
- [33] G. P. Moss, *Pure and Applied Chemistry* **1996**, 68, 2193–2222.
- [34] J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, 46, 2677–2689.

- [35] A. R. Bassindale, S. J. Glynn, P. G. Taylor, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, **1998**, pp. 355–430.
- [36] J. B. Lambert, Y. Zhao, R. W. Emblidge, L. A. Salvador, X. Liu, J. H. So, E. C. Chelius, *Acc Chem Res* **1999**, 32, 183–190.
- [37] J. M. White, C. I. Clark, in *Top Stereochem*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**, pp. 137–200.
- [38] P. Somfai, B. Seashore-Ludlow, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Elsevier, **2014**, pp. 27–48.
- [39] D. D. Roberts, M. G. McLaughlin, *Adv Synth Catal* **2022**, 364, 2307–2332.
- [40] D. S. W. Lim, E. A. Anderson, *Synthesis* **2012**, 44, 983–1010.
- [41] K. Indukuri, L. Cornelissen, O. Riant, *Synthesis* **2016**, 48, 4400–4422.
- [42] G. R. Jones, Y. Landais, *Tetrahedron* **1996**, 52, 7599–7662.
- [43] J. J. Li, in *Name Reactions*, Springer, Cham, **2014**, pp. 257–259.
- [44] Royal society of chemistry, “Fleming-Tamao Oxidation,” peut être trouvé sous <https://www.rsc.org/Merck-Index/reaction/r150/>, **2023**.
- [45] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Journal of Organic Chemistry* **1988**, 53, 918–920.
- [46] F. Foubelo, C. Nájera, M. Yus, *The Chemical Record* **2016**, 16, 2521–2533.
- [47] A. Gopinathan, S. Sivakumar, T. Aneja, *Arkivoc* **2023**, 2022, 295–316.
- [48] B. M. Trost, Z. T. Ball, *Synthesis* **2005**, 6, 853–887.
- [49] X. Du, Z. Huang, *ACS Catal* **2017**, 7, 1227–1243.
- [50] P. He, M. Y. Hu, X. Y. Zhang, S. F. Zhu, *Synthesis* **2022**, 54, 49–66.
- [51] F. Ye, L. W. Xu, *Synlett* **2021**, 32, 1281–1288.
- [52] S. Dierick, I. E. Markó, in *N-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools for Organometallic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, **2014**, pp. 111–150.
- [53] G. Berthon-Gelloz, J. M. Schumers, G. De Bo, I. E. Markó, *Journal of Organic Chemistry* **2008**, 73, 4190–4197.
- [54] G. De Bo, G. Berthon-Gelloz, B. Tinant, I. E. Markó, *Organometallics* **2006**, 25, 1881–1890.

- [55] G. Berthon-Gelloz, O. Buisine, J. F. Brière, G. Michaud, S. Stérin, G. Mignani, B. Tinant, J. P. Declercq, D. Chapon, I. E. Markó, *J Organomet Chem* **2005**, *690*, 6156–6168.
- [56] Y. Na, S. Chang, *Org Lett* **2000**, *2*, 1887–1889.
- [57] B. Sánchez-Page, J. Munarriz, M. V. Jiménez, J. J. Pérez-Torrente, J. Blasco, G. Subias, V. Passarelli, P. Álvarez, *ACS Catal* **2020**, *10*, 13334–13351.
- [58] X. Zhao, D. Yang, Y. Zhang, B. Wang, J. Qu, *Org Lett* **2018**, *20*, 5357–5361.
- [59] J. W. Faller, D. G. D’Alliessi, *Organometallics* **2002**, *21*, 1743–1746.
- [60] B. M. Trost, Z. T. Ball, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 17644–17655.
- [61] I. Fleming, J. Dunoguès, R. Smithers, in *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Ltd, **1989**, pp. 57–575.
- [62] L. E. Overman, A. Castañeda, T. A. Blumenkopf, *J Am Chem Soc* **1986**, *108*, 1303–1304.
- [63] J. Pérez Sestelo, L. A. Sarandeses, *Molecules* **2020**, *25*, 4500.
- [64] M. J. Buskes, M. J. Blanco, *Molecules* **2020**, *25*, 3493.
- [65] L. C. Campeau, N. Hazari, *Organometallics* **2019**, *38*, 3–35.
- [66] The Nobel Prize, “The Nobel Prize in Chemistry 2010,” peut être trouvé sous <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/>, **2010**.
- [67] C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 5062–5085.
- [68] A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, M. Zecca, *Chem Rev* **2018**, *118*, 2249–2295.
- [69] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 4442–4489.
- [70] B. Su, Z. C. Cao, Z. J. Shi, *Acc Chem Res* **2015**, *48*, 886–896.
- [71] P. J. Chirik, K. M. Engle, E. M. Simmons, S. R. Wisniewski, *Org Process Res Dev* **2023**.
- [72] S. E. Denmark, J. H. C. Liu, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 2978–2986.

- [73] W. T. T. Chang, R. C. Smith, C. S. Regens, A. D. Bailey, N. S. Werner, S. E. Denmark, *Organic Reactions* **2011**, 75, 213–746.
- [74] T. Hiyama, E. Shirakawa, in *Cross-Coupling Reactions*, Springer , Berlin, Heidelberg, **2002**, pp. 61–85.
- [75] S. E. Denmark, R. F. Sweis, in *Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More*, John Wiley & Sons, Ltd, **2013**, pp. 475–532.
- [76] Z.-J. Shi, D.-G. Yu, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, **2013**, pp. 47–77.
- [77] H. F. Sore, W. R. J. D. Galloway, D. R. Spring, *Chem Soc Rev* **2012**, 41, 1845–1866.
- [78] R. Noor, A. F. Zahoor, M. Irfan, S. M. Hussain, S. Ahmad, A. Irfan, K. Kotwica-Mojzych, M. Mojzych, *Molecules* 2022, Vol. 27, Page 5654 **2022**, 27, 5654.
- [79] J. J. Li, *Name Reactions* **2014**, 316–317.
