



Silylènes stabilisés par des phosphines : précurseurs de nouveaux cations silyliumylidènes et hétérocycles insaturés

Raphaël Nougé

► To cite this version:

Raphaël Nougé. Silylènes stabilisés par des phosphines : précurseurs de nouveaux cations silyliumylidènes et hétérocycles insaturés. Génie chimique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30021 . tel-02061980

HAL Id: tel-02061980

<https://theses.hal.science/tel-02061980>

Submitted on 8 Mar 2019

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Raphaël Nougé

Le lundi 29 janvier 2018

Titre :

Silylènes stabilisés par des phosphines : Précurseurs de nouveaux cations
silyliumylidènes et hétérocycles insaturés

ED SDM : Chimie moléculaire - CO 046

Unité de recherche :

Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Université Paul Sabatier, CNRS-UMR5069

Directeur(s) de Thèse :

Dr. Tsuyoshi Kato - Directeur de recherche CNRS (Toulouse)

Rapporteurs :

Dr. Marc Petit - Chargé de recherche CNRS (Paris)

Dr. Frédéric Robert - Chargé de recherche CNRS (Bordeaux)

Autre(s) membre(s) du jury :

Pr. Lacour Jérôme - Professeur à l'Université de Genève

Dr. Karine Philippot - Directeur de recherche CNRS (Toulouse)



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Raphaël Nougé

Le lundi 29 janvier 2018

Titre :

Silylènes stabilisés par des phosphines : Précurseurs de nouveaux cations
silyliumylidènes et hétérocycles insaturés

ED SDM : Chimie moléculaire - CO 046

Unité de recherche :

Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Université Paul Sabatier, CNRS-UMR5069

Directeur(s) de Thèse :

Dr. Tsuyoshi Kato - Directeur de recherche CNRS (Toulouse)

Rapporteurs :

Dr. Marc Petit - Chargé de recherche CNRS (Paris)

Dr. Frédéric Robert - Chargé de recherche CNRS (Bordeaux)

Autre(s) membre(s) du jury :

Pr. Lacour Jérôme - Professeur à l'Université de Genève

Dr. Karine Philippot - Directeur de recherche CNRS (Toulouse)

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Marc Petit, Chargé de Recherche au l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire et Monsieur Frédéric Robert, Chargé de Recherche à l'Institut des Sciences Moléculaire à Bordeaux, pour avoir accepté de juger ce travail de thèse en la qualité de rapporteurs. Je remercie également Monsieur Jérôme Lacour, Professeur à l'Université de Genève et à Madame Karine Philippot, Chargé de recherche au Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse pour avoir participé à mon jury. Merci tout particulièrement pour leur bienveillance et pour l'échange scientifique qui a suivi la présentation.

Je souhaite également remercier le Professeur Vicenç Branchadell qui a effectué les différents calculs théoriques présents dans ce manuscrit. Ces travaux ont été réalisés au sein du Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA) à l'Université Paul Sabatier de Toulouse sous la direction de Tsuyoshi Kato, directeur de recherche, entre Septembre 2014 et janvier 2018. Je tiens à remercier Antoine, David, Eddy et Tsuyoshi pour l'accueil qui m'a été réservé au sein de l'équipe, leur disponibilité et leur confiance qu'ils ont su m'accorder même dans les moments difficiles. Je tiens tout particulièrement à remercier Tsuyoshi pour m'avoir fait découvrir cette chimie et surtout pour m'avoir communiqué sa passion.

Je remercie également Nathalie pour sa gentillesse, pour le temps consacré à la résolution de mes structures et pour ses conseils utiles à la cristallisation de mes composés.

Un grand merci à Marc Vedrenne, Pierre Lavedan, Stéphane Massou et Claude Andreux pour leur disponibilité, leur gentillesse et pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté dans la caractérisation de mes composés par spectroscopie RMN. Je remercie aussi Emmanuel Gras, Remi Chauvin et Valérie Siguier pour leur soutien et leur amitié depuis de longues années. Un grand merci également aux membres du LHFA et tout particulièrement à l'équipe ECOIH, Natalia Del Rio et Bob Yanli Mao pour leur patience et pour m'avoir accompagné et aidé dès mon arrivée au laboratoire, Alfredo, Alexandre, Jean, Jérémy, Julien, Morelia, Naoki, Nicolas, Laura, et Sophie mes compagnons de fortune avec qui j'ai passé de bons moments au labo et en dehors.

La thèse permet de faire de belles découvertes et principalement au niveau humain, c'est pour cela que je tiens tout particulièrement à remercier Abdallah, Isabel, Maria et Raphaël pour leur amitié et tous les bons moments passés ensemble. J'allais t'oublier, Katya, je te remercie de m'avoir soutenu et pour tous ces moments de complicité.

Pour finir, je remercie mes soutiens de toujours, ma famille et mes amis : Clément, Christophe, Lydie, Marc et Sarah qui ont été présents et m'ont toujours encouragé.

Sommaire

Table des matières

Avant-propos.....	15
Introduction générale.....	21
Chapitre 1 : Introduction bibliographique	25
A. LES SILYLÈNES	27
A.1. Généralités.....	27
A.2. Effets électroniques.....	28
A.3. Effets stériques.....	29
B. LES SILYLÈNES STABLES	30
B.1. Généralités.....	30
B.2. Modes de stabilisation.....	30
CONCLUSION	60
Références bibliographiques.....	63
Chapitre 2 : Réactions d'insertions réversibles de silylènes stabilisés par une phosphine dans des liaisons-σ Si-H et P-H	71
A. INTRODUCTION : ADDITION OXYDANTE ET ÉLIMINATION RÉDUCTRICE AVEC DES COMPLEXES NON-MÉTALLIQUES DE TYPE METALLYLÈNES	73
A.1. Carbènes et métallylènes	73
A.2. Addition oxydante avec des métallylènes	74
A.3. Addition oxydante et élimination réductrice des métallylènes.....	79
A.4. Addition oxydante / élimination réductrice réversible	83
A.5. Silylènes stabilisés par un ligand phosphine.....	85
B. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	90
B.1. Réactivité des hydrogénosilylènes avec les silanes.....	90
B.2. Réactivité des hydrogénosilylènes avec la diphénylphosphine	94
B.3. Réactivité du stannosilylène	95
B.4. Études théoriques	98
B.5. Réactivité du produit d'insertion 2	99
CONCLUSION	100
Références bibliographiques.....	103
Partie expérimentale	109
Chapitre 3 : Synthèse et réactivité des cations silyliumylidènes	125
A. INTRODUCTION	127
A.1. Généralités.....	127
A.2. Synthèse et réactivité des cations silyliumylidènes stables	128
B. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	137
B.1. Synthèse et caractérisation de cations silyliumylidènes	137
B.2. Réactivité du cation silyliumylidène stabilisé par un ligand phosphine et un ligand sulfure	149
CONCLUSION	159
Références bibliographiques.....	161
Partie expérimentale	167
Conclusion générale	191
Annexe	197

Avant-propos

Abréviations

Ad : Adamantyle
Ar : Aryle
BV : Orbitale Moléculaire la plus Basse Vacante
cAAC : Amino(alkyl)carbène cyclique
cAASi : Amino(alkyl)silylène cyclique
Cat : Catalyseur
CH₃CN : Acétonitrile
Cp : cyclopentadiène
Cp* : pentaméthylcyclopentadiène
COD : CycloOctadiène
COSY : COrelation SpectroscopY
CS : Cations Silyliumylidènes
Cy : Cyclohexyle
CDCl₃ : Chloroforme deutéré
C₆D₆ : Benzène deutéré
C₆H₅F : Fluorobenzène
DFT : Density Functional Theory
Dipp : 2,6-diisopropylphényle
DMAP : 4-diméthylaminopyridine
Et : Éthyle
Et₂O : Ether diéthylique
eV : Électron volt
équiv. : équivalent
HMBC : Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HO : Orbitale Moléculaire la plus Haute Occupée
HSQC : Heteronuclear Single-Quantum Correlation
i-Pr : isopropyle
IR : Infrarouge
Kcal : Kilocalorie
Me : Méthyle
MeOH : Méthanol
Mes : Mésityle
Mes* : Supermésityle
MHz : Mégahertz
n-BuLi : *n*-butyllithium
NHC : Carbène N-hétérocyclique
NHSi : Silylène N-hétérocyclique
NICS : Nucleus-Independent nuclear shift
R : reste alkyle
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

Ph : Phényle
PMe₃ : triméthylphosphine
ppm : part par million
Py : Pyridine
Rdt : Rendement
RX : Rayons-X
SMe₂ : diméthylsulfure
TA : Température Ambiante
TBS : diméthyl-*tert*-butylsilyle
Tbt : 2,4,6-bis[bis(triméthylsilyl)méthyl]benzène
t-Bu : *tert*-butyle
TfO : Trifluorométhane sulfonate
THF : Tétrahydrofurane
THF-D₈ : Tétrahydrofurane deutéré
Tip : 2,4,6-triisopropylbenzène
TS : Transition State
UV : Ultra-Violet
WBI : Wiberg bond indices
Xyl : Xylène

Conditions générales de manipulation

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'Argon en utilisant les techniques standard de lignes à vide et de tubes de Schlenk. Tous les solvants utilisés sont prélevés dans un purificateur de solvants (Mbraun SPS-800), puis dégazés et stockés sur tamis moléculaire dans des rotaflow sous atmosphère d'argon. Les solides ont été manipulés et stockés en boîte à gants sous atmosphère d'argon. La préparation et la manipulation des espèces de basse valence du silicium, en particulier les cations silyliumylidènes, très réactifs, nécessite un certain temps d'apprentissage.

Appareillage

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

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

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

- Le Me₄Si pour le ¹H, ¹³C et ²⁹Si
- L'acide phosphorique H₃PO₄ pour le ³¹P (solution à 85 %)
- BF₃-OEt₂ pour le ¹¹B

La caractérisation complète des produits a été faite par des expérimentations 1D et 2D, telles que COSY (¹H-¹H), HSQC (¹H-¹³C, ¹H-²⁹Si, ¹H-³¹P, ³¹P-²⁹Si), HMBC (¹H-¹³C, ¹H-²⁹Si).

Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux :

s : singulet
d : doublet
t : triplet
q : quadruplet
dd : doublet dédoublé
sept : septuplet
m : multiplet
Ar : aromatique
J_{A-B} : constante de couplage entre A et B
br : broad

Point de fusion

Appareil Stuart SMP 40. Les échantillons ont été préparés en boîte à gants avant l'analyse.

Rayons X

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Nathalie Saffon-Merceron sur les diffractomètres Bruker-AXS kappa APEX II et Bruker-AXS D8-Venture. L'affinement a été réalisé par les programmes SHELXS-97,^[1,2] SHELXT^[3] et SHELXL-2014.^[4]

Études théoriques

Les études théoriques ont été effectuées par Jean-Marc Sotiropoulos (docteur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour) et Vicenç Branchadell (Professeur à l'Université autonome de Barcelone) avec le logiciel GAUSSIAN 09 Révision B.01 et D.01.^[5] Les différentes structures ont été optimisées à l'aide de la théorie de la méthode/base M06^[6] / 6-31G(d,p).^[7]

- [1] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.*, **1994**, 27, 435.
- [2] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2008**, 64, 112.
- [3] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2015**, 71, 3.
- [4] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1978**, 34, 909.
- [5] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Peterson, et *al.*, Gaussian 09 Revision B.01 et D.01, **2009**.
- [6] T. Koritsanszky, P. R. Mallinson, P. Macchi, A. Volkov, C. Gatti, T. Richter, L. J. Farrugia, XD-2006 A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental or Theoretical Structure Factors Hox to obtain XD2006, **2006**.

Introduction générale

Depuis de nombreuses années, la chimie organométallique contribue notamment au développement de catalyseurs, permettant à la fois de réduire le nombre d'étapes de nombreux processus de synthèse, dans des conditions plus douces, ainsi que des transformations stéréosélectives. L'activité catalytique de ces complexes organométalliques est directement liée aux propriétés intrinsèques des métaux de transition utilisés.

Cependant, les métaux de transition présentent deux inconvénients majeurs. D'une part, certains sont toxiques, ce qui limite leurs applications, ou nécessitent des étapes supplémentaires afin d'en éliminer les traces, notamment dans l'industrie pharmaceutique. D'autre part, pour d'autres, les ressources naturelles sont très limitées, ce qui induit un prix souvent très élevé et parfois des enjeux géopolitiques importants. De plus, la demande croissante en métaux rares dans le cadre de la transition énergétique avec notamment leur utilisation dans les procédés liés au stockage, au transport et à la distribution de l'énergie va mener à un accroissement du prix et à une chute de l'offre.

En contrepartie, le silicium sous forme d'oxyde de silicium (sable) est le deuxième élément le plus répandu sur terre après l'oxygène et ses ressources sont quasi inépuisables. Principalement utilisé dans les domaines d'activités touchant à l'électronique (semi-conducteurs), et à la chimie des matériaux (silicones), l'étude des complexes de basse valence du silicium n'en est qu'à ses débuts. Durant les deux dernières décennies, de nombreux exemples de silylènes stables ($R_2Si:$) ont été décrits et certains d'entre eux présentent une réactivité proche de celle des complexes de métaux de transition. L'utilisation en catalyse d'espèces de basse valence du silicium, tels que les silylènes, pourraient constituer une approche alternative et complémentaire aux complexes de métaux de transition.

Les travaux décrits dans ce manuscrit sont consacrés à l'étude de la réactivité de silylènes stabilisés par un ligand phosphine et de leur utilisation en tant que précurseurs de cations silyliumylidènes ($RSi:^+$) qui sont également des espèces de basse valence du silicium, dotées d'un site de coordination additionnel par rapport aux silylènes ($R_2Si:$).

La première partie sera consacrée à l'état de l'art relatif à la stabilisation et à la réactivité des silylènes stables. Puis, dans une deuxième partie, nous discuterons de la réactivité des silylènes stabilisés par un ligand phosphine et en particulier de la réaction d'insertion dans les liaisons- σ des silanes et des phosphines. Dans une dernière partie seront présentées la synthèse et l'étude de la réactivité des cations silyliumylidènes ($RSi:^+$).

Chapitre 1 : Introduction bibliographique

A. LES SILYLÈNES

A.1. Généralités

Les silylènes sont des espèces divalentes neutres du silicium, analogues lourds des carbènes. Ces composés possèdent seulement 6 électrons de valences et sont de ce fait des espèces transitoires hautement réactives. Ils ont été détectés la première fois en 1979 par Michl et West par spectroscopie UV.^[1]

Au même titre que les carbènes, ces espèces peuvent exister soit à l'état singulet avec deux électrons appariés dans l'orbitale n_σ , soit à l'état triplet avec deux électrons non appariés de spins parallèles situés dans les orbitales n_σ et orbitale p_π , respectivement (Schéma 1).

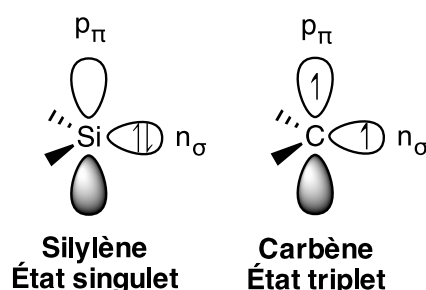


Figure 1 : États électroniques fondamentaux des silylènes et des carbènes

L'écart énergétique entre l'état singulet et l'état triplet (ΔE_{S-T}) est directement lié à l'écart énergétique ($\Delta E_{(HO-BV)}$) entre les orbitales frontières haute occupée (HO) représentée par l'orbitale n_σ et l'orbitale basse occupée (BV), l'orbitale np_π .

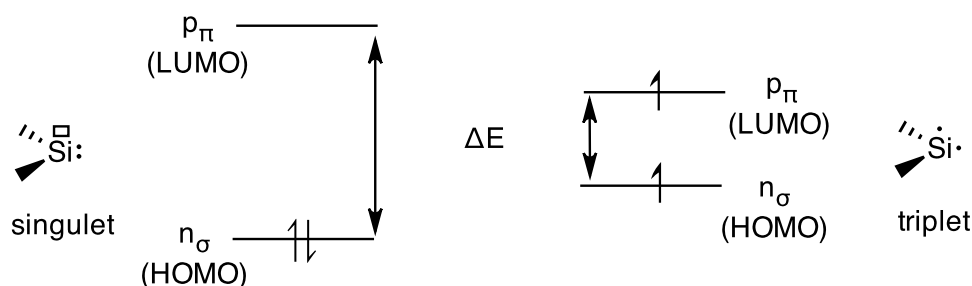


Figure 3 : orbitales moléculaires des silylènes

Contrairement aux carbènes, les silylènes existent préférentiellement sous l'état singulet. Ceci a été démontré par des calculs théoriques effectués par comparaison de l'écart énergétique entre l'état singulet et l'état triplet (ΔE_{S-T}) des dihydrométallylènes (Tableau 1).^[2]

	H₂C:	H₂Si:	H₂Ge:	H₂Sn:	H₂Pb:
ΔE_{S-T} (kcal.mol ⁻¹)	-14	16,7	21,8	24,8	34,8
État fondamental	T	S	S	S	S

Tableau 1 : Écarts énergétiques singulet-triplet des dihydrométallylènes

Hormis le dihydrocarbène qui se trouve dans un état fondamental triplet, tous les homologues supérieurs se trouvent à l'état fondamental singulet avec des écarts énergétiques croissants du silylène au plombylène. En effet, pour les homologues lourds des carbènes, les orbitales np deviennent plus diffuses par rapport aux ns et leur propension à l'hybridation diminue avec l'augmentation du nombre quantique principal n (figure 2).^[3,4]

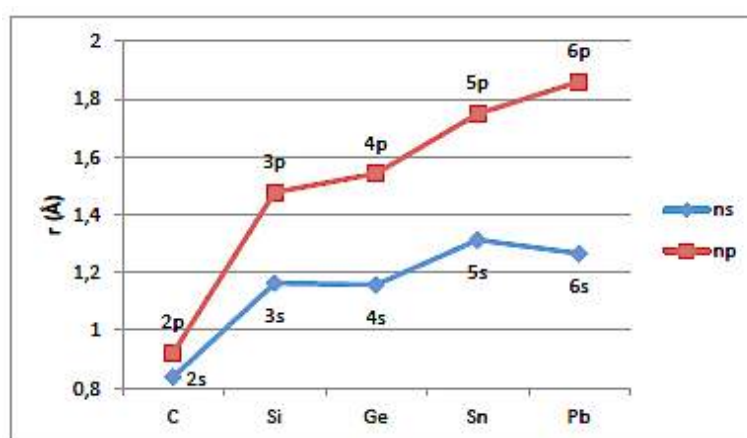


Figure 2 : Variation du rayon des orbitales ns et np

De plus, le caractère s plus prononcé de l'orbitale $n\sigma$ des métallylènes augmente aussi des silylènes aux plombylènes se traduisant par la réduction de leur caractère nucléophile due à une HO plus basse en énergie.^[5]

L'écart singulet-triplet est responsable de la réactivité des silylènes et il est fortement influencé à la fois par des effets électroniques et stériques.

A.2. Effets électroniques

Des études théoriques ont montré que les propriétés électroniques des substituants portés par l'atome de silicium influencent grandement l'état fondamental du silylène.^[6] L'écart énergétique singulet-triplet (ΔE_{S-T}) a été calculé pour une série de silylènes portant des substituants électropositifs ou électronégatifs (tableau 2).^[7-9]

	F₂Si:	Cl₂Si:	Br₂Si:	I₂Si:	Me₂Si:	TMS₂Si:	Li₂Si:
ΔE_{S-T} (Kcal.mol ⁻¹)	73,5	53,0	47,7	38,9	22,9	3,2	-10,3

Tableau 2 : Influence de l'électronégativité des substituants sur le ΔE_{S-T}

On constate que cet écart énergétique diminue du fluor au lithium. Ceci montre clairement que les substituants électronégatifs stabilisent l'état singulet tandis que les substituants électropositifs stabilisent un état triplet. En effet, les substituants électropositifs sur le centre silicié réduisent le caractère s de l'orbitale n_σ ce qui augmente son niveau d'énergie et par conséquent diminue le $\Delta E_{(HO-BV)}$ favorisant l'état triplet.

A.3. Effets stériques

L'augmentation de l'encombrement stérique au niveau du centre silicié, par des substituants R volumineux, induit une ouverture de l'angle R-Si-R, qui est responsable de la diminution de l'écart énergétique singulet-triplet. Comme nous l'avons vu précédemment, la substitution du centre silicié par des groupements électropositifs favorise également l'état triplet du silylène (Cf. A.2.). Donc l'utilisation combinée de substituants à la fois électropositifs et encombrés tels que les trialkylsilyles abaisse considérablement le ΔE_{S-T} et par conséquent favorise l'état triplet. ^[10,11]

$R_2Si:$	$(Me_3Si)_2Si:$	$(Me_2^tBuSi)_2Si:$	$(^iPr_3Si)_2Si:$	$(^iPr^tBu_2)_2Si:$	$(^tBu_3Si)_2Si:$
α_{R-Si-R}° (singulet/triplet)	100,6/129,1	106,4/130,1	119,1/137,2	117,5/148,2	130,5/155,9
ΔE_{S-T} (Kcal.mol ⁻¹)	3,2	1,5	-1,7	-2,4	-7,1

Tableau 3 : Influence de la taille des substituants sur le ΔE_{S-T}

Ainsi, un silylène linéaire se trouverait dans un état fondamental triplet avec son atome de silicium hybridé sp possédant deux orbitales moléculaires dégénérées de symétrie p (figure 3).

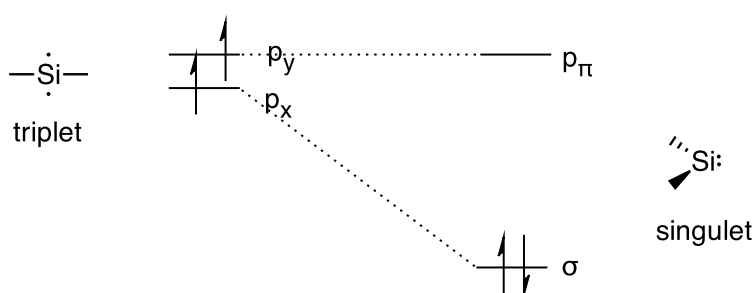


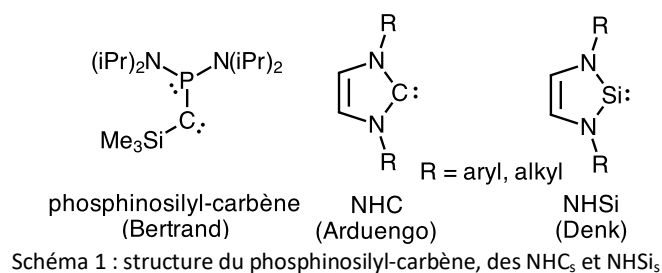
Figure 3 : Orbitales moléculaires d'un silylène linéaire

B. LES SILYLÈNES STABLES

B.1. Généralités

Depuis la synthèse du premier carbène stable par Bertrand en 1988, le phosphinosilyl-carbène^[12] puis des carbènes N-hétérocycliques (NHCs) par Arduengo,^[13] de nombreux carbènes stables ont été synthétisés et leur réactivité a été mise à profit (Schéma 1).^[14]

Quelques années plus tard en 1994, Denk a décrit la synthèse du premier silylène stable à température ambiante et sous atmosphère inerte.^[15] Ce dernier est un silylène N-hétérocyclique (NHSi), analogue des NHCs.



Depuis, d'autres silylènes stables avec des modes de stabilisation originaux, ont été isolés et caractérisés. Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux différentes méthodes de stabilisation de ces espèces en soulignant leurs avantages et leurs limites.

B.2. Modes de stabilisation

Les silylènes peuvent être stabilisés par voie cinétique (augmentation de l'encombrement stérique) ou par voie thermodynamique (apport d'électrons).

B.2.1. Stabilisation cinétique

L'utilisation de substituants très encombrés permet de stabiliser cinétiquement le silylène, en protégeant le centre silicié des réactifs éventuels (figure 4).

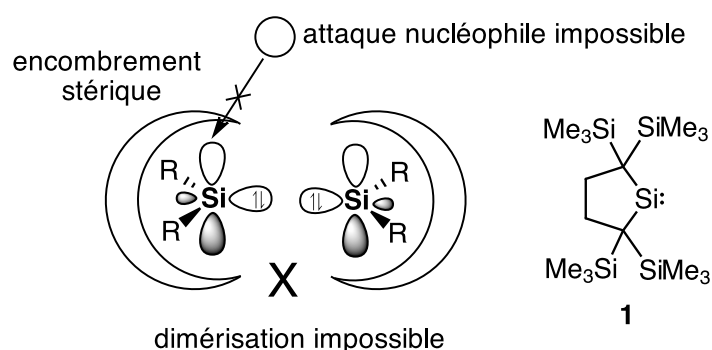
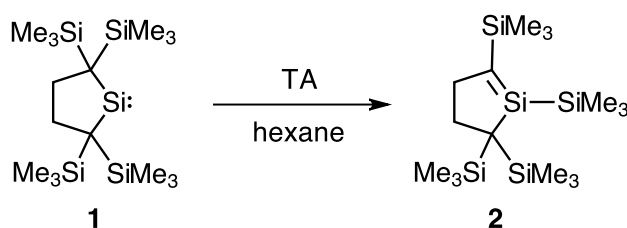


Figure 4 : Stabilisation cinétique par encombrement stérique, comme dans le cas du silylène de Kira 1

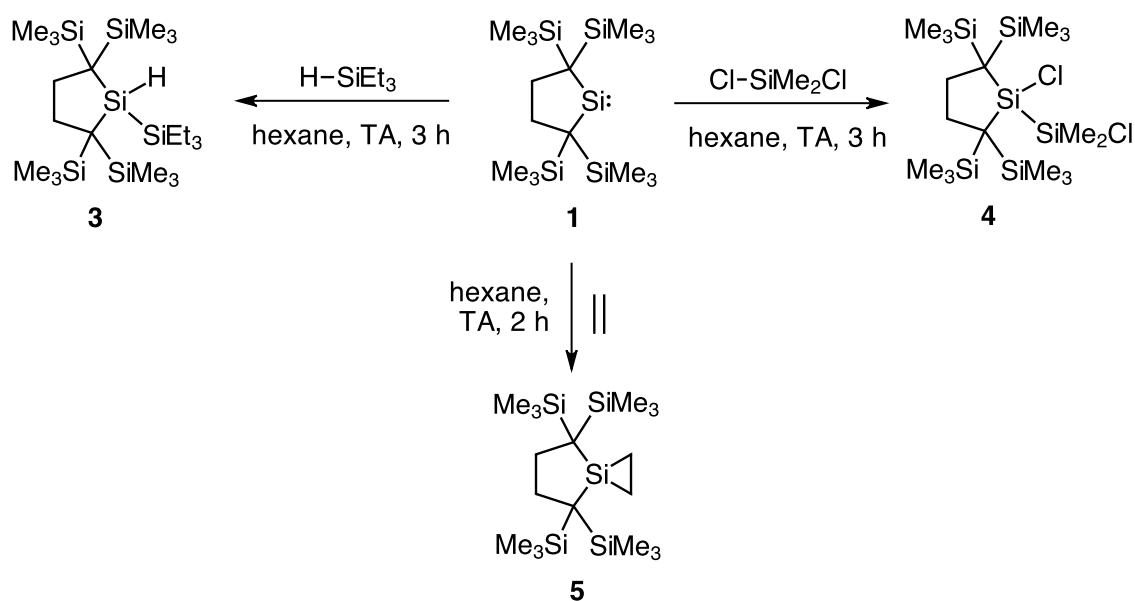
Ainsi, Kira a décrit la synthèse du dialkylsilylène **1**, cinétiquement stabilisé (figure 4).^[16] Dans ce cas, l'atome de silicium du silylène **1** inclus dans un cycle à cinq chaînons est très bien protégé par des groupements triméthylsilyles.^[17]

En RMN-²⁹Si, le silylène **1** présente un déplacement chimique à champ très faible à 567 ppm qui se rapproche de celui prévu théoriquement pour le dihydrosilylène (800 ppm). Cela montre clairement que le silicium divalent de **1** est très peu perturbé électroniquement, et il présente un écart énergétique $\Delta E_{(HO-BV)}$ de seulement 3,76 Kcal.mol⁻¹.

Le dialkylsilylène **1** est stable à l'état solide sous atmosphère d'argon mais en solution, à température ambiante, il s'isomérise graduellement en silacyclopentène **2** *via* la migration-1,2 d'un groupement triméthylsilyle sur l'atome de silicium (schéma 2).^[18]



Cependant, sa stabilité est néanmoins suffisante pour exploiter sa réactivité. Ainsi, le silylène **1** réagit à température ambiante par des réactions d'insertion dans des liaisons- σ Si-H (triéthylsilane) ou Si-Cl (dichlorodiméthylsilane), *via* une addition oxydante pour conduire, respectivement, à la formation des disilanes **3** et **4** (schéma 3).^[19] Il réagit également par cycloaddition [2+1] avec les oléfines tel que l'éthylène pour conduire au silirane **5** (schéma 3).^[20] Le mode de stabilisation cinétique est efficace car il permet d'exploiter la réactivité de silylène transitoire du dialkylsilylène **1**. Cependant, ce type de stabilisation ne permet pas de grandes variations structurales.



B.2.2. Stabilisation thermodynamique par donation-p

B.2.2.1. Silylènes stabilisés par deux groupements donneurs-p

B.2.2.1.1. Stabilisation de silylènes par deux groupements amino

L'effet mésomère électro-donneur +M exercé *via* la donation-p des groupements amino sur le centre silicié a un effet important sur la stabilisation des silylènes. Ainsi, une étude théorique montre un gain de stabilité de $-35,8 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ apporté par les deux groupements amino du diaminosilylène (schéma 4a).^[21] On peut voir que le recouvrement orbitalaire optimum est effectif quand les orbitales p des atomes d'azote et de l'atome de silicium sont dans le même plan et parallèles entre-elles (schéma 4a, rotamère **B**). Cette énergie correspond à l'énergie de résonance du diaminosilylène que l'on peut représenter sous la forme de trois formes mésomères (schéma 4b).

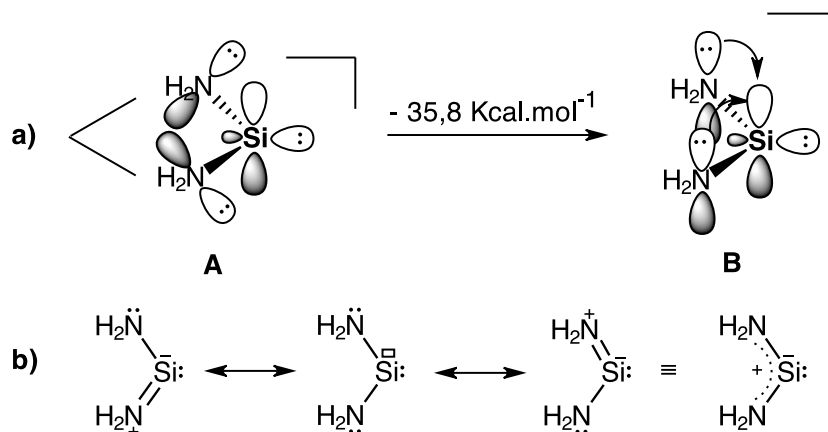


Schéma 4 : a) Stabilisation du diaminosilylène acyclique par effet mésomère +M via donation-p des groupements amino, b) Formes mésomères et hybride de résonance du diaminosilylène

Par contre, cette étude théorique a également montré que l'effet électronique inductif- σ attracteur exercé par les atomes d'azote sur le centre silicié a un rôle déstabilisant sur les silylènes ($+5,8 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) contrairement aux carbènes ($-19,8 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, schéma 4a).^[21] Cette déstabilisation des silylènes s'explique par la réduction de la densité électronique σ du centre silicié causée par une plus grande différence d'électronégativité^[22] entre l'atome d'azote et l'atome de silicium ($\Delta\chi_{\text{Si-N}} = 1,14$) comparé au carbone et à l'azote ($\Delta\chi_{\text{C-N}} = 0,49$) dans le cas des carbènes.

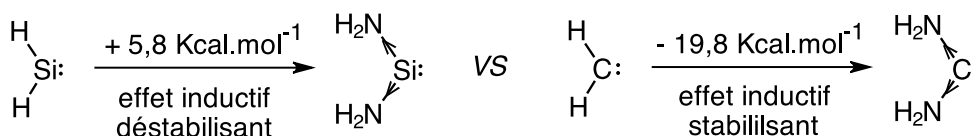


Schéma 5 : Effets inductifs σ -attracteurs déstabilisants pour les silylènes (à gauche) et stabilisants pour les carbènes (à droite)

De ce fait, la stabilisation des silylènes par des groupements amino n'est pas aussi efficace que dans le cas des carbènes.

B.2.2.1.1.1. Diaminosilylènes acycliques

En 1998, Kira et *coll.* ont décrit la synthèse du bis(diisopropylamino)silylène **7a** par irradiation du silirène **6a** (schéma 6).^[23,24] Cependant, contrairement à son analogue le bis(diisopropylamino)carbène **8**^[25], le silylène acyclique **7a** n'est pas stable étant en équilibre avec son dimère **9a** à partir de 0 °C en solution.

Ce résultat expérimental est en adéquation avec l'étude théorique précédente^[21] et confirme que la stabilisation thermodynamique des silylènes par deux groupements amino donneurs-p n'est pas aussi efficace que dans le cas des carbènes.

On peut noter également que dans ce cas, la protection cinétique apportée par les groupements diisopropylamino est insuffisante pour stabiliser **7a**.

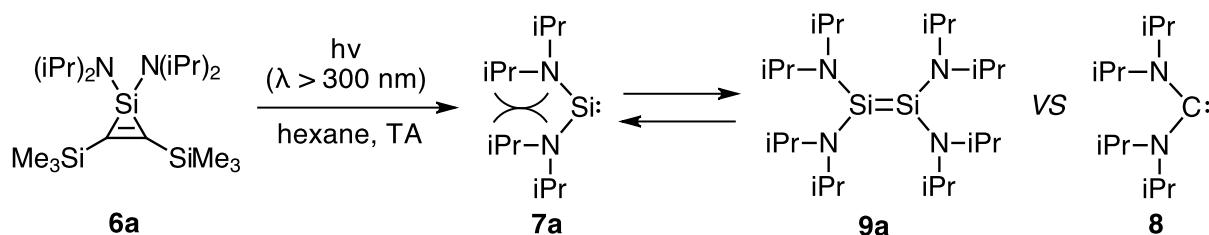


Schéma 6 : Synthèse du bis(diisopropylamino)silylène **7a** et dimérisation en disilène **9a**. Carbène analogue stable **8**

Plus tard, West et *coll.* ont préparé le diamino-silylène acyclique **7b** stabilisé par deux groupements ditriméthylsilyl-amino plus encombrés, plus volumineux que les diisopropylamino (schéma 7).^[26]

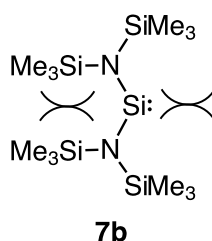


Schéma 7 : Diamino-silylène acyclique **7b** stabilisé thermodynamiquement par donation-p

Malgré une stabilisation cinétique plus importante comparée à **7a**, le composé **7b** n'est stable en solution qu'à basse température et se décompose à partir de 0 °C sans toutefois observer la formation du disilène correspondant.

De plus, des calculs montrent un angle N-Si-N très ouvert de 110,2° suggérant un écart énergétique $\Delta E_{(S-T)}$ faible, cohérent avec une forte réactivité expliquant l'instabilité du diamino-silylène **7b**. En RMN-²⁹Si, il présente un déplacement chimique de 223,9 ppm à champ

plus fort que celui du dialkylsilylène **1** (567 ppm), ce qui montre une plus forte perturbation électronique du centre silicié dans le silylène **7b**.

Récemment, Aldridge et *coll.* ont décrit la synthèse du premier diamino-silylène acyclique stable **7c** (schéma 8).^[27] Ce dernier est stabilisé par deux groupements boryl-amide très encombrés. Le caractère donneur des groupements amino est probablement augmenté par les substituants boryles électropositifs portés par les atomes d'azote, ce qui devrait augmenter la stabilité du silylène malgré le grand angle dièdre B-N-Si de 45° qui limite le recouvrement orbitalaire p_N-p_B pour une donation- p $N \rightarrow B$.^[28] En RMN-²⁹Si, le déplacement chimique de 204,6 ppm est très peu déblindé comparé à **7b** (223,9 ppm), ce qui suggère que la stabilité de **7c** est essentiellement due à une protection cinétique accrue par rapport à **7a-b**.

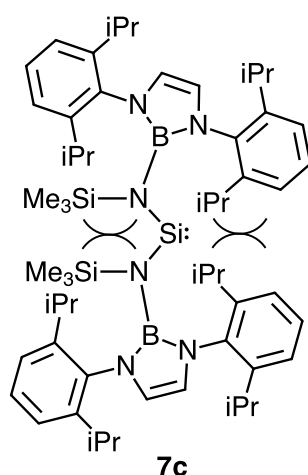


Schéma 8 : diamino(boryl)silylène acyclique **7c**

Des calculs DFT ont révélé des écarts énergétiques HO-BV et singulet-triplet de 58,78 et de 37,81 Kcal.mol⁻¹, respectivement.^[27] L'écart HO-BV est très important comparé à celui observé pour le dialkylsilylène cyclique **1** (3,76 Kcal.mol⁻¹). Le silylène **7c** est peu réactif probablement, en raison de l'encombrement stérique important autour du centre silicié mais réagit cependant avec le dioxygène à température ambiante pour conduire à la formation du silanol **11c** (schéma 9).^[27]

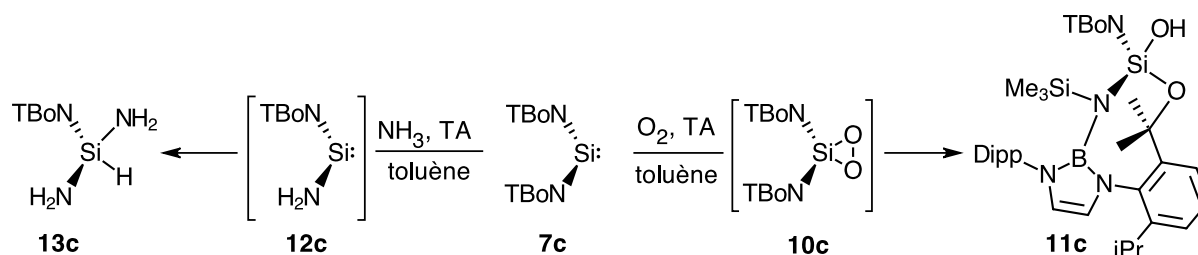


Schéma 9 : réactivité du diamino(boryl)silylène **7c**

Cette réaction procéderait en deux étapes successives : 1) une réaction de cycloaddition [2+1] conduisant au dioxasilirane transitoire **10c**, 2) une réaction d'insertion d'un atome d'oxygène dans la liaison C-H d'un groupement isopropyle conduisant à **11c**. Le diamino(boryl)silylène **7c** réagit également avec un excès d'ammoniac aqueux conduisant au triaminosilane **13c** (schéma 9)^[27] Cette réaction procéderait également en deux étapes : le silylène **7b** réagirait avec un premier équivalent de NH₃ par une réaction de métathèse entre deux liaisons-σ Si-NoBT et Si-NH₂ menant à la formation du diamino-silylène transitoire **12c**, 2) Ce dernier réagirait ensuite avec un second équivalent de NH₃ par insertion dans la liaison N-H *via* une addition oxydante pour former le triaminosilane **13c**.

B.2.2.1.1.2. Diamino-silylènes cycliques saturés

Les diamino-silylènes cycliques, communément appelés silylènes N-Hétérocycliques (NHSi_s) sont les homologues supérieurs des carbènes N-Hétérocycliques (NHC_s) saturés. Comme dans le cas des NHC_s, la présence d'un cycle à cinq chaînons leur confère une stabilité supérieure à leurs analogues acycliques. (-8 Kcal.mol⁻¹, schéma 10).^[21] Ceci s'explique par un meilleur recouvrement orbitalaire des orbitales p des atomes d'azote et de l'atome de silicium (plus de libre rotation des liaisons-σ Si-N) dans la forme cyclique **C** par rapport à la forme acyclique **B**. De plus, la présence d'un cycle induit également une fermeture de l'angle N-Si-N, ce qui augmente l'écart énergétique singulet-triplet.

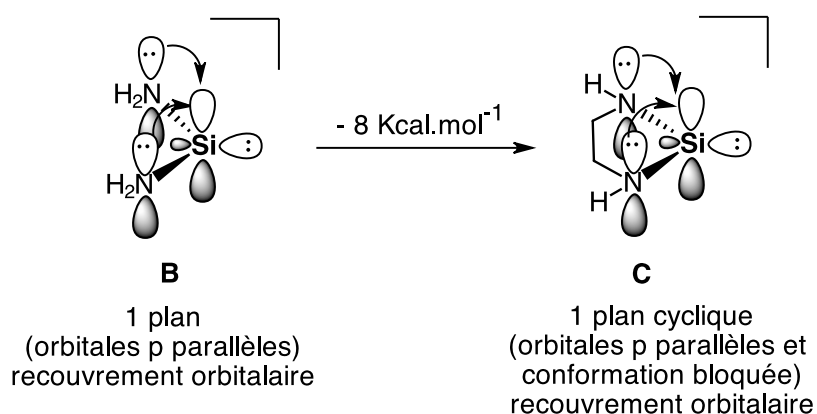
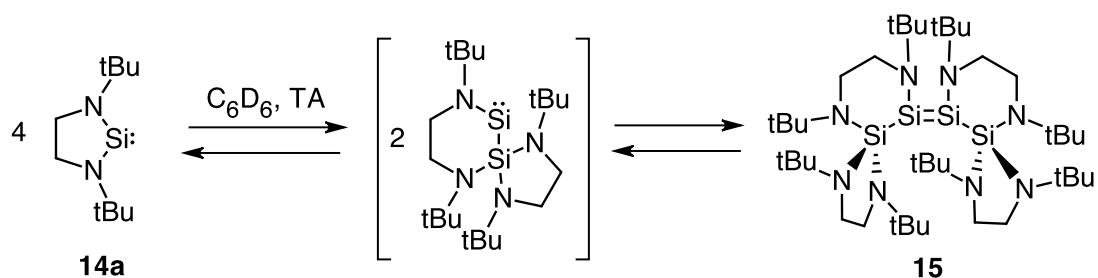


Schéma 10 : Influence du cycle sur la stabilité des NHSi_s

En 1996, West et Coll. ont réussi à synthétiser le NHSi **14a**^[29]. L'analyse structurale de **14a** révèle un angle relativement fermé N-Si-N (92°) par rapport au diaminosilylène acyclique **7b** (111°). Cependant, le NHSi **14a** est instable thermiquement et se tétramérise à température ambiante pour donner le disilène **15** (schéma 11).^[30] Cette réaction procède de façon réversible par l'insertion d'un silylène dans la liaison Si-N d'une deuxième molécule, suivie de la dimérisation de l'amino(silyl)silylène généré.

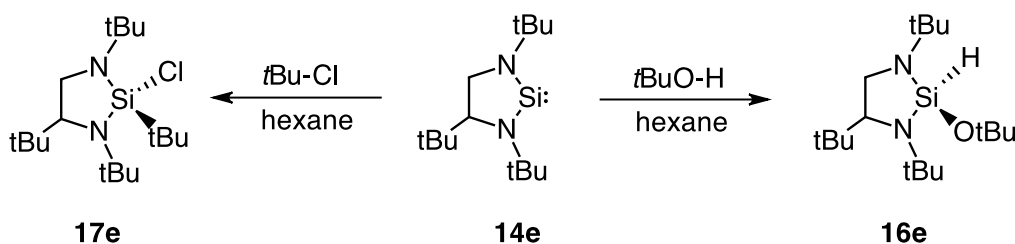
Schéma 11 : Instabilité du NHSi **14a** et tétramérisation en disilylène **15**

Ces mêmes auteurs ont montré que la dimérisation pouvait être évitée en introduisant des groupements alkyles au niveau du cycle (tableau 4).^[31,32] Ainsi, les silylènes **14b-e** ont ainsi été isolés.

NHSi _s saturés VS Analogue acyclique						
	14a ^[29]	14b ^[32]	14c ^[31]	14d ^[32]	14e ^[32]	7b ^[26]
RMN- ²⁹ Si (δ ppm)	118,9	121,4	123,4	130,5	140,6	223,9

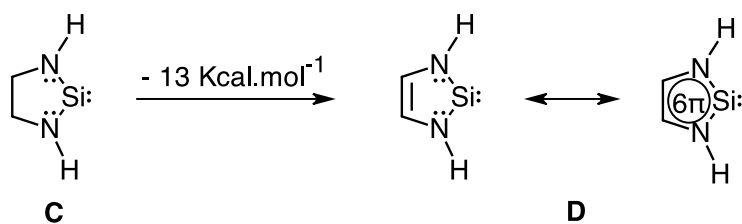
Tableau 4 : Déplacements chimiques en RMN-²⁹Si pour les NHSi_s saturés **14a-e**

Les silylènes **14b-e** n'ont pas la réactivité attendue des silylènes transitoires mais ils conservent un caractère ambiphile. Ils réagissent notamment par insertion dans des liaisons-σ O-H et C-Cl. En présence de la *tert*-butanol ou de chlorure de *tert*-butyle, le silylène **14e** conduit à la formation des produits d'insertion **16e** et **17e**, respectivement (schéma 12).^[32]

Schéma 12 : Réactivité du NHSi saturé **14e**

B.2.2.1.2.3. Diaminosilylènes cycliques insaturés

Comme dans le cas des NHC_s, l'aromaticité stabilise efficacement les NHSi_s. En effet, les NHSi_s insaturés sont parfaitement stables à température ambiante et les calculs montrent que l'aromaticité dans **D** apporte une stabilité de -13 Kcal.mol⁻¹ par rapport au NHSi saturé **C** (schéma 13).^[15,33]

Schéma 13 : Influence de l'aromaticité sur la stabilité des NHSi₅

Des calculs NICS (Nucleus-Independent Chemical Shifts)^[34] du NHSi **18a** ont confirmé cette aromaticité (tableau 5),^[35] et expérimentalement cela se traduit par une stabilité thermique exceptionnelle jusqu'à 150 °C.

	18a ^[15]	benzène
NICS (2,0) (ppm)	-2,7	-5,3

Tableau 5 : NCIS du silylène **18a** comparé au benzène (niveau de calcul IGLO//BasisII/MP2/6-31G*)

Par la suite, d'autres exemples de NHSi₅ insaturés sur le modèle de Denk^[15] ont été décrits, tels que **18b-d**.^[36,37] En RMN-²⁹Si, leurs déplacements chimiques sont beaucoup plus blindés que leurs homologues saturés **14a-e** (tableau 6).^[21,36,37]

NHSi₅ insaturés VS Homologues saturés					
	18a ^[15]	18b ^[36]	18c ^[37]	18d ^[36,37]	14a-e ^[29,38,39]
α_{N-Si-N} (°)	90,50	N.C.	87,53	87,50	N.C.
RMN ²⁹ Si (δ ppm)	78,3	76,5	77,8	75,9	119-141

Tableau 6 : Données structurales et RMN caractéristiques des NHSi₅ insaturés comparés aux NHSi₅ saturés

Le silylène insaturé **18e,f** préparés par Gehrhus et *coll.* présentent des déplacements chimiques en RMN ²⁹Si légèrement déblindés de 95,6 et 95,1 ppm, respectivement tableau 4).^[40]

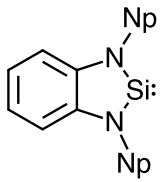
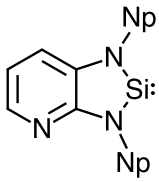
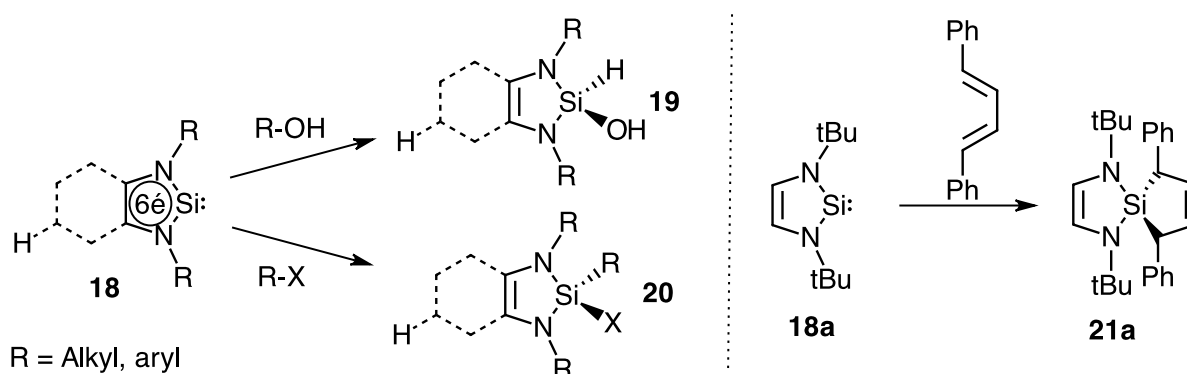
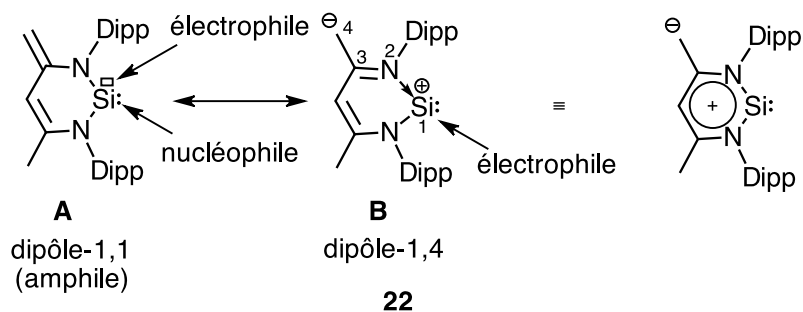
NHSi _s insaturés		
	18e ^[40]	18f ^[41]
$\alpha_{\text{N-Si-N}} (^{\circ})$	88,2	N.C.
RMN- ²⁹ Si (δ ppm)	96,9	95,1

Tableau 7 : Données caractéristiques des NHSi_s aromatiques **16a** et **16g**

Les NHSi_s insaturés **18a-f** ne réagissent pas avec les oléfines et les alcynes comme les silylènes transitoires, mais conservent cependant un caractère ambiphile. En effet, ils peuvent donner lieu à des réactions d'insertions dans les liaisons- σ O-H des alcools et R-Cl des halogénures d'alkyle pour conduire respectivement à la formation des produits d'insertion **19** et **20** (schéma 14).^[40,42,43] Le NHSi **18a** réagit également avec le diphenylbutadiène par cycloaddition [4+1] pour former le cycloadduit correspondant **21a** (schéma 14).^[39]

Schéma 14 : Réactivité des NHSi_s insaturés

En 2006, Driess et *coll.* ont décrit la synthèse d'un nouveau type de NHSi insaturé **22** pourvu comme le NHSi **18f** d'une structure dissymétrique de type hétérofulvène (schéma 15).^[44] Du fait d'une délocalisation des électrons- π , le NHSi **22** peut être représenté sous la forme mésomère **A** (dipôle-1,1) et sous la forme mésomère **B** (dipôle-1,4) présentant une liaison C-C exocyclique fortement polarisée.

Schéma 15 : Formes mésomères et hybride de résonance du NHSi **22**

La RMN- ^{29}Si révèle un déplacement chimique de 88,4 ppm proche de celui obtenu pour le NHSi dissymétrique **18f** (95,1 ppm). L'analyse de la structure cristallographique de **22** révèle un angle N-Si-N de $99,3^\circ$, exceptionnellement ouvert pour un NHSi, ce qui suggère un faible écart énergétique singulet-triplet et donc un fort caractère ambiphile.

En effet, le NHSi **22** réagit en tant que dipôle-1,1, notamment par cycloaddition [4+1] avec le 2,3-diméthylbutadiène pour conduire à la formation du silacyclopentène **23** (schéma 16).^[45,46]

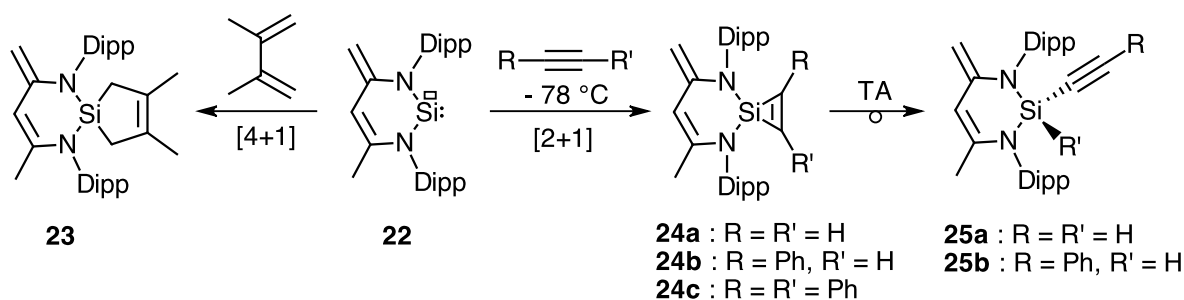


Schéma 16 : Réactivité du silylène **22** en tant que dipôle-1,1 : réactions de cycloaddition

Le silylène **22** réagit également comme un silylène transitoire, par cycloaddition [2+1], avec les alcynes pour former les silacyclopropènes **24a-c** correspondants (schéma 16).^[45,47] Ceci constitue le premier exemple de cycloaddition [2+1] à partir d'un silylène stable. De façon intéressante, les silacyclopropènes **24a,b** (R = R' = H ou R = Ph, R' = H) se réarrangent à température ambiante en alkynylsilanes **25a,b** (produits d'insertion-1,1). Le NHSi **22** réagit aussi par insertion-1,1 notamment dans les liaisons- σ N-H, P-H, C-Cl, C-I, et C-F *via* des réactions d'additions oxydantes permettant la génération des produits d'insertion correspondants **24c-g** (schéma 17).^[45,48–50] De plus, le NHSi **22** constitue également le premier exemple de silylène stable à pouvoir s'insérer dans la liaison P-P du phosphore blanc pour former un silaphosphane tricyclique **26**.^[51]

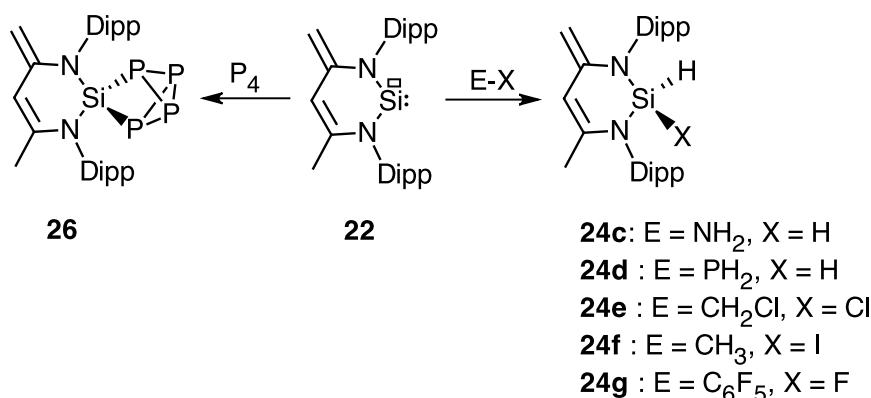
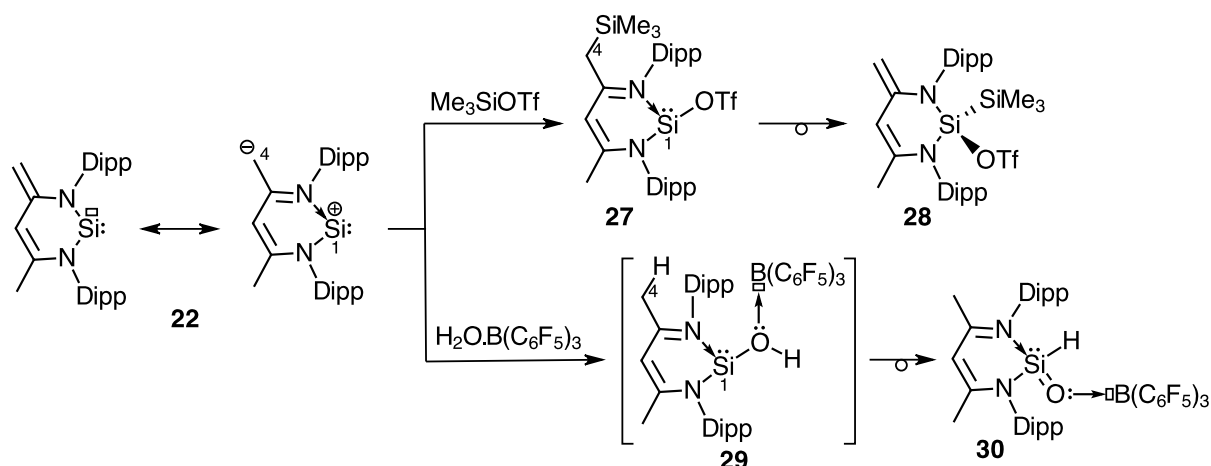


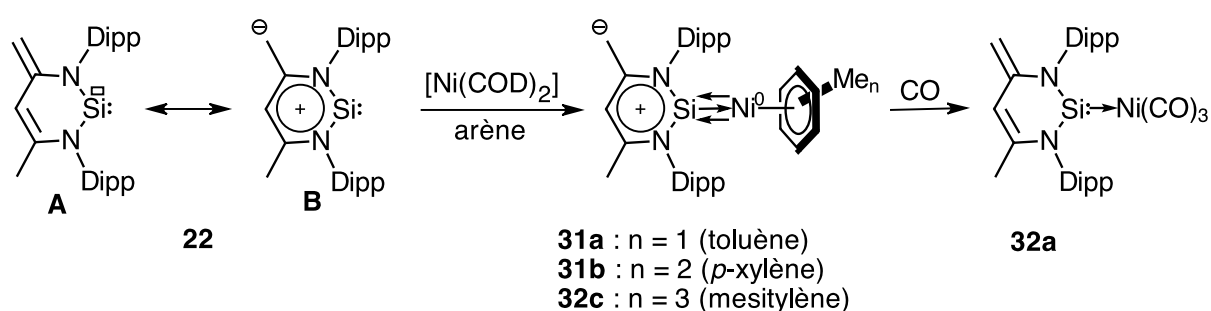
Schéma 17 : Réactivité de dipôle-1,1 du NHSi **22** : réactions d'insertion-1,1

La forme mésomère **B** (Schéma 15) implique pour le NHSi **22** un caractère important de dipôle-1,4 avec un site carboné nucléophile et un site silicié électrophile. Ainsi, en présence de triflate de triméthylsilyle, le NHSi **22** conduit à la formation de l'adduit-1,4 correspondant **27**. Ce dernier évolue lentement vers l'adduit-1,1 thermodynamiquement favorisé **28** (schéma 18).^[44]

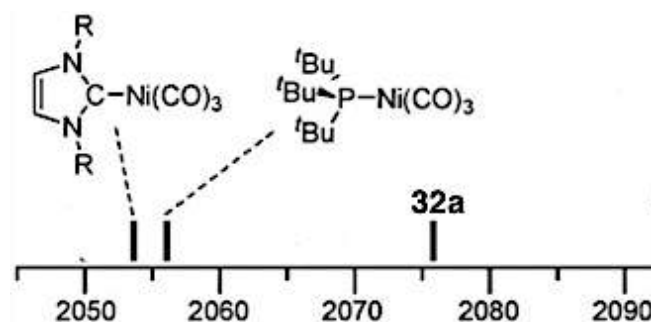
Schéma 18 : Réactivité de dipôle-1,4 du NHSi **22**

Cette réactivité du silylène **22** a permis de synthétiser la première silanone **30** stabilisée par la coordination d'une base de Lewis et d'un acide de Lewis. En effet, la réaction de **22** avec $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ conduit à la formation de l'adduit-1,4 **29** qui se tautomérise par migration-1,2 de proton pour donner la silanone **30** correspondante.^[45]

De façon intéressante, le silylène **22** réagit avec le $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ pour former les premiers complexes NHSi-Ni⁰(η^6 -arène) **31a-c** (schéma 19).^[52] Ces complexes **31a-c** de Ni(0) riches en électrons présentent de surcroît une stabilité thermique supérieure à leurs homologues Phosphine-Ni⁰(η^6 -arène)^[53] et NHC-Ni⁰(η^6 -arène)^[54]. La stabilité de ces complexes peut s'expliquer par une rétro-donation- π Ni $\rightarrow$ Si importante traduisant un fort caractère accepteur- π des silylènes **31a-c**. Ce caractère accepteur- π est sans doute dû à une faible donation- π des groupements amino, ainsi que par l'effet inductif- σ attracteur particulièrement fort à cause de la forte contribution de la forme mésomère B.

Schéma 19 : Synthèse des complexes NHSi-Ni(0) **31-32**

En raison du fort caractère accepteur- π , les silylènes sont donc des ligands avec un caractère donneur- σ médiocre, plus faible même que la triphénylphosphine. Ceci a été confirmé par l'analyse IR du complexe Ni(0)-tricarbonyle **32a**, facilement obtenu par l'addition de CO sur le complexe **31a**, qui montre une bande d'absorption pour les CO à une fréquence plus haute (2074 cm^{-1}) que celles observées pour les complexes pourvus de ligands de types NHC (2054 cm^{-1}) ou phosphine (2056 cm^{-1} , figure 5).^[55]

Figure 5 : Comparaison des bandes d'absorption IR (ν_{CO} (cm^{-1})) des complexes $\text{L} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_3$ avec différents ligands (L)

Comme prévue, l'addition d'un acide de Lewis fort comme $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sur le complexe **32a**, permet la formation de l'adduit **33a**, ce qui augmente la caractère accepteur- π du silylène, décalant encore la bande d'absorption ν_{CO} vers les hautes fréquences (2095 cm^{-1} , tableau 8).

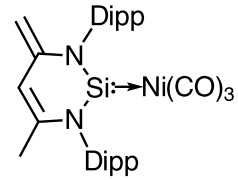
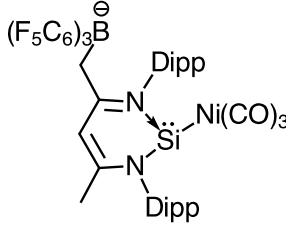
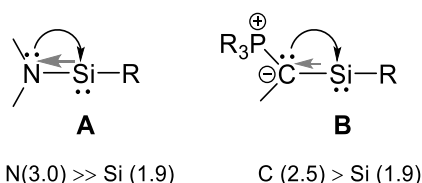
Complexes	ν_{CO} (cm^{-1})	$d_{\text{Si-Ni}}$ (Å)
 32a	2095	2,178
 33a	2074	2,240

Tableau 8 : Modification du caractère donneur-accepteur du centre silicié du complexe **32a**

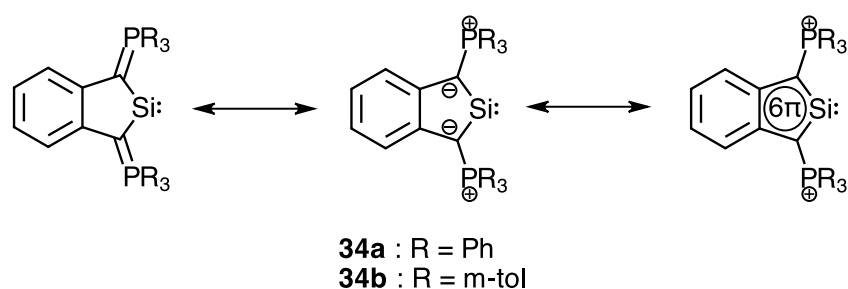
B.2.2.1.2. Stabilisation des silylènes par d'autres groupements donneur- π

B.2.2.1.2.1. Silylène cyclique stabilisé par deux groupements de type ylure de phosphonium

Comme il a été mentionné dans la section précédente, les substituants amino sont connus pour être de bons groupements donneurs- π , stabilisant des espèces déficientes en électrons comme les carbènes. Cependant, dans le cas des silylènes, cette stabilisation est moins efficace à cause de la forte polarisation de la liaison Si-N (effet inductif- σ attracteur), réduisant la densité électronique sur l'atome de silicium. Afin de minimiser cet effet déstabilisant, on peut considérer l'utilisation d'un groupement donneur- π à base d'éléments plus électropositifs comme le carbone (2,5) comparé à l'azote (3,0). Un ylure de phosphonium pourrait jouer ce rôle-là (schéma 20).

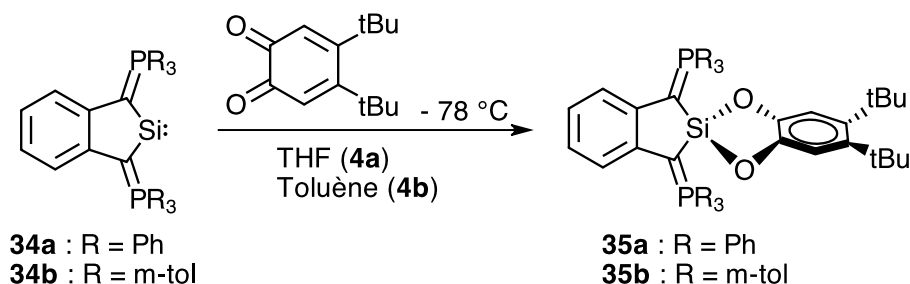
Schéma 20 : Effet inductif- σ électro-attracteur diminué dans la stabilisation avec deux groupements ylure de phosphore

Ainsi, les silylènes cycliques **34a,b**, stabilisés par deux fonctions ylure de phosphonium, préparés par Driess, montrent un caractère nucléophile (basique) extraordinaire (schéma 21).^[56] En effet, ils réagissent même avec les solvants tels que le THF ou Et₂O par déprotonation. En RMN-²⁹Si, les silylènes **34a,b** présentent, respectivement, un déplacement chimique de 213,3 et 212,4 ppm. Ces signaux sont déblindés par rapport à leurs analogues NHSi insaturés stabilisés par deux groupements amino (76 - 88 ppm).

Schéma 21 : Formes mésomères des silylènes cycliques **34a,b**

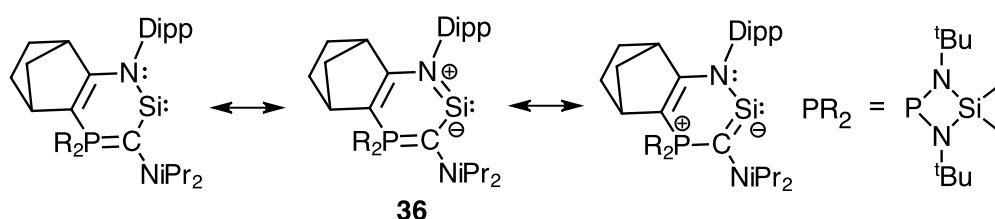
Des calculs DFT effectués sur le composé **34a** montrent que les orbitales moléculaires HO et BV du silylène **34a** sont plus élevées que celles du NHSi.^[56] Ceci indique clairement une stabilisation plus efficace par les ylures que par les groupements amino, rendant le centre réactif du silylène **34a** plus riche en électrons. Il en résulte que les silylènes **34a,b** sont plus nucléophiles et donc moins électrophiles contrairement aux NHSi_s de Denk qui sont peu nucléophiles et très électrophiles.

La réactivité des silylènes **34a,b** a été cependant peu étudiée, ils réagissent avec la 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone par cycloaddition [4+1] pour conduire à la formation des cycloadduits correspondants **35a,b** (schéma 22).^[56]

Schéma 22 : Réactivité des silylènes **34a,b**

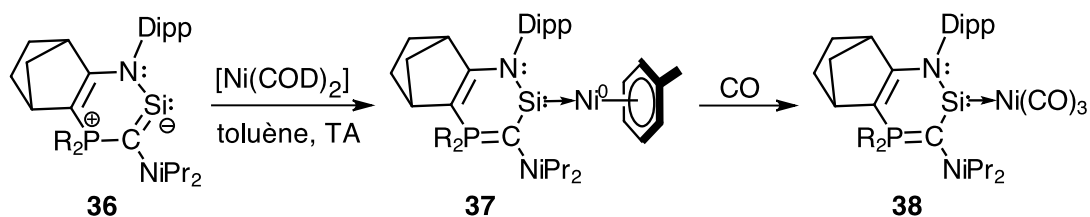
B.2.2.1.2.2. Silylène cyclique stabilisé par un groupement amino et un groupement de type ylure de phosphonium

En 2016, notre équipe a synthétisé le silylène hétérocyclique **36**, stabilisé par deux groupements donneur- π différents, amino et ylure de phosphore (schéma 23).^[57] Ce système de substituants mixtes permet d'augmenter la stabilité du silylène en gardant son caractère nucléophile fort. Dans ce cas, le silylène est parfaitement stable même dans des solvants comme le THF et l'Et₂O. L'analyse structurale de **36** montre une longueur de liaison Si-N de 1,797 Å plus longue que celles observées pour les diaminosilylènes cycliques (1,719 - 1,753 Å).^[58] Ceci montre clairement l'existence d'une forte interaction- π entre le groupement ylure de phosphore et le centre silicié.

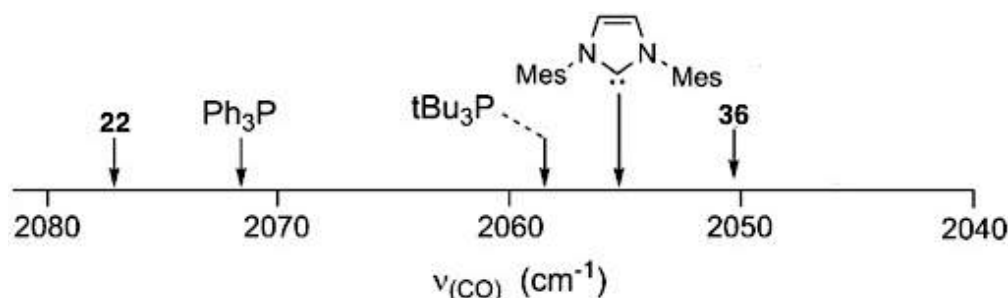
Schéma 23 : Formes mésomères du silylène **36**

Ce silylène présente un écart énergétique singulet-triplet de 40,9 Kcal.mol⁻¹ proche de celui calculé pour le diaminosilylène **22** (48,9 Kcal.mol⁻¹).^[44] Ceci suggère une réactivité comparable entre les silylènes **36** et **22**. En effet, le silylène **36** réagit à température ambiante, par insertion-1,1 dans les liaisons- σ P-P du P₄ et C-O du triflate de méthyle pour conduire à la formation des adduits correspondants.

En présence de Ni(COD)₂, le complexe Silylène-Ni⁰(η^6 -toluène) **37** a été obtenu dans des conditions douces. Celui-ci présente une longueur de liaison Si-N de 2,120 Å plus longue que celle observée pour le NHSi-Ni⁰(η^6 -toluène) **31** (1,783 Å) décrit par Driess (schéma 24).^[55] Ceci indique une rétro-donation du métal vers le silicium plus faible, certainement en raison de la plus forte donation- π des substituants ylures comparée à celle des groupements amino.

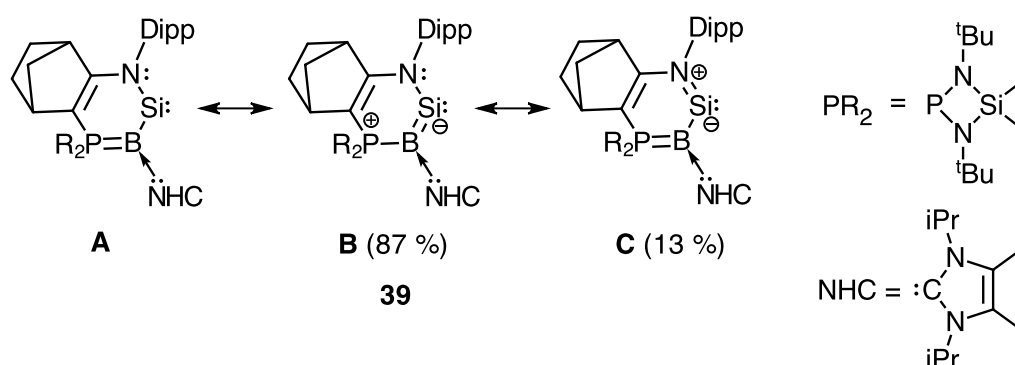
Schéma 24 : Complexes de Ni(0) avec l'amino(ylure)silylène **36**

De plus, le fort caractère donneur- σ du ligand **36** a été confirmé par l'analyse IR du complexe carbonylé **38**, qui présente une fréquence (ν_{CO} = 2051 cm⁻¹) considérablement plus basse que celle obtenue avec le NHSi **22** (2074 cm⁻¹), mais comparable aux ligands NHCs (2054 cm⁻¹, figure 6).^[55]

Figure 6 : Comparaison des bandes d'absorption IR (ν_{CO} (cm^{-1})) des complexes $\text{L} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_3$ avec différents ligands (L)

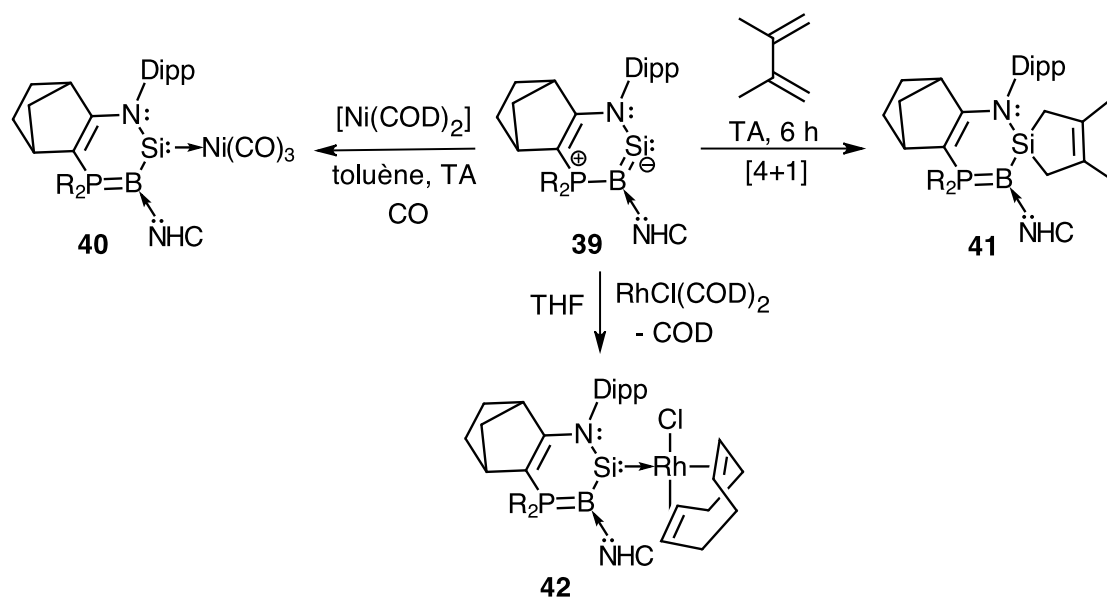
B.2.2.1.2.3. Silylène cyclique stabilisé par un groupement amino et un groupement de type ylure de bore

Récemment, notre équipe a également décrit la synthèse du premier silylène hétérocyclique **39** stabilisé par un groupement amino et un groupe ylure à base de bore (schéma 25), élément qui est encore plus électropositif que le carbone [électronégativité : B (2.0) < C (2.5)].^[59]

Schéma 25 : Synthèse de l'amino(bora-ylure)silylène **39** et contribution relative de ses formes mésomères

L'analyse structurale du silylène **39** montre une liaison Si-B courte comme une liaison double (1,921 Å) et une longueur Si-N de 1,814 Å encore plus longue que celle constatée pour l'amino(ylure)silylène **36** (1,731 Å).^[57] Ces résultats indiquent clairement le caractère donneur bien supérieur de la fonction ylure de bore, ce qui suggère un caractère nucléophile augmenté. Ceci a été confirmé par des calculs DFT montrant des énergies des orbitales frontières n_{Si} (HO = - 4,99 eV) et $\pi^*_{\text{Si-B}}$ (BV = 0,66 eV) nettement supérieures à celles calculées pour le NHSi **22** (HO = - 7,72 eV, BV = -0,41) et l'amino(ylure)silylène **36** (HO = - 5,70 eV, BV = 0,33 eV),^[57] malgré un écart énergétique singulet-triplet calculé de 33,4 Kcal.mol⁻¹ plus petit que ceux des silylènes **22** et **36** (48,9 et 40,9 Kcal.mol⁻¹, respectivement).

De plus, le complexe silylène- $\text{Ni}(\text{CO})_3$ **40** correspondant montre en spectroscopie infrarouge des bandes d'absorption des carbonyles à une fréquence (ν_{CO} = 2046 cm^{-1}), très faible comparée aux fréquences observées pour les ligands de silylènes dicoordinés analogues **31a** (2046 cm^{-1})^[55] et **36** (2051 cm^{-1} , figure 7), ce qui confirme le caractère donneur encore plus fort du silylène **39** (schéma 26).^[57]

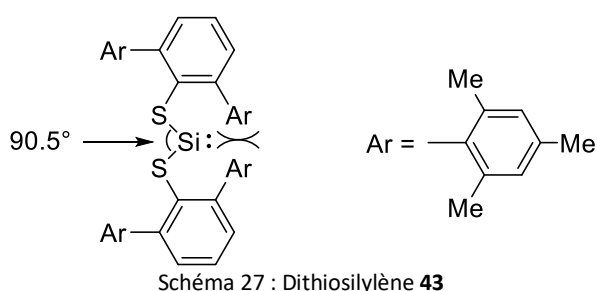
Schéma 26 : Réactivité de l'amino(bora-ylure)silylène **39**

Le silylène **39** conserve une réactivité ambiphile et réagit par cycloaddition [4+1] avec le 2,3-diméthylbutadiène pour conduire au cycloadduit correspondant **41** (schéma 26).

De façon intéressante, probablement à cause d'une donation- π considérablement plus forte du substituant ylure de bore, les complexes métalliques obtenus avec le silylène **39** sont particulièrement stables. En effet le complexe de Rh(I)-Cl **42** est stable à température ambiante, alors que ce type de complexes sont, en général, instables et se décomposent facilement par insertion du silylène dans la liaison M-X (X = halogène). En effet le même type de complexe avec l'amino(ylure)silylène **36** n'est stable qu'à basse température (-40 °C) et à TA, il subit une dégradation qui commence par l'insertion du silylène dans la liaison Rh-Cl. Ce nouveau mode de stabilisation des silylènes par l'introduction d'une fonction de type ylure de bore (liaison Si-B moins polarisée) augmente donc la densité électronique sur le centre silicié et rend l'orbitale vacante moins accessible, conférant à ces complexes un caractère donneur- σ fort et accepteur- π faible plus important même que les NHCs.

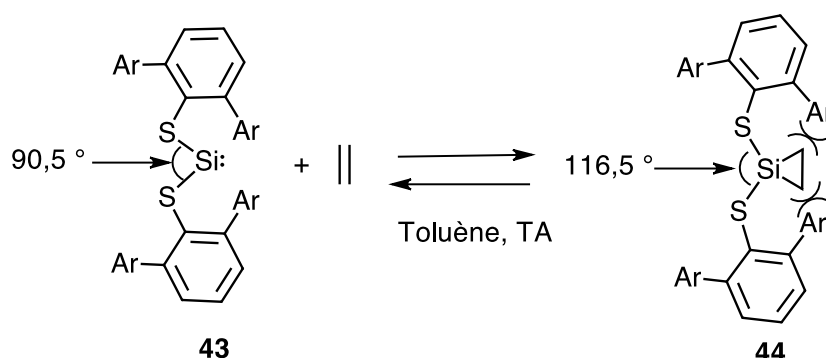
B.2.2.1.2.4. Silylène acyclique stabilisé par deux groupements sulfure

La synthèse d'un silylène acyclique **43** substitué par deux groupements sulfure extrêmement encombrés a été décrite par Power et *coll.* (schéma 27).^[60]

Schéma 27 : Dithiosilylène **43**

Le dithiosilylène **43** est stabilisé essentiellement par protection cinétique exercée par les substituants dimésitylphénylsulfide. En effet, les liaisons Si-S présentent principalement un caractère de liaisons simples (ordre de liaison de Wiberg de 0,95).^[60,61] En RMN-²⁹Si, le déplacement chimique de 285,5 ppm est proche de celui observé pour l'amino(boralyure)silylène **39** (295,4 ppm) et de l'amino(ylure)silylène **36** (213 ppm) et n'est que légèrement déblindé comparé à celui du diamino-silylène **3** (223,9 ppm), ce qui montre également une faible interaction- $\pi_{\text{S-Si}}$.

La contrainte stérique exercée par les substituants dimésitylphénylsulfide volumineux engendre une fermeture de l'angle S-Si-S (90,5°) responsable d'un écart énergétique $\Delta E_{(\text{S-T})}$ considérablement élevé de 99 Kcal.mol⁻¹. Le caractère ambiphile du dithiosilylène **43** est donc faible, cependant il réagit avec l'éthylène par cycloaddition [2+1] dans le toluène, à température ambiante, pour conduire à la formation du silacyclopropane **44** (schéma 28).^[62]

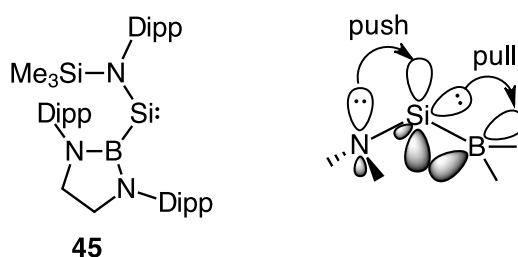
Schéma 28 : Réactivité du dithiosilylène **51**

Il est intéressant de noter ici que cette réaction est un équilibre à température ambiante. La réversibilité de cette réaction est essentiellement due à l'instabilité du silirane **44**, occasionnée par l'encombrement stérique autour du fragment silacyclopropane possédant un angle S-Si-S de 116,5° plus ouvert que dans la silylène **43** (90,5°).

B.2.2.2. Silylènes stabilisés par un seul groupement donneurs-p

B.2.2.2.1. L'amino(boryl)silylène

En 2012, Aldridge et *coll.* ont décrit l'amino(boryl)silylène **45** qui présente un mode de stabilisation original (schéma 29).^[38]

Schéma 29 : Stabilisation par effet « capto-datif » de l'amino(boryl)silylène **45**

En effet, contrairement aux exemples précédents, ce silylène est substitué par un seul substituant amino donneur- π mais également par un groupement boryl, qui est formellement accepteur- π . On a donc un effet « capto-datif » et l'amino(boryl)silylène **45** présente une stabilité thermodynamique remarquable (130 °C).

L'amino(boryl)silylène **45**, peu perturbé électroniquement, montre un déplacement chimique à champ très faible à 439,7 ppm en RMN- ^{29}Si , proche de celui observé pour le dialkylsilylène **1** (567 ppm, tableau 9).

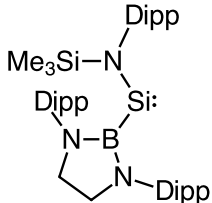
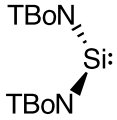
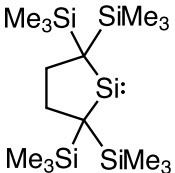
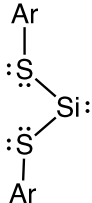
Silylène				
	45 ^[38]	7c ^[27]	1 ^[16]	43 ^[60]
$\alpha_{\text{X-Si-X}} (^{\circ})$	120	111	94	90
$\Delta E_{\text{S-T}} (\text{Kcal.mol}^{-1})$	25	38	32	99
RMN- ^{29}Si (δ ppm)	439,7	204,6	567,0	285,5

Tableau 9 : Propriétés comparées des silylènes **1**, **7c**, **45**, et **43**

Des calculs DFT révèlent pour le silylène **45** une faible délocalisation de la paire libre sur le silicium vers l'atome de bore, probablement en raison du caractère faiblement acide du borane substitué par les deux groupements amino (donneurs- π forts).^[38] Sa structure montre un angle X-Si-X considérablement ouvert de 120° comparativement aux autres silylènes **1**, **7c**, **43** (94, 111, et 90°, respectivement), probablement à cause de la répulsion stérique des substituants encombrés ainsi que du caractère électropositif du bore (tableau 9). De ce fait, ce silylène présente un $\Delta E_{\text{(S-T)}}$ particulièrement faible de 25 Kcal.mol $^{-1}$, suggérant une haute réactivité. En effet, il réagit même avec H $_2$ par insertion-1,1 dans la liaison- σ H-H dans des conditions douces pour conduire au dihydrosilane **46** (schéma 30).

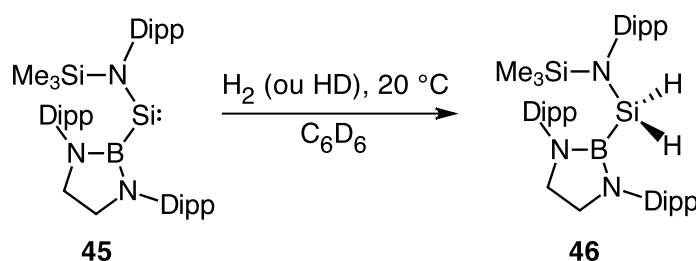


Schéma 30 : Réactivité de l'amino(boryl)silylène **45** avec H $_2$

B.2.2.2.2. L' amino(alkyl)silylène cyclique (cAASi)

L' amino(alkyl)silylène cyclique (cAASi) **47** décrit récemment par Iwamoto et *coll.* représente un cas particulier de NHSi saturé.^[63] En effet, ce cAASi est un analogue lourd des cAACs décrit par Bertrand, qui est stabilisé thermodynamiquement par l'effet donneur- π d'un seul groupement amino (tableau 10).^[64,65] À la différence des NHSi saturés, le cAASi **47** est thermiquement stable jusqu'à 150 °C.

De plus, ce silylène **47** présente des caractéristiques électroniques intermédiaires entre le NHSi saturé **14a** et le dialkylsilylène **1** (tableau 10).

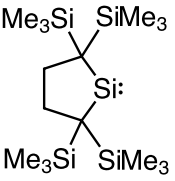
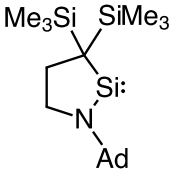
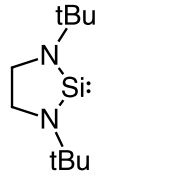
Silylène			
	1 ^[16]	47 ^[63]	14a ^[29]
$\Delta E_{\text{HO-BV}}$ (Kcal.mol ⁻¹)	3,76	4,40	5,26
RMN- ²⁹ Si (δ ppm)	567,4	274,7	118,9

Tableau 10 : Propriétés électroniques comparées du cAASi **47** avec NHSi **14a** et le dialkylsilylène **1**

Le cAASi **47** réagit notamment comme le dialkylsilylène **1** par insertion-1,1 dans la liaison- σ Si-H des silanes et par cycloaddition [2+1] avec les alcynes pour conduire à la formation des disilanes et des silacyclopropènes correspondants. Cependant, il se démarque du silylène **1** en réagissant notamment par insertion dans la liaison C-H benzylique du toluène pour former l'hydridobenzylsilane **48** et par réaromatisation du 1,4-cyclohexadiène pour conduire à la formation de benzène et du dihydrosilane **49** (schéma 31). Ces deux derniers exemples de réactivité sont originaux car ils n'avaient jamais été décrits à partir d'un silylène stable.

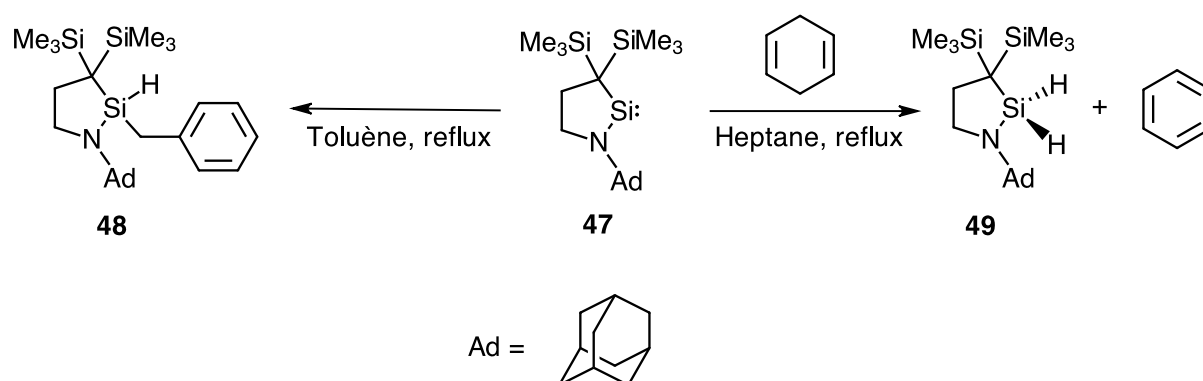


Schéma 31 : Exemples de réactivité du cAASi **47**

B.2.3. Stabilisation thermodynamique par coordination d'une base de Lewis

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser à une approche relativement récente consistant en la stabilisation des silylènes par coordination avec une base de Lewis.

Il s'agit de combler partiellement l'orbitale p vacante des silylènes par la coordination d'un ligand (L:) donneur- σ (figure 7). De plus, l'introduction d'un ligand offre une stabilisation cinétique (protection stérique) additionnelle. Ce mode de stabilisation permet donc une plus grande modularité structurale par l'emploi d'une plus grande variété de substituants R sur le silicium qui ne sont plus obligatoirement donneurs- π ou encombrés.

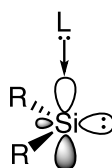
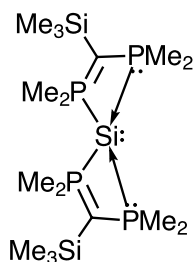


Figure 7 : Stabilisation par coordination avec une base de Lewis (L:)

B.2.3.1. Silylènes stabilisés par deux ligands

Le silylène **50** stabilisé par coordination intramoléculaire de deux ligands phosphine donneurs- σ a été isolé par Karsch et *coll.* (schéma 32).^[66] En RMN-²⁹Si, le déplacement chimique de 4,4 ppm très blindé montre une perturbation électronique importante du centre réactif, probablement en raison d'une stabilisation trop importante qui diminue considérablement le caractère ambiphile du silylène. Aucune réactivité du silylène **50** n'a pas été décrite à ce jour.

Schéma 32 : Stabilisation du silylène **50** par coordination de deux ligands phosphine

B.2.3.2. Silylènes stabilisés par coordination intermoléculaire

B.2.3.2.1. Silylène stabilisé par coordination d'isonitrile

En 1997, Tokitoh et *coll.* ont décrit pour la première fois la synthèse d'un complexe de silylène stabilisé par un seul ligand donneur- σ .^[67] Les complexes **51a-c** stabilisés par des ligands isonitriles ont été obtenus par thermolyse d'un précurseur disilène, le diarylsilylène transitoire étant immédiatement piégé par le ligand (schéma 33).