- [80] K. Tamao, K. Kobayashi, Y. Ito, *Tetrahedron Lett* **1989**, 30, 6051–6054.
- [81] J. ichi Yoshida, K. Tamao, M. Takahashi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett* **1978**, 19, 2161–2164.
- [82] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Synlett* **1991**, 1991, 845–853.
- [83] T. Hiyama, Y. Minami, A. Mori, in *Organosilicon Chemistry: Novel Approaches and Reactions*, John Wiley & Sons, Ltd, **2019**, pp. 271–332.
- [84] T. Hiyama, *J Organomet Chem* **2002**, 653, 58–61.
- [85] T. Hiyama, M. Oestreich, *Organosilicon Chemistry: Novel Approaches and Reactions* **2019**, 1–550.
- [86] Y. Nakao, T. Hiyama, *Chem Soc Rev* **2011**, 40, 4893–4901.
- [87] A. Sugiyama, Y. Y. Ohnishi, M. Nakaoka, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, Y. Nakao, T. Hiyama, *J Am Chem Soc* **2008**, 130, 12975–12985.
- [88] K. H. Shukla, P. DeShong, *Journal of Organic Chemistry* **2008**, 73, 6283–6291.
- [89] E. Alacid, C. Nájera, *Adv Synth Catal* **2006**, 348, 2085–2091.
- [90] S. E. Denmark, R. C. Smith, W. T. T. Chang, J. M. Muhuhi, *J Am Chem Soc* **2009**, 131, 3104–3118.

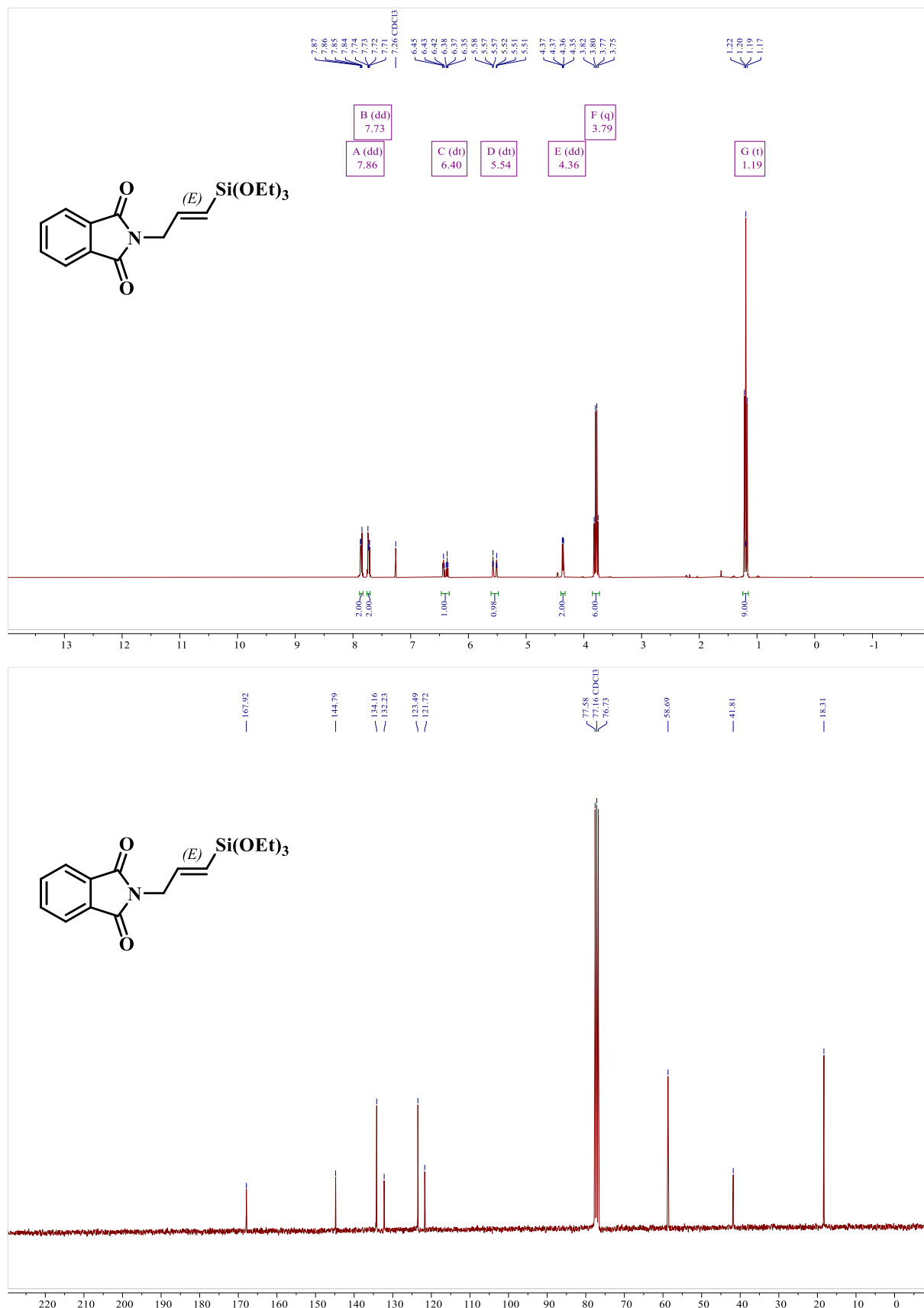
- [91] E. Hagiwara, K. I. Gouda, Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett* **1997**, 38, 439–442.
- [92] L. J. Cheng, N. P. Mankad, *Chem Soc Rev* **2020**, 49, 8036–8064.
- [93] “Daily Metal Price,” peut être trouvé sous <https://www.dailymetalprice.com/>, **2013**.
- [94] L. Cornelissen, Copper-Catalyzed Vinylsilane Cross-Coupling Reactions, Thèse, Université Catholique de Louvain, **2016**.
- [95] L. Cornelissen, S. Vercruysse, A. Sanhadji, O. Riant, *European J Org Chem* **2014**, 2014, 35–38.
- [96] B. M. Trost, Z. T. Ball, T. Jöge, *J Am Chem Soc* **2002**, 124, 7922–7923.
- [97] L. Cornelissen, V. Cirriez, S. Vercruysse, O. Riant, *Chemical Communications* **2014**, 50, 8018–8020.
- [98] L. Cornelissen, M. Lefrancq, O. Riant, *Org Lett* **2014**, 16, 3024–3027.
- [99] L. Salamone, Copper-Catalyzed Trifluoromethylation Vinylsilanes, Mémoire, Université Catholique de Louvain, **2022**.
- [100] H. Meng, M. S. Liu, W. Shu, *Chem Sci* **2022**, 13, 13690–13707.
- [101] J. Song, H. Wu, W. Sun, S. Wang, H. Sun, K. Xiao, Y. Qian, C. Liu, *Org Biomol Chem* **2018**, 16, 2083–2087.
- [102] X. Y. Chen, Y. Wu, P. Wang, *Synthesis* **2022**, 54, 3928–3940.
- [103] J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 8960–9009.
- [104] U. Dutta, S. Guin, D. Maiti, in *Remote C-H Bond Functionalizations*, John Wiley & Sons, Ltd, **2021**, pp. 1–5.
- [105] F. Berger, M. B. Plutschack, J. Riegger, W. Yu, S. Speicher, M. Ho, N. Frank, T. Ritter, *Nature* **2019**, 567, 223–228.
- [106] J. Börgel, T. Ritter, *Chem* **2020**, 6, 1877–1887.
- [107] L. Guillemard, N. Kaplaneris, L. Ackermann, M. J. Johansson, *Nat Rev Chem* **2021**, 5, 522–545.
- [108] C. B. Kelly, R. Padilla-Salinas, *Chem Sci* **2020**, 11, 10047–10060.

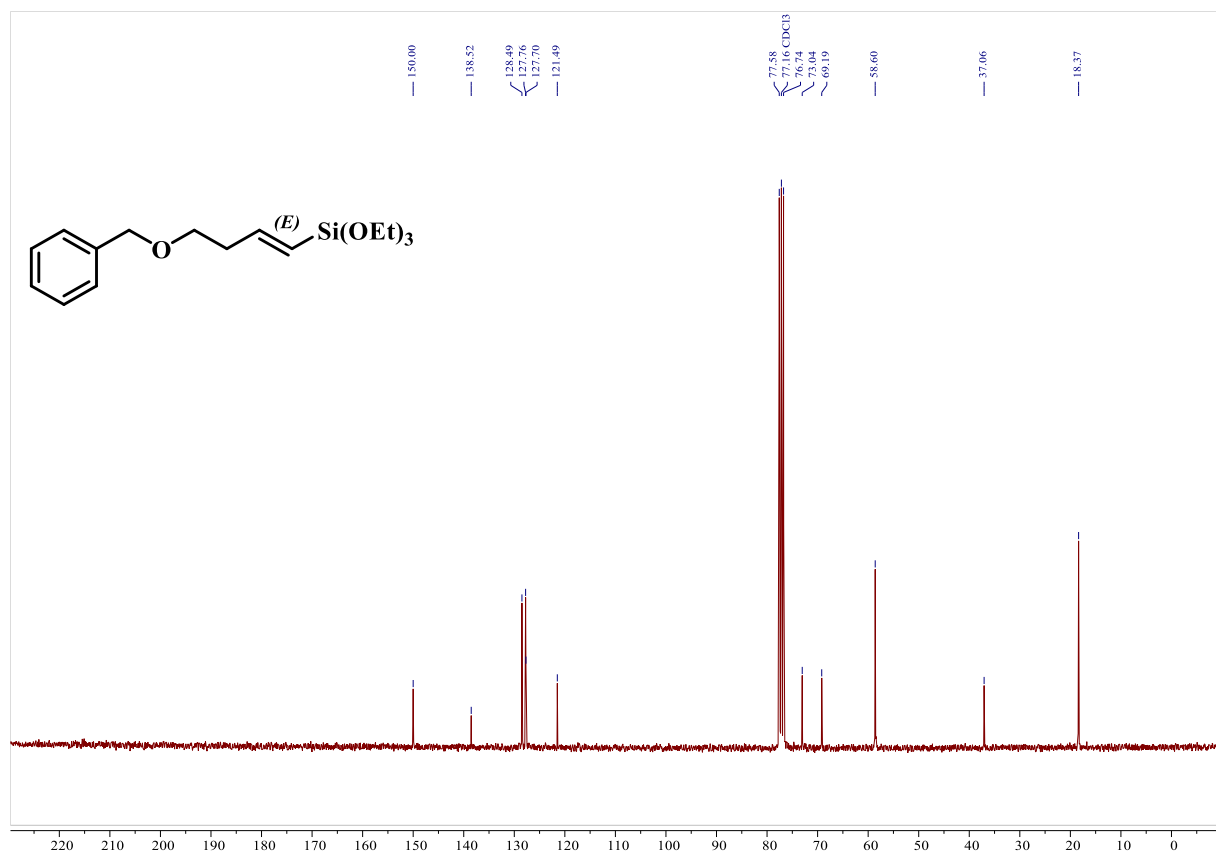
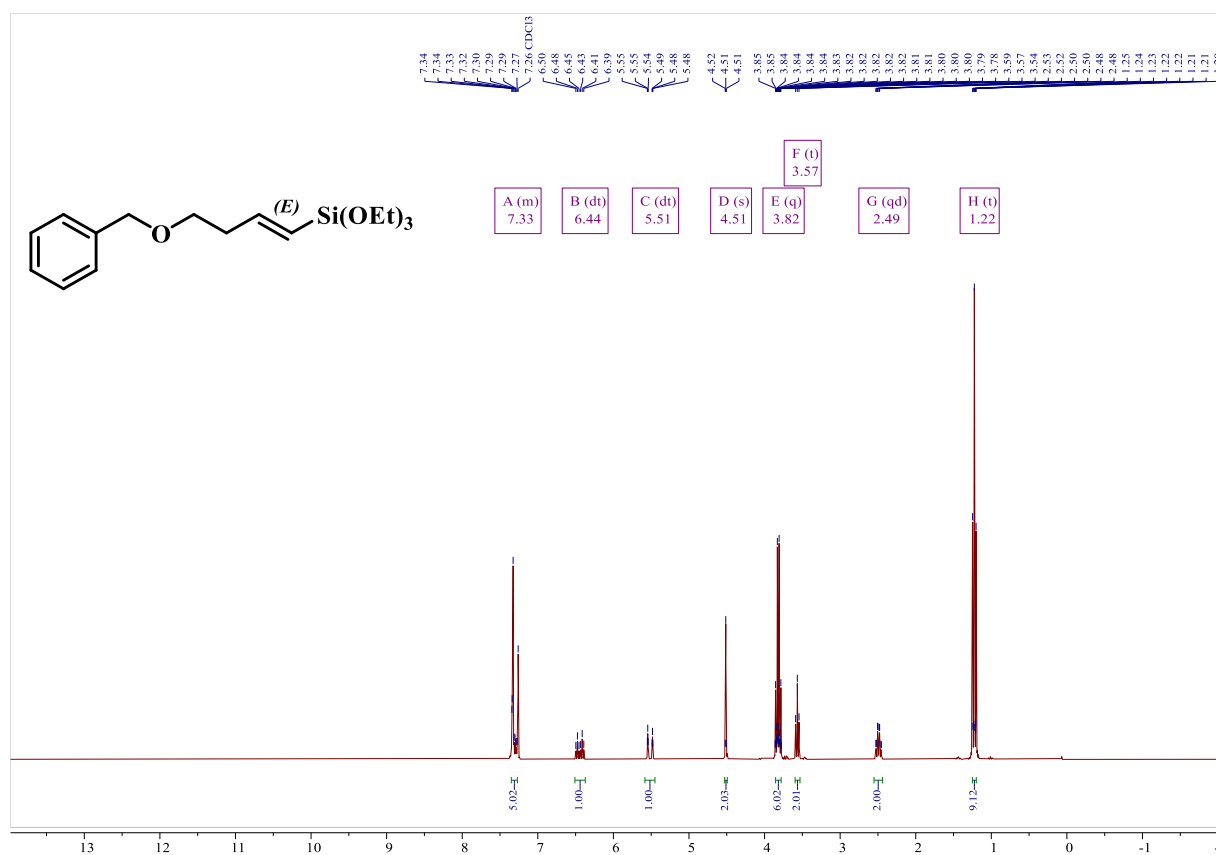
- [109] F. Berger, T. Ritter, *Synlett* **2022**, 33, 339–345.
- [110] J. Chen, J. Li, M. B. Plutschack, F. Berger, T. Ritter, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59, 5616–5620.
- [111] B. Lansbergen, P. Granatino, T. Ritter, *J Am Chem Soc* **2021**, 143, 7909–7914.
- [112] B. Lansbergen, P. Granatino, T. Ritter, *J Am Chem Soc* **2021**, 143, 10477–10478.
- [113] F. Juliá, Q. Shao, M. Duan, M. B. Plutschack, F. Berger, J. Mateos, C. Lu, X. S. Xue, K. N. Houk, T. Ritter, *J Am Chem Soc* **2021**, 143, 16041–16054.