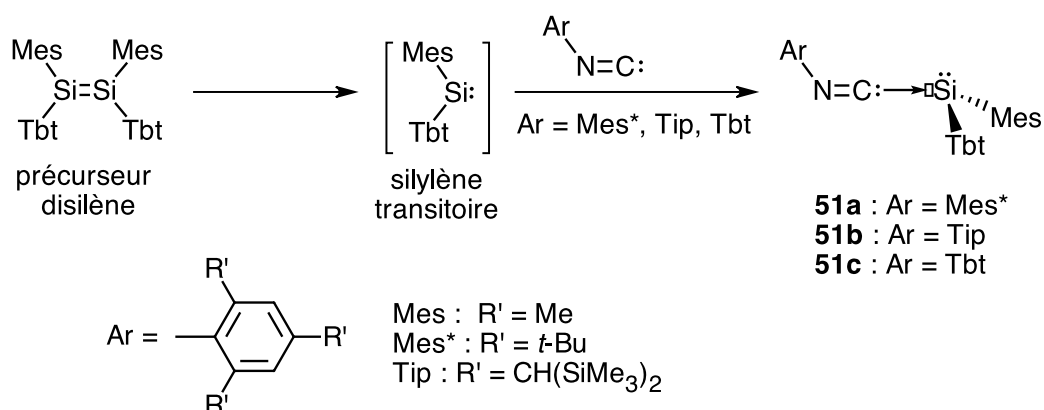
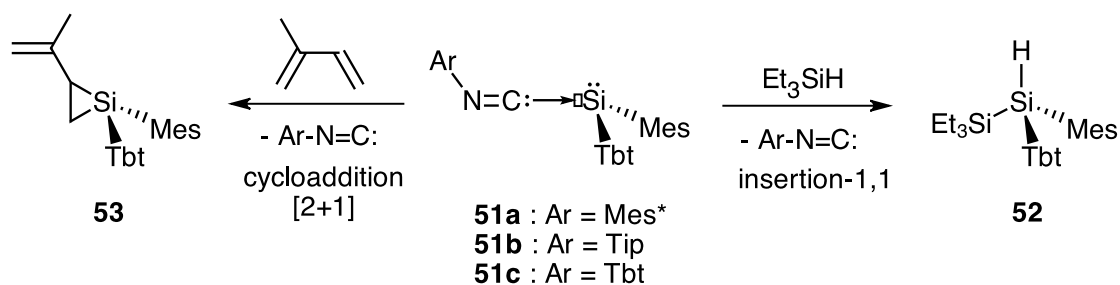


Schéma 33 : Stabilisation de silylène transitoire par coordination intermoléculaire d'un ligand isonitrile

En RMN-²⁹Si, les complexes de silylène **51a-c** présentent des déplacements chimiques, respectivement, à -48,6, -53,6 et -57,4 ppm. Ces signaux sont fortement blindés par rapports aux silylènes décrits jusqu'à présent (-24 à 567 ppm) et traduisent donc une grande perturbation électronique sur le centre silicié. Les calculs effectués sur la structure analogue Ph₂SiCNPh montrent une forte pyramidalisation du centre silicié tricoordiné ($\Sigma\text{Si}_\alpha = 306,8^\circ$) et une longueur de liaison Si1-C1 légèrement plus longue qu'une liaison simple (Si-C_{sp} = 1,837 Å, Si-C_{Ar} = 1,868 Å et Si-C_{sp}³ = 1,863 Å),^[68] (figure 8). Ces calculs révèlent également une énergie de liaison relativement faible de 25,1 Kcal.mol⁻¹, suggérant que les ligands isonitriles ont un caractère labile.^[69]

Ceci a été démontré expérimentalement par leur réactivité proche de celle des silylènes transitoires. En effet, ils réagissent non seulement par insertion-1,1 dans les liaisons-σ Si-H du triéthylsilane mais également par cycloaddition [2+1] avec le méthylbutadiène pour conduire, respectivement, aux composés **52** et **53**, après décooordination du ligand isonitrile (schéma 34).

Schéma 34 : Réactivité de silylène transitoire des silylènes **51a-c** stabilisés par coordination avec un ligand isonitrile labile

B.2.3.2.2. Silylène stabilisé par coordination d'un NHC

Plus tard, Roesky et *coll.* ont clairement démontré l'efficacité remarquable de ce mode de stabilisation. Ainsi l'utilisation de ligands encombrés et fortement donneurs-σ tels que les NHCs permet de stabiliser des silylènes très petits et très réactifs tels que les dihalogénosilylènes. Ainsi, le complexe NHC-dichlorosilylène **54a** a été isolé par Roesky^[70], et

pratiquement en même temps, le complexe NHC-dibromosilylène **54b** a été obtenu par Filippou et *coll.* (schéma 35).^[71]

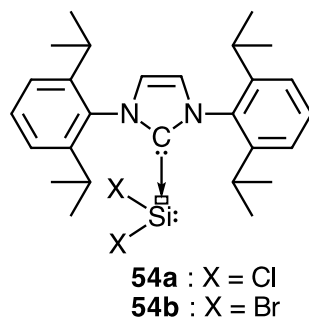


Schéma 35 : Stabilisation des dihalogénosilylènes par un ligand NHC

La coordination du ligand NHC permet non-seulement une grande stabilisation thermodynamique (donation- σ) comme le montre l'énergie de dissociation calculée pour le complexe modèle NHC-SiH₂ (46 Kcal.mol⁻¹)^[72] mais également une bonne protection cinétique. L'analyse structurale du complexe NHC-dichlorosilylène **54a** révèle une liaison Si-C (1,985 Å) légèrement plus longue qu'une liaison simple.^[68] Le déplacement chimique de 17,8 ppm en RMN-²⁹Si est quant à lui plus déblindé que les signaux obtenus pour les complexes isonitrile-silylènes **51a-c** (- 48,6, - 53,6 et - 57,4 ppm).^[67]

Malgré la forte stabilisation du silylène par le NHC, le complexe **54a** reste très réactif, ce qui a été montré par la réaction d'oligomérisation contrôlée avec le diphénylacétylène conduisant au trimère **55** et dans la réaction de cycloaddition [1+2] avec des cétones donnant des silaoxiranes stables **56** (schéma 36).^[73]

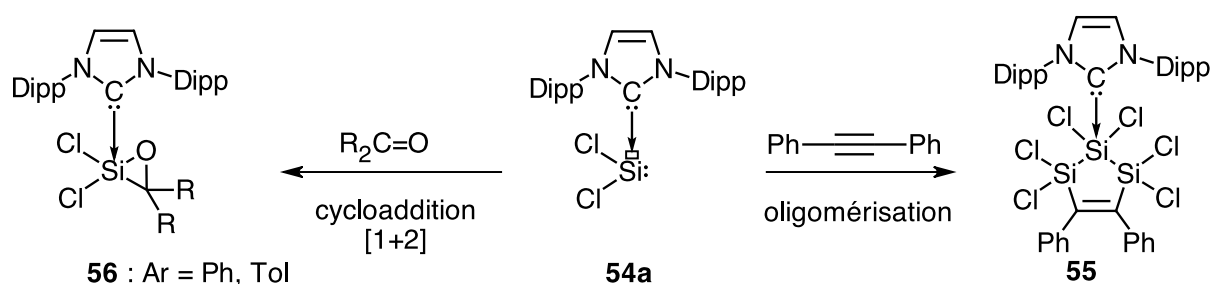


Schéma 36 : Réactivité du complexe NHC-dichlorosilylène **54a**

Récemment, cette méthode de stabilisation par coordination avec un NHC a permis de synthétiser des complexes de silylène variés comme l'amino(choro)silylène **54c** et de l'hydrogénosilylène **54d** (tableau 11).^[74,75]

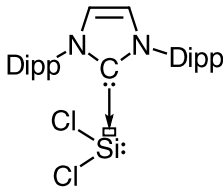
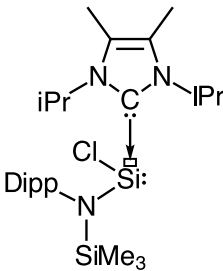
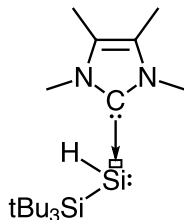
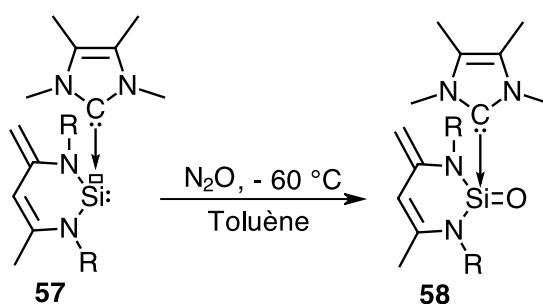
Silylènes			
	54a ^[70]	54c ^[74]	54d ^[75]
ΣSi_{α} (°)	289,7	305,2	290,80
RMN- ²⁹ Si (δ ppm)	17,8	3,1	-137,8

Tableau 11 : Données caractéristiques des complexes NHC-silylènes **54a**, **54c** et **54d**

Driess a également montré que la coordination d'un NHC sur le silylène déjà stabilisé **22** pour former le complexe NHC-silylène **57** permettait d'augmenter la nucléophilie du centre silicié de ce complexe par rapport au NHSi **22** (schéma 37).^[76,77] En effet, le silylène **57** réagit immédiatement avec N₂O pour donner la silanone stable correspondante **58**, contrairement au cas du silylène libre **22** qui ne montre aucune réaction vis-à-vis de N₂O (schéma 37).^[76]

Schéma 37 : Renforcement de la nucléophilie d'un silylène stable par complexation avec un NHC. Formation d'une silanone stable **58**.

B.2.3.3. Silylènes stabilisés par coordination intramoléculaire

B.2.3.3.1. Silylène stabilisé par un ligand de type imine

Les silylènes peuvent être stabilisés intramoléculairement par un ligand de type imine. Ainsi, Roesky et *coll.* ont synthétisé un chlorosilylène stable en utilisant un système de ligand de type amidinate par deux voies de synthèse distinctes, soit par réduction d'un précurseur trichlorosilane, soit par déshydrochloration d'un dérivé dichlorosilane en utilisant un NHC comme base (schéma 38).^[78,79] L'encombrement stérique faible de ce complexe montre que ce type de stabilisation est une stratégie efficace. La structure du silylène **59a** est symétrique avec les mêmes longueurs de liaisons Si-N (1,870 et 1,917 Å) et N-C (1,333 Å), ce qui indique que sa structure peut être représentée par deux formes mésomères **A** et **B**.

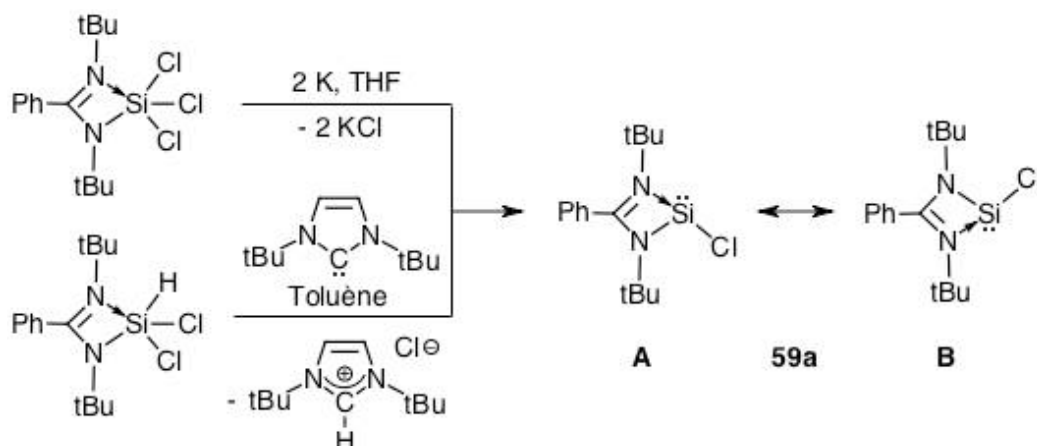


Schéma 38 : Complexe de silylène **59a** stabilisé intramoléculairement par un ligand amidinate

De façon intéressante, l'atome de chlore sur le silicium peut être facilement substitué par l'addition d'un nucléophile anionique, ce qui permet la synthèse de silylènes avec des substituants variés et de développer ainsi facilement leur chimie (schéma 39).^[79]

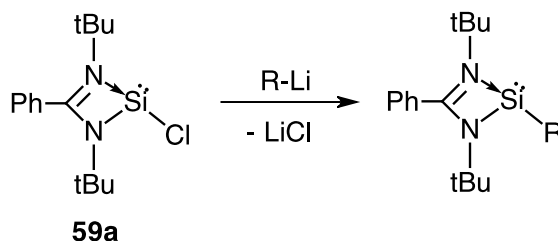


Schéma 39 : Réaction de substitution du chlorosilylène **59a**

Ce complexe stable et manipulable conserve néanmoins une réactivité typique des silylènes transitoires. Notamment, il réagit avec le cyclooctatétraène par cycloaddition [2+1] pour conduire à la formation du cycloadduit **60** correspondant (Schéma 40).^[80] Il réagit également par insertion-1,1 dans la liaison-σ S-S du diphenylsulfure *via* une addition oxydante pour fournir le produit d'insertion **61** (schéma 40).^[80]

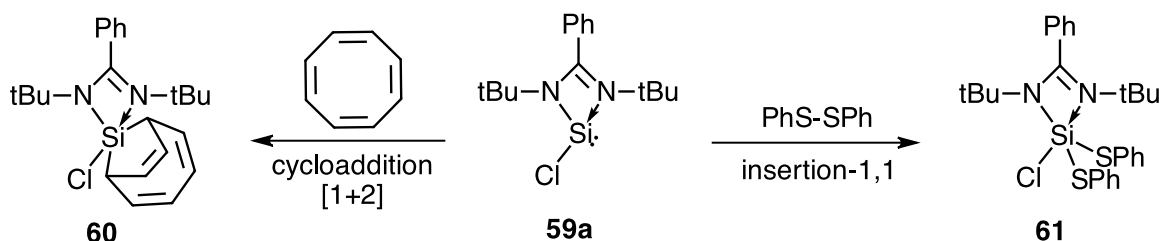


Schéma 40 : Réactivité du complexe **59a**

Ce système permet aussi des variations de structure comme l'ont montré récemment Tacke et *coll.* avec la synthèse de deux nouveaux complexes de silylène **59b** et **59c** (Tableau 11).^[81]

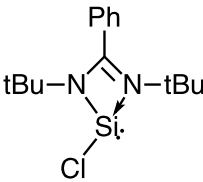
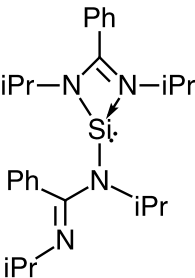
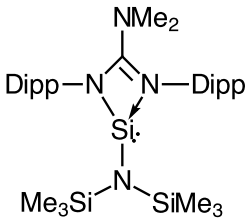
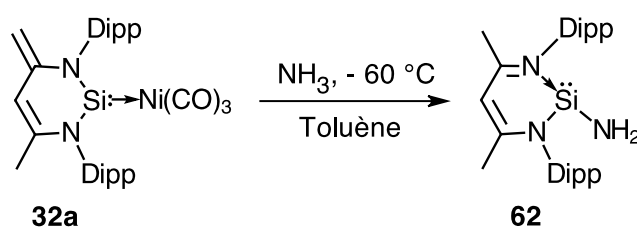
Silylènes			
	59a ^[78]	59b ^[81]	59c ^[81]
ΣSi_{α} (°)	233,0	289,6	276,1
RMN- ²⁹ Si (δ ppm)	14,6	14,9	-25,6

Tableau 12 : Données caractéristiques des complexes de silylène stabilisés intramoléculairement par ligand amidinate

En RMN-²⁹Si, le déplacement chimique du complexe **59b** (14,9 ppm) est très proche du complexe **59a** (14,6 ppm). Par contre, le complexe **59c** présente un déplacement chimique fortement blindé à - 25,6 ppm, ce qui montre que le groupement diméthylamino, donneur- π très fort, sur le ligand amidinate perturbe considérablement l'état électronique du centre silicié.

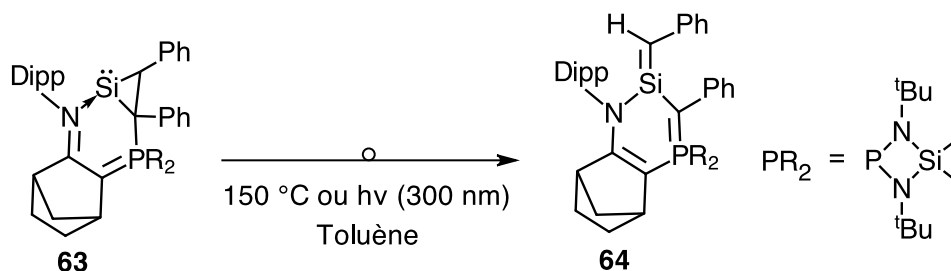
Driess et coll. ont également rapporté la synthèse du complexe de silylène **62** stabilisé par un ligand de type imine. Il a été obtenu à partir du complexe NHSi-Ni(CO)₃ **32a** par insertion-1,4 dans les liaisons- σ N-H de NH₃ dans le toluène à basse température (schéma 41).^[54] Le silylène **62** et l'amino(bora-ylure)silylène **39** possèdent un caractère donneur- σ particulièrement important, supérieur aux NHCs.

Schéma 41 : Synthèse du silylène **62**

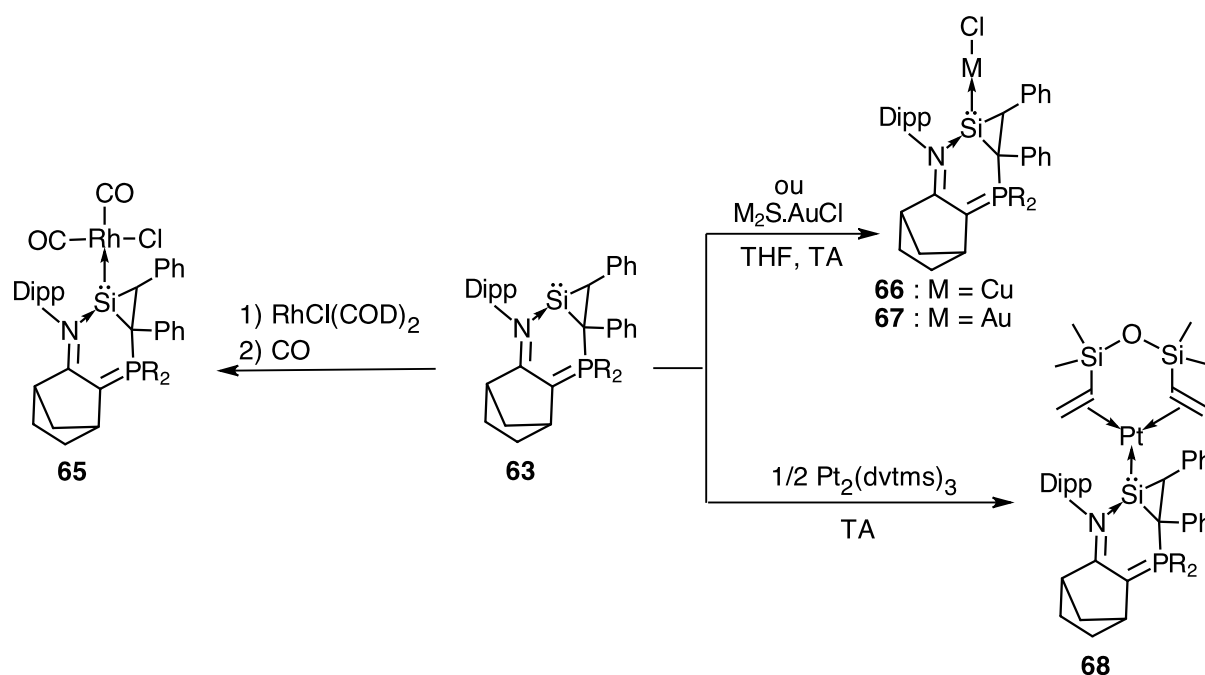
- Dialkylsilylène cyclique à trois chaînons stabilisé par un ligand de type imine

Récemment, notre équipe a décrit le premier exemple d'un silacyclopropylidène **63** stabilisé par un ligand imine.^[82] Malgré sa structure de petit cycle tendu, il est stable jusqu'à 150 °C. Au-dessus de cette température, il s'isomérise lentement par ouverture du cycle à trois chaînons pour donner le silène **64** (schéma 42). La stabilité d'une espèce pourvue d'un cycle tendu à trois chaînons donc très réactive confirme l'efficacité de cette méthode de stabilisation. En RMN-²⁹Si, son déplacement chimique de -87,5 ppm est très blindé comparé aux silylènes stabilisés par un ligand de type imine décrits jusqu'ici (-25 à -14 ppm). Ce silylène

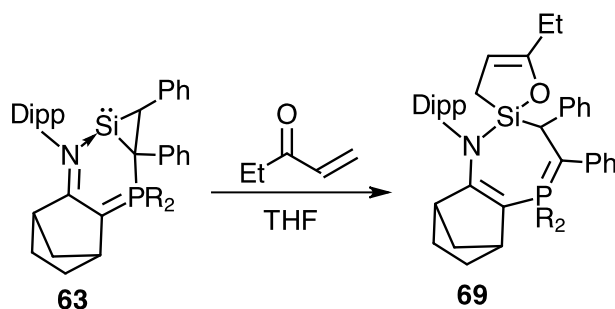
cyclique dialkylé présente une énergie de l'orbitale HO (-4,49 eV) particulièrement élevée, ce qui lui confère un caractère nucléophile élevé.



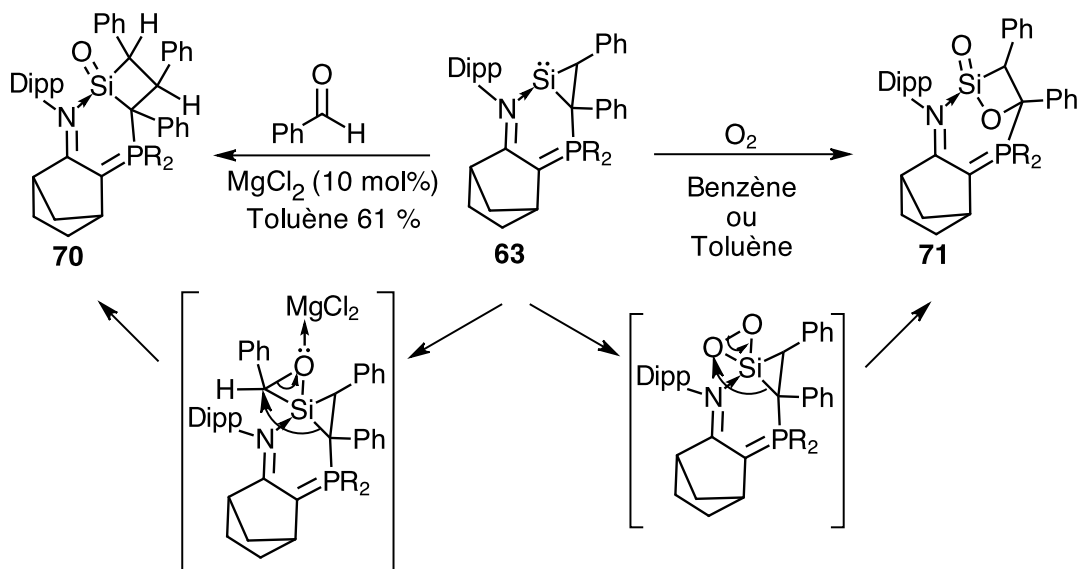
En effet, c'est un très bon ligand pour les métaux de transition (Cu, Au, Rh et Pt), ce qui a été montré par la synthèse de complexes variés tels que **65-68** (schéma 43).^[83] Le complexe de Rh(I)-dicarbonylé **65** montre en spectroscopie infrarouge des bandes d'absorption à 2027 cm⁻¹ confirmant le caractère fortement donneur-σ du ligand, supérieur aux NHCs (2036 - 2060 cm⁻¹).^[84]



Comme attendu, le silylène **63** ne réagit pas avec les oléfines et les alcènes mais réagit avec un diène polarisé et pauvre en électron comme l'éthyl(vinyl)cétone par une cycloaddition [4+1], suivie d'une réaction d'ouverture de cycle pour donner un produit spirocyclique **69** (schéma 44).^[82]

Schéma 44 : Réactivité du silacyclopropylidène **63** avec l'éthyl(vinyl)cétone

Le silacyclopropylidène **63** réagit également avec le benzaldéhyde *via* une cycloaddition-[2+1]. Cependant, le produit spirocyclique tendu s'isomérise immédiatement, en présence d'un catalyseur de type acide de Lewis (MgCl_2 , 10 mol %), par une extension du cycle conduisant à la formation de la silacyclobutanone **70** stabilisé intramoléculairement par le ligand imine (schéma 45).^[85] De la même façon, le silacyclopropylidène **63** réagit avec O_2 pour donner la sila- β -lactone **71** correspondante.

Schéma 45 : Réactivité du silacyclopropylidène **63** avec O_2 et le benzaldéhyde

B.2.3.3.2. Silylènes stabilisés par un ligand de type phosphine

Depuis quelques années, notre groupe développe des complexes de silylènes stables **72** avec des ligands phosphine, qui peuvent être facilement synthétisés en quatre étapes à partir de la norbornone commerciale (Schéma 46).^[86–91] La première étape consiste en une réaction de condensation entre la cétone et une amine aromatique, respectivement la diisopropylaniline ou la triméthylaniline pour donner l'imine correspondante. Puis, celle réagit avec du butyllithium par déprotonation et par substitution nucléophile avec une chlorophosphine à 5 ou 4 chaînons pour conduire à l'iminophosphine. Cette iminophosphine réagit ensuite avec le butyllithium et un trichlorosilane diversement substitué par un groupement alkyle, phényle,

un chlore ou même un atome d'hydrogène pour donner le dichlorosilane correspondant. Dans une dernière étape, le silylène est obtenu par réduction du dichlorosilane avec du magnésium.

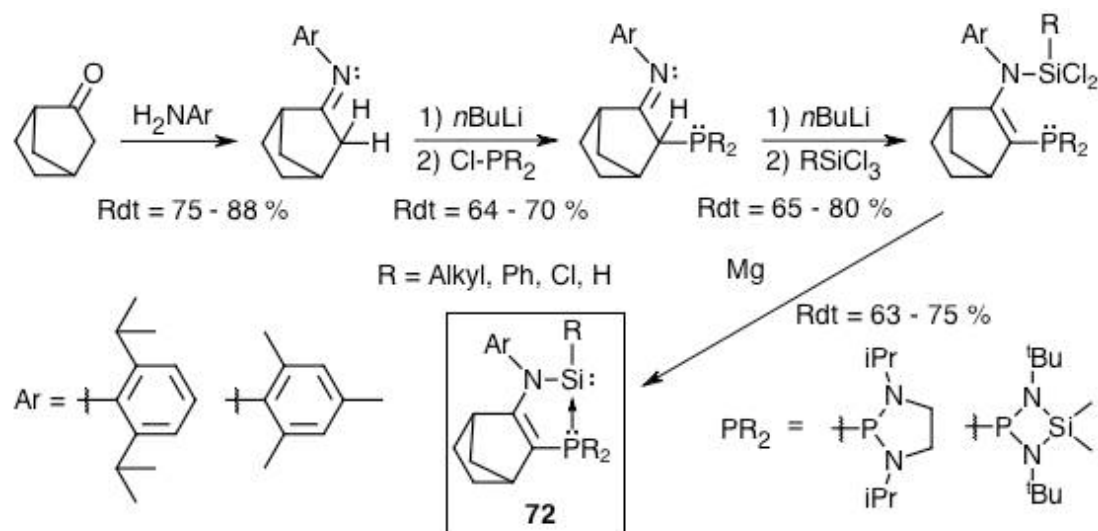


Schéma 46 : Synthèse des complexes de silylène stabilisés par un ligand phosphine

Cette synthèse permet d'accéder à différents complexes de silylènes **72** possédant des structures très variées au niveau des substituants sur l'atome de phosphore (PR₂), d'azote (N-Ar) et de silicium (Si-R), et offrant une modulation facile de leurs propriétés (réactivité) ainsi que de leurs stabilités. Ces complexes **72** sont thermiquement stables grâce au système de ligand possédant une structure rigide qui permet de fixer la phosphine sur l'atome de silicium.

Ces silylènes complexés par une phosphine peuvent être vus comme des analogues siliciés d'ylures de phosphore. En effet, avec les aldéhydes, une réactivité similaire aux réactifs de Wittig (caractère α,β -ambiphile) a été observée. Ainsi, l'ylure silicié **72-Ph** réagit avec le mésityl aldéhyde pour conduire à la formation d'un silène **73** (liaison double Si=C) et d'un oxyde de phosphine (réaction de sila-Wittig, schéma 47).^[86,92]

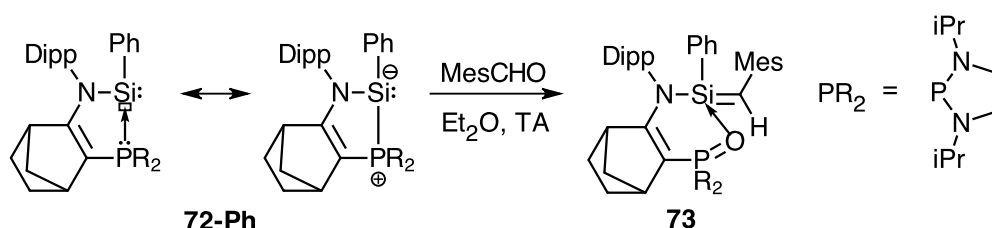


Schéma 47 : Réactivité du silylène **72-Ph** avec le mésitylaldéhyde

Les calculs théoriques prédisent l'existence de deux intermédiaires réactionnels : le sila-oxirane **74** (le plus stable) et le sila-oxaphosphétane **75** (le moins stable). De plus, de façon surprenante, la réaction commence par une cycloaddition [2+1] sur le centre silicié pratiquement sans aucune barrière énergétique. Ce résultat indique l'affinité très importante des complexes de silylène vis-à-vis des molécules insaturées (caractère silylénophile, figure 8).

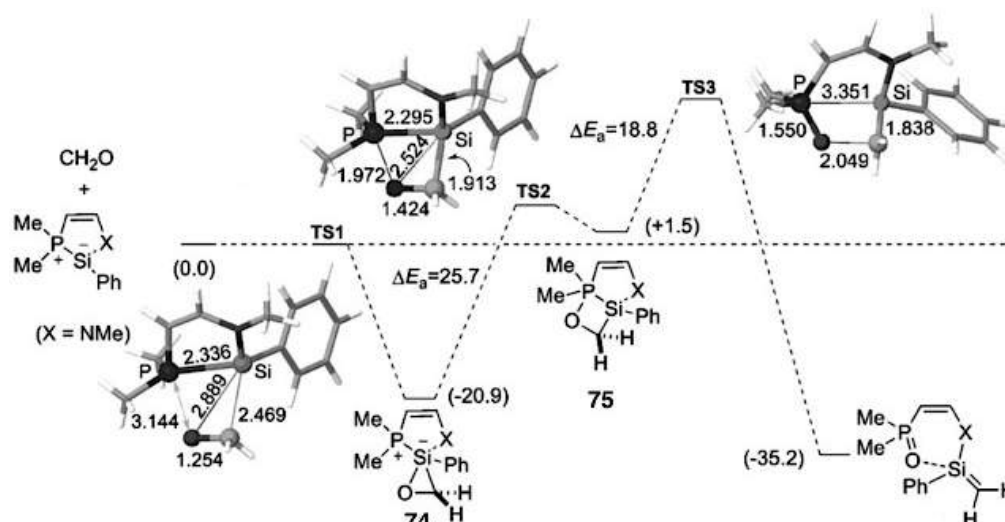


Figure 8 : Énergies relatives calculées (Kcal.mol⁻¹) par DFT au niveau B3LYP/6-31+G^{*}+ΔZPVE pour la réaction du silylène **72** (X = N-Me) avec le formaldéhyde

En effet, le silylène **72-Ph** réagit également avec les alcynes *via* une cycloaddition [2+1] concertée conduisant à la formation du sila-cyclopropène **76**. Grâce à la très haute réactivité des sila-ylures **72**, une grande variété d'acétyléniques peut être utilisée : alkyles (peu réactifs, peu polarisables), aryles (réactifs), et avec des substituants encombrés (naphtyles). De façon intéressante, les silacyclopropènes s'isomérisent facilement, par extension de cycle du fragment cyclopropényle *via* une migration-1,2 suivie d'une réaction de type « élimination-réductrice » d'aminosilane sur le P(V), conduisant à la formation des phosphines tricycliques P-chirales **77a-c** (schéma 48).

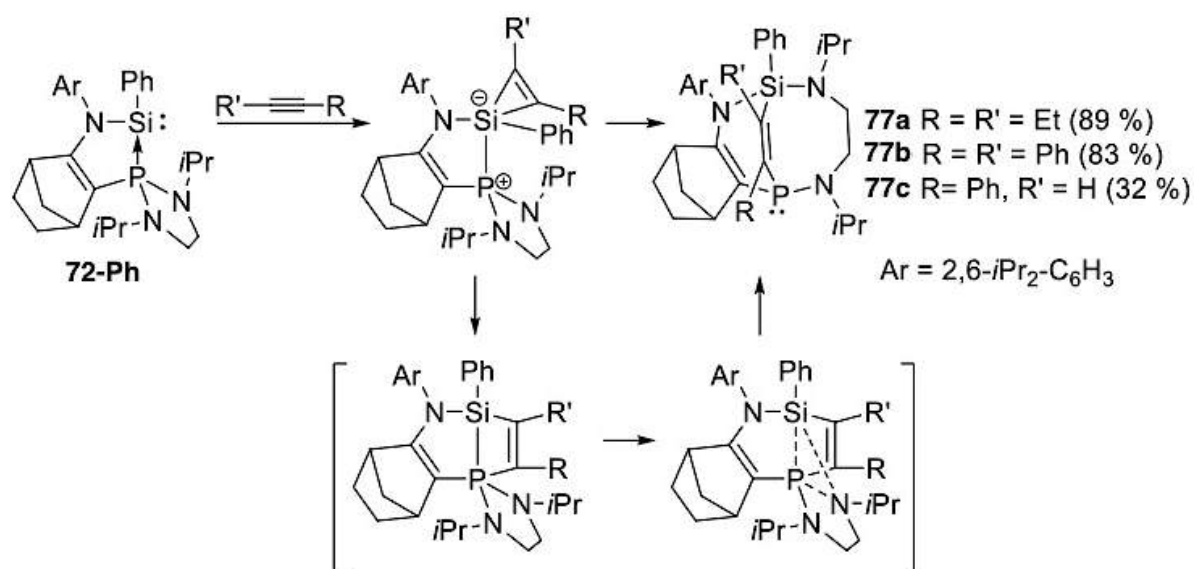


Schéma 48 : Réactivité de **72-Ph** avec les alcynes

La très grande réactivité des silylènes complexés par une phosphine, similaire aux silylènes transitoires, peut s'expliquer par l'interaction faible P→Si (énergie de dissociation : 20,7 kcal.mol⁻¹ pour H₂Si-PH₃).^[93] En particulier, cette interaction est considérablement plus faible que celle des complexes comportant un ligand NHC (énergie de dissociation : 46 kcal.mol⁻¹).^[72]

Ces phosphine-silylènes réagissent même avec des réactifs relativement inertes tel que l'éthylène ou les silanes à température ambiante (schéma 49).^[87] Il est intéressant de noter que cette réaction est réversible à température ambiante, ce qui traduit un comportement analogue aux métaux de transition.

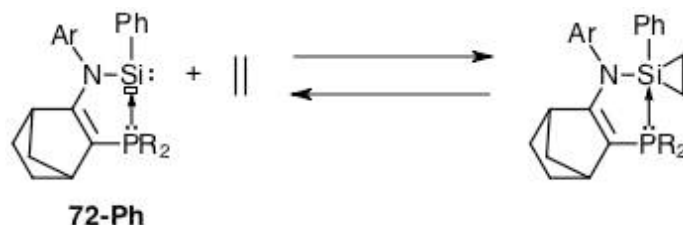


Schéma 49 : Réactivité du complexe **72-Ph** avec l'éthylène

CONCLUSION

Nous avons vu, dans une première partie, que la stabilisation cinétique et thermodynamique par donation- π des substituants sont particulièrement efficaces pour obtenir des silylènes stables avec des caractères variés, mais n'offrent cependant pas beaucoup de variations structurales possibles et de ce fait limite leur réactivité chimique.

Ces inconvénients ont pu être levés par un mode de stabilisation des silylènes relativement récent *via* la coordination d'un ligand de type base de Lewis. Ce mode de stabilisation, particulièrement efficace, permet de préparer des silylènes très réactifs (petits et/ou pourvus d'un cycle tendu). Il autorise également de grandes variations structurales du ligand permettant de moduler aisément leurs propriétés chimiques. Dans ce domaine, notre équipe a développé la chimie des complexes de silylènes stabilisés intramoléculairement par un ligand phosphine. De façon intéressante, la faible interaction phosphore-silicium induit non-seulement une réactivité de silylènes transitoires mais également des réactivités originales, rappelant celles des complexes organométalliques. Ce sujet sera discuté en détail dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5427–5428.
- [2] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130–2137.
- [3] W. Kutzelnigg, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1984**, *23*, 272–295.
- [4] K. G. Visscher, L.; Dyall, *At. Data Nuc. Data Tables* **1997**, *67*, 207–224.
- [5] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511.
- [6] Y. Apeloig, *The Chemistry of Organic Silicon Compound, Vol 1*, New York, **1989**.
- [7] Á. Szabados, M. Hargittai, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4314–4321.
- [8] J. Kalcher, A. F. Sax, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1992**, *253*, 287–302.
- [9] K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 537–543.
- [10] M. C. Holthausen, W. Koch, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2623–2624.
- [11] M. Yoshida, N. Tamaoki, *Organometallics* **2002**, *21*, 2587–2589.
- [12] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [13] A. J. Arduengo, M. Kline, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [14] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [15] M. Denk, J. R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692.
- [16] A. Mitsuo Kira, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722–9723.
- [17] S. Masamune, Y. Eriyama, T. Kawase, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 584–585.
- [18] S. Ishida, T. Iwamoto, M. Kira, *Organometallics* **2009**, *1*, 1–4.
- [19] S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Silicon Chem.* **2003**, *2*, 137–140.
- [20] S. Ishida, T. Iwamoto, M. Kira, *Heteroat. Chem.* **2011**, *224*, 432–437.
- [21] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038.
- [22] P. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *481*, 3570–3582.
- [23] S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9955–9956.
- [24] M. Takahashi, S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, T. Müller, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 347–348.
- [25] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1996**, *35*, 1121–1123.
- [26] G. H. Lee, R. West, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8114–8115.
- [27] T. J. Hadlington, J. A. B. Abdalla, R. Tirfoin, S. Aldridge, C. Jones, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1717–1720.
- [28] R. A. Bartlett, X. Feng, M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4851–4854.
- [29] R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785–788.
- [30] T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Müller, S. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9479–9480.
- [31] W. Li, N. J. Hill, A. C. Tomasik, G. Bikzhanova, R. West, *Organometallics* **2006**, *25*, 3802–3805.
- [32] A. C. Tomasik, A. Mitra, R. West, *Organometallics* **2009**, *28*, 378–381.
- [33] P. v. R. Schleyer, P. D. Stout, *J. Chem. Soc. Commun.* **1986**, 1373–1374.
- [34] P. V. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. Van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [35] R. West, J. J. Buffy, M. Haaf, T. Muller, B. Gehrhus, M. F. Lapper, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1639–1640.

- [36] P. Zark, A. Schäfer, A. Mitra, D. Haase, W. Saak, R. West, T. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 398–408.
- [37] L. Kong, J. Zhang, H. Song, C. Cui, *Dalt. Trans.* **2009**, 750, 5444.
- [38] A. V Protchenko, K. H. Birjukumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6500–6503.
- [39] R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 785.
- [40] B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 116, 1931–1932.
- [41] J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulászi, T. Veszprémi, *Chem. - A Eur. J.* **1998**, 4, 541–545.
- [42] M. Haaf, T. A. Schmedake, B. J. Paradise, R. West, *Can. J. Chem.* **2000**, 78, 1526–1533.
- [43] and R. W. M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12714–12719.
- [44] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. Van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9628–9629.
- [45] S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, 30, 1748–1767.
- [46] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15, 5545–5551.
- [47] S. Yao, C. Van Wüllen, X. Y. Sun, M. Driess, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, 47, 3250–3253.
- [48] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4600–4601.
- [49] M. Stoelzel, S. Inoue, A. Meltzer, M. Driess, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, 49, 10002–10005.
- [50] A. Jana, P. P. Samuel, G. Tavčar, H. W. Roesky, C. Schulzke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10164–10170.
- [51] Y. Xiong, S. Yao, M. Brym, M. Driess, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, 46, 4511–4513.
- [52] A. Meltzer, C. Präsang, C. Milsman, M. Driess, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, 48, 3170–3173.
- [53] T. Nickel, R. Goddard, C. Krüger, K.-R. Pörschke, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, 33, 879–882.
- [54] H. L. Chang, D. S. Laitar, P. Mueller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13802–13803.
- [55] A. Meltzer, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7232–7233.
- [56] M. Asay, S. Inoue, M. Driess, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, 50, 9589–9592.
- [57] I. Alvarado-Beltran, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, 9, 1–5.
- [58] B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 209–223.
- [59] A. Rosas-Sánchez, I. Alvarado-Beltran, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, S. Massou, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, 56, 10549–10554.
- [60] B. D. Reken, T. M. Brown, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6504–6507.
- [61] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, 24, 1083–1096.
- [62] F. Lips, J. C. Fettinger, A. Mansikkamäki, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 634–637.
- [63] T. Kosai, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55, 15554–15558.
- [64] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science*, **2007**, 439–441.

- [65] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444–9447.
- [66] H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1990**, *29*, 295–296.
- [67] N. Takeda, H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1456–1457.
- [68] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1987**, S1–S83.
- [69] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [70] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686.
- [71] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687–5690.
- [72] G. Frison, A. Sevin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1692–1697.
- [73] R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 444–456.
- [74] H. Cui, C. Cui, *Chem. - An Asian J.* **2011**, *6*, 1138–1141.
- [75] S. Inoue, C. Eisenhut, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18315–18318.
- [76] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562–7563.
- [77] Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 577–80.
- [78] C. W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948–3950.
- [79] S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1123–1126.
- [80] A. Jana, R. Azhakar, S. P. Sarish, P. P. Samuel, H. W. Roesky, C. Schulzke, D. Koley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5006–5013.
- [81] F. M. Mück, K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5821–5825.
- [82] R. Rodriguez, T. Troadec, T. Kato, N. Saffon-Merceron, J. M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 7158–7161.
- [83] T. Troadec, A. Prades, R. Rodriguez, R. Mirgalet, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8234–8240.
- [84] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046–10068.
- [85] T. Troadec, M. Lopez Reyes, R. Rodriguez, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2965–2968.
- [86] D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8762–8763.
- [87] R. Rodriguez, D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cözar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 10414–10416.
- [88] A. B. D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossío, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8255.
- [89] D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cözar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 6585–6588.
- [90] R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 11492–11495.
- [91] R. Rodriguez, Y. Contie, D. Gau, N. Saffon-Merceron, K. Miqueu, J. M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, T. Kato, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 8437–8440.

- [92] D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 8255–8258.
- [93] A. G. Baboul, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8444–8451.

Chapitre 2 : Réactions d'insertions
réversibles de silylènes stabilisés par une
phosphine dans des liaisons- σ Si-H et P-H

A. INTRODUCTION : ADDITION OXYDANTE ET ÉLIMINATION RÉDUCTRICE AVEC DES COMPLEXES NON-MÉTALLIQUES DE TYPE MÉTALLYLÈNES

L'addition oxydante et l'élimination réductrice sont deux étapes clés de la chimie organométallique, et de plus, ce sont deux processus essentiels dans le domaine de la catalyse. L'addition oxydante est une étape, qui parallèlement à l'activation d'une liaison du substrat, augmente le degré d'oxydation et le nombre de coordination du centre métallique du complexe organométallique. Inversement, l'élimination réductrice représente l'étape clé de formation de nouvelles liaisons en permettant la régénération du centre réactif du catalyseur.

Il était admis alors que seuls les complexes de métaux de transition pouvaient effectuer des processus réversibles d'addition oxydante-élimination réductrice.

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à des systèmes non-métalliques : les métallylènes divalents stables. En plus d'être capables de réaliser des additions oxydantes (réactivité de métallylènes transitoires), ils peuvent dans certains cas donner lieu à des éliminations réductrices et de ce fait avoir une activité mimant celle des métaux de transitions.

A.1. Carbènes et métallylènes

Les premiers représentants des métallylènes sont les carbènes, espèces neutres possédant un atome de carbone divalent avec seulement 6 électrons de valence. Ils ont été longtemps considérés comme des composés transitoires hautement réactifs, jusqu'à leur caractérisation sous la forme de carbènes singulet stables par Bertrand et Arduengo à la fin des années 80 et au début des années 90.^[1,2] Depuis lors, la chimie des carbènes s'est considérablement développée, avec notamment leur utilisation en tant que ligands pour la préparation de complexes organométalliques.^[3,4] Ce sont également d'excellents catalyseurs organiques.^[5] Comparativement, leurs homologues supérieurs R_2M : ($M = Si, Ge, Sn, Pb$) ont été moins étudiés, même si leur chimie s'est développée très rapidement ces dernières années.^[6]

Contrairement à certains carbènes qui peuvent présenter un état fondamental triplet, les métallylènes existent essentiellement sous la forme singulet avec un doublet d'électrons non-liants dans l'orbitale n_σ et une orbitale vacante p_π (figure 1).

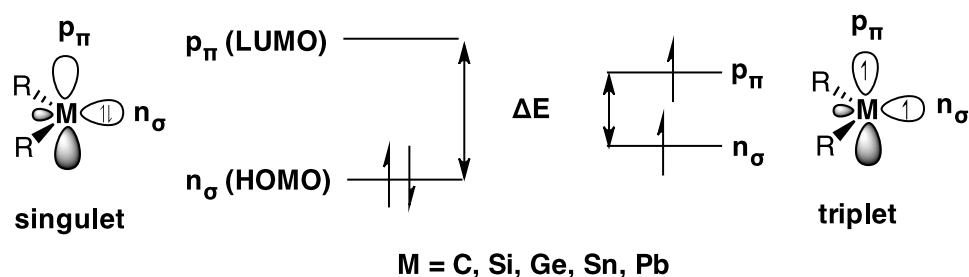


Figure 1 : États fondamentaux des métallylènes

C'est l'écart énergétique singulet-triplet (ΔE_{S-T}), directement corrélé à l'écart énergétique entre les orbitales frontières (ΔE_{HO-BV}) (figure 1), qui permet d'expliquer pourquoi les métallylènes lourds présentent un état fondamental singulet (tableau 1).^[7] En effet, les calculs montrent que dans le cas des composés parents, seul le carbène a une valeur négative, en faveur de l'état triplet. Par ailleurs, les valeurs obtenues indiquent que l'état singulet est de plus en plus favorisé en allant vers le Plomb.

H₂M:	H₂C:	H₂Si:	H₂Ge:	H₂Sn:	H₂Pb:
ΔE_{S-T} (Kcal.mol⁻¹)	-14,0	16,7	21,8	24,8	34,8

Tableau 1 : Écarts énergétiques singulet-triplet

A.2. Addition oxydante avec des métallylènes

La valeur de cet écart énergétique (ΔE_{HO-BV}) est étroitement liée à la réactivité du métallylène et cet écart énergétique peut être modulé en fonction des substituants portés par le centre réactif des métallylènes. En effet, ces substituants influencent : -stériquement la géométrie des métallylènes, et en particulier la valeur de l'angle X-M-X ; -électroniquement par effets mésomères et inductifs. Dans le cas des carbènes, l'utilisation de groupements amino influence fortement leurs propriétés électroniques. Ces diaminocarbènes présentent un état fondamental singulet car l'énergie des orbitales frontières (n_σ et p_π) est modifiée et l'écart énergétique est augmenté (ΔE_{HO-BV}).

A.2.1. Alkyl-Amino Carbènes cycliques (cAAC₅)

Par exemple, les carbènes N-hétérocycliques (NHC₅) décrits par Arduengo sont substitués par deux groupements amino qui stabilisent fortement le centre carbénique par effet mésomère π -donneur et inductif σ -attracteur. Ce type de stabilisation se traduit par l'observation d'un écart énergétique (ΔE_{HO-BV}) important (tableau 2).^[2] Les NHC₅ sont très stables et sont donc par exemple incapables de réaliser des réactions d'insertion avec le dihydrogène.

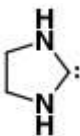
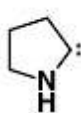
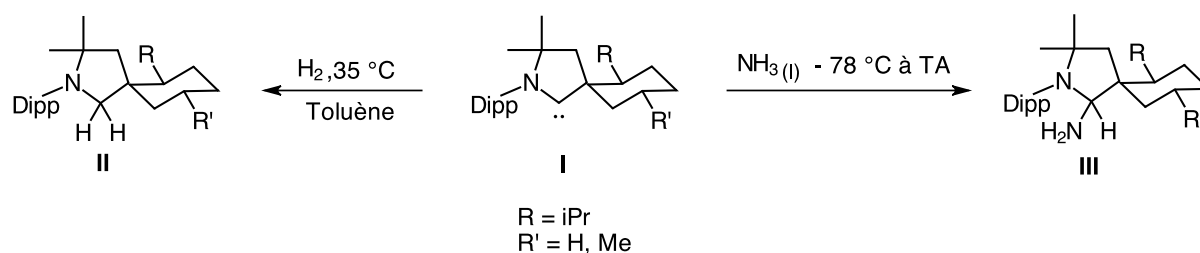
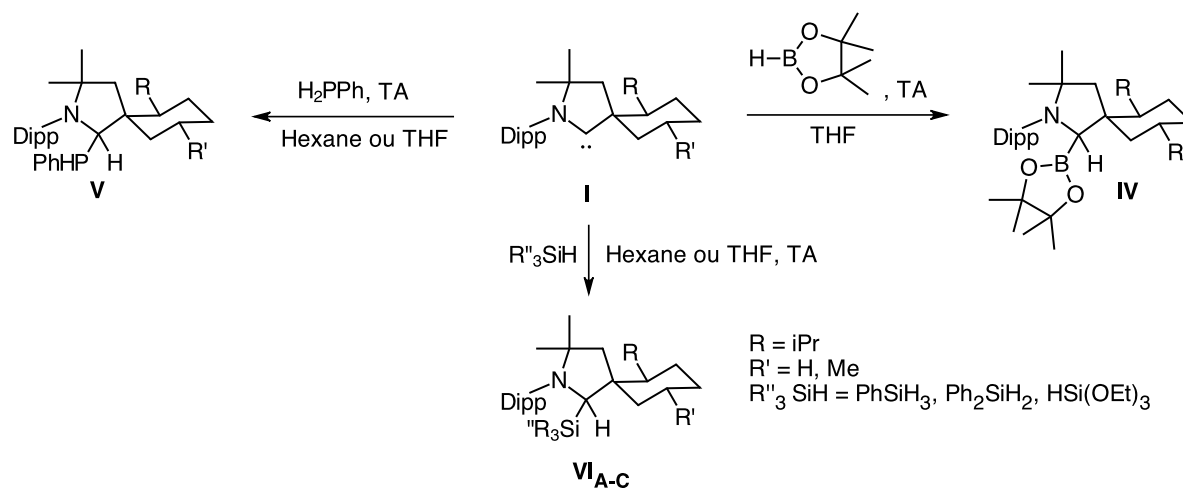
Carbène		
	NHC ₅ ^[2]	cAAC ₅ ^[8]
ΔE_{S-T} (Kcal.mol ⁻¹)	68,1	46,2
E_{HO} (eV)	-5,2	-5,0

Tableau 2 : Comparatif des écarts énergétiques singulet-triplet

En 2007, Bertrand et *coll.* ont mis au point la synthèse d'un amino(alkyl)carbène cyclique (cAAC) **I** qui est stabilisé par un seul groupement amino. Ce nouveau mode de stabilisation, dit « datif-spectateur », a pour conséquence de réduire l'écart énergétique singulet-triplet comparativement à celui des NHC₅ (tableau 2). Cet abaissement énergétique a rendu possible l'insertion du cAAC **I** dans les liaisons H-H du dihydrogène et H-N de l'ammoniac aqueux dans des conditions douces, permettant l'isolation des produits d'oxydation **II** et **III**, respectivement (schéma 1).^[8]

Schéma 1 : Activation des liaisons H-H et H-N par le cAAC **I**

Plus tard, ces mêmes auteurs ont décrit la première activation des liaisons P-H, B-H et Si-H au niveau d'un seul centre non métallique. Le cAAC **I** réagit avec le pinacol borane, la phénylphosphine et avec les silanes à température ambiante pour conduire à la formation des produits d'insertion **IV**, **V** et **VI_{A-C}**, respectivement (schéma 2).^[9]

Schéma 2 : Activation des liaisons E-H (E = P, B et Si) par le cAAC **I**

L'activation des liaisons E-H (E = H, N, Si, B et P) par le composé **I** est dans ce cas un processus nucléophile^[8,9], contrairement aux complexes de métaux de transition qui procèdent selon un processus électrophile (activation électrophile et transfert de proton).^[10] Ces réactions d'oxydation procèdent par une rupture hétérolytique de la liaison E-H. En effet, le doublet non-liant de l'orbitale HO ($2s_\sigma$) du carbène interagit, d'abord, avec l'orbitale anti-liante (σ^*) de E-H suivie de la migration de E sur l'orbitale BV ($2p_\pi$) du carbène (figure 2).^[8,9]

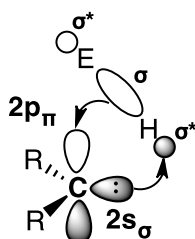


Figure 2 : Modèle de l'activation de la liaison E-H (E = H, N, P, B, Si) par le cAAC **I**

A.2.2. Silylènes stables

Les analogues supérieurs des carbènes, les silylènes peuvent également réagir par addition oxydante. En 2009, Roesky et *coll.* ont montré que le silylène diamino hétérofulvène **VII** pouvait s'insérer dans la liaison N-H de l'ammoniac aqueux conduisant à l'aminosilane **VIII** à température ambiante (schéma 3).^[11,12]

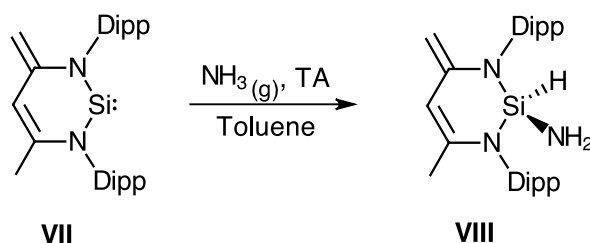


Schéma 3 : Activation de NH_3 par les silylènes **VII**

L'activation de la liaison N-H par le silylène **VII** est dans ce cas un processus électrophile contrairement au processus nucléophile décrit par Bertrand et *coll.* à partir du cAAC **I** (figure 3).^[8] Le doublet non-liant du NH_3 interagit avec l'orbitale BV du silylène ($3p_\pi$) suivie de l'interaction de l'orbitale HO du silylène (n_σ) avec l'orbitale anti-liante de la liaison N-H ($\sigma^*_{\text{N-H}}$)

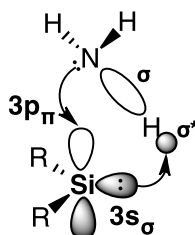
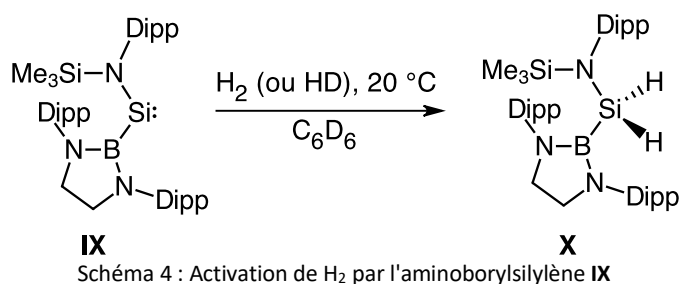


Figure 3 : Modèle de l'activation de la liaison N-H par les silylènes

Alors que Les silylènes N-hétérocycliques (NHSi_s) tels que **VII** ne réagissent pas avec le dihydrogène, l'aminoborylsilylène **IX** décrit par Aldridge et *coll.* réagit à température ambiante pour donner le dihydrosilane **X** (schéma 4).^[13]



Ceci est dû au fait que l'écart énergétique singulet-triplet de **IX** est plus faible (25 Kcal.mol⁻¹) que celui des NHSi_s (59 Kcal.mol⁻¹), ce qui rend le caractère ambiphile de **IX** plus fort (tableau 3).^[14] Cet écart singulet-triplet faible de **IX** peut s'expliquer notamment par la stabilisation du silylène par seulement un groupement amino, ainsi que par un angle N-Si-B relativement ouvert avec 120° comparé à celui du NHSi **VII** (99°). En effet, comme nous l'avons vu dans l'introduction bibliographique, l'ouverture de l'angle X-Si-X va souvent de pair avec une réduction de l'écart énergétique singulet-triplet (*Cf.* chapitre 1, A.3).

Silylène		
	IX ^[13]	NHSi ₅ ^[14]
α_{X-Si-X} (°)	120	90
ΔE_{S-T} (Kcal.mol ⁻¹)	25,0	59,0

Tableau 3 : Relation entre l'angle R-Si-R et le ΔE_{S-T}

Récemment, Iwamoto et *coll.* ont décrit la synthèse du premier amino(alkyl)silylène cyclique (cAASi) **XI** dicoordiné analogue lourd des cAACs de Bertrand.^[8,15] Comme les cAACs, le cAASi **XI** est aussi capable d'activer la liaison Si-H des silanes (ici le triéthylsilane) *via* une addition oxydante pour former le disilane **XII** (schéma 5).^[8] Contrairement à la réaction d'insertion dans la liaison Si-H effectuée à partir du cAAC **I** qui s'effectue à température ambiante, la réaction impliquant **XI** nécessite une activation thermique (100 °C).^[8]

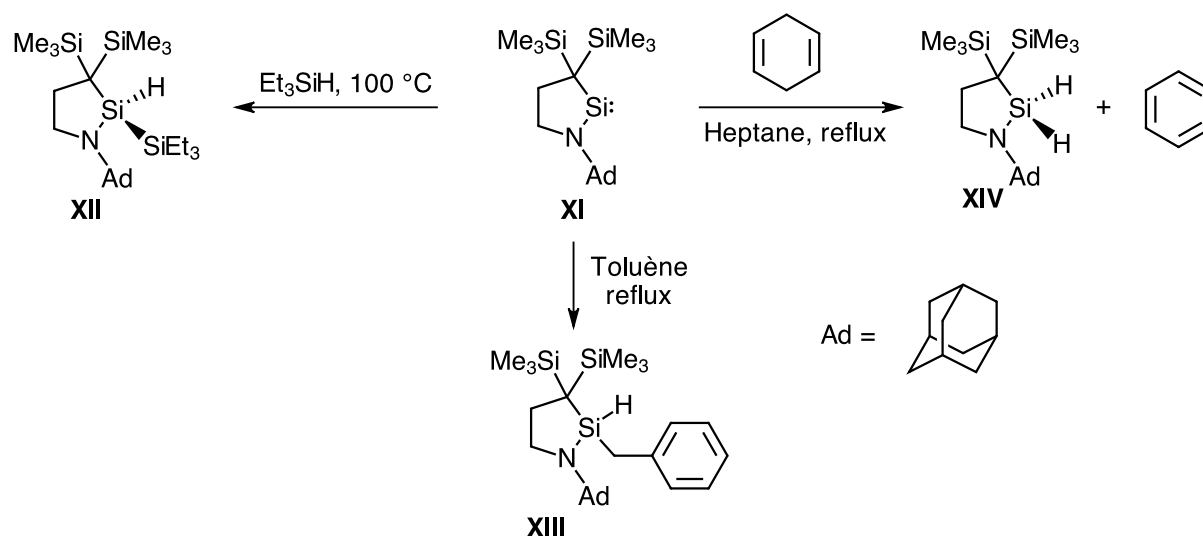


Schéma 5 : Activation des liaisons Si-H, C-H et réaction de déshydrogénation à partir du cAAsi XI

De façon intéressante, il réagit également par insertion dans la liaison C-H du toluène pour conduire à la formation de l'hydridobenzylsilane **XIII**.^[15] Ce type d'insertion intermoléculaire dans la liaison C-H benzylique n'avait jusqu'à présent été décrit que pour les diaminosilylènes cycliques transitoires.^[16] Le cAAsi **XI** réagit avec le 1,4-cyclohexadiène par déshydrogénation pour former le dihydrosilane **XIV** et du benzène (schéma 5).^[15] Ceci constitue le premier exemple de réaction d'aromatisation du 1,4-cyclohexadiène à l'aide d'un silylène stable. Des calculs DFT ont révélé que le cAAsi **XI** présente des propriétés électroniques intermédiaires entre le dialkylsilylène cyclique **A** et le diaminosilylène cyclique **B** (tableau 4).^[15,17-19]

Silylène				
	IX ^[13]	A ^[16]	XI ^[15]	B ^[14]
α_{X-Si-X} (°)	120	94	93	N.C.
E_{HO} (eV)	-4,64	-5,54	-5,56	-5,64
E_{BV} (eV)	-2,60	-1,78	-1,16	-0,78
ΔE_{HO-BV} (Kcal.mol ⁻¹)	2,04	3,76	4,40	5,26
ΔE_{S-T} (Kcal.mol ⁻¹)	25	32	N.C.	N.C.

 Tableau 4 : Comparatif des structures électroniques des silylène **IX**, **A**, **XI** et **B**, ainsi que leurs angles X-Si-X

Comme précédemment, on voit que la réactivité du silylène considéré dépend étroitement de ses propriétés électroniques. Par exemple dans la réaction d'addition oxydante avec le

triéthylsilane, le silylène **A** réagit à température ambiante, le cAAsi **XI** à 100 °C, tandis que le silylène **B** ne réagit pas, même à 110 °C (schéma 5).^[20]

L'absence de réaction du cAAsi **XI** avec le dihydrogène s'explique par l'écart énergétique HO-BV de 4,40 Kcal.mol⁻¹ qui est supérieur à celui du composé **IX** (2,04 Kcal.mol⁻¹) qui lui réagit avec le dihydrogène. La valeur de cet écart énergétique varie inversement à la valeur de l'angle X-Si-X qui est de 120 ° pour **IX** contre 93 ° pour **XI** (tableau 4).

A.2.3. Germylènes stables

Les germylènes substitués par des groupement aryles extrêmement encombrés présentent un angle Ar-Ge-Ar considérablement ouvert (116°).^[21] De ce fait, l'écart énergétique HO-BV étant particulièrement faible, ils sont très réactifs, malgré la protection stérique du centre germylène par les substituants volumineux. Ainsi, ces diarylgermylènes peuvent subir des additions oxydantes, comme l'a montré Power et coll. dans l'activation du dihydrogène et de l'ammoniac aqueux par **XV** pour conduire à la formation des produits d'insertion **XVI** et **XVII**, respectivement (schéma 6).^[21]

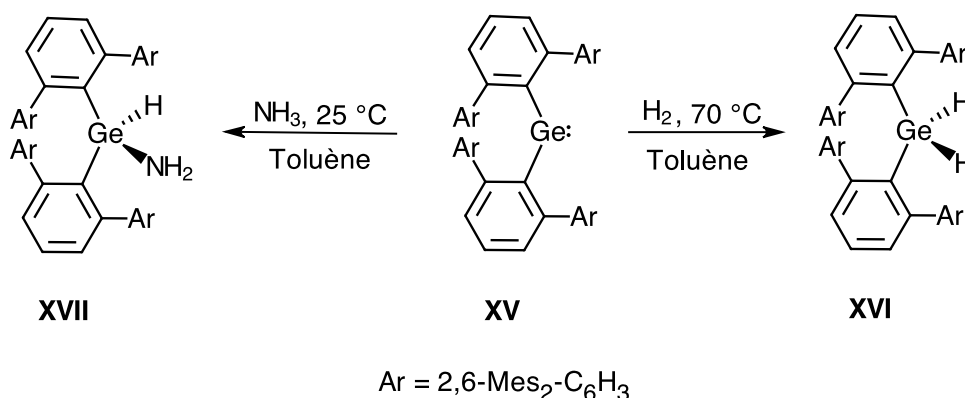


Schéma 6 : Activation des liaisons H-H et H-N par le diarylgermylène **XV**

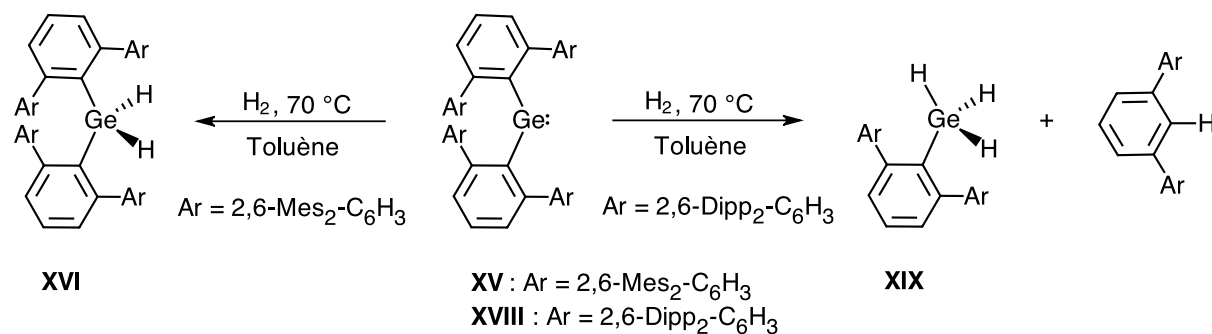
A.3. Addition oxydante et élimination réductrice des métallylènes

Nous venons de voir dans cette première partie que l'insertion des métallylènes dans les liaisons E-H (E = H, N, B, P, Si), *via* des additions oxydantes, est étroitement liée à l'écart énergétique HO-BV et par extension à l'écart singulet-triplet. Cependant, ces réactions sont en général irréversibles et les éliminations réductrices, qui permettraient de régénérer le métallylène, n'ont pas été observées.

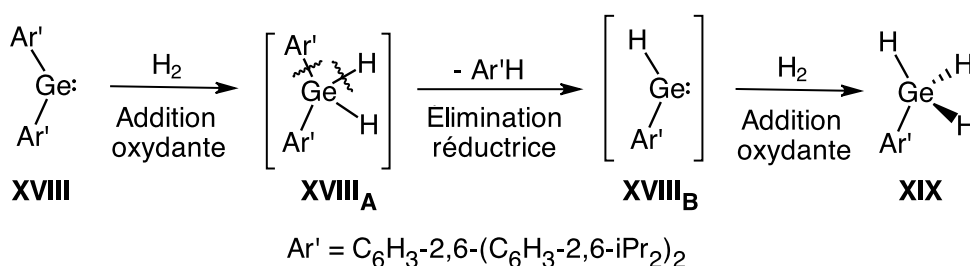
Nous allons maintenant examiner les cas de complexes de métallylènes capables de réaliser non seulement des additions oxydantes mais également des éliminations réductrices au niveau du centre réactif avec parfois l'observation de la réversibilité de la réaction.

A.3.1. Élimination réductrice en formant une liaison C-H

Par exemple, Power et *coll.* ont montré que le germylène **XVIII** réagit avec deux équivalents de H₂ conduisant à la formation du trihydrogermane **XIX** avec élimination d'arène (schéma 7).^[21]

Schéma 7 : Réactivité comparée des germylènes **XV** et **XVIII** avec H₂

Cette réaction peut être formellement vue comme une addition oxydante, suivie d'une élimination réductrice et terminée par une nouvelle addition oxydante (schéma 8). En effet, le germylène **XVIII** réagit par insertion avec une première molécule de H₂ *via* une première addition oxydante pour former le dihydrogermane **XVIII_A**. Ce dernier, probablement déstabilisé par l'encombrement stérique subit une élimination réductrice avec formation d'arène et d'un hydrogermylène **XVIII_B** qui réagit *in fine* avec une deuxième molécule de H₂ par addition oxydante pour former le trihydrogermane **XIX**.

Schéma 8 : Mécanisme de formation du trihydrogermane **XIX**

Contrairement à ce résultat, le germylène **XV** moins encombrés réagit avec un seul équivalent de H₂ pour donner le dihydrogermane **XVI** stable et aucune réaction de type « élimination réductrice » n'a été observée (schéma 7). Les calculs DFT ont démontré que cette réaction commence par la formation d'un intermédiaire de type complexe avec un H₂ (INT dans la Figure 4) qui évolue par l'insertion de germylène dans la liaison H-H (*via* TS2') pour donner un germane ou par élimination réductrice de H-Ar (*via* TS2) pour générer un hydrogengermylène. Ces calculs indiquent également que l'excès d'encombrement stérique favorise l'élimination réductrice. En effet, la formation de l'intermédiaire **XVIII_B** est thermodynamiquement favorisée d'environ 20 Kcal.mol⁻¹ par rapport à la formation du dihydrogermane malgré un état de transition TS2 supérieur en énergie (figure 4), alors que,

dans le cas du germylène **XV** moins encombré, la réaction d'insertion est plus exothermique ($\Delta G = -32.9$ Kcal.mol⁻¹) que l'élimination réductrice ($\Delta G = -27.7$ Kcal.mol⁻¹).^[21]

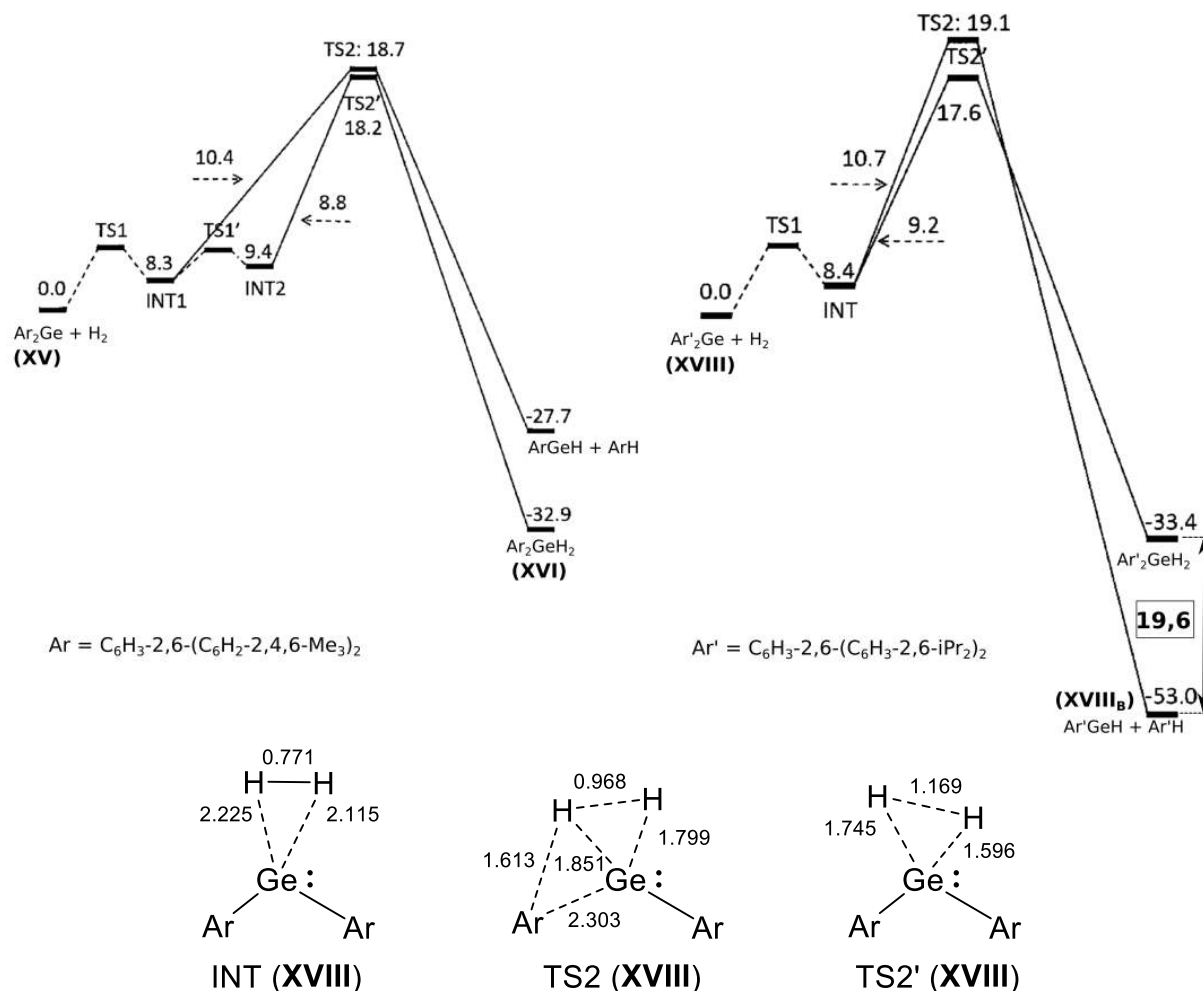
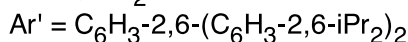
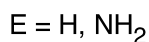
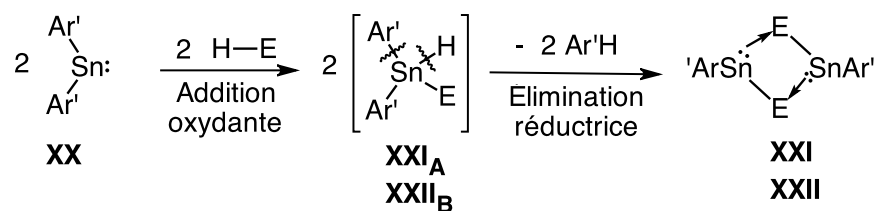


Figure 4 : Énergies relatives calculées (Kcal.mol⁻¹) par DFT au niveau B3PW91 pour les réactions du germylène **XV** (à gauche) et **XVIII** (à droite) avec H₂

En effet, l'état de transition TS2 présente des longueurs de liaison Ge-H (Ge-H¹ = 1,799 Å et Ge-H² = 1,851 Å) plus longues que celles de TS2' (Ge-H¹ = 1,596 Å et Ge-H² = 1,745 Å) ce qui suggère une forte répulsion stérique dans TS2.

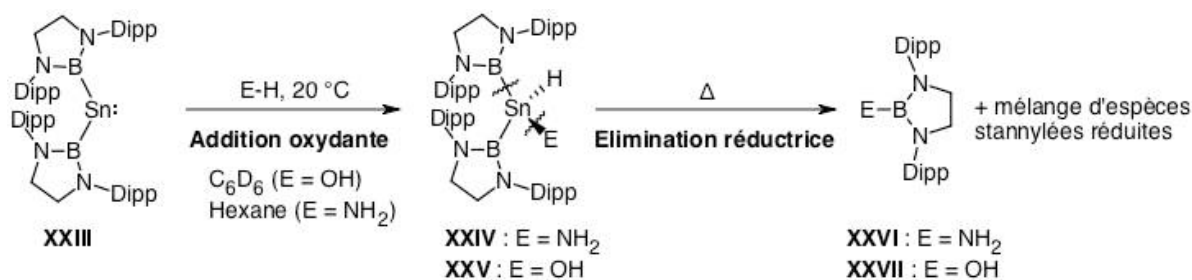
Un phénomène similaire a été observé pour le diarylstannylène encombré **XX**. En effet, il réagit également avec le dihydrogène et l'ammoniac aqueux conduisant à la formation d'autres hydrogéno- ou amino-stannylènes qui évoluent en formant les dimères Ar'Sn(μ-E)SnAr' centro-symétriques Sn(II) **XXI** et **XXII** (E = H, NH₂). Leur formation peut s'expliquer par l'addition oxydante de H₂ ou NH₃ sur les stannylènes suivie par l'élimination réductrice d'arènes (schéma 9).^[21,22]


 Schéma 9 : Activation des liaisons H-H et N-H par le diarylstannylène **XX**

Comme précédemment avec le diarylgermylène **XVIII**, la pression stérique favorise la réaction d'élimination réductrice. Ceci est corroboré par des calculs DFT qui montrent que le chemin réactionnel conduisant à **XXI** est thermodynamiquement favorisé de 21 Kcal.mol⁻¹ par rapport au chemin menant au dihydrostannane.^[21] Cependant, dans ce cas précis, la stabilisation du doublet non-liant de l'étain joue un rôle prépondérant. En effet, lorsque le nombre atomique augmente, les éléments du block-p ont une préférence pour un état d'oxydation inférieur de deux au nombre total d'électrons de valence disponibles, ce qui donne l'apparence d'une stabilité croissante des électrons s (également appelée « inert pair effect »).^[21,23,24]

A.3.2. Élimination réductrice en formant une liaison B-N ou B-O

Récemment, Aldridge et *coll.* ont montré non seulement, l'activation de la liaison N-H de l'ammoniac aqueux et de la liaison H-O de l'eau par le Bis(boryl)stannylène **XXIII** mais également l'évolution des adduits ainsi formés (stannanes) par des réactions d'élimination réductrice (schéma 10).^[25] En effet, le Bis(boryl)stannylène **XXIII** réagit avec l'ammoniac aqueux et l'eau par addition oxydante à 20 °C pour conduire à la formation des adduits relativement stables **XXIV** et **XXV**, respectivement. Cependant, à haute température, ces composés conduisent par élimination réductrice à des amino- et hydroxy-boranes (**XXVI** et **XXVII**) en générant des espèces stannyle réduites.

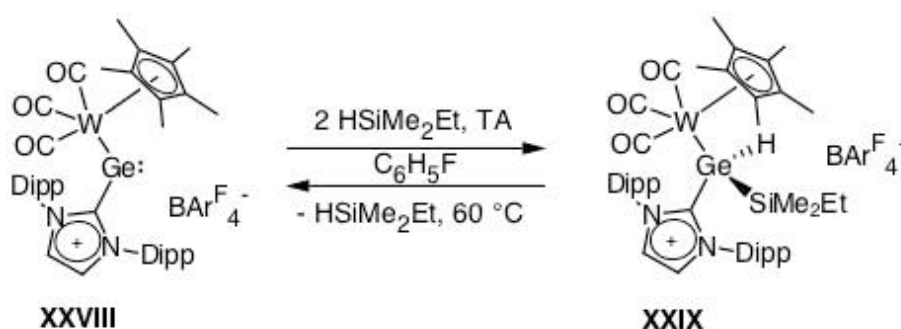

 Schéma 10 : Réactivité du bis(boryl)stannylène **XXIII** avec NH₃ et H₂O

Les réactions d'élimination réductrice des composés **XXIV** et **XXV** sont non seulement favorisées par l'encombrement stérique autour du centre réactif mais également par la force motrice thermodynamique, avec la formation de liaisons fortes O-B (188 Kcal.mol⁻¹) et N-B (93 Kcal.mol⁻¹), respectivement.^[26]

A.4. Addition oxydante / élimination réductrice réversible

A.4.1. Activation réversible de la liaison Si-H

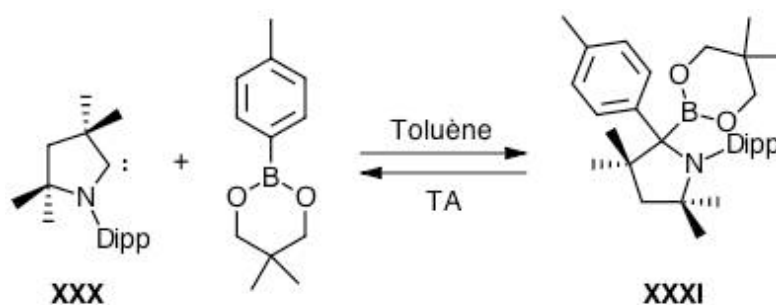
En 2015, Tobita et *coll.* ont décrit la synthèse d'un métallogermylène cationique **XXVIII** capable d'activer réversiblement la liaison Si-H des silanes (schéma 11).^[27] En effet, le composé **XXVI** réagit par addition oxydante avec deux équivalents de diméthyléthylsilane à température ambiante pour donner l'adduit cationique **XXIX**. La réaction inverse, d'élimination réductrice est quant à elle observée lorsque le mélange réactionnel est porté à 60 °C. En effet, un suivi de la réaction par RMN à température variable (50 - 80 °C) montre un ratio **XXVI**/**XXVII** de 1,0/2,5 à 60 °C et de 1,1/1,0 à 80 °C, indiquant que cet équilibre est température-dépendant.

Schéma 11 : Activation réversible du diméthyl(éthyl)silane par le germylène **XXVIII**

Là encore, la force motrice de l'élimination réductrice du silane est probablement due à la congestion stérique excessive dans le complexe **XXIX**. En effet, la structure du complexe **XXIX** déterminée par diffraction RX révèle des longueurs de liaisons Ge-W (2,693 Å) et Ge-Si (2,431 Å) plus longues que celle du complexe $i\text{Pr} \cdot \text{H}_2\text{SiGeH}_2 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ décrit par Rivard et *coll.* (Ge-W = 2,648 Å et Ge-Si = 2,372 Å).^[28] De plus, la liaison Ge-W dans le complexe **XXIX** est également plus longue que celle du germylène **XXVIII** (Ge-W = 2,604 Å). Ces élongations des liaisons Ge-W et Ge-Si montrent clairement la répulsion stérique entre le fragment tungstène et le groupement silyle dans le complexe **XXIX**.^[27]

A.4.2. Activation réversible de la liaison C-B

Très récemment, Radius et *coll.* ont décrit la première insertion réversible d'un système non-métallique dans une liaison B-C.^[29] En effet, le cAAC **XXX** réagit à température ambiante par insertion dans la liaison B-C d'un boronate d'aryle *via* une addition oxydante pour conduire à la formation de l'adduit **XXXI** (schéma 12).

Schéma 12 : Insertion réversible du cAAC **XXX** dans la liaison B-C du boronate d'aryle

Cette réaction est réversible en fonction de la température. En effet, un suivi par spectroscopie RMN-¹H à température variable, montre que les proportions **XXX/XXXI** sont température-dépendante, et l'élimination réductrice est favorisée par l'augmentation de la température (tableau 5).

T (°C)	25	30	40	50	60	70	80
XXX/XXXI	0,44/1	0,62/1	1,01/1	1,61/1	2,45/1	4,04/1	5,86/1

Tableau 5 : Ratio molaire du cAAC **XXVIII**/adduit **XXIV** dans la réaction d'insertion avec un équivalent de boronate d'aryle dans le toluène à température variable, déterminé par RMN-¹H

La réversibilité de la réaction a été également confirmée *via* une analyse de Van't Hoff avec une enthalpie libre calculée ($\Delta G^\circ = -1,1990 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) faible et qui est cohérente avec la réversibilité de la réaction.

Nous venons de voir que de nombreux complexes de métallylènes étaient capables d'activer irréversiblement les liaisons E-H (E = H, N, B, P, Si, O). Cependant, certains peuvent subir des réactions d'éliminations réductrices induites par l'encombrement stérique du produit d'addition oxydante formé. Toutefois, il n'existe que deux exemples de composés capables d'activer « réversiblement » des liaisons-σ *via* des réactions d'addition oxydante (AO)-élimination réductrice (ER) [le métallogermyle cationique **XXVIII** de Tobita (liaison Si-H) et le cAAC **XXX** de Radius (liaison B-C)].

L'activation des liaisons-σ *via* une addition oxydante est conditionnée essentiellement par les propriétés électroniques du métallylène, notamment un écart énergétique faible entre les orbitales frontières (HO-BV). Cela augmente la réactivité des métallylènes rendant possible la formation des produits d'oxydation. Par contre, ces réactions transformant un métallylène divalent en un dérivé tétravalent sont en général fortement exothermiques, ce qui défavorise la réversibilité du processus. Pour pouvoir réaliser des transformations réversibles (AO / ER), il est indispensable de minimiser l'écart énergétique entre l'espèce divalente et l'espèce tétravalente. Pour cela il faut développer un système capable à la fois de stabiliser le produit de départ (métallylène) et de déstabiliser le produit d'arrivée tétravalent, et ceci tout en conservant une haute réactivité de métallylène (figure 5).

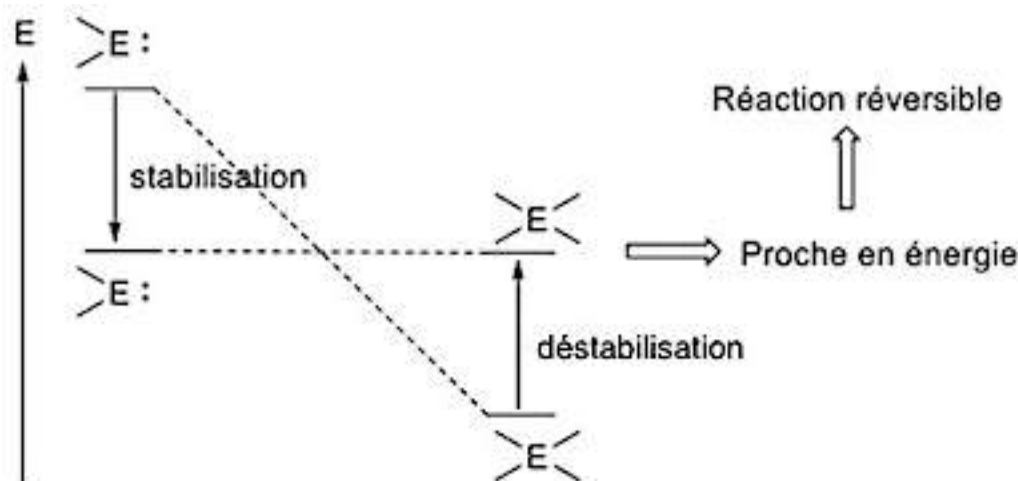


Figure 5 : Réversibilité des réactions d'insertion favorisée par la stabilisation du produit de départ et/ou par la déstabilisation du produit d'arrivé

A.5. Silylènes stabilisés par un ligand phosphine

A.5.1. Addition réversible d'éthylène

Depuis plusieurs années, notre équipe développe la chimie de silylènes stabilisés par coordination intramoléculaire d'un ligand phosphine. La faible interaction phosphore-silicium au sein de ces espèces permet de concilier stabilité et réactivité et la plupart de ces silylènes, parfaitement stables, conservent la réactivité typique des espèces transitoires. De plus, ils montrent, d'une certaine manière, un comportement analogue aux complexes de métaux de transition.

Par exemple, le silylène **XXXIIA,B**^[30] réagissent, de façon réversible, avec l'éthylène par cycloaddition [2+1] à température ambiante pour donner les silacyclopropanes **XXXIIIA,B** (schéma 13).^[31]

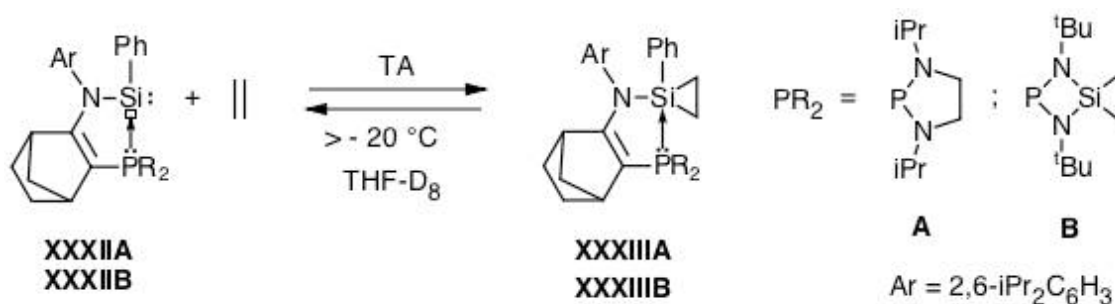


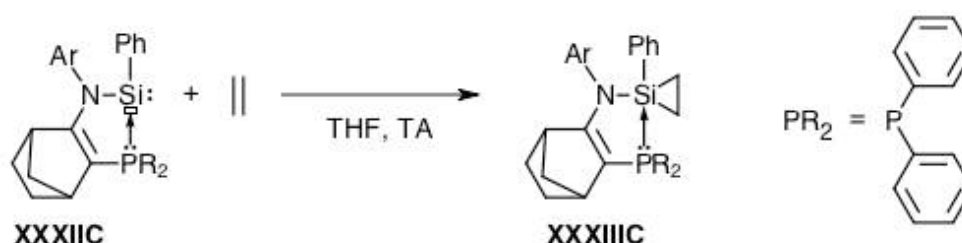
Schéma 13 : Réactivité des silylènes **XXXIIA,B** avec l'éthylène

La conversion de la réaction est fortement dépendante de la pression d'éthylène, ce qui démontre clairement son caractère réversible même à température ambiante (80 % de conversion avec 10 bar, tableau 7). Les études thermodynamiques montrent que l'énergie libre de Gibbs de la réaction est particulièrement faible ($\Delta G^\circ = -0,717 \pm 0,457$ Kcal.mol⁻¹).

C_2H_4 (bar)	1	3	8	10
XXXIIA/XXXIIIA	25/1	0,62/1	1,01/1	1,61/1

Tableau 6 : Ratio molaire silylène **XXXIIA**/silirane **XXXIIIA** de la réaction de cycloaddition avec l'éthylène à température ambiante

De façon intéressante, dans le cas du silylène **XXXIIC** stabilisé par un ligand diphénylphosphine avec un caractère donneur moins fort et moins encombré, la réaction est irréversible et le silirane formé **XXXIIIC** est parfaitement stable (schéma 14). En effet, les calculs montrent que la réaction avec **XXXIIC** est plus exothermique ($\Delta G^\circ = -6,63 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) que celle avec le silylène **XXXIIA** ($\Delta G^\circ = -0,72 \text{ Kcal.mol}^{-1}$).

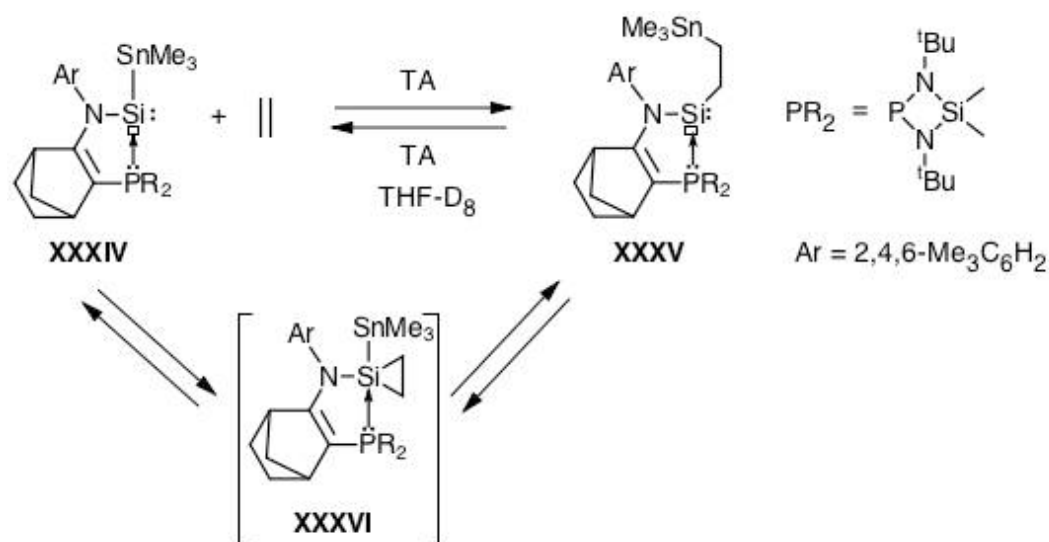
Schéma 14 : Réaction du silylène **XXXIIC** avec l'éthylène

La stabilité du silirane **XXXIIIC** comparativement aux siliranes **XXXIIIA,B** peut donc être reliée à l'écart énergétique plus important entre le silylène **XXXIIC** et le cycloadduit **XXXIIIC** ($\Delta G^\circ = -6,63 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) que dans le cas du silylène **XXXIIA** et du cycloadduit **XXXIIIA** ($\Delta G^\circ = -0,72 \text{ Kcal.mol}^{-1}$). Ceci résulte de la stabilisation thermodynamique moins efficace du silylène **XXXIIC** par la diphénylphosphine peu nucléophile comparé à la diaminophosphine dans le cas de **XXXIIA**, ainsi que la déstabilisation moins importante du cycloadduit **XXXIIIC** par un ligand phosphine peu encombré et peu nucléophile.

Ces résultats indiquent clairement que la stabilisation des silylènes par un ligand phosphine fortement nucléophile et encombré conduit à une situation originale où « les espèces divalentes et tétravalentes du silicium sont proches en énergie », ce qui permet d'observer leur inter-conversion dans des conditions douces.

A.5.2. Insertion/ β -élimination réversible d'oléfines

Le complexe de silylène **XXXIV** porteur d'un substituant triméthylstannyle plus labile réagit également avec l'éthylène à TA pour former un nouveau silylène alkylé **XXXV** *via* une réaction d'insertion de l'éthylène dans la liaison Si(II)-Sn (schéma 15).^[32]


Schéma 15 : Réaction du silylène **XXXIV** avec l'éthylène

De façon intéressante, cette réaction est également réversible en augmentant la température du milieu réactionnel (tableau 7). Il s'agit donc d'un processus réversible d'insertion et β -élimination d'oléfine sur l'atome de silicium, similaire à ceux observés couramment en chimie organométallique.

T (° C)	25	50	80
XXXIV / XXXV	99/1	89/11	13/87

Tableau 7 : Ratio molaire silylène **1C**/silylène **XXXI_C** de la réaction d'insertion avec l'éthylène à température variable

Avec le silylène **XXXIV** l'intermédiaire silacyclopropane **XXXVI** n'a pas été détecté, cependant les calculs indiquent que la réaction procède en deux étapes : 1) addition oxydante de l'oléfine pour former le sila-cyclopropane **XXXVI**, 2) isomérisation de **XXXVI** via une insertion migratoire du fragment oléfine dans la liaison Si-Sn conduisant au silylène alkylé **XXXV**.