- [114] J. Wu, Z. Wang, X. Y. Chen, Y. Wu, D. Wang, Q. Peng, P. Wang, *Sci China Chem* **2020**, 63, 336–340.
- [115] R. Xie, J. Zhu, Y. Huang, *Organic Chemistry Frontiers* **2021**, 8, 5699–5704.
- [116] D. E. Holst, D. J. Wang, M. J. Kim, I. A. Guzei, Z. K. Wickens, *Nature* **2021**, 596, 74–79.
- [117] H. Jia, A. P. Häring, F. Berger, L. Zhang, T. Ritter, *J Am Chem Soc* **2021**, 143, 7623–7628.
- [118] C. Chen, M. Wang, H. Lu, B. Zhao, Z. Shi, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60, 21756–21760.
- [119] E. M. Alvarez, Z. Bai, S. Pandit, N. Frank, L. Torkowski, T. Ritter, *Nature Synthesis* **2023**, 1–9.
- [120] X. Y. Chen, X. X. Nie, Y. Wu, P. Wang, *Chemical Communications* **2020**, 56, 5058–5061.
- [121] F. Ye, F. Berger, H. Jia, J. Ford, A. Wortman, J. Börgel, C. Genicot, T. Ritter, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 58, 14615–14619.
- [122] L. Liang, H. Y. Niu, R. L. Li, Y. F. Wang, J. K. Yan, C. G. Li, H. M. Guo, *Org Lett* **2020**, 22, 6842–6846.
- [123] F. Juliá, J. Yan, F. Paulus, T. Ritter, *J Am Chem Soc* **2021**, 143, 12992–12998.
- [124] X. Li, W. Si, Z. Liu, H. Qian, T. Wang, S. Leng, J. Sun, Y. Jiao, X. Zhang, *Org Lett* **2022**, 24, 4070–4074.
- [125] J. M. Posz, S. R. Harruff, R. Van Hoveln, *Chemical Communications* **2020**, 56, 13233–13236.

- [126] A. Mori, A. Fujita, K. Ikegashira, Y. Nishihara, T. Hiyama, *Synlett* **1997**, 1997, 693–694.
- [127] K. Tamao, K. Kobayashi, Y. Ito, *Tetrahedron Lett* **1989**, 30, 6051–6054.
- [128] M. E. Mowery, P. DeShong, *Journal of Organic Chemistry* **1999**, 64, 1684–1688.
- [129] Y. Horino, M. R. Luzung, F. D. Toste, *J Am Chem Soc* **2006**, 128, 11364–11365.
- [130] M. Tapia-Juárez, J. B. González-Campos, C. Contreras-Celedón, D. Corona, E. Cuevas-Yañez, L. Chacón-García, *RSC Adv* **2014**, 4, 5660–5665.