Les calculs montrent également que les deux étapes de la réaction interviennent avec des changements du degré d'oxydation du silicium [Si(II) $\rightarrow$ Si(IV) puis Si(IV) $\rightarrow$ Si(II)] qui sont presque thermodynamiquement neutres avec des énergies libres de Gibbs considérablement faibles (première étape : $\Delta G = 0$ Kcal.mol⁻¹ et deuxième étape : $\Delta G = -5,8$ Kcal.mol⁻¹). Ceci peut s'expliquer par un effet de ligand (stabilisation du silylène et déstabilisation du silane par la phosphine nucléophile et encombrée), comme dans le cas précédent (figure 6).^[32]

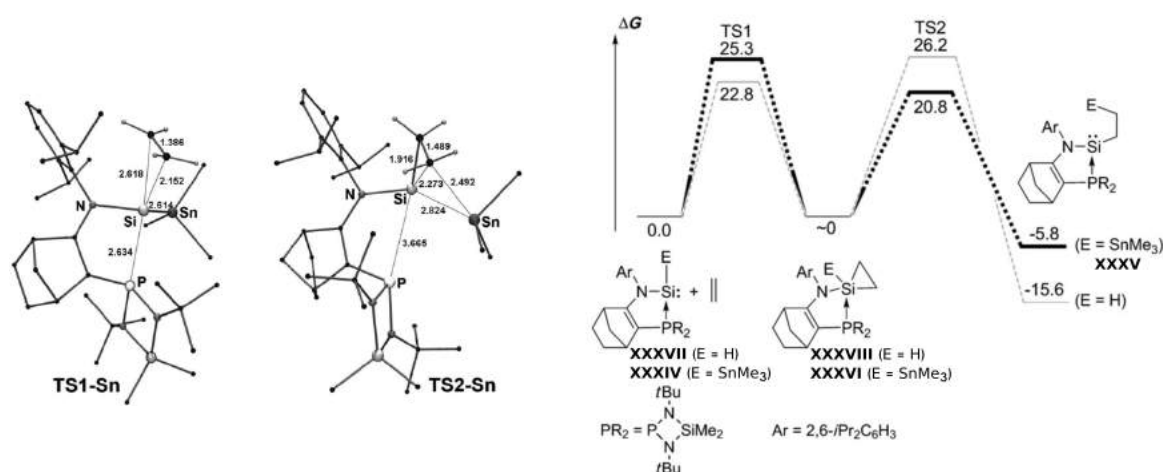


Figure 6 : Calculs des profils réactionnels des réactions des silylènes **XXXVII** et **XXXIV** avec l'éthylène au niveau M06-SDD pour Sn et 6-31G(d,p)

De plus, la réversibilité de la réaction peut également s'expliquer par la faiblesse et l'énergie similaire des deux liaisons impliquées (Si-Sn = 45 Kcal.mol⁻¹, C-Sn = 43 Kcal.mol⁻¹).^[25] En effet, la même réaction avec le hydrogénosilylène **XXXVII** dont l'énergie des liaisons impliquées sont très différentes (Si-H = 78 kcal.mol⁻¹, C-H = 98 kcal.mol⁻¹), la deuxième étape de la réaction est plus exergonique ($\Delta G = -15.6$ kcal.mol⁻¹). Ainsi, le l'hydrogéo-silylène **XXXVII** réagit avec les oléfines, de façon similaire (cycloaddition puis insertion de l'oléfine dans la liaison Si-H), mais dans ce cas, si la première étape est réversible, la deuxième (insertion) ne l'est pas (schéma 16).

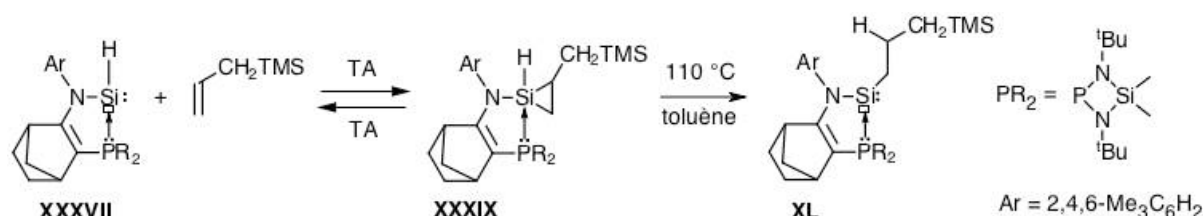
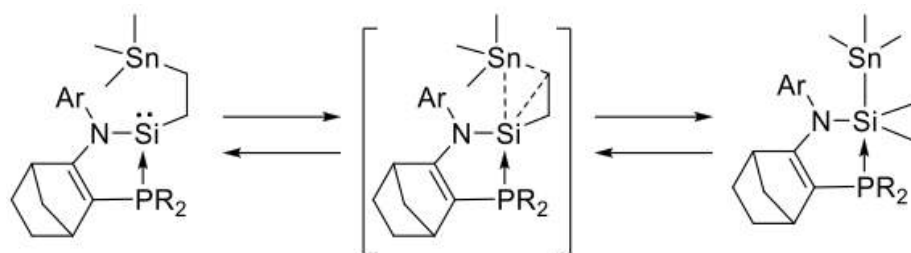


Schéma 16 : Réactivité du silylène **XXXVII** avec l'allyltriméthylsilane

L'ensemble de ces résultats montrent clairement qu'il y a inter-conversion réversible entre silylène et silirane *via* insertion migratoire d'oléfine dans la liaison Si-Sn. Cette réaction se faisant de façon « intramoléculaire », il était intéressant de voir si le processus pouvait être étendu à des systèmes « intermoléculaires ». Nous avons donc envisagé la réaction d'hydrogéo- et de stannyl-silylènes, stabilisés par un ligand phosphine, avec des silanes (R₃Si-H) et des phosphines (R₂P-H) (schéma 17).



Insertion *intramoléculaire* de silylene dans la liaison C-Sn

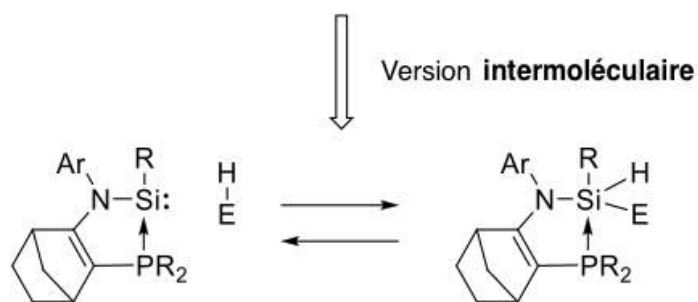


Schéma 17 : Perspectives (R = H ou SnMe₃, E = R₃Si ou R₂P)

B. RÉSULTATS ET DISCUSSION

B.1. Réactivité des hydrogénosilylènes avec les silanes

Le complexe hydrogénosilylène-phosphine **1** réagit avec un équivalent de phénylsilane à température ambiante dans du C₆D₆ (schéma 18).^[33] Cette réaction conduit à la formation du disilane correspondant **2** par insertion du silylène dans la liaison Si-H du phénylsilane. Cependant, la conversion n'est pas totale, avec un maximum de 97 %, quel que soit le temps de réaction.

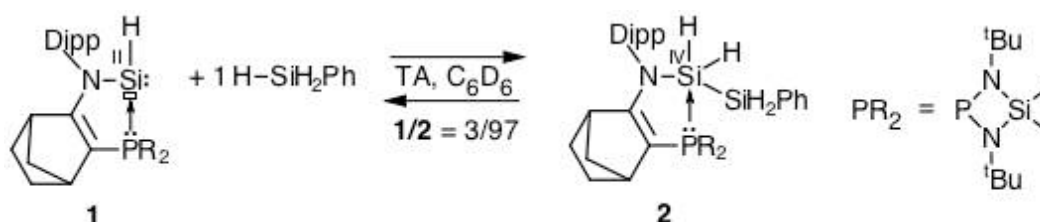


Schéma 18 : Synthèse du disilane **2**

Le disilane **2** a été isolé par cristallisation lente dans une solution de pentane avec 49 % de rendement et entièrement caractérisé par spectroscopie RMN. En RMN-²⁹Si, en plus du signal correspondant au ligand phosphine [δ = 9,1 ppm (d, $J_{\text{Si-P}}$ = 1,2 Hz)], on note la présence de deux doublets à -34,1 ppm ($^1J_{\text{Si-P}}$ = 7,3 Hz, NSiH₂) et à -60,4 ppm ($^2J_{\text{Si-P}}$ = 44,8 Hz, SiH₂Ph) correspondants à l'atome de silicium directement connecté à la diisopropylaniline et à l'atome de silicium du fragment dihydrogénophénylsilane, respectivement. Ces déplacements chimiques sont caractéristiques des aminodisilanes (-42 à -62 ppm)^[34] et des phényldisilane (-34 à -61 ppm).^[35] En RMN-¹H, les deux atomes d'hydrogène du fragment NSiH₂ ne sont pas magnétiquement équivalents et apparaissent sous la forme de deux couples de doublets de doublets à 5,23 ppm (ddd, $J_{\text{P-H}}$ = 39,3 Hz, $J_{\text{H-H}}$ = 4,1 Hz) et 5,74 ppm (ddd, $J_{\text{P-H}}$ = 22,1 Hz, $J_{\text{H-H}}$ = 5,2 et 4,1 Hz). Les constantes de couplage $J_{\text{P-H}}$ relativement grandes suggèrent une interaction P→Si. La preuve de l'existence de ces deux liaisons Si-H est apportée par une HMBC (¹H-²⁹Si) qui a permis de déterminer les constantes de couplage $^1J_{\text{Si-H}}$ pour ces deux atomes d'hydrogène qui sont de 208,3 et 197,7 Hz, respectivement. Les valeurs de ces constantes de couplage $^1J_{\text{Si-H}}$ se situent dans la gamme de grandeur pour des Si-H ($^1J_{\text{Si-H}}$ = 184 - 211 Hz).^[34] La RMN-³¹P montre un signal avec un déplacement chimique déblindé à 105,2 ppm par rapport à l'hydrogénosilylène **1** (91,2 et 90,4 ppm).

La structure obtenue par diffraction des rayons X confirme sans ambiguïté la formation du disilane **2** (figure 7). Il présente une géométrie bipyramidale trigonale autour du centre Si1 avec les atomes H1 et P1 en position apicale (H1-Si1-P1 = 176,5°).

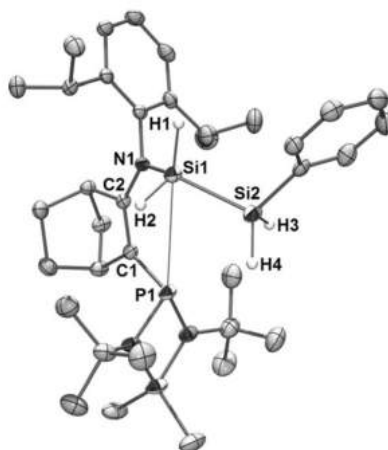


Figure 7 : Structure moléculaire du disilane **2**. Longueur de liaison (Å) et angles (°) : Si1-P1 : 3,344 ; Si2-P1 : 3,396 ; Si1-Si2 : 2,344 ; Si1-N1 : 1,753 ; Si2-C3 : 1,880 ; P1-C1 : 1,79, C1-C2 : 1,361 ; N1-C2 : 1,389 ; N1-Si1-Si2 : 121,73 ; Si1-Si2-C3 : 110,50 ; Si1-N1-C2 : 126,4, N1-C2-C1 : 131,6 ; C2-C1-P1 : 127,8.

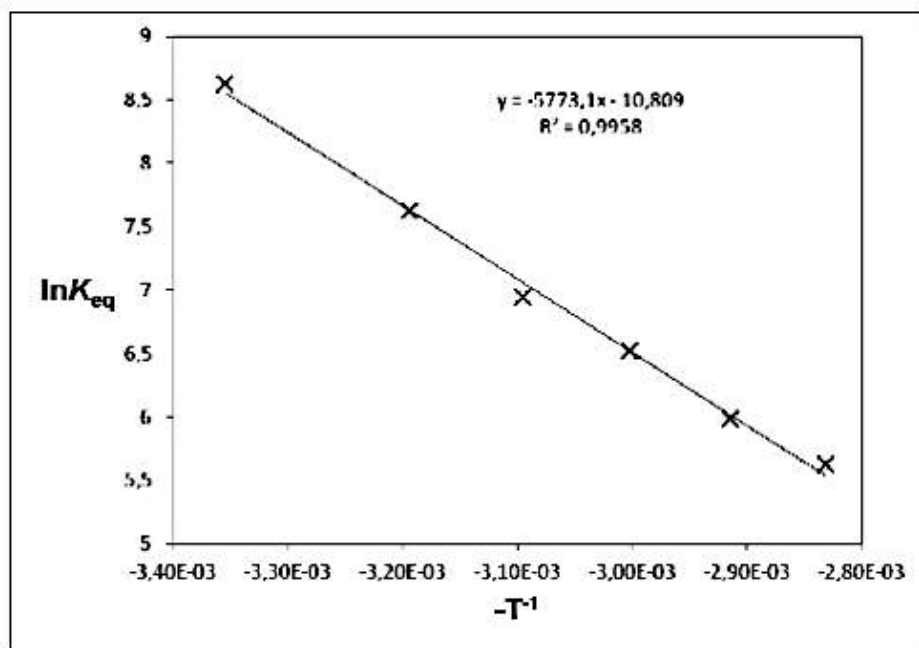
La longueur de liaison Si1-P1 de 3,344 Å s'avère plus longue comparée aux autres complexes pentacoordinés phosphine-silicium (2,407 - 2,987 Å).^[36–38] La longueur de liaison Si1-Si2 de 2,344 Å est similaire à celles observées pour les disilanes classiques (2,329 - 2,339 Å).^[39] Ces résultats suggèrent une interaction P→Si particulièrement faible.

La conversion de l'hydrogénosilylène de départ **1** en disilane **2** reste donc bloquée à 97 % quel que soit l'allongement du temps de réaction. Pour obtenir une conversion totale il est nécessaire d'utiliser un large excès de phénylsilane (10 équivalents). Ceci suggère que nous sommes en présence d'un équilibre et en effet, l'élimination de phénylsilane par évaporation sous vide conduit à la régénération quantitative de l'hydrogénosilylène **1**. Il est donc clair que l'addition oxydative de silane sur l'atome de Si(II) de **1**, est réversible à température ambiante. De plus, le suivi de la réaction par spectroscopie RMN-¹H et ³¹P à température variable montre que les proportions **1/2** sont également température-dépendante. Ainsi, la proportion d'hydrogénosilylène de départ **1** augmente avec la température. Autrement dit, l'élimination réductrice à partir du disilane **2** est favorisée par une augmentation de la température (tableau 8).

T (°C)	25	40	50	60	70	80
1/2	3/97	6/94	10/90	14/86	19/81	25/75

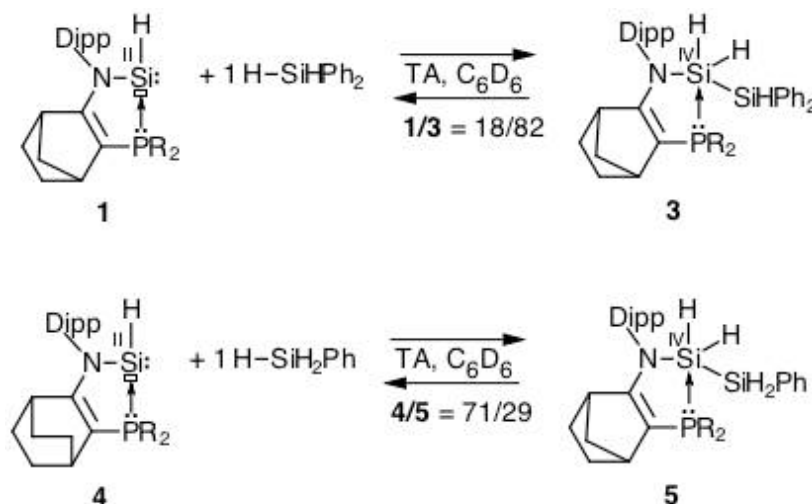
Tableau 8 : Ratio molaire hydrogénosilylène **1**/disilane **2** avec un équivalent de phénylsilane dans le C₆D₆ en fonction de la température, déterminé par RMN-¹H et ³¹P

La détermination des proportions entre le disilane **2** et l'hydrogénosilylène de départ **1** nous a permis de calculer les constantes d'équilibre K_{eq} à différentes températures (figure 8). On note que le disilane **2** est en équilibre avec le silylène **1** à partir de 25 °C.


Figure 8 : Courbe $\ln(K_{eq})$ en fonction de $-T^{-1}$

L'enthalpie libre calculée ($\Delta G^\circ = -5,1767 \pm 0,7056$ Kcal.mol⁻¹) est faible et cohérente avec la réversibilité de la réaction.

Comme attendu, le facteur stérique influence considérablement l'équilibre de la réaction. En effet, la réaction du silylène **1** avec un équivalent de diphénylsilane plus volumineux conduit à la formation du disilane **3** dans une proportion moins importante (**1/3** = 18/82) que précédemment avec le phénylsilane (**1/2** = 2/98) (schémas 19). La formation de **3** est confirmée par spectroscopie RMN, ses caractéristiques étant très similaires à celles du disilane **2** (RMN-³¹P : 108.0 ppm pour **3** vs 105.2 ppm pour **2**), sauf celles correspondantes au fragment disilane en RMN-²⁹Si [32,1 ppm (d, ¹J_{Si-P} = 8,0 Hz, NSiH₂) et -38,1 ppm (d, ²J_{Si-P} = 32,6 Hz, SiHPh₂)].


Schéma 19 : Synthèse des disilanes **3** et **5**

L'augmentation de l'encombrement stérique au niveau du fragment bicyclique influence aussi fortement l'équilibre de la réaction. Ainsi, dans le cas du silylène **4** présentant un « backbone » bicyclique symétrique plus encombré avec deux ponts éthyléniques, le disilane **5** est cette fois minoritaire (**4/5** = 71/29). Comme attendu, les données spectroscopiques du composé **5** sont très similaires à celles observées pour le disilane **2**.

De façon similaire, dans ces deux cas, les proportions **1/3** et **4/5** sont totalement dépendantes de la température, ce qui confirme le caractère réversible de ces réactions (Tableaux 9 et 10). Les enthalpies libres calculées en utilisant ces données *via* l'analyse de van't Hoff sont plus faibles ($\Delta G^\circ = -1,9272 \pm 0,2706$ Kcal.mol⁻¹ pour **1**/H₂SiPh₂, $-0,8079 \pm 0,1447$ Kcal.mol⁻¹ pour **4**/H₃SiPh) que celle calculée pour la réaction entre **1** et H₃SiPh, ce qui est en accord avec l'observation expérimentale.

T (°C)	20	45	55	65
1/3	18/82	38/62	49/51	59/41

Tableau 9 : Ratio molaire hydrogénosilylène **1**/disilane **3** dans la réaction avec un équivalent de diphénylsilane dans le C₆D₆, déterminé par RMN-¹H et ³¹P

T (°C)	15	25	35	55	65	75
4/5	61/39	71/29	80/20	90/10	94/6	96/4

Tableau 10 : Ratio molaire hydrogénosilylène **4**/disilane **5** dans la réaction avec un équivalent de phénylsilane dans le C₆D₆, déterminé par RMN ¹H et ³¹P

Dans le cas de la réaction entre deux réactifs volumineux, le silylène **4** et le diphénylsilane (1 équivalent), nous n'avons pas pu détecter, par RMN, la formation du produit d'insertion **6** à température ambiante (schéma 20).

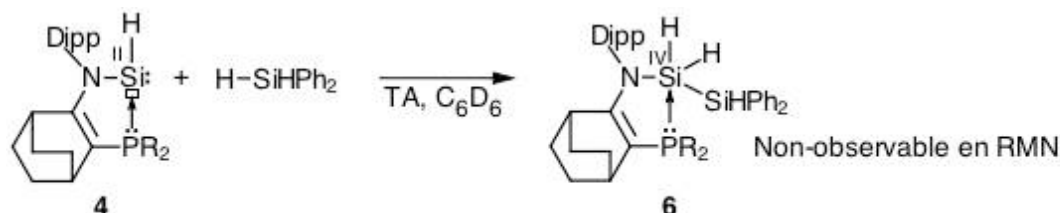


Schéma 20 : Réactivité de l'hydrogénosilylène **4** avec le diphénylsilane

Ceci peut s'expliquer par le déplacement de l'équilibre de la réaction vers la formation du produit de départ **4** à cause de la congestion stérique trop importante dans la molécule **6**. En effet, le processus d'addition oxydante/élimination réductrice réversible a été clairement mis en évidence par l'échange d'un atome d'hydrogène par un deutérium sur l'atome de Si(II) lorsqu'on utilise du diphénylsilane deutéré (schéma 21).

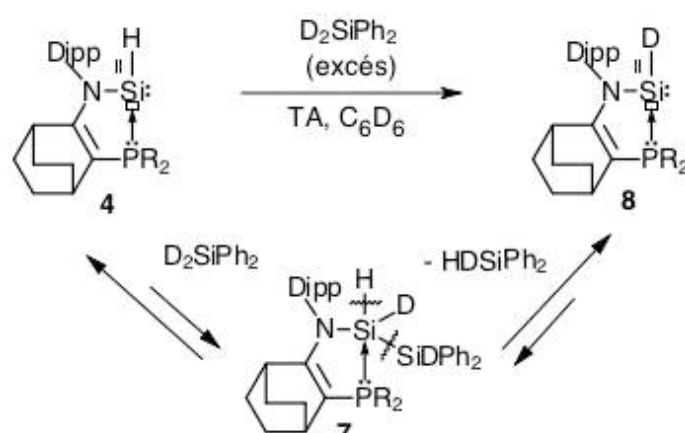


Schéma 21 : Réactivité de l'hydrogénosilylène **4** avec le diphénylsilane deutéré

Comme attendu, avec des réactifs plus volumineux comme Et_3SiH ou $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ aucune réaction n'a été observée avec silylène **1**, certainement pour des raisons stériques.

B.2. Réactivité des hydrogénosilylènes avec la diphénylphosphine

L'hydrogénosilylène **1** réagit également, de façon réversible, avec la diphénylphosphine par insertion du silylène dans la liaison P-H à température ambiante pour conduire à la formation du phosphinosilane **9** (schéma 22). En présence d'un équivalent de phosphine, on observe un mélange **1/9** avec un ratio de 2/98, à température ambiante.

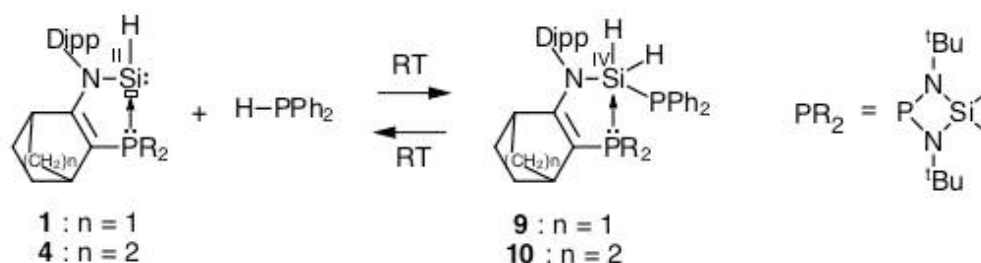


Schéma 22 : Synthèse des phosphinosilanes **9** et **10**

La formation de la diphosphine **9** est confirmée en RMN- ^{31}P par la présence d'un système AB [108.3 ppm (N_2P) et -62.1 ppm (Ph_2P)] avec une grande constante de couplage J_{PP} de 185.2 Hz, attestant de la présence de deux types de phosphores au sein de la même molécule. Les déplacements chimiques observés sont similaires à ceux observés pour le ligand diamminophosphine du silylène de départ **1** (105.2 ppm) et pour le $\text{Me}_3\text{SiPPh}_2$ (-54 ppm), respectivement.^[40]

Comme dans le cas de la réaction du silylène **1** avec les silanes, le ratio hydrogénosilylène/produit d'insertion augmente dans le cas du silylène **4** plus volumineux (**4/10** = 20/80) (schéma 22). Ce ratio est température-dépendant, l'augmentation de celle-ci favorisant toujours l'élimination réductrice et donc la proportion de silylène **4** (tableau 11).

L'enthalpie libre calculée ($\Delta G^\circ = -2,5540 \pm 0,3419$ Kcal.mol⁻¹) est faible et cohérente avec la réversibilité de la réaction.

T (°C)	25	40	50	60	70	80
4/10	20/80	32/68	43/57	55/45	65/35	73/27

Tableau 11 : Ratio molaire hydrogénosilylène **4**/diphosphine **10** dans la réaction avec un équivalent de diphenylphosphine dans le C₆D₆, déterminé par RMN-¹H et ³¹P

B.3. Réactivité du stannosilylène

Afin d'approfondir l'étude du processus d'addition oxydante/élimination réductrice au niveau de l'atome de Si(II) des silylènes stabilisés par une phosphine, nous nous sommes intéressés à un amino(stannyl)silylène **11**. L' amino(stannyl)silylène **11** mis en réaction avec un équivalent de phénylsilane à 40 °C ne conduit pas à la formation sélective du disilane attendu **12** mais à un mélange de plusieurs disilanes, **2**, **12**, **13** et **14** (Schéma 23).

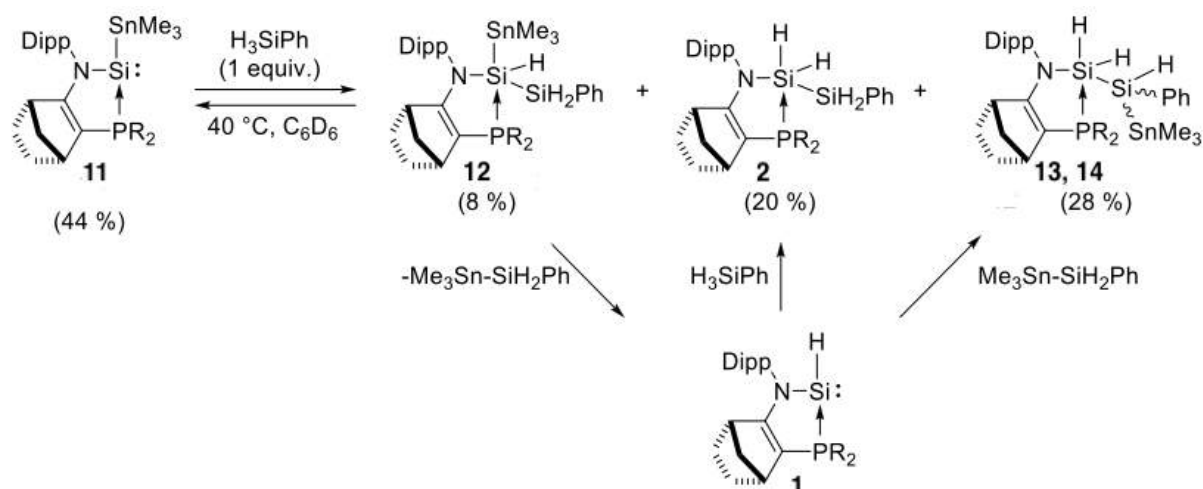
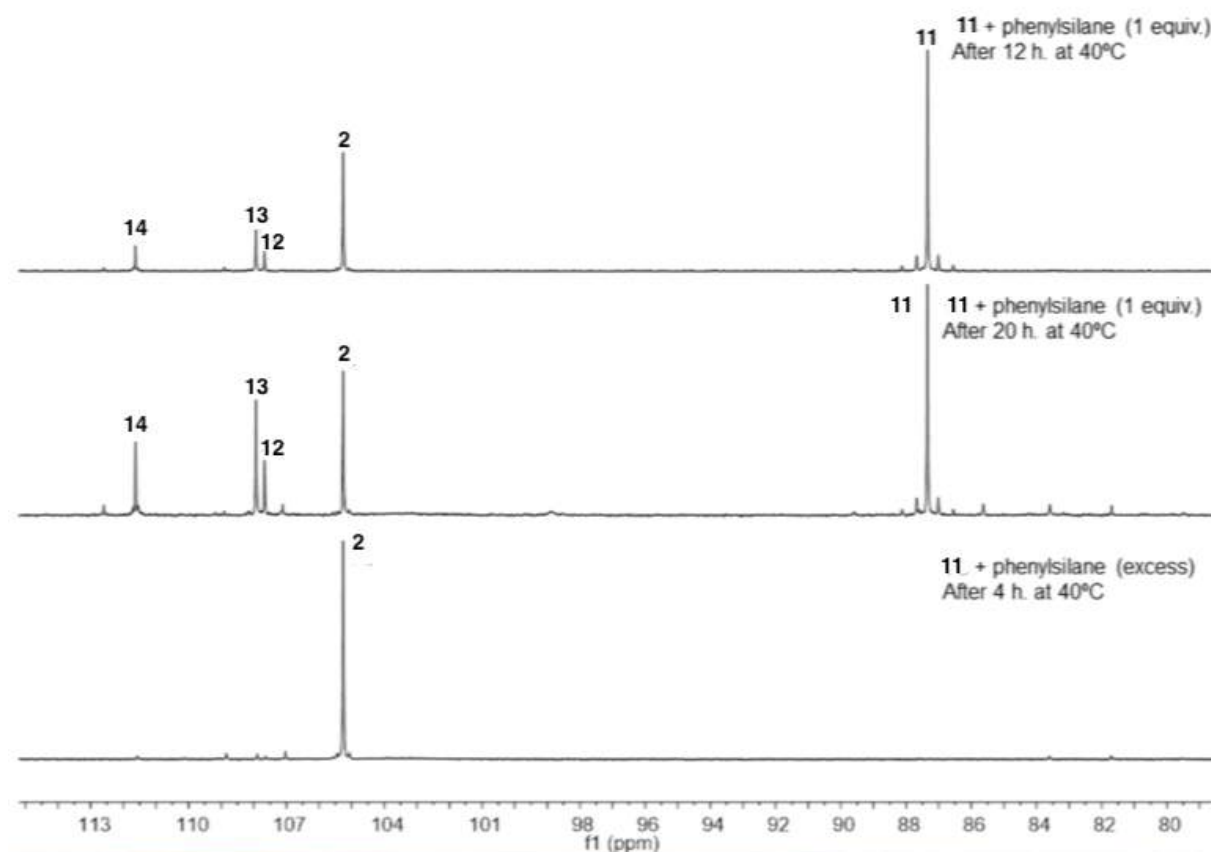


Schéma 23 : Réactivité du silylène **11** avec un équivalent de phénylsilane

La conversion de **11** reste seulement à 56 % probablement à cause de la réversibilité de la réaction et de l'encombrement stérique élevé, et la proportion de l'adduit attendu **12** n'est que de 8 % (figure 9). La formation des produits **2**, **13** et **14** peut s'expliquer par : 1) la formation *in situ* de l'hydrogénosilylène **1** par l'évolution de **12** *via* l'élimination réductrice de Me₃Sn-SiH₂Ph, 2) l'addition d'oxydante de H₃SiPh et de Me₃Sn-SiH₂Ph au silylène **1**. Il s'agit donc d'une réaction de type métathèse entre deux liaisons-σ : Si-Sn et Si-H, *via* un processus d'addition oxydante-élimination réductrice (**11** → **1**). La consommation de H₃SiPh par sa réaction avec **1** pour donner **2** explique notamment la faible conversion de **11**.

Figure 9 : Suivi réactionnel par RMN ^{31}P de la réaction du silylène **11** avec le phénylsilane à 40 °C dans le C_6D_6

Les produits **12**, **13** et **14**, n'ont pas été isolés, mais leur formation est fortement suggérée par analyse du mélange réactionnel par RMN multi-noyaux (Tableaux 12).

Notamment, la formation du composé **12** est confirmée par RMN- ^{31}P avec un signal sous la forme d'un doublet présentant un déplacement chimique déblindé à 107,6 ppm et une faible constante de couplage $J_{\text{Si-P}}$ de 9,6 Hz comparé au stannosilylène **11** (87,1 ppm, $J_{\text{Si-P}} = 190,4$ Hz). De plus, la présence du fragment SnMe_3 est indiquée en RMN- ^{119}Sn , où le signal apparaît sous la forme d'un doublet à -97,3 ppm ($J_{\text{Sn-P}} = 122,3$ Hz). La preuve de l'insertion du silylène **11** dans la liaison Si-H du phénylsilane est apportée par la RMN- ^{29}Si où on observe deux signaux à -30,8 ppm ($J_{\text{Si-P}} = 9,6$ Hz) et -63,4 ppm ($J_{\text{Si-P}} = 32,5$ Hz) correspondant aux fragments SiH-SnMe_3 et SiH_2Ph , respectivement. Concernant la formation de **13**, les données en RMN- ^{31}P et ^{29}Si , sont très proches de celles observées pour le disilane **12** mais différentes en RMN- ^{119}Sn et ^1H (tableau 12). En effet, en RMN- ^{119}Sn , même si le déplacement chimique de -93,3 ppm est proche de celui observé pour **12** (-97,3 ppm), la constante de couplage faible de 6,3 Hz est cohérente avec un couplage en J_3 comparée à **12** ($^2J_{\text{Sn-P}} = 122,3$ Hz). Quant au diastéréoisomère **13** de **14**, on constate de forts écarts de déplacements chimiques en RMN multi-noyaux pouvant être attribués à une géométrie très différentes entre ces deux diastéréoisomères (tableau 12).

12	13	14
^{31}P : 107.6	^{31}P : 107.7	^{31}P : 111.6
$^{29}\text{Si}_A$: -30.8 (d) (J_{SiP} = 9.6 Hz)	$^{29}\text{Si}_A$: -34.4 (d) (J_{SiP} = 8.6 Hz)	$^{29}\text{Si}_A$: -103 (d) (J_{SiP} = 41.8 Hz)
$^{29}\text{Si}_B$: -63.4 (d) (J_{SiP} = 32.5 Hz)	$^{29}\text{Si}_B$: -64.1 (d) (J_{SiP} = 45.5 Hz)	$^{29}\text{Si}_B$: -14.2 (d) (J_{SiP} = 27.4 Hz)
^{119}Sn : -97.3 (d) (J_{SnP} = 122.3 Hz)	^{119}Sn : -93.3 (d) (J_{SnP} = 6.3 Hz)	^{119}Sn : -94.3 (d) (J_{SnP} = 21.0 Hz)
$^1\text{H}_A$: 4.77 (ddd) ($J_{\text{HA-HB1}}$ = 2.9 Hz, $J_{\text{HA-HB2}}$ = 3.7 Hz, $J_{\text{P-HA}}$ = 4.5 Hz)	$^1\text{H}_{A1}$: 5.88 (ddd) ($J_{\text{HA1-HA2}}$ = 4.0 Hz, $J_{\text{HA1-HB}}$ = 2.1 Hz, $J_{\text{P-HA1}}$ = 22.7 Hz)	$^1\text{H}_{A1}$: 3.89 (dd) ($J_{\text{HA1-HA2}}$ = 1.4 Hz, $J_{\text{P-HA1}}$ = 15.3 Hz)
$^1\text{H}_{B1}$: 5.43 (dd) ($J_{\text{HB1-HA}}$ = 2.9 Hz, $J_{\text{P-HB1}}$ = 29.1 Hz)	$^1\text{H}_{A2}$: 5.13 (ddd) ($J_{\text{HA2-HA1}}$ = 4.0 Hz, $J_{\text{HA2-HB}}$ = 4.1 Hz, $J_{\text{P-HA2}}$ = 42.3 Hz)	$^1\text{H}_{A2}$: 3.19 (ddd) ($J_{\text{HA2-HA1}}$ = 1.4 Hz, $J_{\text{HA2-HB}}$ = 6.1 Hz, $J_{\text{P-HA2}}$ = 40.4 Hz)
$^1\text{H}_{B2}$: 5.42 (dd) ($J_{\text{HB2-HA}}$ = 3.7 Hz, $J_{\text{P-HB2}}$ = 32.0 Hz)	$^1\text{H}_B$: 4.91 (ddd) ($J_{\text{HB-HA1}}$ = 2.1 Hz, $J_{\text{HB-HA2}}$ = 4.1 Hz, $J_{\text{P-HB}}$ = 12.6 Hz)	$^1\text{H}_B$: 6.19 (dd) ($J_{\text{HB-HA2}}$ = 6.1 Hz, $J_{\text{P-HB}}$ = 21.1 Hz)

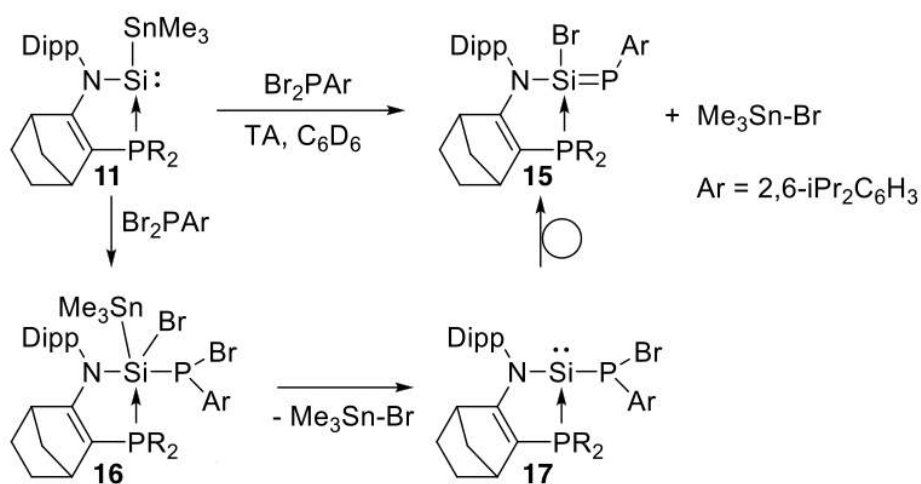
 Tableau 12 : Données RMN caractéristiques des disilanes **12**, **13** et **14**

Il est évident que la formation du mélange de produits (**12**, **13** et **14**) résulte d'un déficit de H_3SiPh dans le milieu réactionnel. Alors que **2** est le produit le plus favorable en termes d'encombrement stérique (combinaison la moins encombrée), la conversion totale de **11** en **2** nécessiterait l'utilisation d'au moins deux équivalents de H_3SiPh . De ce fait, en présence de seulement 1 équivalent de H_3SiPh , le silylène **1** réagit également avec $\text{Me}_3\text{Sn-SiH}_2\text{Ph}$ plus volumineux *via* l'activation des liaisons Si-Sn et Si-H (réactions moins favorables) pour conduire à la formation des produits **12** et **13**, **14** (schéma 23). Ainsi, avec 10 équivalents de phénylsilane, les RMN- ^{31}P et ^{119}Sn confirment la formation exclusive de **2** et de $\text{Me}_3\text{Sn-SiH}_2\text{Ph}$ (figure 9 et schéma 24).


 Schéma 24 : Réactivité du stannosilylène **11** avec un excès de phénylsilane

Ces résultats démontrent donc que les silylènes stabilisés par un ligand phosphine peuvent non seulement activer réversiblement les liaisons Si-H et P-H mais également les liaisons Si-Sn.

Une réactivité originale a été observée entre le stannosilylène **11** et un équivalent d'aryl(dibromo)phosphine pour conduire à la formation d'un phosphasilène **15** stabilisé par coordination d'une phosphine sur l'atome de silicium (schéma 25).^[41] Probablement, la première étape de cette réaction serait une réaction de métathèse entre deux liaisons- σ (Si-Sn et P-Br), comme dans le cas précédent. Autrement dit, la réaction débiterait par l'insertion du silylène **11** dans la liaison P-Br *via* une addition oxydante conduisant au silane **16**. Puis, ce dernier, très encombré, subirait une élimination réductrice de Me₃Sn-Br pour former le diphosphino-silylène **17**, qui s'isomériserait en phosphasilène **15** *via* une migration-1,2 du bromure sur le phosphore vers l'atome de silicium.



B.4. Études théoriques

Afin de mieux comprendre le rôle joué par le ligand stabilisant le centre silylène, les énergies de Gibbs ont été calculées pour les réactions entre le phénylsilane et plusieurs complexes de silylènes avec différents ligands (figure 10).^[33] Dans le cas du silylène **1**, avec une phosphine, l'addition oxydante est légèrement exothermique ($\Delta G = -6,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$), ce qui est en accord avec le résultat expérimental ($\Delta G = -5,2 \text{ Kcal.mol}^{-1}$). Les calculs montrent clairement que le caractère nucléophile du ligand influence fortement la balance énergétique de la réaction. L'étape d'élimination réductrice est favorisée en augmentant la nucléophilie du ligand. En effet, dans le cas de ligands très fortement nucléophiles tel qu'un ligand de type carbène N-hétérocyclique (NHC), on constate que la réaction d'insertion de silylène est défavorisée et même endothermique ($\Delta G_{18 \rightarrow 19} = +6,3 \text{ Kcal.mol}^{-1}$). *A contrario*, la diminution du caractère nucléophile des ligands (PMe₂ $\rightarrow$ NMe₂ $\rightarrow$ SMe) entraîne une augmentation de l'exothermie de l'addition oxydante (Figure 10).

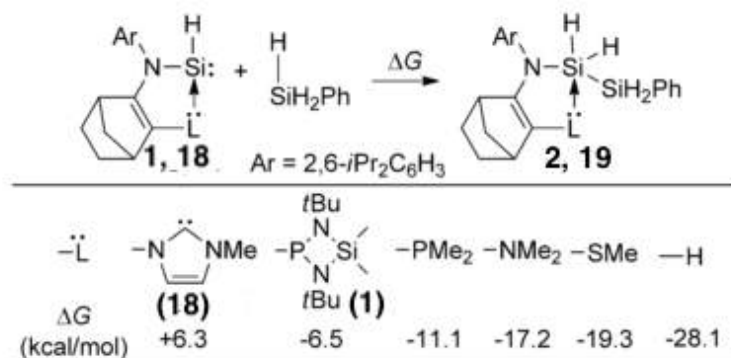
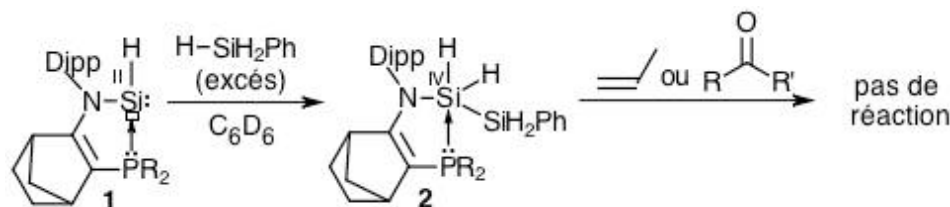


Figure 10 : Calcul de l'énergie libre de Gibbs (Kcal.mol⁻¹) pour la réaction entre les complexes de silylène et le phénylsilane au niveau de théorie M06/6-31G(d,p)

B.5. Réactivité du produit d'insertion 2

Un des objectifs de notre équipe étant de développer de nouveaux catalyseurs sans métaux nobles, il était intéressant de tester la réactivité du produit d'insertion **2** qui correspond en fait à une activation d'un silane (PhSiH_3) par le silylène **1**. En d'autres termes, l'adduit **2** est-il maintenant capable de transférer le silane à un autre réactif et reformer le silylène **1** de départ ? Plusieurs tests ont été réalisés entre **2** et des oléfines ou des cétones, mais aucune réaction n'a été constatée, même après un chauffage prolongé du milieu réactionnel (schéma 26).

Schéma 26 : Réactivité du disilane **2** avec les oléfines et les cétones

Cette absence de réaction est certainement due à une faible réactivité du disilane **2**, qui présente maintenant un centre silicié tétravalent qui est saturé en termes de coordination, et de ce fait, n'est pas capable d'activer une deuxième molécule. Dans le cas des complexes organométalliques, la situation est différente car le centre métallique est en général capable d'activer successivement plusieurs molécules grâce à de nombreuses orbitales vacantes disponibles.

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié les réactions des complexes de silylènes stabilisés par un ligand de type phosphine avec des R_3Si-H et R_2P-H . Il apparaît que ces complexes sont très réactifs et donnent lieu à des réactions d'insertion du fragment silylène dans les liaisons- σ Si-H et P-H pour former les disilanes et les phospho-silanes correspondants. De façon intéressante, ces réactions sont réversibles à température ambiante. Ces réactions peuvent être considérées comme des additions oxydantes-élimination réductrices réversibles au niveau du centre silicié. Les études expérimentales et théoriques démontrent que les facteurs stériques ainsi que le caractère donneur d'électrons du ligand stabilisant le silylène, sont les éléments clés pour la réversibilité du processus.

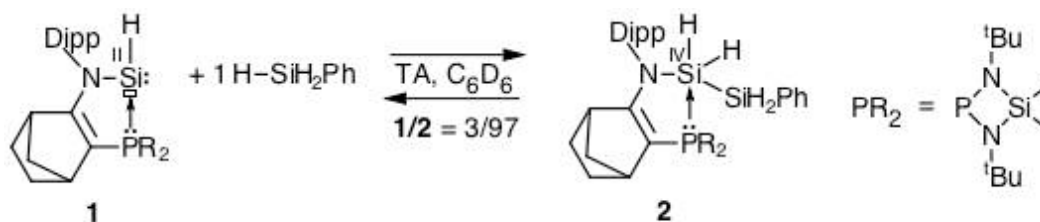
Comme montré dans la partie introduction de ce chapitre, ce type de réactivité est rarement rencontré pour les dérivés non-métalliques mais courant dans le cas de complexes de métaux de transition. Ce comportement de « métal de transition » laisse entrevoir un potentiel pour l'utilisation des silylènes, stabilisés par des ligands phosphines, en catalyse. Le problème qu'il reste à résoudre concerne la faible réactivité des produits d'oxydation obtenus (silanes tétracoordinés) qui présentent un centre silicié saturé et de ce fait ne permettent pas une deuxième activation, comme c'est le cas des métaux de transition. Dans le chapitre suivant, nous allons proposer une solution pour s'affranchir de cette barrière.

Références bibliographiques

- [1] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [2] A. J. Arduengo, M. Kline, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [3] W. a Herrmann, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [4] E. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813.
- [5] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [6] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organomet. Compd. Low-Coordinate Si, Ge, Sn Pb From Phantom Species to Stable Compd.* **2010**
- [7] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130–2137.
- [8] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science*, **80**. **2007**, 439–441.
- [9] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444–9447.
- [10] J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2302–2322.
- [11] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. Van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628–9629.
- [12] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4600–4601.
- [13] A. V Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500–6503.
- [14] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038.
- [15] T. Kosai, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 15554–15558.
- [16] M. Sakamoto, K.; Tsutsui, S.; Sakurai, H.; Kira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 253–260.
- [17] A. Mitsuo Kira, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *121*, 9722–9723.
- [18] R. West, T. A. Schmedake, M. Haaf, J. Becker, T. Mueller, *Chem. Lett.* **2001**, *2*, 68–69.
- [19] P. Zark, T. Müller, R. West, K. Pravinkumar, J. Y. Becker, *Organometallics* **2010**, *29*, 1603–1606.
- [20] S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Silicon Chem.* **2003**, *2*, 137–140.
- [21] Y. Peng, J. D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16272–16282.
- [22] Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2008**, 6042–6044.
- [23] M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2261.
- [24] W. Kutzelnigg, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1984**, *23*, 272–295.
- [25] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, New York, **2007**.
- [26] H. Suzuki, N. Tokitoh, S. Nagase, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11578–11579.
- [27] K. Inomata, T. Watanabe, Y. Miyazaki, H. Tobita, *J. Am Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 11935–11937.
- [28] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.*

- 2011**, 133, 777.
- [29] A. F. Eichhorn, S. Fuchs, M. Flock, T. B. Marder, U. Radius, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, 56, 10209–10213.
- [30] D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8762–8763.
- [31] R. Rodriguez, D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, 50, 10414–10416.
- [32] R. Rodriguez, Y. Contie, D. Gau, N. Saffon-Merceron, K. Miqueu, J. M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, T. Kato, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, 52, 8437–8440.
- [33] R. Rodriguez, Y. Contie, R. Nougé, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, J. M. Sotiropoulos, T. Kato, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55, 14355–14358.
- [34] A. Schier, H. Schmidbaur, D.- Garching, *Inorg. Chem.* **1997**, 1669, 1758–1763.
- [35] C. Grogger, B. Loidl, H. Stueger, T. Kammel, B. Pachaly, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 105–110.
- [36] H. H. Karsch, R. Richter, E. Witt, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 521, 185–190.
- [37] A. B. D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossio, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 8255.
- [38] A. Toshimitsu, T. Saeki, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9210–9211.
- [39] P. P. Gaspar, A. M. Beatty, T. Chen, T. Haile, D. Lei, W. R. Winchester, J. Braddock-wilking, N. P. Rath, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *Organometallics*, **1999**, 18, 3921–3932.
- [40] R. Appel, K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 112, 61–64.
- [41] Résultats non publiés

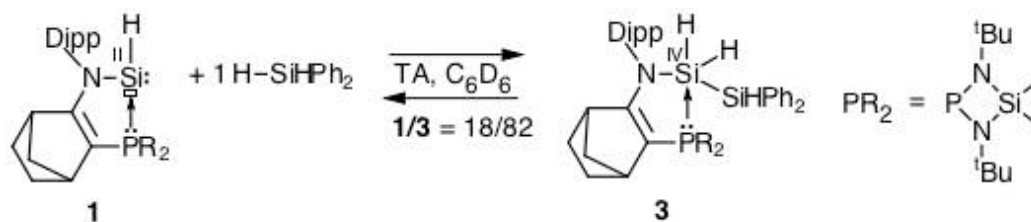
Partie expérimentale

Synthesis of disilane 2 :

At RT, to a NMR tube containing a solution of **1** (94.9 mg, 0.180 mmol) in C_6D_6 (0.3 mL) phenylsilane (22.5 μL , 0.183 mmol) was added. After 24 h at RT, **2** was characterized by NMR spectroscopy at 25°C (ratio **1** / **2** = 3.6 / 96.4). Suitable crystals for X-ray of compound **2** were obtained by slow crystallization from pentane solution at 4 °C (55.5 mg, 48.5%). Mp: 142-143°C (d).

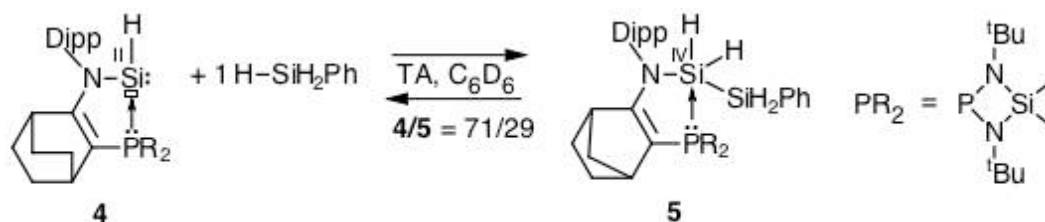
2 (96.4%). **$^1\text{H-NMR}$ (300.18 MHz, C_6D_6 , 25°C):** δ = 0.48 (s, 3H, CH_3Si), 0.49 (s, 3H, CH_3Si), 0.98 (dpt, J_{HH} = 8.0, 1.4 Hz, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2Norb), 1.21 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, 2 x CH_3iPr), 1.30 (s, 9H, 3 x CH_3tBu), 1.31 (overlapped, 6H, 2 x CH_3iPr), 1.36 (s, 9H, 3 x CH_3tBu), 1.34-1.54 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CbridgeheadCP}$, $\frac{1}{2}$ CH_2Norb), 1.77 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CbridgeheadCN}$), 2.35 (m, 1H, $\text{PCCH}_{\text{bridgehead}}$), 3.47 (sep, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.57 (sep, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.66 (m, 1H, $\text{NCCH}_{\text{bridgehead}}$), 4.88 (m, 2H, H_2SiPh), 5.23 (dpt, J_{PH} = 39.3, J_{HH} = 4.1 Hz, 1H, HSiP), 5.24 (ddd, J_{PH} = 22.1, J_{HH} = 5.2, 4.1 Hz, 1H, HSiP), 6.96-7.24 (m, 6H, H_{Ar}), 7.60 ppm (m, 2H, H_{Ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6 , 25°C):** δ = 6.27 (s, CH_3Si), 7.92 (d, J_{PC} = 6.2 Hz, CH_3Si), 24.57 (s, CH_3iPr), 24.63 (s, CH_3iPr), 25.16 (s, CH_3iPr), 25.91 (s, CH_3iPr), 27.28 (s, $\text{CH}_2\text{CbridgeheadCP}$), 27.90 (s, CH_{iPr}), 28.32 (s, CH_{iPr}), 28.40 (s, $\text{CH}_2\text{CbridgeheadCN}$), 32.88 (pt, J_{PC} = 4.2 Hz, 6C, 6 x CH_3tBu), 42.01 (d, J_{PC} = 1.1 Hz, $\text{NCCH}_{\text{bridgehead}}$), 46.92 (s, CH_2Norb), 46.97 (d, J_{PC} = 4.7 Hz, $\text{PCCH}_{\text{bridgehead}}$), 50.94 (d, J_{PC} = 10.6 Hz, C_{tBu}), 51.25 (d, J_{PC} = 12.2 Hz, C_{tBu}), 122.42 (d, J_{PC} = 43.3 Hz, $\text{PC}=\text{CN}$), 124.34 (s, CH_{Ar}), 124.87 (s, CH_{Ar}), 127.74 (s, CH_{Ar}), 128.21 (s, CH_{Ar}), 129.24 (s, 2C, 2 x CH_{Ar}), 132.89 (d, J_{PC} = 20.2 Hz, C_{Ar}), 136.33 (d, J_{PC} = 1.4 Hz, 2C, 2 x CH_{Ar}), 142.94 (d, J_{PC} = 0.6 Hz, C_{Ar}), 146.62 (s, C_{Ar}), 147.88 (s, C_{Ar}), 167.42 ppm (d, J_{PC} = 29.5 Hz, $\text{PC}=\text{CN}$). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.63 MHz, C_6D_6 , 25°C):** δ = -60.44 (d, J_{PSi} = 44.8 Hz, Si_{Ph}), -34.14 (d, J_{PSi} = 7.3 Hz, Si_{P}), 9.05 ppm (d, J_{PSi} = 1.2 Hz, Si_{Me}). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.49 MHz, C_6D_6 , 25°C):** δ = 105.23 ppm (s).

Synthesis of disilane **3** :



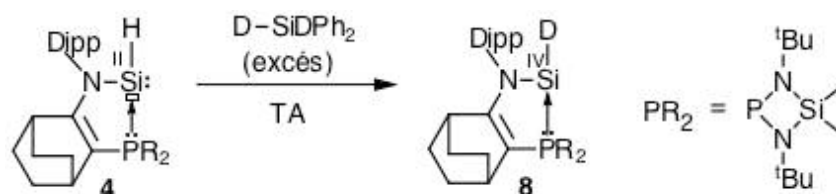
At RT, to a NMR tube containing a solution of **1** (115.7 mg, 0.219 mmol) in C_6D_6 (0.3 mL) diphenylsilylene (44.8 μL , 0.241 mmol) was added. After 24 h at RT, **3** was characterized by NMR spectroscopy at 20°C (ratio **1** / **3** = 17.6 / 82.4).

3. ^1H -NMR (300.18 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = 0.49 (s, 3H, CH_3Si), 0.51 (s, 3H, CH_3Si), 1.00 (brd, J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2Norb), 1.06 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_3iPr), 1.13 (s, 9H, 3 x CH_3tBu), 1.17 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH_3iPr), 1.21 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_3iPr), 1.35 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_3iPr), 1.39 (s, 9H, 3 x CH_3tBu), 1.35-1.60 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CbridgeheadCP}$, $\frac{1}{2}$ CH_2Norb), 1.62-1.90 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CbridgeheadCN}$), 2.39 (m, 1H, $\text{PCCH}_{\text{bridgehead}}$), 3.53 (m, 2H, 2 x CHiPr), 3.66 (m, 1H, $\text{NCCH}_{\text{bridgehead}}$), 5.53 (dpt, J_{PH} = 40.6, J_{HH} = 3.8 Hz, 1H, HSiP), 5.61 (m, 1H, HSiPh_2), 5.89 (ddd, J_{PH} = 20.6, J_{HH} = 3.9, 2.1 Hz, 1H, HSiP), 6.9-7.8 ppm (15H, H_{Ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz, C_6D_6 , 20°C):** δ = 6.48 (s, CH_3Si), 8.01 (d, J_{PC} = 6.1 Hz, CH_3Si), 24.82 (s, CH_3iPr), 25.02 (s, CH_3iPr), 25.06 (s, CH_3iPr), 25.39 (s, CH_3iPr), 27.48 (s, $\text{CH}_2\text{CbridgeheadCP}$), 27.83 (s, CHiPr), 28.45 (s, CHiPr), 28.49 (s, $\text{CH}_2\text{CbridgeheadCN}$), 32.80 (d, J_{PC} = 4.1 Hz, 3C, 3 x CH_3tBu), 33.15 (d, J_{PC} = 4.6 Hz, 3C, 3 x CH_3tBu), 42.04 (d, J_{PC} = 0.8 Hz, $\text{NCCH}_{\text{bridgehead}}$), 46.94 (s, CH_2Norb), 47.01 (d, J_{PC} = 4.3 Hz, $\text{PCCH}_{\text{bridgehead}}$), 50.87 (d, J_{PC} = 10.8 Hz, CtBu), 51.02 (d, J_{PC} = 12.0 Hz, CtBu), 122.59 (d, J_{PC} = 46.8 Hz, PC=CN), 124.36 (s, CH_{Ar}), 125.02 (s, CH_{Ar}), 128.12 (brs, 4C, 4 x CH_{Ar}), 128.43 (s, CH_{Ar}), 129.22 (s, CH_{Ar}), 129.26 (s, CH_{Ar}), 134.75 (d, J_{PC} = 2.4 Hz, C_{Ar}), 135.60 (d, J_{PC} = 12.8 Hz, C_{Ar}), 136.69 (brs, 4C, 4 x CH_{Ar}), 142.37 (s, C_{Ar}), 146.79 (s, C_{Ar}), 148.11 (s, C_{Ar}), 167.32 ppm (d, J_{PC} = 29.2 Hz, PC=CN). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.63 MHz, C_6D_6 , 20°C):** δ = -38.05 (d, J_{PSi} = 32.6 Hz, SiPh), -32.13 (d, J_{PSi} = 8.0 Hz, SiP), 8.56 ppm (d, J_{PSi} = 0.7 Hz, SiMe). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, C_6D_6 , 20°C):** δ = 107.97 ppm (s).

Synthesis of disilane 5 :

At RT, to a NMR tube containing a solution of **4** (29.4 mg, 0.054 mmol) in C₆D₆ (0.3 mL) phenylsilane (6.8 μL, 0.055 mmol) was added. After 20 h at RT, **5** was characterized by NMR spectroscopy at 15°C (ratio **4** / **5** = 60.9 / 39.1).

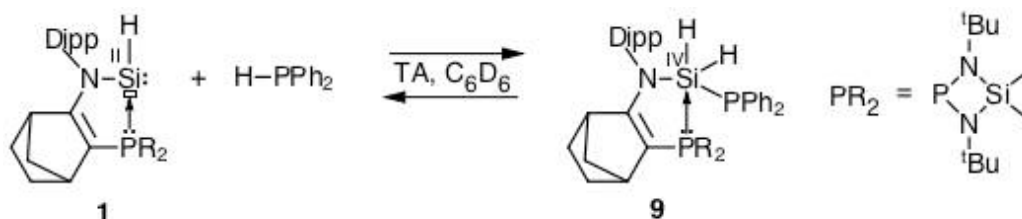
5. ¹H-NMR (300.18 MHz, C₆D₆, 15°C): δ = 0.48 (s, 3H, CH₃Si), 0.51 (s, 3H, CH₃Si), 1.18 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 6H, 2 x CH₃iPr), 1.26-1.46 (overlapped, 4H, 2 x CH₂), 1.34 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 6H, 2 x CH₃iPr), 1.34 (s, 18H, 6 x CH₃tBu), 1.46-1.68 (overlapped, 4H, 2 x CH₂), 2.30 (m, 1H, PCCH_{bridgehead}), 3.42 (overlapped, 1H, NCCH_{bridgehead}), 3.58 (sep, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 2H, 2 x CH_{iPr}), 4.98 (ddd, *J*_{PH} = 12.7, *J*_{HH} = 3.3, 1.2 Hz, 2H, H₂SiPh), 5.64 (ddd, *J*_{PH} = 38.6, *J*_{HH} = 3.4, 1.2 Hz, 2H, H₂SiP), 6.98-7.28 (m, 6H, H_{Ar}), 7.58 ppm (m, 2H, H_{Ar}). **¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, C₆D₆, 15°C):** δ = 6.71 (s, CH₃Si), 8.27 (d, *J*_{PC} = 6.9 Hz, CH₃Si), 24.43 (s, 2C, 2 x CH₃iPr), 26.19 (s, 2C, 2 x CH₃iPr), 26.90 (s, 2C, 2 x CH₂), 27.63 (brs, NCCH_{bridgehead}), 27.94 (s, 2C, 2 x CH_{iPr}), 27.98 (s, 2C, 2 x CH₂), 32.33 (d, *J*_{PC} = 7.1 Hz, PCCH_{bridgehead}), 32.89 (d, *J*_{PC} = 3.7 Hz, 6C, 6 x CH₃tBu), 51.22 (d, *J*_{PC} = 11.2 Hz, 2C, 2 x C_{tBu}), 120.77 (d, *J*_{PC} = 42.2 Hz, PC=CN), 123.53 (s, CH_{Ar}), 124.64 (s, 2C, 2 x CH_{Ar}), 128.40 (s, CH_{Ar}), 129.06 (s, 2C, 2 x CH_{Ar}), 134.99 (d, *J*_{PC} = 28.7 Hz, C_{Ar}), 136.01 (s, 2C, 2 x CH_{Ar}), 138.97 (d, *J*_{PC} = 8.6 Hz, C_{Ar}), 148.7 (s, 2C, 2 x C_{Ar}), 163.18 ppm (d, *J*_{PC} = 29.2 Hz, PC=CN). **²⁹Si{¹H}-NMR (59.63 MHz, C₆D₆, 15°C):** δ = -57.83 (d, *J*_{PSi} = 53.9 Hz, Si_{Ph}), -36.75 (d, *J*_{PSi} = 3.9 Hz, Si_P), 9.54 ppm (d, *J*_{PSi} = 0.8 Hz, Si_{Me}). **³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, C₆D₆, 15°C):** δ = 103.75 ppm (s).

Synthesis of disilane 8 :

At RT, to a NMR tube containing a solution of **4** (40.6 mg, 0.075 mmol) in C_6D_6 (0.3 mL) diphenylsilane- D_2 (13.8 μL , 0.074 mmol) was added. After 16 h at 25°C , **8** was characterized by NMR spectroscopy (ratio **4** / **8** = 35.3 / 64.7).

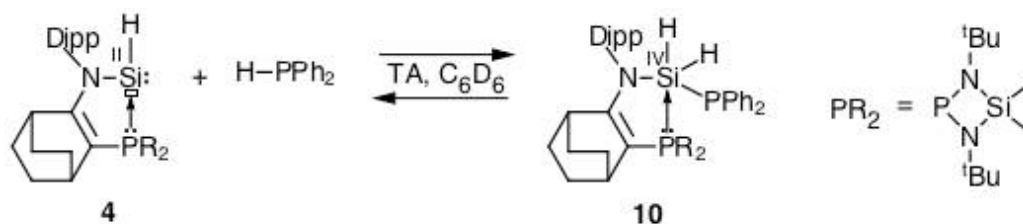
8. ^1H -NMR (300.18 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ = 0.29 (br, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$), 0.34 (br, 3H, $\text{CH}_{3\text{Si}}$), 1.22 (d, J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.24 (d, J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.30 (d, J_{PH} = 0.5 Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.36 (overlapped with the methyl signal, 4H, CH_2), 1.37 (d, J_{PH} = 0.6 Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.43 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.46 (m, 4H, CH_2), 1.59 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 2.34 (m, 1H, $\text{PCCH}_{\text{bridgehead}}$), 3.01 (m, 1H, $\text{NCCH}_{\text{bridgehead}}$), 3.32 (sep, 1H, CH_{iPr}), 3.39 (sep, 1H, CH_{iPr}), 7.12-7.26 ppm (3H, CH_{Ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz, C_6D_6 , 25°C):** δ = 4.15 (d, J_{PC} = 1.2 Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$), 6.28 (d, J_{PC} = 2.7 Hz, $\text{CH}_{3\text{Si}}$), 24.31 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.38 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.66 (d, J_{PC} = 1.2 Hz, CH_2), 25.82 (d, J_{PC} = 1.8 Hz, CH_2), 26.46 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 26.50 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 27.74 (s, CH_{iPr}), 28.25 (d, J_{PC} = 1.8 Hz, CH_2), 28.36 (s, CH_{iPr}), 28.42 (d, J_{PC} = 1.3 Hz, CH_2), 28.58 (d, J_{PC} = 4.5 Hz, $\text{NCCH}_{\text{bridgehead}}$), 31.84 (d, J_{PC} = 12.5 Hz, $\text{PCCH}_{\text{bridgehead}}$), 32.70 (d, J_{PC} = 5.2 Hz, 3C, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.94 (d, J_{PC} = 3.6 Hz, 3C, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 52.22 (m, 2C, C_{tBu}), 98.57 (d, J_{PC} = 34.2 Hz, $\text{PC}=\text{CN}$), 123.99 (s, CH_{Ar}), 124.17 (s, CH_{Ar}), 127.15 (s, CH_{Ar}), 139.04 (d, J_{PC} = 8.6 Hz, C_{Ar}), 148.13 (s, C_{Ar}), 148.40 (s, C_{Ar}), 173.56 ppm (d, J_{PC} = 36.9 Hz, $\text{PC}=\text{CN}$). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.63 MHz, C_6D_6 , 25°C):** δ = -64.06 (dt, J_{PSi} = 133.9, J_{DSi} = 13.2 Hz, Si_{P}), 7.33 ppm (d, J_{PSi} = 3.3 Hz, Si_{Me}). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.63 MHz, C_6D_6 , 25°C):** δ = -64.06 (dt, J_{PSi} = 133.9, J_{DSi} = 13.2 Hz, Si_{P}), 7.33 ppm (d, J_{PSi} = 3.3 Hz, Si_{Me}). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, C_6D_6 , 25°C):** δ = 97.64 ppm (s).

Synthesis of disilane **9** :



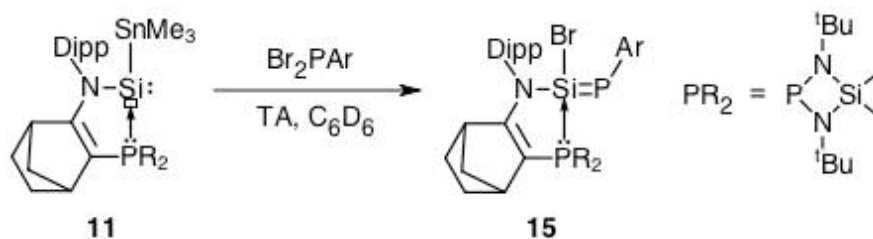
At RT, to a NMR tube containing a solution of **1** (70.2 mg, 0.133 mmol) in C_6D_6 (0.3 mL) diphenylphosphine (23.3 μ L, 0.134 mmol) was added. After 24 h at RT, **9** was characterized by NMR spectroscopy at 25°C (ratio **1** / **9** = 2 / 98).

9. 1H -NMR (300.18 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ = 0.49 (s, 3H, CH_{3Si}), 0.50 (s, 3H, CH_{3Si}), 0.99 (s, 9H, 3 x CH_{3tBu}), 1.02 (overlapped, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_{2Norb}), 1.18 (brd, J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, 2 x CH_{3iPr}), 1.25 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.35 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.46 (s, 9H, 3 x CH_{3tBu}), 1.46-1.64 (m, 3H, $CH_{2CbridgeheadCP}$, $\frac{1}{2}$ CH_{2Norb}), 1.78 (m, 2H, $CH_{2CbridgeheadCN}$), 2.46 (m, 1H, $PCCH_{bridgehead}$), 3.48 (sep, J_{HH} = 6.8 Hz, CH_{iPr}), 3.66 (m, 1H, $NCCH_{bridgehead}$), 3.77 (sep, J_{HH} = 6.7 Hz, CH_{iPr}), 5.52 (ddd, J_{PH} = 30.6, 11.3, J_{HH} = 9.7 Hz, 1H, $HSiP$), 6.03 (ddd, J_{PH} = 31.3, 11.4, J_{HH} = 9.7 Hz, 1H, $HSiP$), 6.80-7.40 (m, 11H, H_{Ar}), 7.71 ppm (m, 2H, H_{Ar}). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.47 MHz, C_6D_6 , 25°C):** δ = 6.62 (s, CH_{3Si}), 8.02 (d, J_{PC} = 6.6 Hz, CH_{3Si}), 24.43 (s, CH_{3iPr}), 24.54 (d, J_{PC} = 6.2 Hz, CH_{3iPr}), 25.62 (s, CH_{3iPr}), 26.04 (s, CH_{3iPr}), 27.63 (d, J_{PC} = 2.4 Hz, CH_{iPr}), 27.69 (s, $CH_{2CbridgeheadCP}$), 28.53 (s, $CH_{2CbridgeheadCN}$), 28.66 (s, CH_{iPr}), 32.83 (d, J_{PC} = 4.0 Hz, 3C, 3 x CH_{3tBu}), 33.29 (dd, J_{PC} = 5.1, 3.1 Hz, 3C, 3 x CH_{3tBu}), 41.97 (d, J_{PC} = 1.4 Hz, $NCCH_{bridgehead}$), 46.74 (d, J_{PC} = 4.1 Hz, $PCCH_{bridgehead}$), 46.81 (s, CH_{2Norb}), 50.87 (d, J_{PC} = 12.5 Hz, C_{tBu}), 50.90 (d, J_{PC} = 10.5 Hz, C_{tBu}), 124.29 (dd, J_{PC} = 50.2, 2.6 Hz, $PC=CN$), 124.79 (s, CH_{Ar}), 125.33 (s, CH_{Ar}), 126.5-129.0 (m, 6C, 4 x CH_{Ar} , 2 x C_{Ar}), 128.56 (s, CH_{Ar}), 133.53 (brd, J_{PC} = 16.4 Hz, CH_{Ar}), 137.00 (brd, J_{PC} = 13.5 Hz, CH_{Ar}), 140.62 (s, C_{Ar}), 147.28 (d, J_{PC} = 0.9 Hz, C_{Ar}), 148.77 (s, C_{Ar}), 166.28 ppm (dd, J_{PC} = 29.4, 1.3 Hz, $PC=CN$). **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (59.63 MHz, C_6D_6 , 25°C):** δ = -9.28 (dd, J_{PSi} = 18.1, 7.1 Hz, SiP), 8.52 ppm (s, Si_{Me}). **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.49 MHz, C_6D_6 , 25°C):** δ = -62.08 (d, J_{PP} = 185.2 Hz, PPh_2), 108.30 ppm (d, PN).

Synthesis of disilane 10 :

At RT, to a NMR tube containing a solution of **4** (40.6 mg, 0.075 mmol) in C_6D_6 (0.3 mL) diphenylphosphine (13.8 μL , 0.079 mmol) was added. After 24 h at RT, **10** was characterized by NMR spectroscopy at 25°C (ratio **4** / **10** = 33.2 / 66.8).

10. ^1H -NMR (300.18 MHz, C_6D_6 , 15°C): δ = 0.46 (s, 3H, CH_3Si), 0.53 (s, 3H, CH_3Si), 1.17 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, 2 x CH_3iPr), 1.20 (s, 18H, 6 x CH_3tBu), 1.37 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, 2 x CH_3iPr), 1.00-1.75 (overlapped, 8H, 4 x CH_2), 2.43 (m, 1H, $\text{PCCH}_{\text{bridgehead}}$), 3.38 (overlapped, 1H, $\text{NCCH}_{\text{bridgehead}}$), 3.55 (sep, J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, 2 x CH_2iPr), 5.88 (dd, J_{PH} = 40.1, 12.3 Hz, 2H, H_2Si), 6.90-7.42 ppm (m, 13H, H_{Ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, C_6D_6 , 15°C):** δ = 6.65 (s, CH_3Si), 8.21 (d, J_{PC} = 6.6 Hz, CH_3Si), 25.28 (s, CH_3iPr), 25.35 (s, CH_3iPr), 25.61 (s, 2C, 2 x CH_3iPr), 27.01 (s, 2C, 2 x CH_2), 27.68 (brs, $\text{NCCH}_{\text{bridgehead}}$), 28.02 (s, 2C, 2 x CH_2), 28.07 (s, 2C, 2 x CH_2iPr), 33.03 (d, J_{PC} = 4.3 Hz, 3C, 3 x CH_3tBu), 33.05 (d, J_{PC} = 4.2 Hz, 3C, 3 x CH_3tBu), 33.46 (d, J_{PC} = 4.7 Hz, $\text{PCCH}_{\text{bridgehead}}$), 50.94 (d, J_{PC} = 10.6 Hz, 2C, 2 x C_{tBu}), 120.55 (dd, J_{PC} = 43.8, 5.8 Hz, $\text{PC}=\text{CN}$), 125.06 (s, 2C, 2 x CH_{Ar}), 127.31 (s, 2C, 2 x CH_{Ar}), 127.75 (s, CH_{Ar}), 128.36 (s, 2C, 2 x CH_{Ar}), 128.45 (s, 2C, 2 x CH_{Ar}), 135.39 (d, J_{PC} = 15.6 Hz, 4C, 4 x CH_{Ar}), 139.62 (d, J_{PC} = 11.6 Hz, C_{Ar}), 139.90 (d, J_{PC} = 11.6 Hz, C_{Ar}), 140.51 (s, C_{Ar}), 148.75 (s, 2C, 2 x C_{Ar}), 162.84 ppm (d, J_{PC} = 28.2 Hz, $\text{PC}=\text{CN}$). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59.63 MHz, C_6D_6 , 25°C):** δ = -13.33 (dd, J_{PSi} = 11.6, 2.7 Hz, Si_{P}), 9.09 ppm (s, Si_{Me}). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.49 MHz, C_6D_6 , 25°C):** δ = -57.21 (d, J_{PP} = 221.8 Hz, PPh_2), 106.02 ppm (d, PN).

Synthesis of phosphasilène 15 :

To a solution of silylene **11** (500 mg, 0.723 mmol) in toluene (5 mL), dibromophosphine (dissolved in toluene 3mL) (285mg, 0.723 mmol) was added slowly at -80 °C. Immediately a change of color was observed, from yellow to deep purple. After 30 minutes at -80 °C, the solution was slowly warmed to RT (35-40min). After stirring 15 minutes at RT, all volatiles were removed under vacuum. The product **15** was extracted with pentane, then the solvent was removed under vacuum. Phosphasilene **15** was isolated as purple crystals from pentane solution at RT (33-46%). Suitable crystals for X-ray diffraction of compound **15** were obtained by crystallization in Pentane at RT. Mp = 169-179 °C.

dr= 2:1

Major isomer (67%)

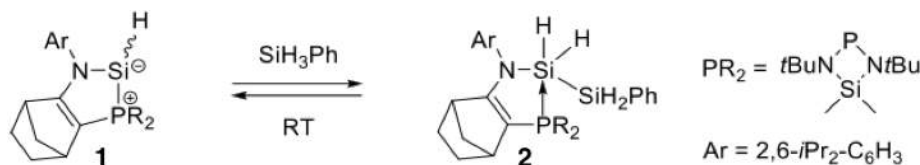
¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.38 (s, 3H, CH₃Si), 0.61 (s, 3H, CH₃Si), 1.13 (br, 1H, ½ CH₂Norb), 1.24 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH₃iPrDipp), 1.29 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH₃iPrDipp), 1.36 (overlapped, 6H, CH₃iPr), 1.36 (overlapped, 2H, CH₂bridge), 1.37 (s, 9H, CH₃tBu), 1.38 (d, *J*_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH₃iPr), 1.50 (overlapped, 3H, CH₃iPrDipp), 1.51 (overlapped, 6H, CH₃iPr), 1.60 (br, 1H, ½ CH₂Norb), 1.62 (overlapped, 2H, CH₂bridge), 1.64 (s, 9H, CH₃tBu), 2.13 (d, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 3H, CH₃iPrDipp), 2.61 (br, 1H, PCCH_{bridgehead}), 2.99 (overlapped, 1H, CHiPr), 2.99 (overlapped, 1H, NCCH_{bridgehead}), 3.45 (sept, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 1H, CHiPrDipp), 3.8 (sept, *J*_{HH} = 6.7 Hz, 1H, CHiPrDipp), 4.60 (br, 2H, CHiPr), 7.26 (s, 2H, CH_{Ar}P), 7.28 (d, *J*_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.37 (t, *J*_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.41 (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Ar}). **¹³C{¹H}-NMR (125.77 MHz, C₆D₆, 25 °C):** 4.3 (d, *J*_{PC} = 1.8 Hz, CH₃Si), 6.9 (d, *J*_{PC} = 2.1 Hz, CH₃Si), 24.3 (s, 2C, CH₃), 24.6 (s, 2C, CH₃), 24.7 (s, CH₃), 24.9 (s, CH₃), 25.0 (s, CH₃), 25.6 (s, CH₃), 25.9 (s, CH₂bridge), 27.1 (s, CH₃), 27.5 (s, CH₃), 27.9 (s, CH₂bridge), 28.0 (s, CHiPrDipp), 28.8 (d, *J*_{PC} = 6.2 Hz, CHiPrDipp), 32.9 (dd, *J*_{PC} = 5.2 Hz, *J*_{PC} = 9.6 Hz, 3C, CH₃tBu), 33.0 (d, *J*_{PC} = 4.5 Hz, 3C, CH₃tBu), 34.7 (br, 2C, *o*-CHiPrArP), 40.8 (d, *J*_{PC} = 4.6 Hz, NCCH_{bridgehead}), 45.1 (d, *J*_{PC} = 8.6 Hz, PCCH_{bridgehead}), 47.2 (d, *J*_{PC} = 7.1 Hz, CH₂Norb), 52.7 (s, CtBu), 52.9 (s, CtBu), 98.1 (d, *J*_{CP} = 42.8 Hz, C_{PCCN}), 120.3 (s, 2CH_{m-ArTip}), 124.9 (s, 2CH_{m-ArDipp}), 128.3 (s, CH_{p-ArDipp}), 135.7 (d, ³*J*_{PC} = 4.6Hz, C_{ArDipp}), 137.9 (d, ¹*J*_{PC} = 59.8 Hz, C_{ArTip}), 145.6 (s, C_{p-ArTip}), 147.9 (s, C_{o-ArDipp}), 148.9 (s, C_{o-ArDipp}), 155.9 (dd, ²*J*_{PC} = 8.6 Hz, ⁴*J*_{PC} = 2.8 Hz, C_{o-ArTip}), 185.6 (d, ²*J*_{PC} = 26.5 Hz, C_{PCCN}). **²⁹Si{¹H}-NMR (99.36 MHz, C₆D₆, 25 °C):** δ = -9.7 ppm (dd, ¹*J*_{SiPTip} = 229.5 Hz, ¹*J*_{SiP} = 49.9 Hz), 16.2 ppm (d, ²*J*_{Psi} = 4.5 Hz, SiMe). **³¹P{¹H}-NMR (202.44 MHz, C₆D₆, 25 °C):** δ = 47.3 ppm (d, ²*J*_{PP} = 29.6 Hz, PR₂), -191.2 (d, ²*J*_{PP} = 29.6 Hz, PTip).

Minor isomer (33%)

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.42 (s, 3H, CH₃Si), 0.65 (s, 3H, CH₃Si), 1.13 (br, 1H, ½ CH₂Norb), 1.21 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH₃iPrDipp), 1.25 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH₃iPrDipp), 1.34 (overlapped, 2H, CH₂bridge), 1.36 (overlapped, 6H, CH₃iPr), 1.38 (s, 9H, CH₃tBu), 1.39 (d, *J*_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH₃iPr), 1.47 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH₃iPrDipp), 1.51 (overlapped, 6H, CH₃iPr), 1.62 (s, 9H, CH₃tBu), 1.69 (br, 1H, ½ CH₂Norb), 1.71 (br, 2H, CH₂bridge), 2.04 (d, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 3H, CH₃iPrDipp), 2.49 (br, 1H, PCCH_{bridgehead}), 2.99 (overlapped, 1H, CH_{iPr}), 3.06 (br, 1H, NCCH_{bridgehead}), 3.53 (sept, *J*_{HH} = 6.7 Hz, 1H, CH_{iPrDipp}), 3.68 (sept, *J*_{HH} = 6.7 Hz, 1H, CH_{iPrDipp}), 4.50 (m, 2H, CH_{iPr}), 7.27 (s, 2H, CH_{ArP}), 7.27 (overlapped, 1H, CH_{Ar}), 7.38 (t, *J*_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.40 (d, *J*_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH_{Ar}). **¹³C{¹H}-NMR (125.77 MHz, C₆D₆, 25 °C):** 4.4 (d, *J*_{PC} = 1.7 Hz, CH₃Si), 6.6 (d, *J*_{PC} = 1.7 Hz, CH₃Si), 24.4 (s, 2C, CH₃), 24.6 (s, 2C, CH₃), 25.0 (s, 2C, CH₃), 26.1 (s, CH₂bridge), 26.4 (s, 2C, CH₃), 26.7 (s, CH₃), 28.1 (s, CH₂bridge), 28.2 (s, CH_{iPrDipp}), 29.0 (d, *J*_{PC} = 6.2 Hz, CH_{iPrDipp}), 33.1 (d, *J*_{PC} = 4.8 Hz, 3C, CH₃tBu), 33.2 (dd, *J*_{PC} = 5.1 Hz, *J*_{PC} = 10.0 Hz, 3C, CH₃tBu), 34.8 (br, 2C, *o*-CH_{iPrArP}), 40.9 (d, *J*_{PC} = 4.4 Hz, NCCH_{bridgehead}), 45.2 (d, *J*_{PC} = 8.3 Hz, PCCH_{bridgehead}), 47.6 (d, *J*_{PC} = 4.9 Hz, CH₂Norb), 52.6 (s, C_{tBu}), 52.8 (s, C_{tBu}), 95.1 (dd, *J*_{CP} = 2.1 Hz, *J*_{CP} = 46.6 Hz, C_{PCCN}), 120.2 (s, 2CH_{m-ArTip}), 124.7 (s, CH_{m-ArDipp}), 125.0 (s, CH_{m-ArDipp}), 128.4 (s, CH_{p-ArDipp}), 136.0 (d, ³*J*_{PC} = 4.4 Hz, C_{ArDipp}), 138.0 (d, ¹*J*_{PC} = 61.1 Hz, C_{ArTip}), 145.5 (s, C_{p-ArDipp}), 147.8 (s, C_{o-ArDipp}), 148.6 (s, C_{o-ArDipp}), 155.7 (dd, ²*J*_{PC} = 8.6 Hz, ⁴*J*_{PC} = 2.9 Hz, C_{o-ArTip}), 187.8 (d, ²*J*_{PC} = 27.0 Hz, C_{PCCN}). **²⁹Si{¹H}-NMR (99.36 MHz, C₆D₆, 25 °C):** δ = -8.3 ppm (dd, ¹*J*_{SiPTip} = 232.4 Hz, ¹*J*_{SiP} = 56.3 Hz), 16.2 ppm (d, ²*J*_{Psi} = 4.5 Hz, SiMe). **³¹P{¹H}-NMR (202.44 MHz, C₆D₆, 25 °C):** δ = 43.7 ppm (d, ²*J*_{PP} = 41.3 Hz, PR₂), -184.1 (d, ²*J*_{PP} = 41.3 Hz, PTip).

Détermination des constantes d'équilibre

Les constantes d'équilibre ont été déterminées *in situ* par RMN- ^{31}P et ^1H . La sonde RMN a été maintenue à température constante et les données de l'équilibre ont été obtenues ($K_{\text{eq}} = [\text{adduit}]/[\text{ylure}][\text{silane ou phosphine}]$). Les paramètres thermodynamiques (ΔH° ; ΔS° ; ΔG°) ont été extraits par une analyse de Van't Hoff en mesurant K_{eq} en fonction de la température ($\ln(K_{\text{eq}}) = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R$; $R = 1,98717 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).



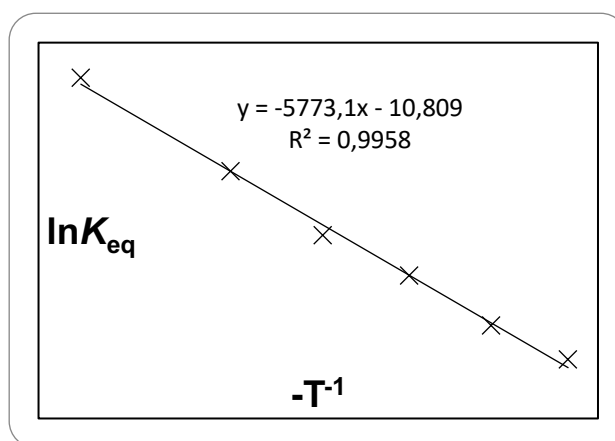
$$\Delta H^\circ = -11,472 \pm 0,3714 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = -21,4792 \pm 1,1403 \text{ Kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -5,1767 \pm 0,7056 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

T (K)	[1] (mol ⁻¹ .L)	[2] (mol ⁻¹ .L)	[SiH ₃ Ph] (mol ⁻¹ .L)	K _{eq} (mol ⁻¹ .L)	-T ⁻¹ (K ⁻¹)	ln(K _{eq})
298,1	0,003632713	0,103211776	0,005108852	5561,281722	-0,003354579	8,623583886
313,1	0,006303825	0,100540663	0,007779964	2050,029065	-0,003193868	7,62560925
323,1	0,010257071	0,0096587417	0,009062098	1039,126558	-0,003095017	6,946135791
333,1	0,01453085	0,092313638	0,009382631	677,0958897	-0,003002101	6,517812902
343,1	0,020193608	0,08665088	0,01077161	398,3624899	-0,002914602	5,987362369
353,1	0,0261769	0,080667589	0,011092143	277,8212096	-0,002832059	5,62697776

Conditions initiales: **1** 24,2 mg (0,053 mmol), phénylsilane 6,6 μL, (0,054 mmol) dans 0.5 mL de C₆D₆. Volume de la solution = 0,50 mL.



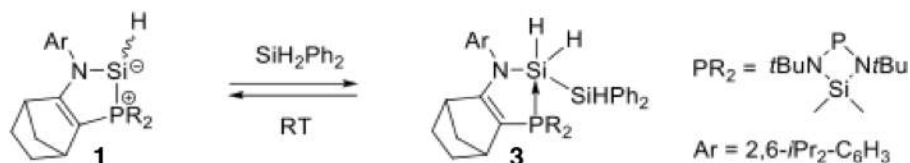
Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter Value Error

A -10,80893 0,57385

B -5773,14757 186,90346



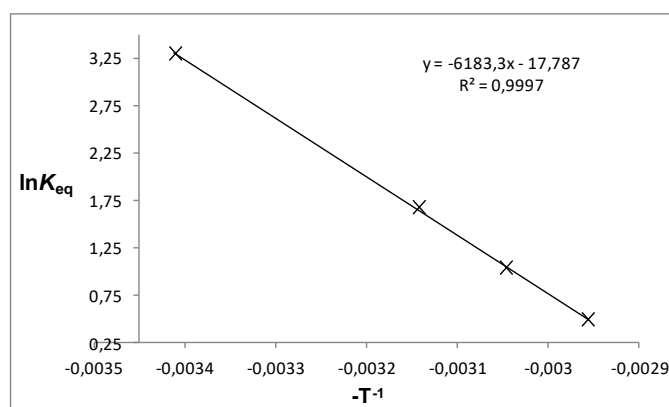
$$\Delta H^\circ = -12,2873 \pm 0,1408 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = -35,3467 \pm 0,4429 \text{ Kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -1,9272 \pm 0,2706 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

T (K)	[1] (mol ⁻¹ .L)	[3] (mol ⁻¹ .L)	[SiH ₂ Ph ₂] (mol ⁻¹ .L)	K _{eq} (mol ⁻¹ .L)	-T ⁻¹ (K ⁻¹)	ln(K _{eq})
293,1	0,11014998	0,516086459	0,172773623	27,11818391	-0,003411805	3,3002045
318,1	0,23917222	0,387064218	0,301795864	5,362397515	-0,003143666	1,67941117
328,1	0,30610625	0,320130188	0,368729893	2,836260299	-0,003047851	1,04248639
338,1	0,367054085	0,259182353	0,429677729	1,643359289	-0,002957705	0,49674249

Conditions initiales : **1** 115,7 mg (0,219 mmol), diphenylsilane 44,8 µL, (0,241 mmol) dans 0,3 mL de C₆D₆. Volume de la solution = 0.35 mL.



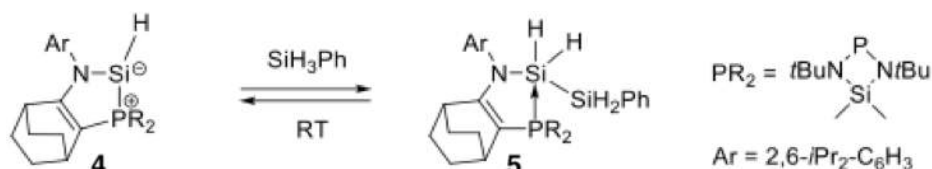
Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter Value Error

A -17,78747 0,22288

B -6183,3091 70,8728



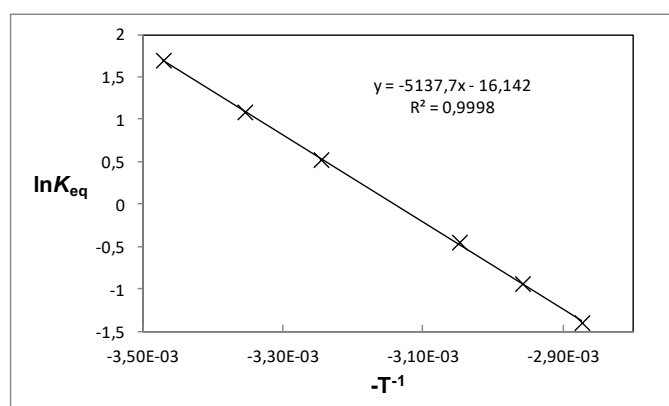
$$\Delta H^\circ = -10,2095 \pm 0,0750 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = -32,0767 \pm 0,2375 \text{ Kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -0,8079 \pm 0,1447 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

T (K)	[4] (mol ⁻¹ .L)	[5] (mol ⁻¹ .L)	[SiH ₃ Ph] (mol ⁻¹ .L)	K _{éq} (mol ⁻¹ .L)	-T ⁻¹ (K ⁻¹)	ln(K _{éq})
288,1	0,112029501	0,071867499	0,117717037	5,449552134	-0,003471017	1,69553343
298,1	0,130953054	0,052943946	0,13664059	2,95883639	-0,003354579	1,08479608
308,1	0,146382012	0,037514988	0,152069548	1,685290779	-0,003245699	0,52193812
328,1	0,165801535	0,18095465	0,171489071	0,63642136	-0,003047851	-0,4518944
338,1	0,171980474	0,0011916526	0,17766801	0,389997002	-0,002957705	-0,9416162
348,1	0,176026208	0,007870792	0,181713744	0,246066959	-0,002872738	-1,4021516

Conditions initiales : 4 29,4 mg (0.054 mmol), phénylsilane 6,8 µL, (0,055 mmol) dans 0,3 mL de C₆D₆. Volume de la solution = 0,32 mL.

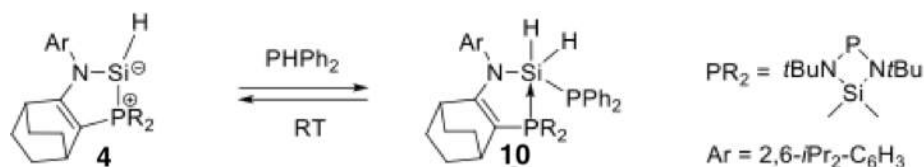


Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter Value Error

A	-16,14188	0,11954
B	-5137,73105	37,76237



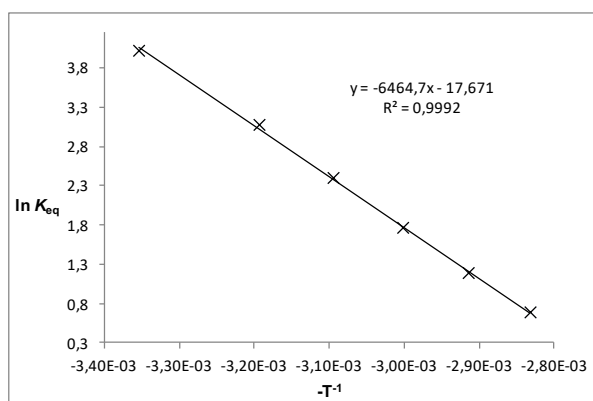
$$\Delta H^\circ = -12,8465 \pm 0,1799 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = -35,1161 \pm 0,5525 \text{ Kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -2,5540 \pm 0,3419 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

T (K)	[4] (mol ⁻¹ .L)	[10] (mol ⁻¹ .L)	[PPh ₂] (mol ⁻¹ .L)	K _{eq} (mol ⁻¹ .L)	-T ⁻¹ (K ⁻¹)	ln(K _{eq})
298,1	0,04350221	0,173170645	0,074660872	53,31774616	-0,0033546	3,9762692
313,1	0,069957104	0,146715562	0,101115954	20,74076055	-0,0031939	3,0321009
323,1	0,093583091	0,123089575	0,124741942	10,54414539	-0,003095	2,3555708
333,1	0,118132971	0,008539695	0,149291821	5,587326773	-0,0030021	1,720501
343,1	0,140720663	0,075952003	0,171879513	3,140199525	-0,0029146	1,1442863
353,1	0,159075788	0,057597878	0,190233638	1,903346326	-0,0028321	0,6436136

Conditions initiales : **4** 36,6 mg (0,069 mmol), diphénylphosphine 13,8 μL, (0,079 mmol) dans 0,3 mL de C₆D₆. Volume de la solution = 0,32 mL.



Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter Value Error

A -17,67139 0,27803

B -6464,72531 90,55543

Chapitre 3 : Synthèse et réactivité des cations silyliumylidènes

A. INTRODUCTION

A.1. Généralités

Les cations silyliumylidènes sont des composés de silicium cationique monocoordiné qui ne possèdent que quatre électrons de valence. Sous forme singulet, ils présentent donc deux orbitales vacantes et un doublet non-liant sur l'atome de silicium (figure 1).^[1] La molécule parente du cation silyliumylidène HSi^+ a été détectée pour la première fois en 1970 par Douglas et Lutz par spectroscopie UV.^[2]

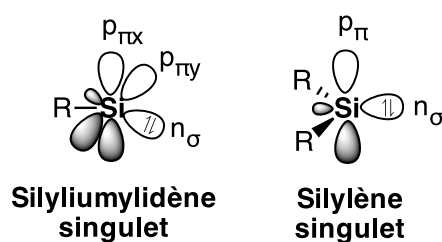


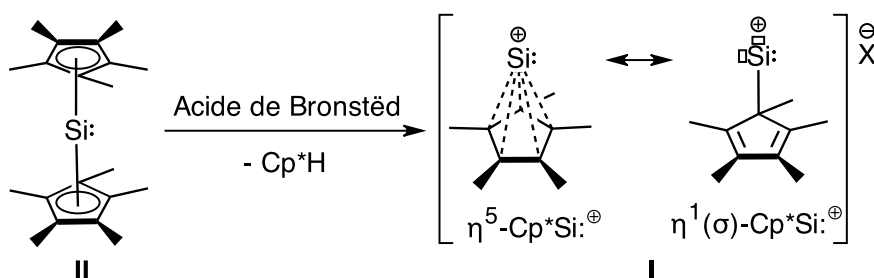
Figure 1 : Structure électronique comparée des silylènes et des cations silyliumylidènes

Possédant uniquement quatre électrons de valence, ces espèces très électro-déficientes sont hautement réactives. Alors que les silylènes peuvent être stabilisés uniquement par protection cinétique apportée par deux substituants encombrés comme nous l'avons vu dans le chapitre 1,^[3,4] les cations silyliumylidènes présentant un seul substituant sont plus difficiles à stabiliser cinétiquement. Cependant, ils peuvent être stabilisés par compensation de la déficience électronique du silicium par coordination de ligands (stabilisation thermodynamique).

A.2. Synthèse et réactivité des cations silyliumylidènes stables

A.2.1. Silyliumylidène stabilisé dans un complexes- π

En 2004, Jutzi et *coll.* ont décrit le premier exemple de cation silyliumylidène (CS) stabilisé par le substituant cyclopentadiényle formant un complexe de type demi-sandwich.^[5] Le CS **I** est obtenu par l'addition d'un acide de Brønsted sur le décaméthylsilicocène^[6] **II** (schéma 1).^[5]

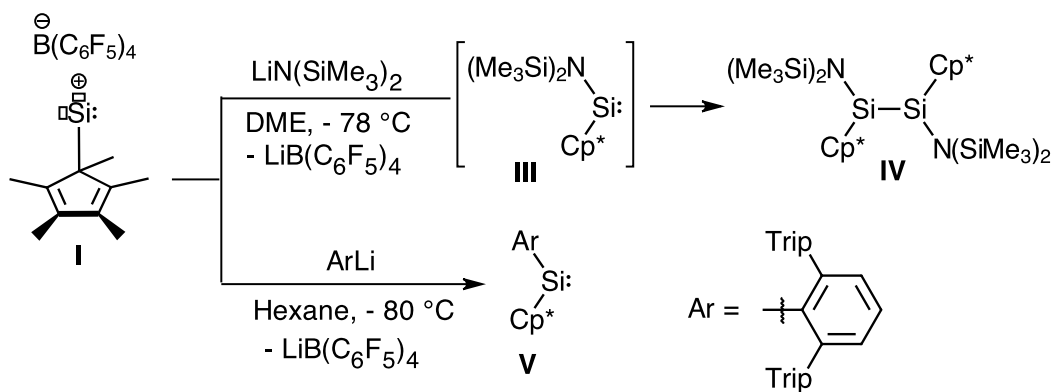


Cp* = pentaméthylcyclopentadiényle

Acide de brønsted = $[\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}_2]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ou $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+ \text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4^-$

Schéma 1 : Synthèse du cation silyliumylidène **I**

En RMN-²⁹Si, le déplacement chimique à -400,2 ppm, à champ très fort, est probablement dû à l'hypercoordination du centre silicié. Le CS **I** est très électrophile, il réagit avec des nucléophiles tel que $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ pour conduire transitoirement au silylène **III**, qui se dimérise en disilène **IV** (schéma 2).^[7]



Cp* = pentaméthylcyclopentadiényle

DME = Diméthoxyéthylène

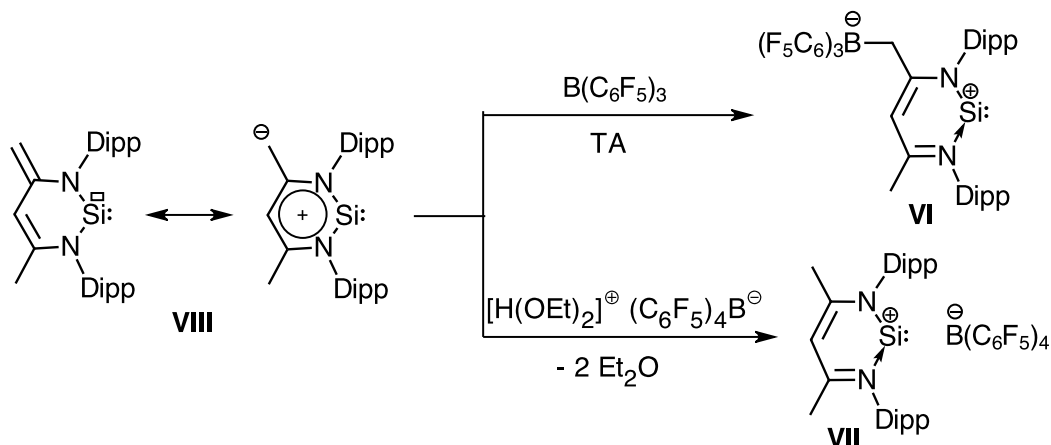
Trip = 2,3,5-triisopropylphényl

Schéma 2 : Réactivité du cation silyliumylidène **I**

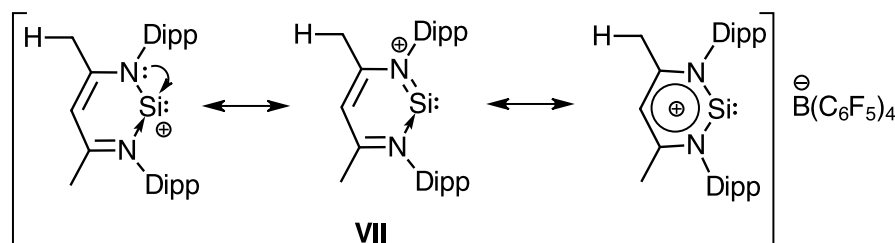
Par contre, en présence d'un nucléophile de type aryle encombré [2,6-bis(2,3,6-triisopropylphényl)phényl], il conduit à la formation du silylène **V** stable (schéma 2).^[8]

A.2.2. Silyliumylidène dicoordiné stabilisé par un substituent amino et un ligand de type imine

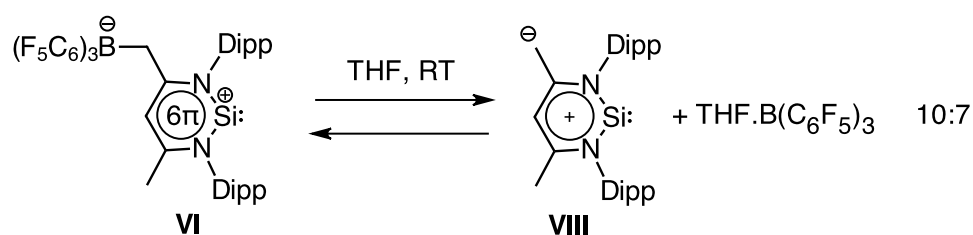
Driess et *coll.* ont décrit la synthèse des premiers exemples de CS « dicoordinés » **VI** et **VII** à partir du NHSi **VIII** par addition, respectivement, d'un acide de Lewis ($B(C_6F_5)_3$) ou d'un acide de Brønsted $H(OEt)_2 \cdot B(C_6F_5)_4$ (schéma 3).^[9]

Schéma 3 : Synthèse des cations silyliumylidène **VI** et **VII**

Ces deux cations silyliumylidène **VI** et **VII** sont stabilisés par donation- π du groupement amino et par la coordination d'un ligand de type imine. De plus, le système- π aromatique à 6 électrons contribue également à la stabilisation (schéma 4).^[9]

Schéma 4 : Stabilisation du CS **VII**

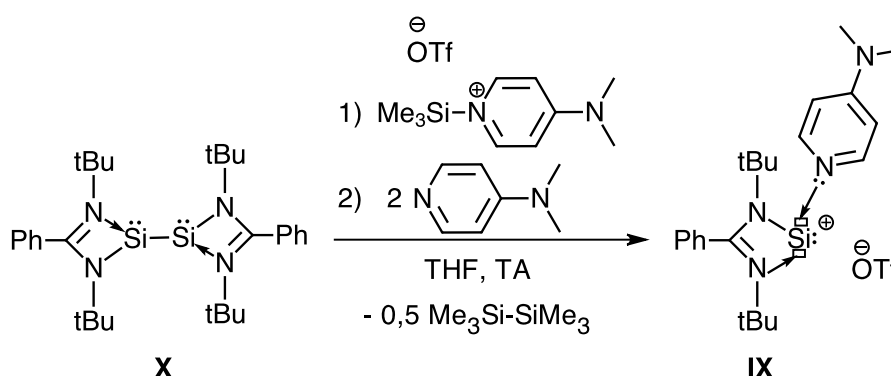
Le CS zwitterionique **VI** est insoluble dans les solvants organiques, il se décompose dans le dichlorométhane mais donne lieu à un équilibre dans le THF, à température ambiante, avec le NHSi parent **VIII** et le complexe $B(C_6F_5)_3 \cdot THF$ (10:7, schéma 5).

Schéma 5 : Réaction du cation silyliumylidène **VI** dans le THF

Les déplacements chimiques, en RMN- ^{29}Si , de **VI** ($\delta = 40,5$ ppm) et **VII** ($\delta = 69,3$ ppm) sont relativement blindés par rapport à celui du NHSi **VIII** ($\delta = 88,4$ ppm).

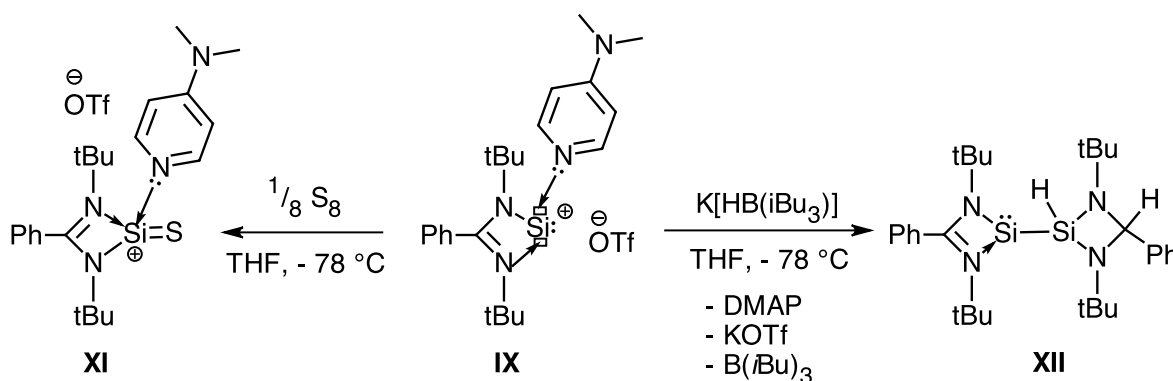
A.2.3.2. Silyliumylidène stabilisé par un ligand amidinate et une base de Lewis

Les cations silyliumylidènes possédant deux orbitales vacantes peuvent être stabilisés plus efficacement par la coordination de deux ligands sur l'atome de silicium. En effet, So et Coll. ont récemment montré que le cation aminosilyliumylidène **IX** coordonné par deux ligands imine et DMAP est parfaitement stable à température ambiante et facilement manipulable.^[10] Le CS **IX** a été synthétisé à partir du dimère **X** réagissant avec $[4\text{-NMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{NSiMe}_3]\text{OTf}$ en présence de DMAP (schéma 6).

Schéma 6 : Synthèse du cation silyliumylidène **IX**

En RMN-²⁹Si, le déplacement chimique à $\delta = -82,3$ ppm est très blindé comparé à ceux des silylènes stabilisés par un ligand amidinate ($\delta = -2,62$ à $14,6$ ppm).^[11,12]

Le composé **IX** peut être oxydé par le soufre élémentaire pour conduire à la formation de triflate de silanethonium **XI** (schéma 7).

Schéma 7 : Réactivité ambiphile du cation silyliumylidène **IX**

Son caractère électrophile a été mis en évidence par la réaction $\text{K}[\text{HB}(\text{iBu})_3]$ pour conduire au silylsilylène **XII** accompagné de la décooordination de la DMAP. La formation de **XII** peut s'expliquer par la formation transitoire de l'hydrogénosilylène **XIII** qui se dimérise par insertion d'un silylène dans la liaison Si-H d'un autre silylène, suivie d'une migration-1,3 d'hydrure (schéma 8).

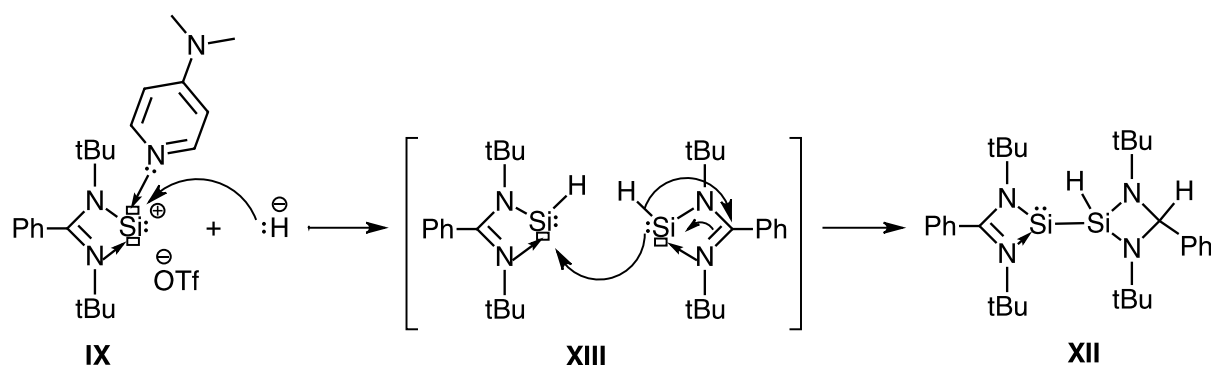


Schéma 8 : Proposition de mécanisme réactionnel pour la formation de XII

Il est intéressant de noter que **IX** réagit également avec les métaux de transition, tels que $W(CO)_5 \cdot THF$ et $[Rh(COD)Cl]_2$ pour conduire, respectivement, à la formation des complexes métalliques cationiques correspondants **XIV** et **XV** (schéma 9).^[13]

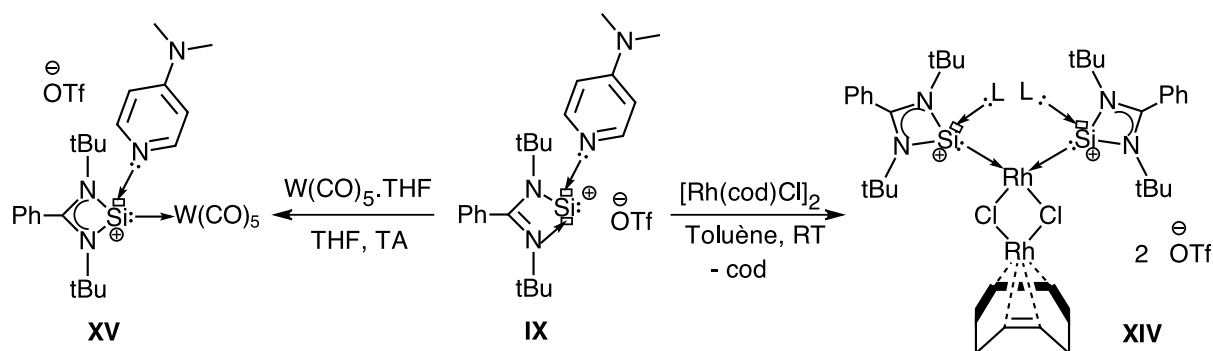


Schéma 9 : Réactivité du cation silyliumylidène IX avec les métaux de transition

A.2.3. Silyliumylidènes tricoordinés

A.2.3.1. Silyliumylidène stabilisé par deux ligands phosphazènes

Driess et *coll.* ont synthétisé le petit cation silyliumylidène ($Cl-Si^+$) **XVI** stabilisé par deux ligands nucléophiles de type phosphazène.^[14] Ce dernier a été préparé par réaction du complexe NHC-dichlorosilylène **XVII** avec le ligand **XVIII**, possédant deux groupements phosphazènes greffés sur le naphthalène aux positions 1 et 8 (schéma 10). En RMN- ^{29}Si , le déplacement chimique à $\delta = -3,3$ ppm est comparable à ceux des chlorosilylènes tricoordinés ($\delta = -10,5$ à $14,6$ ppm).^[11,15,16]

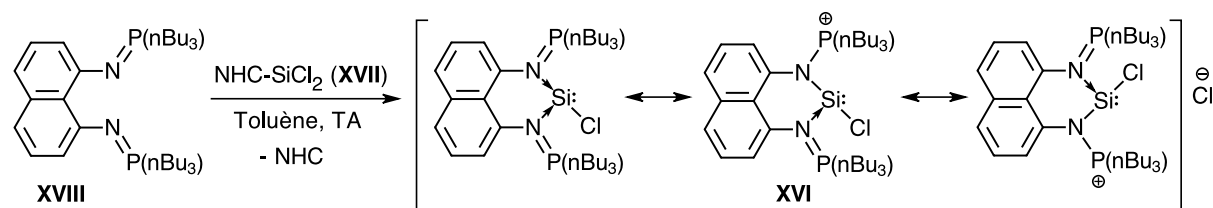
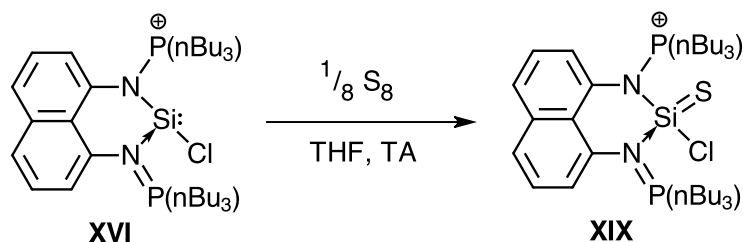


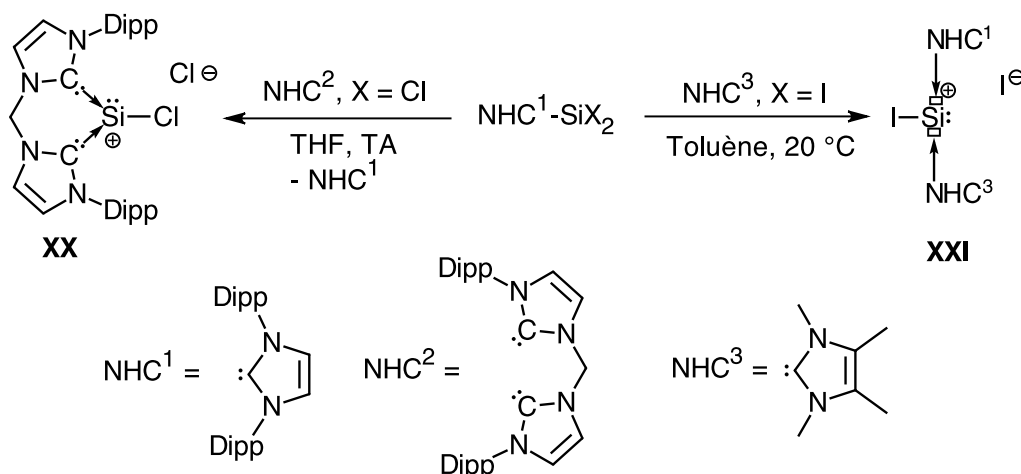
Schéma 10 : Synthèse du cation silyliumylidène XVI

Probablement en raison du caractère donneur fort des ligands phosphazènes, le CS **XVI** est parfaitement stable dans des solvants organiques comme le dichlorométhane. Les longueurs des liaisons P-N (1,66 et 1,67 Å) intermédiaires entre une liaison simple P-N (1,75-1,80 Å)^[17] et une liaison double P=N (1,51-1,57 Å),^[18] sont en accord avec les trois formes mésomères proposées et il est clair que la charge positive du composé **XVI** est délocalisée sur les deux fonctions phosphazènes P=N. En effet, le CS **XVI** ne présente pas de caractère ambiphile mais peut être oxydé par le soufre élémentaire pour conduire à la formation d'un complexe de chloro(sila)thionium **XIX** (schéma 11).

Schéma 11 : Réactivité du CS **XVI** avec le soufre

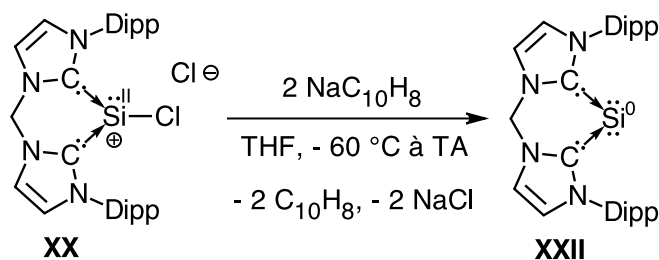
A.2.3.3. Silyliumylidènes stabilisés par deux bases de Lewis de type NHC

Les CS peuvent être également stabilisés par coordination de deux ligands de type NHCs. Ainsi, les groupes de Driess et Filippou ont décrit la synthèse de cations halogéno-silyliumylidènes complexés par deux ligands NHCs **XX** et **XXI**, les NHCs venant substituer les halogénures (schéma 12).^[19,20]

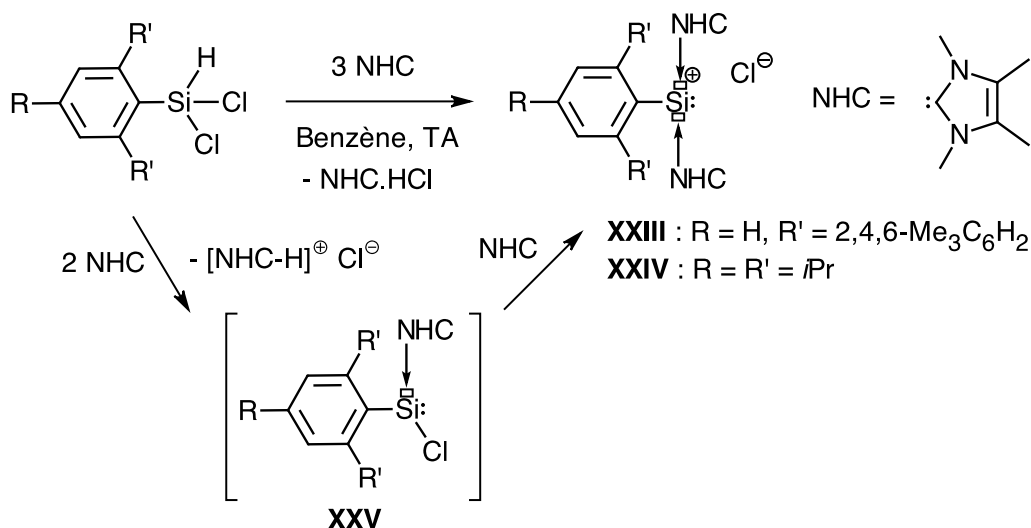
Schéma 12 : Synthèse des cations silyliumylidènes **XX** et **XXI**

Les CS **XX** et **XXI**, présentent des déplacements chimiques très similaires en RMN-²⁹Si (respectivement, -58,4 et -55,4 ppm) qui sont très blindés par rapport à celui du cation chloro-silyliumylidène **IX** (-3,3 ppm) stabilisé par un ligand bis(iminophosphorane) (C.f. A.2.3.1.). Alors que la réactivité du CS **XXI** n'a pas été étudiée à cause de sa faible solubilité dans les solvants

organiques, le composé **XX**, a été utilisé comme précurseur d'un complexe de Si(0), la silylone **XXII** (schéma 13).^[19]

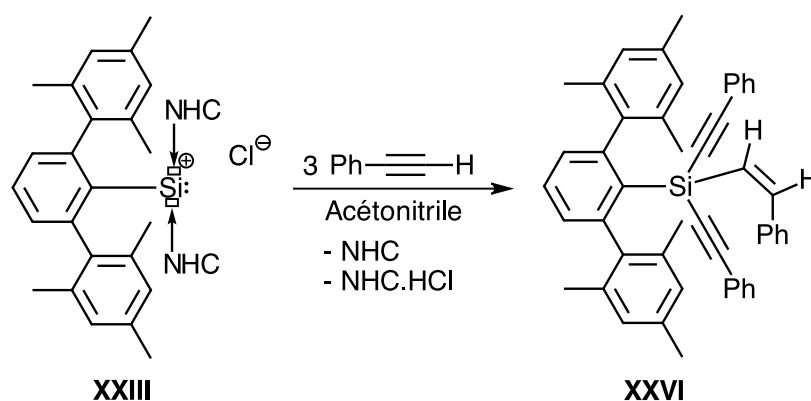
Schéma 13 : Réactivité du cation silyliumylidène **XX**

Récemment, Inoue et *coll.* ont également décrit la synthèse des CS **XXIII** et **XXIV** stabilisés à la fois, cinétiquement par un substituant aryle très encombré et thermodynamiquement par la coordination de deux ligands NHCs fortement donneurs.^[21] Ces CS ont été synthétisés par réaction de trois équivalent de NHC avec un équivalent de dichloro(aryl)silane (schéma 14).

Schéma 14 : Synthèse des cations silyliumylidènes **XXIII** et **XXIV**

Cette réaction procède par la formation transitoire d'un complexe NHC-chlorosilylène **XXV**, par déshydrochloration du dichlorosilane précurseur par le NHC, suivie d'une substitution nucléophile de l'atome de chlore du chlorosilylène **XXV**, par le troisième équivalent de NHC pour former, respectivement, les CS **XXIII** et **XXIV**.

Comme attendu, en RMN-²⁹Si, les déplacements chimiques [-68,9 ppm (**XXIII**) et -69,5 ppm (**XXIV**)] sont similaires à ceux observés pour les CS stabilisés par deux ligands NHC [-58,4 ppm (**XX**) et -55,4 ppm (**XXI**)]. De façon intéressante, le CS **XXIII** présente un caractère ambiphile et il réagit avec trois molécules de phénylacétylène pour conduire à la formation sélective du cis-dialkynylsilane **XXVI** (schéma 15).^[21]

Schéma 15 : Réactivité du CS **XXIII** avec le phénylacétylène

Des calculs DFT indiquent que la réaction commence par l'insertion du cation silyliumylidène **XXIII** dans la liaison C-H du phénylacétylène, suivie par la déshydrochloruration du cation de silylium **XXVII** formé pour donner un (aryl)(alkynyl)silylène **XXVIII** (figure 2). Ce silylène, nucléophile, attaque ensuite le carbone terminal d'un autre phénylacétylène pour générer le zwitterion **XXIX** transitoire qui se reprotone en présence de NHC.HCl pour donner un nouveau cation de silylium **XXX** stabilisé par la coordination d'un NHC. Dans une dernière étape, ce cation réagit avec un anion d'acétylure généré par déprotonation du phénylacétylène par le NHC donnant le dialkylsilylène **XXVI**.

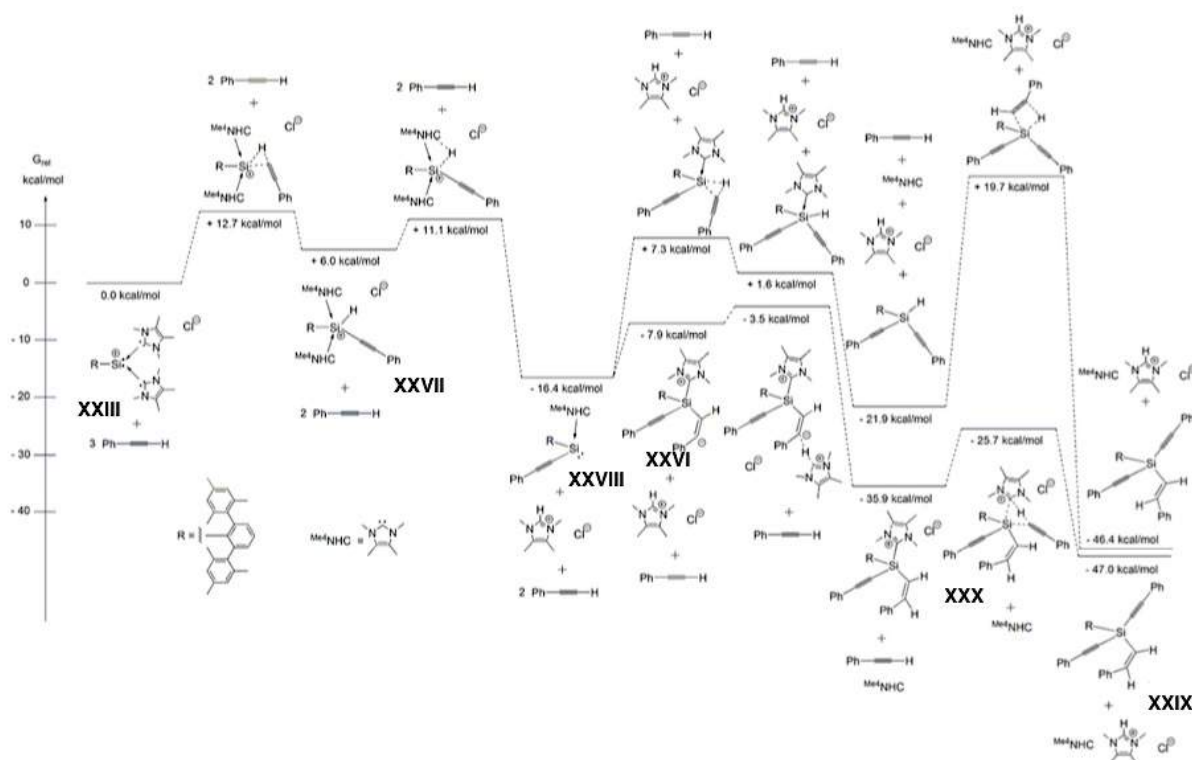
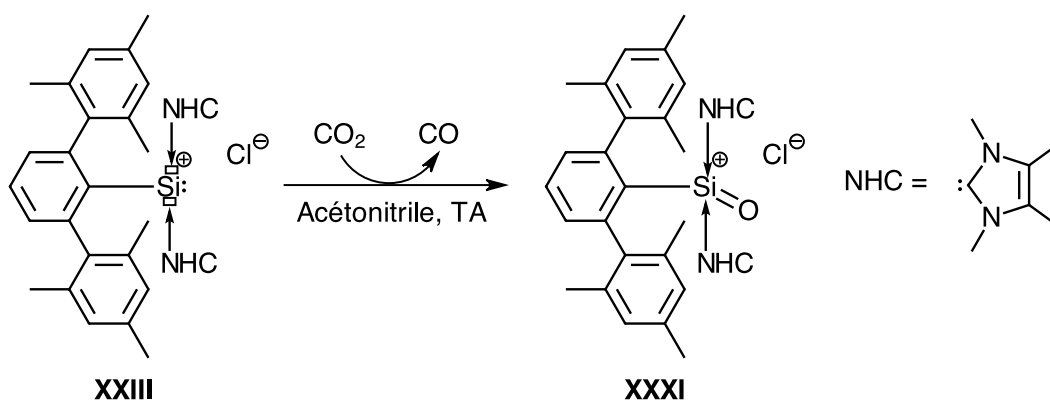
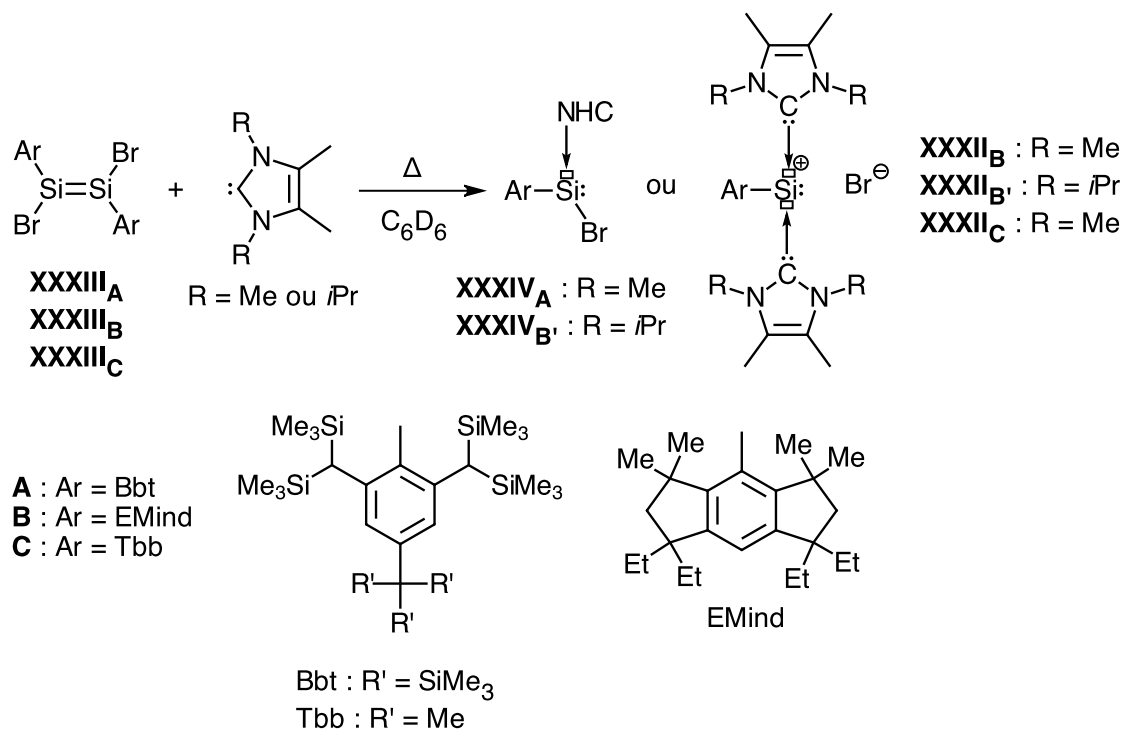


Figure 2 : Calculs DFT (au niveau de théorie RI-B97-D/6-31G*) : Mécanismes réactionnels calculés

De façon intéressante, le CS **XXIII** peut être oxydé par le CO_2 pour former un ion de type acylium **XXXI** avec dégagement de CO (schéma 16).^[22]

Schéma 16 : Réactivité du CS **XXXIII** avec le CO₂

Les groupe de Tokitoh et Matsuo a synthétisé le même type de cations arylsilyliumylidènes **XXXII**_{B,B',C} avec deux ligands NHC par réactions des NHCs avec les (aryl)(bromo)silylènes générés *in situ* par la dissociation des disilènes très encombrés correspondants **XXXIII**_{A-C} (schéma 17).^[23]

Schéma 17 : Synthèse des cations silyliumylidènes **XXXII**_{B,B',C}

Ils ont montré que la sélectivité de la réaction en faveur des cations silyliumylidènes dépend à la fois de l'encombrement stérique du groupement aryle et des substituants R du NHC utilisé. En effet, alors que la réaction du dibromosilène **XXXIII**_A très encombré (Ar = Bbt) avec le NHC (R = Me) conduit à la formation unique de l'aryl(bromo)silylène **XXXIV**_A, la formation exclusive des cations silyliumylidènes **XXXII**_{B-C} est obtenue avec des groupements aryles moins encombrés (EMind et Tbb) et un petit NHC (R = Me). En présence d'un NHC plus encombré (R = *i*Pr), le dibromodisilène **XXXIII**_B, conduit à la formation de l'aryl(bromo)silylène **XXXIV**_{B'} ainsi que du CS **XXXII**_{B'}. Les cations **XXXII**_{B,B',C} présentent en RMN-²⁹Si, des déplacements chimiques

(respectivement, - 60,8, -70,9 et -75,9 ppm), qui sont proches de ceux d'autres CS stabilisés par deux ligands NHCs (-55,4 à -69,5 ppm).

B. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous venons de voir que la chimie des cations silyliumylidènes n'en est qu'à ses débuts, avec seulement quelques exemples d'espèces stables décrites. Les cations silyliumylidènes stabilisés par deux ligands fortement nucléophiles comme les NHCs ou l'aminidate et la DMAP sont parfaitement stables mais n'offrent cependant qu'une réactivité limitée.

Notre objectif est de synthétiser des cations silyliumylidènes suffisamment stables, mais dont les deux orbitales potentiellement vacantes sur l'atome de silicium, soient facilement accessibles et puissent être utilisées en tant que sites de coordination, afin de pouvoir activer successivement plusieurs petites molécules comme les complexes de métaux de transition. Pour cela, nous avons, dans un premier temps, considéré le mode de stabilisation utilisé par Driess dans le cas du cation aminosilyliumylidène « dicoordiné » **VII** : un substituant amino π -donneur et un ligand de type phosphine, avec comme cible le cation **1** (schéma 18).

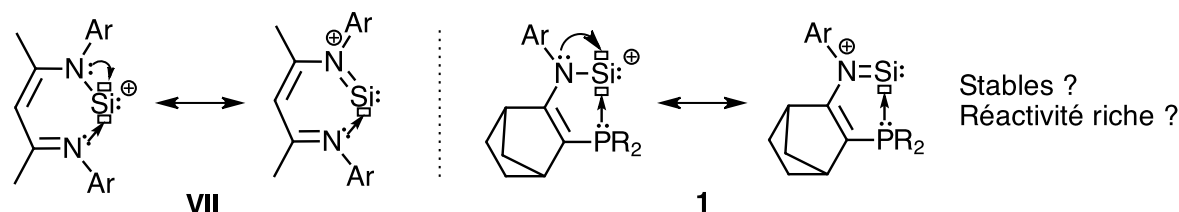


Schéma 18 : Stratégie de stabilisation des cations silyliumylidènes

B.1. Synthèse et caractérisation de cations silyliumylidènes

La première approche synthétique a été l'abstraction d'hydrure de l'hydrogénosilylène **2** par des acides de Lewis comme le $B(C_6F_5)_3$ ou le cation trityle. Cependant, cette réaction n'a pas lieu car les acides de Lewis s'additionnent directement sur l'atome de silicium pour former les cations silylium tricoordinés **3** correspondants (schéma 19).

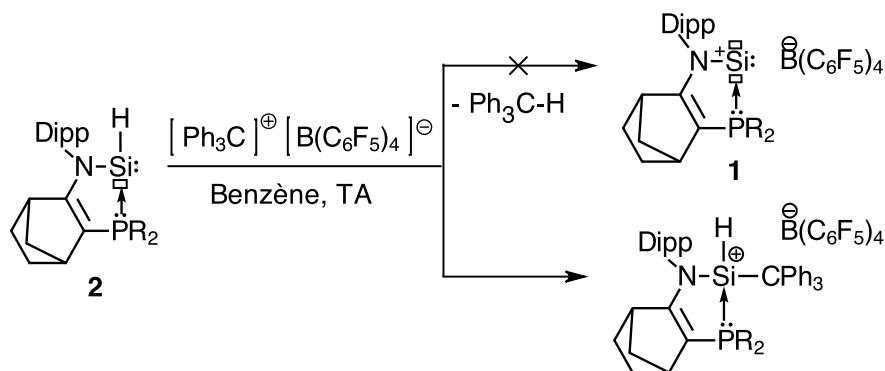
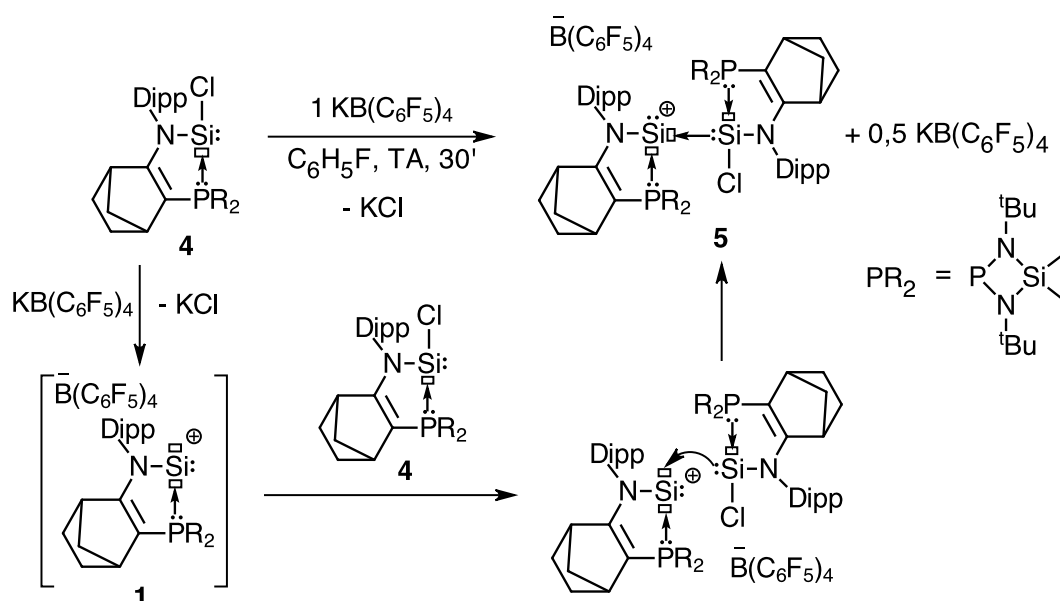


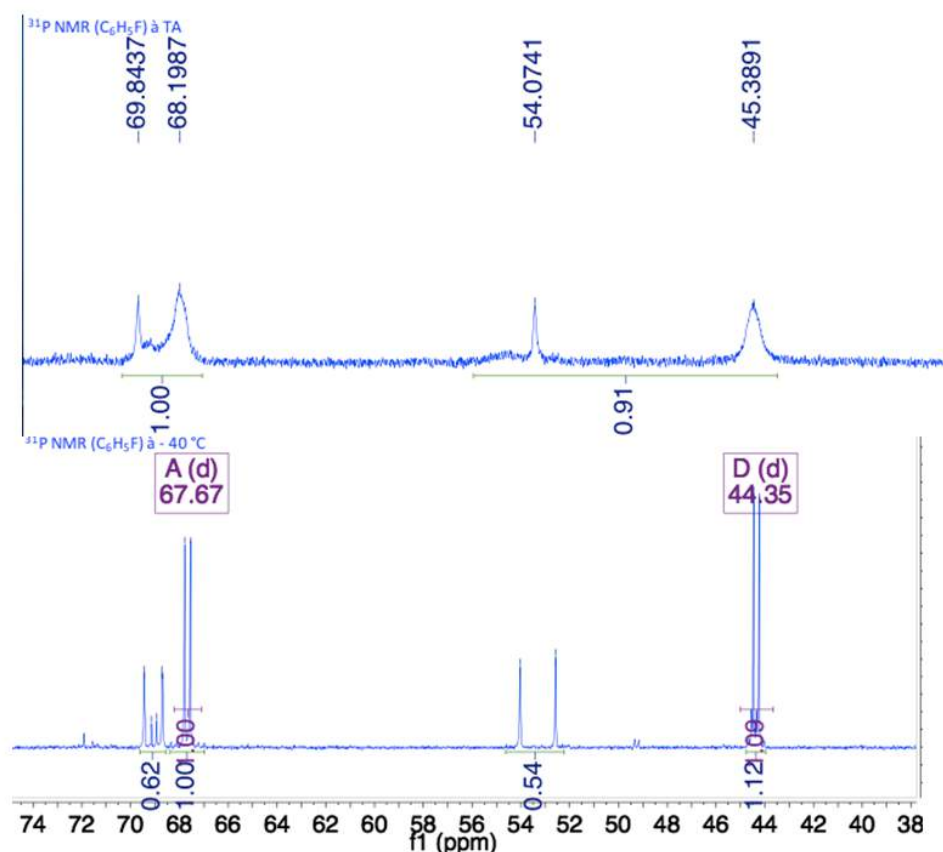
Schéma 19 : Tentative de synthèse du CS dicoordiné **1** par abstraction d'hydrure

Comme alternative, nous avons envisagé l'abstraction d'un chlorure en utilisant des acides de Lewis nettement moins forts tels que $NaBPh_4$ ou $KB(C_6F_5)_4$. Dans ce cas, la force motrice

devrait être la précipitation des sels inorganiques peu solubles dans les solvants organiques (NaCl ou KCl), et de plus, il ne devrait pas y avoir de problème de coordination du centre silylène nucléophile par l'acide de Lewis. Alors que, dans le cas de NaBPh₄, aucune réaction n'a été observée, la réaction du chlorosilylène **4** avec KB(C₆F₅)₄, a lieu à température ambiante, avec la précipitation de chlorure de potassium. Cependant, le cation silyliumylidène « dicoordiné » attendu **1** n'est pas observé, alors que le cation silyliumylidène « tricoordiné » **5** stabilisé par coordination du silylène **4** l'est (schéma 20). Un résultat similaire a été obtenu en utilisant un excès de borate de potassium. Ceci est certainement dû au caractère électrophile trop élevé du cation silyliumylidène « dicoordiné » **1** qui réagit immédiatement avec le silylène précurseur **4**.

Schéma 20 : Synthèse du CS tricoordiné **5**

En RMN-³¹P, le cation **5** apparaît sous la forme de quatre systèmes AB à -40 °C, alors que le spectre est mal résolu à température ambiante probablement à cause de la congestion stérique élevée (Figure 3).

Figure 3 : Spectres RMN-³¹P à température ambiante et à basse température

En raison de la présence de nombreux stéréo-centres sur les bicycles et les atomes de silicium, le complexe **5** est donc obtenu sous la forme d'un mélange de 4 diastéréoisomères (tableau 1).

Diastéréoisomères	1	2	3	4
P _A (ppm)	69.4	69.0	68.7	67.7
P _B (ppm)	52.6	44.4	54.0	44.4
³ J _{PP} (Hz)	2.7	32.9	3.1	37.8
Si _A (ppm)				-14.4
J _{Si(A)P} (Hz)				180,8 et 56,5
Si _B (ppm)				-18.9
J _{Si(B)P} (Hz)				70,4 et 18,6
Proportion (%)	15	7	18	60

Tableau 1 : Données en RMN-³¹P et ²⁹Si des quatre diastéréoisomères de **5**

En RMN- ^{31}P , le diastéréoisomère majoritaire (**4**) apparaît donc sous la forme d'un système AB [$\delta = 67,7$ ppm (d, $^4J_{\text{PP}} = 37,6$ Hz) et $44,4$ ppm (d, $^4J_{\text{PP}} = 37,6$ Hz)] attestant de la présence de deux atomes de phosphore différents au sein de la même molécule. En RMN- ^{29}Si , en plus des signaux correspondants aux atomes de silicium du ligand phosphine [$\delta = 17,5$ ppm (d, $^3J_{\text{SiP}} = 2,6$ Hz) et $11,6$ ppm (d, $^3J_{\text{SiP}} = 2,8$ Hz)], on distingue également deux atomes de silicium différents couplant avec les deux atomes de phosphore [$\delta = -14,4$ ppm (d, $^1J_{\text{SiP}} = 180,8$ et $^2J_{\text{SiP}} = 56,5$ Hz) et $-18,9$ ppm (d, $^1J_{\text{SiP}} = 70,4$ et $^2J_{\text{SiP}} = 18,6$ Hz)] (Figure 4).

^{29}Si NMR ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$) à -40°C

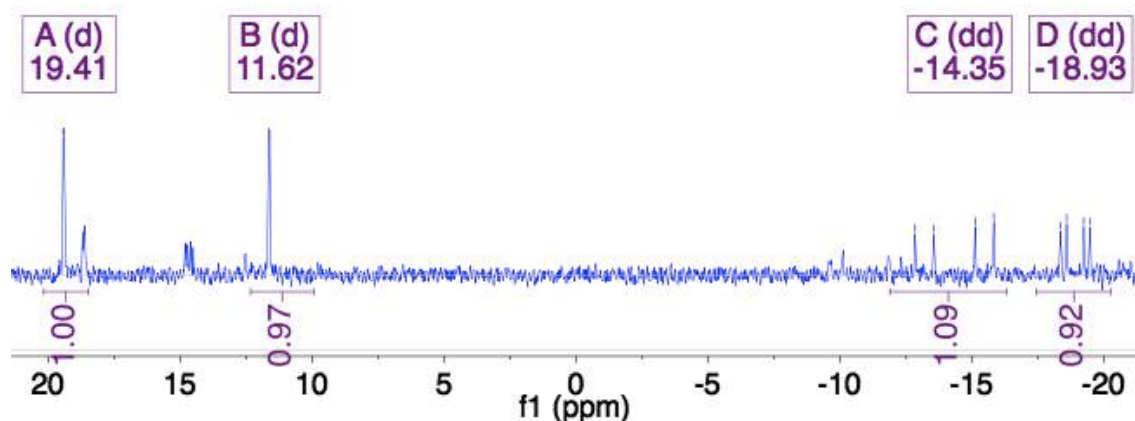
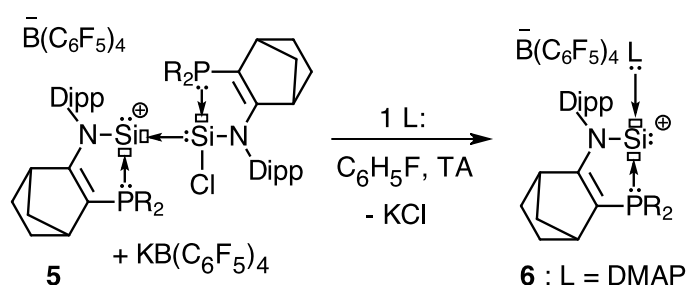


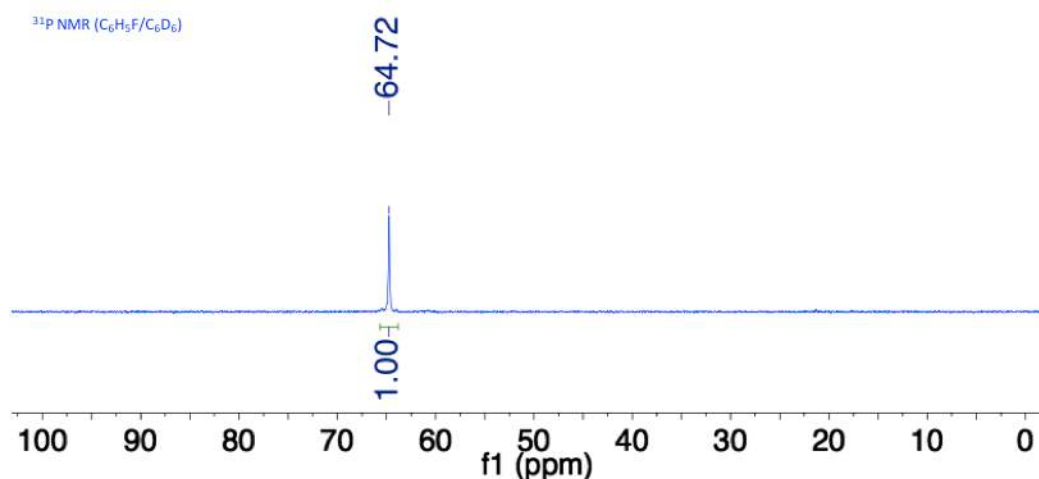
Figure 4 : Spectre RMN- ^{29}Si du CS **5**

Alors que le cation **5** n'a pas pu être entièrement caractérisé par RMN à cause de la présence des différents diastéréoisomères, sa formation a été indirectement confirmée par la réaction avec la 4-diméthylaminopyridine (DMAP), en présence d'un excès de $\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, conduisant à la formation du cation silyliumylidène **6** stabilisé par la DMAP (schéma 21). En effet, en RMN- ^{31}P , on n'observe plus qu'un singulet à $\delta = 64.7$ ppm, correspondant au CS **6** (figure 5).



L = NHC_5 , PMe_3 , DMAP, Py, Me_2S

Schéma 21 : Réactions d'échange de ligands

Figure 5 : RMN-³¹P du CS 6

B.1.1. Stabilisation par des ligands DMAP ou Pyridine

Le même cation **6** peut être obtenu directement par la réaction du chlorosilylène **4** avec $\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ en présence de DMAP. De façon intéressante, et probablement à cause du caractère nucléophile fort de la DMAP, la même réaction peut être réalisée en utilisant un acide de Lewis plus faible comme le NaBPh_4 , contrairement au cas de la synthèse du CS **5** (schéma 22).

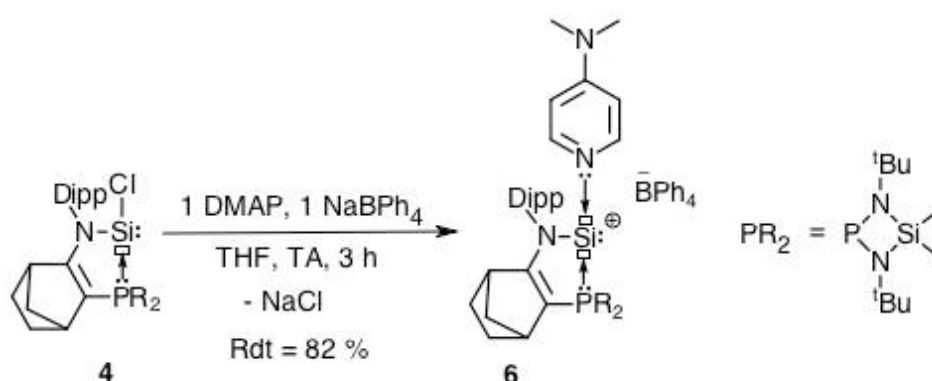


Schéma 22 : Synthèse du CS 6

Le cation **6** a été isolé sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 82 % et caractérisé par spectroscopie RMN. Contrairement au chlorosilylène **4** qui est un mélange de deux diastéréoisomères (deux centres asymétriques sur le fragment bicyclique et l'atome de silicium), il n'y a qu'un seul diastéréomère dans le cas du CS **6**. En effet, en RMN-³¹P, on n'observe qu'un seul signal (64,7 ppm), faiblement blindé par rapport au chlorosilylène de départ (74,3 ppm), et dans la même zone que celui du phosphore (P_A) lié au silicium divalent (Si_A) dans le CS **5** (67,7 ppm). En RMN-²⁹Si, le signal du centre silicié cationique du complexe **6** apparaît sous la forme d'un doublet [$\delta = -14,5$ ppm (d, $^1J_{\text{SiP}} = 178,4$ Hz)], dans la même zone que le déplacement chimique observé pour Si_A dans **5** (-14,4 ppm, Tableaux 1) et pour **4** (-10,5 ppm). Ce résultat suggère une très forte coordination de la DMAP sur le silicium, ce qui est confirmé par le RMN-¹H qui montre le signal des protons des groupements diméthylamino de

la DMAP coordonnée (2,52 ppm), différents de ceux observés pour le ligand libre (2,93 ppm). Des cristaux ont pu être obtenus dans un mélange THF/Et₂O à -30 °C avec un rendement de 27 %.

L'analyse structurale de **6** révèle une géométrie très similaire à celle observée pour le chlorosilylène neutre **4**. La longueur de liaison Si-P, de 2.36 Å, est similaire à celle observée pour **4** (2.366 Å). La structure montre également une géométrie fortement pyramidisée autour du centre silicié ($\Sigma^\circ_{\text{Si}} = 293^\circ$) (Figure 6). La distance Si-N4 est significativement plus longue (1,88 Å) que celles observées pour des liaisons covalentes Si-N (1,729 - 1,753 Å),^[24] mais identique à celle du CS décrit par So^[10] qui indique le caractère datif de la liaison (figure 6).

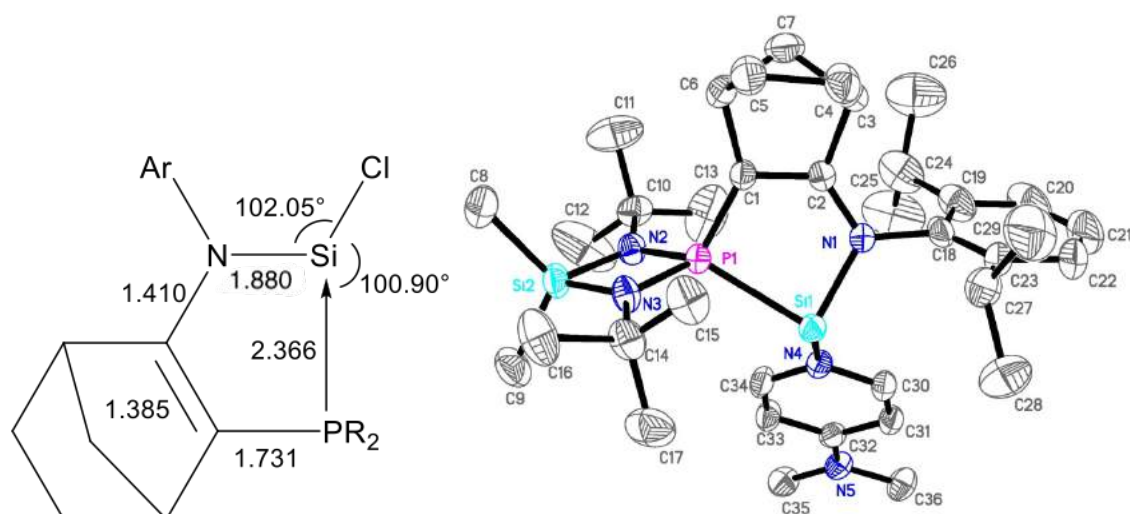


Figure 6 : Structure moléculaire du CS **6**. Longueur de liaison (Å) et angles (°) : Si1-P1 : 2,3598(8) ; Si1-N1 : 1,829(2) ; Si1-N4 : 1,880(2) ; P1-C1 : 1,723(2), C1-C2 : 1,386(3) ; N1-C2 : 1,348(3) ; N1-Si1-N4 : 101,73(9) ; N1-Si1-P1 : 87,74(6) ; N4-Si1-P1 : 103,55(7).

Le cation silyliumylidène **7** avec un ligand pyridine moins fortement coordonnant a été également obtenu comme un complexe stable à température ambiante en utilisant la même méthodologie (schéma 23).

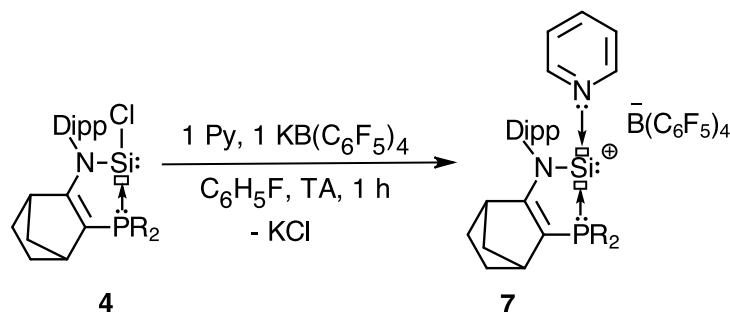
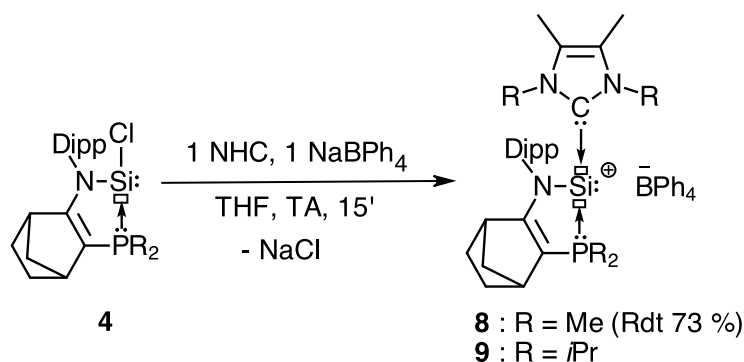


Schéma 23 : Synthèse du CS **7**

Comme attendu, ses données spectroscopiques RMN [³¹P : 63,6 ppm, ²⁹Si : $\delta = -15,7$ ppm (d, ¹J_{SiP} = 178,4 Hz)], ainsi que ses données structurales [$\Sigma^\circ_{\text{Si}} = 291^\circ$, Si1-N4 = 1,91 Å, Si1-P = 2,36 Å] sont similaires à celles observées pour le CS **6** avec le ligand DMAP (figure 6).

B.1.2. Stabilisation par des ligands NHC

En toute logique, l'utilisation de ligands fortement donneurs tels que les NHCs, permet d'obtenir les CS **8** et **9** parfaitement stables (schéma 24).

Schéma 24 : Synthèse des CS **8** et **9**

Alors que le cation **9**, avec un NHC encombré ($R' = iPr$), est fragile et facilement hydrolysable, le cation **8** avec un NHC plus petit ($R = Me$) est stable et a été isolé sous la forme d'un solide orange pâle avec un rendement de 73 %. Cette différence de stabilité peut s'expliquer par la dissociation du ligand NHC qui est plus facile dans le cas du CS **9** à cause de l'encombrement stérique plus fort du ligand NHC. Ces deux composés ont été caractérisés par spectroscopie RMN. Les CS **8** et **9** présentent en RMN du phosphore des déplacements chimiques (respectivement, $\delta = 67,6$ ppm et $65,5$ ppm), comparables à ceux des CS **5-7** ($64,7 - 67,7$ ppm, tableau 2). En revanche, en RMN- ^{29}Si , les déplacements chimiques [respectivement, $\delta = -26,8$ ppm (d, $^1J_{SiP} = 196,5$ Hz) et $-29,6$ ppm (d, $^1J_{SiP} = 234,0$ Hz)], sont légèrement plus blindés que ceux des CS **5-7** stabilisés par des ligands moins électro-donneurs ($-14,4$ à $-15,7$ ppm). Le même type de déplacement vers les champs forts a été observé pour les cations silyliumylidènes avec deux ligands NHCs (de $-55,4$ à $-75,9$ ppm). La structure du CS **8** présente un centre silicié fortement pyramidisé ($\Sigma^\circ_{Si} = 300^\circ$), ainsi qu'une longueur de liaison Si1-C30 ($1,96 \text{ \AA}$) dans la gamme des cations décrits, stabilisés par des ligands NHCs ($1,93 - 2,14 \text{ \AA}$, figure 7).^[19-21]

	4 (Cl)	6 (DMAP)	7 (Pyridine)	8 (NHC)	9 (NHC)
RMN- ^{31}P (δ ppm)	75,2	67,7	63,6	67,6	65,5
RMN- ^{29}Si (δ ppm)	-10,5	-14,4	-15,7	-26,8	-29,6
$^1J_{PSi}$ (Hz)	211,0	178,4	175,1	196,5	234,0
Σ°_{Si}	289,96	293,02	291,02	300,35	
Si1-P ($\text{\AA}$)	2,366	2,360	2,357	2,341	
Si1-N1 ($\text{\AA}$)	1,852	1,829	1,814	1,846	
Si1-L ($\text{\AA}$)		1,880	1,914	1,955	

Tableau 2 : Données spectroscopiques spécifiques des composés **4-9**

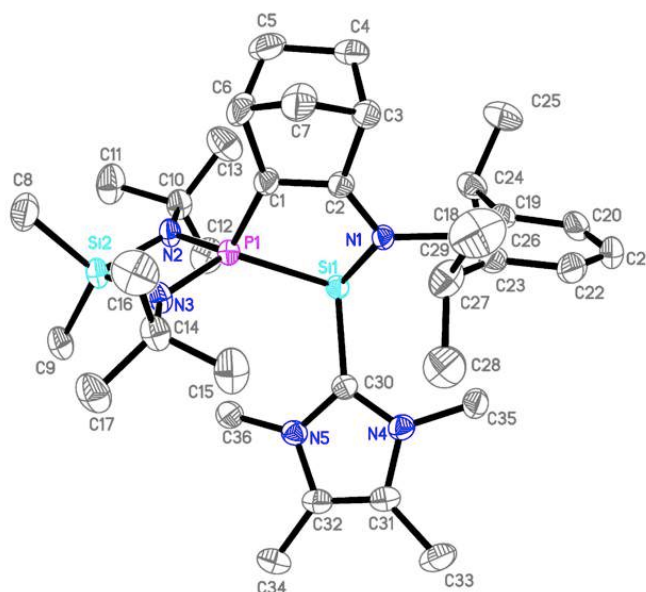


Figure 7 : Structure moléculaire du CS **8**. Longueur de liaison (Å) et angles (°) : Si1-P1 : 2,3405(6) ; Si1-N1 : 1,8464(14) ; Si1-C30 : 1,9551(17) ; P1-C1 : 1,7274(17), C1-C2 : 1,372(2) ; N1-C2 : 1,357(2) ; N1-Si1-C30 : 107,54(7) ; N1-Si1-P1 : 88,40(5) ; C30-Si1-P1 : 104,41(5).

La réactivité des CS **6-8** a notamment été étudiée dans des réactions de cycloaddition [4+1] avec le 2,3-diméthylbutadiène et de cycloaddition [2+1] avec le diphenylacétylène. Cette étude a montré qu'avec le diméthylbutadiène, le CS **8** avec un ligand NHC, ne réagissait pas tandis que le CS **7** pourvu d'un ligand DMAP conduisait à un mélange de produits (schéma 25). Dans le cas de la seconde réaction envisagée avec le diphenylacétylène, les CS **6**, **7** et **8**, réagissaient de façon non sélective pour conduire à un mélange de produits.

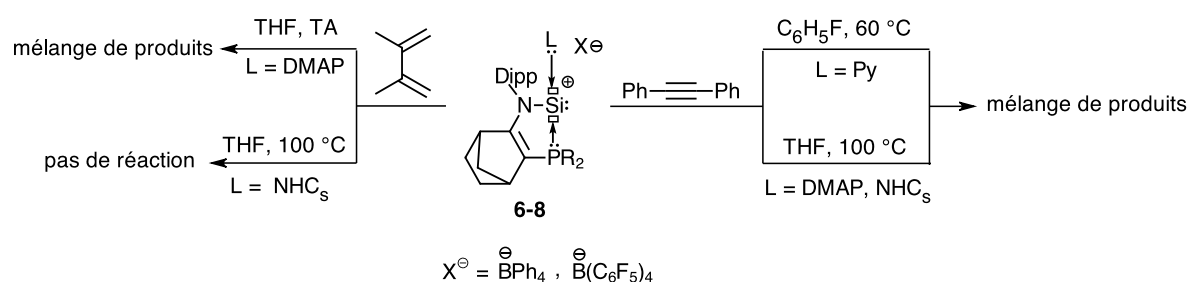
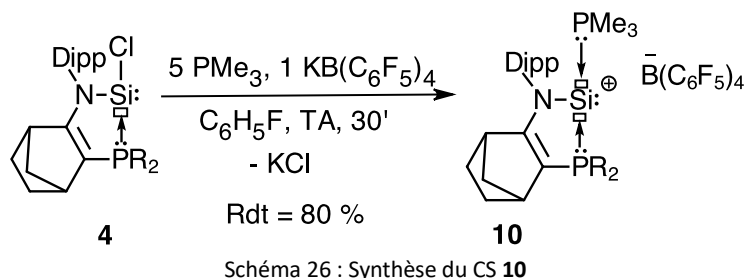


Schéma 25 : Réactivité des silyliumylidènes **6-8**

Ces résultats démontrent que la réactivité des cations silyliumylidènes n'est pas très élevée probablement en raison de la coordination trop forte des ligands sur le centre silicié. Dans ce contexte, nous avons par la suite envisagé la synthèse de cations avec des ligands plus faiblement coordinants comme la triméthylphosphine ou le diméthylsulfure afin d'augmenter la réactivité de ces complexes.

B.1.3. Stabilisation par un ligand triméthylphosphine

Le cation silyliumylidène **10**, avec un ligand phosphine, a été préparé en utilisant la même voie de synthèse que précédemment, en présence de triméthylphosphine, et a été isolé sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 80 % (schéma 26).



La formation de **10** a été confirmée par RMN-³¹P, où l'on observe un système AB [δ = -28,2 ppm (PMe₃) et 64,4 ppm (PR₂), $^2J_{PP}$ = 19,1 Hz], ce qui montre la présence de deux atomes de phosphore différents dans la molécule. La RMN-²⁹Si montre un doublet dédoublé avec deux grandes constantes de couplage silicium-phosphore [δ = -44,5 ppm (d, $^1J_{SiP}$ = 171,6 et $^1J_{SiP}$ = 223,2 Hz)], ce qui est en accord avec les deux phosphines directement liées à l'atome de silicium. L'analyse des cristaux de **10** par diffraction des rayons-X montre une longueur de liaison Si1-P2 (2,29 Å) légèrement plus courtes que Si1-P1 (2,32 Å) et du même ordre de grandeur que celles observées pour les silylènes stabilisés par un ligand phosphine (2,32 - 2,35 Å),^[15,27] ceci probablement pour des raisons stériques. Il en est de même pour la liaison Si-N (1,81 Å) plus courte que celles obtenues pour les complexes de silylène neutres (1,85 - 1,86 Å),^[15,27] à cause, probablement, de la donation- π augmentée du groupement amino vers le silicium plus électropositif (figure 8).

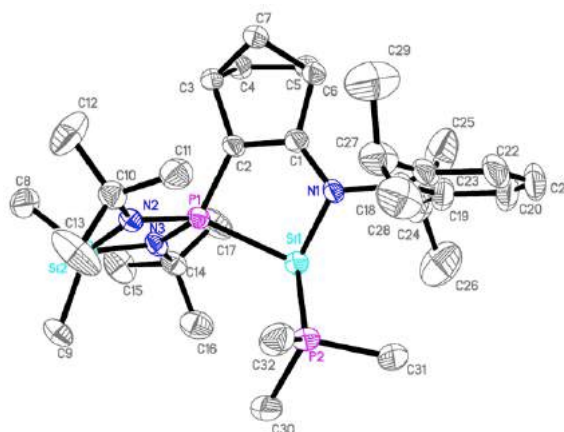
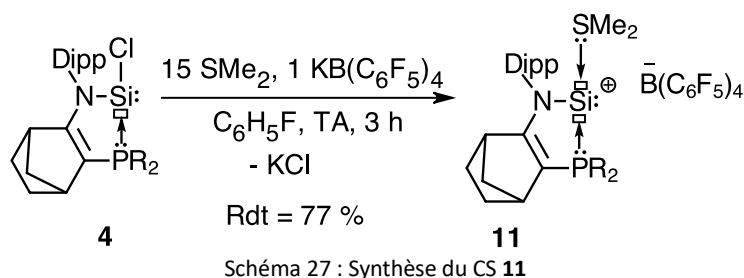


Figure 8 : Structure moléculaire du CS **10**. Longueur de liaison (Å) et angles (°) : Si1-P1 : 2,3196(16) ; Si1-N1 : 1,807(3) ; Si1-P2 : 2,2906(17) ; P1-C2 : 1,728(4) ; C1-C2 : 1,374(6) ; N1-C1 : 1,366(5) ; P1-Si1-P2 : 107,43(7) ; N1-Si1-P1 : 90,80(12) ; P2-Si1-N1 : 106,28(12)

B.1.4. Stabilisation par un ligand diméthylsulfure

La réaction du silylène **4** avec $\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ en présence d'un excès de diméthylsulfure (15 équiv.) conduit à la formation sélective du cation silyliumylidène **11** correspondant avec un ligand sulfure (schéma 27). Il a été isolé sous la forme d'un solide orange très sensible à l'humidité, avec un rendement de 77 %.



Sa caractérisation RMN donne des déplacements chimiques, en phosphore ($\delta = 67,0$ ppm) et en silicium [$\delta = -15,7$ ppm (d, $J_{\text{SiP}} = 167,0$ Hz, Si-SMe₂) et 17,5 ppm (d, $J_{\text{SiP}} = 3,0$ Hz, SiCH₃)] similaires à ceux observés pour les CS **5-10**. Le déplacement chimique du silicium des cations silyliumylidènes semble être étroitement lié à l'électronégativité du ligand. En effet, l'utilisation de ligands plus électropositifs [N (3.0) < S (2.6) < C (2.5) < P (2.2)] déplace les signaux vers les champs forts (-14.4 ppm → -5.7 ppm → -26.8 ppm → -44.5 ppm, tableau 3). Les données cristallographiques ont révélé, comme pour le CS **10**, une longueur de liaison Si-N (1,82 Å) plus courte, mais une liaison Si-P (2,37 Å) plus longue, que celles obtenues pour les complexes de silylène neutres (2,32 - 2,35 Å).^[15,27] Comme attendu, la liaison Si-S (2,33 Å) s'avère également plus longue qu'une liaison covalente Si-S (2,10 - 2,15 Å), ce qui montre bien son caractère datif (figure 9).

CS	6 (DMAP)	8 (NHC)	10 (PMe ₃)	11 (SMe ₂)
RMN- ³¹ P (δ ppm)	67,7	67,6	64,4	67,0
RMN- ²⁹ Si (δ ppm)	-14,4	-26,8	-44,5	-15,7
¹ J _{PSi} (Hz)	178,4	196,5	171,6	167,9
Si1-P (Å)	2,360	2,341	2,320	2,372
Si1-N1 (Å)	1,829	1,846	1,810	1,818
Si1-L (Å)	1,880	1,955	2,291	2,334

Tableau 3 : Données spectroscopiques spécifiques des composés **6**, **8**, **10** et **11**

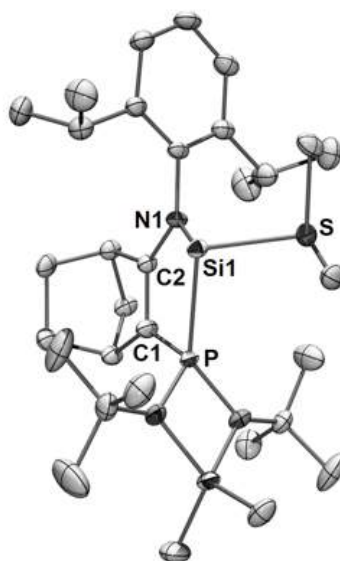


Figure 9 : Structure moléculaire du CS **11**. Longueur de liaison (Å) et angles (°) : Si1-S : 2,334(1) ; Si1-P : 2,372(1) ; Si1-N1 : 1,818(3) ; P1-C1 : 1,738(3), C1-C2 : 1,362(4) ; N1-C2 : 1,362(4) ; Si1-P-C1 : 91,21(11) ; P1-C1-C2 : 116,0(2) ; C1-C2-N1 : 124,8(3) ; C2-N1-Si1 : 114,2 ; P-Si1-N1 : 87,95(8) ; N1-Si-S : 98,2(1) ; P-Si1-S : 99,06(5).

- Études théoriques

De façon intéressante, l'énergie libre de Gibbs calculée pour la formation de **11** par la coordination du ligand diméthylsulfure sur le cation silyliumylidène **1** ($\Delta G^\circ = -8,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) est considérablement plus faible que celle de **8** stabilisé par un NHC ($\Delta G^\circ = -37,6 \text{ Kcal.mol}^{-1}$), (schéma 28). Ce résultat montre clairement un caractère extrêmement labile du ligand sulfure, ce qui suggère également une plus grande réactivité de **11** par rapport à celle de **6** et **8**.

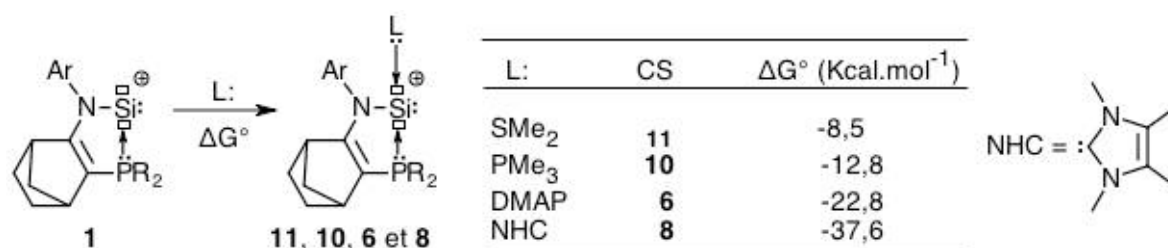
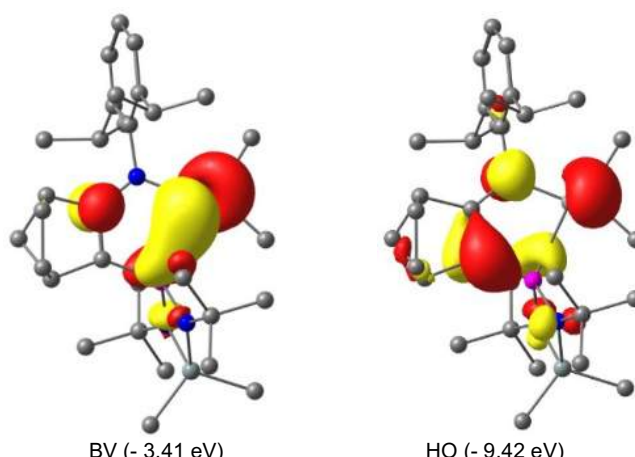
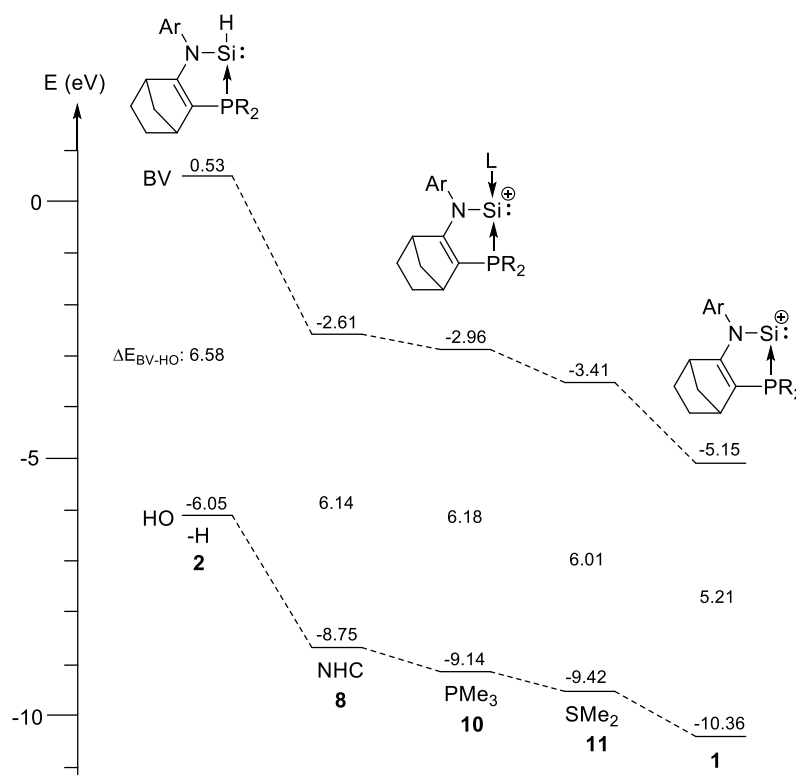


Schéma 28 : Énergie libre de Gibbs calculée pour la réaction du CS **1** avec ligands : SMe₂, PMe₃, DMAP et NHC

Les calculs DFT montrent que l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HO) du complexe **11** avec le ligand SMe₂ est principalement représentée par le doublet non-liant du centre silicié, et que l'orbitale moléculaire de basse valence (BV) correspond à la combinaison de deux orbitales anti-liantes à P (σ^*_{PN}) et Si (σ^*_{SiS}) (figure 10).

Figure 10 : Calculs DFT (au niveau de théorie M06-2X/6-31G(d)) : Orbitales frontières du CS **11**

Le niveau d'énergie des HO et BV calculés pour les cations silyliumylidènes complexés avec deux ligands (**8**, **10**, **11**) se situent au milieu de celles calculées pour l'hydrogénosilylène neutre **2** ($R = H$, $BV = 0,53$ eV, $HO = -6,05$ eV) et le complexe de cation silyliumylidène **1** seulement avec un ligand phosphine ($BV = -5,15$ eV, $HO = -10,36$ eV) (Figure 11). De plus, comme attendu, en raison de la faible coordination du ligand sulfure et de la charge positive de la molécule, les énergies de la BV (-3,41 eV) et de la HO (-9,42 eV) de **11** sont plus basses que celles calculées pour les complexes avec le NHC ($BV = -2,61$ eV, $HO = -8,75$ eV) et avec la triméthylphosphine ($BV = -2,96$ eV, $HO = -9,14$ eV), et se rapprochent des valeurs calculées pour le cation silyliumylidène dicoordiné **1**, ($BV = -5,15$ eV, $HO = -10,36$ eV). L'écart HO-BV calculé pour **11** (6,01 eV) est intermédiaire entre ceux de **1** (6,58 eV) et de **2** (5,21 eV).

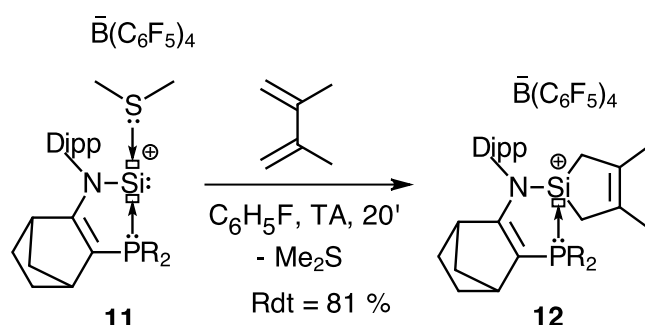
Figure 11 : Calculs DFT (au niveau de théorie M06-2X/6-31G(d)) : écart BV-HO comparé des composés **1**, **2**, **8**, **10** et **11**

Ces résultats suggèrent donc que le cation silyliumylidène **11** avec un ligand SMe_2 devrait présenter une réactivité et un caractère électrophile plus élevé que les autres complexes **8**, **10**. Pour le confirmer, nous avons testé sa réactivité vis-à-vis de quelques réactions types.

B.2. Réactivité du cation silyliumylidène stabilisé par un ligand phosphine et un ligand sulfure

B.2.1. Réactivité avec le 2,3-diméthylbutadiène

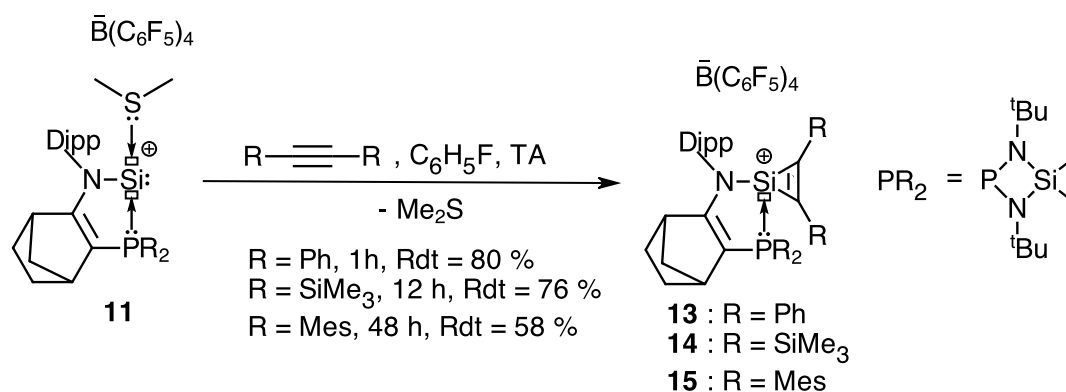
Alors que les complexes de cations silyliumylidènes avec les autres ligands **6-9** réagissent avec le 2,3-diméthylbutadiène lentement et à température élevée ($100\text{ }^\circ\text{C}$), la réaction du complexe **11** avec ligand SMe_2 se fait quasiment spontanément à température ambiante. La réaction de cycloaddition [1+4] conduit au silacyclopentène **12**, qui a été isolé avec un rendement de 81 % (schéma 29). Ce résultat démontre clairement la réactivité plus élevée de **11** par rapport aux autres CS **6-9**.



Le cycloadduit **12** a été caractérisé par spectroscopie RMN et par cristallographie. Il présente en RMN- ^{31}P , un déplacement chimique de 37,6 ppm, blindé en comparaison de celui du CS **11** précurseur. En revanche, en RMN- ^{29}Si , le centre silicié présente un signal sous la forme d'un doublet avec un déplacement chimique [$\delta = 11,1\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{SiP}} = 125,6\text{ Hz}$)] très déblindé, par rapport à celui de **11**. Comme attendu, le fragment du silacyclopentène est dissymétrique à cause du bicycle asymétrique. En effet, on observe, en RMN- ^{13}C , deux signaux pour chaque groupements CH_2 [$\delta = 22,8\text{ ppm}$ ($J_{\text{CP}} = 11,5\text{ Hz}$) et $23,9\text{ ppm}$ ($J_{\text{CP}} = 14,0\text{ Hz}$)], pour les carbones éthyléniques [$\delta = 129,4\text{ ppm}$ ($J_{\text{CP}} = 4,0\text{ Hz}$) et $130,0\text{ ppm}$ ($J_{\text{CP}} = 3,7\text{ Hz}$)] ainsi que les groupements méthyles [$\delta = 18,4$ et $18,5\text{ ppm}$].

B.2.2. Réactivité avec les alcynes

Contrairement aux cations silyliumylidènes **6-9** (L = DMAP, pyridine et NHCs, respectivement) qui ne réagissent pas avec le diphénylacétylène à température ambiante (TA) et donnent des mélanges complexes à plus haute température, le complexe **11** réagit rapidement et sélectivement avec le diphénylacétylène à TA par cycloaddition [2+1] pour donner l'ion silacyclopropénium **13** avec un bon rendement (schéma 30).



De plus, le CS **11** étant particulièrement réactif, il réagit même avec des alcynes très encombrés comme les bis(triméthylsilyl)- et (dimésityl)acétylènes, à TA pour donner les cycloadduits correspondants **14** et **15** (schéma 29). Ces produits ont été entièrement caractérisés et les données caractéristiques en spectroscopie RMN des composés **13-15** sont données dans le tableau 4.

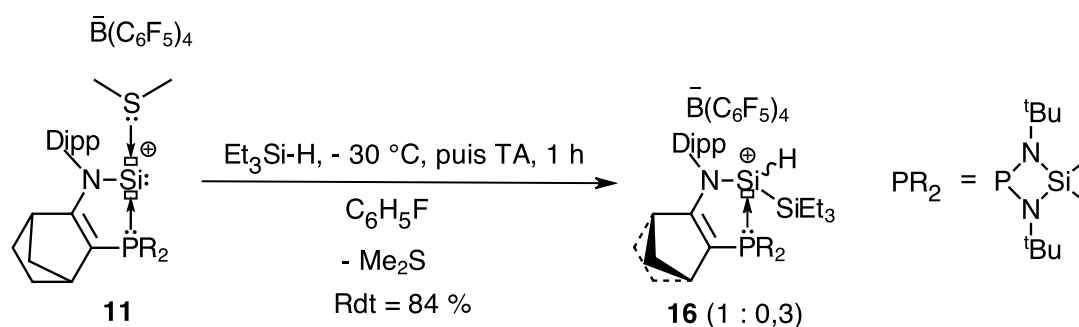
Ions silacyclopropénium			
	13	14	15
RMN- ³¹ P (δ ppm)	23,9 (<i>J</i> _{SiP} = 186,5 Hz)	33,2 (<i>J</i> _{SiP} = 219,0 Hz)	27,5 (<i>J</i> _{SiP} = 174,2 Hz)
RMN- ²⁹ Si (δ ppm)	-96,4 (<i>J</i> _{SiP} = 186,6 Hz)	-100,1 (<i>J</i> _{SiP} = 219,0 Hz)	-86,9 (<i>J</i> _{SiP} = 174,3 Hz)
RMN- ¹³ C (δ ppm)	152,4 (C1), 154,4 (C2)	190,1 (C1), 189,6 (C2)	160,3 (C1), 158,7 (C2)

Tableau 4 : Données RMN des ions silacyclopropénium **13-15**

On peut noter que les déplacements chimiques en RMN-²⁹Si (-96,4, -86,9 et -100,1 ppm) sont très blindés par rapport à celui du silylsilylium **12** (11,1 ppm), ce qui est typique pour les petits cycles à trois chaînons comme les sila-cyclopropènes (-110 à -120 ppm).^[25]

B.2.3. Réactivité avec le triéthylsilane

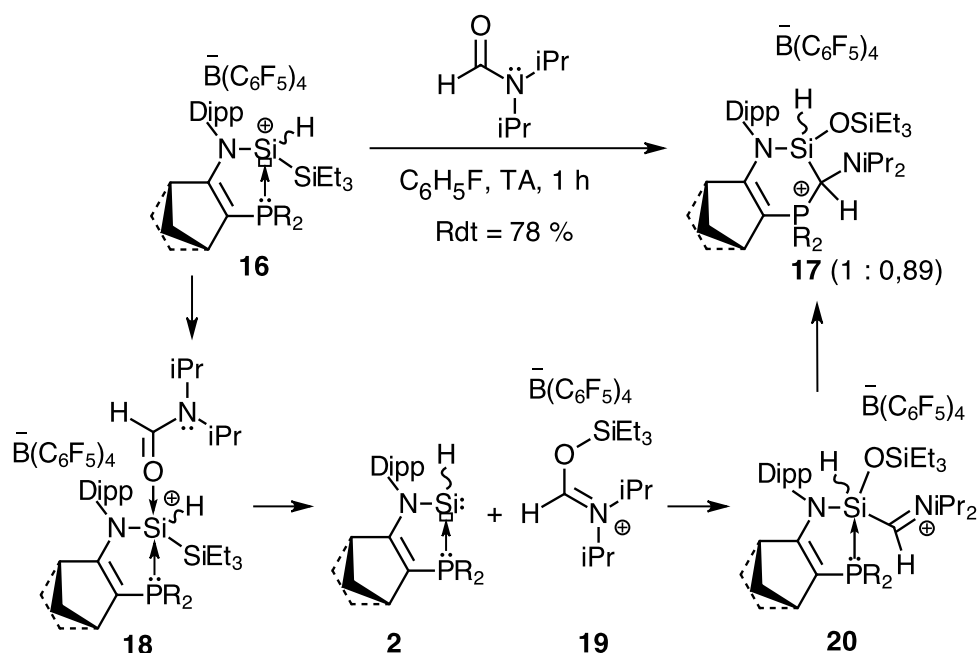
Le cation **11** réagit également avec le triéthylsilane par insertion dans la liaison Si-H (addition oxydante), pour conduire à l'ion silylium tétracoordiné **16**, accompagné de la décooordination du ligand diméthylsulfure (schéma 31). Le silylium **16** a été isolé sous la forme d'un solide orange pâle avec un rendement de 84 % et entièrement caractérisé par spectroscopie RMN et par cristallographie.

Schéma 31 : Réactivité du CS **11** avec le triéthylsilane

Le composé **16** est obtenu comme un mélange de deux diastéréoisomères (1 : 0,3), en raison de la présence de deux sites chiraux au niveau du bicycle et de l'atome de silicium. En RMN-³¹P, le diastéréoisomère majoritaire présente un déplacement chimique [$\delta = 49,4$ ppm ($^1J_{\text{SiP}} = 33,8$ Hz)] proche de celui observé pour les autres ions silyliums complexés avec une phosphine (23,9 - 37,6 ppm). La RMN-²⁹Si montre notamment les deux signaux correspondants au centre silylium à $\delta = -33,3$ ppm (d, $J_{\text{SiP}} = 34,2$ Hz) et au fragment SiEt₃ ($\delta = 20,5$ ppm). La présence de fragment Et₃Si-Si-H, confirmée par la RMN-¹H, qui montre un signal à 5.24 ppm avec des signaux satellites (3 %) sous la forme d'un doublet dédoublé avec deux constantes de couplage, une grande ($^1J_{\text{HSi}} = 187.7$ Hz) et une plus petite ($^2J_{\text{HP}} = 17.8$ Hz).

De façon intéressante l'ion silylium **16** reste réactif et réagit avec le diisopropylamide, dans le fluorobenzène, à température ambiante, pour conduire à la formation de l'ion phosphonium cyclique **17** (obtenu sous forme de deux diastéréoisomères), avec un rendement isolé de 78 % (schéma 32).