- [131] C. chyi Shiao, T. L. Hwang, C. S. Liu, *J Organomet Chem* **1981**, 214, 31–39.
- [132] K. Tamao, M. Akita, M. Kumada, *J Organomet Chem* **1983**, 254, 13–22.
- [133] J. Horstmann, M. Niemann, K. Berthold, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Transactions* **2017**, 46, 1898–1913.
- [134] K. Tamao, M. Akita, K. Maeda, M. Kumada, *Journal of Organic Chemistry* **1987**, 52, 1100–1106.
- [135] C. H. Basch, J. Liao, J. Xu, J. J. Piane, M. P. Watson, *J Am Chem Soc* **2017**, 139, 5313–5316.
- [136] M. E. Hoerrner, K. M. Baker, C. H. Basch, E. M. Bampo, M. P. Watson, *Org Lett* **2019**, 21, 7356–7360.
- [137] J. Wang, T. Qin, T. G. Chen, L. Wimmer, J. T. Edwards, J. Cornella, B. Vokits, S. A. Shaw, P. S. Baran, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55, 9676–9679.
- [138] P. M. Kathe, A. Caciuleanu, A. Berkefeld, I. Fleischer, *Journal of Organic Chemistry* **2020**, 85, 15183–15196.
- [139] H. Iwamoto, T. Tsuruta, S. Ogoshi, *ACS Catal* **2021**, 11, 6741–6749.
- [140] L. Hintermann, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2007**, 3, 27.
- [141] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523–14534.
- [142] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J Organomet Chem* **2000**, 606, 49–54.
- [143] S. Dierick, New NHC Complexes for Catalytic Hydrosilylation and Organometallic Chemistry, Université catholique de Louvain, **2013**.

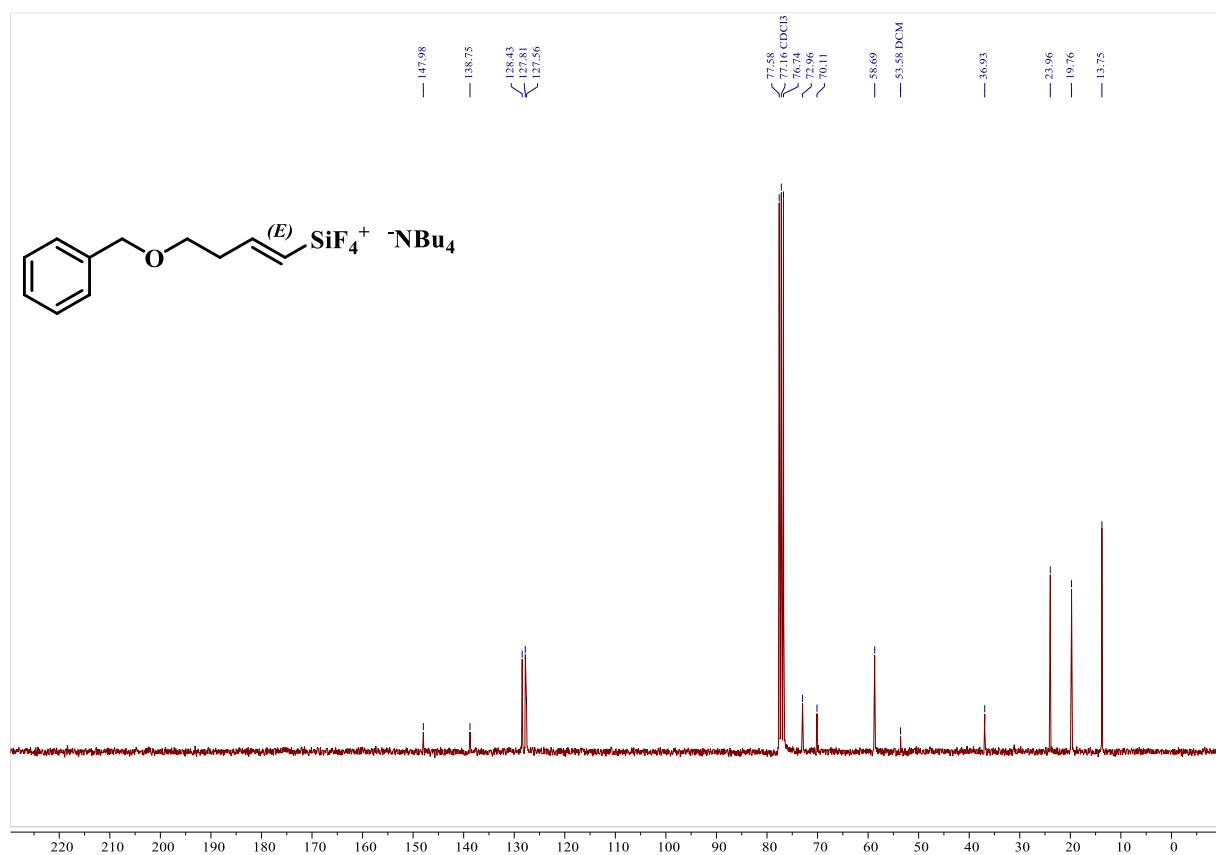
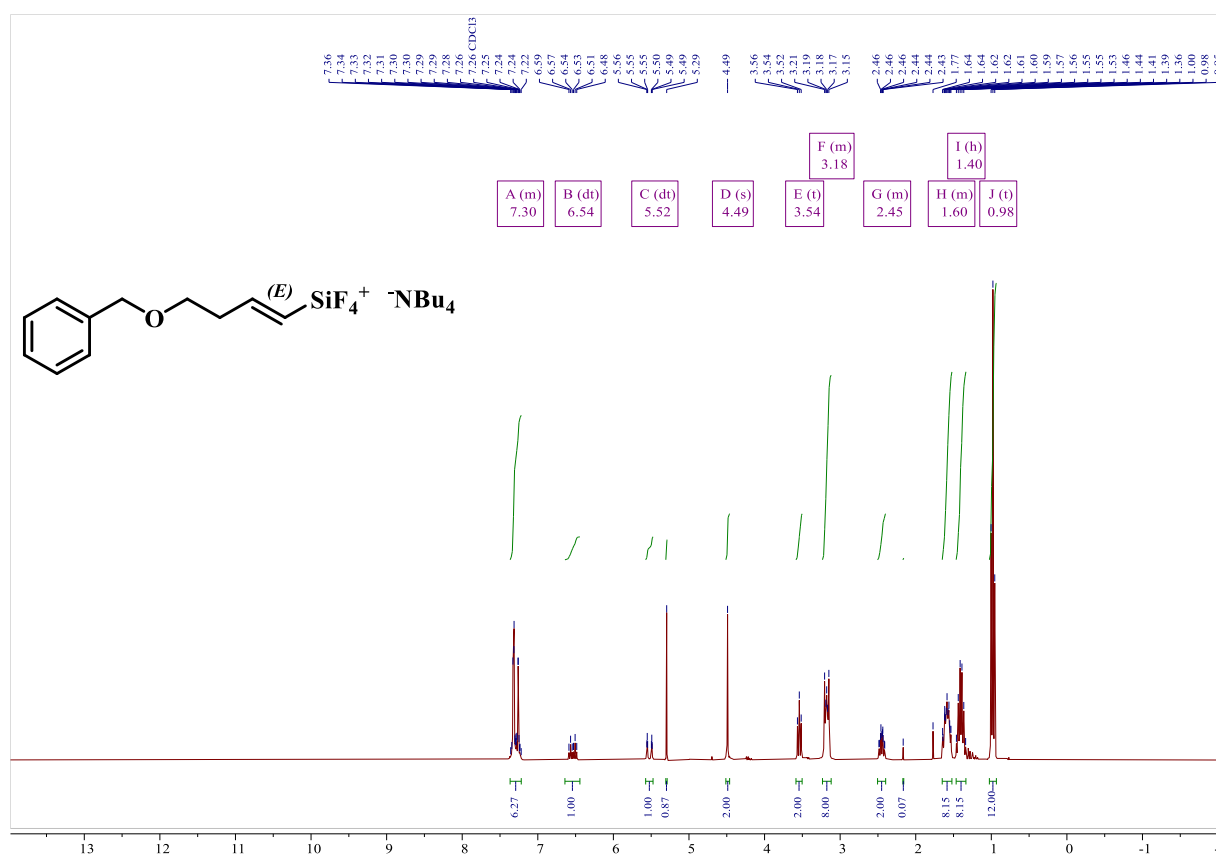