La formation de **17** a été confirmée par spectroscopie RMN et diffraction des rayons X. Notamment, la RMN-¹³C montre que le signal correspondant au groupement CH en α du phosphore apparaît sous la forme d'un doublet à $\delta = 58,6$ ppm avec une grande constante de couplage carbone-phosphore ($^1J_{\text{PC}} = 53,6$ Hz). Ce groupement CH, en RMN-¹H, apparaît à $\delta = 3,91$ ppm avec une grande constante de couplage phosphore-proton ($^2J_{\text{HP}} = 20,5$ Hz). Comme attendu, le signal correspondant à l'hydrogène directement connecté à l'atome de silicium (Si-H) est observé à $\delta = 5,54$ ppm ($^2J_{\text{HP}} = 4,2$ Hz) avec des signaux de satellites (3 %) sous forme de doublet dédoublés avec une grande constante de couplage Si-H ($^1J_{\text{HSi}} = 252,73$ Hz).

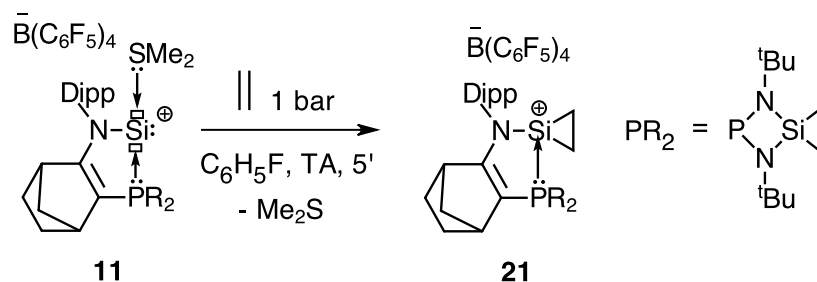
Schéma 32 : Réactivité du cation silylium **16**

La réaction commence probablement par la coordination de l'amide sur l'atome de silicium cationique pour former le complexe **18**, qui évolue par élimination réductrice, formant la liaison O-Si pour donner le silylène **2** et un sel d'iminium **19**. Le silylène **2** réagit ensuite par insertion dans la liaison C-O de **19** pour donner le cation iminium **20** qui, *in fine*, se réarrange par migration-1,2 du ligand phosphine en ion phosphonium **17**.

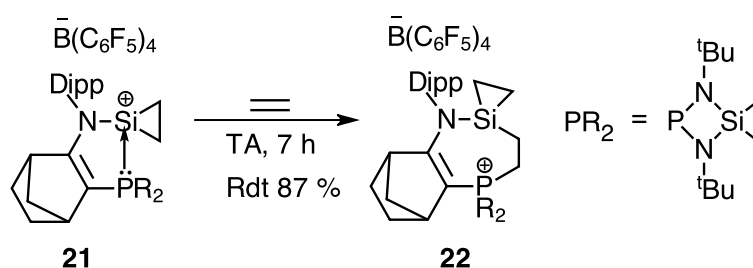
Cette réaction peut être vue comme une seconde activation au niveau d'un même centre silicié, qui permet à ce sel d'iminium de réagir avec le fragment de silane activé par la première réaction avec le cation silyliumylidène **11**.

B.2.4. Réactivité avec l'éthylène

Le complexe de silyliumylidène **11** réagit également de façon quasi-immédiate à température ambiante avec l'éthylène pour donner le cation silacyclopropyle **21** correspondant (schéma 33).

Schéma 33 : Réactivité du CS **11** dans la réaction de cycloaddition [2+1] avec l'éthylène

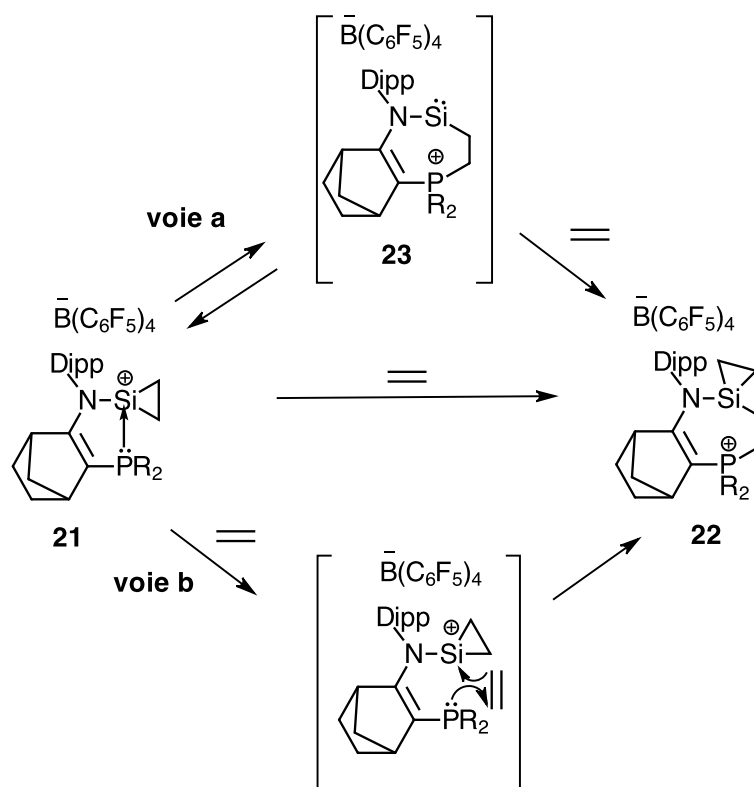
Le composé **21** a été entièrement caractérisé en RMN à basse température, en raison de sa grande réactivité. En RMN- ^{31}P , il présente un déplacement chimique ($\delta = 32,9$ ppm) à champ fort, comparé au CS **11** précurseur (67,0 ppm), mais dans la gamme de valeurs décrites pour les cations silylium **17-20** (23,9 - 49,4 ppm). La RMN- ^{29}Si montre un signal sous la forme d'un doublet à $\delta = -51,9$ ppm avec une grande constante de couplage ($J_{\text{Si-P}} = 175,5$ Hz), similaire aux déplacements chimiques observés pour les silacyclopropanes (-42 à -81,9 ppm).^[28,29] De plus, en RMN- ^{13}C , les deux atomes de carbone du cycle à trois chaînons apparaissent comme deux doublets, respectivement, à $\delta = 2,7$ ppm ($J_{\text{C-P}} = 2,5$ Hz) et à $\delta = 3,3$ ppm ($J_{\text{C-P}} = 2,2$ Hz). De façon intéressante, le cation silacyclopropyl **21**, généré *in situ*, en présence d'éthylène, réagit lentement avec un autre équivalent d'éthylène conduisant par cycloaddition [2+1], à la formation du phosphénium **22**, pourvu d'un cycle à sept chaînons, avec 87 % de rendement isolé (schéma 33).

Schéma 34 : Réactivité du cation silacyclopropénium **21** avec l'éthylène

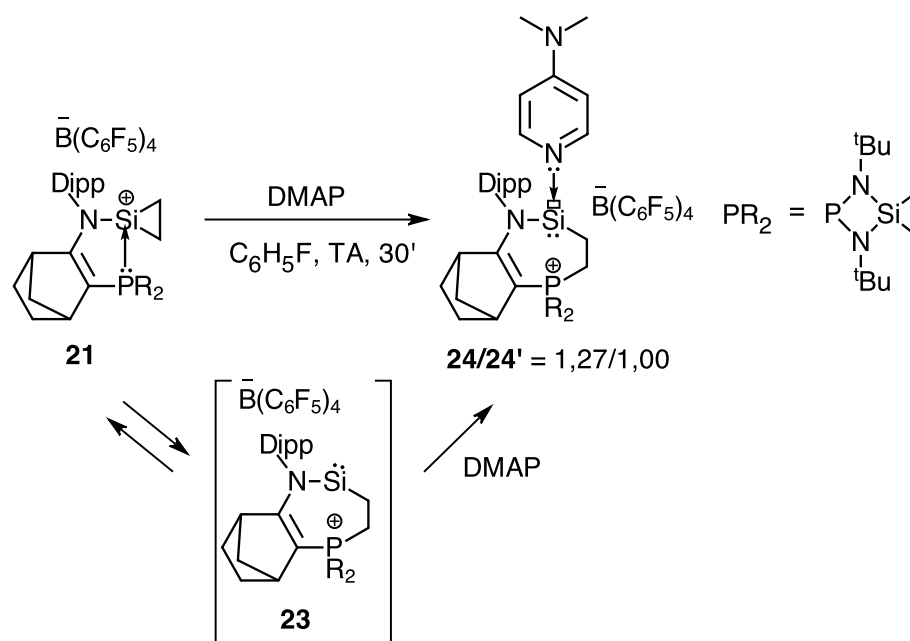
L'analyse de **22**, en spectroscopie RMN- ^{31}P , montre un déplacement chimique à $\delta = 54,5$ ppm et en RMN- ^{29}Si , on observe un signal sous la forme d'un doublet à $\delta = -38,9$ ppm avec une très faible constante de couplage ($J_{\text{C-P}} = 1,2$ Hz), en accord avec l'insertion d'une molécule d'éthylène entre les atomes de phosphore et de silicium. En RMN- ^{13}C , le signal correspondant au groupement CH_2 directement lié à l'atome de phosphore apparaît comme un doublet à $\delta = 31,6$ ppm avec une grande constante de couplage ($J_{\text{C-P}} = 61,7$ Hz) et le signal de l'autre groupement CH_2 adjacent à celui-ci présente un déplacement chimique de 1,99 ppm avec une petite constante de couplage ($J_{\text{C-P}} = 1,1$ Hz). Alors que les deux atomes de carbone du fragment silacyclopropénium affichent des déplacements chimiques, respectivement, de 1,44 et 1,97 ppm.

Pour expliquer la formation du produit **22**, on peut envisager deux mécanismes :

- 1) l'isomérisation du cation silacyclopropyle par une insertion migratoire formelle du fragment éthylène dans la liaison Si-P pour donner l'alkyl(amino)-silylène cyclique **23** qui réagit avec une deuxième molécule d'éthylène pour conduire à la formation de **22** (voie a, schéma 35) Ce dernier n'étant pas été observé par spectroscopie RMN, la conversion du cation silacyclopropyle **21** en silylène **23** devrait être un équilibre, à température ambiante, largement déplacé dans le sens de formation de **21**.
- 2) La réaction du cation silacyclopropyle avec une molécule d'éthylène comme une Paire de Lewis (le cation silylium + la phosphine) *via* l'insertion d'éthylène entre le phosphore et le silicium pour former le composé **22** (Voie b).


 Schéma 35 : Mécanismes probables de formation du composé **22**

Afin de comprendre le mécanisme réactionnel, nous avons envisagé la réaction du cation silacyclopropyle **21** avec la 4-(diméthylamino)pyridine (DMAP). Cette réaction permet de piéger l'alkyl(amino)silylène cyclique **23** en formant un complexe **24** donneur-accepteur du silylène avec la DMAP, ce qui confirme l'interconversion entre le cation silacyclopropyle **21** et le silylène **23** à température ambiante. Le complexe **24** a été obtenu sous la forme de deux diastéréoisomères (schéma 36).

Schéma 36 : Réaction de piégeage du silylène **23** avec la DMAP

La formation des diastéréoisomères **24** et **24'** a été confirmée par spectroscopie RMN, dont les valeurs caractéristiques sont données dans le tableau 5.

	24	24'
RMN- ³¹ P (δ ppm)	58,3	54,4
RMN- ²⁹ Si (δ ppm)	-13,7	-12,0
RMN- ¹³ C (δ ppm)	26,3 (<i>J</i> _{CP} = 60,2 Hz, C1), 4,1 (C2)	25,5 (<i>J</i> _{CP} = 60,3 Hz, C1), 3,8 (C2)
RMN- ¹ H (δ ppm)	2,48 (NCH ₃)	2,39 (NCH ₃)

Tableau 5 : Données caractéristiques des diastéréoisomères **24** et **24'** en spectroscopie RMN

L'analyse du diastéréoisomère majoritaire, en spectroscopie RMN-³¹P, montre un déplacement chimique à δ = 58,3 ppm, proche de celui observé pour le phosphonium **22** (54,5 ppm) et en RMN-²⁹Si, on observe un signal à δ = -13,7 ppm, légèrement déblindé comparé à **22** (-38,9 ppm). En RMN-¹³C, le signal correspondant au groupement CH₂ en α de l'atome de phosphore se présente sous la forme d'un doublet à δ = 26,3 ppm avec une grande constante

de couplage ($J_{C-P} = 60,2$ Hz) et le signal de l'autre groupement CH_2 adjacent à celui-ci présente un déplacement chimique de 4,1 ppm. Les protons des groupements NCH_3 , en RMN- 1H apparaissent avec un signal à $\delta = 2,48$ ppm, différent de celui du ligand DMAP libre (2,93 ppm).

- Études par les calculs DFT

L'hypothèse d'interconversion entre le cation silacyclopropyle **21** et le silylène **23** à température ambiante est confirmée par les résultats des calculs DFT qui montrent que la formation de **23** à partir de **21** est faiblement endothermique ($\Delta G_{21-23} = +1,8$ Kcal.mol $^{-1}$), avec une barrière énergétique, pour cette réaction, raisonnablement faible ($\Delta G_{21-23}^\ddagger = 22,1$ Kcal.mol $^{-1}$, figure 12).

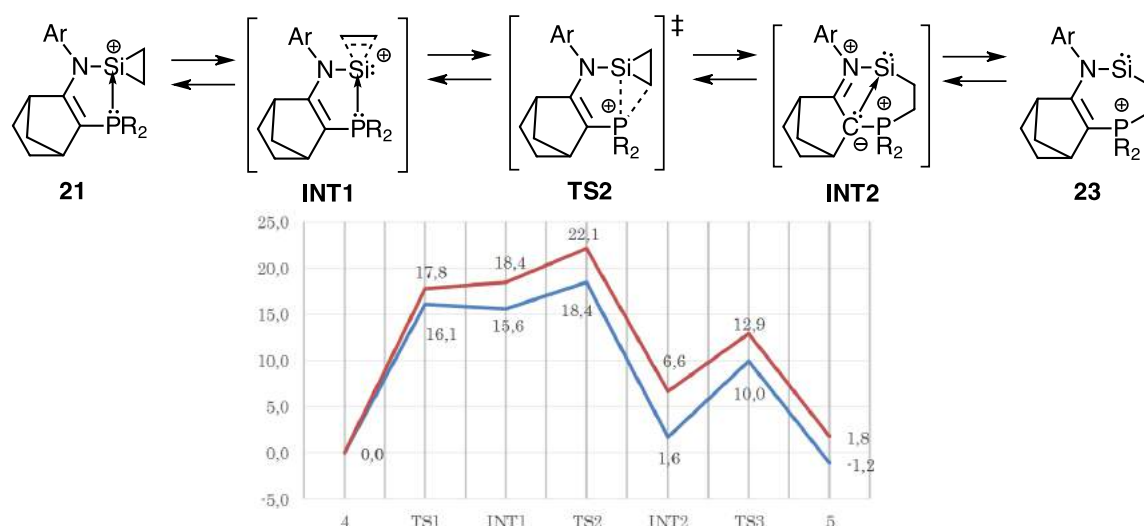


Figure 12 : Calculs DFT (au niveau de théorie M06-2X/6-31G(d)) : Mécanismes de l'interconversion entre le cation silacyclopropénium **21** et l'alkyl(amino)-silylène cyclique **23**

De plus, les calculs DFT renseignent également sur le mécanisme d'interconversion entre **21** et **23**, avec la formation d'un premier intermédiaire (**INT1**) sous la forme d'un cation silyliumylidène complexé avec l'éthylène. Ce résultat est corroboré avec la distance C-C du fragment silacyclopropane plus courte dans **INT1** (1,402 Å) que dans l'alkyl(amino)-silylène **23** (1,559 Å, figure 13). Ce premier intermédiaire (**INT1**) s'isomérise ensuite *via* une insertion migratoire de l'éthylène dans la liaison Si-P conduisant à un second intermédiaire (**INT2**). Celui-ci, conduit donc à l'alkyl(amino)-silylène cyclique **23** par réaction d'ouverture de cycle (figure 13). La conversion de **23** en **INT2** est exothermique ($\Delta G_{23-INT2} = -4,8$ Kcal.mol $^{-1}$) et procède donc avec un coût énergétique minimale ($\Delta G_{23-INT2}^\ddagger = 6,3$ Kcal.mol $^{-1}$).

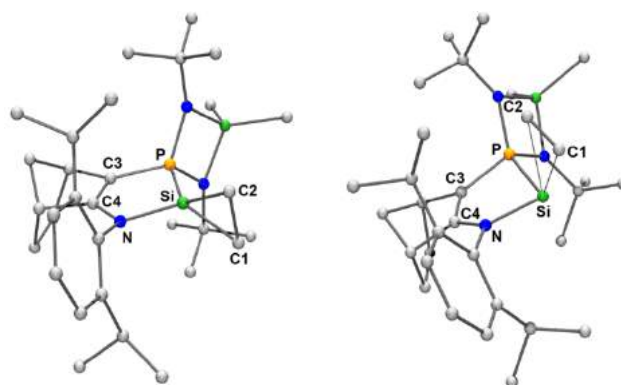


Figure 13 : Structure moléculaire calculée pour **21** et **INT1** (M06-2X/6-31G(d)). Longueur de liaison (Å) et angles (°) : **21** : Si-C1 : 1,839 ; Si-C2 : 1,841 ; C1-C2 : 1,559 ; Si-P : 2,268 ; N-Si : 1,766 ; **INT1** : Si-C1 : 2,016 ; Si-C2 : 2,251 ; C1-C2 : 1,402 ; Si-P : 2,347 ; N-Si : 1,797.

Les calculs DFT révèlent également une orbitale moléculaire BV, localisée principalement sur l'atome de silicium ($p_{\pi}\text{Si}$), plus basse en énergie (-4,1 eV) que celle calculée pour cAASi neutre **25** rapporté par Iwamoto et coll. (-1,16 eV, tableau 6 et 7).^[30] Il en est de même pour l'orbitale moléculaire HO, située au niveau du doublet non-liant du centre silicié qui présente une énergie de -10,0 eV, plus basse que celle obtenue pour le silylène **25** (-5,56 eV).

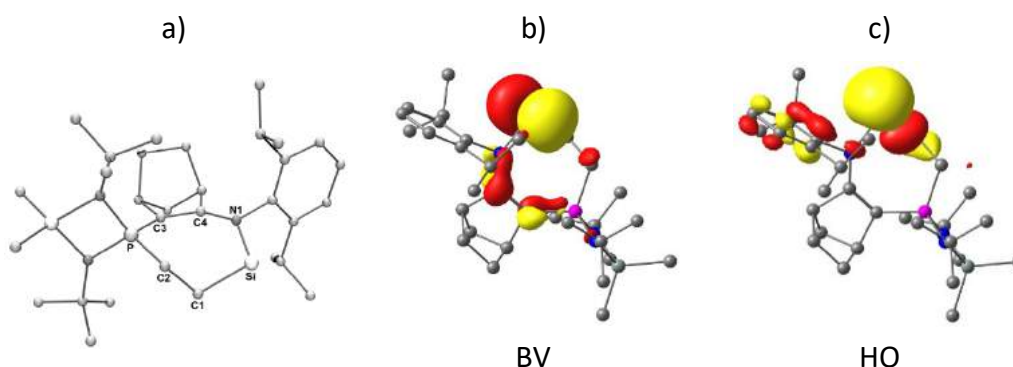
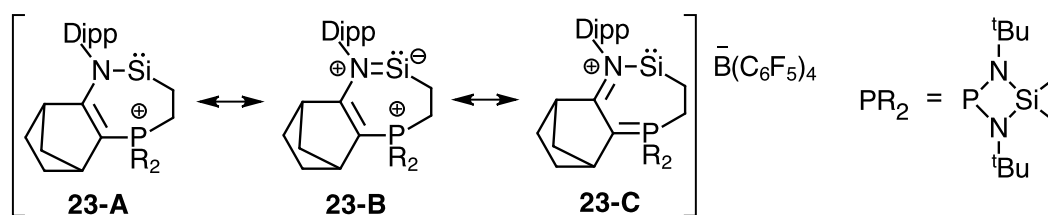


Tableau 6 : Structure calculée de **23** (a) et ses orbitales frontières (b: BV and c: HO). Longueur de liaison (Å) et angles (°) : N-Si : 1,783 ; Si-C1 : 1,926 ; C1-C2 : 1,540 ; C2-P : 1,812 ; P-C3 : 1,750 ; C3-C4 : 1,374 ; C4-N : 1,384 ; N-Si-C1 : 100,91.

cAASi _s	$\bar{\text{B}}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 	
	23	25 ^[30]
E_{BV} (eV)	-4,1	-1,16
E_{HO} (eV)	-10,0	-5,56
$\Delta E_{\text{s-T}}$ (Kcal.mol ⁻¹)	35,5	50,1

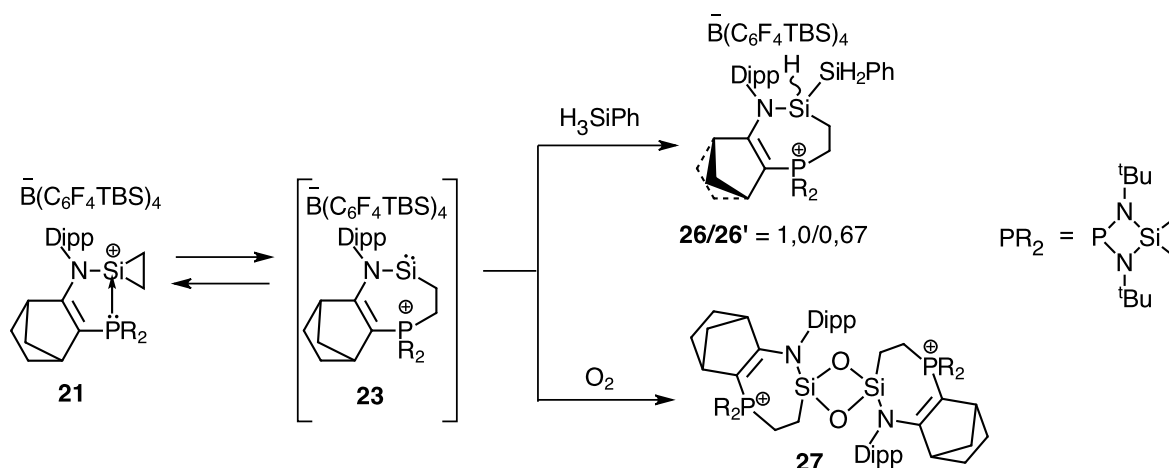
Tableau 7 : Comparatif des propriétés électroniques des cAASi_s **21** et **23**

La structure calculée de **23** montre une liaison Si-N (1.783 Å) plus longue que celle observée pour le cAASi **25** (1.715 Å) probablement en raison de la délocalisation de la paire libre du groupement amino vers le fragment phosphonium (mésomère **23-C**, schéma 36). De plus, elle montre un angle N-Si-C (100,9 °) plus ouvert que celui observé pour le cAASi **25** (92,6 °). Par conséquent, le silylène **23** présente un écart énergétique singulet-triplet ($\Delta G_{S-T} = 35,5$ Kcal.mol⁻¹) plus faible que celui du silylène **25** ($\Delta G_{S-T} = 50,1$ Kcal.mol⁻¹). Ce résultat suggère une grande réactivité du cAASi **23** (Tableau 6 et 7).

Schéma 37 : Formes mésomères de l'alkyl(amino)-silylène **23**

- Réactivité du silylène **23**

La très grande réactivité du silylène **23** a été démontrée par sa réaction avec le phénylsilane à température ambiante par insertion de silylène dans la liaison Si-H pour donner le disilane **26**. Le composé **26** a été obtenu sous forme de deux diastéréomères (1,00 : 0,67). Le silylène réagit également avec O₂ pour donner disiloxane cyclique **27**. Bien que le mécanisme de la réaction n'a pas été confirmé, la réaction du silylène avec O₂ résulte probablement de la formation transitoire de la silanone correspondante qui se dimérise pour donner le disiloxane cyclique **27**. La formation de **27** a été confirmée sans ambiguïté par une analyse structurale par diffraction des rayons X.

Schéma 38 : Réactivité de l'alkyl(amino)-silylène **23**

CONCLUSION

Nous avons montré dans ce chapitre que l'effet de ligand est considérable sur la stabilité et la réactivité des cations silyliumylidènes stabilisés par coordination de deux ligands. Ainsi, ceux stabilisés par la coordination de ligands fortement donneurs comme la pyridine, la DMAP et les carbènes N-hétérocycliques (NHCs), montrent une réactivité assez limitée, par contre ceux stabilisés par deux ligands faiblement coordinants comme un sulfure montre une réactivité très élevée. En effet, le cation silyliumylidène **11**, stabilisé par le diméthylsulfure, réagit de façon quasi-immédiate avec le butadiène, le triéthylsilane et les alcynes. Le cation silylium obtenu par la réaction de **11** avec un silane demeure réactif et l'activation d'une autre molécule de diisopropylamide par coupure de la liaison double C=O, conduit à un cation phosphonium stable. Ceci démontre clairement que le cation silyliumylidène **11** peut activer deux petites molécules différentes comme le font classiquement les métaux de transition.

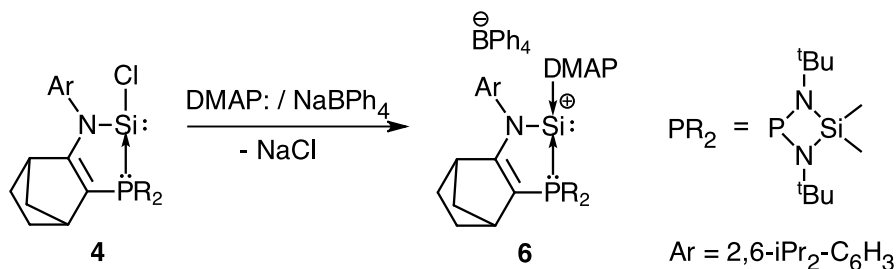
Le cation silyliumylidène **11** réagit également avec une molécule d'éthylène pour donner le cation silacyclopropyle correspondant. De façon très étonnante, ce cation cyclique à trois chaînons s'isomérisé réversiblement à température ambiante en alkyl(amino)silylène **23** *via* une insertion migratoire du fragment éthylène dans la liaison Si-P.

Références bibliographiques

- [1] G. Bertrand, *Science*, **2016**, *305*, 783–785.
- [2] L. A., E., Douglas, B., L., *Canadian Journal of Physics*, **1970**, *48*, 247–253.
- [3] A. Mitsuo Kira, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722–9723.
- [4] B. D. Rekken, T. M. Brown, J. C. Fettingner, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6504–6507.
- [5] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H. Stammler, *Science*, **2004**, *305*, 849–851.
- [6] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1986**, *25*, 164–164.
- [7] P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 12137–12143.
- [8] P. Jutzi, K. Leszczynska, B. Neumann, W. W. Schoeller, H. G. Stammler, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 2596–2599.
- [9] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. Van Wüllen, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 6730–6733.
- [10] H. X. Yeong, H. W. Xi, Y. Li, K. H. Lim, C. W. So, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 11786–11790.
- [11] C. W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948–3950.
- [12] C. W. So, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, R. B. Oswald, M. T. Gamer, P. G. Jones, S. Blaurock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12049–12054.
- [13] H. X. Yeong, Y. Li, C. W. So, *Organometallics* **2014**, *33*, 3646–3648.
- [14] Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 10074–10077.
- [15] D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cözar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 6585–6588.
- [16] A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 2866 - 2872.
- [17] B. Y. T. S. Cameron, R. E. Cordes, *Acta Cryst.* **1986**, *8*, 1242–1246.
- [18] R. Murugavel, M. Nethajia, J. Chandrasekharb, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1994**, 847–852.
- [19] Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 7147–7150.
- [20] A. C. Filippou, Y. N. Lebedev, O. Chernov, M. Straßmann, G. Schnakenburg, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 6974–6978.
- [21] S. U. Ahmad, T. Szilvási, S. Inoue, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12619–12622.
- [22] S. U. Ahmad, T. Szilvási, E. Irran, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5828–5836.
- [23] T. Agou, N. Hayakawa, T. Sasamori, T. Matsuo, D. Hashizume, N. Tokitoh, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 9246–9249.
- [24] B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618
- [25] J. Ohshita, N. Honda, K. Nada, T. Iida, T. Mihara, Y. Matsuo, A. Kunai, A. Naka, M. Ishikawa, *Organometallics* **2003**, *22*, 2436–2441.
- [26] R. Rodriguez, Y. Contie, R. Nougé, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, J. M. Sotiropoulos, T. Kato, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 14355–14358.
- [27] R. Rodriguez, D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cözar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 10414–10416.
- [28] B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 8400–8403.

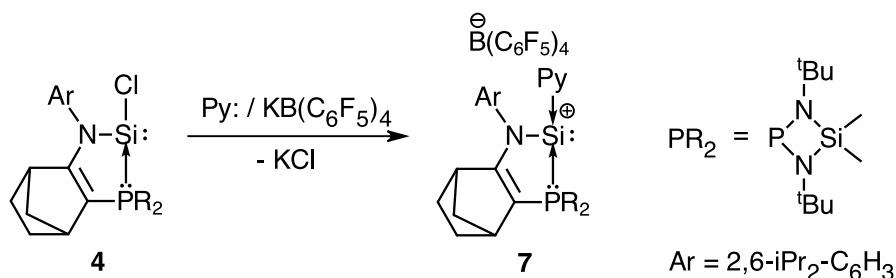
- [29] S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, 45, 2598–2601.
- [30] T. Kosai, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55, 15554–15558.

Partie expérimentale

Synthesis of silyliumylidene cation 6 :

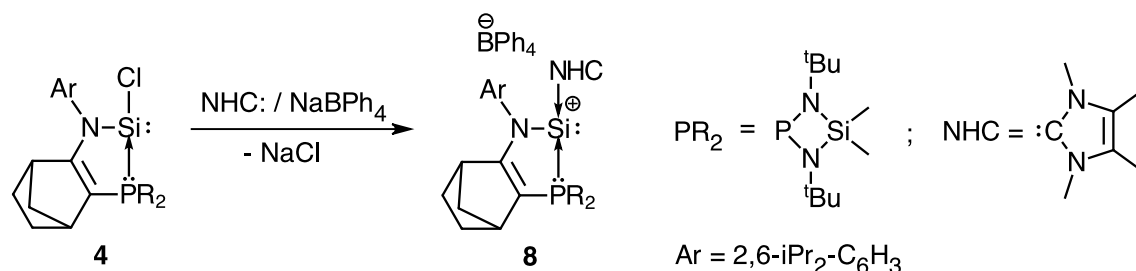
To a mixture of chlorosilylene **4** (0.89 g, 1.58 mmol) and DMAP (0.25 g, 2.05 mmol) in THF (10 ml) was added NaBPh₄ (0.54 g, 1.58 mmol) at room temperature. After 2.5 hours, the solution was filtered and all volatiles were removed under vacuum. The residue was washed with pentane to give **6** as yellow powder (1.25 g, Yield: 82 %). The crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained from a solution in THF/Et₂O at room temperature (0.31 g, Yield: 27 %).

Mp.: 111 °C, **¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈, 25 °C):** δ = 0.63 (s, 3H, SiCH₃), 0.64 (s, 3H, SiCH₃), 0.88 (m, 3H, CH_{3iPr}), 1.10 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.15 (s, 9H, CH_{3tBu}), 1.19 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.32 (m, CH_{3iPr}), 1.32 (m, 2H, CH₂), 1.43 (m, 1H, CH₂), 1.46 (s, 9H, CH_{3tBu}), 1.62 (m, 1H, CH₂), 1.63 (m, 1H, CH₂), 1.82 (m, 1H, CH₂), 2.52 (s, 6H, NCH₃), 2.64 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 2.99 (sept, J_{HH} = 6.5 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.35 (m, 1H, CH_{iPr}), 3.35 (m, 1H, CH_{bridgehead}), 6.38 (t, J_{HH} = 6.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 6.64 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, CH_{ar}), 6.79 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 8H, CH_{ar}), 7.21 (m, 1H, CH_{ar}), 7.27 (m, 8H, CH_{ar}), 7.33 (m, 2H, CH_{ar}), 7.36 (m, 2H, CH_{ar}). **¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, THF-d₈, 25 °C):** δ = 4.7 (d, J_{PC} = 2.3 Hz, SiCH₃), 5.8 (d, J_{PC} = 2.5 Hz, SiCH₃), 24.2 (s, CH_{3iPr}), 25.2 (s, CH_{3iPr}), 25.4 (s, CH_{3iPr}), 26.6 (s, CH₂), 26.7 (s, CH_{3iPr}), 28.9 (s, CH_{iPr}), 29.0 (d, J_{PC} = 1.7 Hz, CH₂), 30.2 (s, CH_{iPr}), 33.0 (d, J_{PC} = 3.5 Hz, CH_{3tBu}), 33.8 (s, CH_{3tBu}), 39.7 (s, NCH₃), 42.6 (d, J_{PC} = 5.9 Hz, CH_{bridgehead}), 44.8 (d, J_{PC} = 12.0 Hz, CH_{bridgehead}), 47.2 (d, J_{PC} = 6.4 Hz, CH₂), 52.6 (s, C_{t-Bu}), 53.5 (s, C_{t-Bu}), 103.2 (d, J_{PC} = 43.5 Hz, P-C=C-N), 109.2 (s, CH_{ar}), 122.0 (q, CH_{ar}), 125.8 (s, CH_{ar}), 125.9 (q, CH_{ar}), 126.4 (s, CH_{ar}), 129.3 (s, CH_{ar}), 137.3 (q, CH_{ar}), 137.7 (d, J_{PC} = 3.4 Hz, C_{ar}), 143.7 (s, CH_{ar}), 147.3 (s, C_{ar}), 147.5 (s, C_{ar}), 156.6 (s, C_{ar}), 165.4 (q, C_{ar}), 180.3 (d, J_{PC} = 33.5 Hz, P-C=C-N). **³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, THF-d₈, 25 °C):** δ = 64.7 (J_{SiP} = 178.4 Hz). **²⁹Si{¹H}-NMR (59 MHz, THF-d₈, δ ppm, 25 °C):** δ = -14.5 (d, J_{SiP} = 178.4 Hz, Si-DMAP), 13.7 (d, J_{SiP} = 3.1 Hz, SiCH₃). **¹¹B{¹H}-NMR (500 MHz, THF-d₈, 25 °C):** δ = -6.5.

Synthesis of silyliumylidene cation 7 :

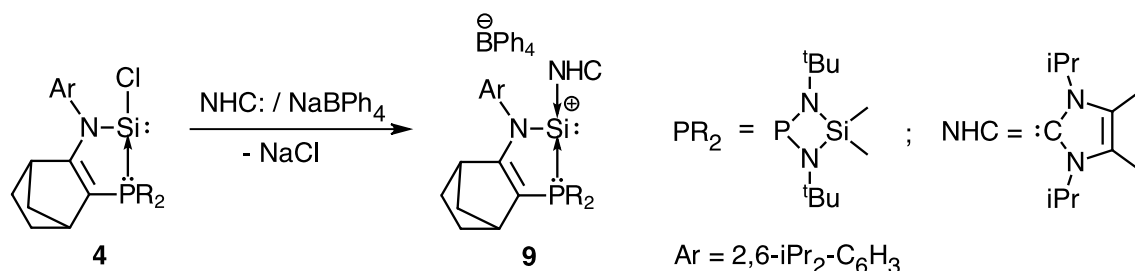
To a mixture of chlorosilylene **4** (51 mg, 0.09 mmol) and pyridine (8 μL , 0.09 mmol) in fluorobenzene (0.5 ml) was added $\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (65 mg, 0.09 mmol) at room temperature. After 1 hour, the solution of **7** was filtered and analysed by NMR spectroscopy.

^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, 25 $^\circ\text{C}$): δ = 0.63 (s, 3H, SiCH_3), 0.64 (s, 3H, SiCH_3), 0.88 (m, 3H, CH_3iPr), 1.10 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_3iPr), 1.15 (s, 9H, CH_3tBu), 1.19 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_3iPr), 1.32 (m, CH_3iPr), 1.32 (m, 2H, CH_2), 1.43 (m, 1H, CH_2), 1.46 (s, 9H, CH_3tBu), 1.62 (m, 1H, CH_2), 1.63 (m, 1H, CH_2), 1.82 (m, 1H, CH_2), 2.52 (s, 6H, NCH_3), 2.64 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.99 (sept, J_{HH} = 6.5 Hz, 1H, CHiPr), 3.35 (m, 1H, CHiPr), 3.35 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 6.61 (m, 2H, CH_{ar}), 6.71 (m, 1H, CH_{ar}), 6.89 (m, 1H, CH_{arPy}), 7.33 (m, 2H, CH_{arPy}), 7.86 (m, 2H, CH_{arPy}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, 25 $^\circ\text{C}$):** δ = 2.7 (d, J_{PC} = 2.4 Hz, SiCH_3), 3.7 (d, J_{PC} = 2.8 Hz, SiCH_3), 22.3 (s, CH_3iPr), 23.3 (s, CH_3iPr), 24.3 (s, CH_2), 24.9 (d, J_{PC} = 2.6 Hz, CH_3iPr), 26.7 (s, CH_3iPr), 26.9 (m, CH_2), 27.0 (s, CHiPr), 28.8 (s, CHiPr), 30.5 (d, J_{PC} = 5.0 Hz, CH_3tBu), 32.0 (d, J_{PC} = 2.9 Hz, CH_3tBu), 40.9 (d, J_{PC} = 5.6 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 43.3 (d, J_{PC} = 12.1 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 45.6 (d, J_{PC} = 3.3 Hz, CH_2), 50.5 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 51.9 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 101.1 (d, J_{PC} = 39.9 Hz, P-C=C-N), 124.3 (s, CH_{ar}), 125.3 (s, CH_{ar}), 128.2 (s, CH_{ar}), 135.0 (d, J_{CF} = 245.1 Hz, C_{ar}), 135.4 (d, J_{CF} = 245.1 Hz, C_{ar}), 135.5 (d, J_{PC} = 4.3 Hz, C_{ar}), 141.3 (s, CH_{ar}), 142.8 (s, CH_{ar}), 145.3 (s, C_{ar}), 145.6 (s, C_{ar}), 148.3 (d, J_{CF} = 241.3 Hz, C_{ar}), 148.8 (s, CH_{ar}), 184.3 (d, J_{PC} = 36.7 Hz, P-C=C-N). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, 25 $^\circ\text{C}$):** δ = 63.6 (J_{SiP} = 175.1 Hz). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, δppm , 25 $^\circ\text{C}$):** δ = -15.7 (d, J_{SiP} = 175.1 Hz, Si-Py), 15.1 (d, J_{SiP} = 3.6 Hz, SiCH_3). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (500 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, 25 $^\circ\text{C}$):** δ = -6.5. **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (372.5 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{C}_6\text{D}_6$):** -113.9 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$), -132.7 (m, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -163.7 (t, J_{FF} = 20.0 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -167.5 (t, J_{FF} = 19.8 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$).

Synthesis of silyliumylidene cation **8 :**

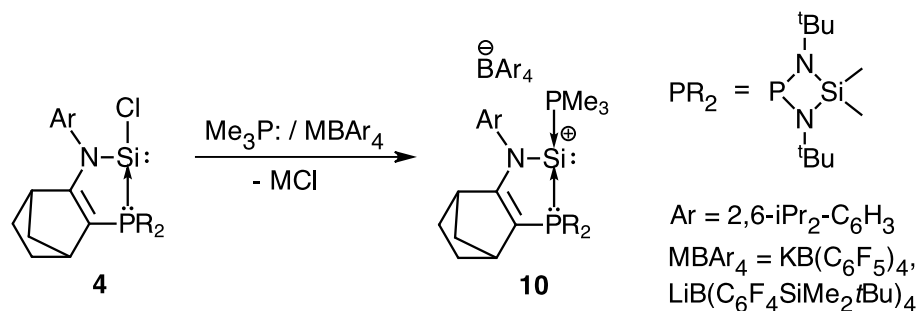
To a mixture of chlorosilylene **4** (1.05 g, 1.86 mmol) and NHC (0.30 g, 2.42 mmol) in THF (10 ml) was added NaBPh₄ (0.64 g, 1.86 mmol) at room temperature. After 15 min., the solution was filtered and all volatiles were removed under vacuum. The residue was washed with pentane to give **8** as orange powder (1.31 g, Yield: 73 %). The crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained from a solution in THF/Et₂O at -30 °C (0.032 g, Yield: 10 %).

Mp.: 215 °C, **¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈, 25 °C):** δ = 0.52 (s, 3H, SiCH₃), 0.66 (s, 3H, SiCH₃), 0.67 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH₃iPr), 1.07 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH₃iPr), 1.19 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH₃iPr), 1.21 (s, 9H, CH₃tBu), 1.38 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH₃iPr), 1.43 (d, J_{HH} = 8.6 Hz, 1H, CH₂), 1.47 (s, 9H, CH₃tBu), 1.64 (m, 1H, CH₂), 1.65 (m, 1H, CH₂), 1.69 (m, 2H, CH₂), 1.73 (s, 6H, H₃C-C=C-CH₃), 1.83 (m, 1H, CH₂), 2.63 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 2.88 (sept, J_{HH} = 7.1 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.00 (s, 6H, CNCH₃), 3.24 (sept, J_{HH} = 7.1 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.38 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 6.65 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, CH_{ar}), 6.80 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 8H, CH_{ar}), 7.19 (dd, J_{HH} = 7.4 Hz, 1.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.25 (m, 8H, CH_{ar}), 7.29 (m, 8H, CH_{ar}). **¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, THF-d₈, 25 °C):** δ = 3.8 (d, J_{PC} = 2.8 Hz, SiCH₃), 5.9 (d, J_{PC} = 3.0 Hz, SiCH₃), 8.8 (s, H₃C-C=C-CH₃), 20.8 (s, CH₃iPr), 24.9 (s, CH₃iPr), 25.5 (s, CH₃iPr), 26.1 (d, J_{PC} = 2.2 Hz, CH₃iPr), 26.5 (d, J_{PC} = 2.2 Hz, CH₂), 28.7 (d, J_{PC} = 1.9 Hz, CH₂), 28.8 (s, CH_{iPr}), 29.7 (s, CH_{iPr}), 35.2 (d, J_{PC} = 4.0 Hz, CNCH₃), 32.5 (d, J_{PC} = 5.6 Hz, CH₃tBu), 34.0 (d, J_{PC} = 2.8 Hz, CH₃tBu), 43.4 (d, J_{PC} = 4.4 Hz, CH_{bridgehead}), 44.8 (d, J_{PC} = 11.1 Hz, CH_{bridgehead}), 48.3 (d, J_{PC} = 3.6 Hz, CH₂), 52.8 (d, J_{PC} = 1.3 Hz, C_t-Bu), 53.9 (s, C_t-Bu), 102.8 (d, J_{PC} = 48.0 Hz, P-C=C-N), 121.9 (s, CH_{ar}), 125.6 (s, CH_{ar}), 125.9 (q, CH_{ar}), 126.4 (s, CH_{ar}), 129.7 (s, CH_{ar}), 130.1 (s, H₃C-C=C-CH₃), 137.3 (q, CH_{ar}), 139.7 (d, J_{PC} = 1.7 Hz, C_{ar}), 147.5 (s, C_{ar}), 147.8 (s, C_{ar}), 157.1 (d, J_{PC} = 6.7 Hz, CNCH₃), 165.3 (q, C_{ar}), 178.1 (d, J_{PC} = 32.0 Hz, P-C=C-N). **³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, THF-d₈, 25 °C):** δ = 67.6 (J_{SiP} = 196.6 Hz). **²⁹Si{¹H}-NMR (59 MHz, THF-d₈, 25 °C):** δ = -26.8 (d, J_{SiP} = 196.5 Hz, Si-NHC), 12.0 (d, J_{SiP} = 3.4 Hz, SiCH₃). **¹¹B{¹H}-NMR (500 MHz, THF-d₈, 25 °C):** δ = -6.5.

Synthesis of silyliumylidene cation 9 :

To a mixture of chlorosilylene **4** (0.15 g, 0.27 mmol) and NHC (0.30 g, 2.42 mmol) in THF (10 ml) was added NaBPh₄ (49.4 mg, 0.27 mmol) at room temperature. After 4 hour, the solution of **9** was filtered and analysed by NMR spectroscopy.

Mp.: 215 °C, **¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈, 25 °C):** δ = 0.62 (s, 3H, SiCH₃), 0.71 (s, 3H, SiCH₃), 0.58 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 0.96 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.27 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.31 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH_{3iPr}), 1.37 (s, 9H, CH_{3tBu}), 1.38 (s, 12H, CH_{3iPr}), 1.43 (m, 3H, CH₂), 1.47 (s, 9H, CH_{3tBu}), 1.58 (m, 1H, CH₂), 1.67 (m, 1H, CH₂), 1.87 (m, 1H, CH₂), 2.00 (s, 6H, H₃C-C=C-CH₃), 2.57 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 2.71 (sept, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.09 (sept, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.52 (s, 1H, CH_{bridgehead}), 4.16 (sept, J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, NCH_{3iPr}), 6.72 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, CH_{ar}), 6.86 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, CH_{ar}), 7.16 (dd, J_{HH} = 7.7 Hz, 1.6 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.30 (overlapped, 1H, CH_{ar}), 7.31 (m, 8H, CH_{ar}), 7.38 (dd, J_{HH} = 7.7 Hz, 1.6 Hz, 1H, CH_{ar}). **¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, THF-d₈, 25 °C):** δ = 3.7 (d, J_{PC} = 2.7 Hz, SiCH₃), 5.9 (d, J_{PC} = 3.8 Hz, SiCH₃), 8.1 (s, H₃C-C=C-CH₃), 22.1 (s, CH_{3iPr}), 23.6 (s, NCH_{3iPr}), 24.2 (s, CH_{3iPr}), 25.3 (s, CH_{3iPr}), 25.5 (d, CH_{3iPr}), 26.4 (s, CH₂), 27.0 (d, J_{PC} = 2.6 Hz, CH₂), 28.0 (s, CH_{iPr}), 28.2 (s, CH_{iPr}), 32.0 (d, J_{PC} = 5.1 Hz, CH_{3tBu}), 32.7 (d, J_{PC} = 3.0 Hz, CH_{3tBu}), 43.4 (d, J_{PC} = 4.2 Hz, CH_{bridgehead}), 43.7 (d, J_{PC} = 9.5 Hz, CH_{bridgehead}), 47.5 (d, J_{PC} = 3.0 Hz, CH₂), 48.3 (s, NCH_{iPr}), 52.2 (d, J_{PC} = 1.3 Hz, C_{t-Bu}), 52.7 (s, C_{t-Bu}), 105.9 (d, J_{PC} = 42.6 Hz, P-C=C-N), 120.9 (s, CH_{ar}), 124.6 (s, CH_{ar}), 124.8 (q, CH_{ar}), 125.8 (s, CH_{ar}), 128.6 (s, CH_{ar}), 130.3 (s, H₃C-C=C-CH₃), 136.3 (q, CH_{ar}), 137.2 (s, C_{ar}), 146.4 (s, C_{ar}), 146.7 (s, C_{ar}), 153.5 (d, J_{PC} = 20.7 Hz, CNCH₃), 164.3 (q, C_{ar}), 174.0 (d, J_{PC} = 27.0 Hz, P-C=C-N). **³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, THF-d₈, 25 °C):** δ = 65.5 (J_{SiP} = 234.2 Hz). **²⁹Si{¹H}-NMR (59 MHz, THF-d₈, 25 °C):** δ = -28.4 (d, J_{SiP} = 234.2 Hz, Si-NHC), 11.5 (brs, SiCH₃). **¹¹B{¹H}-NMR (500 MHz, THF-d₈, 25 °C):** δ = -6.5.

Synthesis of silyliumylidene cation **10 :**

To a mixture of chlorosilylene **4** (0.37 g, 0.67 mmol) and triméthylphosphine (0.34 mL, 3.35 mmol) in fluorobenzene (10 ml) was added $\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (0.49 g, 0.67 mmol) at room temperature. After 30 min., the solution was filtered and all volatiles were removed under vacuum. to give **10** as yellow powder (0.68 g, Yield: 80 %).

To a mixture of chlorosilylene **4** (28 mg, 0.05 mmol) and triméthylphosphine (25 μL , 0.05 mmol) in Toluene (0.5 ml) was added $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{TBS})_4$ (65 mg, 0.45 mmol) at room temperature, After 12 hours without stirring of solution, **10** was obtained as yellow crystals.

Mp : 130 °C.

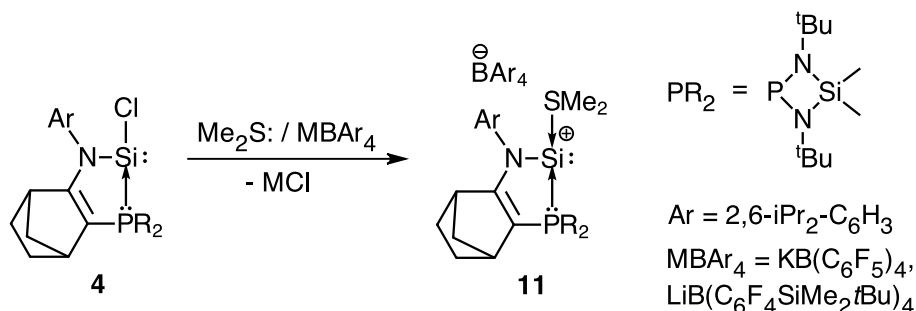
Major isomer 10 with $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}^-$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{C}_6\text{D}_6$, 25 °C): 0.30 (s, 3H, SiCH_3), 0.40 (s, 3H, SiCH_3), 0.97 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3/\text{Pr}}$), 1.05 (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3/\text{Pr}}$), 1.07 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3/\text{Pr}}$), 1.10 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.14 (m, 9H, PCH_3), 1.16 (m, 1H, CH_2), 1.17 (m, 1H, CH_2), 1.21 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.23 (d, $J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3/\text{Pr}}$), 1.44 (m, 1H, CH_2), 1.44 (m, 2H, CH_2), 1.50 (m, 1H, CH_2), 1.62 (m, 1H, CH_2), 2.32 (m, 1H, CH_{tdp}), 2.77 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, CH_{Pr}), 2.87 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1H, CH_{Pr}), 3.13 (s, 1H, CH_{tdp}), 7.01 (m, 1H, CH_{ar}), 7.06 (m, 1H, CH_{ar}), 7.16 (m, 2H, CH_{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{C}_6\text{D}_6$, 25 °C):** $\delta = 3.7$ (d, $J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, SiCH_3), 5.2 (d, $J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, SiCH_3), 11.9 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 30.7$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, PCH_3), 24.0 (s, $\text{CH}_{3/\text{Pr}}$), 24.1 (s, $\text{CH}_{3/\text{Pr}}$), 25.2 (s, $\text{CH}_{3/\text{Pr}}$), 25.5 (s, CH_2), 26.6 (d, $J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, $\text{CH}_{3/\text{Pr}}$), 28.0 (s, CH_{Pr}), 28.1 (s, CH_2), 29.3 (s, CH_{Pr}), 32.4 (d, $J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.9 (d, $J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 42.0 (d, $J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, CH_{tdp}), 44.2 (d, $J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, CH_{tdp}), 47.6 (s, CH_2), 52.3 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 53.0 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 104.7 (d, $J_{\text{PC}} = 48.7$ Hz, $\text{P-C}\equiv\text{C-N}$), 124.4 (s, CH_{ar}), 125.7 (s, CH_{ar}), 129.1 (s, CH_{ar}), 135.5 (d, $J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, C_{ar}), 136.0 (d, $J_{\text{CF}} = 242.6$ Hz, C_{ar}), 137.9 (d, $J_{\text{CF}} = 242.6$ Hz, C_{ar}), 146.0 (s, C_{ar}), 146.7 (s, C_{ar}), 149.0 (d, $J_{\text{CF}} = 240.6$ Hz, C_{ar}), 181.0 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 30.7$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, $\text{P-C}\equiv\text{C-N}$). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{C}_6\text{D}_6$, 25 °C):** $\delta = 64.4$ (d, $J_{\text{PP}} = 19.1$ Hz, $J_{\text{SiP}} = 171.8$ Hz, Si-PR), -28.2 (d, $J_{\text{PP}} = 19.1$ Hz, $J_{\text{SiP}} = 223.3$ Hz, Si-PMe_3). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{C}_6\text{D}_6$, 25 °C):** $\delta = 44.5$ (dd, $J_{\text{SiP}} = 171.6$ Hz, $J_{\text{SiP}} = 223.2$ Hz, P-Si-P), 24.1 (d, $J_{\text{SiP}} = 4.3$ Hz, SiCH_3). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (500 MHz,**

C₆H₅F/C₆D₆, 25 °C): δ = -16.1. **¹⁹F{¹H}-NMR (372.5 MHz, C₆H₅F/C₆D₆):** -113.9 (s, C₆H₅F), -132.7 (m, B(C₆F₅)₄), -163.7 (t, J_{FF} = 20.0 Hz, B(C₆F₅)₄), -167.5 (t, J_{FF} = 19.8 Hz, B(C₆F₅)₄).

Minor isomer 10' with (C₆F₅)B⁻

¹H-NMR (500 MHz, C₆H₅F/C₆D₆, 25 °C): δ = 0.48 (s, 3H, SiCH₃), 1.09 (m, 9H, PCH₃), 2.20 (m, 1H, CH_{tdp}), 2.77 (sept, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.54 (sept, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.06 (s, 1H, CH_{tdp}). **¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆H₅F/C₆D₆, 25 °C):** δ = 3.6 (d, J_{PC} = 2.0 Hz, SiCH₃), 5.6 (d, J_{PC} = 1.9 Hz, SiCH₃), 11.8 (dd, $^1J_{PC}$ = 31.3 Hz, $^2J_{PC}$ = 7.1 Hz, PCH₃), 23.2 (s, CH_{3iPr}), 25.7 (s, CH₂), 26.1 (s, CH_{3iPr}), 26.4 (s, CH_{3iPr}), 26.6 (s, CH_{3iPr}), 27.7 (s, CH_{iPr}), 27.9 (s, CH₂), 29.2 (d, J_{PC} = 1.5 Hz, CH_{iPr}), 32.0 (d, J_{PC} = 7.2 Hz, CH_{3tBu}), 32.8 (d, J_{PC} = 3.0 Hz, CH_{3tBu}), 41.4 (d, J_{PC} = 3.2 Hz, CH_{tdp}), 43.5 (d, J_{PC} = 12.9 Hz, CH_{tdp}), 51.0 (s, CH₂), 52.1 (s, C_{t-Bu}), 53.1 (s, C_{t-Bu}), 106.4 (d, J_{PC} = 49.8 Hz, P-C=C-N), 125.7 (s, CH_{ar}), 133.6 (d, J_{PC} = 4.4 Hz, C_{ar}), 136.0 (d, J_{CF} = 242.6 Hz, C_{ar}), 137.9 (d, J_{CF} = 242.6 Hz, C_{ar}), 146.1 (s, C_{ar}), 147.3 (s, C_{ar}), 149.0 (d, J_{CF} = 240.6 Hz, C_{ar}), 183.3 (dd, $^2J_{PC}$ = 30.6 Hz, $^3J_{PC}$ = 8.3 Hz, P-C=C-N). **³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, C₆H₅F/C₆D₆, 25 °C):** 62.0 (d, J_{PP} = 23.1 Hz, J_{SiP} = 162.6 Hz, Si-PR), -28.0 (d, J_{PP} = 19.1 Hz, Si-PMe₃). **²⁹Si{¹H}-NMR (59 MHz, C₆H₅F/C₆D₆, 25 °C):** δ = 29.5 (dd, J_{SiP} = 162.8 Hz, J_{SiP} = 223.5 Hz, P-Si-P), 17.4 (d, J_{SiP} = 6.3 Hz, SiCH₃). **¹¹B{¹H}-NMR (500 MHz, C₆H₅F/C₆D₆, δ ppm, 25 °C):** δ = -16.1. **¹⁹F{¹H}-NMR (372.5 MHz, C₆H₅F/C₆D₆):** -113.9 (s, C₆H₅F), -132.7 (m, B(C₆F₅)₄), -163.7 (t, J_{FF} = 20.0 Hz, B(C₆F₅)₄), -167.5 (t, J_{FF} = 19.8 Hz, B(C₆F₅)₄).

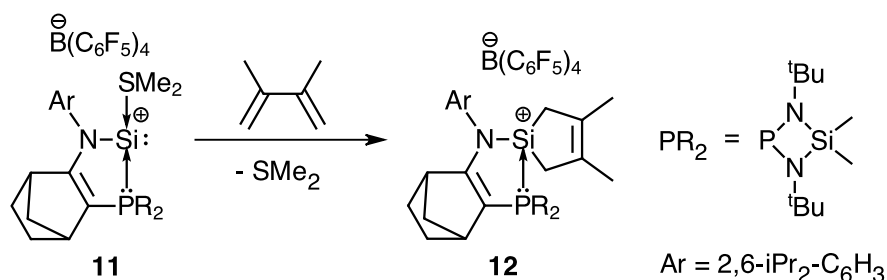
Synthesis of silyliumylidene cation **11 :**

To a mixture of chlorosilylene **4** (0.32 g, 0.56 mmol) and dimethylsulfide (0.52 g, 8.45 mmol) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (3 ml) was added $\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (0.65 g, 0.91 mmol) at room temperature. After 3 h., the solution was filtered and all volatiles were removed under vacuum to give **11** as yellow powder (0.46 g, Yield: 65 %).

To a mixture of chlorosilylene **4** (0.25 g, 0.45 mmol) and dimethylsulfide (0.42 g, 6.80 mmol) in Toluene (3 ml) was added $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{TBS})_4$ (0.58 g, 0.45 mmol) at room temperature. After 12 hours without stirring of solution, **11** was obtained as yellow crystals (0.49 g, Yield: 67 %).

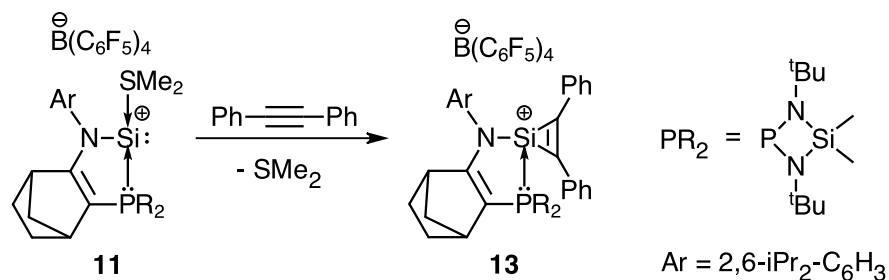
11 with $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}^-$

Mp.: 234 °C. **$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{C}_6\text{D}_6$, 25 °C):** δ = 0.27 (s, 3H, SiCH_3), 0.38 (s, 3H, SiCH_3), 1.00 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.02 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.06 (d, J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.08 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.16 (m, 1H, CH_2), 1.17 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.26 (d, J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.41 (m, 1H, CH_2), 1.44 (m, 1H, CH_2), 1.46 (m, 2H, CH_2), 1.61 (m, 1H, CH_2), 1.66 (s, 6H, SCH_3), 2.30 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.71 (sept, J_{HH} = 6.6 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.99 (sept, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.06 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 7.01 (m, 1H, CH_{ar}), 7.06 (m, 1H, CH_{ar}), 7.15 (m, 1H, CH_{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{C}_6\text{D}_6$, 25 °C):** δ = 3.0 (d, J_{PC} = 2.2 Hz, SiCH_3), 4.4 (d, J_{PC} = 2.4 Hz, SiCH_3), 18.0 (s, SCH_3), 22.2 (s, CH_2), 23.0 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 23.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.2 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.8 (s, CH_2), 24.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 27.3 (s, CH_{iPr}), 28.8 (s, CH_{iPr}), 31.8 (d, J_{PC} = 5.2 Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.3 (d, J_{PC} = 3.4 Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 41.7 (d, J_{PC} = 5.1 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 43.5 (d, J_{PC} = 12.6 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 46.9 (d, J_{PC} = 2.1 Hz, CH_2), 52.1 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 52.7 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 103.8 (d, J_{PC} = 38.9 Hz, $\text{P-C}\equiv\text{C-N}$), 124.4 (s, CH_{ar}), 125.2 (s, CH_{ar}), 128.6 (s, CH_{ar}), 134.3 (d, J_{PC} = 4.8 Hz, C_{ar}), 137.0 (d, J_{CF} = 235.4 Hz, C_{ar}), 138.9 (d, J_{CF} = 231.7 Hz, C_{ar}), 146.3 (s, C_{ar}), 146.4 (s, C_{ar}), 149.1 (d, J_{CF} = 240.2 Hz, C_{ar}), 185.3 (d, J_{PC} = 36.8 Hz, $\text{P-C}\equiv\text{C-N}$). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{C}_6\text{D}_6$, 25 °C):** δ = 67.0 (J_{SiP} = 167.0 Hz). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{C}_6\text{D}_6$, 25 °C):** δ = -15.7 (d, J_{SiP} = 167.0 Hz, Si-SMe_2), 17.5 (d, J_{SiP} = 3.0 Hz, SiCH_3). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{C}_6\text{D}_6$, 25 °C):** δ = -16.1. **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (372.5 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{C}_6\text{D}_6$):** -113.9 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$), -132.6 (m, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -163.7 (t, J_{FF} = 20.0 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -167.5 (t, J_{FF} = 19.8 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$).

Synthesis of silacyclopentenium cation **12 :**

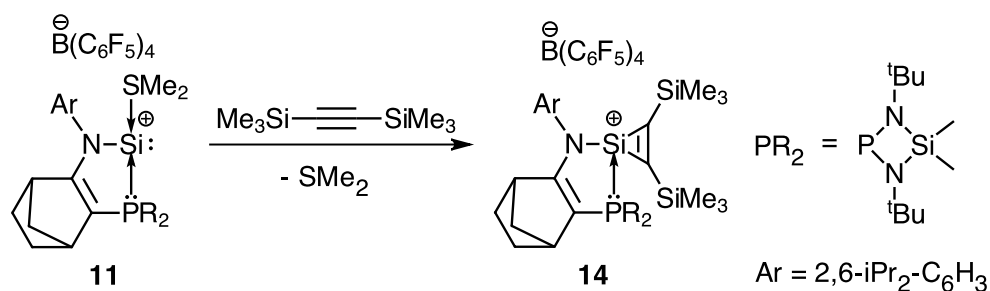
To a mixture of **11** (0.29 g, 0.24 mmol) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (2 ml) was added 2,6-dimethylbutadiene (2.7 μL , 0.23 mmol) at room temperature. After 20 minutes, all volatiles were removed under vacuum. The residue was washed with pentane to give **12** as orange powder (0.24 g, Yield: 81 %). The crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained from a solution in $\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_{12}$ at RT (30 mg, Yield: 34 %).

Mp.: 171 °C, **^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = 0.56 (s, 3H, SiCH_3), 0.75 (s, 3H, SiCH_3), 1.16 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.24 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.28 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.35 (overlapped, 1H, CH_2), 1.35 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.37 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.55 (m, 1H, CH_2), 1.60 (s, 3H, $\text{H}_3\text{CC}=\text{CCH}_3$), 1.69 (s, 3H, $\text{H}_3\text{CC}=\text{CCH}_3$), 1.73 (m, 2H, CH_2), 1.92 (m, 4H, CH_2 , Norb,Cp), 2.06 (brs, 2H, CH_2 , Cp), 2.71 (brs, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.80 (sept, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2.95 (sept, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.37 (brs, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 7.22 (d, 1H, J_{HH} = 7.8 Hz, CH_{ar}), 7.23 (d, 1H, J_{HH} = 7.8 Hz, CH_{ar}), 7.36 (t, 1H, J_{HH} = 7.8 Hz, CH_{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = 4.1 (d, J_{PC} = 1.9 Hz, SiCH_3), 5.6 (s, SiCH_3), 18,4 (s, CH_3 , $\text{H}_3\text{CC}=\text{CCH}_3$), 18,5 (s, CH_3 , $\text{H}_3\text{CC}=\text{CCH}_3$), 22,8 (d, J_{PC} = 11.5 Hz, CH_2 , Cp), 23,9 (d, J_{PC} = 14.0 Hz, CH_2 , Cp), 24.4 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.6 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.2 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.2 (d, J_{PC} = 1.3 Hz, CH_2), 25.6 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 27.8 (s, CH_2), 28.1 (s, CH_{iPr}), 28.2 (s, CH_{iPr}), 32.1 (d, J_{PC} = 5.8 Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.5 (d, J_{PC} = 5.7 Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 41.1 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 44.1 (d, J_{PC} = 10.2 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 48.3 (d, J_{PC} = 6.1 Hz, CH_2), 53.0 (brs, 2 x $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 98.4 (d, J_{PC} = 68.5 Hz, $\text{P}=\text{C}=\text{N}$), 125.4 (s, 2 x CH_{ar}), 129.4 (d, J_{PC} = 4.0 Hz, $\text{H}_3\text{CC}=\text{CCH}_3$), 129.7 (s, CH_{ar}), 130.0 (d, J_{PC} = 3.7 Hz, $\text{H}_3\text{CC}=\text{CCH}_3$), 132.0 (d, J_{PC} = 3.3 Hz, C_{ar}), 136.4 (d, J_{CF} = 244.5 Hz, C_{ar}), 138.3 (d, J_{CF} = 244.5 Hz, C_{ar}), 146.3 (s, C_{ar}), 146.7 (s, C_{ar}), 148.3 (d, J_{CF} = 242.4 Hz, C_{ar}), 192.2 (d, J_{PC} = 25.5 Hz, $\text{P}=\text{C}=\text{N}$). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = 37.6 (J_{SiP} = 125.6 Hz). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = 11.1 (d, J_{SiP} = 125.6 Hz, SiP), 21.6 (d, J_{SiP} = 2.8 Hz, SiCH_3). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = -16.6. **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (372.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : -132.5 (m, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -163.4 (t, J_{FF} = 20.5 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -167.0 (t, J_{FF} = 19.6 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$).

Synthesis of silacyclopropenium cation **13 :**

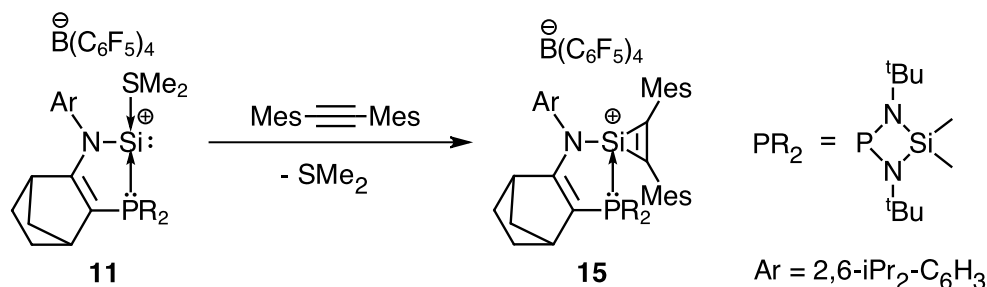
To a mixture of **11** (0.29 g, 0.23 mmol) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (2 ml) was added diphenylacetylene (4.2 mg, 0.23 mmol) at room temperature. After 1 hour, all volatiles were removed under vacuum. The residue was washed with pentane to give **13** as yellow powder (0.26 g, Yield: 80 %). The crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained from a solution in $\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_{12}$ at room temperature (38 mg, Yield: 36 %).

Mp.: 221 °C, **^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = 0.57 (s, 3H, SiCH_3), 0.74 (s, 3H, SiCH_3), 0.93 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 0.95 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.21 (d, 6H, J_{HH} = 6.8 Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.46 (overlapped, 1H, CH_2), 1.46 (s, 18H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.59 (m, 1H, CH_2), 1.76 (m, 2H, CH_2), 1.98 (m, 2H, CH_2), 2.86 (brs, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.07 (sept, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.17 (sept, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.46 (brs, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 7.14 (m, 4H, CH_{ar}), 7.35 (m, 7H, CH_{ar}), 7.47 (m, 2H, CH_{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = 4.2 (d, J_{PC} = 1.6 Hz, SiCH_3), 5.0 (s, SiCH_3), 24.2 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.5 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.7 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.2 (d, J_{PC} = 1.6 Hz, CH_2), 25.2 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 28.0 (s, CH_2), 28.6 (s, CH_{iPr}), 29.0 (s, CH_{iPr}), 32.2 (d, J_{PC} = 6.5 Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.5 (d, J_{PC} = 6.2 Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 41.1 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 45.8 (d, J_{PC} = 8.9 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.5 (d, J_{PC} = 6.9 Hz, CH_2), 53.2 (s, 2 x $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 97.6 (d, J_{PC} = 78.2 Hz, P-C=C-N), 125.0 (s, 2 x CH_{ar}), 127.8 (s, CH_{ar}), 127.9 (s, CH_{ar}), 128.4 (s, CH_{ar}), 128.5 (s, CH_{ar}), 129.1 (s, 2 x CH_{ar}), 129.7 (d, CH_{ar} , J_{PC} = 1.4 Hz), 129.7 (s, CH_{ar}), 129.8 (s, CH_{ar}), 130.0 (d, J_{PC} = 2.8 Hz, C_{ar}), 130.8 (s, CH_{ar}), 131.3 (d, J_{PC} = 2.4 Hz, C_{ar}), 131.7 (s, CH_{ar}), 131.8 (d, J_{PC} = 2.6 Hz, C_{ar}), 136.4 (d, J_{CF} = 244.2 Hz, C_{ar}), 139.3 (d, J_{CF} = 244.2 Hz, C_{ar}), 146.3 (s, C_{ar}), 146.5 (s, C_{ar}), 148.3 (d, J_{CF} = 241.2 Hz, C_{ar}), 152.4 (d, J_{PC} = 5.0 Hz, PhC=CPh), 154.4 (d, J_{PC} = 2.4 Hz, PhC=CPh), 193.3 (d, J_{PC} = 20.7 Hz, P-C=C-N). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = 23.9 (J_{SiP} = 186.5 Hz). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = -96.4 (d, J_{SiP} = 186.6 Hz, SiP), 21.4 (d, J_{SiP} = 2.4 Hz, SiCH_3). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = -16.6. **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (372.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C)**: -132.5 (m, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -163.3 (t, J_{FF} = 20.5 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -166.9 (t, J_{FF} = 19.5 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$).

Synthesis of silacyclopropenium cation 14 :

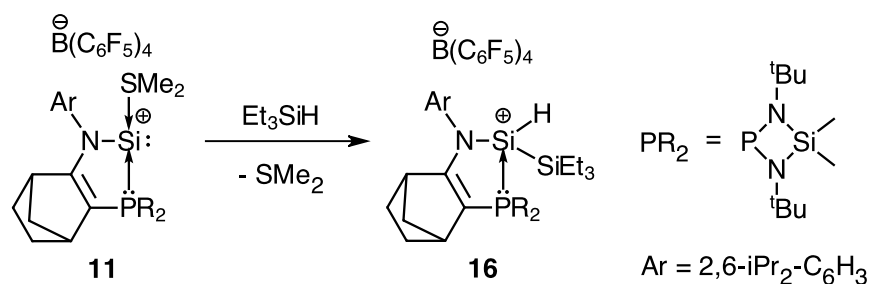
To a mixture of **11** (1.01 g, 0.80 mmol) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (4 ml) was added bis(trimethylsilyl)acetylene (0.18 mL, 0.80 mmol) at room temperature. After 12 hours, all volatiles were removed under vacuum. The residue was washed with pentane to give **14** as yellow powder (0.84 g, Yield: 76 %). The crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained from a solution in $\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_{12}$ at room temperature.

Mp.: 183 °C, **^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = 0.14 (s, 9H, SiMe_3), 0.14 (s, 9H, SiMe_3), 0.34 (s, 9H, SiMe_3), 0.51 (s, 3H, SiCH_3), 0.73 (s, 3H, SiCH_3), 1.16 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.20 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.24 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.31 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.42 (m, 1H, CH_2), 1.44 (d, J_{HH} = 1.2 Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.47 (d, J_{HH} = 1.2 Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.58 (m, 1H, CH_2), 1.73 (m, 1H, CH_2), 1.76 (m, 1H, CH_2), 1.91 (m, 1H, CH_2), 1.99 (m, 1H, CH_2), 2.83 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.98 (m, 2H, CH_{iPr}), 3.43 (brs, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 7.19 (dd, J_{HH} = 1.6 and 7.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.24 (dd, J_{HH} = 1.6 and 7.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.34 (t, J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, CH_{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = 0.1 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.7 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 4.0 (d, J_{PC} = 1.5 Hz, SiCH_3), 4.8 (s, SiCH_3), 23.8 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.6 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.0 (d, J_{PC} = 1.2 Hz, CH_2), 25.1 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.9 (s, CH_2), 25.9 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 28.2 (s, CH_{iPr}), 28.3 (s, CH_{iPr}), 32.4 (d, J_{PC} = 6.4 Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.5 (d, J_{PC} = 6.3 Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 40.8 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 46.0 (d, J_{PC} = 8.7 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.3 (d, J_{PC} = 6.8 Hz, CH_2), 52.9 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 53.0 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 96.8 (d, J_{PC} = 79.8 Hz, $\text{P}=\text{C}=\text{N}$), 124.6 (s, CH_{ar}), 124.8 (s, CH_{ar}), 129.3 (s, CH_{ar}), 131.8 (d, J_{PC} = 2.2 Hz, C_{ar}), 136.2 (d, J_{CF} = 245.5 Hz, C_{ar}), 138.1 (d, J_{CF} = 245.5 Hz, C_{ar}), 145.7 (s, C_{ar}), 145.9 (s, C_{ar}), 148.2 (d, J_{CF} = 241.3 Hz, C_{ar}), 189.2 (d, J_{PC} = 8.0 Hz, $\text{TMSC}=\text{CTMS}$), 189.7 (d, J_{PC} = 4.3 Hz, $\text{TMSC}=\text{CTMS}$), 192.5 (d, J_{PC} = 20.5 Hz, $\text{P}=\text{C}=\text{N}$). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = 33.6 (J_{SiP} = 215.8 Hz). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = -100.1 (d, J_{SiP} = 216.1 Hz, SiP), - 7.5 (d, J_{SiP} = 2.6 Hz, TMS), 19.4 (d, J_{SiP} = 1.7 Hz, SiCH_3). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = -16.1. **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (372.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C)**: -132.2 (m, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -163.3 (t, J_{FF} = 20.5 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -167.1 (t, J_{FF} = 17.7 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$).

Synthesis of silacyclopropenium cation **15 :**

To a mixture of **11** (0.49 g, 0.39 mmol) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (2.5 ml) was added dimesitylacetylene (0.10 g, 0.39 mmol) at room temperature. After 48 hours, all volatiles were removed under vacuum. The residue was washed with pentane to give **15** as yellow powder (0.33 g, Yield: 58 %).

Mp.: 126 °C, **^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = 0.62 (s, 3H, SiCH_3), 0.80 (s, 3H, SiCH_3), 0.78 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.10 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.22 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.24 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.28 (d, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.49 (d, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.60 (m, 1H, CH_2), 1.63 (m, 1H, CH_2), 1.78 (m, 2H, CH_2), 1.80 (s, 6H, CH_3), 2.05 (m, 2H, CH_2), 2.07 (s, 6H, CH_3), 2.22 (s, 3H, CH_3), 2.23 (s, 3H, CH_3), 3.00 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.08 (m, 2H, CH_{iPr}), 3.50 (brs, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 6.76 (m, 1H, CH_{ar}), 6.80 (m, 1H, CH_{ar}), 7.15 (dd, J_{HH} = 1.6 and 7.7 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.29 (m, 1H, CH_{ar}), 7.38 (t, J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, CH_{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = 4.0 (d, J_{PC} = 2.3 Hz, SiCH_3), 5.3 (s, SiCH_3), 20.8 (s, CH_3), 20.9 (s, CH_3), 21.2 (s, 2 x CH_3), 22.1 (s, 2 x CH_3), 22.3 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.1 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 26.0 (brs, CH_2), 26.0 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 26.7 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 27.6 (s, CH_2), 28.2 (s, CH_{iPr}), 28.3 (s, CH_{iPr}), 31.6 (d, J_{PC} = 6.1 Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.1 (d, J_{PC} = 6.3 Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 41.8 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 46.5 (d, J_{PC} = 8.6 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.6 (d, J_{PC} = 6.1 Hz, CH_2), 53.2 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 53.3 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 97.9 (d, J_{PC} = 71.1 Hz, $\text{P-C}\equiv\text{C-N}$), 125.2 (s, CH_{ar}), 125.4 (s, CH_{ar}), 127.7 (brs, 2 x CH_{ar}), 128.7 (d, J_{PC} = 3.4 Hz, C_{ar}), 128.8 (s, CH_{ar}), 128.9 (s, CH_{ar}), 129.7 (s, CH_{ar}), 130.2 (d, J_{PC} = 2.6 Hz, C_{ar}), 132.0 (d, J_{PC} = 2.5 Hz, C_{ar}), 133.2 (d, J_{PC} = 0.8 Hz, C_{ar}), 134.1 (d, J_{PC} = 1.1 Hz, C_{ar}), 136.2 (d, J_{CF} = 245.0 Hz, C_{ar}), 137.4 (s, C_{ar}), 138.2 (s, C_{ar}), 138.2 (d, J_{CF} = 245.0 Hz, C_{ar}), 138.8 (s, C_{ar}), 139.8 (s, C_{ar}), 146.9 (s, C_{ar}), 147.2 (s, C_{ar}), 148.2 (d, J_{CF} = 242.8 Hz, C_{ar}), 158.7 (d, J_{PC} = 1.1 Hz, $\text{MesC}\equiv\text{CMes}$), 160.3 (d, J_{PC} = 7.9 Hz, $\text{MesC}\equiv\text{CMes}$), 193.2 (d, J_{PC} = 20.9 Hz, $\text{P-C}\equiv\text{C-N}$). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = 27.5 (J_{SiP} = 174.2 Hz). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = -86.9 (d, J_{SiP} = 174.2 Hz, SiP), 21.7 (d, J_{SiP} = 2.8 Hz, SiCH_3). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : δ = -16.6. **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (372.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** : -132.5 (m, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -163.3 (t, J_{FF} = 20.5 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -166.9 (t, J_{FF} = 19.6 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$).

Synthesis of silylium cation 16 :

To a mixture of **11** (0.49 g, 0.39 mmol) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (2 ml) was added triethylsilane (8.1 g, 0.45 mmol) at room temperature. After 1 h, all volatiles were removed under vacuum. The residue was washed with pentane to give **16** as pale orange powder (0.43 g, Yield: 84 %).

Mp : 276 °C.

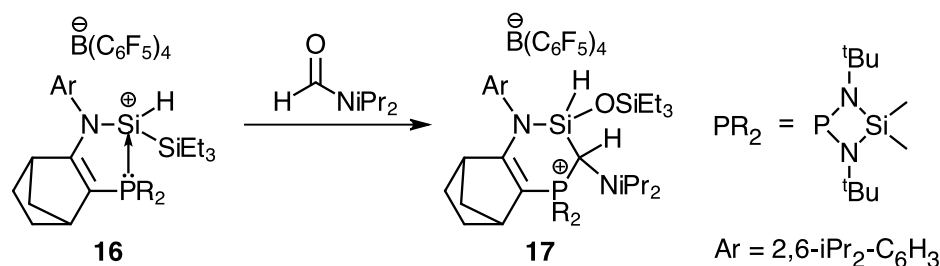
Major isomer 16

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.62 (s, 3H, SiCH_3), 0.71 (s, 3H, SiCH_3), 0.73 (m, 3H, CH_2Et), 0.86 (m, 6H, CH_2Et), 0.88 (m, 9H, CH_3Et), 1.13 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, CH_3/Pr), 1.18 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, CH_3/Pr), 1.26 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, CH_3/Pr), 1.29 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, CH_3/Pr), 1.34 (d, $J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz, 9H, CH_3tBu), 1.39 (d, $J_{\text{HP}} = 0.9$ Hz, 9H, CH_3tBu), 1.47 (m, 1H, CH_2), 1.54 (dd, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $J_{\text{HP}} = 9.2$ Hz, 1H, CH_2), 1.67 (m, 1H, CH_2), 1.75 (m, 1H, CH_2), 1.92 (m, 1H, CH_2), 1.97 (m, 1H, CH_2), 2.71 (m, 1H, CH_{Pr}), 2.76 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.03 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, CH_{Pr}), 3.36 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 5.33 (dd, $J_{\text{HP}} = 17.8$ Hz, 1H, $J_{\text{HSi}} = 184.9$ Hz, SiH), 7.23 (m, 2H, CH_{ar}), 7.38 (m, 1H, CH_{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C):** δ = 3.7 (d, $J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, SiCH_3), 4.1 (d, $J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, CH_2Et), 6.1 (s, SiCH_3), 8.2 (s, SiCH_3Et), 23.7 (s, CH_3/Pr), 24.4 (s, CH_3/Pr), 25.4 (s, CH_3/Pr), 25.4 (s, CH_2), 26.1 (s, CH_3/Pr), 27.9 (s, CH_2), 28.3 (s, CH_{Pr}), 28.4 (s, CH_{Pr}), 32.0 (d, $J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, CH_3tBu), 32.7 (d, $J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz, CH_3tBu), 41.6 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 44.4 (d, $J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 49.8 (d, $J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, CH_2), 52.7 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 53.7 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 102.7 (d, $J_{\text{PC}} = 65.4$ Hz, $\text{P}=\text{C}=\text{N}$), 124.9 (s, CH_{ar}), 125.6 (s, CH_{ar}), 129.8 (s, CH_{ar}), 133.5 (d, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, C_{ar}), 136.3 (d, $J_{\text{CF}} = 243.8$ Hz, C_{ar}), 138.3 (d, $J_{\text{CF}} = 245.0$ Hz, C_{ar}), 146.4 (s, C_{ar}), 147.0 (s, C_{ar}), 148.3 (d, $J_{\text{CF}} = 237.5$ Hz, C_{ar}), 191.5 (d, $J_{\text{PC}} = 26.4$ Hz, $\text{P}=\text{C}=\text{N}$). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3 , 25 °C):** δ = 49.4 ($J_{\text{SiP}} = 33.8$ Hz), **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59 MHz, CDCl_3 , 25 °C):** δ = -33.3 (d, $J_{\text{SiP}} = 34.2$ Hz, Si-H), 20.51 (s, SiEt_3), 20.5 (d, $J_{\text{SiP}} = 3.5$ Hz, SiCH_3). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C):** δ = -16.1. **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (372.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C):** -132.5 (m, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -163.5 (t, $J_{\text{FF}} = 20.5$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -167.0 (t, $J_{\text{FF}} = 19.6$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$).

Minor isomer 16'

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.61 (s, 3H, SiCH_3), 0.72 (s, 3H, SiCH_3), 0.86 (m, 6H, CH_2Et), 1.16 (d, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, CH_3/Pr), 1.30 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, CH_3/Pr), 1.37 (d, $J_{\text{PH}} = 0.8$

Hz, 9H, CH_{3tBu}), 1.36 (d, J_{HP} = 1.1 Hz, 9H, CH_{3tBu}), 1.59 (m, 1H, CH₂), 1.84 (m, 1H, CH₂), 2.76 (m, 1H, CH_{bridgehead}), 2.81 (m, 1H, CH_{iPr}), 2.90 (sept, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_{3tBu}), 3.24 (m, 1H, CH_{bridgehead}), 5.42 (dd, J_{HP} = 17.8 Hz, 1H, J_{HSi} = 187.7 Hz, SiH), 7.23 (m, 2H, CH_{ar}), 7.38 (m, 1H, CH_{ar}). **¹³C{¹H}-NMR (75,5 MHz, CDCl₃, 25 °C):** δ = 3.6 (d, J_{PC} = 2.1 Hz, SiCH₃), 3.9 (d, J_{PC} = 1.8 Hz, CH_{2Et}), 5.7 (s, SiCH₃), 8.0 (s, SiCH_{3Et}), 24.0 (s, CH_{3iPr}), 24.5 (s, CH_{3iPr}), 24.8 (s, CH_{3iPr}), 25.2 (d, J_{PC} = 1.6 Hz, CH₂), 25.8 (s, CH_{3iPr}), 27.8 (s, CH₂), 28.5 (s, CH_{iPr}), 28.8 (s, CH_{iPr}), 32.1 (d, J_{PC} = 6.4 Hz, CH_{3tBu}), 32.8 (d, J_{PC} = 5.4 Hz, CH_{3tBu}), 41.7 (s, CH_{bridgehead}), 44.7 (d, J_{PC} = 10.6 Hz, CH_{bridgehead}), 49.2 (d, J_{PC} = 4.6 Hz, CH₂), 52.8 (s, C_{t-Bu}), 53.6 (s, C_{t-Bu}), 101.0 (d, J_{PC} = 65.3 Hz, P-C=C-N), 125.0 (s, CH_{ar}), 125.7 (s, CH_{ar}), 129.9 (s, CH_{ar}), 133.8 (d, J_{PC} = 2.9 Hz, C_{ar}), 136.3 (d, J_{CF} = 243.8 Hz, C_{ar}), 138.3 (d, J_{CF} = 245.0 Hz, C_{ar}), 145.9 (s, C_{ar}), 146.7 (s, C_{ar}), 148.3 (d, J_{CF} = 237.5 Hz, C_{ar}), 191.1 (d, J_{PC} = 26.1 Hz, P-C=C-N). **³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃, 25 °C):** 47.9 (J_{SiP} = 41.9 Hz). **²⁹Si{¹H}-NMR (59 MHz, CDCl₃, 25 °C):** δ = -33.9 (d, J_{SiP} = 41.7 Hz, Si-H), 21.0 (s, SiEt₃), 20.4 (d, J_{SiP} = 3.1 Hz, SiCH₃). **¹¹B{¹H}-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm, 25 °C):** δ = -16.1. **¹⁹F{¹H}-NMR (372.5 MHz, CDCl₃, 25 °C):** -132.5 (m, B(C₆F₅)₄), -163.5 (t, J_{FF} = 20.5 Hz, B(C₆F₅)₄), -167.0 (t, J_{FF} = 19.6 Hz, B(C₆F₅)₄).

Synthesis of phosphonium ion 17 :

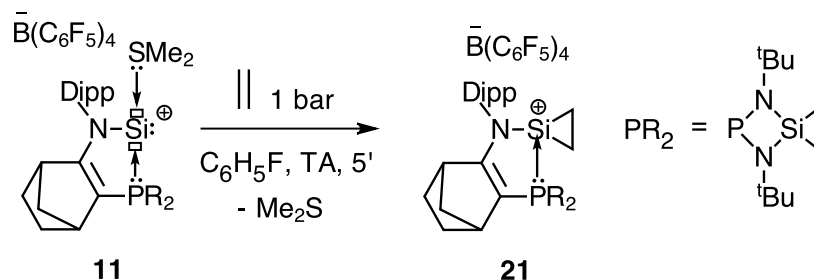
To a mixture of **8** (0.30 g, 0.23 mmol) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (1.8 ml) was added diisopropylformamide (3.3 μL , 0.23 mmol) at room temperature. After 1 h, all volatiles were removed under vacuum. The residue was washed with pentane to give **17** as pale orange powder (0.26 g, Yield: 78 %). The crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained from a solution in $\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_{12}$ at room temperature.

Major isomer 17

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.23 (m, 6H, CH_2Et), 0.76 (d, J_{HH} = 8.0 Hz, 9H, CH_3Et), 0.80 (s, 3H, SiCH_3), 0.81 (s, 3H, SiCH_3), 0.73 (m, 6H, CH_2Et), 1.14 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_3iPr), 1.25 (m, 3H, CH_3iPr), 1.25 (overlapped, 2H, CH_2), 1.28 (m, 6H, CH_3NiPr_2), 1.30 (m, 6H, CH_3iPr), 1.37 (s, 9H, CH_3tBu), 1.39 (m, 1H, CH_2), 1.41 (s, 9H, CH_3tBu), 1.43 (m, 1H, CH_2), 1.68 (m, 1H, CH_2), 1.76 (m, 1H, CH_2), 2.60 (brs, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.92 (m, 2H, CH_{iPr}), 3.24 (brs, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.42 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{NiPr}_2}$), 3.91 (dd, J_{HP} = 20.5 Hz, J_{HH} = 3.6 Hz, PCHNiPr_2), 5.54 (dd, J_{HP} = 4.2 Hz, 1H, J_{HSi} = 252.73 Hz, SiH), 7.24 (m, 2H, CH_{ar}), 7.38 (m, 1H, CH_{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,5 MHz, CDCl_3 , 25 °C):** δ = 4.6 (d, J_{PC} = 2.9 Hz, SiCH_3), 6.0 (s, CH_2Et), 6.3 (s, SiCH_3), 7.1 (s, SiCH_3Et), 22.5 (s, CH_3iPr , NiPr_2), 23.3 (s, CH_3iPr , NiPr_2), 24.0 (s, CH_3iPr), 24.1 (s, CH_2), 24.5 (s, CH_3iPr), 25.5 (s, CH_3iPr), 26.0 (s, CH_3iPr), 27.5 (s, CH_2), 28.8 (s, CH_{iPr}), 29.0 (s, CH_{iPr}), 31.8 (d, J_{PC} = 4.6 Hz, CH_3tBu), 31.7 (d, J_{PC} = 4.6 Hz, CH_3tBu), 43.8 (d, J_{PC} = 5.7 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 46.8 (d, J_{PC} = 12.0 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 49.1 (d, J_{PC} = 4.8 Hz, CH_2), 54.0 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 54.1 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 54.4 (overlapped, 2 x CH_{iPr} , NiPr_2), 58.6 (d, J_{PC} = 53.6 Hz, PCHNiPr_2), 94.5 (d, J_{PC} = 88.9 Hz, P-C=C-N), 125.4 (s, CH_{ar}), 125.6 (s, CH_{ar}), 129.6 (s, CH_{ar}), 131.6 (s, C_{ar}), 136.4 (d, J_{CF} = 244.4 Hz, C_{ar}), 138.3 (d, J_{CF} = 244.4 Hz, C_{ar}), 146.2 (s, C_{ar}), 146.5 (s, C_{ar}), 148.3 (d, J_{CF} = 241.4 Hz, C_{ar}), 178.1 (d, J_{PC} = 13.7 Hz, P-C=C-N). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3 , 25 °C):** δ = 45.6 (J_{SiP} = 76.3 Hz), **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59 MHz, CDCl_3 , 25 °C) :** δ = -24.1 (d, J_{SiP} = 76.2 Hz, Si-H), 3.2 (d, J_{SiP} = 4.9 Hz, SiEt_3), 20.3 (d, J_{SiP} = 2.8 Hz, SiCH_3). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δppm , 25 °C):** δ = -16.6. **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (372.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C):** -132.5 (m, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -163.4 (t, J_{FF} = 20.5 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -167.0 (t, J_{FF} = 19.5 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$).

Minor isomer 17'

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.23 (m, 6H, CH_2Et), 0.76 (d, J_{HH} = 8.0 Hz, 9H, CH_3Et), 0.78 (s, 3H, SiCH_3), 0.79 (s, 3H, SiCH_3), 0.73 (m, 6H, CH_2Et), 1.25 (m, 6H, CH_3iPr), 1.32 (m, 3H, CH_3iPr), 1.35 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH_3iPr), 1.36 (m, 2H, CH_2), 1.39 (m, 6H, CH_3NiPr_2), 1.39 (overlapped, 1H, CH_2), 1.42 (s, 18H, CH_3tBu), 1.58 (m, 1H, CH_2), 1.76 (m, 1H, CH_2), 1.84 (m, 1H, CH_2), 1.89 (m, 1H, CH_2), 2.53 (brs, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.92 (m, 2H, CH_{iPr}), 3.29 (brs, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.39 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{NiPr}_2}$), 4.05 (dd, J_{HP} = 19.4 Hz, J_{HH} = 3.6 Hz, PCHNiPr_2), 5.55 (dd, J_{HP} = 3.7 Hz, 1H, J_{HSi} = 252.73 Hz, SiH), 7.24 (m, 2H, CH_{ar}), 7.38 (m, 1H, CH_{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,5 MHz, CDCl_3 , 25 °C):** δ = 4.4 (d, J_{PC} = 3.0 Hz, SiCH_3), 6.0 (s, CH_2Et), 6.7 (s, SiCH_3), 7.1 (s, SiCH_3Et), 23.1 (s, CH_3iPr , NiPr_2), 23.5 (s, CH_3iPr , NiPr_2), 24.2 (s, 2 x CH_3iPr), 25.3 (s, CH_3iPr), 25.4 (d, J_{PC} = 1.4 Hz, CH_2), 25.8 (s, CH_3iPr), 27.7 (s, CH_2), 28.6 (s, CH_{iPr}), 29.1 (s, CH_{iPr}), 33.1 (d, J_{PC} = 5.5 Hz, CH_3tBu), 38.8 (d, J_{PC} = 5.4 Hz, CH_3tBu), 44.4 (d, J_{PC} = 6.0 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 44.7 (s, CH_{iPr} , NiPr_2), 46.8 (d, J_{PC} = 12.0 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.5 (d, J_{PC} = 4.6 Hz, CH_2), 51.5 (s, CH_{iPr} , NiPr_2), 54.2 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 54.4 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 54.9 (d, J_{PC} = 53.3 Hz, PCHNiPr_2), 94.4 (d, J_{PC} = 89.7 Hz, P-C=C-N), 125.4 (s, CH_{ar}), 125.6 (s, CH_{ar}), 129.5 (s, CH_{ar}), 132.4 (s, C_{ar}), 136.4 (d, J_{CF} = 244.4 Hz, C_{ar}), 138.3 (d, J_{CF} = 244.4 Hz, C_{ar}), 146.0 (s, C_{ar}), 146.8 (s, C_{ar}), 148.3 (d, J_{CF} = 241.4 Hz, C_{ar}), 178.1 (d, J_{PC} = 13.7 Hz, P-C=C-N). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3 , 25 °C):** 46.4 (J_{SiP} = 77.4 Hz). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59 MHz, CDCl_3 , 25 °C):** δ = -25.3 (d, J_{SiP} = 75.2 Hz, Si-H), 3.2 (d, J_{SiP} = 4.9 Hz, SiEt_3), 19.8 (d, J_{SiP} = 3.0 Hz, SiCH_3). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ ppm, 25 °C):** δ = -16.6. **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (372.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C):** -132.5 (m, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -163.4 (t, J_{FF} = 20.5 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -167.0 (t, J_{FF} = 19.5 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$).

Synthesis of silacyclopropylum cation **21 :**

To a mixture of **11** (0.10 g, 0.08 mmol) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (2 ml) was added ethylene (1 bar) at room temperature. After 5 min., all volatiles were removed under vacuum to give **21** a pale yellow solid.

^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{THF}-\text{D}_8$, - 30 °C) : δ = 0.72 (s, 3H, SiCH_3), 0.89 (s, 3H, SiCH_3), 1.49 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{CP}}$), 1.52 (m, 12 H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.57 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.59 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.65 (m, 1H, CH_2), 1.85 (m, 1H, CH_2), 1.94 (m, 2H, CH_2), 2.1 (m, 2H, CH_2), 2.72 (brs, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.17 (hept, J_{HH} = 6.6 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.28 (hept, J_{HH} = 6.7 Hz, 1H, CH_{iPr}), 3.53 (brs, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 7.35 (overlapped with $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, 2H, CH_{ar}), 7.50 (overlapped with $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, 1H, CH_{ar}).

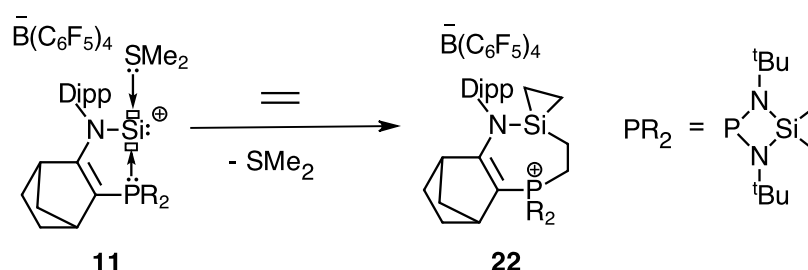
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{THF}-\text{D}_8$, - 30 °C) : δ = 2.7 (d, J_{PC} = 2.5 Hz, $\text{CH}_{2\text{CP}}$), 3.3 (brs, $\text{CH}_{2\text{CP}}$), 3.7 (d, J_{PC} = 1.7 Hz, SiCH_3), 4.7 (s, SiCH_3), 24.3 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.6 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.8 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.1 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.6 (s, CH_2), 28.4 (s, CH_2), 28.8 (s, CH_{iPr}), 29.4 (s, CH_{iPr}), 32.1 (d, J_{PC} = 6.4 Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.3 (d, J_{PC} = 6.1 Hz, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 41.7 (s, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 45.7 (d, J_{PC} = 9.5 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 48.4 (d, J_{PC} = 6.8 Hz, CH_2), 53.6 (s, 2 x $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 98.9 (d, J_{PC} = 81.7 Hz, $\text{P}-\text{C}=\text{C}-\text{N}$), 125.8 (s, CH_{ar}), 125.9 (s, CH_{ar}), 130.0 (overlapped with $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, CH_{ar}), 133.2 (d, J_{PC} = 2.8 Hz, C_{ar}), 137.6 (d, J_{CF} = 245.2 Hz, C_{ar}), 139.5 (d, J_{CF} = 245.2 Hz, C_{ar}), 149.6 (d, J_{CF} = 242.6 Hz, C_{ar}), 193.9 (d, J_{PC} = 21.9 Hz, $\text{P}-\text{C}=\text{C}-\text{N}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{THF}-\text{D}_8$, - 30 °C) : δ = 32.9 (d, J_{SiP} = 1.2 Hz, SiP).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{THF}-\text{D}_8$, - 30 °C) : δ = - 51.9 (d, J_{SiP} = 175.5 Hz, SiP), 21.2 (d, J_{SiP} = 1.8 Hz, SiCH_3).

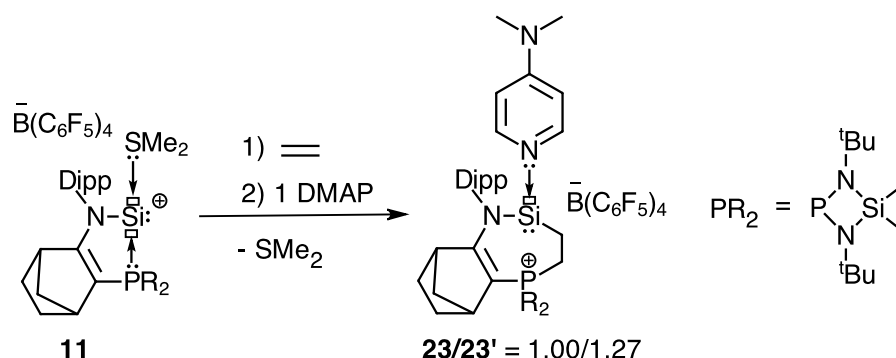
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (500 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{THF}-\text{D}_8$, - 30 °C) : δ = -16.6.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (372.5 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{THF}-\text{D}_8$, 25 °C) : -132.5 (m, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -163.4 (t, J_{FF} = 20.5 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -167.0 (t, J_{FF} = 19.5 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$).

Synthesis of silacyclopropylphosphenium 22 :

To a mixture of **11** (0.30 g, 0.24 mmol) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (2 ml) was added ethylene (1 bar) at room temperature. After 7 hours, all volatiles were removed under vacuum. The residue was washed with pentane to give **22** as yellow powder (0.26 g, Yield: 87 %).

Mp.: 160 °C, ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 0.51 (m, 1H, $\text{CH}_{2\text{CP}}$), 0.63 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{CP}}$), 0.72 (s, 3H, SiCH_3), 0.73 (s, 3H, SiCH_3), 0.85 (m, 1H, $\text{CH}_{2\text{CP}}$), 1.23 (d, J_{HH} = 6.4 Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.26 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.27 (d, 3H, J_{HH} = 6.7 Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.34 (m, 1H, CH_2), 1.35 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.40 (s, 9H, CH_3tBu), 1.40 (overlapped with CH_3tBu , 1H, CH_2), 1.42 (s, 9H, CH_3tBu), 1.62 (m, 1H, CH_2), 1.68 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.71 (m, 1H, CH_2), 1.81 (m, 1H, CH_2), 1.90 (m, 1H, CH_2), 2.75 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.90 (m, 2H, CH_{iPr}), 3.11 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 3.50 (brs, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 7.23 (d, 1H, J_{HH} = 7.7 Hz, CH_{ar}), 7.24 (d, 1H, J_{HH} = 7.7 Hz, CH_{ar}), 7.36 (t, 1H, J_{HH} = 7.7 Hz, CH_{ar}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 1.4 (s, $\text{CH}_{2\text{CP}}$), 2.0 (s, $\text{CH}_{2\text{CP}}$), 4.4 (d, J_{PC} = 1.1 Hz, SiCH_3), 4.5 (d, J_{PC} = 1.1 Hz, SiCH_3), 24.0 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.5 (s, 2 x $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.0 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.9 (d, J_{PC} = 1.6 Hz, CH_2), 27.5 (s, CH_2), 28.0 (s, CH_{iPr}), 28.6 (s, CH_{iPr}), 32.2 (pst, J_{PC} = 4.9 Hz, 2 x CH_3tBu), 31.6 (d, J_{PC} = 61.7 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 46.0 (d, J_{PC} = 5.9 Hz, CH_2), 46.7 (d, J_{PC} = 8.6 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 49.0 (d, J_{PC} = 11.5 Hz, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 53.4 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 53.5 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$), 93.9 (d, J_{PC} = 108.3 Hz, $\text{P}-\text{C}=\text{C}-\text{N}$), 125.1 (s, CH_{ar}), 125.2 (s, CH_{ar}), 129.3 (s, CH_{ar}), 131.4 (d, J_{PC} = 2.9 Hz, C_{ar}), 136.4 (d, J_{CF} = 244.4 Hz, C_{ar}), 138.3 (d, J_{CF} = 244.4 Hz, C_{ar}), 145.2 (s, C_{ar}), 145.7 (s, C_{ar}), 148.3 (d, J_{CF} = 240.4 Hz, C_{ar}), 177.7 (d, J_{PC} = 10.4 Hz, $\text{P}-\text{C}=\text{C}-\text{N}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 54.5. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = -38.9 (d, J_{SiP} = 1.2 Hz, SiP), 20.0 (d, J_{SiP} = 3.4 Hz, SiCH_3). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = -16.6. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (372.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : -132.5 (m, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -163.2 (t, J_{FF} = 20.5 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), -166.9 (t, J_{FF} = 19.7 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$).

Synthesis of phosphonium complexe 23 :

To a mixture of **11** (102 mg, 0.08 mmol) in C_6H_5F (0.4 ml) was added ethylene (1 bar) at room temperature. After 5 min., all volatiles were removed under vacuum. Then DMAP (10 mg, 0.08 mol) and C_6H_5F (0.4 ml) were added to give an orange solution. After 30 min., the reaction affords **24** and the solution was analysed by NMR spectroscopy.

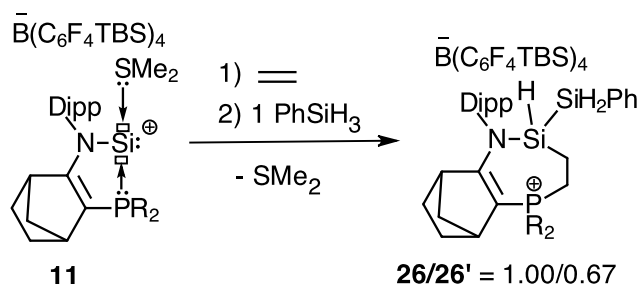
Major isomer 23

1H -NMR (300 MHz, C_6H_5F , 25 °C) : δ = 0.36 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.37 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.43 (m, 2H, CH_2CH_2P), 1.08 (s, 9H, CH_3tBu), 1.10 (overlapped with CH_3tBu , 12H, CH_3iPr), 1.22 (s, 9H, CH_3tBu), 1.53 (m, 3H, CH_2), 1.94 (m, 1H, CH_2), 2.40 (m, 1H, $CH_{bridgehead}$), 2.94 (m, 2H, CH_{iPr}), 3.70 (m, 2H, CH_2CH_2P), 3.20 (brs, 1H, $CH_{bridgehead}$), 6.18 (m, 2H, CH_{arDMAP}), 6.24 (m, 1H, CH_{ar}), 6.37 (m, CH_{ar}), 7.00 (overlapped with C_6H_5F , CH_{ar}), 8.07 (m, CH_{arDMAP}). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75,47 MHz, C_6H_5F , 25 °C) :** δ = 3.0 (s, $SiCH_3$), 4.1 (s, CH_2CH_2P), 3.4 (d, J_{PC} = 1.1 Hz, $SiCH_3$), 23.6 (s, CH_3iPr), 23.7 (s, CH_3iPr), 23.8 (s, CH_3iPr), 23.9 (s, CH_3iPr), 25.0 (s, CH_2), 26.3 (d, J_{PC} = 60.2 Hz, CH_2CH_2P), 26.9 (s, CH_2), 27.5 (s, CH_{iPr}), 28.2 (s, CH_{iPr}), 31.0 (d, J_{PC} = 5.5 Hz, CH_3tBu), 31.4 (d, J_{PC} = 5.1 Hz, CH_3tBu), 37.4 (s, NCH_3DMAP), 45.4 (d, J_{PC} = 5.6 Hz, CH_2), 45.6 (d, J_{PC} = 6.1 Hz, $CH_{bridgehead}$), 48.7 (d, J_{PC} = 11.9 Hz, $CH_{bridgehead}$), 52.4 (s, C_{t-Bu}), 53.0 (s, C_{t-Bu}), 91.5 (d, J_{PC} = 111.4 Hz, $P-C=C-N$), 106.4 (s, CH_{arDMAP}), 114.4 (s, CH_{ar}), 125.3 (s, CH_{ar}), 129.0 (s, CH_{ar}), 136.6 (d, J_{CF} = 245.0 Hz, Car), 138.4 (s, Car), 138.3 (d, J_{CF} = 245.0 Hz, Car), 145.2 (s, Car), 147.0 (s, Car), 149.2 (d, J_{CF} = 238.9 Hz, Car), 149.8 (s, CH_{arDMAP}), 152.7 (s, $CarDMAP$), 175.8 (d, J_{PC} = 11.7 Hz, $P-C=C-N$). **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121 MHz, C_6H_5F , 25 °C) :** δ = 58.3. **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (59 MHz, C_6H_5F , 25 °C) :** δ = -13.7 (s, SiP), 17.7 (d, J_{SiP} = 3.0 Hz, $SiCH_3$). **$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (500 MHz, C_6H_5F , 25 °C) :** δ = -16.6. **$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (372.5 MHz, C_6H_5F , 25 °C) :** -113.9 (s, C_6H_5F), -132.1 (m, $B(C_6F_5)_4$), -163.3 (t, J_{FF} = 20.5 Hz, $B(C_6F_5)_4$), -167.1 (t, J_{FF} = 18.0 Hz, $B(C_6F_5)_4$).

Minor isomer 23'

1H -NMR (300 MHz, C_6H_5F , 25 °C) : δ = 0.36 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.37 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.43 (m, 2H, CH_2CH_2P), 1.08 (s, 9H, CH_3tBu), 1.10 (overlapped with CH_3tBu , 12H, CH_3iPr), 1.22 (s, 9H, CH_3tBu), 1.53 (m, 3H, CH_2), 1.94 (m, 1H, CH_2), 2.40 (m, 1H, $CH_{bridgehead}$), 2.94 (m, 2H, CH_{iPr}),

3.70 (m, 2H, CH₂CH₂P), 3.20 (brs, 1H, CH_{bridgehead}), 6.18 (m, 2H, CH_{arDMAP}), 6.24 (m, 1H, CH_{ar}), 6.37 (m, CH_{ar}), 7.00 (overlapped with C₆H₅F, CH_{ar}), 8.07 (m, CH_{arDMAP}). **¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, C₆H₅F, 25 °C)** : δ = 2.9 (s, SiCH₃), 3.8 (s, CH₂CH₂P), 3.4 (d, J_{PC} = 1.1 Hz, SiCH₃), 23.3 (s, CH_{3iPr}), 23.4 (s, CH_{3iPr}), 23.7 (s, CH_{3iPr}), 24.2 (s, CH_{3iPr}), 25.1 (s, CH₂), 25.5 (d, J_{PC} = 60.3 Hz, CH₂CH₂P), 26.9 (s, CH₂), 27.2 (s, CH_{iPr}), 28.4 (s, CH_{iPr}), 31.0 (d, J_{PC} = 5.3 Hz, CH_{3tBu}), 31.2 (d, J_{PC} = 5.2 Hz, CH_{3tBu}), 37.7 (s, NCH_{3DMAP}), 45.8 (d, J_{PC} = 5.8 Hz, CH₂), 45.7 (d, J_{PC} = 6.1 Hz, CH_{bridgehead}), 48.5 (d, J_{PC} = 12.0 Hz, CH_{bridgehead}), 52.5 (s, C_{t-Bu}), 53.0 (s, C_{t-Bu}), 92.2 (d, J_{PC} = 112.0 Hz, P-C=C-N), 106.8 (s, CH_{arDMAP}), 114.3 (s, CH_{ar}), 124.8 (s, CH_{ar}), 129.0 (s, CH_{ar}), 136.6 (d, J_{CF} = 245.0 Hz, C_{ar}), 138.7 (s, C_{ar}), 138.3 (d, J_{CF} = 245.0 Hz, C_{ar}), 146.0 (s, C_{ar}), 146.4 (s, C_{ar}), 149.2 (d, J_{CF} = 238.9 Hz, C_{ar}), 149.7 (s, CH_{arDMAP}), 152.9 (s, C_{arDMAP}), 177.0 (d, J_{PC} = 11.3 Hz, P-C=C-N). **³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃, 25 °C)** : δ = 54.4. **²⁹Si{¹H}-NMR (59 MHz, C₆H₅F, 25 °C)** : δ = -12.0 (s, SiP), 17.6 (d, J_{SiP} = 2.9 Hz, SiCH₃). **¹¹B{¹H}-NMR (500 MHz, C₆H₅F, 25 °C)** : δ = -16.6. **¹⁹F{¹H}-NMR (372.5 MHz, C₆H₅F, 25 °C)**: -113.9 (s, C₆H₅F), -132.1 (m, B(C₆F₅)₄), -163.3 (t, J_{FF} = 20.5 Hz, B(C₆F₅)₄), -167.1 (t, J_{FF} = 18.0 Hz, B(C₆F₅)₄).

Synthesis of silylphosphonium complexe 26 :

To a mixture of **11** (87 mg, 0.05 mmol) in C_6H_5F (0.4 ml) was added ethylene (1 bar) at room temperature. After 5 min., all volatiles were removed under vacuum. Then phenylsilane (6 μ L, 0.05 mol) and C_6H_5F (0.4 ml) were added to give an orange solution. After 3 days, the reaction affords **26** and the solution was analysed by NMR spectroscopy.

Major isomer 26

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75,47 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) : δ = -4.0 (pst, $Si(CH_3)_2CH(CH_3)_3$), 1.4 (s, CH_2CH_2P), 3.5 (s, $SiCH_3$), 4.0 (d, J_{PC} = 1.4 Hz, $SiCH_3$), 17,6 (s, $Si(CH_3)_2CH(CH_3)_3$), 23.7 (s, CH_{3iPr}), 24.2 (s, CH_{3iPr}), 24.3 (s, CH_{3iPr}), 24.8 (s, CH_{3iPr}), 24.7 (s, CH_2), 26,3 (s, $Si(CH_3)_2CH(CH_3)_3$), 27.5 (s, CH_2), 27.9 (s, CH_{iPr}), 28.7 (s, CH_{iPr}), 31.4 (d, J_{PC} = 62.3 Hz, CH_2CH_2P), 31.8 (d, J_{PC} = 5.7 Hz, CH_{3tBu}), 31.9 (d, J_{PC} = 3.5 Hz, CH_{3tBu}), 45.9 (d, J_{PC} = 6.0 Hz, CH_2), 46.8 (d, J_{PC} = 8.5 Hz, $CH_{bridgehead}$), 49.1 (d, J_{PC} = 11.8 Hz, $CH_{bridgehead}$), 52.9 (s, C_{t-Bu}), 53.3 (s, C_{t-Bu}), 94.3 (d, J_{PC} = 107.8 Hz, $P-C=C-N$), 108.3 (t, J_{CF} = 32.4 Hz, C_{ar}), 125.4 (s, CH_{ar}), 125.8 (s, CH_{ar}), 128.2 (s, CH_{ar}), 128.9 (s, C_{ar}), 129.2 (s, CH_{ar}), 129.4 (s, CH_{ar}), 137.9 (s, C_{ar}), 145.4 (s, C_{ar}), 145.8 (s, C_{ar}), 148.7 (d, J_{CF} = 236.9 Hz, C_{ar}), 149.5 (d, J_{CF} = 236.9 Hz, C_{ar}), 175.8 (d, J_{PC} = 11.7 Hz, $P-C=C-N$). **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121 MHz, $C_6H_5F/CDCl_3$, 25 °C) :** δ = 55.3. **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (59 MHz, $C_6H_5F/CDCl_3$, 25 °C) :** δ = -38.4 (s, SiP), -0.5 (s, SiH^2Ph), 5.8 (s, Si_{TBS}), 20.9 (s, $SiCH_3$). **$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (500 MHz, $C_6H_5F/CDCl_3$, 25 °C) :** δ = -16.6.

Minor isomer 26'

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75,47 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = -4.0 (pst, $Si(CH_3)_2CH(CH_3)_3$), 1.4 (s, CH_2CH_2P), 3.8 (d, J_{PC} = 1.2 Hz, $SiCH_3$), 3.9 (d, J_{PC} = 1.2 Hz, $SiCH_3$), 17,6 (s, $Si(CH_3)_2CH(CH_3)_3$), 23.6 (s, CH_{3iPr}), 24.2 (s, CH_{3iPr}), 25.0 (s, CH_{3iPr}), 25.1 (s, CH_{3iPr}), 26.0 (s, CH_2), 26,3 (s, $Si(CH_3)_2CH(CH_3)_3$), 27.4 (s, CH_2), 28.4 (s, CH_{iPr}), 28.7 (s, CH_{iPr}), 31.4 (d, J_{PC} = 62.3 Hz, CH_2CH_2P), 31.9 (d, J_{PC} = 3.3 Hz, CH_{3tBu}), 32.1 (d, J_{PC} = 5.7 Hz, CH_{3tBu}), 46.7 (d, J_{PC} = 6.3 Hz, CH_2), 46.8 (d, J_{PC} = 7.8 Hz, $CH_{bridgehead}$), 49.2 (d, J_{PC} = 11.5 Hz, $CH_{bridgehead}$), 53.4 (s, C_{t-Bu}), 53.5 (s, C_{t-Bu}), 94.1 (d, J_{PC} = 107.6 Hz, $P-C=C-N$), 108.3 (t, J_{CF} = 32.4 Hz, C_{ar}), 125.4 (s, CH_{ar}), 125.8 (s, CH_{ar}), 128.4 (s, CH_{ar}), 128.9 (s, C_{ar}), 129.2 (s, CH_{ar}), 130.7 (s, CH_{ar}), 137.9 (s, C_{ar}), 146.3 (s, C_{ar}), 144.7 (s, C_{ar}), 148.7 (d, J_{CF} = 236.9 Hz, C_{ar}), 149.5 (d, J_{CF} = 236.9 Hz, C_{ar}), 177.7 (d, J_{PC} = 11.4 Hz, $P-C=C-N$). **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121 MHz, $C_6H_5F/CDCl_3$, 25 °C) :** δ = 55.3. **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (59**

MHz, C₆H₅F/CDCl₃, 25 °C) : δ = -38.4 (s, SiP), -0.5 (s, SiH²Ph), 5.8 (s, Si_{TBS}), 20.9 (s, SiCH₃).

¹¹B{¹H}-NMR (500 MHz, C₆H₅F/CDCl₃, 25 °C) : δ = -16.6.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons démontré que les silylènes stabilisés par la coordination d'un ligand phosphine présentent une réactivité (ou un comportement) similaire aux complexes de métaux de transition.

En effet, Ils réagissent, de façon réversible à température ambiante, avec des silanes (R_3Si-H) ou des phosphines (R_2P-H) par insertion du fragment silylène dans les liaisons- σ Si-H ou P-H conduisant à la formation respective des disilanes et phosphino-silanes correspondants. Ces additions oxydantes / élimination réductrices réversibles au niveau du centre silicié sont singulières pour des systèmes non-métalliques, mais fréquentes pour les complexes de métaux de transition.

Cependant, les produits obtenus (disilanes ou phosphinosilanes), après la première étape d'activation par les complexes de silylènes, sont peu réactifs et il est difficile de réaliser une deuxième étape d'activation, ce qui est essentiel dans un processus catalytique. De ce fait, nous envisagé un système plus actif et nous avons considéré l'étude des cations silyliumylidènes ($RSi:^+$).

Ainsi, dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à l'étude de la réactivité des complexes de cations silyliumylidènes stabilisés par coordination de deux ligands sur l'atome de silicium monovalent cationique. Ces espèces possèdent formellement une paire libre et deux orbitales vacantes et présentent donc deux sites de coordination, ce qui devrait permettre d'activer deux molécules sur le même atome de silicium. Plusieurs complexes de cations silyliumylidènes stabilisés par un ligand phosphine et une autre base de Lewis ont été isolés et caractérisés. L'étude de ces complexes démontre l'influence très importante de la nature des ligands sur leur réactivité. En effet, l'utilisation de bases de Lewis fortement coordinantes tels que les NHCs ou la DMAP stabilise « trop » ces espèces dont la réactivité est faible. Par contre, les cations silyliumylidènes stabilisés par une base de Lewis faiblement coordinante et labile comme le diméthylsulfure montrent une réactivité très élevée vis-à-vis des alcènes et des silanes. Il est particulièrement intéressant de noter que, le cation silylium formé après la première étape d'activation d'un silane, reste réactif et est capable d'activer une autre molécule comme un amide en coupant la double liaison $C=O$. Ceci démontre clairement que les cations silyliumylidènes stabilisés conjointement par un ligand phosphine et une base de Lewis labile comme le diméthylsulfure, peuvent activer successivement deux petites molécules différentes, de façon similaire aux complexes de métaux de transition. De plus, l'étude de la réactivité du cation silyliumylidène avec l'éthylène, nous a permis de mettre en évidence une interconversion originale entre un cation silacyclopropyle et un (alkyl)(amino)silylène cyclique à température ambiante.

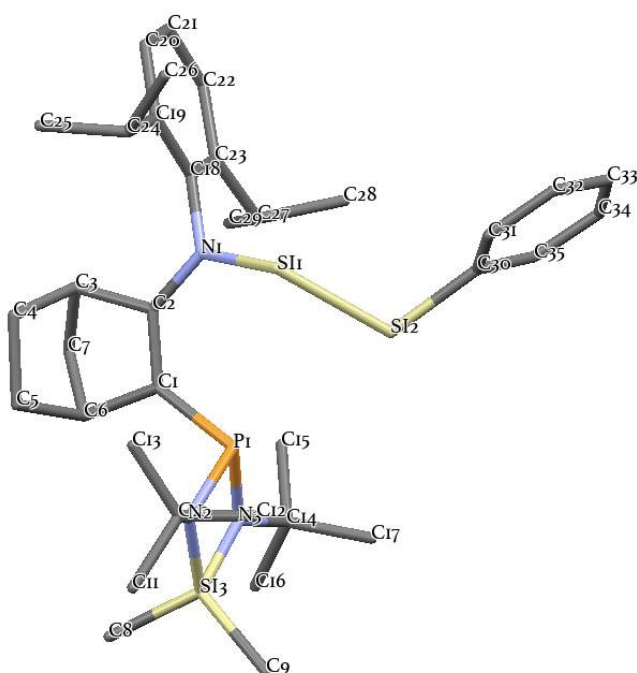
Bien que nous n'ayons pas pu réaliser des réactions catalytiques en utilisant les complexes de silylènes et de cations silyliumylidènes, ces résultats montrent clairement le fort potentiel de

Conclusion générale

ces complexes non-métalliques de basse valence du silicium qui pourraient être utilisés comme alternative (ou complément) aux complexes de métaux de transition. En effet, l'optimisation de ces systèmes pourraient permettre d'envisager leur utilisation dans les réactions d'hydrosilylation des oléfines et des cétones (cation silyliumylidène) et dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène ((alkyl)(amino)silylène cyclique).

Annexe

Composé 2, Chapitre 2



Empirical formula	C ₃₅ H ₅₈ N ₃ P Si ₃
Formula weight	636.08
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 41.574(5) Å b = 9.6340(13) Å c = 20.475(3) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 110.548(7)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	7679.1(17) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.100 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.191 mm ⁻¹
F(000)	2768
Crystal size	0.10 x 0.06 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	5.13 to 24.41°
Index ranges	-48 ≤ h ≤ 48, -11 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	40237
Independent reflections	6247 [R(int) = 0.0824]
Completeness to theta = 24.41°	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9924 and 0.9811
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6247 / 267 / 471
Goodness-of-fit on F ²	1.007
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0466, wR2 = 0.0923
R indices (all data)	R1 = 0.0937, wR2 = 0.1092
Largest diff. peak and hole	0.226 and -0.207 e.Å ⁻³

Annexe

Bond lengths [$\text{\AA}$]

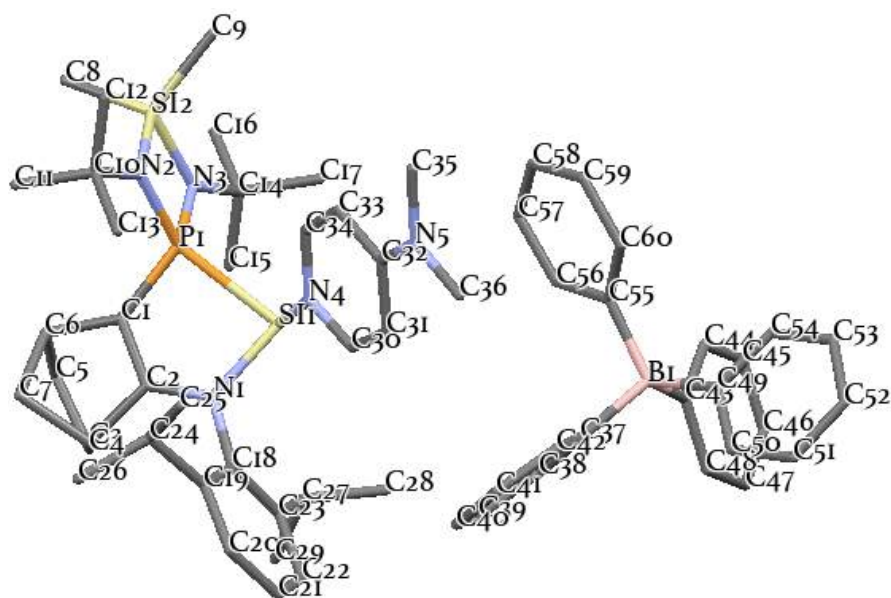
Si(1)-N(1)	1.753(2)	C(3)-C(7)	1.540(6)	C(18)-C(19)	1.399(3)
Si(1)-Si(2)	2.3443(11)	C(3)-C(4)	1.557(6)	C(18)-C(23)	1.403(3)
Si(2)-C(30)	1.880(3)	C(4)-C(5)	1.549(6)	C(19)-C(20)	1.399(3)
Si(3)-N(3)	1.720(2)	C(5)-C(6)	1.535(6)	C(19)-C(24)	1.516(3)
Si(3)-N(2)	1.723(2)	C(6)-C(7)	1.531(6)	C(20)-C(21)	1.362(4)
Si(3)-C(9)	1.860(3)	C(1')-C(2')	1.361(14)	C(21)-C(22)	1.372(4)
Si(3)-C(8)	1.866(3)	C(1')-C(6')	1.546(13)	C(22)-C(23)	1.393(4)
N(2)-C(10)	1.478(3)	C(2')-C(3')	1.529(14)	C(23)-C(27)	1.513(4)
N(2)-P(1)	1.735(2)	C(3')-C(4')	1.544(17)	C(24)-C(25)	1.528(4)
N(3)-C(14)	1.474(4)	C(3')-C(7')	1.559(15)	C(24)-C(26)	1.532(3)
N(3)-P(1)	1.737(2)	C(4')-C(5')	1.526(14)	C(27)-C(29)	1.525(4)
P(1)-C(1')	1.780(12)	C(5')-C(6')	1.517(13)	C(27)-C(28)	1.526(4)
P(1)-C(1)	1.793(4)	C(6')-C(7')	1.527(14)	C(30)-C(31)	1.389(4)
N(1)-C(2)	1.389(5)	C(10)-C(13)	1.524(4)	C(30)-C(35)	1.395(4)
N(1)-C(2')	1.405(12)	C(10)-C(12)	1.524(4)	C(31)-C(32)	1.378(4)
N(1)-C(18)	1.468(3)	C(10)-C(11)	1.533(4)	C(32)-C(33)	1.369(4)
C(1)-C(2)	1.361(5)	C(14)-C(15)	1.524(4)	C(33)-C(34)	1.371(4)
C(1)-C(6)	1.533(5)	C(14)-C(17)	1.525(4)	C(34)-C(35)	1.380(4)
C(2)-C(3)	1.524(5)	C(14)-C(16)	1.542(4)		

Annexe

Angles [°]

N(1)-Si(1)-Si(2)	121.73(8)	C(2)-C(3)-C(4)	104.9(5)	C(15)-C(14)-C(17)	109.3(3)
C(30)-Si(2)-Si(1)	110.50(9)	C(7)-C(3)-C(4)	100.8(4)	N(3)-C(14)-C(16)	107.2(3)
N(3)-Si(3)-N(2)	84.27(11)	C(5)-C(4)-C(3)	103.4(4)	C(15)-C(14)-C(16)	109.1(3)
N(3)-Si(3)-C(9)	116.35(15)	C(6)-C(5)-C(4)	102.0(3)	C(17)-C(14)-C(16)	110.0(3)
N(2)-Si(3)-C(9)	117.23(13)	C(7)-C(6)-C(1)	101.1(4)	C(19)-C(18)-C(23)	121.7(2)
N(3)-Si(3)-C(8)	115.78(13)	C(7)-C(6)-C(5)	100.8(4)	C(19)-C(18)-N(1)	119.6(2)
N(2)-Si(3)-C(8)	115.40(14)	C(1)-C(6)-C(5)	108.4(4)	C(23)-C(18)-N(1)	118.6(2)
C(9)-Si(3)-C(8)	106.95(14)	C(6)-C(7)-C(3)	93.2(4)	C(20)-C(19)-C(18)	117.3(2)
C(10)-N(2)-Si(3)	133.42(17)	C(2')-C(1')-C(6')	107.4(10)	C(20)-C(19)-C(24)	118.5(2)
C(10)-N(2)-P(1)	125.73(17)	C(2')-C(1')-P(1)	127.1(12)	C(18)-C(19)-C(24)	124.1(2)
Si(3)-N(2)-P(1)	96.04(12)	C(6')-C(1')-P(1)	124.6(10)	C(21)-C(20)-C(19)	121.9(3)
C(14)-N(3)-Si(3)	133.33(18)	C(1')-C(2')-N(1)	130.5(14)	C(20)-C(21)-C(22)	119.9(2)
C(14)-N(3)-P(1)	127.16(18)	C(1')-C(2')-C(3')	105.9(10)	C(21)-C(22)-C(23)	121.6(3)
Si(3)-N(3)-P(1)	96.06(12)	N(1)-C(2')-C(3')	122.5(12)	C(22)-C(23)-C(18)	117.6(2)
N(2)-P(1)-N(3)	83.40(11)	C(2')-C(3')-C(4')	105.0(18)	C(22)-C(23)-C(27)	120.4(2)
N(2)-P(1)-C(1')	97.0(6)	C(2')-C(3')-C(7')	101.1(14)	C(18)-C(23)-C(27)	121.9(2)
N(3)-P(1)-C(1')	111.2(6)	C(4')-C(3')-C(7')	99.6(12)	C(19)-C(24)-C(25)	111.1(2)
N(2)-P(1)-C(1)	106.82(18)	C(5')-C(4')-C(3')	104.5(12)	C(19)-C(24)-C(26)	111.9(2)
N(3)-P(1)-C(1)	101.88(18)	C(6')-C(5')-C(4')	102.6(11)	C(25)-C(24)-C(26)	109.7(2)
C(2)-N(1)-C(18)	115.5(3)	C(5')-C(6')-C(7')	102.1(10)	C(23)-C(27)-C(29)	113.2(3)
C(2')-N(1)-C(18)	118.8(9)	C(5')-C(6')-C(1')	105.2(12)	C(23)-C(27)-C(28)	109.0(2)
C(2)-N(1)-Si(1)	126.4(3)	C(7')-C(6')-C(1')	100.7(9)	C(29)-C(27)-C(28)	110.8(3)
C(2')-N(1)-Si(1)	123.1(10)	C(6')-C(7')-C(3')	93.2(10)	C(31)-C(30)-C(35)	116.5(3)
C(18)-N(1)-Si(1)	117.97(15)	N(2)-C(10)-C(13)	111.1(2)	C(31)-C(30)-Si(2)	120.6(2)
C(2)-C(1)-C(6)	105.9(3)	N(2)-C(10)-C(12)	111.1(3)	C(35)-C(30)-Si(2)	122.9(2)
C(2)-C(1)-P(1)	127.8(4)	C(13)-C(10)-C(12)	109.4(3)	C(32)-C(31)-C(30)	122.2(3)
C(6)-C(1)-P(1)	126.2(3)	N(2)-C(10)-C(11)	108.0(2)	C(33)-C(32)-C(31)	119.8(3)
C(1)-C(2)-N(1)	131.6(5)	C(13)-C(10)-C(11)	107.5(3)	C(32)-C(33)-C(34)	119.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)	107.1(4)	C(12)-C(10)-C(11)	109.6(2)	C(33)-C(34)-C(35)	120.4(3)
N(1)-C(2)-C(3)	121.2(4)	N(3)-C(14)-C(15)	109.9(2)	C(34)-C(35)-C(30)	121.3(3)
C(2)-C(3)-C(7)	100.5(5)	N(3)-C(14)-C(17)	111.3(2)		

Composé 6, Chapitre 3



Empirical formula	C ₆₈ H ₉₅ B N ₅ O ₂ P Si ₂
Formula weight	1112.44
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
Unit cell dimensions	a = 23.8518(7) Å b = 14.4849(4) Å c = 20.8480(6) Å α = 90° β = 113.0228(12)° γ = 90°
Volume	6629.1(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.115 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.123 mm ⁻¹
F(000)	2408
Crystal size	0.550 x 0.350 x 0.250 mm ³
Theta range for data collection	2.812 to 28.363°
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 31, -19 ≤ k ≤ 19, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	69211
Independent reflections	16401 [R(int) = 0.0289]
Completeness to theta = 25.242°	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7091
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16401 / 394 / 818
Goodness-of-fit on F ²	1.034
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0425, wR2 = 0.1098
R indices (all data)	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1163
Absolute structure parameter	-0.021(13)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.425 and -0.260 e.Å ⁻³

Annexe

Bond lengths [Å]

P(1)-N(3)	1.689(2)	C(6)-H(6)	1.0000	C(19)-C(24)	1.513(6)
P(1)-N(2)	1.691(2)	C(7)-H(7A)	0.9900	C(20)-C(21)	1.349(8)
P(1)-C(1)	1.723(2)	C(7)-H(7B)	0.9900	C(20)-H(20)	0.9500
P(1)-Si(1)	2.3598(8)	C(8)-H(8A)	0.9800	C(21)-C(22)	1.374(8)
Si(1)-N(1)	1.829(2)	C(8)-H(8B)	0.9800	C(21)-H(21)	0.9500
Si(1)-N(4)	1.880(2)	C(8)-H(8C)	0.9800	C(22)-C(23)	1.398(4)
Si(2)-N(3)	1.739(2)	C(9)-H(9A)	0.9800	C(22)-H(22)	0.9500
Si(2)-N(2)	1.745(2)	C(9)-H(9B)	0.9800	C(23)-C(27)	1.519(5)
Si(2)-C(9)	1.851(3)	C(9)-H(9C)	0.9800	C(24)-C(26)	1.530(6)
Si(2)-C(8)	1.859(3)	C(10)-C(12)	1.499(5)	C(24)-C(25)	1.533(6)
N(1)-C(2)	1.348(3)	C(10)-C(13)	1.505(5)	C(24)-H(24)	1.0000
N(1)-C(18)	1.442(3)	C(10)-C(11)	1.506(5)	C(25)-H(25A)	0.9800
N(2)-C(10)	1.486(3)	C(11)-H(11A)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
N(3)-C(14)	1.479(3)	C(11)-H(11B)	0.9800	C(25)-H(25C)	0.9800
N(4)-C(34)	1.362(3)	C(11)-H(11C)	0.9800	C(26)-H(26A)	0.9800
N(4)-C(30)	1.365(3)	C(12)-H(12A)	0.9800	C(26)-H(26B)	0.9800
N(5)-C(32)	1.330(3)	C(12)-H(12B)	0.9800	C(26)-H(26C)	0.9800
N(5)-C(36)	1.457(3)	C(12)-H(12C)	0.9800	C(27)-C(28)	1.526(5)
N(5)-C(35)	1.458(4)	C(13)-H(13A)	0.9800	C(27)-C(29)	1.546(5)
B(1)-C(49)	1.641(4)	C(13)-H(13B)	0.9800	C(27)-H(27)	1.0000
B(1)-C(43)	1.642(4)	C(13)-H(13C)	0.9800	C(28)-H(28A)	0.9800
B(1)-C(37)	1.644(4)	C(14)-C(15)	1.525(4)	C(28)-H(28B)	0.9800
B(1)-C(55)	1.651(4)	C(14)-C(17)	1.527(5)	C(28)-H(28C)	0.9800
C(1)-C(2)	1.386(3)	C(14)-C(16)	1.529(4)	C(29)-H(29A)	0.9800
C(1)-C(6)	1.526(3)	C(15)-H(15A)	0.9800	C(29)-H(29B)	0.9800
C(2)-C(3)	1.515(3)	C(15)-H(15B)	0.9800	C(29)-H(29C)	0.9800
C(3)-C(7)	1.547(4)	C(15)-H(15C)	0.9800	C(30)-C(31)	1.356(4)
C(3)-C(4)	1.550(4)	C(16)-H(16A)	0.9800	C(30)-H(30)	0.9500
C(3)-H(3)	1.0000	C(16)-H(16B)	0.9800	C(31)-C(32)	1.424(3)
C(4)-C(5)	1.550(4)	C(16)-H(16C)	0.9800	C(31)-H(31)	0.9500
C(4)-H(4A)	0.9900	C(17)-H(17A)	0.9800	C(32)-C(33)	1.416(3)
C(4)-H(4B)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9800	C(33)-C(34)	1.361(4)
C(5)-C(6)	1.542(4)	C(17)-H(17C)	0.9800	C(33)-H(33)	0.9500
C(5)-H(5A)	0.9900	C(18)-C(23)	1.393(4)	C(34)-H(34)	0.9500
C(5)-H(5B)	0.9900	C(18)-C(19)	1.410(4)	C(35)-H(35A)	0.9800
C(6)-C(7)	1.539(4)	C(19)-C(20)	1.402(5)	C(35)-H(35B)	0.9800

Annexe

C(35)-H(35C)	0.9800	C(53)-C(54)	1.391(4)	O(1')-C(62')	1.299(19)
C(36)-H(36A)	0.9800	C(53)-H(53)	0.9500	C(62')-C(63')	1.48(2)
C(36)-H(36B)	0.9800	C(54)-H(54)	0.9500	C(62')-H(62C)	0.9900
C(36)-H(36C)	0.9800	C(55)-C(56)	1.400(4)	C(62')-H(62D)	0.9900
C(37)-C(42)	1.399(4)	C(55)-C(60)	1.400(4)	C(63')-H(63C)	0.9900
C(37)-C(38)	1.400(4)	C(56)-C(57)	1.384(5)	C(63')-H(63D)	0.9900
C(38)-C(39)	1.390(5)	C(56)-H(56)	0.9500	C(66)-C(67)	1.470(16)
C(38)-H(38)	0.9500	C(57)-C(58)	1.389(6)	C(66)-C(70)	1.582(16)
C(39)-C(40)	1.367(6)	C(57)-H(57)	0.9500	C(66)-H(66A)	0.9900
C(39)-H(39)	0.9500	C(58)-C(59)	1.370(6)	C(66)-H(66B)	0.9900
C(40)-C(41)	1.403(6)	C(58)-H(58)	0.9500	C(67)-O(2)	1.408(15)
C(40)-H(40)	0.9500	C(59)-C(60)	1.399(4)	C(67)-H(67A)	0.9900
C(41)-C(42)	1.388(4)	C(59)-H(59)	0.9500	C(67)-H(67B)	0.9900
C(41)-H(41)	0.9500	C(60)-H(60)	0.9500	O(2)-C(69)	1.333(13)
C(42)-H(42)	0.9500	C(64)-C(65)	1.486(19)	C(69)-C(70)	1.499(16)
C(43)-C(44)	1.395(5)	C(64)-C(63)	1.519(19)	C(69)-H(69A)	0.9900
C(43)-C(48)	1.408(5)	C(64)-H(64A)	0.9900	C(69)-H(69B)	0.9900
C(44)-C(45)	1.389(5)	C(64)-H(64B)	0.9900	C(70)-H(70A)	0.9900
C(44)-H(44)	0.9500	C(65)-O(1)	1.334(13)	C(70)-H(70B)	0.9900
C(45)-C(46)	1.380(7)	C(65)-H(65A)	0.9900	C(66')-C(67')	1.50(2)
C(45)-H(45)	0.9500	C(65)-H(65B)	0.9900	C(66')-C(70')	1.70(3)
C(46)-C(47)	1.362(7)	O(1)-C(62)	1.275(15)	C(66')-H(66C)	0.9900
C(46)-H(46)	0.9500	C(62)-C(63)	1.421(18)	C(66')-H(66D)	0.9900
C(47)-C(48)	1.394(5)	C(62)-H(62A)	0.9900	C(67')-O(2')	1.37(2)
C(47)-H(47)	0.9500	C(62)-H(62B)	0.9900	C(67')-H(67C)	0.9900
C(48)-H(48)	0.9500	C(63)-H(63A)	0.9900	C(67')-H(67D)	0.9900
C(49)-C(50)	1.393(4)	C(63)-H(63B)	0.9900	O(2')-C(69')	1.30(2)
C(49)-C(54)	1.404(4)	C(64')-C(63')	1.46(2)	C(69')-C(70')	1.48(2)
C(50)-C(51)	1.386(5)	C(64')-C(65')	1.52(2)	C(69')-H(69C)	0.9900
C(50)-H(50)	0.9500	C(64')-H(64C)	0.9900	C(69')-H(69D)	0.9900
C(51)-C(52)	1.377(5)	C(64')-H(64D)	0.9900	C(70')-H(70C)	0.9900
C(51)-H(51)	0.9500	C(65')-O(1')	1.351(17)	C(70')-H(70D)	0.9900
C(52)-C(53)	1.377(5)	C(65')-H(65C)	0.9900		
C(52)-H(52)	0.9500	C(65')-H(65D)	0.9900		

Annexe

Angles [°]

N(3)-P(1)-N(2)	86.20(10)	C(6)-C(1)-P(1)	138.55(18)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
N(3)-P(1)-C(1)	117.83(11)	N(1)-C(2)-C(1)	124.8(2)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
N(2)-P(1)-C(1)	115.44(11)	N(1)-C(2)-C(3)	127.7(2)	Si(2)-C(9)-H(9A)	109.5
N(3)-P(1)-Si(1)	112.87(8)	C(1)-C(2)-C(3)	107.3(2)	Si(2)-C(9)-H(9B)	109.5
N(2)-P(1)-Si(1)	135.44(8)	C(2)-C(3)-C(7)	99.3(2)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(1)-P(1)-Si(1)	91.53(8)	C(2)-C(3)-C(4)	105.9(2)	Si(2)-C(9)-H(9C)	109.5
N(1)-Si(1)-N(4)	101.73(9)	C(7)-C(3)-C(4)	100.7(2)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
N(1)-Si(1)-P(1)	87.74(6)	C(2)-C(3)-H(3)	116.2	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
N(4)-Si(1)-P(1)	103.55(7)	C(7)-C(3)-H(3)	116.2	N(2)-C(10)-C(12)	107.0(3)
N(3)-Si(2)-N(2)	83.03(10)	C(4)-C(3)-H(3)	116.2	N(2)-C(10)-C(13)	111.4(2)
N(3)-Si(2)-C(9)	115.58(14)	C(5)-C(4)-C(3)	103.8(2)	C(12)-C(10)-C(13)	110.6(4)
N(2)-Si(2)-C(9)	114.67(14)	C(5)-C(4)-H(4A)	111.0	N(2)-C(10)-C(11)	109.9(3)
N(3)-Si(2)-C(8)	114.62(15)	C(3)-C(4)-H(4A)	111.0	C(12)-C(10)-C(11)	110.3(4)
N(2)-Si(2)-C(8)	114.89(15)	C(5)-C(4)-H(4B)	111.0	C(13)-C(10)-C(11)	107.7(4)
C(9)-Si(2)-C(8)	111.46(17)	C(3)-C(4)-H(4B)	111.0	C(10)-C(11)-H(11A)	109.5
C(2)-N(1)-C(18)	121.1(2)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.0	C(10)-C(11)-H(11B)	109.5
C(2)-N(1)-Si(1)	113.86(15)	C(6)-C(5)-C(4)	102.7(2)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(18)-N(1)-Si(1)	123.97(16)	C(6)-C(5)-H(5A)	111.2	C(10)-C(11)-H(11C)	109.5
C(10)-N(2)-P(1)	130.85(18)	C(4)-C(5)-H(5A)	111.2	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
C(10)-N(2)-Si(2)	132.15(18)	C(6)-C(5)-H(5B)	111.2	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
P(1)-N(2)-Si(2)	95.22(11)	C(4)-C(5)-H(5B)	111.2	C(10)-C(12)-H(12A)	109.5
C(14)-N(3)-P(1)	130.88(18)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.1	C(10)-C(12)-H(12B)	109.5
C(14)-N(3)-Si(2)	132.49(18)	C(1)-C(6)-C(7)	100.5(2)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
P(1)-N(3)-Si(2)	95.50(11)	C(1)-C(6)-C(5)	107.4(2)	C(10)-C(12)-H(12C)	109.5
C(34)-N(4)-C(30)	116.3(2)	C(7)-C(6)-C(5)	100.2(2)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(34)-N(4)-Si(1)	123.86(17)	C(1)-C(6)-H(6)	115.6	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(30)-N(4)-Si(1)	118.39(17)	C(7)-C(6)-H(6)	115.6	C(10)-C(13)-H(13A)	109.5
C(32)-N(5)-C(36)	121.2(2)	C(5)-C(6)-H(6)	115.6	C(10)-C(13)-H(13B)	109.5
C(32)-N(5)-C(35)	122.8(2)	C(6)-C(7)-C(3)	94.2(2)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(36)-N(5)-C(35)	116.1(2)	C(6)-C(7)-H(7A)	112.9	C(10)-C(13)-H(13C)	109.5
C(49)-B(1)-C(43)	103.4(2)	C(3)-C(7)-H(7A)	112.9	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(49)-B(1)-C(37)	112.8(2)	C(6)-C(7)-H(7B)	112.9	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(43)-B(1)-C(37)	111.9(2)	C(3)-C(7)-H(7B)	112.9	N(3)-C(14)-C(15)	111.0(2)
C(49)-B(1)-C(55)	113.5(2)	H(7A)-C(7)-H(7B)	110.3	N(3)-C(14)-C(17)	110.5(2)
C(43)-B(1)-C(55)	111.3(2)	Si(2)-C(8)-H(8A)	109.5	C(15)-C(14)-C(17)	110.4(3)
C(37)-B(1)-C(55)	104.2(2)	Si(2)-C(8)-H(8B)	109.5	N(3)-C(14)-C(16)	107.2(3)
C(2)-C(1)-C(6)	106.1(2)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(15)-C(14)-C(16)	108.8(3)
C(2)-C(1)-P(1)	115.28(17)	Si(2)-C(8)-H(8C)	109.5	C(17)-C(14)-C(16)	108.9(3)

Annexe

C(14)-C(15)-H(15A)	109.5	C(26)-C(24)-C(25)	110.8(4)	C(30)-C(31)-H(31)	119.8
C(14)-C(15)-H(15B)	109.5	C(19)-C(24)-H(24)	107.0	C(32)-C(31)-H(31)	119.8
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(26)-C(24)-H(24)	107.0	N(5)-C(32)-C(33)	122.3(2)
C(14)-C(15)-H(15C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	107.0	N(5)-C(32)-C(31)	122.1(2)
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	C(24)-C(25)-H(25A)	109.5	C(33)-C(32)-C(31)	115.6(2)
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(24)-C(25)-H(25B)	109.5	C(34)-C(33)-C(32)	120.4(2)
C(14)-C(16)-H(16A)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5	C(34)-C(33)-H(33)	119.8
C(14)-C(16)-H(16B)	109.5	C(24)-C(25)-H(25C)	109.5	C(32)-C(33)-H(33)	119.8
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5	C(33)-C(34)-N(4)	123.7(2)
C(14)-C(16)-H(16C)	109.5	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5	C(33)-C(34)-H(34)	118.2
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(26)-H(26A)	109.5	N(4)-C(34)-H(34)	118.2
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(26)-H(26B)	109.5	N(5)-C(35)-H(35A)	109.5
C(14)-C(17)-H(17A)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5	N(5)-C(35)-H(35B)	109.5
C(14)-C(17)-H(17B)	109.5	C(24)-C(26)-H(26C)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5	N(5)-C(35)-H(35C)	109.5
C(14)-C(17)-H(17C)	109.5	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	C(23)-C(27)-C(28)	112.7(4)	H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(23)-C(27)-C(29)	110.9(3)	N(5)-C(36)-H(36A)	109.5
C(23)-C(18)-C(19)	122.1(3)	C(28)-C(27)-C(29)	110.5(4)	N(5)-C(36)-H(36B)	109.5
C(23)-C(18)-N(1)	119.6(2)	C(23)-C(27)-H(27)	107.5	H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5
C(19)-C(18)-N(1)	118.3(3)	C(28)-C(27)-H(27)	107.5	N(5)-C(36)-H(36C)	109.5
C(20)-C(19)-C(18)	116.3(4)	C(29)-C(27)-H(27)	107.5	H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5
C(20)-C(19)-C(24)	120.7(4)	C(27)-C(28)-H(28A)	109.5	H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5
C(18)-C(19)-C(24)	123.0(3)	C(27)-C(28)-H(28B)	109.5	C(42)-C(37)-C(38)	115.2(3)
C(21)-C(20)-C(19)	122.4(4)	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(42)-C(37)-B(1)	121.9(2)
C(21)-C(20)-H(20)	118.8	C(27)-C(28)-H(28C)	109.5	C(38)-C(37)-B(1)	122.6(3)
C(19)-C(20)-H(20)	118.8	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	C(39)-C(38)-C(37)	122.4(3)
C(20)-C(21)-C(22)	120.3(3)	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(39)-C(38)-H(38)	118.8
C(20)-C(21)-H(21)	119.8	C(27)-C(29)-H(29A)	109.5	C(37)-C(38)-H(38)	118.8
C(22)-C(21)-H(21)	119.8	C(27)-C(29)-H(29B)	109.5	C(40)-C(39)-C(38)	120.8(3)
C(21)-C(22)-C(23)	120.9(4)	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	C(40)-C(39)-H(39)	119.6
C(21)-C(22)-H(22)	119.6	C(27)-C(29)-H(29C)	109.5	C(38)-C(39)-H(39)	119.6
C(23)-C(22)-H(22)	119.6	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	C(39)-C(40)-C(41)	119.0(3)
C(18)-C(23)-C(22)	117.8(4)	H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	C(39)-C(40)-H(40)	120.5
C(18)-C(23)-C(27)	122.7(3)	C(31)-C(30)-N(4)	123.7(2)	C(41)-C(40)-H(40)	120.5
C(22)-C(23)-C(27)	119.4(3)	C(31)-C(30)-H(30)	118.2	C(42)-C(41)-C(40)	119.2(3)
C(19)-C(24)-C(26)	111.9(4)	N(4)-C(30)-H(30)	118.2	C(42)-C(41)-H(41)	120.4
C(19)-C(24)-C(25)	112.7(4)	C(30)-C(31)-C(32)	120.4(2)	C(40)-C(41)-H(41)	120.4

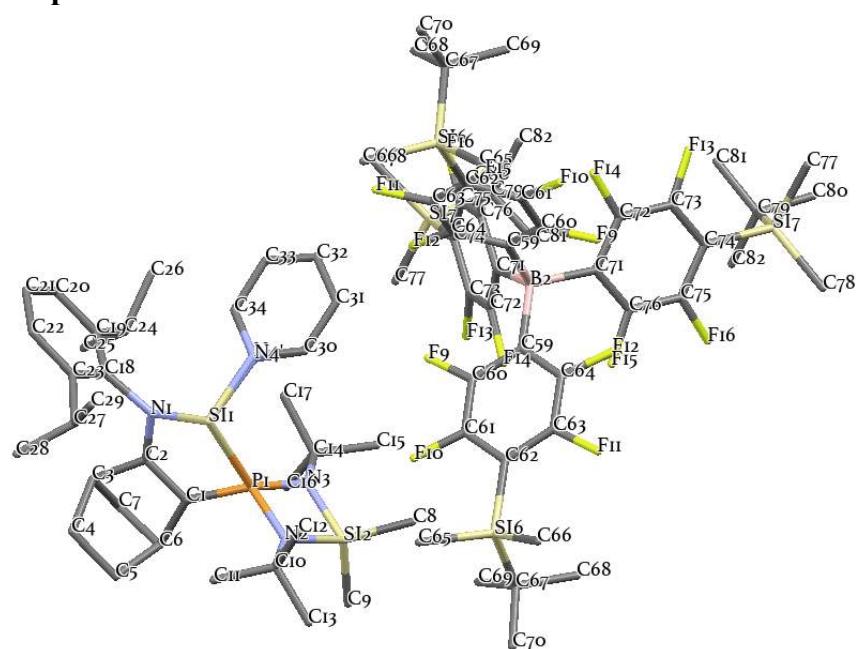
Annexe

C(41)-C(42)-C(37)	123.3(3)	C(49)-C(54)-H(54)	118.7	C(62)-C(63)-C(64)	102.4(12)
C(41)-C(42)-H(42)	118.3	C(56)-C(55)-C(60)	115.0(3)	C(62)-C(63)-H(63A)	111.3
C(37)-C(42)-H(42)	118.3	C(56)-C(55)-B(1)	119.8(3)	C(64)-C(63)-H(63A)	111.3
C(44)-C(43)-C(48)	115.1(3)	C(60)-C(55)-B(1)	125.0(2)	C(62)-C(63)-H(63B)	111.3
C(44)-C(43)-B(1)	123.6(3)	C(57)-C(56)-C(55)	123.0(3)	C(64)-C(63)-H(63B)	111.3
C(48)-C(43)-B(1)	120.9(3)	C(57)-C(56)-H(56)	118.5	H(63A)-C(63)-H(63B)	109.2
C(45)-C(44)-C(43)	122.9(4)	C(55)-C(56)-H(56)	118.5	C(63')-C(64')-C(65')	100.4(14)
C(45)-C(44)-H(44)	118.5	C(56)-C(57)-C(58)	120.0(3)	C(63')-C(64')-H(64C)	111.7
C(43)-C(44)-H(44)	118.5	C(56)-C(57)-H(57)	120.0	C(65')-C(64')-H(64C)	111.7
C(46)-C(45)-C(44)	120.0(4)	C(58)-C(57)-H(57)	120.0	C(63')-C(64')-H(64D)	111.7
C(46)-C(45)-H(45)	120.0	C(59)-C(58)-C(57)	119.1(3)	C(65')-C(64')-H(64D)	111.7
C(44)-C(45)-H(45)	120.0	C(59)-C(58)-H(58)	120.4	H(64C)-C(64')-H(64D)	109.5
C(47)-C(46)-C(45)	119.1(3)	C(57)-C(58)-H(58)	120.4	O(1')-C(65')-C(64')	105.0(14)
C(47)-C(46)-H(46)	120.4	C(58)-C(59)-C(60)	120.2(4)	O(1')-C(65')-H(65C)	110.8
C(45)-C(46)-H(46)	120.4	C(58)-C(59)-H(59)	119.9	C(64')-C(65')-H(65C)	110.8
C(46)-C(47)-C(48)	120.9(4)	C(60)-C(59)-H(59)	119.9	O(1')-C(65')-H(65D)	110.8
C(46)-C(47)-H(47)	119.5	C(59)-C(60)-C(55)	122.6(3)	C(64')-C(65')-H(65D)	110.8
C(48)-C(47)-H(47)	119.5	C(59)-C(60)-H(60)	118.7	H(65C)-C(65')-H(65D)	108.8
C(47)-C(48)-C(43)	121.9(4)	C(55)-C(60)-H(60)	118.7	C(62')-O(1')-C(65')	114.2(16)
C(47)-C(48)-H(48)	119.1	C(65)-C(64)-C(63)	100.6(11)	O(1')-C(62')-C(63')	100.5(15)
C(43)-C(48)-H(48)	119.1	C(65)-C(64)-H(64A)	111.7	O(1')-C(62')-H(62C)	111.7
C(50)-C(49)-C(54)	114.6(3)	C(63)-C(64)-H(64A)	111.7	C(63')-C(62')-H(62C)	111.7
C(50)-C(49)-B(1)	123.4(2)	C(65)-C(64)-H(64B)	111.7	O(1')-C(62')-H(62D)	111.7
C(54)-C(49)-B(1)	121.7(2)	C(63)-C(64)-H(64B)	111.7	C(63')-C(62')-H(62D)	111.7
C(51)-C(50)-C(49)	123.2(3)	H(64A)-C(64)-H(64B)	109.4	H(62C)-C(62')-H(62D)	109.4
C(51)-C(50)-H(50)	118.4	O(1)-C(65)-C(64)	106.5(11)	C(64')-C(63')-C(62')	108.0(15)
C(49)-C(50)-H(50)	118.4	O(1)-C(65)-H(65A)	110.4	C(64')-C(63')-H(63C)	110.1
C(52)-C(51)-C(50)	120.6(3)	C(64)-C(65)-H(65A)	110.4	C(62')-C(63')-H(63C)	110.1
C(52)-C(51)-H(51)	119.7	O(1)-C(65)-H(65B)	110.4	C(64')-C(63')-H(63D)	110.1
C(50)-C(51)-H(51)	119.7	C(64)-C(65)-H(65B)	110.4	C(62')-C(63')-H(63D)	110.1
C(51)-C(52)-C(53)	118.4(3)	H(65A)-C(65)-H(65B)	108.6	H(63C)-C(63')-H(63D)	108.4
C(51)-C(52)-H(52)	120.8	C(62)-O(1)-C(65)	108.6(12)	C(67)-C(66)-C(70)	105.2(10)
C(53)-C(52)-H(52)	120.8	O(1)-C(62)-C(63)	107.0(13)	C(67)-C(66)-H(66A)	110.7
C(52)-C(53)-C(54)	120.5(3)	O(1)-C(62)-H(62A)	110.3	C(70)-C(66)-H(66A)	110.7
C(52)-C(53)-H(53)	119.7	C(63)-C(62)-H(62A)	110.3	C(67)-C(66)-H(66B)	110.7
C(54)-C(53)-H(53)	119.7	O(1)-C(62)-H(62B)	110.3	C(70)-C(66)-H(66B)	110.7
C(53)-C(54)-C(49)	122.7(3)	C(63)-C(62)-H(62B)	110.3	H(66A)-C(66)-H(66B)	108.8
C(53)-C(54)-H(54)	118.7	H(62A)-C(62)-H(62B)	108.6	O(2)-C(67)-C(66)	109.1(11)

Annexe

O(2)-C(67)-H(67A)	109.9	C(69)-C(70)-H(70B)	112.5	C(69')-O(2')-C(67')	113(2)
C(66)-C(67)-H(67A)	109.9	C(66)-C(70)-H(70B)	112.5	O(2')-C(69')-C(70')	98.7(19)
O(2)-C(67)-H(67B)	109.9	H(70A)-C(70)-H(70B)	110.0	O(2')-C(69')-H(69C)	112.0
C(66)-C(67)-H(67B)	109.9	C(67')-C(66')-C(70')	100.2(17)	C(70')-C(69')-H(69C)	112.0
H(67A)-C(67)-H(67B)	108.3	C(67')-C(66')-H(66C)	111.7	O(2')-C(69')-H(69D)	112.0
C(69)-O(2)-C(67)	103.5(11)	C(70')-C(66')-H(66C)	111.7	C(70')-C(69')-H(69D)	112.0
O(2)-C(69)-C(70)	113.3(10)	C(67')-C(66')-H(66D)	111.7	H(69C)-C(69')-H(69D)	109.7
O(2)-C(69)-H(69A)	108.9	C(70')-C(66')-H(66D)	111.7	C(69')-C(70')-C(66')	93.6(16)
C(70)-C(69)-H(69A)	108.9	H(66C)-C(66')-H(66D)	109.5	C(69')-C(70')-H(70C)	113.0
O(2)-C(69)-H(69B)	108.9	O(2')-C(67')-C(66')	102.1(18)	C(66')-C(70')-H(70C)	113.0
C(70)-C(69)-H(69B)	108.9	O(2')-C(67')-H(67C)	111.3	C(69')-C(70')-H(70D)	113.0
H(69A)-C(69)-H(69B)	107.7	C(66')-C(67')-H(67C)	111.3	C(66')-C(70')-H(70D)	113.0
C(69)-C(70)-C(66)	96.5(10)	O(2')-C(67')-H(67D)	111.3	H(70C)-C(70')-H(70D)	110.4
C(69)-C(70)-H(70A)	112.5	C(66')-C(67')-H(67D)	111.3		
C(66)-C(70)-H(70A)	112.5	H(67C)-C(67')-H(67D)	109.2		

Composé 7, Chapitre 3



Empirical formula	C60 H81 B N5 P Si2	
Formula weight	970.25	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 32.745(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 10.4331(7) Å	$\beta = 91.6869(17)^\circ$.
	c = 34.0651(18) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	11632.5(12) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.108 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.129 mm ⁻¹	
F(000)	4192	
Crystal size	0.260 x 0.240 x 0.200 mm ³	
Theta range for data collection	2.932 to 27.337°	
Index ranges	-42 ≤ h ≤ 42, -13 ≤ k ≤ 13, -43 ≤ l ≤ 42	
Reflections collected	149923	
Independent reflections	13122 [R(int) = 0.0487]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7455 and 0.6960	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13122 / 0 / 638	
Goodness-of-fit on F ²	1.081	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0477, wR2 = 0.1103	
R indices (all data)	R1 = 0.0696, wR2 = 0.1200	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.629 and -0.343 e.Å ⁻³	

Annexe

Bond lengths [Å]

P(1)-N(2)	1.669(5)	N(3)-C(14)	1.490(7)	C(14)-C(16)	1.526(9)
P(1)-N(3)	1.677(5)	C(1)-C(2)	1.370(7)	C(14)-C(17)	1.541(9)
P(1)-C(1)	1.728(5)	C(1)-C(6)	1.540(7)	C(15)-H(15A)	0.9800
P(1)-Si(1)	2.357(2)	C(2)-C(3)	1.513(7)	C(15)-H(15B)	0.9800
Si(1)-N(1)	1.814(5)	C(3)-C(7)	1.540(8)	C(15)-H(15C)	0.9800
Si(1)-N(4')	1.890(16)	C(3)-C(4)	1.546(8)	C(16)-H(16A)	0.9800
Si(1)-N(4)	1.914(7)	C(3)-H(3)	1.0000	C(16)-H(16B)	0.9800
N(4)-C(30)	1.329(10)	C(4)-C(5)	1.523(8)	C(16)-H(16C)	0.9800
N(4)-C(34)	1.374(14)	C(4)-H(4A)	0.9900	C(17)-H(17A)	0.9800
C(30)-C(31)	1.389(10)	C(4)-H(4B)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9800
C(30)-H(30)	0.9500	C(5)-C(6)	1.535(8)	C(17)-H(17C)	0.9800
C(31)-C(32)	1.374(12)	C(5)-H(5A)	0.9900	C(18)-C(23)	1.396(9)
C(31)-H(31)	0.9500	C(5)-H(5B)	0.9900	C(18)-C(19)	1.406(8)
C(32)-C(33)	1.357(11)	C(6)-C(7)	1.591(9)	C(19)-C(20)	1.395(9)
C(32)-H(32)	0.9500	C(6)-H(6)	1.0000	C(19)-C(24)	1.524(9)
C(33)-C(34)	1.389(10)	C(7)-H(7A)	0.9900	C(20)-C(21)	1.347(11)
C(33)-H(33)	0.9500	C(7)-H(7B)	0.9900	C(20)-H(20)	0.9500
C(34)-H(34)	0.9500	C(8)-H(8A)	0.9800	C(21)-C(22)	1.372(11)
N(4')-C(30')	1.331(16)	C(8)-H(8B)	0.9800	C(21)-H(21)	0.9500
N(4')-C(34')	1.38(2)	C(8)-H(8C)	0.9800	C(22)-C(23)	1.401(9)
C(30')-C(31')	1.388(17)	C(9)-H(9A)	0.9800	C(22)-H(22)	0.9500
C(30')-H(30')	0.9500	C(9)-H(9B)	0.9800	C(23)-C(27)	1.519(9)
C(31')-C(32')	1.380(19)	C(9)-H(9C)	0.9800	C(24)-C(25)	1.530(9)
C(31')-H(31')	0.9500	C(10)-C(11)	1.512(8)	C(24)-C(26)	1.536(10)
C(32')-C(33')	1.366(18)	C(10)-C(12)	1.531(8)	C(24)-H(24)	1.0000
C(32')-H(32')	0.9500	C(10)-C(13)	1.538(9)	C(25)-H(25A)	0.9800
C(33')-C(34')	1.366(18)	C(11)-H(11A)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
C(33')-H(33')	0.9500	C(11)-H(11B)	0.9800	C(25)-H(25C)	0.9800
C(34')-H(34')	0.9500	C(11)-H(11C)	0.9800	C(26)-H(26A)	0.9800
Si(2)-N(3)	1.733(5)	C(12)-H(12A)	0.9800	C(26)-H(26B)	0.9800
Si(2)-N(2)	1.743(5)	C(12)-H(12B)	0.9800	C(26)-H(26C)	0.9800
Si(2)-C(9)	1.843(7)	C(12)-H(12C)	0.9800	C(27)-C(29)	1.518(10)
Si(2)-C(8)	1.855(7)	C(13)-H(13A)	0.9800	C(27)-C(28)	1.554(10)
N(1)-C(2)	1.368(6)	C(13)-H(13B)	0.9800	C(27)-H(27)	1.0000
N(1)-C(18)	1.452(7)	C(13)-H(13C)	0.9800	C(28)-H(28A)	0.9800
N(2)-C(10)	1.477(7)	C(14)-C(15)	1.508(8)	C(28)-H(28B)	0.9800

Annexe

C(28)-H(28C)	0.9800	C(45)-H(45A)	0.9800	C(53')-H(53E)	0.9800
C(29)-H(29A)	0.9800	C(45)-H(45B)	0.9800	C(53')-H(53F)	0.9800
C(29)-H(29B)	0.9800	C(45)-H(45C)	0.9800	C(54')-H(54D)	0.9800
C(29)-H(29C)	0.9800	C(46)-H(46A)	0.9800	C(54')-H(54E)	0.9800
B(1)-C(47)#1	1.646(8)	C(46)-H(46B)	0.9800	C(54')-H(54F)	0.9800
B(1)-C(47)	1.646(8)	C(46)-H(46C)	0.9800	C(55')-C(57')	1.47(3)
B(1)-C(35)#1	1.651(8)	C(47)-C(52)	1.389(7)	C(55')-C(56')	1.571(17)
B(1)-C(35)	1.651(8)	C(47)-C(48)	1.393(7)	C(55')-C(58')	1.61(3)
F(1)-C(36)	1.356(6)	C(48)-C(49)	1.365(7)	C(56')-H(56D)	0.9800
F(2)-C(37)	1.359(6)	C(49)-C(50)	1.376(7)	C(56')-H(56E)	0.9800
F(3)-C(39)	1.362(6)	C(50)-C(51)	1.395(7)	C(56')-H(56F)	0.9800
F(4)-C(40)	1.359(5)	C(50)-Si(5)	1.888(6)	C(57')-H(57D)	0.9800
F(5)-C(48)	1.361(6)	C(51)-C(52)	1.374(7)	C(57')-H(57E)	0.9800
F(6)-C(49)	1.364(6)	Si(5)-C(53')	1.851(7)	C(57')-H(57F)	0.9800
F(7)-C(51)	1.368(6)	Si(5)-C(53)	1.851(7)	C(58')-H(58D)	0.9800
F(8)-C(52)	1.359(5)	Si(5)-C(55)	1.851(11)	C(58')-H(58E)	0.9800
Si(4)-C(42)	1.861(7)	Si(5)-C(54')	1.857(8)	C(58')-H(58F)	0.9800
Si(4)-C(41)	1.862(8)	Si(5)-C(54)	1.857(8)	B(2)-C(71)	1.652(7)
Si(4)-C(43)	1.864(7)	Si(5)-C(55')	1.876(13)	B(2)-C(71)#2	1.652(7)
Si(4)-C(38)	1.894(6)	C(53)-H(53A)	0.9800	B(2)-C(59)	1.660(7)
C(35)-C(36)	1.377(7)	C(53)-H(53B)	0.9800	B(2)-C(59)#2	1.660(7)
C(35)-C(40)	1.390(7)	C(53)-H(53C)	0.9800	F(9)-C(60)	1.347(6)
C(36)-C(37)	1.385(7)	C(54)-H(54A)	0.9800	F(10)-C(61)	1.370(6)
C(37)-C(38)	1.379(8)	C(54)-H(54B)	0.9800	F(11)-C(63)	1.367(6)
C(38)-C(39)	1.391(7)	C(54)-H(54C)	0.9800	F(12)-C(64)	1.358(6)
C(39)-C(40)	1.372(7)	C(55)-C(57)	1.50(2)	F(13)-C(73)	1.366(6)
C(41)-H(41A)	0.9800	C(55)-C(56)	1.560(15)	F(14)-C(72)	1.343(6)
C(41)-H(41B)	0.9800	C(55)-C(58)	1.62(3)	F(15)-C(76)	1.356(6)
C(41)-H(41C)	0.9800	C(56)-H(56A)	0.9800	F(16)-C(75)	1.350(6)
C(42)-H(42A)	0.9800	C(56)-H(56B)	0.9800	Si(6)-C(66)	1.853(7)
C(42)-H(42B)	0.9800	C(56)-H(56C)	0.9800	Si(6)-C(65)	1.861(7)
C(42)-H(42C)	0.9800	C(57)-H(57A)	0.9800	Si(6)-C(67)	1.880(6)
C(43)-C(45)	1.500(10)	C(57)-H(57B)	0.9800	Si(6)-C(62)	1.898(6)
C(43)-C(44)	1.530(12)	C(57)-H(57C)	0.9800	Si(7)-C(78)	1.861(7)
C(43)-C(46)	1.547(10)	C(58)-H(58A)	0.9800	Si(7)-C(79)	1.866(8)
C(44)-H(44A)	0.9800	C(58)-H(58B)	0.9800	Si(7)-C(77)	1.868(7)
C(44)-H(44B)	0.9800	C(58)-H(58C)	0.9800	Si(7)-C(74)	1.892(6)
C(44)-H(44C)	0.9800	C(53')-H(53D)	0.9800	C(59)-C(64)	1.370(7)

Annexe

C(59)-C(60)	1.391(7)	C(71)-C(76)	1.389(7)	C(83)-C(84)	1.3900
C(60)-C(61)	1.377(7)	C(72)-C(73)	1.398(7)	C(83)-C(88)	1.3900
C(61)-C(62)	1.376(8)	C(73)-C(74)	1.388(7)	C(84)-C(85)	1.3900
C(62)-C(63)	1.370(8)	C(74)-C(75)	1.379(7)	C(84)-H(84)	0.9500
C(63)-C(64)	1.384(7)	C(75)-C(76)	1.387(7)	C(85)-C(86)	1.3900
C(65)-H(65A)	0.9800	C(77)-H(77A)	0.9800	C(85)-H(85)	0.9500
C(65)-H(65B)	0.9800	C(77)-H(77B)	0.9800	C(86)-C(87)	1.3900
C(65)-H(65C)	0.9800	C(77)-H(77C)	0.9800	C(86)-H(86)	0.9500
C(66)-H(66A)	0.9800	C(78)-H(78A)	0.9800	C(87)-C(88)	1.3900
C(66)-H(66B)	0.9800	C(78)-H(78B)	0.9800	C(87)-H(87)	0.9500
C(66)-H(66C)	0.9800	C(78)-H(78C)	0.9800	C(88)-H(88)	0.9500
C(67)-C(69)	1.514(9)	C(79)-C(82)	1.536(10)	F(18)-C(89)	1.15(2)
C(67)-C(68)	1.529(8)	C(79)-C(81)	1.545(10)	C(89)-C(90)	1.3900
C(67)-C(70)	1.548(8)	C(79)-C(80)	1.548(10)	C(89)-C(94)	1.3900
C(68)-H(68A)	0.9800	C(80)-H(80A)	0.9800	C(90)-C(91)	1.3900
C(68)-H(68B)	0.9800	C(80)-H(80B)	0.9800	C(90)-H(90)	0.9500
C(68)-H(68C)	0.9800	C(80)-H(80C)	0.9800	C(91)-C(92)	1.3900
C(69)-H(69A)	0.9800	C(81)-H(81A)	0.9800	C(91)-H(91)	0.9500
C(69)-H(69B)	0.9800	C(81)-H(81B)	0.9800	C(92)-C(93)	1.3900
C(69)-H(69C)	0.9800	C(81)-H(81C)	0.9800	C(92)-H(92)	0.9500
C(70)-H(70A)	0.9800	C(82)-H(82A)	0.9800	C(93)-C(94)	1.3900
C(70)-H(70B)	0.9800	C(82)-H(82B)	0.9800	C(93)-H(93)	0.9500
C(70)-H(70C)	0.9800	C(82)-H(82C)	0.9800	C(94)-H(94)	0.9500
C(71)-C(72)	1.383(7)	F(17)-C(83)	1.318(11)		

Annexe

angles [°]

N(2)-P(1)-N(3)	85.8(2)	C(30')-C(31')-H(31')	121.0	C(5)-C(4)-C(3)	103.4(5)
N(2)-P(1)-C(1)	119.2(2)	C(33')-C(32')-C(31')	120.4(19)	C(5)-C(4)-H(4A)	111.1
N(3)-P(1)-C(1)	117.6(2)	C(33')-C(32')-H(32')	119.8	C(3)-C(4)-H(4A)	111.1
N(2)-P(1)-Si(1)	114.28(17)	C(31')-C(32')-H(32')	119.8	C(5)-C(4)-H(4B)	111.1
N(3)-P(1)-Si(1)	133.22(18)	C(34')-C(33')-C(32')	119.7(19)	C(3)-C(4)-H(4B)	111.1
C(1)-P(1)-Si(1)	89.90(19)	C(34')-C(33')-H(33')	120.2	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.1
N(1)-Si(1)-N(4')	101.7(15)	C(32')-C(33')-H(33')	120.2	C(4)-C(5)-C(6)	104.3(5)
N(1)-Si(1)-N(4)	101.6(6)	C(33')-C(34')-N(4')	117.7(17)	C(4)-C(5)-H(5A)	110.9
N(1)-Si(1)-P(1)	89.12(16)	C(33')-C(34')-H(34')	121.2	C(6)-C(5)-H(5A)	110.9
N(4')-Si(1)-P(1)	98.2(17)	N(4')-C(34')-H(34')	121.2	C(4)-C(5)-H(5B)	110.9
N(4)-Si(1)-P(1)	100.3(6)	N(3)-Si(2)-N(2)	81.9(2)	C(6)-C(5)-H(5B)	110.9
C(30)-N(4)-C(34)	116.2(7)	N(3)-Si(2)-C(9)	115.5(3)	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.9
C(30)-N(4)-Si(1)	120.1(9)	N(2)-Si(2)-C(9)	114.2(3)	C(5)-C(6)-C(1)	107.2(5)
C(34)-N(4)-Si(1)	123.5(8)	N(3)-Si(2)-C(8)	114.3(3)	C(5)-C(6)-C(7)	99.1(5)
N(4)-C(30)-C(31)	123.5(9)	N(2)-Si(2)-C(8)	117.0(3)	C(1)-C(6)-C(7)	99.5(4)
N(4)-C(30)-H(30)	118.2	C(9)-Si(2)-C(8)	111.2(4)	C(5)-C(6)-H(6)	116.2
C(31)-C(30)-H(30)	118.2	C(2)-N(1)-C(18)	120.8(4)	C(1)-C(6)-H(6)	116.2
C(32)-C(31)-C(30)	119.1(9)	C(2)-N(1)-Si(1)	111.5(4)	C(7)-C(6)-H(6)	116.2
C(32)-C(31)-H(31)	120.5	C(18)-N(1)-Si(1)	124.3(4)	C(3)-C(7)-C(6)	92.6(4)
C(30)-C(31)-H(31)	120.5	C(10)-N(2)-P(1)	131.5(4)	C(3)-C(7)-H(7A)	113.2
C(33)-C(32)-C(31)	119.0(9)	C(10)-N(2)-Si(2)	131.4(4)	C(6)-C(7)-H(7A)	113.2
C(33)-C(32)-H(32)	120.5	P(1)-N(2)-Si(2)	96.0(2)	C(3)-C(7)-H(7B)	113.2
C(31)-C(32)-H(32)	120.5	C(14)-N(3)-P(1)	129.1(4)	C(6)-C(7)-H(7B)	113.2
C(32)-C(33)-C(34)	119.4(8)	C(14)-N(3)-Si(2)	132.4(4)	H(7A)-C(7)-H(7B)	110.5
C(32)-C(33)-H(33)	120.3	P(1)-N(3)-Si(2)	96.1(2)	Si(2)-C(8)-H(8A)	109.5
C(34)-C(33)-H(33)	120.3	C(2)-C(1)-C(6)	106.1(5)	Si(2)-C(8)-H(8B)	109.5
N(4)-C(34)-C(33)	122.6(8)	C(2)-C(1)-P(1)	115.8(4)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
N(4)-C(34)-H(34)	118.7	C(6)-C(1)-P(1)	138.0(4)	Si(2)-C(8)-H(8C)	109.5
C(33)-C(34)-H(34)	118.7	N(1)-C(2)-C(1)	125.5(5)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
C(30')-N(4')-C(34')	120(3)	N(1)-C(2)-C(3)	126.4(5)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(30')-N(4')-Si(1)	116.4(19)	C(1)-C(2)-C(3)	107.9(4)	Si(2)-C(9)-H(9A)	109.5
C(34')-N(4')-Si(1)	112(2)	C(2)-C(3)-C(7)	99.7(4)	Si(2)-C(9)-H(9B)	109.5
N(4')-C(30')-C(31')	118.8(18)	C(2)-C(3)-C(4)	106.2(5)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
N(4')-C(30')-H(30')	120.6	C(7)-C(3)-C(4)	102.0(5)	Si(2)-C(9)-H(9C)	109.5
C(31')-C(30')-H(30')	120.6	C(2)-C(3)-H(3)	115.6	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(32')-C(31')-C(30')	118.1(19)	C(7)-C(3)-H(3)	115.6	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(32')-C(31')-H(31')	121.0	C(4)-C(3)-H(3)	115.6	N(2)-C(10)-C(11)	111.1(5)

Annexe

N(2)-C(10)-C(12)	111.0(5)	C(14)-C(16)-H(16C)	109.5	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(11)-C(10)-C(12)	111.3(5)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(26)-H(26A)	109.5
N(2)-C(10)-C(13)	107.8(5)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(26)-H(26B)	109.5
C(11)-C(10)-C(13)	108.6(6)	C(14)-C(17)-H(17A)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(12)-C(10)-C(13)	106.8(5)	C(14)-C(17)-H(17B)	109.5	C(24)-C(26)-H(26C)	109.5
C(10)-C(11)-H(11A)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
C(10)-C(11)-H(11B)	109.5	C(14)-C(17)-H(17C)	109.5	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	C(29)-C(27)-C(23)	113.2(7)
C(10)-C(11)-H(11C)	109.5	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(29)-C(27)-C(28)	110.5(7)
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(23)-C(18)-C(19)	121.1(6)	C(23)-C(27)-C(28)	109.8(6)
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(23)-C(18)-N(1)	119.4(5)	C(29)-C(27)-H(27)	107.7
C(10)-C(12)-H(12A)	109.5	C(19)-C(18)-N(1)	119.4(5)	C(23)-C(27)-H(27)	107.7
C(10)-C(12)-H(12B)	109.5	C(20)-C(19)-C(18)	117.5(7)	C(28)-C(27)-H(27)	107.7
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(20)-C(19)-C(24)	117.7(6)	C(27)-C(28)-H(28A)	109.5
C(10)-C(12)-H(12C)	109.5	C(18)-C(19)-C(24)	124.8(6)	C(27)-C(28)-H(28B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(21)-C(20)-C(19)	121.8(8)	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(21)-C(20)-H(20)	119.1	C(27)-C(28)-H(28C)	109.5
C(10)-C(13)-H(13A)	109.5	C(19)-C(20)-H(20)	119.1	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
C(10)-C(13)-H(13B)	109.5	C(20)-C(21)-C(22)	120.7(8)	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(20)-C(21)-H(21)	119.6	C(27)-C(29)-H(29A)	109.5
C(10)-C(13)-H(13C)	109.5	C(22)-C(21)-H(21)	119.6	C(27)-C(29)-H(29B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(21)-C(22)-C(23)	120.5(8)	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(21)-C(22)-H(22)	119.8	C(27)-C(29)-H(29C)	109.5
N(3)-C(14)-C(15)	107.7(5)	C(23)-C(22)-H(22)	119.8	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
N(3)-C(14)-C(16)	110.4(5)	C(18)-C(23)-C(22)	118.2(7)	H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
C(15)-C(14)-C(16)	111.5(6)	C(18)-C(23)-C(27)	122.9(6)	C(47)#1-B(1)-C(47)	101.6(6)
N(3)-C(14)-C(17)	109.7(5)	C(22)-C(23)-C(27)	118.6(7)	C(47)#1-B(1)-C(35)#1	114.4(2)
C(15)-C(14)-C(17)	110.5(6)	C(19)-C(24)-C(25)	111.4(6)	C(47)-B(1)-C(35)#1	112.8(2)
C(16)-C(14)-C(17)	107.1(6)	C(19)-C(24)-C(26)	112.8(6)	C(47)#1-B(1)-C(35)	112.8(2)
C(14)-C(15)-H(15A)	109.5	C(25)-C(24)-C(26)	109.0(6)	C(47)-B(1)-C(35)	114.4(2)
C(14)-C(15)-H(15B)	109.5	C(19)-C(24)-H(24)	107.9	C(35)#1-B(1)-C(35)	101.2(6)
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	107.9	C(42)-Si(4)-C(41)	106.9(4)
C(14)-C(15)-H(15C)	109.5	C(26)-C(24)-H(24)	107.9	C(42)-Si(4)-C(43)	110.6(4)
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	C(24)-C(25)-H(25A)	109.5	C(41)-Si(4)-C(43)	112.4(4)
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(24)-C(25)-H(25B)	109.5	C(42)-Si(4)-C(38)	109.5(3)
C(14)-C(16)-H(16A)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5	C(41)-Si(4)-C(38)	110.3(3)
C(14)-C(16)-H(16B)	109.5	C(24)-C(25)-H(25C)	109.5	C(43)-Si(4)-C(38)	107.2(3)
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5	C(36)-C(35)-C(40)	111.9(5)

Annexe

C(36)-C(35)-B(1)	126.7(4)	C(43)-C(44)-H(44C)	109.5	C(54')-Si(5)-C(55')	106.7(9)
C(40)-C(35)-B(1)	120.8(4)	H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5	C(53')-Si(5)-C(50)	109.7(3)
F(1)-C(36)-C(35)	120.3(5)	H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5	C(53)-Si(5)-C(50)	109.7(3)
F(1)-C(36)-C(37)	115.6(4)	C(43)-C(45)-H(45A)	109.5	C(55)-Si(5)-C(50)	105.3(6)
C(35)-C(36)-C(37)	124.1(5)	C(43)-C(45)-H(45B)	109.5	C(54')-Si(5)-C(50)	108.6(3)
F(2)-C(37)-C(38)	119.7(5)	H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5	C(54)-Si(5)-C(50)	108.6(3)
F(2)-C(37)-C(36)	116.7(5)	C(43)-C(45)-H(45C)	109.5	C(55')-Si(5)-C(50)	115.9(8)
C(38)-C(37)-C(36)	123.6(5)	H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5	Si(5)-C(53)-H(53A)	109.5
C(37)-C(38)-C(39)	112.7(5)	H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5	Si(5)-C(53)-H(53B)	109.5
C(37)-C(38)-Si(4)	123.0(4)	C(43)-C(46)-H(46A)	109.5	H(53A)-C(53)-H(53B)	109.5
C(39)-C(38)-Si(4)	124.1(4)	C(43)-C(46)-H(46B)	109.5	Si(5)-C(53)-H(53C)	109.5
F(3)-C(39)-C(40)	117.3(5)	H(46A)-C(46)-H(46B)	109.5	H(53A)-C(53)-H(53C)	109.5
F(3)-C(39)-C(38)	119.7(5)	C(43)-C(46)-H(46C)	109.5	H(53B)-C(53)-H(53C)	109.5
C(40)-C(39)-C(38)	123.0(5)	H(46A)-C(46)-H(46C)	109.5	Si(5)-C(54)-H(54A)	109.5
F(4)-C(40)-C(39)	116.5(5)	H(46B)-C(46)-H(46C)	109.5	Si(5)-C(54)-H(54B)	109.5
F(4)-C(40)-C(35)	118.9(5)	C(52)-C(47)-C(48)	111.4(5)	H(54A)-C(54)-H(54B)	109.5
C(39)-C(40)-C(35)	124.6(5)	C(52)-C(47)-B(1)	121.6(4)	Si(5)-C(54)-H(54C)	109.5
Si(4)-C(41)-H(41A)	109.5	C(48)-C(47)-B(1)	126.7(4)	H(54A)-C(54)-H(54C)	109.5
Si(4)-C(41)-H(41B)	109.5	F(5)-C(48)-C(49)	116.0(5)	H(54B)-C(54)-H(54C)	109.5
H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5	F(5)-C(48)-C(47)	120.4(5)	C(57)-C(55)-C(56)	112.3(15)
Si(4)-C(41)-H(41C)	109.5	C(49)-C(48)-C(47)	123.6(5)	C(57)-C(55)-C(58)	106.7(13)
H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5	F(6)-C(49)-C(48)	116.6(5)	C(56)-C(55)-C(58)	104.0(14)
H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	F(6)-C(49)-C(50)	117.9(5)	C(57)-C(55)-Si(5)	110.4(13)
Si(4)-C(42)-H(42A)	109.5	C(48)-C(49)-C(50)	125.5(5)	C(56)-C(55)-Si(5)	112.4(10)
Si(4)-C(42)-H(42B)	109.5	C(49)-C(50)-C(51)	111.2(5)	C(58)-C(55)-Si(5)	110.8(11)
H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5	C(49)-C(50)-Si(5)	125.2(4)	C(55)-C(56)-H(56A)	109.5
Si(4)-C(42)-H(42C)	109.5	C(51)-C(50)-Si(5)	123.6(4)	C(55)-C(56)-H(56B)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5	F(7)-C(51)-C(52)	116.8(5)	H(56A)-C(56)-H(56B)	109.5
H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5	F(7)-C(51)-C(50)	119.4(5)	C(55)-C(56)-H(56C)	109.5
C(45)-C(43)-C(44)	106.5(8)	C(52)-C(51)-C(50)	123.8(5)	H(56A)-C(56)-H(56C)	109.5
C(45)-C(43)-C(46)	108.0(7)	F(8)-C(52)-C(51)	117.0(4)	H(56B)-C(56)-H(56C)	109.5
C(44)-C(43)-C(46)	109.7(7)	F(8)-C(52)-C(47)	118.6(5)	C(55)-C(57)-H(57A)	109.5
C(45)-C(43)-Si(4)	111.1(6)	C(51)-C(52)-C(47)	124.4(5)	C(55)-C(57)-H(57B)	109.5
C(44)-C(43)-Si(4)	110.1(6)	C(53)-Si(5)-C(55)	111.5(7)	H(57A)-C(57)-H(57B)	109.5
C(46)-C(43)-Si(4)	111.3(5)	C(53')-Si(5)-C(54')	108.2(3)	C(55)-C(57)-H(57C)	109.5
C(43)-C(44)-H(44A)	109.5	C(53)-Si(5)-C(54)	108.2(3)	H(57A)-C(57)-H(57C)	109.5
C(43)-C(44)-H(44B)	109.5	C(55)-Si(5)-C(54)	113.4(8)	H(57B)-C(57)-H(57C)	109.5
H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5	C(53')-Si(5)-C(55')	107.5(8)	C(55)-C(58)-H(58A)	109.5