- [144] S. Shen, M. Hadley, K. Ustinova, J. Pavlicek, T. Knox, S. Noonepalle, M. T. Tavares, C. A. Zimprich, G. Zhang, M. B. Robers, C. Bařinka, A. P. Kozikowski, A. Villagra, *J Med Chem* **2019**, *62*, 8557–8577.
- [145] V. Murugesan, A. Muralidharan, G. V. Anantharaj, T. Chinnusamy, R. Rasappan, *Org Lett* **2022**, *24*, 8435–8440.
- [146] J. J. Pflueger, L. C. Morrill, J. N. Degruyter, M. A. Perea, R. Sarpong, *Org Lett* **2017**, *19*, 4632–4635.
- [147] C. A. Citron, J. S. Dickschat, *Org Biomol Chem* **2013**, *11*, 7447–7450.
- [148] X. X. Ming, Z. Y. Tian, C. P. Zhang, *Chem Asian J* **2019**, *14*, 3370–3379.
- [149] K. J. Liu, Z. Wang, L. H. Lu, J. Y. Chen, F. Zeng, Y. W. Lin, Z. Cao, X. Yu, W. M. He, *Green Chemistry* **2021**, *23*, 496–500.
- [150] J. Luo, D. Jing, C. Lu, K. Zheng, *European J Org Chem* **2023**, *26*, e202300167.
- [151] X. Yu, H. Zhao, P. Li, M. J. Koh, *J Am Chem Soc* **2020**, *142*, 18223–18230.
- [152] G.-H. Kuo, R. Zhang, A. Wang, A. Deangelis, *Acides 4-((Phenoxyalkyl)Thio)-Phenoxyacetiques et Analogues*, **2005**, WO2005042478.

❖ Vinylsiloxanes (non-référencés dans la littérature) :

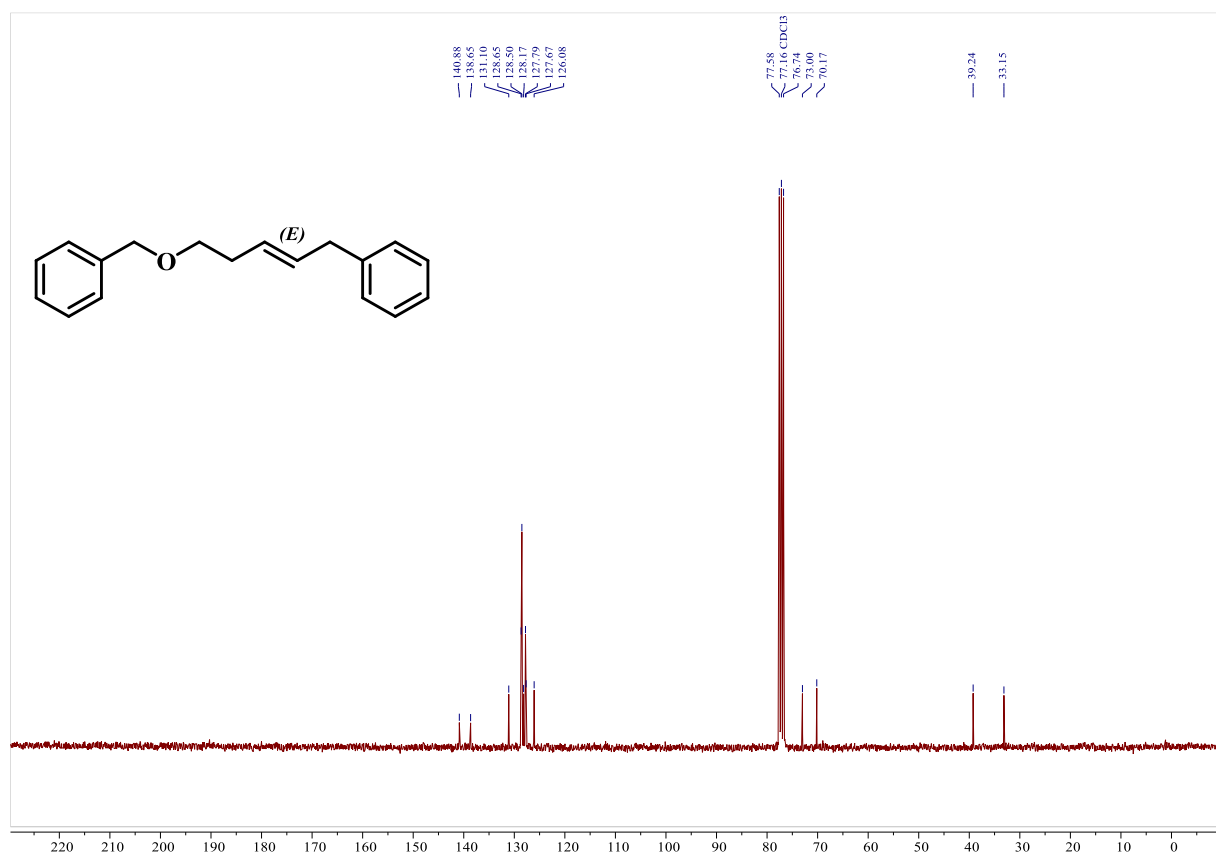
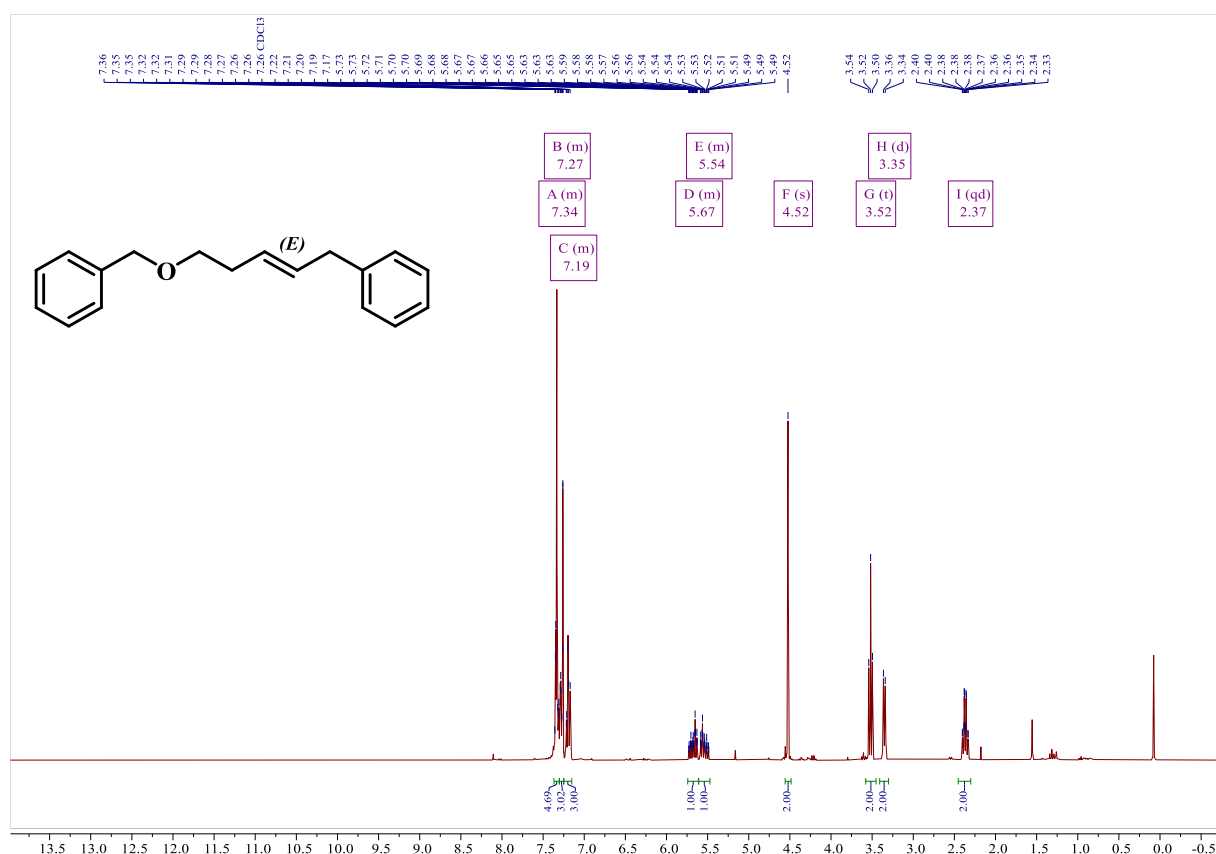




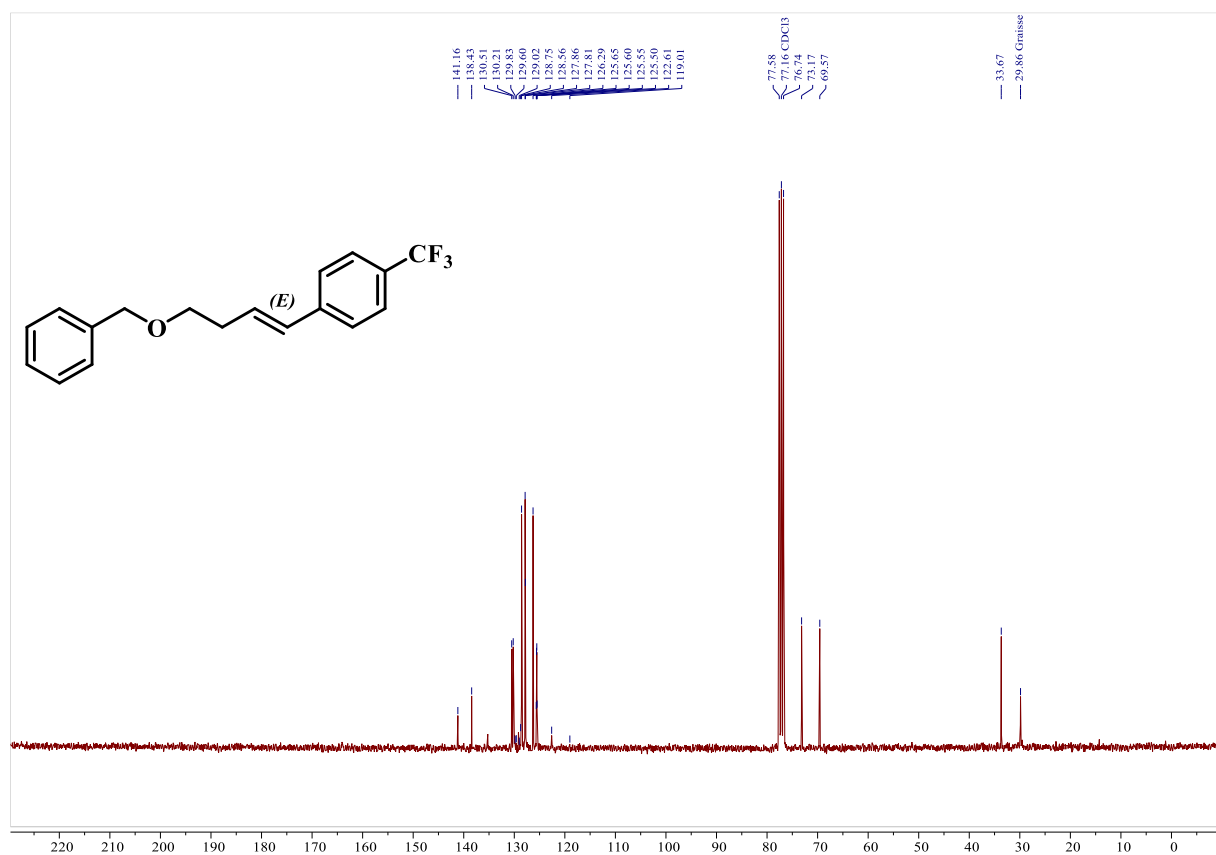
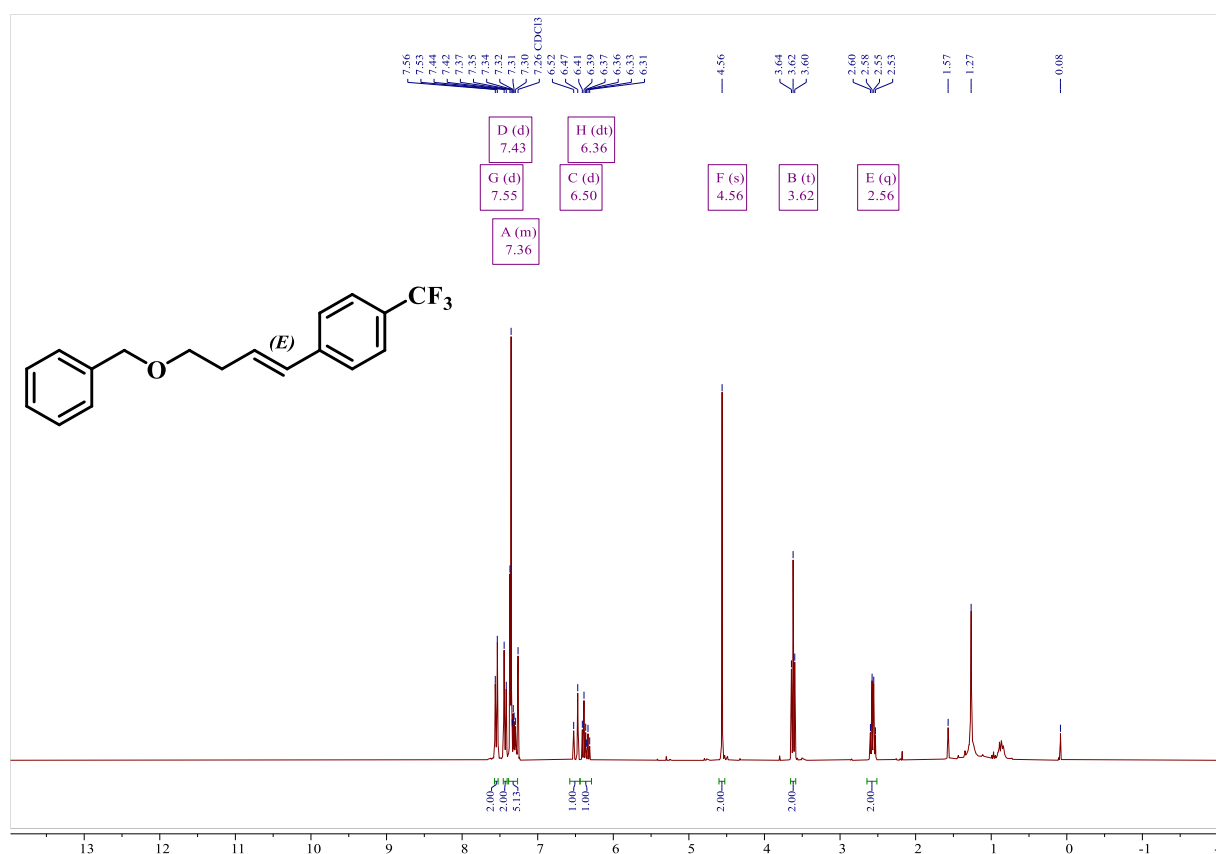
❖ Vinyltétrafluorosilicate :



❖ **Produit de couplage issu de la réaction cupro-catalysée**



❖ Produit de couplage issu de la réaction au palladium



❖ Produit de couplage issu de la réaction nickel-catalysée