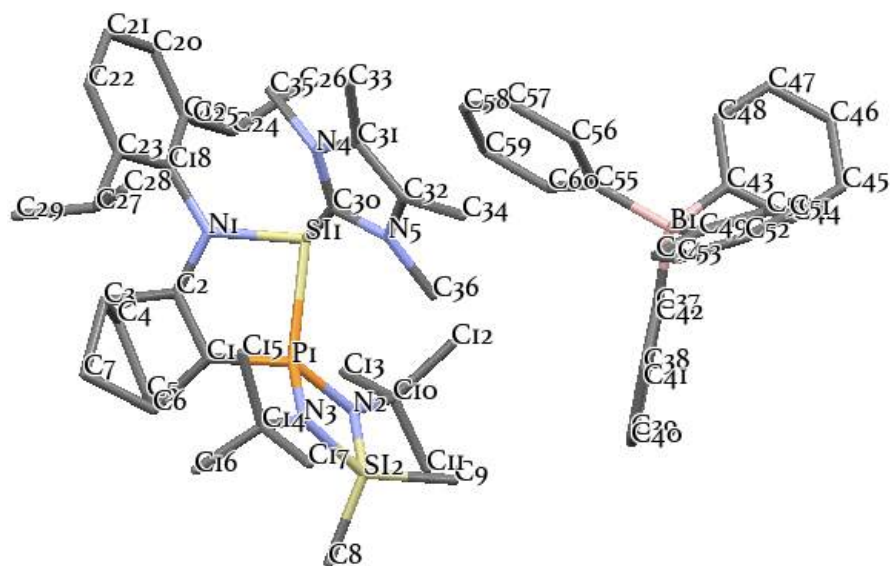
Annexe

C(55)-C(58)-H(58B)	109.5	C(55')-C(58')-H(58F)	109.5	C(59)-C(64)-C(63)	123.9(5)
H(58A)-C(58)-H(58B)	109.5	H(58D)-C(58')-H(58F)	109.5	Si(6)-C(65)-H(65A)	109.5
C(55)-C(58)-H(58C)	109.5	H(58E)-C(58')-H(58F)	109.5	Si(6)-C(65)-H(65B)	109.5
H(58A)-C(58)-H(58C)	109.5	C(71)-B(2)-C(71)#2	99.2(6)	H(65A)-C(65)-H(65B)	109.5
H(58B)-C(58)-H(58C)	109.5	C(71)-B(2)-C(59)	113.1(2)	Si(6)-C(65)-H(65C)	109.5
Si(5)-C(53')-H(53D)	109.5	C(71)#2-B(2)-C(59)	115.2(2)	H(65A)-C(65)-H(65C)	109.5
Si(5)-C(53')-H(53E)	109.5	C(71)-B(2)-C(59)#2	115.2(2)	H(65B)-C(65)-H(65C)	109.5
H(53D)-C(53')-H(53E)	109.5	C(71)#2-B(2)-C(59)#2	113.1(2)	Si(6)-C(66)-H(66A)	109.5
Si(5)-C(53')-H(53F)	109.5	C(59)-B(2)-C(59)#2	101.7(6)	Si(6)-C(66)-H(66B)	109.5
H(53D)-C(53')-H(53F)	109.5	C(66)-Si(6)-C(65)	107.7(3)	H(66A)-C(66)-H(66B)	109.5
H(53E)-C(53')-H(53F)	109.5	C(66)-Si(6)-C(67)	110.6(3)	Si(6)-C(66)-H(66C)	109.5
Si(5)-C(54')-H(54D)	109.5	C(65)-Si(6)-C(67)	111.8(3)	H(66A)-C(66)-H(66C)	109.5
Si(5)-C(54')-H(54E)	109.5	C(66)-Si(6)-C(62)	109.9(3)	H(66B)-C(66)-H(66C)	109.5
H(54D)-C(54')-H(54E)	109.5	C(65)-Si(6)-C(62)	109.7(3)	C(69)-C(67)-C(68)	107.9(6)
Si(5)-C(54')-H(54F)	109.5	C(67)-Si(6)-C(62)	107.1(3)	C(69)-C(67)-C(70)	108.8(6)
H(54D)-C(54')-H(54F)	109.5	C(78)-Si(7)-C(79)	111.2(3)	C(68)-C(67)-C(70)	108.0(6)
H(54E)-C(54')-H(54F)	109.5	C(78)-Si(7)-C(77)	107.3(4)	C(69)-C(67)-Si(6)	111.1(5)
C(57')-C(55')-C(56')	112.9(18)	C(79)-Si(7)-C(77)	111.0(4)	C(68)-C(67)-Si(6)	111.1(5)
C(57')-C(55')-C(58')	113.7(16)	C(78)-Si(7)-C(74)	109.8(3)	C(70)-C(67)-Si(6)	109.9(5)
C(56')-C(55')-C(58')	102.5(17)	C(79)-Si(7)-C(74)	108.1(3)	C(67)-C(68)-H(68A)	109.5
C(57')-C(55')-Si(5)	107.8(15)	C(77)-Si(7)-C(74)	109.4(3)	C(67)-C(68)-H(68B)	109.5
C(56')-C(55')-Si(5)	106.9(12)	C(64)-C(59)-C(60)	112.1(5)	H(68A)-C(68)-H(68B)	109.5
C(58')-C(55')-Si(5)	112.8(15)	C(64)-C(59)-B(2)	123.4(4)	C(67)-C(68)-H(68C)	109.5
C(55')-C(56')-H(56D)	109.5	C(60)-C(59)-B(2)	124.3(4)	H(68A)-C(68)-H(68C)	109.5
C(55')-C(56')-H(56E)	109.5	F(9)-C(60)-C(61)	116.7(5)	H(68B)-C(68)-H(68C)	109.5
H(56D)-C(56')-H(56E)	109.5	F(9)-C(60)-C(59)	119.9(5)	C(67)-C(69)-H(69A)	109.5
C(55')-C(56')-H(56F)	109.5	C(61)-C(60)-C(59)	123.4(5)	C(67)-C(69)-H(69B)	109.5
H(56D)-C(56')-H(56F)	109.5	F(10)-C(61)-C(62)	119.3(5)	H(69A)-C(69)-H(69B)	109.5
H(56E)-C(56')-H(56F)	109.5	F(10)-C(61)-C(60)	116.3(5)	C(67)-C(69)-H(69C)	109.5
C(55')-C(57')-H(57D)	109.5	C(62)-C(61)-C(60)	124.4(5)	H(69A)-C(69)-H(69C)	109.5
C(55')-C(57')-H(57E)	109.5	C(63)-C(62)-C(61)	111.8(5)	H(69B)-C(69)-H(69C)	109.5
H(57D)-C(57')-H(57E)	109.5	C(63)-C(62)-Si(6)	124.5(4)	C(67)-C(70)-H(70A)	109.5
C(55')-C(57')-H(57F)	109.5	C(61)-C(62)-Si(6)	123.7(4)	C(67)-C(70)-H(70B)	109.5
H(57D)-C(57')-H(57F)	109.5	F(11)-C(63)-C(62)	119.1(5)	H(70A)-C(70)-H(70B)	109.5
H(57E)-C(57')-H(57F)	109.5	F(11)-C(63)-C(64)	116.5(5)	C(67)-C(70)-H(70C)	109.5
C(55')-C(58')-H(58D)	109.5	C(62)-C(63)-C(64)	124.4(5)	H(70A)-C(70)-H(70C)	109.5
C(55')-C(58')-H(58E)	109.5	F(12)-C(64)-C(59)	120.1(5)	H(70B)-C(70)-H(70C)	109.5
H(58D)-C(58')-H(58E)	109.5	F(12)-C(64)-C(63)	116.0(5)	C(72)-C(71)-C(76)	112.2(5)

Annexe

C(72)-C(71)-B(2)	123.8(4)	C(82)-C(79)-C(80)	108.0(7)	C(84)-C(85)-H(85)	120.0
C(76)-C(71)-B(2)	123.2(4)	C(81)-C(79)-C(80)	107.2(7)	C(86)-C(85)-H(85)	120.0
F(14)-C(72)-C(71)	121.0(5)	C(82)-C(79)-Si(7)	111.7(5)	C(87)-C(86)-C(85)	120.0
F(14)-C(72)-C(73)	115.9(4)	C(81)-C(79)-Si(7)	110.5(5)	C(87)-C(86)-H(86)	120.0
C(71)-C(72)-C(73)	123.2(5)	C(80)-C(79)-Si(7)	110.0(6)	C(85)-C(86)-H(86)	120.0
F(13)-C(73)-C(74)	119.8(5)	C(79)-C(80)-H(80A)	109.5	C(86)-C(87)-C(88)	120.0
F(13)-C(73)-C(72)	115.9(5)	C(79)-C(80)-H(80B)	109.5	C(86)-C(87)-H(87)	120.0
C(74)-C(73)-C(72)	124.3(5)	H(80A)-C(80)-H(80B)	109.5	C(88)-C(87)-H(87)	120.0
C(75)-C(74)-C(73)	112.2(5)	C(79)-C(80)-H(80C)	109.5	C(87)-C(88)-C(83)	120.0
C(75)-C(74)-Si(7)	123.4(4)	H(80A)-C(80)-H(80C)	109.5	C(87)-C(88)-H(88)	120.0
C(73)-C(74)-Si(7)	124.4(4)	H(80B)-C(80)-H(80C)	109.5	C(83)-C(88)-H(88)	120.0
F(16)-C(75)-C(74)	119.5(5)	C(79)-C(81)-H(81A)	109.5	F(18)-C(89)-C(90)	119.0(5)
F(16)-C(75)-C(76)	116.9(5)	C(79)-C(81)-H(81B)	109.5	F(18)-C(89)-C(94)	120.7(5)
C(74)-C(75)-C(76)	123.6(5)	H(81A)-C(81)-H(81B)	109.5	C(90)-C(89)-C(94)	120.0
F(15)-C(76)-C(75)	115.8(4)	C(79)-C(81)-H(81C)	109.5	C(89)-C(90)-C(91)	120.0
F(15)-C(76)-C(71)	119.6(5)	H(81A)-C(81)-H(81C)	109.5	C(89)-C(90)-H(90)	120.0
C(75)-C(76)-C(71)	124.5(5)	H(81B)-C(81)-H(81C)	109.5	C(91)-C(90)-H(90)	120.0
Si(7)-C(77)-H(77A)	109.5	C(79)-C(82)-H(82A)	109.5	C(90)-C(91)-C(92)	120.0
Si(7)-C(77)-H(77B)	109.5	C(79)-C(82)-H(82B)	109.5	C(90)-C(91)-H(91)	120.0
H(77A)-C(77)-H(77B)	109.5	H(82A)-C(82)-H(82B)	109.5	C(92)-C(91)-H(91)	120.0
Si(7)-C(77)-H(77C)	109.5	C(79)-C(82)-H(82C)	109.5	C(93)-C(92)-C(91)	120.0
H(77A)-C(77)-H(77C)	109.5	H(82A)-C(82)-H(82C)	109.5	C(93)-C(92)-H(92)	120.0
H(77B)-C(77)-H(77C)	109.5	H(82B)-C(82)-H(82C)	109.5	C(91)-C(92)-H(92)	120.0
Si(7)-C(78)-H(78A)	109.5	F(17)-C(83)-C(84)	119.7(7)	C(92)-C(93)-C(94)	120.0
Si(7)-C(78)-H(78B)	109.5	F(17)-C(83)-C(88)	120.3(7)	C(92)-C(93)-H(93)	120.0
H(78A)-C(78)-H(78B)	109.5	C(84)-C(83)-C(88)	120.0	C(94)-C(93)-H(93)	120.0
Si(7)-C(78)-H(78C)	109.5	C(85)-C(84)-C(83)	120.0	C(93)-C(94)-C(89)	120.0
H(78A)-C(78)-H(78C)	109.5	C(85)-C(84)-H(84)	120.0	C(93)-C(94)-H(94)	120.0
H(78B)-C(78)-H(78C)	109.5	C(83)-C(84)-H(84)	120.0	C(89)-C(94)-H(94)	120.0
C(82)-C(79)-C(81)	109.4(7)	C(84)-C(85)-C(86)	120.0		

Composé 8, Chapitre 3



Empirical formula	C ₆₀ H ₈₁ B N ₅ P Si ₂	
Formula weight	970.25	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 32.745(2) Å	α = 90°.
	b = 10.4331(7) Å	β = 91.6869(17)°.
	c = 34.0651(18) Å	γ = 90°.
Volume	11632.5(12) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.108 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.129 mm ⁻¹	
F(000)	4192	
Crystal size	0.260 x 0.240 x 0.200 mm ³	
Theta range for data collection	2.932 to 27.337°.	
Index ranges	-42 ≤ h ≤ 42, -13 ≤ k ≤ 13, -43 ≤ l ≤ 42	
Reflections collected	149923	
Independent reflections	13122 [R(int) = 0.0487]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7455 and 0.6960	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13122 / 0 / 638	
Goodness-of-fit on F ²	1.081	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0477, wR2 = 0.1103	
R indices (all data)	R1 = 0.0696, wR2 = 0.1200	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.629 and -0.343 e.Å ⁻³	

Annexe

P(1)-N(2)	1.6859(14)				
P(1)-N(3)	1.6900(14)	C(8)-H(8B)	0.9800	C(21)-H(21)	0.9500
P(1)-C(1)	1.7274(17)	C(8)-H(8C)	0.9800	C(22)-C(23)	1.397(3)
P(1)-Si(1)	2.3405(6)	C(9)-H(9A)	0.9800	C(22)-H(22)	0.9500
Si(1)-N(1)	1.8464(14)	C(9)-H(9B)	0.9800	C(23)-C(27)	1.517(3)
Si(1)-C(30)	1.9551(17)	C(9)-H(9C)	0.9800	C(24)-C(26)	1.530(3)
Si(2)-N(3)	1.7442(15)	C(10)-C(13)	1.520(3)	C(24)-C(25)	1.533(3)
Si(2)-N(2)	1.7486(14)	C(10)-C(12)	1.523(3)	C(24)-H(24)	1.0000
Si(2)-C(9)	1.8486(19)	C(10)-C(11)	1.527(3)	C(25)-H(25A)	0.9800
Si(2)-C(8)	1.856(2)	C(11)-H(11A)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
N(1)-C(2)	1.357(2)	C(11)-H(11B)	0.9800	C(25)-H(25C)	0.9800
N(1)-C(18)	1.441(2)	C(11)-H(11C)	0.9800	C(26)-H(26A)	0.9800
N(2)-C(10)	1.488(2)	C(12)-H(12A)	0.9800	C(26)-H(26B)	0.9800
N(3)-C(14)	1.478(2)	C(12)-H(12B)	0.9800	C(26)-H(26C)	0.9800
N(4)-C(30)	1.354(2)	C(12)-H(12C)	0.9800	C(27)-C(28)	1.528(3)
N(4)-C(31)	1.393(2)	C(13)-H(13A)	0.9800	C(27)-C(29)	1.528(3)
N(4)-C(35)	1.466(2)	C(13)-H(13B)	0.9800	C(27)-H(27)	1.0000
N(5)-C(30)	1.354(2)	C(13)-H(13C)	0.9800	C(28)-H(28A)	0.9800
N(5)-C(32)	1.388(2)	C(14)-C(16)	1.522(3)	C(28)-H(28B)	0.9800
N(5)-C(36)	1.458(2)	C(14)-C(15)	1.524(3)	C(28)-H(28C)	0.9800
C(1)-C(2)	1.372(2)	C(14)-C(17)	1.527(3)	C(29)-H(29A)	0.9800
C(1)-C(6)	1.526(2)	C(15)-H(15A)	0.9800	C(29)-H(29B)	0.9800
C(2)-C(3)	1.512(2)	C(15)-H(15B)	0.9800	C(29)-H(29C)	0.9800
C(3)-C(7)	1.536(3)	C(15)-H(15C)	0.9800	C(31)-C(32)	1.350(3)
C(3)-C(4)	1.552(3)	C(16)-H(16A)	0.9800	C(31)-C(33)	1.492(3)
C(3)-H(3)	1.0000	C(16)-H(16B)	0.9800	C(32)-C(34)	1.485(3)
C(4)-C(5)	1.546(3)	C(16)-H(16C)	0.9800	C(33)-H(33A)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9900	C(17)-H(17A)	0.9800	C(33)-H(33B)	0.9800
C(4)-H(4B)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9800	C(33)-H(33C)	0.9800
C(5)-C(6)	1.535(3)	C(17)-H(17C)	0.9800	C(34)-H(34A)	0.9800
C(5)-H(5A)	0.9900	C(18)-C(19)	1.403(2)	C(34)-H(34B)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9900	C(18)-C(23)	1.409(2)	C(34)-H(34C)	0.9800
C(6)-C(7)	1.541(3)	C(19)-C(20)	1.396(3)	C(35)-H(35A)	0.9800
C(6)-H(6)	1.0000	C(19)-C(24)	1.522(3)	C(35)-H(35B)	0.9800
C(7)-H(7A)	0.9900	C(20)-C(21)	1.372(3)	C(35)-H(35C)	0.9800
C(7)-H(7B)	0.9900	C(20)-H(20)	0.9500	C(36)-H(36A)	0.9800
C(8)-H(8A)	0.9800	C(21)-C(22)	1.380(3)	C(36)-H(36B)	0.9800

Annexe

C(36)-H(36C)	0.9800	C(44)-C(45)	1.382(3)	C(52)-H(52)	0.9500
C(37)-C(38)	1.399(2)	C(44)-H(44)	0.9500	C(53)-C(54)	1.389(3)
C(37)-C(42)	1.404(3)	C(45)-C(46)	1.378(3)	C(53)-H(53)	0.9500
C(37)-B(1)	1.655(3)	C(45)-H(45)	0.9500	C(54)-H(54)	0.9500
C(38)-C(39)	1.399(3)	C(46)-C(47)	1.377(3)	C(55)-C(56)	1.399(3)
C(38)-H(38)	0.9500	C(46)-H(46)	0.9500	C(55)-C(60)	1.401(3)
C(39)-C(40)	1.376(3)	C(47)-C(48)	1.394(3)	C(55)-B(1)	1.651(3)
C(39)-H(39)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500	C(56)-C(57)	1.398(3)
C(40)-C(41)	1.379(3)	C(48)-H(48)	0.9500	C(56)-H(56)	0.9500
C(40)-H(40)	0.9500	C(49)-C(50)	1.400(3)	C(57)-C(58)	1.370(3)
C(41)-C(42)	1.388(3)	C(49)-C(54)	1.406(3)	C(57)-H(57)	0.9500
<u>C(41)-H(41)</u>	<u>0.9500</u>	C(49)-B(1)	1.640(3)	C(58)-C(59)	1.380(3)
C(42)-H(42)	0.9500	C(50)-C(51)	1.391(3)	C(58)-H(58)	0.9500
C(43)-C(48)	1.395(2)	C(50)-H(50)	0.9500	C(59)-C(60)	1.386(3)
C(43)-C(44)	1.401(2)	C(51)-C(52)	1.378(4)	C(59)-H(59)	0.9500
C(43)-B(1)	1.647(3)	C(51)-H(51)	0.9500	<u>C(60)-H(60)</u>	<u>0.9500</u>
		C(52)-C(53)	1.378(4)		

Annexe

angles [°]

N(2)-P(1)-N(3)	85.97(7)	C(2)-C(3)-C(7)	99.27(15)	Si(2)-C(9)-H(9A)	109.5
N(2)-P(1)-C(1)	117.66(8)	C(2)-C(3)-C(4)	105.85(16)	Si(2)-C(9)-H(9B)	109.5
N(3)-P(1)-C(1)	115.62(8)	C(7)-C(3)-C(4)	100.86(17)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
N(2)-P(1)-Si(1)	115.41(5)	C(2)-C(3)-H(3)	116.2	Si(2)-C(9)-H(9C)	109.5
N(3)-P(1)-Si(1)	133.07(6)	C(7)-C(3)-H(3)	116.2	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(1)-P(1)-Si(1)	91.75(6)	C(4)-C(3)-H(3)	116.2	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
N(1)-Si(1)-C(30)	107.54(7)	C(5)-C(4)-C(3)	103.46(18)	N(2)-C(10)-C(13)	110.49(15)
N(1)-Si(1)-P(1)	88.40(5)	C(5)-C(4)-H(4A)	111.1	N(2)-C(10)-C(12)	110.98(15)
C(30)-Si(1)-P(1)	104.41(5)	C(3)-C(4)-H(4A)	111.1	C(13)-C(10)-C(12)	110.13(17)
N(3)-Si(2)-N(2)	82.45(7)	C(5)-C(4)-H(4B)	111.1	N(2)-C(10)-C(11)	106.44(15)
N(3)-Si(2)-C(9)	117.26(8)	C(3)-C(4)-H(4B)	111.1	C(13)-C(10)-C(11)	109.59(17)
N(2)-Si(2)-C(9)	115.02(8)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.0	C(12)-C(10)-C(11)	109.13(17)
N(3)-Si(2)-C(8)	113.61(9)	C(6)-C(5)-C(4)	102.87(17)	C(10)-C(11)-H(11A)	109.5
N(2)-Si(2)-C(8)	115.60(9)	C(6)-C(5)-H(5A)	111.2	C(10)-C(11)-H(11B)	109.5
C(9)-Si(2)-C(8)	110.54(10)	C(4)-C(5)-H(5A)	111.2	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(2)-N(1)-C(18)	119.51(13)	C(6)-C(5)-H(5B)	111.2	C(10)-C(11)-H(11C)	109.5
C(2)-N(1)-Si(1)	113.11(11)	C(4)-C(5)-H(5B)	111.2	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
C(18)-N(1)-Si(1)	125.32(11)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.1	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(10)-N(2)-P(1)	131.83(11)	C(1)-C(6)-C(5)	107.96(18)	C(10)-C(12)-H(12A)	109.5
C(10)-N(2)-Si(2)	131.65(11)	C(1)-C(6)-C(7)	100.03(15)	C(10)-C(12)-H(12B)	109.5
P(1)-N(2)-Si(2)	95.73(7)	C(5)-C(6)-C(7)	100.13(17)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(14)-N(3)-P(1)	128.99(12)	C(1)-C(6)-H(6)	115.5	C(10)-C(12)-H(12C)	109.5
C(14)-N(3)-Si(2)	133.86(12)	C(5)-C(6)-H(6)	115.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
P(1)-N(3)-Si(2)	95.75(7)	C(7)-C(6)-H(6)	115.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(30)-N(4)-C(31)	110.86(14)	C(3)-C(7)-C(6)	94.08(16)	C(10)-C(13)-H(13A)	109.5
C(30)-N(4)-C(35)	126.71(15)	C(3)-C(7)-H(7A)	112.9	C(10)-C(13)-H(13B)	109.5
C(31)-N(4)-C(35)	121.44(15)	C(6)-C(7)-H(7A)	112.9	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(30)-N(5)-C(32)	111.35(14)	C(3)-C(7)-H(7B)	112.9	C(10)-C(13)-H(13C)	109.5
C(30)-N(5)-C(36)	125.39(15)	C(6)-C(7)-H(7B)	112.9	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(32)-N(5)-C(36)	122.67(14)	H(7A)-C(7)-H(7B)	110.3	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(2)-C(1)-C(6)	105.99(15)	Si(2)-C(8)-H(8A)	109.5	N(3)-C(14)-C(16)	110.43(17)
C(2)-C(1)-P(1)	116.03(13)	Si(2)-C(8)-H(8B)	109.5	N(3)-C(14)-C(15)	109.71(15)
C(6)-C(1)-P(1)	137.96(14)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(16)-C(14)-C(15)	110.11(18)
N(1)-C(2)-C(1)	124.89(15)	Si(2)-C(8)-H(8C)	109.5	N(3)-C(14)-C(17)	107.31(15)
N(1)-C(2)-C(3)	127.30(15)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(16)-C(14)-C(17)	109.99(17)
C(1)-C(2)-C(3)	107.67(15)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(14)-C(17)	109.24(18)

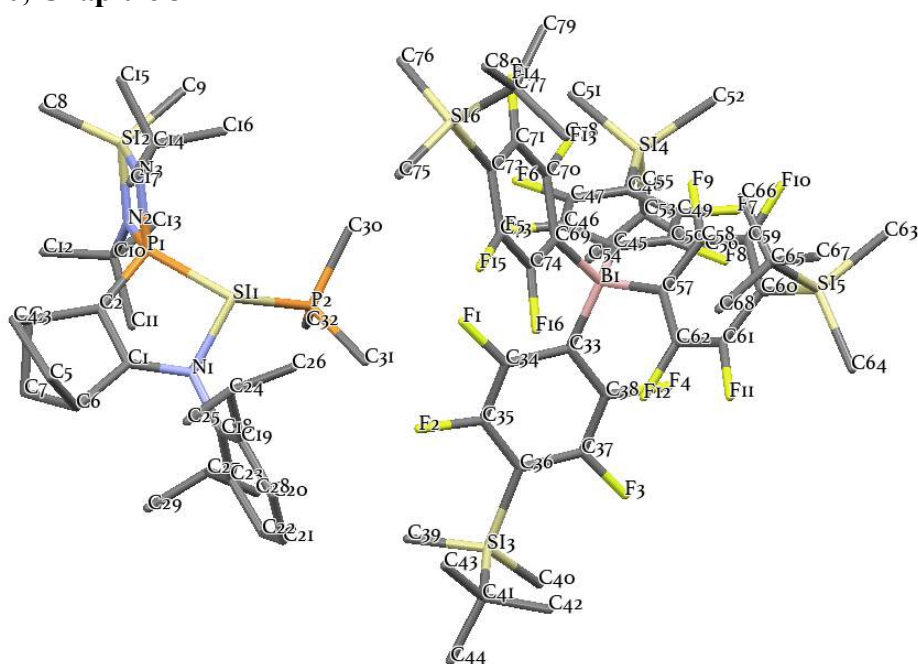
Annexe

C(14)-C(15)-H(15A)	109.5	C(26)-C(24)-C(25)	110.46(17)	C(32)-C(31)-C(33)	130.66(17)
C(14)-C(15)-H(15B)	109.5	C(19)-C(24)-H(24)	107.8	N(4)-C(31)-C(33)	122.60(17)
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(26)-C(24)-H(24)	107.8	C(31)-C(32)-N(5)	106.38(15)
C(14)-C(15)-H(15C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	107.8	C(31)-C(32)-C(34)	130.71(17)
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	C(24)-C(25)-H(25A)	109.5	N(5)-C(32)-C(34)	122.86(17)
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(24)-C(25)-H(25B)	109.5	C(31)-C(33)-H(33A)	109.5
C(14)-C(16)-H(16A)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5	C(31)-C(33)-H(33B)	109.5
C(14)-C(16)-H(16B)	109.5	C(24)-C(25)-H(25C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5	C(31)-C(33)-H(33C)	109.5
C(14)-C(16)-H(16C)	109.5	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(26)-H(26A)	109.5	H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(26)-H(26B)	109.5	C(32)-C(34)-H(34A)	109.5
C(14)-C(17)-H(17A)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5	C(32)-C(34)-H(34B)	109.5
C(14)-C(17)-H(17B)	109.5	C(24)-C(26)-H(26C)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5	C(32)-C(34)-H(34C)	109.5
C(14)-C(17)-H(17C)	109.5	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	C(23)-C(27)-C(28)	112.50(16)	H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(23)-C(27)-C(29)	111.03(19)	N(4)-C(35)-H(35A)	109.5
C(19)-C(18)-C(23)	121.28(16)	C(28)-C(27)-C(29)	110.08(19)	N(4)-C(35)-H(35B)	109.5
C(19)-C(18)-N(1)	119.79(15)	C(23)-C(27)-H(27)	107.7	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
C(23)-C(18)-N(1)	118.82(15)	C(28)-C(27)-H(27)	107.7	N(4)-C(35)-H(35C)	109.5
C(20)-C(19)-C(18)	118.14(18)	C(29)-C(27)-H(27)	107.7	H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
C(20)-C(19)-C(24)	118.87(17)	C(27)-C(28)-H(28A)	109.5	H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5
C(18)-C(19)-C(24)	122.99(16)	C(27)-C(28)-H(28B)	109.5	N(5)-C(36)-H(36A)	109.5
C(21)-C(20)-C(19)	121.19(19)	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	N(5)-C(36)-H(36B)	109.5
C(21)-C(20)-H(20)	119.4	C(27)-C(28)-H(28C)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5
C(19)-C(20)-H(20)	119.4	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	N(5)-C(36)-H(36C)	109.5
C(20)-C(21)-C(22)	119.99(18)	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5
C(20)-C(21)-H(21)	120.0	C(27)-C(29)-H(29A)	109.5	H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5
C(22)-C(21)-H(21)	120.0	C(27)-C(29)-H(29B)	109.5	C(38)-C(37)-C(42)	114.78(16)
C(21)-C(22)-C(23)	121.52(19)	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	C(38)-C(37)-B(1)	124.49(16)
C(21)-C(22)-H(22)	119.2	C(27)-C(29)-H(29C)	109.5	C(42)-C(37)-B(1)	120.72(15)
C(23)-C(22)-H(22)	119.2	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	C(37)-C(38)-C(39)	122.41(19)
C(22)-C(23)-C(18)	117.51(18)	H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	C(37)-C(38)-H(38)	118.8
C(22)-C(23)-C(27)	119.36(17)	N(4)-C(30)-N(5)	104.62(14)	C(39)-C(38)-H(38)	118.8
C(18)-C(23)-C(27)	123.13(16)	N(4)-C(30)-Si(1)	130.41(12)	C(40)-C(39)-C(38)	120.74(19)
C(19)-C(24)-C(26)	111.70(17)	N(5)-C(30)-Si(1)	123.70(12)	C(40)-C(39)-H(39)	119.6
C(19)-C(24)-C(25)	111.00(17)	C(32)-C(31)-N(4)	106.74(15)	C(38)-C(39)-H(39)	119.6

Annexe

C(39)-C(40)-C(41)	118.63(18)	C(48)-C(47)-H(47)	119.5	C(56)-C(55)-B(1)	123.30(16)
C(39)-C(40)-H(40)	120.7	C(47)-C(48)-C(43)	121.98(18)	C(60)-C(55)-B(1)	121.69(16)
C(41)-C(40)-H(40)	120.7	C(47)-C(48)-H(48)	119.0	C(57)-C(56)-C(55)	122.43(18)
C(40)-C(41)-C(42)	120.3(2)	C(43)-C(48)-H(48)	119.0	C(57)-C(56)-H(56)	118.8
C(40)-C(41)-H(41)	119.9	C(50)-C(49)-C(54)	114.73(18)	C(55)-C(56)-H(56)	118.8
C(42)-C(41)-H(41)	119.9	C(50)-C(49)-B(1)	124.22(17)	C(58)-C(57)-C(56)	120.41(18)
C(41)-C(42)-C(37)	123.14(19)	C(54)-C(49)-B(1)	121.04(17)	C(58)-C(57)-H(57)	119.8
C(41)-C(42)-H(42)	118.4	C(51)-C(50)-C(49)	122.8(2)	C(56)-C(57)-H(57)	119.8
C(37)-C(42)-H(42)	118.4	C(51)-C(50)-H(50)	118.6	C(57)-C(58)-C(59)	119.04(18)
C(48)-C(43)-C(44)	115.13(16)	C(49)-C(50)-H(50)	118.6	C(57)-C(58)-H(58)	120.5
C(48)-C(43)-B(1)	124.46(16)	C(52)-C(51)-C(50)	120.4(2)	C(59)-C(58)-H(58)	120.5
C(44)-C(43)-B(1)	120.41(15)	C(52)-C(51)-H(51)	119.8	C(58)-C(59)-C(60)	120.14(19)
C(45)-C(44)-C(43)	123.32(18)	C(50)-C(51)-H(51)	119.8	C(58)-C(59)-H(59)	119.9
C(45)-C(44)-H(44)	118.3	C(53)-C(52)-C(51)	118.9(2)	C(60)-C(59)-H(59)	119.9
C(43)-C(44)-H(44)	118.3	C(53)-C(52)-H(52)	120.5	C(59)-C(60)-C(55)	122.99(18)
C(46)-C(45)-C(44)	119.95(18)	C(51)-C(52)-H(52)	120.5	C(59)-C(60)-H(60)	118.5
C(46)-C(45)-H(45)	120.0	C(52)-C(53)-C(54)	120.2(2)	C(55)-C(60)-H(60)	118.5
C(44)-C(45)-H(45)	120.0	C(52)-C(53)-H(53)	119.9	C(49)-B(1)-C(43)	110.46(14)
C(47)-C(46)-C(45)	118.72(18)	C(54)-C(53)-H(53)	119.9	C(49)-B(1)-C(55)	109.77(14)
C(47)-C(46)-H(46)	120.6	C(53)-C(54)-C(49)	122.9(2)	C(43)-B(1)-C(55)	108.87(14)
C(45)-C(46)-H(46)	120.6	C(53)-C(54)-H(54)	118.6	C(49)-B(1)-C(37)	111.49(14)
C(46)-C(47)-C(48)	120.90(18)	C(49)-C(54)-H(54)	118.6	C(43)-B(1)-C(37)	107.75(14)
C(46)-C(47)-H(47)	119.5	C(56)-C(55)-C(60)	114.96(16)	C(55)-B(1)-C(37)	108.43(14)

Composé 10, Chapitre 3



Empirical formula	C _{85.25} H ₁₂₄ B F ₁₆ N ₃ P ₂ Si ₆	
Formula weight	1736.16	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 16.7526(10) Å	α = 68.623(3)°
	b = 18.0378(10) Å	β = 69.858(2)°
	c = 18.3644(10) Å	γ = 78.683(3)°
Volume	4835.6(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.192 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.191 mm ⁻¹	
F(000)	1839	
Crystal size	0.120 x 0.080 x 0.030 mm ³	
Theta range for data collection	5.099 to 26.372°	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -22 ≤ k ≤ 22, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	105620	
Independent reflections	19539 [R(int) = 0.1044]	
Completeness to theta = 25.242°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6971	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	19539 / 505 / 1225	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0719, wR ₂ = 0.1636	
R indices (all data)	R ₁ = 0.1687, wR ₂ = 0.2050	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.560 and -0.646 e.Å ⁻³	
Largest diff. peak and hole	0.629 and -0.343 e.Å ⁻³	

Annexe

Bond lengths [$\text{\AA}$]

P(1)-N(2)	1.681(4)	C(3)-H(3)	1.0000	C(12)-H(12A)	0.9800
P(1)-N(3)	1.686(3)	C(4)-C(5)	1.537(9)	C(12)-H(12B)	0.9800
P(1)-C(2)	1.728(4)	C(4)-H(4A)	0.9900	C(12)-H(12C)	0.9800
P(1)-Si(1')	2.297(12)	C(4)-H(4B)	0.9900	C(13)-H(13A)	0.9800
P(1)-Si(1)	2.3193(16)	C(5)-C(6)	1.543(12)	C(13)-H(13B)	0.9800
N(1)-C(1)	1.366(5)	C(5)-H(5A)	0.9900	C(13)-H(13C)	0.9800
N(1)-C(18)	1.465(5)	C(5)-H(5B)	0.9900	C(14)-C(17)	1.494(7)
N(1)-Si(1)	1.807(3)	C(6)-C(7)	1.533(11)	C(14)-C(16)	1.514(7)
N(1)-Si(1')	1.878(13)	C(6)-H(6)	1.0000	C(14)-C(15)	1.531(7)
P(2)-C(32)	1.779(5)	C(7)-H(7A)	0.9900	C(15)-H(15A)	0.9800
P(2)-C(30)	1.792(5)	C(7)-H(7B)	0.9900	C(15)-H(15B)	0.9800
P(2)-C(31)	1.796(5)	C(3')-C(4')	1.47(4)	C(15)-H(15C)	0.9800
P(2)-Si(1')	2.200(13)	C(3')-C(7')	1.52(4)	C(16)-H(16A)	0.9800
P(2)-Si(1)	2.2906(17)	C(3')-H(3')	1.0000	C(16)-H(16B)	0.9800
C(30)-H(30A)	0.9800	C(4')-C(5')	1.52(3)	C(16)-H(16C)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800	C(4')-H(4C)	0.9900	C(17)-H(17A)	0.9800
C(30)-H(30C)	0.9800	C(4')-H(4D)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9800
C(31)-H(31A)	0.9800	C(5')-C(6')	1.46(4)	C(17)-H(17C)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800	C(5')-H(5C)	0.9900	C(18)-C(19)	1.391(7)
C(31)-H(31C)	0.9800	C(5')-H(5D)	0.9900	C(18)-C(23)	1.392(7)
C(32)-H(32A)	0.9800	C(6')-C(7')	1.59(4)	C(19)-C(20)	1.385(8)
C(32)-H(32B)	0.9800	C(6')-H(6')	1.0000	C(19)-C(24)	1.541(9)
C(32)-H(32C)	0.9800	C(7')-H(7C)	0.9900	C(20)-C(21)	1.362(10)
Si(2)-N(3)	1.743(4)	C(7')-H(7D)	0.9900	C(20)-H(20)	0.9500
Si(2)-N(2)	1.758(3)	C(8)-H(8A)	0.9800	C(21)-C(22)	1.352(10)
Si(2)-C(8)	1.834(5)	C(8)-H(8B)	0.9800	C(21)-H(21)	0.9500
Si(2)-C(9)	1.843(5)	C(8)-H(8C)	0.9800	C(22)-C(23)	1.402(7)
N(2)-C(10)	1.474(6)	C(9)-H(9A)	0.9800	C(22)-H(22)	0.9500
N(3)-C(14)	1.470(6)	C(9)-H(9B)	0.9800	C(23)-C(27)	1.507(8)
C(1)-C(2)	1.374(6)	C(9)-H(9C)	0.9800	C(24)-C(26)	1.541(10)
C(1)-C(6)	1.499(11)	C(10)-C(13)	1.507(7)	C(24)-C(25)	1.548(9)
C(1)-C(6')	1.55(4)	C(10)-C(12)	1.508(7)	C(24)-H(24)	1.0000
C(2)-C(3)	1.536(8)	C(10)-C(11)	1.533(6)	C(25)-H(25A)	0.9800
C(2)-C(3')	1.64(3)	C(11)-H(11A)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
C(3)-C(4)	1.534(9)	C(11)-H(11B)	0.9800	C(25)-H(25C)	0.9800
C(3)-C(7)	1.563(10)	C(11)-H(11C)	0.9800	C(26)-H(26A)	0.9800

Annexe

C(26)-H(26B)	0.9800	Si(5)-C(60)	1.893(4)	Si(4)-C(51)	1.872(7)
C(26)-H(26C)	0.9800	Si(6)-C(76)	1.848(5)	Si(4)-C(52)	1.890(6)
C(27)-C(29)	1.505(8)	Si(6)-C(75)	1.860(5)	C(51)-H(51A)	0.9800
C(27)-C(28)	1.543(8)	Si(6)-C(77)	1.886(5)	C(51)-H(51B)	0.9800
C(27)-H(27)	1.0000	Si(6)-C(72)	1.907(4)	C(51)-H(51C)	0.9800
C(28)-H(28A)	0.9800	C(33)-C(38)	1.378(5)	C(52)-H(52A)	0.9800
C(28)-H(28B)	0.9800	C(33)-C(34)	1.382(5)	C(52)-H(52B)	0.9800
C(28)-H(28C)	0.9800	C(34)-C(35)	1.378(5)	C(52)-H(52C)	0.9800
C(29)-H(29A)	0.9800	C(35)-C(36)	1.377(5)	C(53)-C(56)	1.503(8)
C(29)-H(29B)	0.9800	C(36)-C(37)	1.372(5)	C(53)-C(54)	1.530(8)
C(29)-H(29C)	0.9800	C(37)-C(38)	1.379(5)	C(53)-C(55)	1.552(7)
B(1)-C(57)	1.642(6)	C(39)-H(39A)	0.9800	C(54)-H(54A)	0.9800
B(1)-C(33)	1.647(5)	C(39)-H(39B)	0.9800	C(54)-H(54B)	0.9800
B(1)-C(45)	1.648(5)	C(39)-H(39C)	0.9800	C(54)-H(54C)	0.9800
B(1)-C(69)	1.662(5)	C(40)-H(40A)	0.9800	C(55)-H(55A)	0.9800
F(1)-C(34)	1.363(4)	C(40)-H(40B)	0.9800	C(55)-H(55B)	0.9800
F(2)-C(35)	1.370(4)	C(40)-H(40C)	0.9800	C(55)-H(55C)	0.9800
F(3)-C(37)	1.359(4)	C(41)-C(43)	1.509(7)	C(56)-H(56A)	0.9800
F(4)-C(38)	1.354(4)	C(41)-C(42)	1.528(7)	C(56)-H(56B)	0.9800
F(5)-C(46)	1.350(4)	C(41)-C(44)	1.551(7)	C(56)-H(56C)	0.9800
F(6)-C(47)	1.360(4)	C(42)-H(42A)	0.9800	Si(4')-C(53')	1.703(17)
F(7)-C(49)	1.359(4)	C(42)-H(42B)	0.9800	Si(4')-C(51')	1.943(17)
F(8)-C(50)	1.361(4)	C(42)-H(42C)	0.9800	Si(4')-C(52')	1.970(18)
F(9)-C(58)	1.355(4)	C(43)-H(43A)	0.9800	C(51')-H(51D)	0.9800
F(10)-C(59)	1.354(4)	C(43)-H(43B)	0.9800	C(51')-H(51E)	0.9800
F(11)-C(61)	1.365(4)	C(43)-H(43C)	0.9800	C(51')-H(51F)	0.9800
F(12)-C(62)	1.352(4)	C(44)-H(44A)	0.9800	C(52')-H(52D)	0.9800
F(13)-C(70)	1.348(4)	C(44)-H(44B)	0.9800	C(52')-H(52E)	0.9800
F(14)-C(71)	1.369(4)	C(44)-H(44C)	0.9800	C(52')-H(52F)	0.9800
F(15)-C(73)	1.358(4)	C(45)-C(50)	1.382(5)	C(53')-C(56')	1.491(19)
F(16)-C(74)	1.361(4)	C(45)-C(46)	1.394(5)	C(53')-C(54')	1.530(19)
Si(3)-C(40)	1.860(5)	C(46)-C(47)	1.367(5)	C(53')-C(55')	1.573(18)
Si(3)-C(39)	1.865(5)	C(47)-C(48)	1.389(6)	C(54')-H(54D)	0.9800
Si(3)-C(41)	1.883(5)	C(49)-C(50)	1.368(5)	C(54')-H(54E)	0.9800
Si(3)-C(36)	1.901(4)	C(49)-C(48)	1.386(6)	C(54')-H(54F)	0.9800
Si(5)-C(63)	1.862(5)	C(48)-Si(4)	1.896(4)	C(55')-H(55D)	0.9800
Si(5)-C(64)	1.866(5)	C(48)-Si(4')	1.983(11)	C(55')-H(55E)	0.9800
Si(5)-C(65)	1.878(5)	Si(4)-C(53)	1.830(6)	C(55')-H(55F)	0.9800

Annexe

C(56')-H(56D)	0.9800	C(69)-C(74)	1.385(5)	C(81)-H(81C)	0.9800
C(56')-H(56E)	0.9800	C(69)-C(70)	1.394(5)	C(82)-C(83)	1.3900
C(56')-H(56F)	0.9800	C(70)-C(71)	1.372(5)	C(82)-C(87)	1.3900
C(57)-C(58)	1.390(5)	C(71)-C(72)	1.373(5)	C(83)-C(84)	1.3900
C(57)-C(62)	1.391(5)	C(72)-C(73)	1.392(5)	C(83)-H(83)	0.9500
C(58)-C(59)	1.370(5)	C(73)-C(74)	1.373(5)	C(84)-C(85)	1.3900
C(59)-C(60)	1.384(5)	C(75)-H(75A)	0.9800	C(84)-H(84)	0.9500
C(60)-C(61)	1.380(5)	C(75)-H(75B)	0.9800	C(85)-C(86)	1.3900
C(61)-C(62)	1.375(5)	C(75)-H(75C)	0.9800	C(85)-H(85)	0.9500
C(63)-H(63A)	0.9800	C(76)-H(76A)	0.9800	C(86)-C(87)	1.3900
C(63)-H(63B)	0.9800	C(76)-H(76B)	0.9800	C(86)-H(86)	0.9500
C(63)-H(63C)	0.9800	C(76)-H(76C)	0.9800	C(87)-H(87)	0.9500
C(64)-H(64A)	0.9800	C(77)-C(79)	1.527(8)	C(88)-C(89)	1.40(5)
C(64)-H(64B)	0.9800	C(77)-C(78)	1.534(7)	C(88)-H(88A)	0.9800
C(64)-H(64C)	0.9800	C(77)-C(80)	1.535(6)	C(88)-H(88B)	0.9800
C(65)-C(68)	1.524(8)	C(78)-H(78A)	0.9800	C(88)-H(88C)	0.9800
C(65)-C(66)	1.535(7)	C(78)-H(78B)	0.9800	C(89)-C(90)	1.3900
C(65)-C(67)	1.546(7)	C(78)-H(78C)	0.9800	C(89)-C(94)	1.3900
C(66)-H(66A)	0.9800	C(79)-H(79A)	0.9800	C(90)-C(91)	1.3900
C(66)-H(66B)	0.9800	C(79)-H(79B)	0.9800	C(90)-H(90)	0.9500
C(66)-H(66C)	0.9800	C(79)-H(79C)	0.9800	C(91)-C(92)	1.3900
C(67)-H(67A)	0.9800	C(80)-H(80A)	0.9800	C(91)-H(91)	0.9500
C(67)-H(67B)	0.9800	C(80)-H(80B)	0.9800	C(92)-C(93)	1.3900
C(67)-H(67C)	0.9800	C(80)-H(80C)	0.9800	C(92)-H(92)	0.9500
C(68)-H(68A)	0.9800	C(81)-C(82)	1.49(3)	C(93)-C(94)	1.3900
C(68)-H(68B)	0.9800	C(81)-H(81A)	0.9800	C(93)-H(93)	0.9500
C(68)-H(68C)	0.9800	C(81)-H(81B)	0.9800	C(94)-H(94)	0.9500

Annexe

angles [°]

N(2)-P(1)-N(3)	86.59(17)	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	C(7)-C(3)-H(3)	115.9
N(2)-P(1)-C(2)	115.6(2)	P(2)-C(31)-H(31C)	109.5	C(3)-C(4)-C(5)	103.0(5)
N(3)-P(1)-C(2)	120.36(19)	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	C(3)-C(4)-H(4A)	111.2
N(2)-P(1)-Si(1')	99.9(4)	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(5)-C(4)-H(4A)	111.2
N(3)-P(1)-Si(1')	149.9(4)	P(2)-C(32)-H(32A)	109.5	C(3)-C(4)-H(4B)	111.2
C(2)-P(1)-Si(1')	83.4(3)	P(2)-C(32)-H(32B)	109.5	C(5)-C(4)-H(4B)	111.2
N(2)-P(1)-Si(1)	138.38(13)	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.1
N(3)-P(1)-Si(1)	110.90(13)	P(2)-C(32)-H(32C)	109.5	C(4)-C(5)-C(6)	102.8(7)
C(2)-P(1)-Si(1)	88.49(15)	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5	C(4)-C(5)-H(5A)	111.2
C(1)-N(1)-C(18)	123.1(3)	H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5	C(6)-C(5)-H(5A)	111.2
C(1)-N(1)-Si(1)	110.3(3)	N(3)-Si(2)-N(2)	82.52(16)	C(4)-C(5)-H(5B)	111.2
C(18)-N(1)-Si(1)	123.4(3)	N(3)-Si(2)-C(8)	115.6(2)	C(6)-C(5)-H(5B)	111.2
C(1)-N(1)-Si(1')	99.1(5)	N(2)-Si(2)-C(8)	116.1(2)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.1
C(18)-N(1)-Si(1')	122.1(5)	N(3)-Si(2)-C(9)	115.6(2)	C(1)-C(6)-C(7)	102.6(6)
C(32)-P(2)-C(30)	103.5(3)	N(2)-Si(2)-C(9)	114.4(2)	C(1)-C(6)-C(5)	104.7(7)
C(32)-P(2)-C(31)	106.5(3)	C(8)-Si(2)-C(9)	110.3(3)	C(7)-C(6)-C(5)	102.0(8)
C(30)-P(2)-C(31)	107.5(3)	C(10)-N(2)-P(1)	131.9(3)	C(1)-C(6)-H(6)	115.3
C(32)-P(2)-Si(1')	81.8(4)	C(10)-N(2)-Si(2)	132.5(3)	C(7)-C(6)-H(6)	115.3
C(30)-P(2)-Si(1')	131.0(4)	P(1)-N(2)-Si(2)	95.21(18)	C(5)-C(6)-H(6)	115.3
C(31)-P(2)-Si(1')	117.7(4)	C(14)-N(3)-P(1)	131.6(3)	C(6)-C(7)-C(3)	92.1(6)
C(32)-P(2)-Si(1)	129.56(18)	C(14)-N(3)-Si(2)	131.9(3)	C(6)-C(7)-H(7A)	113.3
C(30)-P(2)-Si(1)	104.27(19)	P(1)-N(3)-Si(2)	95.60(18)	C(3)-C(7)-H(7A)	113.3
C(31)-P(2)-Si(1)	104.12(17)	N(1)-C(1)-C(2)	123.6(4)	C(6)-C(7)-H(7B)	113.3
N(1)-Si(1)-P(2)	106.28(12)	N(1)-C(1)-C(6)	129.8(5)	C(3)-C(7)-H(7B)	113.3
N(1)-Si(1)-P(1)	90.80(12)	C(2)-C(1)-C(6)	106.7(5)	H(7A)-C(7)-H(7B)	110.6
P(2)-Si(1)-P(1)	107.43(7)	N(1)-C(1)-C(6')	122.7(16)	C(4')-C(3')-C(7')	100(2)
N(1)-Si(1')-P(2)	107.4(6)	C(2)-C(1)-C(6')	111.6(16)	C(4')-C(3')-C(2)	93.5(18)
N(1)-Si(1')-P(1)	89.7(5)	C(1)-C(2)-C(3)	106.0(4)	C(7')-C(3')-C(2)	106.7(18)
P(2)-Si(1')-P(1)	111.4(6)	C(1)-C(2)-C(3')	102.3(9)	C(4')-C(3')-H(3')	117.5
P(2)-C(30)-H(30A)	109.5	C(1)-C(2)-P(1)	117.7(3)	C(7')-C(3')-H(3')	117.5
P(2)-C(30)-H(30B)	109.5	C(3)-C(2)-P(1)	135.8(4)	C(2)-C(3')-H(3')	117.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	C(3')-C(2)-P(1)	135.2(9)	C(3')-C(4')-C(5')	103(2)
P(2)-C(30)-H(30C)	109.5	C(4)-C(3)-C(2)	105.6(6)	C(3')-C(4')-H(4C)	111.1
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	C(4)-C(3)-C(7)	99.5(5)	C(5')-C(4')-H(4C)	111.1
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(2)-C(3)-C(7)	101.9(5)	C(3')-C(4')-H(4D)	111.1
P(2)-C(31)-H(31A)	109.5	C(4)-C(3)-H(3)	115.9	C(5')-C(4')-H(4D)	111.1
P(2)-C(31)-H(31B)	109.5	C(2)-C(3)-H(3)	115.9	H(4C)-C(4')-H(4D)	109.1

Annexe

C(6')-C(5')-C(4')	108(3)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
C(6')-C(5')-H(5C)	110.1	C(10)-C(11)-H(11C)	109.5	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(4')-C(5')-H(5C)	110.1	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(19)-C(18)-C(23)	121.8(4)
C(6')-C(5')-H(5D)	110.1	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(19)-C(18)-N(1)	119.4(4)
C(4')-C(5')-H(5D)	110.1	C(10)-C(12)-H(12A)	109.5	C(23)-C(18)-N(1)	118.8(4)
H(5C)-C(5')-H(5D)	108.4	C(10)-C(12)-H(12B)	109.5	C(20)-C(19)-C(18)	117.8(6)
C(5')-C(6')-C(1)	95(2)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(20)-C(19)-C(24)	118.5(6)
C(5')-C(6')-C(7')	98(3)	C(10)-C(12)-H(12C)	109.5	C(18)-C(19)-C(24)	123.6(4)
C(1)-C(6')-C(7')	102(2)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(21)-C(20)-C(19)	121.0(7)
C(5')-C(6')-H(6')	119.2	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(21)-C(20)-H(20)	119.5
C(1)-C(6')-H(6')	119.2	C(10)-C(13)-H(13A)	109.5	C(19)-C(20)-H(20)	119.5
C(7')-C(6')-H(6')	119.2	C(10)-C(13)-H(13B)	109.5	C(22)-C(21)-C(20)	121.1(6)
C(3')-C(7')-C(6')	96(2)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(22)-C(21)-H(21)	119.4
C(3')-C(7')-H(7C)	112.6	C(10)-C(13)-H(13C)	109.5	C(20)-C(21)-H(21)	119.4
C(6')-C(7')-H(7C)	112.6	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(21)-C(22)-C(23)	120.7(6)
C(3')-C(7')-H(7D)	112.6	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(21)-C(22)-H(22)	119.7
C(6')-C(7')-H(7D)	112.6	N(3)-C(14)-C(17)	112.5(4)	C(23)-C(22)-H(22)	119.7
H(7C)-C(7')-H(7D)	110.1	N(3)-C(14)-C(16)	110.7(4)	C(18)-C(23)-C(22)	117.6(6)
Si(2)-C(8)-H(8A)	109.5	C(17)-C(14)-C(16)	111.2(5)	C(18)-C(23)-C(27)	122.8(4)
Si(2)-C(8)-H(8B)	109.5	N(3)-C(14)-C(15)	107.5(4)	C(22)-C(23)-C(27)	119.6(5)
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(17)-C(14)-C(15)	108.9(4)	C(19)-C(24)-C(26)	109.4(5)
Si(2)-C(8)-H(8C)	109.5	C(16)-C(14)-C(15)	105.8(4)	C(19)-C(24)-C(25)	109.7(7)
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15A)	109.5	C(26)-C(24)-C(25)	112.8(6)
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15B)	109.5	C(19)-C(24)-H(24)	108.3
Si(2)-C(9)-H(9A)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(26)-C(24)-H(24)	108.3
Si(2)-C(9)-H(9B)	109.5	C(14)-C(15)-H(15C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	108.3
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	C(24)-C(25)-H(25A)	109.5
Si(2)-C(9)-H(9C)	109.5	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(24)-C(25)-H(25B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	C(14)-C(16)-H(16A)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(14)-C(16)-H(16B)	109.5	C(24)-C(25)-H(25C)	109.5
N(2)-C(10)-C(13)	108.0(4)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
N(2)-C(10)-C(12)	108.5(4)	C(14)-C(16)-H(16C)	109.5	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(13)-C(10)-C(12)	113.1(5)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(26)-H(26A)	109.5
N(2)-C(10)-C(11)	111.6(4)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(26)-H(26B)	109.5
C(13)-C(10)-C(11)	107.7(4)	C(14)-C(17)-H(17A)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(12)-C(10)-C(11)	108.0(4)	C(14)-C(17)-H(17B)	109.5	C(24)-C(26)-H(26C)	109.5
C(10)-C(11)-H(11A)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
C(10)-C(11)-H(11B)	109.5	C(14)-C(17)-H(17C)	109.5	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5

Annexe

C(29)-C(27)-C(23)	112.3(6)	C(75)-Si(6)-C(77)	110.2(2)	C(42)-C(41)-Si(3)	110.6(4)
C(29)-C(27)-C(28)	107.9(5)	C(76)-Si(6)-C(72)	108.8(2)	C(44)-C(41)-Si(3)	108.9(3)
C(23)-C(27)-C(28)	114.0(5)	C(75)-Si(6)-C(72)	110.0(2)	C(41)-C(42)-H(42A)	109.5
C(29)-C(27)-H(27)	107.4	C(77)-Si(6)-C(72)	108.55(19)	C(41)-C(42)-H(42B)	109.5
C(23)-C(27)-H(27)	107.4	C(38)-C(33)-C(34)	112.4(3)	H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5
C(28)-C(27)-H(27)	107.4	C(38)-C(33)-B(1)	121.1(3)	C(41)-C(42)-H(42C)	109.5
C(27)-C(28)-H(28A)	109.5	C(34)-C(33)-B(1)	126.3(3)	H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
C(27)-C(28)-H(28B)	109.5	F(1)-C(34)-C(35)	116.1(3)	H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	F(1)-C(34)-C(33)	120.5(3)	C(41)-C(43)-H(43A)	109.5
C(27)-C(28)-H(28C)	109.5	C(35)-C(34)-C(33)	123.4(3)	C(41)-C(43)-H(43B)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	F(2)-C(35)-C(36)	119.4(3)	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	F(2)-C(35)-C(34)	116.6(3)	C(41)-C(43)-H(43C)	109.5
C(27)-C(29)-H(29A)	109.5	C(36)-C(35)-C(34)	124.0(3)	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5
C(27)-C(29)-H(29B)	109.5	C(37)-C(36)-C(35)	112.5(3)	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	C(37)-C(36)-Si(3)	124.2(3)	C(41)-C(44)-H(44A)	109.5
C(27)-C(29)-H(29C)	109.5	C(35)-C(36)-Si(3)	123.2(3)	C(41)-C(44)-H(44B)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	F(3)-C(37)-C(36)	119.4(3)	H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	F(3)-C(37)-C(38)	116.7(3)	C(41)-C(44)-H(44C)	109.5
C(57)-B(1)-C(33)	113.3(3)	C(36)-C(37)-C(38)	123.8(3)	H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5
C(57)-B(1)-C(45)	115.2(3)	F(4)-C(38)-C(33)	119.1(3)	H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5
C(33)-B(1)-C(45)	101.2(3)	F(4)-C(38)-C(37)	117.1(3)	C(50)-C(45)-C(46)	111.8(3)
C(57)-B(1)-C(69)	99.6(3)	C(33)-C(38)-C(37)	123.8(3)	C(50)-C(45)-B(1)	127.6(3)
C(33)-B(1)-C(69)	114.5(3)	Si(3)-C(39)-H(39A)	109.5	C(46)-C(45)-B(1)	120.3(3)
C(45)-B(1)-C(69)	113.7(3)	Si(3)-C(39)-H(39B)	109.5	F(5)-C(46)-C(47)	116.9(3)
C(40)-Si(3)-C(39)	107.4(3)	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5	F(5)-C(46)-C(45)	118.7(3)
C(40)-Si(3)-C(41)	112.1(3)	Si(3)-C(39)-H(39C)	109.5	C(47)-C(46)-C(45)	124.4(3)
C(39)-Si(3)-C(41)	110.7(2)	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5	F(6)-C(47)-C(46)	117.1(3)
C(40)-Si(3)-C(36)	109.5(2)	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5	F(6)-C(47)-C(48)	119.5(4)
C(39)-Si(3)-C(36)	109.7(2)	Si(3)-C(40)-H(40A)	109.5	C(46)-C(47)-C(48)	123.4(4)
C(41)-Si(3)-C(36)	107.27(19)	Si(3)-C(40)-H(40B)	109.5	F(7)-C(49)-C(50)	116.9(3)
C(63)-Si(5)-C(64)	107.3(3)	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	F(7)-C(49)-C(48)	118.9(4)
C(63)-Si(5)-C(65)	111.8(3)	Si(3)-C(40)-H(40C)	109.5	C(50)-C(49)-C(48)	124.2(4)
C(64)-Si(5)-C(65)	110.7(2)	H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	F(8)-C(50)-C(49)	116.1(3)
C(63)-Si(5)-C(60)	110.3(2)	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5	F(8)-C(50)-C(45)	120.0(3)
C(64)-Si(5)-C(60)	110.5(2)	C(43)-C(41)-C(42)	108.2(5)	C(49)-C(50)-C(45)	124.0(3)
C(65)-Si(5)-C(60)	106.3(2)	C(43)-C(41)-C(44)	107.2(5)	C(49)-C(48)-C(47)	112.2(4)
C(76)-Si(6)-C(75)	107.2(2)	C(42)-C(41)-C(44)	110.1(5)	C(49)-C(48)-Si(4)	123.4(3)
C(76)-Si(6)-C(77)	112.0(3)	C(43)-C(41)-Si(3)	111.9(3)	C(47)-C(48)-Si(4)	124.4(3)

Annexe

C(49)-C(48)-Si(4')	121.5(5)	C(53)-C(56)-H(56A)	109.5	H(55D)-C(55')-H(55E)	109.5
C(47)-C(48)-Si(4')	120.5(5)	C(53)-C(56)-H(56B)	109.5	C(53')-C(55')-H(55F)	109.5
C(53)-Si(4)-C(51)	113.1(4)	H(56A)-C(56)-H(56B)	109.5	H(55D)-C(55')-H(55F)	109.5
C(53)-Si(4)-C(52)	111.3(3)	C(53)-C(56)-H(56C)	109.5	H(55E)-C(55')-H(55F)	109.5
C(51)-Si(4)-C(52)	106.2(4)	H(56A)-C(56)-H(56C)	109.5	C(53')-C(56')-H(56D)	109.5
C(53)-Si(4)-C(48)	106.8(2)	H(56B)-C(56)-H(56C)	109.5	C(53')-C(56')-H(56E)	109.5
C(51)-Si(4)-C(48)	109.9(3)	C(53')-Si(4')-C(51')	118.1(15)	H(56D)-C(56')-H(56E)	109.5
C(52)-Si(4)-C(48)	109.5(3)	C(53')-Si(4')-C(52')	112.4(14)	C(53')-C(56')-H(56F)	109.5
Si(4)-C(51)-H(51A)	109.5	C(51')-Si(4')-C(52')	93.6(15)	H(56D)-C(56')-H(56F)	109.5
Si(4)-C(51)-H(51B)	109.5	C(53')-Si(4')-C(48)	131.0(12)	H(56E)-C(56')-H(56F)	109.5
H(51A)-C(51)-H(51B)	109.5	C(51')-Si(4')-C(48)	98.6(12)	C(58)-C(57)-C(62)	111.7(3)
Si(4)-C(51)-H(51C)	109.5	C(52')-Si(4')-C(48)	95.1(12)	C(58)-C(57)-B(1)	120.5(3)
H(51A)-C(51)-H(51C)	109.5	Si(4')-C(51')-H(51D)	109.5	C(62)-C(57)-B(1)	126.8(3)
H(51B)-C(51)-H(51C)	109.5	Si(4')-C(51')-H(51E)	109.5	F(9)-C(58)-C(59)	116.5(3)
Si(4)-C(52)-H(52A)	109.5	H(51D)-C(51')-H(51E)	109.5	F(9)-C(58)-C(57)	118.7(3)
Si(4)-C(52)-H(52B)	109.5	Si(4')-C(51')-H(51F)	109.5	C(59)-C(58)-C(57)	124.7(3)
H(52A)-C(52)-H(52B)	109.5	H(51D)-C(51')-H(51F)	109.5	F(10)-C(59)-C(58)	117.2(3)
Si(4)-C(52)-H(52C)	109.5	H(51E)-C(51')-H(51F)	109.5	F(10)-C(59)-C(60)	119.6(3)
H(52A)-C(52)-H(52C)	109.5	Si(4')-C(52')-H(52D)	109.5	C(58)-C(59)-C(60)	123.2(3)
H(52B)-C(52)-H(52C)	109.5	Si(4')-C(52')-H(52E)	109.5	C(61)-C(60)-C(59)	112.5(3)
C(56)-C(53)-C(54)	110.2(6)	H(52D)-C(52')-H(52E)	109.5	C(61)-C(60)-Si(5)	123.7(3)
C(56)-C(53)-C(55)	106.9(5)	Si(4')-C(52')-H(52F)	109.5	C(59)-C(60)-Si(5)	123.3(3)
C(54)-C(53)-C(55)	107.8(5)	H(52D)-C(52')-H(52F)	109.5	F(11)-C(61)-C(62)	116.7(3)
C(56)-C(53)-Si(4)	112.0(4)	H(52E)-C(52')-H(52F)	109.5	F(11)-C(61)-C(60)	118.9(3)
C(54)-C(53)-Si(4)	110.6(5)	C(56')-C(53')-C(54')	112(2)	C(62)-C(61)-C(60)	124.4(3)
C(55)-C(53)-Si(4)	109.1(4)	C(56')-C(53')-C(55')	105(2)	F(12)-C(62)-C(61)	116.0(3)
C(53)-C(54)-H(54A)	109.5	C(54')-C(53')-C(55')	102(2)	F(12)-C(62)-C(57)	120.6(3)
C(53)-C(54)-H(54B)	109.5	C(56')-C(53')-Si(4')	116.0(19)	C(61)-C(62)-C(57)	123.4(3)
H(54A)-C(54)-H(54B)	109.5	C(54')-C(53')-Si(4')	109.7(19)	Si(5)-C(63)-H(63A)	109.5
C(53)-C(54)-H(54C)	109.5	C(55')-C(53')-Si(4')	111.7(19)	Si(5)-C(63)-H(63B)	109.5
H(54A)-C(54)-H(54C)	109.5	C(53')-C(54')-H(54D)	109.5	H(63A)-C(63)-H(63B)	109.5
H(54B)-C(54)-H(54C)	109.5	C(53')-C(54')-H(54E)	109.5	Si(5)-C(63)-H(63C)	109.5
C(53)-C(55)-H(55A)	109.5	H(54D)-C(54')-H(54E)	109.5	H(63A)-C(63)-H(63C)	109.5
C(53)-C(55)-H(55B)	109.5	C(53')-C(54')-H(54F)	109.5	H(63B)-C(63)-H(63C)	109.5
H(55A)-C(55)-H(55B)	109.5	H(54D)-C(54')-H(54F)	109.5	Si(5)-C(64)-H(64A)	109.5
C(53)-C(55)-H(55C)	109.5	H(54E)-C(54')-H(54F)	109.5	Si(5)-C(64)-H(64B)	109.5
H(55A)-C(55)-H(55C)	109.5	C(53')-C(55')-H(55D)	109.5	H(64A)-C(64)-H(64B)	109.5
H(55B)-C(55)-H(55C)	109.5	C(53')-C(55')-H(55E)	109.5	Si(5)-C(64)-H(64C)	109.5

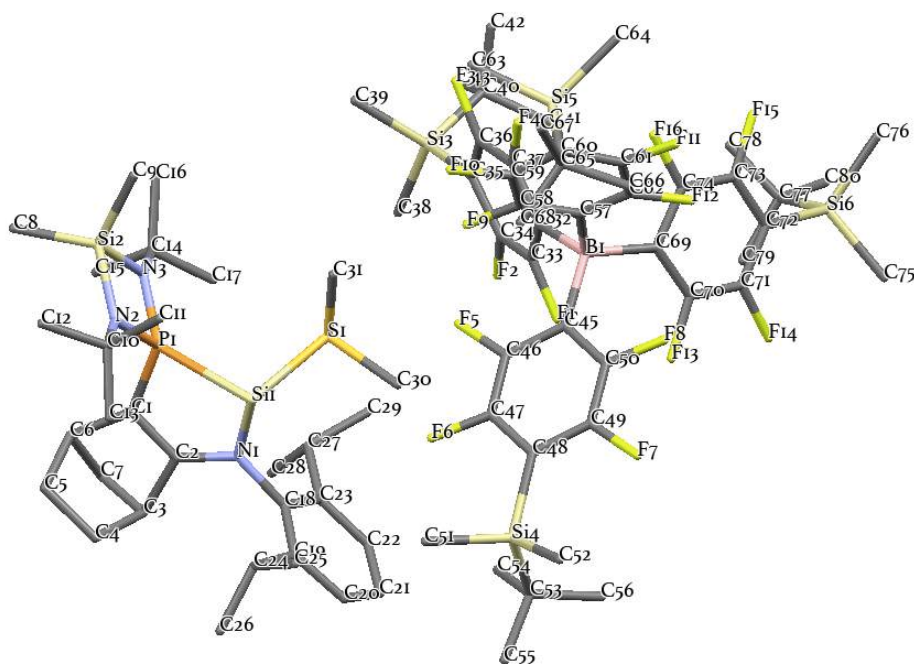
Annexe

H(64A)-C(64)-H(64C)	109.5	F(15)-C(73)-C(74)	117.3(3)	H(80A)-C(80)-H(80B)	109.5
H(64B)-C(64)-H(64C)	109.5	F(15)-C(73)-C(72)	119.6(3)	C(77)-C(80)-H(80C)	109.5
C(68)-C(65)-C(66)	109.2(5)	C(74)-C(73)-C(72)	123.1(4)	H(80A)-C(80)-H(80C)	109.5
C(68)-C(65)-C(67)	109.9(5)	F(16)-C(74)-C(73)	116.3(3)	H(80B)-C(80)-H(80C)	109.5
C(66)-C(65)-C(67)	108.6(4)	F(16)-C(74)-C(69)	118.9(3)	C(82)-C(81)-H(81A)	109.5
C(68)-C(65)-Si(5)	110.3(3)	C(73)-C(74)-C(69)	124.9(3)	C(82)-C(81)-H(81B)	109.5
C(66)-C(65)-Si(5)	110.7(4)	Si(6)-C(75)-H(75A)	109.5	H(81A)-C(81)-H(81B)	109.5
C(67)-C(65)-Si(5)	108.2(4)	Si(6)-C(75)-H(75B)	109.5	C(82)-C(81)-H(81C)	109.5
C(65)-C(66)-H(66A)	109.5	H(75A)-C(75)-H(75B)	109.5	H(81A)-C(81)-H(81C)	109.5
C(65)-C(66)-H(66B)	109.5	Si(6)-C(75)-H(75C)	109.5	H(81B)-C(81)-H(81C)	109.5
H(66A)-C(66)-H(66B)	109.5	H(75A)-C(75)-H(75C)	109.5	C(83)-C(82)-C(87)	120.0
C(65)-C(66)-H(66C)	109.5	H(75B)-C(75)-H(75C)	109.5	C(83)-C(82)-C(81)	119.7(8)
H(66A)-C(66)-H(66C)	109.5	Si(6)-C(76)-H(76A)	109.5	C(87)-C(82)-C(81)	120.0(8)
H(66B)-C(66)-H(66C)	109.5	Si(6)-C(76)-H(76B)	109.5	C(82)-C(83)-C(84)	120.0
C(65)-C(67)-H(67A)	109.5	H(76A)-C(76)-H(76B)	109.5	C(82)-C(83)-H(83)	120.0
C(65)-C(67)-H(67B)	109.5	Si(6)-C(76)-H(76C)	109.5	C(84)-C(83)-H(83)	120.0
H(67A)-C(67)-H(67B)	109.5	H(76A)-C(76)-H(76C)	109.5	C(85)-C(84)-C(83)	120.0
C(65)-C(67)-H(67C)	109.5	H(76B)-C(76)-H(76C)	109.5	C(85)-C(84)-H(84)	120.0
H(67A)-C(67)-H(67C)	109.5	C(79)-C(77)-C(78)	109.7(5)	C(83)-C(84)-H(84)	120.0
H(67B)-C(67)-H(67C)	109.5	C(79)-C(77)-C(80)	107.6(4)	C(84)-C(85)-C(86)	120.0
C(65)-C(68)-H(68A)	109.5	C(78)-C(77)-C(80)	109.2(5)	C(84)-C(85)-H(85)	120.0
C(65)-C(68)-H(68B)	109.5	C(79)-C(77)-Si(6)	110.8(4)	C(86)-C(85)-H(85)	120.0
H(68A)-C(68)-H(68B)	109.5	C(78)-C(77)-Si(6)	109.6(4)	C(85)-C(86)-C(87)	120.0
C(65)-C(68)-H(68C)	109.5	C(80)-C(77)-Si(6)	109.8(4)	C(85)-C(86)-H(86)	120.0
H(68A)-C(68)-H(68C)	109.5	C(77)-C(78)-H(78A)	109.5	C(87)-C(86)-H(86)	120.0
H(68B)-C(68)-H(68C)	109.5	C(77)-C(78)-H(78B)	109.5	C(86)-C(87)-C(82)	120.0
C(74)-C(69)-C(70)	111.7(3)	H(78A)-C(78)-H(78B)	109.5	C(86)-C(87)-H(87)	120.0
C(74)-C(69)-B(1)	120.6(3)	C(77)-C(78)-H(78C)	109.5	C(82)-C(87)-H(87)	120.0
C(70)-C(69)-B(1)	126.8(3)	H(78A)-C(78)-H(78C)	109.5	C(89)-C(88)-H(88A)	109.5
F(13)-C(70)-C(71)	117.1(3)	H(78B)-C(78)-H(78C)	109.5	C(89)-C(88)-H(88B)	109.5
F(13)-C(70)-C(69)	119.8(3)	C(77)-C(79)-H(79A)	109.5	H(88A)-C(88)-H(88B)	109.5
C(71)-C(70)-C(69)	123.1(3)	C(77)-C(79)-H(79B)	109.5	C(89)-C(88)-H(88C)	109.5
F(14)-C(71)-C(70)	116.1(3)	H(79A)-C(79)-H(79B)	109.5	H(88A)-C(88)-H(88C)	109.5
F(14)-C(71)-C(72)	118.7(3)	C(77)-C(79)-H(79C)	109.5	H(88B)-C(88)-H(88C)	109.5
C(70)-C(71)-C(72)	125.2(3)	H(79A)-C(79)-H(79C)	109.5	C(90)-C(89)-C(94)	120.0
C(71)-C(72)-C(73)	112.0(3)	H(79B)-C(79)-H(79C)	109.5	C(90)-C(89)-C(88)	115(3)
C(71)-C(72)-Si(6)	124.1(3)	C(77)-C(80)-H(80A)	109.5	C(94)-C(89)-C(88)	124(3)
C(73)-C(72)-Si(6)	123.9(3)	C(77)-C(80)-H(80B)	109.5	C(89)-C(90)-C(91)	120.0

Annexe

C(89)-C(90)-H(90)	120.0	C(93)-C(92)-C(91)	120.0	C(94)-C(93)-H(93)	120.0
C(91)-C(90)-H(90)	120.0	C(93)-C(92)-H(92)	120.0	C(93)-C(94)-C(89)	120.0
C(90)-C(91)-C(92)	120.0	C(91)-C(92)-H(92)	120.0	C(93)-C(94)-H(94)	120.0
C(90)-C(91)-H(91)	120.0	C(92)-C(93)-C(94)	120.0	C(89)-C(94)-H(94)	120.0
C(92)-C(91)-H(91)	120.0	C(92)-C(93)-H(93)	120.0		

Composé 11, Chapitre 3



Empirical formula	C ₇₉ H ₁₁₅ B F ₁₆ N ₃ P S Si ₆	
Formula weight	1653.11	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 16.6823(6) Å	α = 68.5355(12)°.
	b = 17.6785(7) Å	β = 70.9636(12)°.
	c = 18.1848(7) Å	γ = 78.2126(12)°.
Volume	4696.1(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.169 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.199 mm ⁻¹	
F(000)	1748	
Crystal size	0.280 x 0.240 x 0.200 mm ³	
Theta range for data collection	2.915 to 25.679°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -21 ≤ k ≤ 21, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	105525	
Independent reflections	17802 [R(int) = 0.0615]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7453 and 0.6837	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	17802 / 979 / 1238	
Goodness-of-fit on F ²	1.032	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0566, wR2 = 0.1324	
R indices (all data)	R1 = 0.0917, wR2 = 0.1586	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.130 and -0.748 e.Å ⁻³	

Annexe

Bond lengths [Å]

P(1)-N(2)	1.675(3)	C(2)-C(3')	1.523(15)	C(11)-H(11A)	0.9800
P(1)-N(3)	1.681(2)	C(3)-C(7)	1.539(6)	C(11)-H(11B)	0.9800
P(1)-C(1)	1.738(3)	C(3)-C(4)	1.548(7)	C(11)-H(11C)	0.9800
P(1)-Si(1)	2.3723(11)	C(3)-H(3)	1.0000	C(12)-H(12A)	0.9800
P(1)-Si(1')	2.391(6)	C(4)-C(5)	1.563(6)	C(12)-H(12B)	0.9800
N(1)-C(2)	1.362(4)	C(4)-H(4A)	0.9900	C(12)-H(12C)	0.9800
N(1)-C(18)	1.452(4)	C(4)-H(4B)	0.9900	C(13)-H(13A)	0.9800
N(1)-Si(1)	1.818(3)	C(5)-C(6)	1.547(6)	C(13)-H(13B)	0.9800
N(1)-Si(1')	1.928(7)	C(5)-H(5A)	0.9900	C(13)-H(13C)	0.9800
Si(1)-S(1)	2.3339(14)	C(5)-H(5B)	0.9900	N(3)-C(14')	1.484(17)
S(1)-C(31)	1.799(4)	C(6)-C(7)	1.539(7)	N(3)-C(14)	1.489(5)
S(1)-C(30)	1.809(5)	C(6)-H(6)	1.0000	C(14)-C(17)	1.512(7)
C(30)-H(30A)	0.9800	C(7)-H(7A)	0.9900	C(14)-C(16)	1.523(6)
C(30)-H(30B)	0.9800	C(7)-H(7B)	0.9900	C(14)-C(15)	1.534(7)
C(30)-H(30C)	0.9800	C(3')-C(4')	1.534(19)	C(15)-H(15A)	0.9800
C(31)-H(31A)	0.9800	C(3')-C(7')	1.538(18)	C(15)-H(15B)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800	C(3')-H(3')	1.0000	C(15)-H(15C)	0.9800
C(31)-H(31C)	0.9800	C(4')-C(5')	1.558(16)	C(16)-H(16A)	0.9800
Si(1')-S(1')	2.322(9)	C(4')-H(4C)	0.9900	C(16)-H(16B)	0.9800
S(1')-C(30')	1.800(19)	C(4')-H(4D)	0.9900	C(16)-H(16C)	0.9800
S(1')-C(31')	1.813(17)	C(5')-C(6')	1.532(16)	C(17)-H(17A)	0.9800
C(30')-H(30D)	0.9800	C(5')-H(5C)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9800
C(30')-H(30E)	0.9800	C(5')-H(5D)	0.9900	C(17)-H(17C)	0.9800
C(30')-H(30F)	0.9800	C(6')-C(7')	1.533(16)	C(14')-C(17')	1.492(18)
C(31')-H(31D)	0.9800	C(6')-H(6')	1.0000	C(14')-C(16')	1.529(18)
C(31')-H(31E)	0.9800	C(7')-H(7C)	0.9900	C(14')-C(15')	1.536(18)
C(31')-H(31F)	0.9800	C(7')-H(7D)	0.9900	C(15')-H(15D)	0.9800
Si(2)-N(3)	1.745(3)	C(8)-H(8A)	0.9800	C(15')-H(15E)	0.9800
Si(2)-N(2)	1.752(3)	C(8)-H(8B)	0.9800	C(15')-H(15F)	0.9800
Si(2)-C(9)	1.848(4)	C(8)-H(8C)	0.9800	C(16')-H(16D)	0.9800
Si(2)-C(8)	1.851(4)	C(9)-H(9A)	0.9800	C(16')-H(16E)	0.9800
N(2)-C(10)	1.483(4)	C(9)-H(9B)	0.9800	C(16')-H(16F)	0.9800
C(1)-C(2)	1.362(4)	C(9)-H(9C)	0.9800	C(17')-H(17D)	0.9800
C(1)-C(6)	1.552(5)	C(10)-C(13)	1.501(5)	C(17')-H(17E)	0.9800
C(1)-C(6')	1.582(13)	C(10)-C(11)	1.515(5)	C(17')-H(17F)	0.9800
C(2)-C(3)	1.510(5)	C(10)-C(12)	1.541(6)	C(18)-C(19)	1.392(4)

Annexe

C(18)-C(23)	1.405(5)	C(36)-C(37)	1.383(4)	C(51)-H(51C)	0.9800
C(19)-C(20)	1.393(4)	C(37)-F(4)	1.355(3)	C(52)-Si(4)	1.861(4)
C(19)-C(24)	1.513(5)	C(38)-Si(3)	1.871(4)	C(52)-H(52A)	0.9800
C(20)-C(21)	1.374(5)	C(38)-H(38A)	0.9800	C(52)-H(52B)	0.9800
C(20)-H(20)	0.9500	C(38)-H(38B)	0.9800	C(52)-H(52C)	0.9800
C(21)-C(22)	1.372(5)	C(38)-H(38C)	0.9800	C(53)-C(56)	1.519(5)
C(21)-H(21)	0.9500	C(39)-Si(3)	1.851(4)	C(53)-C(54)	1.537(6)
C(22)-C(23)	1.394(5)	C(39)-H(39A)	0.9800	C(53)-C(55)	1.538(5)
C(22)-H(22)	0.9500	C(39)-H(39B)	0.9800	C(53)-Si(4)	1.890(4)
C(23)-C(27)	1.514(5)	C(39)-H(39C)	0.9800	C(54)-H(54A)	0.9800
C(24)-C(25)	1.533(6)	C(40)-C(42)	1.512(6)	C(54)-H(54B)	0.9800
C(24)-C(26)	1.534(5)	C(40)-C(43)	1.527(5)	C(54)-H(54C)	0.9800
C(24)-H(24)	1.0000	C(40)-C(41)	1.528(6)	C(55)-H(55A)	0.9800
C(25)-H(25A)	0.9800	C(40)-Si(3)	1.891(4)	C(55)-H(55B)	0.9800
C(25)-H(25B)	0.9800	C(41)-H(41A)	0.9800	C(55)-H(55C)	0.9800
C(25)-H(25C)	0.9800	C(41)-H(41B)	0.9800	C(56)-H(56A)	0.9800
C(26)-H(26A)	0.9800	C(41)-H(41C)	0.9800	C(56)-H(56B)	0.9800
C(26)-H(26B)	0.9800	C(42)-H(42A)	0.9800	C(56)-H(56C)	0.9800
C(26)-H(26C)	0.9800	C(42)-H(42B)	0.9800	B(1)-C(69)	1.656(4)
C(27)-C(29)	1.528(6)	C(42)-H(42C)	0.9800	B(1)-C(57')	1.681(9)
C(27)-C(28)	1.534(6)	C(43)-H(43A)	0.9800	B(1)-C(57)	1.716(4)
C(27)-H(27)	1.0000	C(43)-H(43B)	0.9800	C(57)-C(58)	1.3900
C(28)-H(28A)	0.9800	C(43)-H(43C)	0.9800	C(57)-C(62)	1.3900
C(28)-H(28B)	0.9800	C(45)-C(46)	1.387(4)	C(58)-F(9)	1.297(7)
C(28)-H(28C)	0.9800	C(45)-C(50)	1.390(4)	C(58)-C(59)	1.3900
C(29)-H(29A)	0.9800	C(45)-B(1)	1.650(4)	C(59)-F(10)	1.335(5)
C(29)-H(29B)	0.9800	C(46)-F(5)	1.366(3)	C(59)-C(60)	1.3900
C(29)-H(29C)	0.9800	C(46)-C(47)	1.373(4)	C(60)-C(61)	1.3900
C(32)-C(33)	1.386(4)	C(47)-F(6)	1.366(3)	C(60)-Si(5)	1.966(3)
C(32)-C(37)	1.388(4)	C(47)-C(48)	1.383(4)	C(61)-F(11)	1.307(4)
C(32)-B(1)	1.663(4)	C(48)-C(49)	1.385(4)	C(61)-C(62)	1.3900
C(33)-F(1)	1.361(3)	C(48)-Si(4)	1.901(3)	C(62)-F(12)	1.313(7)
C(33)-C(34)	1.377(4)	C(49)-F(7)	1.360(3)	Si(5)-C(64)	1.850(8)
C(34)-F(2)	1.362(3)	C(49)-C(50)	1.376(4)	Si(5)-C(63)	1.865(6)
C(34)-C(35)	1.389(4)	C(50)-F(8)	1.357(3)	Si(5)-C(65)	1.884(6)
C(35)-C(36)	1.382(4)	C(51)-Si(4)	1.869(4)	C(63)-H(63A)	0.9800
C(35)-Si(3)	1.905(3)	C(51)-H(51A)	0.9800	C(63)-H(63B)	0.9800
C(36)-F(3)	1.365(3)	C(51)-H(51B)	0.9800	C(63)-H(63C)	0.9800

Annexe

C(64)-H(64A)	0.9800	Si(5')-C(65')	1.901(18)	C(72)-Si(6)	1.899(3)
C(64)-H(64B)	0.9800	Si(5')-C(63')	1.901(17)	C(73)-C(74)	1.363(4)
C(64)-H(64C)	0.9800	C(63')-H(63D)	0.9800	C(73)-F(15)	1.366(3)
C(65)-C(68)	1.523(8)	C(63')-H(63E)	0.9800	C(74)-F(16)	1.360(3)
C(65)-C(67)	1.526(7)	C(63')-H(63F)	0.9800	C(75)-Si(6)	1.862(4)
C(65)-C(66)	1.568(9)	C(64')-H(64D)	0.9800	C(75)-H(75A)	0.9800
C(66)-H(66A)	0.9800	C(64')-H(64E)	0.9800	C(75)-H(75B)	0.9800
C(66)-H(66B)	0.9800	C(64')-H(64F)	0.9800	C(75)-H(75C)	0.9800
C(66)-H(66C)	0.9800	C(65')-C(66')	1.52(3)	C(76)-Si(6)	1.865(4)
C(67)-H(67A)	0.9800	C(65')-C(67')	1.57(2)	C(76)-H(76A)	0.9800
C(67)-H(67B)	0.9800	C(65')-C(68')	1.61(2)	C(76)-H(76B)	0.9800
C(67)-H(67C)	0.9800	C(66')-H(66D)	0.9800	C(76)-H(76C)	0.9800
C(68)-H(68A)	0.9800	C(66')-H(66E)	0.9800	C(77)-C(78)	1.526(6)
C(68)-H(68B)	0.9800	C(66')-H(66F)	0.9800	C(77)-C(80)	1.536(6)
C(68)-H(68C)	0.9800	C(67')-H(67D)	0.9800	C(77)-C(79)	1.550(7)
C(57')-C(58')	1.3900	C(67')-H(67E)	0.9800	C(77)-Si(6)	1.887(4)
C(57')-C(62')	1.3900	C(67')-H(67F)	0.9800	C(78)-H(78A)	0.9800
C(58')-F(9')	1.32(3)	C(68')-H(68D)	0.9800	C(78)-H(78B)	0.9800
C(58')-C(59')	1.3900	C(68')-H(68E)	0.9800	C(78)-H(78C)	0.9800
C(59')-F(10')	1.275(18)	C(68')-H(68F)	0.9800	C(79)-H(79A)	0.9800
C(59')-C(60')	1.3900	C(69)-C(70)	1.388(4)	C(79)-H(79B)	0.9800
C(60')-C(61')	1.3900	C(69)-C(74)	1.395(4)	C(79)-H(79C)	0.9800
C(60')-Si(5')	1.997(9)	C(70)-F(13)	1.358(3)	C(80)-H(80A)	0.9800
C(61')-F(11')	1.358(12)	C(70)-C(71)	1.377(4)	C(80)-H(80B)	0.9800
C(61')-C(62')	1.3900	C(71)-F(14)	1.366(3)	C(80)-H(80C)	0.9800
C(62')-F(12')	1.30(2)	C(71)-C(72)	1.380(4)		
Si(5')-C(64')	1.73(2)	C(72)-C(73)	1.390(4)		

Annexe

angles [°]

N(2)-P(1)-N(3)	86.80(13)	C(31')-S(1')-Si(1')	97.2(11)	C(4)-C(3)-H(3)	116.1
N(2)-P(1)-C(1)	119.01(15)	S(1')-C(30')-H(30D)	109.5	C(3)-C(4)-C(5)	103.3(4)
N(3)-P(1)-C(1)	116.65(15)	S(1')-C(30')-H(30E)	109.5	C(3)-C(4)-H(4A)	111.1
N(2)-P(1)-Si(1)	111.53(10)	H(30D)-C(30')-H(30E)	109.5	C(5)-C(4)-H(4A)	111.1
N(3)-P(1)-Si(1)	134.39(10)	S(1')-C(30')-H(30F)	109.5	C(3)-C(4)-H(4B)	111.1
C(1)-P(1)-Si(1)	91.21(11)	H(30D)-C(30')-H(30F)	109.5	C(5)-C(4)-H(4B)	111.1
N(2)-P(1)-Si(1')	146.46(19)	H(30E)-C(30')-H(30F)	109.5	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.1
N(3)-P(1)-Si(1')	100.92(19)	S(1')-C(31')-H(31D)	109.5	C(6)-C(5)-C(4)	102.5(3)
C(1)-P(1)-Si(1')	86.81(18)	S(1')-C(31')-H(31E)	109.5	C(6)-C(5)-H(5A)	111.3
C(2)-N(1)-C(18)	122.5(2)	H(31D)-C(31')-H(31E)	109.5	C(4)-C(5)-H(5A)	111.3
C(2)-N(1)-Si(1)	114.17(19)	S(1')-C(31')-H(31F)	109.5	C(6)-C(5)-H(5B)	111.3
C(18)-N(1)-Si(1)	121.40(19)	H(31D)-C(31')-H(31F)	109.5	C(4)-C(5)-H(5B)	111.3
C(2)-N(1)-Si(1')	104.3(3)	H(31E)-C(31')-H(31F)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.2
C(18)-N(1)-Si(1')	118.8(3)	N(3)-Si(2)-N(2)	82.50(12)	C(7)-C(6)-C(5)	100.6(4)
N(1)-Si(1)-S(1)	98.19(10)	N(3)-Si(2)-C(9)	115.54(17)	C(7)-C(6)-C(1)	101.0(3)
N(1)-Si(1)-P(1)	87.95(8)	N(2)-Si(2)-C(9)	115.72(16)	C(5)-C(6)-C(1)	104.7(3)
S(1)-Si(1)-P(1)	99.06(5)	N(3)-Si(2)-C(8)	114.12(19)	C(7)-C(6)-H(6)	116.1
C(31)-S(1)-C(30)	101.7(3)	N(2)-Si(2)-C(8)	116.26(18)	C(5)-C(6)-H(6)	116.1
C(31)-S(1)-Si(1)	97.57(17)	C(9)-Si(2)-C(8)	110.4(2)	C(1)-C(6)-H(6)	116.1
C(30)-S(1)-Si(1)	97.1(2)	C(10)-N(2)-P(1)	131.7(2)	C(6)-C(7)-C(3)	94.2(4)
S(1)-C(30)-H(30A)	109.5	C(10)-N(2)-Si(2)	131.3(2)	C(6)-C(7)-H(7A)	112.9
S(1)-C(30)-H(30B)	109.5	P(1)-N(2)-Si(2)	95.34(14)	C(3)-C(7)-H(7A)	112.9
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	C(2)-C(1)-C(6)	105.6(3)	C(6)-C(7)-H(7B)	112.9
S(1)-C(30)-H(30C)	109.5	C(2)-C(1)-C(6')	106.5(6)	C(3)-C(7)-H(7B)	112.9
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	C(2)-C(1)-P(1)	116.0(2)	H(7A)-C(7)-H(7B)	110.3
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(6)-C(1)-P(1)	138.2(2)	C(2)-C(3')-C(4')	102.7(14)
S(1)-C(31)-H(31A)	109.5	C(6')-C(1)-P(1)	129.2(6)	C(2)-C(3')-C(7')	102.1(12)
S(1)-C(31)-H(31B)	109.5	C(1)-C(2)-N(1)	124.8(3)	C(4')-C(3')-C(7')	99.5(13)
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	C(1)-C(2)-C(3)	108.2(3)	C(2)-C(3')-H(3')	116.6
S(1)-C(31)-H(31C)	109.5	N(1)-C(2)-C(3)	126.9(3)	C(4')-C(3')-H(3')	116.6
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	C(1)-C(2)-C(3')	106.1(7)	C(7')-C(3')-H(3')	116.6
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	N(1)-C(2)-C(3')	127.2(7)	C(3')-C(4')-C(5')	104.9(13)
N(1)-Si(1')-S(1')	89.2(3)	C(2)-C(3)-C(7)	100.1(4)	C(3')-C(4')-H(4C)	110.8
N(1)-Si(1')-P(1)	84.9(2)	C(2)-C(3)-C(4)	104.4(4)	C(5')-C(4')-H(4C)	110.8
S(1')-Si(1')-P(1)	100.3(3)	C(7)-C(3)-C(4)	101.6(4)	C(3')-C(4')-H(4D)	110.8
C(30')-S(1')-C(31')	102.3(18)	C(2)-C(3)-H(3)	116.1	C(5')-C(4')-H(4D)	110.8
C(30')-S(1')-Si(1')	98.1(14)	C(7)-C(3)-H(3)	116.1	H(4C)-C(4')-H(4D)	108.8

Annexe

C(6')-C(5')-C(4')	101.8(11)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(6')-C(5')-H(5C)	111.4	C(10)-C(11)-H(11C)	109.5	C(14)-C(17)-H(17A)	109.5
C(4')-C(5')-H(5C)	111.4	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(14)-C(17)-H(17B)	109.5
C(6')-C(5')-H(5D)	111.4	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(4')-C(5')-H(5D)	111.4	C(10)-C(12)-H(12A)	109.5	C(14)-C(17)-H(17C)	109.5
H(5C)-C(5')-H(5D)	109.3	C(10)-C(12)-H(12B)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
C(5')-C(6')-C(7')	99.8(11)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(5')-C(6')-C(1)	97.1(11)	C(10)-C(12)-H(12C)	109.5	N(3)-C(14')-C(17')	110.1(15)
C(7')-C(6')-C(1)	103.8(10)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	N(3)-C(14')-C(16')	101.2(13)
C(5')-C(6')-H(6')	117.6	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(17')-C(14')-C(16')	115.8(18)
C(7')-C(6')-H(6')	117.6	C(10)-C(13)-H(13A)	109.5	N(3)-C(14')-C(15')	107.8(15)
C(1)-C(6')-H(6')	117.6	C(10)-C(13)-H(13B)	109.5	C(17')-C(14')-C(15')	110.3(18)
C(6')-C(7')-C(3')	95.2(11)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(16')-C(14')-C(15')	110.9(18)
C(6')-C(7')-H(7C)	112.7	C(10)-C(13)-H(13C)	109.5	C(14')-C(15')-H(15D)	109.5
C(3')-C(7')-H(7C)	112.7	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(14')-C(15')-H(15E)	109.5
C(6')-C(7')-H(7D)	112.7	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	H(15D)-C(15')-H(15E)	109.5
C(3')-C(7')-H(7D)	112.7	C(14')-N(3)-P(1)	136.9(9)	C(14')-C(15')-H(15F)	109.5
H(7C)-C(7')-H(7D)	110.2	C(14)-N(3)-P(1)	129.6(3)	H(15D)-C(15')-H(15F)	109.5
Si(2)-C(8)-H(8A)	109.5	C(14')-N(3)-Si(2)	126.3(9)	H(15E)-C(15')-H(15F)	109.5
Si(2)-C(8)-H(8B)	109.5	C(14)-N(3)-Si(2)	133.3(3)	C(14')-C(16')-H(16D)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	P(1)-N(3)-Si(2)	95.36(13)	C(14')-C(16')-H(16E)	109.5
Si(2)-C(8)-H(8C)	109.5	N(3)-C(14)-C(17)	112.4(4)	H(16D)-C(16')-H(16E)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	N(3)-C(14)-C(16)	108.1(4)	C(14')-C(16')-H(16F)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(17)-C(14)-C(16)	111.3(5)	H(16D)-C(16')-H(16F)	109.5
Si(2)-C(9)-H(9A)	109.5	N(3)-C(14)-C(15)	109.1(4)	H(16E)-C(16')-H(16F)	109.5
Si(2)-C(9)-H(9B)	109.5	C(17)-C(14)-C(15)	107.9(5)	C(14')-C(17')-H(17D)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(16)-C(14)-C(15)	107.9(5)	C(14')-C(17')-H(17E)	109.5
Si(2)-C(9)-H(9C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15A)	109.5	H(17D)-C(17')-H(17E)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15B)	109.5	C(14')-C(17')-H(17F)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	H(17D)-C(17')-H(17F)	109.5
N(2)-C(10)-C(13)	111.3(3)	C(14)-C(15)-H(15C)	109.5	H(17E)-C(17')-H(17F)	109.5
N(2)-C(10)-C(11)	110.2(3)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	C(19)-C(18)-C(23)	121.8(3)
C(13)-C(10)-C(11)	110.7(4)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(19)-C(18)-N(1)	119.4(3)
N(2)-C(10)-C(12)	106.5(3)	C(14)-C(16)-H(16A)	109.5	C(23)-C(18)-N(1)	118.8(3)
C(13)-C(10)-C(12)	110.0(4)	C(14)-C(16)-H(16B)	109.5	C(18)-C(19)-C(20)	117.7(3)
C(11)-C(10)-C(12)	108.1(4)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(18)-C(19)-C(24)	123.4(3)
C(10)-C(11)-H(11A)	109.5	C(14)-C(16)-H(16C)	109.5	C(20)-C(19)-C(24)	118.8(3)
C(10)-C(11)-H(11B)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(21)-C(20)-C(19)	121.5(3)

Annexe

C(21)-C(20)-H(20)	119.3	C(27)-C(28)-H(28C)	109.5	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5
C(19)-C(20)-H(20)	119.3	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	C(42)-C(40)-C(43)	107.7(4)
C(22)-C(21)-C(20)	120.1(3)	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(42)-C(40)-C(41)	108.9(4)
C(22)-C(21)-H(21)	120.0	C(27)-C(29)-H(29A)	109.5	C(43)-C(40)-C(41)	110.1(4)
C(20)-C(21)-H(21)	120.0	C(27)-C(29)-H(29B)	109.5	C(42)-C(40)-Si(3)	111.0(3)
C(21)-C(22)-C(23)	121.1(4)	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	C(43)-C(40)-Si(3)	109.8(3)
C(21)-C(22)-H(22)	119.4	C(27)-C(29)-H(29C)	109.5	C(41)-C(40)-Si(3)	109.3(3)
C(23)-C(22)-H(22)	119.4	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	C(40)-C(41)-H(41A)	109.5
C(22)-C(23)-C(18)	117.8(3)	H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	C(40)-C(41)-H(41B)	109.5
C(22)-C(23)-C(27)	119.5(3)	C(33)-C(32)-C(37)	111.9(3)	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
C(18)-C(23)-C(27)	122.7(3)	C(33)-C(32)-B(1)	120.6(2)	C(40)-C(41)-H(41C)	109.5
C(19)-C(24)-C(25)	111.7(3)	C(37)-C(32)-B(1)	126.9(2)	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
C(19)-C(24)-C(26)	110.5(3)	F(1)-C(33)-C(34)	116.4(3)	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5
C(25)-C(24)-C(26)	110.7(4)	F(1)-C(33)-C(32)	118.8(2)	C(40)-C(42)-H(42A)	109.5
C(19)-C(24)-H(24)	107.9	C(34)-C(33)-C(32)	124.7(3)	C(40)-C(42)-H(42B)	109.5
C(25)-C(24)-H(24)	107.9	F(2)-C(34)-C(33)	117.0(3)	H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5
C(26)-C(24)-H(24)	107.9	F(2)-C(34)-C(35)	119.7(3)	C(40)-C(42)-H(42C)	109.5
C(24)-C(25)-H(25A)	109.5	C(33)-C(34)-C(35)	123.3(3)	H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
C(24)-C(25)-H(25B)	109.5	C(36)-C(35)-C(34)	112.1(3)	H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5	C(36)-C(35)-Si(3)	123.5(2)	C(40)-C(43)-H(43A)	109.5
C(24)-C(25)-H(25C)	109.5	C(34)-C(35)-Si(3)	124.3(2)	C(40)-C(43)-H(43B)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5	F(3)-C(36)-C(35)	118.9(3)	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5	F(3)-C(36)-C(37)	116.6(3)	C(40)-C(43)-H(43C)	109.5
C(24)-C(26)-H(26A)	109.5	C(35)-C(36)-C(37)	124.5(3)	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5
C(24)-C(26)-H(26B)	109.5	F(4)-C(37)-C(36)	116.6(2)	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5	F(4)-C(37)-C(32)	120.0(3)	C(46)-C(45)-C(50)	112.2(3)
C(24)-C(26)-H(26C)	109.5	C(36)-C(37)-C(32)	123.4(3)	C(46)-C(45)-B(1)	126.7(2)
H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5	Si(3)-C(38)-H(38A)	109.5	C(50)-C(45)-B(1)	120.9(2)
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	Si(3)-C(38)-H(38B)	109.5	F(5)-C(46)-C(47)	116.0(2)
C(23)-C(27)-C(29)	113.9(3)	H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5	F(5)-C(46)-C(45)	120.2(2)
C(23)-C(27)-C(28)	110.2(4)	Si(3)-C(38)-H(38C)	109.5	C(47)-C(46)-C(45)	123.8(3)
C(29)-C(27)-C(28)	109.6(4)	H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5	F(6)-C(47)-C(46)	116.7(3)
C(23)-C(27)-H(27)	107.6	H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5	F(6)-C(47)-C(48)	119.4(3)
C(29)-C(27)-H(27)	107.6	Si(3)-C(39)-H(39A)	109.5	C(46)-C(47)-C(48)	123.9(3)
C(28)-C(27)-H(27)	107.6	Si(3)-C(39)-H(39B)	109.5	C(47)-C(48)-C(49)	112.7(3)
C(27)-C(28)-H(28A)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5	C(47)-C(48)-Si(4)	123.0(2)
C(27)-C(28)-H(28B)	109.5	Si(3)-C(39)-H(39C)	109.5	C(49)-C(48)-Si(4)	124.3(2)
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5	F(7)-C(49)-C(50)	116.9(2)

Annexe

F(7)-C(49)-C(48)	119.6(3)	C(53)-C(56)-H(56C)	109.5	H(63A)-C(63)-H(63B)	109.5
C(50)-C(49)-C(48)	123.5(3)	H(56A)-C(56)-H(56C)	109.5	Si(5)-C(63)-H(63C)	109.5
F(8)-C(50)-C(49)	117.1(2)	H(56B)-C(56)-H(56C)	109.5	H(63A)-C(63)-H(63C)	109.5
F(8)-C(50)-C(45)	119.0(2)	C(45)-B(1)-C(69)	114.2(2)	H(63B)-C(63)-H(63C)	109.5
C(49)-C(50)-C(45)	123.9(3)	C(45)-B(1)-C(32)	112.4(2)	Si(5)-C(64)-H(64A)	109.5
Si(4)-C(51)-H(51A)	109.5	C(69)-B(1)-C(32)	99.8(2)	Si(5)-C(64)-H(64B)	109.5
Si(4)-C(51)-H(51B)	109.5	C(45)-B(1)-C(57')	93.9(3)	H(64A)-C(64)-H(64B)	109.5
H(51A)-C(51)-H(51B)	109.5	C(69)-B(1)-C(57')	118.9(5)	Si(5)-C(64)-H(64C)	109.5
Si(4)-C(51)-H(51C)	109.5	C(32)-B(1)-C(57')	118.5(4)	H(64A)-C(64)-H(64C)	109.5
H(51A)-C(51)-H(51C)	109.5	C(45)-B(1)-C(57)	102.9(2)	H(64B)-C(64)-H(64C)	109.5
H(51B)-C(51)-H(51C)	109.5	C(69)-B(1)-C(57)	113.9(2)	C(68)-C(65)-C(67)	111.0(5)
Si(4)-C(52)-H(52A)	109.5	C(32)-B(1)-C(57)	114.3(2)	C(68)-C(65)-C(66)	107.1(5)
Si(4)-C(52)-H(52B)	109.5	C(58)-C(57)-C(62)	120.0	C(67)-C(65)-C(66)	107.4(5)
H(52A)-C(52)-H(52B)	109.5	C(58)-C(57)-B(1)	116.3(2)	C(68)-C(65)-Si(5)	111.3(4)
Si(4)-C(52)-H(52C)	109.5	C(62)-C(57)-B(1)	123.6(2)	C(67)-C(65)-Si(5)	109.8(4)
H(52A)-C(52)-H(52C)	109.5	F(9)-C(58)-C(59)	116.9(4)	C(66)-C(65)-Si(5)	110.1(4)
H(52B)-C(52)-H(52C)	109.5	F(9)-C(58)-C(57)	123.1(4)	C(65)-C(66)-H(66A)	109.5
C(56)-C(53)-C(54)	107.7(4)	C(59)-C(58)-C(57)	120.0	C(65)-C(66)-H(66B)	109.5
C(56)-C(53)-C(55)	110.3(4)	F(10)-C(59)-C(58)	117.9(3)	H(66A)-C(66)-H(66B)	109.5
C(54)-C(53)-C(55)	108.2(3)	F(10)-C(59)-C(60)	122.1(3)	C(65)-C(66)-H(66C)	109.5
C(56)-C(53)-Si(4)	110.6(3)	C(58)-C(59)-C(60)	120.0	H(66A)-C(66)-H(66C)	109.5
C(54)-C(53)-Si(4)	111.1(3)	C(59)-C(60)-C(61)	120.0	H(66B)-C(66)-H(66C)	109.5
C(55)-C(53)-Si(4)	108.9(3)	C(59)-C(60)-Si(5)	120.21(16)	C(65)-C(67)-H(67A)	109.5
C(53)-C(54)-H(54A)	109.5	C(61)-C(60)-Si(5)	119.75(16)	C(65)-C(67)-H(67B)	109.5
C(53)-C(54)-H(54B)	109.5	F(11)-C(61)-C(62)	118.2(2)	H(67A)-C(67)-H(67B)	109.5
H(54A)-C(54)-H(54B)	109.5	F(11)-C(61)-C(60)	121.8(2)	C(65)-C(67)-H(67C)	109.5
C(53)-C(54)-H(54C)	109.5	C(62)-C(61)-C(60)	120.0	H(67A)-C(67)-H(67C)	109.5
H(54A)-C(54)-H(54C)	109.5	F(12)-C(62)-C(61)	116.3(3)	H(67B)-C(67)-H(67C)	109.5
H(54B)-C(54)-H(54C)	109.5	F(12)-C(62)-C(57)	123.6(3)	C(65)-C(68)-H(68A)	109.5
C(53)-C(55)-H(55A)	109.5	C(61)-C(62)-C(57)	120.0	C(65)-C(68)-H(68B)	109.5
C(53)-C(55)-H(55B)	109.5	C(64)-Si(5)-C(63)	107.5(3)	H(68A)-C(68)-H(68B)	109.5
H(55A)-C(55)-H(55B)	109.5	C(64)-Si(5)-C(65)	112.2(3)	C(65)-C(68)-H(68C)	109.5
C(53)-C(55)-H(55C)	109.5	C(63)-Si(5)-C(65)	110.2(3)	H(68A)-C(68)-H(68C)	109.5
H(55A)-C(55)-H(55C)	109.5	C(64)-Si(5)-C(60)	108.9(3)	H(68B)-C(68)-H(68C)	109.5
H(55B)-C(55)-H(55C)	109.5	C(63)-Si(5)-C(60)	109.4(2)	C(58')-C(57')-C(62')	120.0
C(53)-C(56)-H(56A)	109.5	C(65)-Si(5)-C(60)	108.56(19)	C(58')-C(57')-B(1)	119.2(8)
C(53)-C(56)-H(56B)	109.5	Si(5)-C(63)-H(63A)	109.5	C(62')-C(57')-B(1)	120.8(8)
H(56A)-C(56)-H(56B)	109.5	Si(5)-C(63)-H(63B)	109.5	F(9')-C(58')-C(57')	120.5(14)

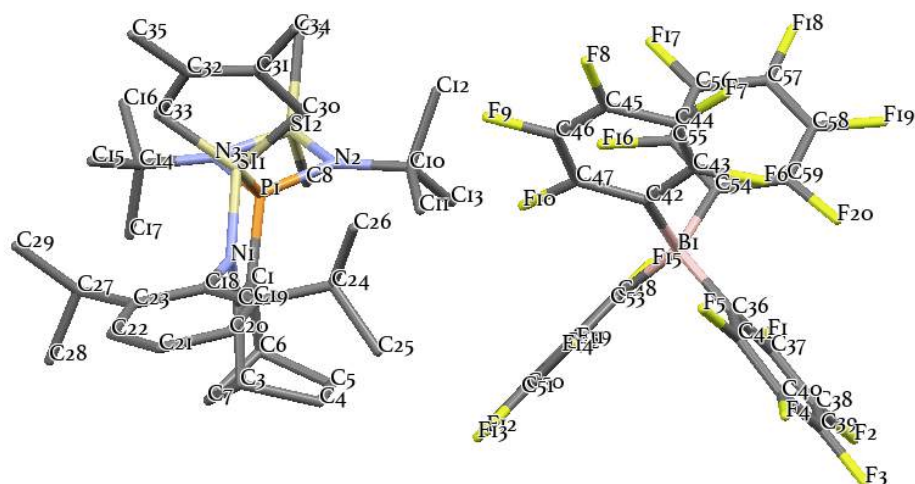
Annexe

F(9')-C(58')-C(59')	119.2(14)	C(65')-C(66')-H(66D)	109.5	H(75A)-C(75)-H(75B)	109.5
C(57')-C(58')-C(59')	120.0	C(65')-C(66')-H(66E)	109.5	Si(6)-C(75)-H(75C)	109.5
F(10')-C(59')-C(58')	117.8(10)	H(66D)-C(66')-H(66E)	109.5	H(75A)-C(75)-H(75C)	109.5
F(10')-C(59')-C(60')	122.2(10)	C(65')-C(66')-H(66F)	109.5	H(75B)-C(75)-H(75C)	109.5
C(58')-C(59')-C(60')	120.0	H(66D)-C(66')-H(66F)	109.5	Si(6)-C(76)-H(76A)	109.5
C(61')-C(60')-C(59')	120.0	H(66E)-C(66')-H(66F)	109.5	Si(6)-C(76)-H(76B)	109.5
C(61')-C(60')-Si(5')	118.6(6)	C(65')-C(67')-H(67D)	109.5	H(76A)-C(76)-H(76B)	109.5
C(59')-C(60')-Si(5')	121.1(6)	C(65')-C(67')-H(67E)	109.5	Si(6)-C(76)-H(76C)	109.5
F(11')-C(61')-C(60')	122.0(8)	H(67D)-C(67')-H(67E)	109.5	H(76A)-C(76)-H(76C)	109.5
F(11')-C(61')-C(62')	117.7(8)	C(65')-C(67')-H(67F)	109.5	H(76B)-C(76)-H(76C)	109.5
C(60')-C(61')-C(62')	120.0	H(67D)-C(67')-H(67F)	109.5	C(78)-C(77)-C(80)	108.9(4)
F(12')-C(62')-C(61')	114.1(11)	H(67E)-C(67')-H(67F)	109.5	C(78)-C(77)-C(79)	108.8(4)
F(12')-C(62')-C(57')	125.8(11)	C(65')-C(68')-H(68D)	109.5	C(80)-C(77)-C(79)	110.5(4)
C(61')-C(62')-C(57')	120.0	C(65')-C(68')-H(68E)	109.5	C(78)-C(77)-Si(6)	111.2(3)
C(64')-Si(5')-C(65')	118.9(9)	H(68D)-C(68')-H(68E)	109.5	C(80)-C(77)-Si(6)	108.7(3)
C(64')-Si(5')-C(63')	96.2(9)	C(65')-C(68')-H(68F)	109.5	C(79)-C(77)-Si(6)	108.8(3)
C(65')-Si(5')-C(63')	114.9(8)	H(68D)-C(68')-H(68F)	109.5	C(77)-C(78)-H(78A)	109.5
C(64')-Si(5')-C(60')	111.2(8)	H(68E)-C(68')-H(68F)	109.5	C(77)-C(78)-H(78B)	109.5
C(65')-Si(5')-C(60')	104.6(6)	C(70)-C(69)-C(74)	111.9(3)	H(78A)-C(78)-H(78B)	109.5
C(63')-Si(5')-C(60')	111.2(6)	C(70)-C(69)-B(1)	127.6(2)	C(77)-C(78)-H(78C)	109.5
Si(5')-C(63')-H(63D)	109.5	C(74)-C(69)-B(1)	119.2(2)	H(78A)-C(78)-H(78C)	109.5
Si(5')-C(63')-H(63E)	109.5	F(13)-C(70)-C(71)	116.1(2)	H(78B)-C(78)-H(78C)	109.5
H(63D)-C(63')-H(63E)	109.5	F(13)-C(70)-C(69)	120.4(2)	C(77)-C(79)-H(79A)	109.5
Si(5')-C(63')-H(63F)	109.5	C(71)-C(70)-C(69)	123.5(3)	C(77)-C(79)-H(79B)	109.5
H(63D)-C(63')-H(63F)	109.5	F(14)-C(71)-C(70)	116.8(2)	H(79A)-C(79)-H(79B)	109.5
H(63E)-C(63')-H(63F)	109.5	F(14)-C(71)-C(72)	118.9(3)	C(77)-C(79)-H(79C)	109.5
Si(5')-C(64')-H(64D)	109.5	C(70)-C(71)-C(72)	124.2(3)	H(79A)-C(79)-H(79C)	109.5
Si(5')-C(64')-H(64E)	109.5	C(71)-C(72)-C(73)	112.4(3)	H(79B)-C(79)-H(79C)	109.5
H(64D)-C(64')-H(64E)	109.5	C(71)-C(72)-Si(6)	123.8(2)	C(77)-C(80)-H(80A)	109.5
Si(5')-C(64')-H(64F)	109.5	C(73)-C(72)-Si(6)	123.0(2)	C(77)-C(80)-H(80B)	109.5
H(64D)-C(64')-H(64F)	109.5	C(74)-C(73)-F(15)	117.4(2)	H(80A)-C(80)-H(80B)	109.5
H(64E)-C(64')-H(64F)	109.5	C(74)-C(73)-C(72)	123.5(3)	C(77)-C(80)-H(80C)	109.5
C(66')-C(65')-C(67')	103.4(16)	F(15)-C(73)-C(72)	119.1(3)	H(80A)-C(80)-H(80C)	109.5
C(66')-C(65')-C(68')	128.2(17)	F(16)-C(74)-C(73)	116.8(2)	H(80B)-C(80)-H(80C)	109.5
C(67')-C(65')-C(68')	104.2(14)	F(16)-C(74)-C(69)	118.8(2)	C(39)-Si(3)-C(38)	106.7(2)
C(66')-C(65')-Si(5')	108.3(13)	C(73)-C(74)-C(69)	124.4(3)	C(39)-Si(3)-C(40)	112.6(2)
C(67')-C(65')-Si(5')	104.8(12)	Si(6)-C(75)-H(75A)	109.5	C(38)-Si(3)-C(40)	110.46(18)
C(68')-C(65')-Si(5')	105.8(12)	Si(6)-C(75)-H(75B)	109.5	C(39)-Si(3)-C(35)	109.10(16)

Annexe

C(38)-Si(3)-C(35)	109.45(16)	C(52)-Si(4)-C(48)	109.47(16)	C(76)-Si(6)-C(77)	112.2(2)
C(40)-Si(3)-C(35)	108.47(15)	C(51)-Si(4)-C(48)	109.17(16)	C(75)-Si(6)-C(72)	111.20(15)
C(52)-Si(4)-C(51)	107.7(2)	C(53)-Si(4)-C(48)	108.17(15)	C(76)-Si(6)-C(72)	111.16(17)
C(52)-Si(4)-C(53)	111.1(2)	C(75)-Si(6)-C(76)	106.2(2)	C(77)-Si(6)-C(72)	105.05(16)
C(51)-Si(4)-C(53)	111.14(18)	C(75)-Si(6)-C(77)	111.12(19)		

Composé 12, Chapitre 3



Empirical formula	C ₅₉ .50 H ₅₉ .50 B Cl ₁₁ .50 F ₂₀ N ₃ P Si ₂
Formula weight	1347.73
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 20.7758(8) Å α = 90°. b = 26.7226(9) Å β = 108.2271(12)°. c = 23.3194(8) Å γ = 90°.
Volume	12296.9(8) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.456 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.251 mm ⁻¹
F(000)	5528
Crystal size	0.500 x 0.380 x 0.300 mm ³
Theta range for data collection	2.914 to 28.342°.
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 27, -34 ≤ k ≤ 35, -30 ≤ l ≤ 31
Reflections collected	241677
Independent reflections	15316 [R(int) = 0.0454]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7444 and 0.7114
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15316 / 103 / 862
Goodness-of-fit on F ²	1.047
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0422, wR2 = 0.1014
R indices (all data)	R1 = 0.0592, wR2 = 0.1156
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.482 and -0.378 e.Å ⁻³
R indices (all data)	R1 = 0.0917, wR2 = 0.1586
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.130 and -0.748 e.Å ⁻³

Annexe

Bond lengths [$\text{\AA}$]

P(1)-N(3)	1.6651(14)	C(9)-H(9C)	0.9800	C(24)-C(25)	1.532(3)
P(1)-N(2)	1.6655(14)	C(10)-C(13)	1.519(3)	C(24)-C(26)	1.533(3)
P(1)-C(1)	1.7206(17)	C(10)-C(11)	1.525(3)	C(24)-H(24)	1.0000
P(1)-Si(1)	2.3074(6)	C(10)-C(12)	1.529(3)	C(25)-H(25A)	0.9800
Si(1)-N(1)	1.7725(13)	C(11)-H(11A)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
Si(1)-C(33)	1.8626(17)	C(11)-H(11B)	0.9800	C(25)-H(25C)	0.9800
Si(1)-C(30)	1.8686(17)	C(11)-H(11C)	0.9800	C(26)-H(26A)	0.9800
Si(2)-N(3)	1.7565(15)	C(12)-H(12A)	0.9800	C(26)-H(26B)	0.9800
Si(2)-N(2)	1.7589(14)	C(12)-H(12B)	0.9800	C(26)-H(26C)	0.9800
Si(2)-C(9)	1.849(2)	C(12)-H(12C)	0.9800	C(27)-C(28)	1.533(3)
Si(2)-C(8)	1.852(2)	C(13)-H(13A)	0.9800	C(27)-C(29)	1.535(3)
N(1)-C(2)	1.373(2)	C(13)-H(13B)	0.9800	C(27)-H(27)	1.0000
N(1)-C(18)	1.4575(19)	C(13)-H(13C)	0.9800	C(28)-H(28A)	0.9800
N(2)-C(10)	1.492(2)	C(14)-C(15)	1.507(3)	C(28)-H(28B)	0.9800
N(3)-C(14)	1.486(2)	C(14)-C(17)	1.529(3)	C(28)-H(28C)	0.9800
C(1)-C(2)	1.381(2)	C(14)-C(16)	1.532(3)	C(29)-H(29A)	0.9800
C(1)-C(6)	1.533(2)	C(15)-H(15A)	0.9800	C(29)-H(29B)	0.9800
C(2)-C(3)	1.516(2)	C(15)-H(15B)	0.9800	C(29)-H(29C)	0.9800
C(3)-C(4)	1.556(3)	C(15)-H(15C)	0.9800	C(30)-C(31)	1.521(2)
C(3)-C(7)	1.564(3)	C(16)-H(16A)	0.9800	C(30)-H(30A)	0.9900
C(3)-H(3)	1.0000	C(16)-H(16B)	0.9800	C(30)-H(30B)	0.9900
C(4)-C(5)	1.541(3)	C(16)-H(16C)	0.9800	C(31)-C(32)	1.336(3)
C(4)-H(4A)	0.9900	C(17)-H(17A)	0.9800	C(31)-C(34)	1.508(2)
C(4)-H(4B)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9800	C(32)-C(35)	1.504(2)
C(5)-C(6)	1.532(3)	C(17)-H(17C)	0.9800	C(32)-C(33)	1.526(2)
C(5)-H(5A)	0.9900	C(18)-C(23)	1.406(2)	C(33)-H(33A)	0.9900
C(5)-H(5B)	0.9900	C(18)-C(19)	1.408(2)	C(33)-H(33B)	0.9900
C(6)-C(7)	1.543(3)	C(19)-C(20)	1.401(2)	C(34)-H(34A)	0.9800
C(6)-H(6)	1.0000	C(19)-C(24)	1.511(2)	C(34)-H(34B)	0.9800
C(7)-H(7A)	0.9900	C(20)-C(21)	1.374(3)	C(34)-H(34C)	0.9800
C(7)-H(7B)	0.9900	C(20)-H(20)	0.9500	C(35)-H(35A)	0.9800
C(8)-H(8A)	0.9800	C(21)-C(22)	1.386(3)	C(35)-H(35B)	0.9800
C(8)-H(8B)	0.9800	C(21)-H(21)	0.9500	C(35)-H(35C)	0.9800
C(8)-H(8C)	0.9800	C(22)-C(23)	1.397(2)	B(1)-C(48)	1.653(2)
C(9)-H(9A)	0.9800	C(22)-H(22)	0.9500	B(1)-C(36)	1.659(2)
C(9)-H(9B)	0.9800	C(23)-C(27)	1.519(2)	B(1)-C(54)	1.660(2)

Annexe

B(1)-C(42)	1.663(2)	C(45)-F(8)	1.350(2)	C(55)-F(16)	1.3538(19)
C(36)-C(41)	1.390(2)	C(45)-C(46)	1.371(3)	C(55)-C(56)	1.378(2)
C(36)-C(37)	1.391(2)	C(46)-F(9)	1.350(2)	C(56)-F(17)	1.343(2)
C(37)-F(1)	1.3561(19)	C(46)-C(47)	1.388(2)	C(56)-C(57)	1.378(3)
C(37)-C(38)	1.382(2)	C(47)-F(10)	1.352(2)	C(57)-F(18)	1.342(2)
C(38)-F(2)	1.346(2)	C(48)-C(49)	1.390(2)	C(57)-C(58)	1.372(3)
C(38)-C(39)	1.374(3)	C(48)-C(53)	1.394(2)	C(58)-F(19)	1.352(2)
C(39)-F(3)	1.341(2)	C(49)-F(11)	1.355(2)	C(58)-C(59)	1.388(2)
C(39)-C(40)	1.368(3)	C(49)-C(50)	1.383(2)	C(59)-F(20)	1.3531(19)
C(40)-F(4)	1.353(2)	C(50)-F(12)	1.344(2)	C(60)-Cl(3)	1.715(13)
C(40)-C(41)	1.384(3)	C(50)-C(51)	1.372(3)	C(60)-Cl(1)	1.740(12)
C(41)-F(5)	1.352(2)	C(51)-F(13)	1.344(2)	C(60)-Cl(2)	1.848(7)
C(42)-C(47)	1.389(2)	C(51)-C(52)	1.370(3)	C(60)-H(60)	1.0000
C(42)-C(43)	1.395(2)	C(52)-F(14)	1.345(2)	C(60')-Cl(1')	1.654(15)
C(43)-F(6)	1.351(2)	C(52)-C(53)	1.385(2)	C(60')-Cl(3')	1.732(14)
C(43)-C(44)	1.382(2)	C(53)-F(15)	1.349(2)	C(60')-Cl(2')	1.831(10)
C(44)-F(7)	1.346(2)	C(54)-C(59)	1.389(2)	C(60')-H(60')	1.0000
C(44)-C(45)	1.376(3)	C(54)-C(55)	1.390(2)		

Annexe

angles [°]

N(3)-P(1)-N(2)	88.24(7)	C(4)-C(3)-H(3)	116.8	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
N(3)-P(1)-C(1)	117.96(8)	C(7)-C(3)-H(3)	116.8	N(2)-C(10)-C(13)	108.64(16)
N(2)-P(1)-C(1)	119.39(8)	C(5)-C(4)-C(3)	105.16(16)	N(2)-C(10)-C(11)	111.20(14)
N(3)-P(1)-Si(1)	122.11(5)	C(5)-C(4)-H(4A)	110.7	C(13)-C(10)-C(11)	109.23(18)
N(2)-P(1)-Si(1)	119.76(5)	C(3)-C(4)-H(4A)	110.7	N(2)-C(10)-C(12)	108.14(17)
C(1)-P(1)-Si(1)	92.33(6)	C(5)-C(4)-H(4B)	110.7	C(13)-C(10)-C(12)	111.0(2)
N(1)-Si(1)-C(33)	114.82(7)	C(3)-C(4)-H(4B)	110.7	C(11)-C(10)-C(12)	108.67(17)
N(1)-Si(1)-C(30)	118.81(7)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.8	C(10)-C(11)-H(11A)	109.5
C(33)-Si(1)-C(30)	95.69(8)	C(6)-C(5)-C(4)	102.11(16)	C(10)-C(11)-H(11B)	109.5
N(1)-Si(1)-P(1)	92.32(5)	C(6)-C(5)-H(5A)	111.3	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(33)-Si(1)-P(1)	120.95(6)	C(4)-C(5)-H(5A)	111.3	C(10)-C(11)-H(11C)	109.5
C(30)-Si(1)-P(1)	116.29(6)	C(6)-C(5)-H(5B)	111.3	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
N(3)-Si(2)-N(2)	82.53(6)	C(4)-C(5)-H(5B)	111.3	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
N(3)-Si(2)-C(9)	115.91(9)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.2	C(10)-C(12)-H(12A)	109.5
N(2)-Si(2)-C(9)	116.24(9)	C(5)-C(6)-C(1)	107.52(15)	C(10)-C(12)-H(12B)	109.5
N(3)-Si(2)-C(8)	113.09(9)	C(5)-C(6)-C(7)	101.13(17)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
N(2)-Si(2)-C(8)	113.97(8)	C(1)-C(6)-C(7)	99.66(14)	C(10)-C(12)-H(12C)	109.5
C(9)-Si(2)-C(8)	112.13(11)	C(5)-C(6)-H(6)	115.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(2)-N(1)-C(18)	119.03(13)	C(1)-C(6)-H(6)	115.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(2)-N(1)-Si(1)	113.59(10)	C(7)-C(6)-H(6)	115.5	C(10)-C(13)-H(13A)	109.5
C(18)-N(1)-Si(1)	126.19(10)	C(6)-C(7)-C(3)	94.07(14)	C(10)-C(13)-H(13B)	109.5
C(10)-N(2)-P(1)	132.84(11)	C(6)-C(7)-H(7A)	112.9	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(10)-N(2)-Si(2)	132.70(11)	C(3)-C(7)-H(7A)	112.9	C(10)-C(13)-H(13C)	109.5
P(1)-N(2)-Si(2)	94.35(7)	C(6)-C(7)-H(7B)	112.9	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(14)-N(3)-P(1)	131.09(12)	C(3)-C(7)-H(7B)	112.9	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(14)-N(3)-Si(2)	132.10(11)	H(7A)-C(7)-H(7B)	110.3	N(3)-C(14)-C(15)	111.06(15)
P(1)-N(3)-Si(2)	94.46(7)	Si(2)-C(8)-H(8A)	109.5	N(3)-C(14)-C(17)	110.07(16)
C(2)-C(1)-C(6)	106.89(15)	Si(2)-C(8)-H(8B)	109.5	C(15)-C(14)-C(17)	110.1(2)
C(2)-C(1)-P(1)	115.82(12)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	N(3)-C(14)-C(16)	106.95(17)
C(6)-C(1)-P(1)	136.96(13)	Si(2)-C(8)-H(8C)	109.5	C(15)-C(14)-C(16)	109.75(19)
N(1)-C(2)-C(1)	125.80(14)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(17)-C(14)-C(16)	108.88(19)
N(1)-C(2)-C(3)	126.85(14)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15A)	109.5
C(1)-C(2)-C(3)	107.17(14)	Si(2)-C(9)-H(9A)	109.5	C(14)-C(15)-H(15B)	109.5
C(2)-C(3)-C(4)	104.13(14)	Si(2)-C(9)-H(9B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(2)-C(3)-C(7)	99.32(14)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(14)-C(15)-H(15C)	109.5
C(4)-C(3)-C(7)	100.07(15)	Si(2)-C(9)-H(9C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
C(2)-C(3)-H(3)	116.8	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5

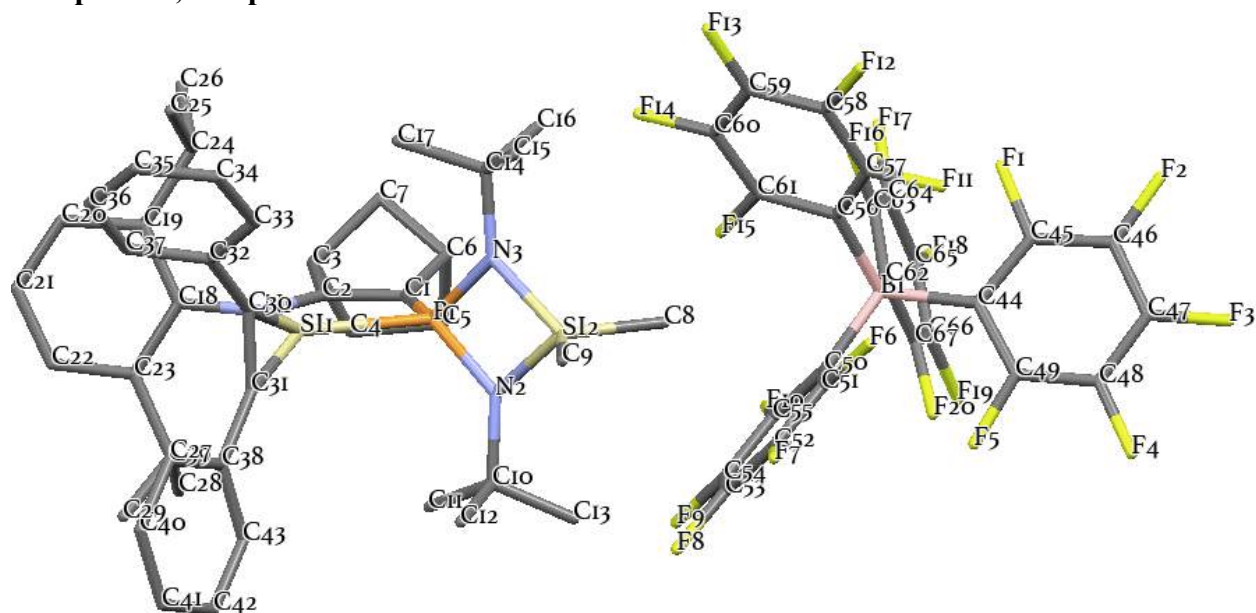
Annexe

C(14)-C(16)-H(16A)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5	C(31)-C(32)-C(33)	118.17(15)
C(14)-C(16)-H(16B)	109.5	C(24)-C(25)-H(25C)	109.5	C(35)-C(32)-C(33)	115.83(16)
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5	C(32)-C(33)-Si(1)	101.77(12)
C(14)-C(16)-H(16C)	109.5	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5	C(32)-C(33)-H(33A)	111.4
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(26)-H(26A)	109.5	Si(1)-C(33)-H(33A)	111.4
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(26)-H(26B)	109.5	C(32)-C(33)-H(33B)	111.4
C(14)-C(17)-H(17A)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5	Si(1)-C(33)-H(33B)	111.4
C(14)-C(17)-H(17B)	109.5	C(24)-C(26)-H(26C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.3
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5	C(31)-C(34)-H(34A)	109.5
C(14)-C(17)-H(17C)	109.5	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	C(31)-C(34)-H(34B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	C(23)-C(27)-C(28)	110.99(17)	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(23)-C(27)-C(29)	111.41(17)	C(31)-C(34)-H(34C)	109.5
C(23)-C(18)-C(19)	121.31(14)	C(28)-C(27)-C(29)	109.44(17)	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
C(23)-C(18)-N(1)	119.81(14)	C(23)-C(27)-H(27)	108.3	H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
C(19)-C(18)-N(1)	118.85(14)	C(28)-C(27)-H(27)	108.3	C(32)-C(35)-H(35A)	109.5
C(20)-C(19)-C(18)	117.93(16)	C(29)-C(27)-H(27)	108.3	C(32)-C(35)-H(35B)	109.5
C(20)-C(19)-C(24)	118.60(15)	C(27)-C(28)-H(28A)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
C(18)-C(19)-C(24)	123.47(14)	C(27)-C(28)-H(28B)	109.5	C(32)-C(35)-H(35C)	109.5
C(21)-C(20)-C(19)	121.59(17)	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
C(21)-C(20)-H(20)	119.2	C(27)-C(28)-H(28C)	109.5	H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5
C(19)-C(20)-H(20)	119.2	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	C(48)-B(1)-C(36)	101.81(12)
C(20)-C(21)-C(22)	119.74(17)	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(48)-B(1)-C(54)	111.61(12)
C(20)-C(21)-H(21)	120.1	C(27)-C(29)-H(29A)	109.5	C(36)-B(1)-C(54)	114.22(13)
C(22)-C(21)-H(21)	120.1	C(27)-C(29)-H(29B)	109.5	C(48)-B(1)-C(42)	114.59(13)
C(21)-C(22)-C(23)	121.35(17)	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	C(36)-B(1)-C(42)	112.60(13)
C(21)-C(22)-H(22)	119.3	C(27)-C(29)-H(29C)	109.5	C(54)-B(1)-C(42)	102.48(12)
C(23)-C(22)-H(22)	119.3	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	C(41)-C(36)-C(37)	112.85(15)
C(22)-C(23)-C(18)	118.09(16)	H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	C(41)-C(36)-B(1)	127.10(14)
C(22)-C(23)-C(27)	118.51(16)	C(31)-C(30)-Si(1)	102.16(11)	C(37)-C(36)-B(1)	119.68(14)
C(18)-C(23)-C(27)	123.40(15)	C(31)-C(30)-H(30A)	111.3	F(1)-C(37)-C(38)	115.86(15)
C(19)-C(24)-C(25)	111.72(16)	Si(1)-C(30)-H(30A)	111.3	F(1)-C(37)-C(36)	119.38(14)
C(19)-C(24)-C(26)	110.32(15)	C(31)-C(30)-H(30B)	111.3	C(38)-C(37)-C(36)	124.75(16)
C(25)-C(24)-C(26)	110.12(16)	Si(1)-C(30)-H(30B)	111.3	F(2)-C(38)-C(39)	119.81(16)
C(19)-C(24)-H(24)	108.2	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.2	F(2)-C(38)-C(37)	120.72(17)
C(25)-C(24)-H(24)	108.2	C(32)-C(31)-C(34)	125.75(17)	C(39)-C(38)-C(37)	119.47(17)
C(26)-C(24)-H(24)	108.2	C(32)-C(31)-C(30)	117.78(15)	F(3)-C(39)-C(40)	121.17(17)
C(24)-C(25)-H(25A)	109.5	C(34)-C(31)-C(30)	116.45(16)	F(3)-C(39)-C(38)	120.33(18)
C(24)-C(25)-H(25B)	109.5	C(31)-C(32)-C(35)	125.97(17)	C(40)-C(39)-C(38)	118.50(16)

Annexe

F(4)-C(40)-C(39)	119.79(17)	C(49)-C(48)-C(53)	112.96(15)	F(17)-C(56)-C(55)	120.71(17)
F(4)-C(40)-C(41)	119.83(17)	C(49)-C(48)-B(1)	119.98(14)	F(17)-C(56)-C(57)	120.12(16)
C(39)-C(40)-C(41)	120.38(17)	C(53)-C(48)-B(1)	126.48(14)	C(55)-C(56)-C(57)	119.16(16)
F(5)-C(41)-C(40)	114.92(15)	F(11)-C(49)-C(50)	116.03(15)	F(18)-C(57)-C(58)	120.80(18)
F(5)-C(41)-C(36)	121.11(15)	F(11)-C(49)-C(48)	119.09(15)	F(18)-C(57)-C(56)	120.59(18)
C(40)-C(41)-C(36)	123.97(16)	C(50)-C(49)-C(48)	124.87(16)	C(58)-C(57)-C(56)	118.61(16)
C(47)-C(42)-C(43)	112.94(15)	F(12)-C(50)-C(51)	120.08(16)	F(19)-C(58)-C(57)	119.46(16)
C(47)-C(42)-B(1)	128.09(14)	F(12)-C(50)-C(49)	120.68(18)	F(19)-C(58)-C(59)	120.26(17)
C(43)-C(42)-B(1)	118.67(14)	C(51)-C(50)-C(49)	119.22(17)	C(57)-C(58)-C(59)	120.28(17)
F(6)-C(43)-C(44)	115.88(15)	F(13)-C(51)-C(52)	120.32(18)	F(20)-C(59)-C(58)	114.81(15)
F(6)-C(43)-C(42)	119.03(15)	F(13)-C(51)-C(50)	120.63(18)	F(20)-C(59)-C(54)	121.48(14)
C(44)-C(43)-C(42)	125.09(17)	C(52)-C(51)-C(50)	119.03(16)	C(58)-C(59)-C(54)	123.71(16)
F(7)-C(44)-C(45)	120.18(17)	F(14)-C(52)-C(51)	119.84(17)	Cl(3)-C(60)-Cl(1)	105.1(7)
F(7)-C(44)-C(43)	120.83(18)	F(14)-C(52)-C(53)	120.13(18)	Cl(3)-C(60)-Cl(2)	117.0(7)
C(45)-C(44)-C(43)	118.95(17)	C(51)-C(52)-C(53)	120.02(17)	Cl(1)-C(60)-Cl(2)	94.2(5)
F(8)-C(45)-C(46)	120.41(19)	F(15)-C(53)-C(52)	114.73(15)	Cl(3)-C(60)-H(60)	112.9
F(8)-C(45)-C(44)	120.61(18)	F(15)-C(53)-C(48)	121.37(15)	Cl(1)-C(60)-H(60)	112.9
C(46)-C(45)-C(44)	118.97(16)	C(52)-C(53)-C(48)	123.89(17)	Cl(2)-C(60)-H(60)	112.9
F(9)-C(46)-C(45)	119.16(16)	C(59)-C(54)-C(55)	113.00(14)	Cl(1')-C(60')-Cl(3')	131.0(12)
F(9)-C(46)-C(47)	120.65(17)	C(59)-C(54)-B(1)	128.42(14)	Cl(1')-C(60')-Cl(2')	105.7(10)
C(45)-C(46)-C(47)	120.18(17)	C(55)-C(54)-B(1)	118.54(14)	Cl(3')-C(60')-Cl(2')	109.6(8)
F(10)-C(47)-C(46)	114.97(15)	F(16)-C(55)-C(56)	115.72(15)	Cl(1')-C(60')-H(60')	102.2
F(10)-C(47)-C(42)	121.19(15)	F(16)-C(55)-C(54)	119.11(14)	Cl(3')-C(60')-H(60')	102.2
C(46)-C(47)-C(42)	123.83(16)	C(56)-C(55)-C(54)	125.18(16)	Cl(2')-C(60')-H(60')	102.2

Composé 13, Chapitre 3



Empirical formula	C71.40 H69.35 B Cl0.45 F20 N3 P Si2
Formula weight	1463.36
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 10.6044(5) Å α = 90°.
	b = 20.8699(11) Å β = 98.6818(16)°.
	c = 32.9041(17) Å γ = 90°.
Volume	7198.7(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.350 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.183 mm ⁻¹
F(000)	3018
Crystal size	0.700 x 0.250 x 0.250 mm ³
Theta range for data collection	2.902 to 27.250°.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 26, -42 ≤ l ≤ 42
Reflections collected	177420
Independent reflections	16010 [R(int) = 0.0413]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7455 and 0.6935
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16010 / 565 / 1081
Goodness-of-fit on F ²	1.044
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0530, wR2 = 0.1262
R indices (all data)	R1 = 0.0806, wR2 = 0.1500
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.419 and -0.439 e.Å ⁻³

Annexe

Bond lengths [$\text{\AA}$]

P(1)-N(3)	1.6486(19)	C(4')-H(4C)	0.9900	C(12')-H(12E)	0.9800
P(1)-N(2)	1.651(2)	C(4')-H(4D)	0.9900	C(12')-H(12F)	0.9800
P(1)-C(1)	1.715(3)	C(5')-C(6')	1.538(10)	C(13')-H(13D)	0.9800
P(1)-Si(1)	2.2806(8)	C(5')-H(5C)	0.9900	C(13')-H(13E)	0.9800
Si(1)-N(1)	1.7515(18)	C(5')-H(5D)	0.9900	C(13')-H(13F)	0.9800
Si(1)-C(30)	1.794(2)	C(6')-C(7')	1.544(9)	C(14)-C(17')	1.444(10)
Si(1)-C(31)	1.797(2)	C(6')-H(6')	1.0000	C(14)-C(16)	1.479(5)
Si(2)-N(3)	1.757(2)	C(7')-H(7C)	0.9900	C(14)-C(15)	1.527(5)
Si(2)-N(2)	1.765(2)	C(7')-H(7D)	0.9900	C(14)-C(17)	1.528(5)
Si(2)-C(9)	1.837(3)	C(8)-H(8A)	0.9800	C(14)-C(16')	1.538(10)
Si(2)-C(8)	1.846(3)	C(8)-H(8B)	0.9800	C(14)-C(15')	1.559(10)
N(1)-C(2)	1.363(3)	C(8)-H(8C)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800
N(1)-C(18)	1.451(3)	C(9)-H(9A)	0.9800	C(15)-H(15B)	0.9800
N(3)-C(14)	1.493(3)	C(9)-H(9B)	0.9800	C(15)-H(15C)	0.9800
C(1)-C(2)	1.376(3)	C(9)-H(9C)	0.9800	C(16)-H(16A)	0.9800
C(1)-C(6')	1.578(7)	N(2)-C(10')	1.478(10)	C(16)-H(16B)	0.9800
C(1)-C(6)	1.585(6)	N(2)-C(10)	1.490(9)	C(16)-H(16C)	0.9800
C(2)-C(3')	1.516(9)	C(10)-C(13)	1.481(13)	C(17)-H(17A)	0.9800
C(2)-C(3)	1.531(7)	C(10)-C(11)	1.497(10)	C(17)-H(17B)	0.9800
C(3)-C(4)	1.540(8)	C(10)-C(12)	1.596(17)	C(17)-H(17C)	0.9800
C(3)-C(7)	1.552(8)	C(11)-H(11A)	0.9800	C(15')-H(15D)	0.9800
C(3)-H(3)	1.0000	C(11)-H(11B)	0.9800	C(15')-H(15E)	0.9800
C(4)-C(5)	1.548(8)	C(11)-H(11C)	0.9800	C(15')-H(15F)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9900	C(12)-H(12A)	0.9800	C(16')-H(16D)	0.9800
C(4)-H(4B)	0.9900	C(12)-H(12B)	0.9800	C(16')-H(16E)	0.9800
C(5)-C(6)	1.530(7)	C(12)-H(12C)	0.9800	C(16')-H(16F)	0.9800
C(5)-H(5A)	0.9900	C(13)-H(13A)	0.9800	C(17')-H(17D)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9900	C(13)-H(13B)	0.9800	C(17')-H(17E)	0.9800
C(6)-C(7)	1.540(8)	C(13)-H(13C)	0.9800	C(17')-H(17F)	0.9800
C(6)-H(6)	1.0000	C(10'')-C(13')	1.481(13)	C(18)-C(23)	1.401(3)
C(7)-H(7A)	0.9900	C(10'')-C(11')	1.506(12)	C(18)-C(19)	1.404(3)
C(7)-H(7B)	0.9900	C(10'')-C(12')	1.568(18)	C(19)-C(20)	1.385(4)
C(3')-C(4')	1.536(11)	C(11')-H(11D)	0.9800	C(19)-C(24)	1.521(4)
C(3')-C(7')	1.558(11)	C(11')-H(11E)	0.9800	C(20)-C(21)	1.367(5)
C(3')-H(3')	1.0000	C(11')-H(11F)	0.9800	C(20)-H(20)	0.9500
C(4')-C(5')	1.549(10)	C(12')-H(12D)	0.9800	C(21)-C(22)	1.373(5)

Annexe

C(21)-H(21)	0.9500	C(39)-C(40)	1.382(4)	C(57)-C(58)	1.385(3)
C(22)-C(23)	1.397(4)	C(39)-H(39)	0.9500	C(58)-F(12)	1.347(3)
C(22)-H(22)	0.9500	C(40)-C(41)	1.367(4)	C(58)-C(59)	1.366(4)
C(23)-C(27)	1.510(4)	C(40)-H(40)	0.9500	C(59)-F(13)	1.344(3)
C(24)-C(25)	1.530(4)	C(41)-C(42)	1.368(5)	C(59)-C(60)	1.375(4)
C(24)-C(26)	1.535(4)	C(41)-H(41)	0.9500	C(60)-F(14)	1.344(3)
C(24)-H(24)	1.0000	C(42)-C(43)	1.387(4)	C(60)-C(61)	1.377(3)
C(25)-H(25A)	0.9800	C(42)-H(42)	0.9500	C(61)-F(15)	1.353(3)
C(25)-H(25B)	0.9800	C(43)-H(43)	0.9500	C(62)-C(63)	1.389(3)
C(25)-H(25C)	0.9800	B(1)-C(62)	1.650(3)	C(62)-C(67)	1.391(3)
C(26)-H(26A)	0.9800	B(1)-C(50)	1.655(3)	C(63)-F(16)	1.349(3)
C(26)-H(26B)	0.9800	B(1)-C(56)	1.656(3)	C(63)-C(64)	1.374(4)
C(26)-H(26C)	0.9800	B(1)-C(44)	1.657(3)	C(64)-F(17)	1.344(3)
C(27)-C(28)	1.522(5)	C(44)-C(49)	1.385(3)	C(64)-C(65)	1.360(4)
C(27)-C(29)	1.526(4)	C(44)-C(45)	1.394(3)	C(65)-F(18)	1.348(3)
C(27)-H(27)	1.0000	C(45)-F(1)	1.355(2)	C(65)-C(66)	1.375(5)
C(28)-H(28A)	0.9800	C(45)-C(46)	1.375(3)	C(66)-F(19)	1.346(3)
C(28)-H(28B)	0.9800	C(46)-F(2)	1.343(3)	C(66)-C(67)	1.373(4)
C(28)-H(28C)	0.9800	C(46)-C(47)	1.372(4)	C(67)-F(20)	1.359(3)
C(29)-H(29A)	0.9800	C(47)-F(3)	1.347(3)	C(68)-C(69)	1.497(8)
C(29)-H(29B)	0.9800	C(47)-C(48)	1.376(4)	C(68)-H(68A)	0.9800
C(29)-H(29C)	0.9800	C(48)-F(4)	1.345(3)	C(68)-H(68B)	0.9800
C(30)-C(31)	1.359(3)	C(48)-C(49)	1.382(3)	C(68)-H(68C)	0.9800
C(30)-C(32)	1.474(3)	C(49)-F(5)	1.352(3)	C(69)-C(70)	1.521(8)
C(31)-C(38)	1.465(3)	C(50)-C(55)	1.384(3)	C(69)-H(69A)	0.9900
C(32)-C(33)	1.376(3)	C(50)-C(51)	1.396(3)	C(69)-H(69B)	0.9900
C(32)-C(37)	1.388(3)	C(51)-F(6)	1.349(3)	C(70)-C(71)	1.564(8)
C(33)-C(34)	1.389(4)	C(51)-C(52)	1.376(3)	C(70)-H(70A)	0.9900
C(33)-H(33)	0.9500	C(52)-F(7)	1.342(3)	C(70)-H(70B)	0.9900
C(34)-C(35)	1.357(4)	C(52)-C(53)	1.372(4)	C(71)-C(72)	1.506(8)
C(34)-H(34)	0.9500	C(53)-F(8)	1.353(3)	C(71)-H(71A)	0.9900
C(35)-C(36)	1.359(5)	C(53)-C(54)	1.354(4)	C(71)-H(71B)	0.9900
C(35)-H(35)	0.9500	C(54)-F(9)	1.352(3)	C(72)-H(72A)	0.9800
C(36)-C(37)	1.383(4)	C(54)-C(55)	1.388(4)	C(72)-H(72B)	0.9800
C(36)-H(36)	0.9500	C(55)-F(10)	1.356(3)	C(72)-H(72C)	0.9800
C(37)-H(37)	0.9500	C(56)-C(57)	1.379(3)	C(80)-Cl(2)	1.81(3)
C(38)-C(43)	1.387(3)	C(56)-C(61)	1.399(3)	C(80)-Cl(3)	1.81(3)
C(38)-C(39)	1.393(3)	C(57)-F(11)	1.350(2)	C(80)-Cl(1)	1.81(3)

Annexe

C(80)-H(80)	1.0000	C(80')-Cl(3')	1.81(3)	C(80')-H(80')	1.0000
C(80')-Cl(1')	1.80(3)	C(80')-Cl(2')	1.82(3)		

Annexe

angles [°]

N(3)-P(1)-N(2)	88.50(10)	C(2)-C(3)-H(3)	116.6	C(5')-C(4')-H(4D)	110.9
N(3)-P(1)-C(1)	120.74(14)	C(4)-C(3)-H(3)	116.6	H(4C)-C(4')-H(4D)	109.0
N(2)-P(1)-C(1)	120.87(14)	C(7)-C(3)-H(3)	116.6	C(6')-C(5')-C(4')	103.0(6)
N(3)-P(1)-Si(1)	119.01(8)	C(3)-C(4)-C(5)	104.4(5)	C(6')-C(5')-H(5C)	111.2
N(2)-P(1)-Si(1)	119.21(8)	C(3)-C(4)-H(4A)	110.9	C(4')-C(5')-H(5C)	111.2
C(1)-P(1)-Si(1)	91.58(9)	C(5)-C(4)-H(4A)	110.9	C(6')-C(5')-H(5D)	111.2
N(1)-Si(1)-C(30)	126.31(9)	C(3)-C(4)-H(4B)	110.9	C(4')-C(5')-H(5D)	111.2
N(1)-Si(1)-C(31)	127.26(9)	C(5)-C(4)-H(4B)	110.9	H(5C)-C(5')-H(5D)	109.1
C(30)-Si(1)-C(31)	44.46(10)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.9	C(5')-C(6')-C(7')	100.6(6)
N(1)-Si(1)-P(1)	93.18(6)	C(6)-C(5)-C(4)	102.3(4)	C(5')-C(6')-C(1)	97.2(6)
C(30)-Si(1)-P(1)	132.56(7)	C(6)-C(5)-H(5A)	111.3	C(7')-C(6')-C(1)	104.1(5)
C(31)-Si(1)-P(1)	131.82(7)	C(4)-C(5)-H(5A)	111.3	C(5')-C(6')-H(6')	117.3
N(3)-Si(2)-N(2)	81.64(9)	C(6)-C(5)-H(5B)	111.3	C(7')-C(6')-H(6')	117.3
N(3)-Si(2)-C(9)	114.40(12)	C(4)-C(5)-H(5B)	111.3	C(1)-C(6')-H(6')	117.3
N(2)-Si(2)-C(9)	113.92(12)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.2	C(6')-C(7')-C(3')	94.0(6)
N(3)-Si(2)-C(8)	115.83(12)	C(5)-C(6)-C(7)	101.0(4)	C(6')-C(7')-H(7C)	112.9
N(2)-Si(2)-C(8)	115.01(12)	C(5)-C(6)-C(1)	101.0(4)	C(3')-C(7')-H(7C)	112.9
C(9)-Si(2)-C(8)	112.69(12)	C(7)-C(6)-C(1)	103.4(4)	C(6')-C(7')-H(7D)	112.9
C(2)-N(1)-C(18)	121.50(18)	C(5)-C(6)-H(6)	116.3	C(3')-C(7')-H(7D)	112.9
C(2)-N(1)-Si(1)	113.75(15)	C(7)-C(6)-H(6)	116.3	H(7C)-C(7')-H(7D)	110.3
C(18)-N(1)-Si(1)	124.37(15)	C(1)-C(6)-H(6)	116.3	Si(2)-C(8)-H(8A)	109.5
C(14)-N(3)-P(1)	130.46(16)	C(6)-C(7)-C(3)	93.9(5)	Si(2)-C(8)-H(8B)	109.5
C(14)-N(3)-Si(2)	134.44(16)	C(6)-C(7)-H(7A)	112.9	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
P(1)-N(3)-Si(2)	95.10(10)	C(3)-C(7)-H(7A)	112.9	Si(2)-C(8)-H(8C)	109.5
C(2)-C(1)-C(6')	105.9(3)	C(6)-C(7)-H(7B)	112.9	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
C(2)-C(1)-C(6)	105.1(3)	C(3)-C(7)-H(7B)	112.9	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(2)-C(1)-P(1)	116.72(19)	H(7A)-C(7)-H(7B)	110.4	Si(2)-C(9)-H(9A)	109.5
C(6')-C(1)-P(1)	132.9(3)	C(2)-C(3')-C(4')	100.9(6)	Si(2)-C(9)-H(9B)	109.5
C(6)-C(1)-P(1)	136.4(2)	C(2)-C(3')-C(7')	103.0(6)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
N(1)-C(2)-C(1)	124.7(2)	C(4')-C(3')-C(7')	100.9(7)	Si(2)-C(9)-H(9C)	109.5
N(1)-C(2)-C(3')	126.8(4)	C(2)-C(3')-H(3')	116.5	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(1)-C(2)-C(3')	107.2(4)	C(4')-C(3')-H(3')	116.5	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
N(1)-C(2)-C(3)	127.2(3)	C(7')-C(3')-H(3')	116.5	C(10')-N(2)-P(1)	126.6(5)
C(1)-C(2)-C(3)	107.7(3)	C(3')-C(4')-C(5')	104.1(7)	C(10)-N(2)-P(1)	134.2(4)
C(2)-C(3)-C(4)	101.6(5)	C(3')-C(4')-H(4C)	110.9	C(10')-N(2)-Si(2)	138.6(5)
C(2)-C(3)-C(7)	102.2(5)	C(5')-C(4')-H(4C)	110.9	C(10)-N(2)-Si(2)	129.9(4)
C(4)-C(3)-C(7)	100.6(5)	C(3')-C(4')-H(4D)	110.9	P(1)-N(2)-Si(2)	94.71(10)

Annexe

C(13)-C(10)-N(2)	112.0(9)	H(12D)-C(12')-H(12E)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
C(13)-C(10)-C(11)	115.0(11)	C(10')-C(12')-H(12F)	109.5	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
N(2)-C(10)-C(11)	111.2(9)	H(12D)-C(12')-H(12F)	109.5	C(14)-C(15')-H(15D)	109.5
C(13)-C(10)-C(12)	105.8(8)	H(12E)-C(12')-H(12F)	109.5	C(14)-C(15')-H(15E)	109.5
N(2)-C(10)-C(12)	107.8(8)	C(10')-C(13')-H(13D)	109.5	H(15D)-C(15')-H(15E)	109.5
C(11)-C(10)-C(12)	104.3(12)	C(10')-C(13')-H(13E)	109.5	C(14)-C(15')-H(15F)	109.5
C(10)-C(11)-H(11A)	109.5	H(13D)-C(13')-H(13E)	109.5	H(15D)-C(15')-H(15F)	109.5
C(10)-C(11)-H(11B)	109.5	C(10')-C(13')-H(13F)	109.5	H(15E)-C(15')-H(15F)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	H(13D)-C(13')-H(13F)	109.5	C(14)-C(16')-H(16D)	109.5
C(10)-C(11)-H(11C)	109.5	H(13E)-C(13')-H(13F)	109.5	C(14)-C(16')-H(16E)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(17')-C(14)-N(3)	107.1(4)	H(16D)-C(16')-H(16E)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(16)-C(14)-N(3)	107.8(3)	C(14)-C(16')-H(16F)	109.5
C(10)-C(12)-H(12A)	109.5	C(16)-C(14)-C(15)	111.1(4)	H(16D)-C(16')-H(16F)	109.5
C(10)-C(12)-H(12B)	109.5	N(3)-C(14)-C(15)	108.1(3)	H(16E)-C(16')-H(16F)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(16)-C(14)-C(17)	111.8(4)	C(14)-C(17')-H(17D)	109.5
C(10)-C(12)-H(12C)	109.5	N(3)-C(14)-C(17)	111.0(2)	C(14)-C(17')-H(17E)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(15)-C(14)-C(17)	107.1(4)	H(17D)-C(17')-H(17E)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(17')-C(14)-C(16')	113.1(8)	C(14)-C(17')-H(17F)	109.5
C(10)-C(13)-H(13A)	109.5	N(3)-C(14)-C(16')	109.9(5)	H(17D)-C(17')-H(17F)	109.5
C(10)-C(13)-H(13B)	109.5	C(17')-C(14)-C(15')	111.2(8)	H(17E)-C(17')-H(17F)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	N(3)-C(14)-C(15')	109.5(4)	C(23)-C(18)-C(19)	122.6(2)
C(10)-C(13)-H(13C)	109.5	C(16')-C(14)-C(15')	105.9(8)	C(23)-C(18)-N(1)	118.3(2)
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15A)	109.5	C(19)-C(18)-N(1)	119.1(2)
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15B)	109.5	C(20)-C(19)-C(18)	117.7(3)
N(2)-C(10')-C(13')	106.8(9)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(20)-C(19)-C(24)	119.5(3)
N(2)-C(10')-C(11')	112.6(10)	C(14)-C(15)-H(15C)	109.5	C(18)-C(19)-C(24)	122.8(2)
C(13')-C(10')-C(11')	114.8(13)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	C(21)-C(20)-C(19)	120.9(3)
N(2)-C(10')-C(12')	107.1(10)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(21)-C(20)-H(20)	119.5
C(13')-C(10')-C(12')	108.3(10)	C(14)-C(16)-H(16A)	109.5	C(19)-C(20)-H(20)	119.5
C(11')-C(10')-C(12')	106.9(11)	C(14)-C(16)-H(16B)	109.5	C(20)-C(21)-C(22)	120.8(3)
C(10')-C(11')-H(11D)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(20)-C(21)-H(21)	119.6
C(10')-C(11')-H(11E)	109.5	C(14)-C(16)-H(16C)	109.5	C(22)-C(21)-H(21)	119.6
H(11D)-C(11')-H(11E)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(21)-C(22)-C(23)	121.5(3)
C(10')-C(11')-H(11F)	109.5	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(21)-C(22)-H(22)	119.3
H(11D)-C(11')-H(11F)	109.5	C(14)-C(17)-H(17A)	109.5	C(23)-C(22)-H(22)	119.3
H(11E)-C(11')-H(11F)	109.5	C(14)-C(17)-H(17B)	109.5	C(22)-C(23)-C(18)	116.5(3)
C(10')-C(12')-H(12D)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	C(22)-C(23)-C(27)	120.3(3)
C(10')-C(12')-H(12E)	109.5	C(14)-C(17)-H(17C)	109.5	C(18)-C(23)-C(27)	123.1(2)

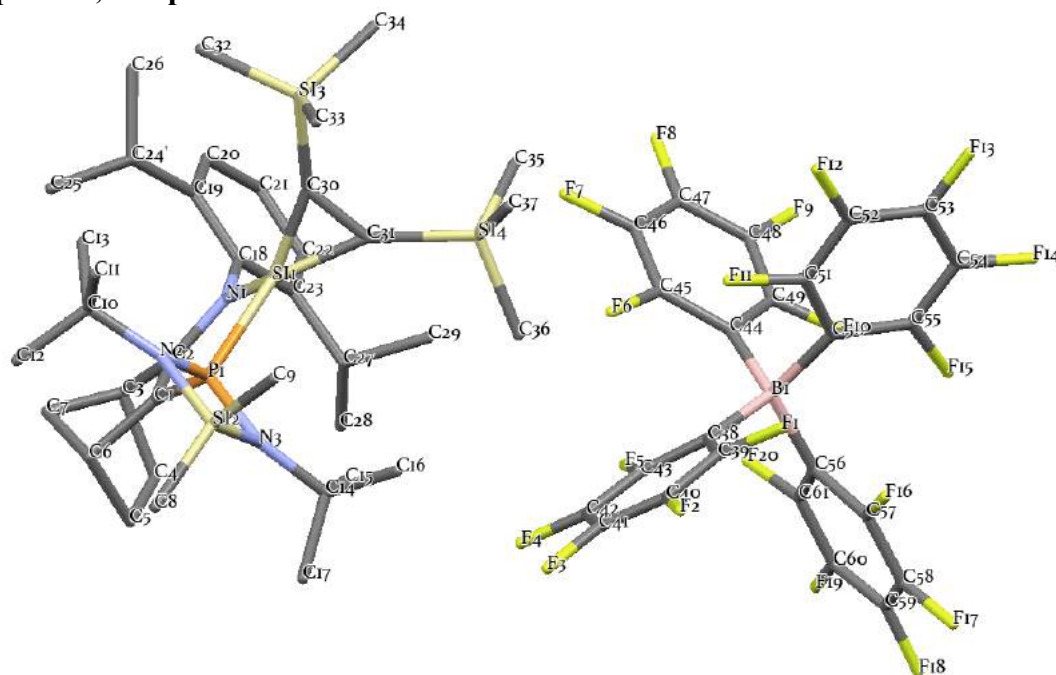
Annexe

C(19)-C(24)-C(25)	111.2(3)	C(32)-C(30)-Si(1)	156.64(17)	C(42)-C(43)-H(43)	119.6
C(19)-C(24)-C(26)	112.4(3)	C(30)-C(31)-C(38)	135.5(2)	C(38)-C(43)-H(43)	119.6
C(25)-C(24)-C(26)	110.1(2)	C(30)-C(31)-Si(1)	67.66(13)	C(62)-B(1)-C(50)	115.16(18)
C(19)-C(24)-H(24)	107.6	C(38)-C(31)-Si(1)	156.71(18)	C(62)-B(1)-C(56)	112.97(17)
C(25)-C(24)-H(24)	107.6	C(33)-C(32)-C(37)	118.3(2)	C(50)-B(1)-C(56)	102.02(18)
C(26)-C(24)-H(24)	107.6	C(33)-C(32)-C(30)	121.6(2)	C(62)-B(1)-C(44)	101.22(18)
C(24)-C(25)-H(25A)	109.5	C(37)-C(32)-C(30)	120.1(2)	C(50)-B(1)-C(44)	112.49(17)
C(24)-C(25)-H(25B)	109.5	C(32)-C(33)-C(34)	120.2(3)	C(56)-B(1)-C(44)	113.51(17)
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5	C(32)-C(33)-H(33)	119.9	C(49)-C(44)-C(45)	113.2(2)
C(24)-C(25)-H(25C)	109.5	C(34)-C(33)-H(33)	119.9	C(49)-C(44)-B(1)	126.68(19)
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5	C(35)-C(34)-C(33)	120.8(3)	C(45)-C(44)-B(1)	119.76(18)
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5	C(35)-C(34)-H(34)	119.6	F(1)-C(45)-C(46)	116.3(2)
C(24)-C(26)-H(26A)	109.5	C(33)-C(34)-H(34)	119.6	F(1)-C(45)-C(44)	118.94(19)
C(24)-C(26)-H(26B)	109.5	C(34)-C(35)-C(36)	119.8(3)	C(46)-C(45)-C(44)	124.8(2)
H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5	C(34)-C(35)-H(35)	120.1	F(2)-C(46)-C(47)	119.8(2)
C(24)-C(26)-H(26C)	109.5	C(36)-C(35)-H(35)	120.1	F(2)-C(46)-C(45)	121.0(2)
H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5	C(35)-C(36)-C(37)	120.5(3)	C(47)-C(46)-C(45)	119.3(2)
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	C(35)-C(36)-H(36)	119.8	F(3)-C(47)-C(46)	120.4(2)
C(23)-C(27)-C(28)	111.2(3)	C(37)-C(36)-H(36)	119.8	F(3)-C(47)-C(48)	120.7(2)
C(23)-C(27)-C(29)	111.8(3)	C(36)-C(37)-C(32)	120.4(3)	C(46)-C(47)-C(48)	118.9(2)
C(28)-C(27)-C(29)	110.0(3)	C(36)-C(37)-H(37)	119.8	F(4)-C(48)-C(47)	119.7(2)
C(23)-C(27)-H(27)	107.9	C(32)-C(37)-H(37)	119.8	F(4)-C(48)-C(49)	120.5(2)
C(28)-C(27)-H(27)	107.9	C(43)-C(38)-C(39)	117.9(2)	C(47)-C(48)-C(49)	119.9(2)
C(29)-C(27)-H(27)	107.9	C(43)-C(38)-C(31)	120.8(2)	F(5)-C(49)-C(48)	114.6(2)
C(27)-C(28)-H(28A)	109.5	C(39)-C(38)-C(31)	121.3(2)	F(5)-C(49)-C(44)	121.4(2)
C(27)-C(28)-H(28B)	109.5	C(40)-C(39)-C(38)	120.8(3)	C(48)-C(49)-C(44)	124.0(2)
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(40)-C(39)-H(39)	119.6	C(55)-C(50)-C(51)	113.0(2)
C(27)-C(28)-H(28C)	109.5	C(38)-C(39)-H(39)	119.6	C(55)-C(50)-B(1)	128.5(2)
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	C(41)-C(40)-C(39)	120.4(3)	C(51)-C(50)-B(1)	118.29(19)
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(41)-C(40)-H(40)	119.8	F(6)-C(51)-C(52)	116.5(2)
C(27)-C(29)-H(29A)	109.5	C(39)-C(40)-H(40)	119.8	F(6)-C(51)-C(50)	118.8(2)
C(27)-C(29)-H(29B)	109.5	C(40)-C(41)-C(42)	119.9(3)	C(52)-C(51)-C(50)	124.7(2)
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	C(40)-C(41)-H(41)	120.0	F(7)-C(52)-C(53)	120.0(2)
C(27)-C(29)-H(29C)	109.5	C(42)-C(41)-H(41)	120.0	F(7)-C(52)-C(51)	121.1(2)
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	C(41)-C(42)-C(43)	120.3(3)	C(53)-C(52)-C(51)	118.9(3)
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	C(41)-C(42)-H(42)	119.9	F(8)-C(53)-C(54)	120.7(2)
C(31)-C(30)-C(32)	135.2(2)	C(43)-C(42)-H(42)	119.9	F(8)-C(53)-C(52)	119.7(3)
C(31)-C(30)-Si(1)	67.88(13)	C(42)-C(43)-C(38)	120.7(3)	C(54)-C(53)-C(52)	119.6(2)

Annexe

F(9)-C(54)-C(53)	120.2(2)	F(16)-C(63)-C(62)	120.9(2)	C(71)-C(70)-H(70A)	109.2
F(9)-C(54)-C(55)	119.8(3)	C(64)-C(63)-C(62)	124.8(2)	C(69)-C(70)-H(70B)	109.2
C(53)-C(54)-C(55)	119.9(2)	F(17)-C(64)-C(65)	120.1(3)	C(71)-C(70)-H(70B)	109.2
F(10)-C(55)-C(50)	120.6(2)	F(17)-C(64)-C(63)	120.1(3)	H(70A)-C(70)-H(70B)	107.9
F(10)-C(55)-C(54)	115.5(2)	C(65)-C(64)-C(63)	119.7(3)	C(72)-C(71)-C(70)	108.7(5)
C(50)-C(55)-C(54)	123.9(2)	F(18)-C(65)-C(64)	121.0(3)	C(72)-C(71)-H(71A)	110.0
C(57)-C(56)-C(61)	113.2(2)	F(18)-C(65)-C(66)	120.1(3)	C(70)-C(71)-H(71A)	110.0
C(57)-C(56)-B(1)	127.33(19)	C(64)-C(65)-C(66)	118.9(3)	C(72)-C(71)-H(71B)	110.0
C(61)-C(56)-B(1)	119.29(18)	F(19)-C(66)-C(67)	120.0(3)	C(70)-C(71)-H(71B)	110.0
F(11)-C(57)-C(56)	121.64(19)	F(19)-C(66)-C(65)	120.4(3)	H(71A)-C(71)-H(71B)	108.3
F(11)-C(57)-C(58)	114.28(19)	C(67)-C(66)-C(65)	119.5(3)	C(71)-C(72)-H(72A)	109.5
C(56)-C(57)-C(58)	124.1(2)	F(20)-C(67)-C(66)	116.6(2)	C(71)-C(72)-H(72B)	109.5
F(12)-C(58)-C(59)	120.1(2)	F(20)-C(67)-C(62)	118.9(2)	H(72A)-C(72)-H(72B)	109.5
F(12)-C(58)-C(57)	119.8(2)	C(66)-C(67)-C(62)	124.6(2)	C(71)-C(72)-H(72C)	109.5
C(59)-C(58)-C(57)	120.0(2)	C(69)-C(68)-H(68A)	109.5	H(72A)-C(72)-H(72C)	109.5
F(13)-C(59)-C(58)	120.6(2)	C(69)-C(68)-H(68B)	109.5	H(72B)-C(72)-H(72C)	109.5
F(13)-C(59)-C(60)	120.5(2)	H(68A)-C(68)-H(68B)	109.5	Cl(2)-C(80)-Cl(3)	103(2)
C(58)-C(59)-C(60)	118.9(2)	C(69)-C(68)-H(68C)	109.5	Cl(2)-C(80)-Cl(1)	102(2)
F(14)-C(60)-C(59)	120.1(2)	H(68A)-C(68)-H(68C)	109.5	Cl(3)-C(80)-Cl(1)	101(2)
F(14)-C(60)-C(61)	120.6(2)	H(68B)-C(68)-H(68C)	109.5	Cl(2)-C(80)-H(80)	116.3
C(59)-C(60)-C(61)	119.4(2)	C(68)-C(69)-C(70)	113.7(5)	Cl(3)-C(80)-H(80)	116.3
F(15)-C(61)-C(60)	116.62(19)	C(68)-C(69)-H(69A)	108.8	Cl(1)-C(80)-H(80)	116.3
F(15)-C(61)-C(56)	118.9(2)	C(70)-C(69)-H(69A)	108.8	Cl(1')-C(80')-Cl(3')	99(2)
C(60)-C(61)-C(56)	124.4(2)	C(68)-C(69)-H(69B)	108.8	Cl(1')-C(80')-Cl(2')	94(2)
C(63)-C(62)-C(67)	112.5(2)	C(70)-C(69)-H(69B)	108.8	Cl(3')-C(80')-Cl(2')	92(2)
C(63)-C(62)-B(1)	127.1(2)	H(69A)-C(69)-H(69B)	107.7	Cl(1')-C(80')-H(80')	121.5
C(67)-C(62)-B(1)	119.8(2)	C(69)-C(70)-C(71)	112.0(5)	Cl(3')-C(80')-H(80')	121.5
F(16)-C(63)-C(64)	114.3(2)	C(69)-C(70)-H(70A)	109.2	Cl(2')-C(80')-H(80')	121.5

Composé 14, Chapitre 3



Empirical formula	C ₆₁ H ₆₇ B F ₂₀ N ₃ P Si ₄	
Formula weight	1376.31	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 13.4614(12) Å	α = 90°.
	b = 13.2582(11) Å	β = 97.281(3)°.
	c = 36.906(3) Å	γ = 90°.
Volume	6533.6(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.399 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.214 mm ⁻¹	
F(000)	2840	
Crystal size	0.200 x 0.150 x 0.100 mm ³	
Theta range for data collection	2.963 to 25.271°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -44 ≤ l ≤ 44	
Reflections collected	140753	
Independent reflections	11809 [R(int) = 0.0560]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7451 and 0.6870	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11809 / 250 / 892	
Goodness-of-fit on F ²	1.072	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0918	
R indices (all data)	R1 = 0.0682, wR2 = 0.1005	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.352 and -0.295 e.Å ⁻³	

Annexe

Bond lengths [$\text{\AA}$]

P(1)-N(3)	1.6545(19)	C(5)-H(5B)	0.9900	C(14)-C(17)	1.522(4)
P(1)-N(2)	1.657(2)	C(6)-C(7)	1.525(6)	C(14)-C(16)	1.525(4)
P(1)-C(1)	1.714(2)	C(6)-H(6)	1.0000	C(14)-C(15)	1.528(4)
P(1)-Si(1)	2.2627(9)	C(7)-H(7A)	0.9900	C(15)-H(15A)	0.9800
Si(1)-N(1)	1.7640(19)	C(7)-H(7B)	0.9900	C(15)-H(15B)	0.9800
Si(1)-C(30)	1.795(2)	C(3')-C(7')	1.55(2)	C(15)-H(15C)	0.9800
Si(1)-C(31)	1.803(2)	C(3')-C(4')	1.55(2)	C(16)-H(16A)	0.9800
Si(2)-N(2)	1.759(2)	C(3')-H(3')	1.0000	C(16)-H(16B)	0.9800
Si(2)-N(3)	1.766(2)	C(4')-C(5')	1.545(11)	C(16)-H(16C)	0.9800
Si(2)-C(9)	1.838(3)	C(4')-H(4C)	0.9900	C(17)-H(17A)	0.9800
Si(2)-C(8)	1.840(3)	C(4')-H(4D)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9800
Si(3)-C(34)	1.843(3)	C(5')-C(6')	1.563(15)	C(17)-H(17C)	0.9800
Si(3)-C(32)	1.852(3)	C(5')-H(5C)	0.9900	C(18)-C(19)	1.398(3)
Si(3)-C(33)	1.857(4)	C(5')-H(5D)	0.9900	C(18)-C(23)	1.398(3)
Si(3)-C(30)	1.881(2)	C(6')-C(7')	1.536(14)	C(19)-C(20)	1.392(3)
Si(4)-C(36)	1.852(3)	C(6')-H(6')	1.0000	C(19)-C(24')	1.518(4)
Si(4)-C(35)	1.861(3)	C(7')-H(7C)	0.9900	C(19)-C(24)	1.518(4)
Si(4)-C(37)	1.868(3)	C(7')-H(7D)	0.9900	C(20)-C(21)	1.373(4)
Si(4)-C(31)	1.894(2)	C(8)-H(8A)	0.9800	C(20)-H(20)	0.9500
N(1)-C(2)	1.372(3)	C(8)-H(8B)	0.9800	C(21)-C(22)	1.372(4)
N(1)-C(18)	1.460(3)	C(8)-H(8C)	0.9800	C(21)-H(21)	0.9500
N(2)-C(10)	1.486(3)	C(9)-H(9A)	0.9800	C(22)-C(23)	1.395(3)
N(3)-C(14)	1.485(3)	C(9)-H(9B)	0.9800	C(22)-H(22)	0.9500
C(1)-C(2)	1.379(3)	C(9)-H(9C)	0.9800	C(23)-C(27)	1.515(4)
C(1)-C(6)	1.524(5)	C(10)-C(11)	1.503(4)	C(24)-C(25)	1.522(9)
C(1)-C(6')	1.550(13)	C(10)-C(12)	1.511(4)	C(24)-C(26)	1.532(9)
C(2)-C(3')	1.508(14)	C(10)-C(13)	1.511(4)	C(24)-H(24)	1.0000
C(2)-C(3)	1.508(6)	C(11)-H(11A)	0.9800	C(25)-H(25A)	0.9800
C(3)-C(7)	1.548(9)	C(11)-H(11B)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
C(3)-C(4)	1.559(11)	C(11)-H(11C)	0.9800	C(25)-H(25C)	0.9800
C(3)-H(3)	1.0000	C(12)-H(12A)	0.9800	C(26)-H(26A)	0.9800
C(4)-C(5)	1.545(5)	C(12)-H(12B)	0.9800	C(26)-H(26B)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9900	C(12)-H(12C)	0.9800	C(26)-H(26C)	0.9800
C(4)-H(4B)	0.9900	C(13)-H(13A)	0.9800	C(24')-C(26')	1.521(11)
C(5)-C(6)	1.543(6)	C(13)-H(13B)	0.9800	C(24')-C(25')	1.543(11)
C(5)-H(5A)	0.9900	C(13)-H(13C)	0.9800	C(24')-H(24')	1.0000

Annexe

C(25')-H(25D)	0.9800	C(36)-H(36A)	0.9800	C(47)-C(48)	1.371(4)
C(25')-H(25E)	0.9800	C(36)-H(36B)	0.9800	C(48)-F(9)	1.351(3)
C(25')-H(25F)	0.9800	C(36)-H(36C)	0.9800	C(48)-C(49)	1.371(3)
C(26')-H(26D)	0.9800	C(37)-H(37A)	0.9800	C(49)-F(10)	1.357(3)
C(26')-H(26E)	0.9800	C(37)-H(37B)	0.9800	C(50)-C(51)	1.384(4)
C(26')-H(26F)	0.9800	C(37)-H(37C)	0.9800	C(50)-C(55)	1.387(4)
C(27)-C(29)	1.520(4)	B(1)-C(50)	1.651(4)	C(51)-F(11)	1.351(4)
C(27)-C(28)	1.543(4)	B(1)-C(56)	1.651(4)	C(51)-C(52)	1.375(4)
C(27)-H(27)	1.0000	B(1)-C(38)	1.651(4)	C(52)-F(12)	1.340(4)
C(28)-H(28A)	0.9800	B(1)-C(44)	1.660(4)	C(52)-C(53)	1.363(6)
C(28)-H(28B)	0.9800	C(38)-C(39)	1.384(3)	C(53)-F(13)	1.338(4)
C(28)-H(28C)	0.9800	C(38)-C(43)	1.393(3)	C(53)-C(54)	1.372(6)
C(29)-H(29A)	0.9800	C(39)-F(1)	1.353(3)	C(54)-F(14)	1.352(4)
C(29)-H(29B)	0.9800	C(39)-C(40)	1.380(4)	C(54)-C(55)	1.384(4)
C(29)-H(29C)	0.9800	C(40)-F(2)	1.346(3)	C(55)-F(15)	1.358(4)
C(30)-C(31)	1.362(3)	C(40)-C(41)	1.365(4)	C(56)-C(61)	1.384(4)
C(32)-H(32A)	0.9800	C(41)-F(3)	1.345(3)	C(56)-C(57)	1.393(4)
C(32)-H(32B)	0.9800	C(41)-C(42)	1.371(4)	C(57)-F(16)	1.348(3)
C(32)-H(32C)	0.9800	C(42)-F(4)	1.354(3)	C(57)-C(58)	1.374(4)
C(33)-H(33A)	0.9800	C(42)-C(43)	1.372(3)	C(58)-F(17)	1.347(3)
C(33)-H(33B)	0.9800	C(43)-F(5)	1.356(3)	C(58)-C(59)	1.369(5)
C(33)-H(33C)	0.9800	C(44)-C(45)	1.384(3)	C(59)-F(18)	1.349(3)
C(34)-H(34A)	0.9800	C(44)-C(49)	1.389(3)	C(59)-C(60)	1.368(4)
C(34)-H(34B)	0.9800	C(45)-F(6)	1.354(3)	C(60)-F(19)	1.346(3)
C(34)-H(34C)	0.9800	C(45)-C(46)	1.378(3)	C(60)-C(61)	1.379(4)
C(35)-H(35A)	0.9800	C(46)-F(7)	1.343(3)	C(61)-F(20)	1.352(3)
C(35)-H(35B)	0.9800	C(46)-C(47)	1.369(4)		
C(35)-H(35C)	0.9800	C(47)-F(8)	1.342(3)		

Annexe

angles [°]

N(3)-P(1)-N(2)	88.49(10)	C(14)-N(3)-Si(2)	133.78(16)	C(6)-C(7)-H(7A)	112.7
N(3)-P(1)-C(1)	121.67(11)	P(1)-N(3)-Si(2)	94.72(10)	C(3)-C(7)-H(7A)	112.7
N(2)-P(1)-C(1)	118.82(11)	C(2)-C(1)-C(6)	107.4(3)	C(6)-C(7)-H(7B)	112.7
N(3)-P(1)-Si(1)	119.01(8)	C(2)-C(1)-C(6')	103.9(5)	C(3)-C(7)-H(7B)	112.7
N(2)-P(1)-Si(1)	120.01(8)	C(2)-C(1)-P(1)	116.13(18)	H(7A)-C(7)-H(7B)	110.2
C(1)-P(1)-Si(1)	91.89(8)	C(6)-C(1)-P(1)	136.5(2)	C(2)-C(3')-C(7')	101.4(11)
N(1)-Si(1)-C(30)	131.82(10)	C(6')-C(1)-P(1)	137.9(5)	C(2)-C(3')-C(4')	102.1(14)
N(1)-Si(1)-C(31)	130.79(10)	N(1)-C(2)-C(1)	125.9(2)	C(7')-C(3')-C(4')	100.9(11)
C(30)-Si(1)-C(31)	44.48(11)	N(1)-C(2)-C(3')	125.3(6)	C(2)-C(3')-H(3')	116.6
N(1)-Si(1)-P(1)	94.19(7)	C(1)-C(2)-C(3')	108.8(6)	C(7')-C(3')-H(3')	116.6
C(30)-Si(1)-P(1)	125.13(9)	N(1)-C(2)-C(3)	127.6(3)	C(4')-C(3')-H(3')	116.6
C(31)-Si(1)-P(1)	128.42(8)	C(1)-C(2)-C(3)	106.5(3)	C(5')-C(4')-C(3')	104.3(9)
N(2)-Si(2)-N(3)	81.92(9)	C(2)-C(3)-C(7)	100.2(4)	C(5')-C(4')-H(4C)	110.9
N(2)-Si(2)-C(9)	114.20(13)	C(2)-C(3)-C(4)	104.4(6)	C(3')-C(4')-H(4C)	110.9
N(3)-Si(2)-C(9)	116.59(12)	C(7)-C(3)-C(4)	100.0(4)	C(5')-C(4')-H(4D)	110.9
N(2)-Si(2)-C(8)	115.66(13)	C(2)-C(3)-H(3)	116.5	C(3')-C(4')-H(4D)	110.9
N(3)-Si(2)-C(8)	114.61(13)	C(7)-C(3)-H(3)	116.5	H(4C)-C(4')-H(4D)	108.9
C(9)-Si(2)-C(8)	111.17(15)	C(4)-C(3)-H(3)	116.5	C(4')-C(5')-C(6')	101.6(8)
C(34)-Si(3)-C(32)	109.15(18)	C(5)-C(4)-C(3)	103.8(4)	C(4')-C(5')-H(5C)	111.5
C(34)-Si(3)-C(33)	111.21(17)	C(5)-C(4)-H(4A)	111.0	C(6')-C(5')-H(5C)	111.5
C(32)-Si(3)-C(33)	109.6(2)	C(3)-C(4)-H(4A)	111.0	C(4')-C(5')-H(5D)	111.5
C(34)-Si(3)-C(30)	108.98(13)	C(5)-C(4)-H(4B)	111.0	C(6')-C(5')-H(5D)	111.5
C(32)-Si(3)-C(30)	112.11(14)	C(3)-C(4)-H(4B)	111.0	H(5C)-C(5')-H(5D)	109.3
C(33)-Si(3)-C(30)	105.78(14)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.0	C(7')-C(6')-C(1)	105.2(9)
C(36)-Si(4)-C(35)	110.96(13)	C(6)-C(5)-C(4)	103.0(3)	C(7')-C(6')-C(5')	100.7(10)
C(36)-Si(4)-C(37)	107.73(13)	C(6)-C(5)-H(5A)	111.2	C(1)-C(6')-C(5')	100.9(9)
C(35)-Si(4)-C(37)	110.67(15)	C(4)-C(5)-H(5A)	111.2	C(7')-C(6')-H(6')	116.0
C(36)-Si(4)-C(31)	110.30(12)	C(6)-C(5)-H(5B)	111.2	C(1)-C(6')-H(6')	116.0
C(35)-Si(4)-C(31)	108.26(13)	C(4)-C(5)-H(5B)	111.2	C(5')-C(6')-H(6')	116.0
C(37)-Si(4)-C(31)	108.91(12)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.1	C(6')-C(7')-C(3')	93.4(10)
C(2)-N(1)-C(18)	119.83(18)	C(1)-C(6)-C(7)	100.9(3)	C(6')-C(7')-H(7C)	113.0
C(2)-N(1)-Si(1)	111.85(14)	C(1)-C(6)-C(5)	103.8(3)	C(3')-C(7')-H(7C)	113.0
C(18)-N(1)-Si(1)	128.32(15)	C(7)-C(6)-C(5)	100.6(4)	C(6')-C(7')-H(7D)	113.0
C(10)-N(2)-P(1)	130.84(17)	C(1)-C(6)-H(6)	116.4	C(3')-C(7')-H(7D)	113.0
C(10)-N(2)-Si(2)	133.32(16)	C(7)-C(6)-H(6)	116.4	H(7C)-C(7')-H(7D)	110.4
P(1)-N(2)-Si(2)	94.86(10)	C(5)-C(6)-H(6)	116.4	Si(2)-C(8)-H(8A)	109.5
C(14)-N(3)-P(1)	131.27(16)	C(6)-C(7)-C(3)	95.0(4)	Si(2)-C(8)-H(8B)	109.5

Annexe

H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(17)-C(14)-C(15)	110.0(2)	C(22)-C(23)-C(27)	119.0(2)
Si(2)-C(8)-H(8C)	109.5	C(16)-C(14)-C(15)	109.5(2)	C(18)-C(23)-C(27)	123.5(2)
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15A)	109.5	C(19)-C(24)-C(25)	110.5(6)
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15B)	109.5	C(19)-C(24)-C(26)	113.5(8)
Si(2)-C(9)-H(9A)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(25)-C(24)-C(26)	109.5(6)
Si(2)-C(9)-H(9B)	109.5	C(14)-C(15)-H(15C)	109.5	C(19)-C(24)-H(24)	107.7
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	107.7
Si(2)-C(9)-H(9C)	109.5	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(26)-C(24)-H(24)	107.7
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	C(14)-C(16)-H(16A)	109.5	C(24)-C(25)-H(25A)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(14)-C(16)-H(16B)	109.5	C(24)-C(25)-H(25B)	109.5
N(2)-C(10)-C(11)	107.6(2)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
N(2)-C(10)-C(12)	109.5(2)	C(14)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(25)-H(25C)	109.5
C(11)-C(10)-C(12)	110.2(3)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
N(2)-C(10)-C(13)	110.3(2)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(11)-C(10)-C(13)	110.1(3)	C(14)-C(17)-H(17A)	109.5	C(24)-C(26)-H(26A)	109.5
C(12)-C(10)-C(13)	109.1(3)	C(14)-C(17)-H(17B)	109.5	C(24)-C(26)-H(26B)	109.5
C(10)-C(11)-H(11A)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(10)-C(11)-H(11B)	109.5	C(14)-C(17)-H(17C)	109.5	C(24)-C(26)-H(26C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
C(10)-C(11)-H(11C)	109.5	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(19)-C(18)-C(23)	121.9(2)	C(19)-C(24')-C(26')	110.1(9)
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(19)-C(18)-N(1)	119.0(2)	C(19)-C(24')-C(25')	110.2(7)
C(10)-C(12)-H(12A)	109.5	C(23)-C(18)-N(1)	119.1(2)	C(26')-C(24')-C(25')	110.1(8)
C(10)-C(12)-H(12B)	109.5	C(20)-C(19)-C(18)	117.9(2)	C(19)-C(24')-H(24')	108.8
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(20)-C(19)-C(24')	118.9(2)	C(26')-C(24')-H(24')	108.8
C(10)-C(12)-H(12C)	109.5	C(18)-C(19)-C(24')	123.2(2)	C(25')-C(24')-H(24')	108.8
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(20)-C(19)-C(24)	118.9(2)	C(24')-C(25')-H(25D)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(18)-C(19)-C(24)	123.2(2)	C(24')-C(25')-H(25E)	109.5
C(10)-C(13)-H(13A)	109.5	C(21)-C(20)-C(19)	121.2(2)	H(25D)-C(25')-H(25E)	109.5
C(10)-C(13)-H(13B)	109.5	C(21)-C(20)-H(20)	119.4	C(24')-C(25')-H(25F)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(19)-C(20)-H(20)	119.4	H(25D)-C(25')-H(25F)	109.5
C(10)-C(13)-H(13C)	109.5	C(22)-C(21)-C(20)	120.1(2)	H(25E)-C(25')-H(25F)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(22)-C(21)-H(21)	120.0	C(24')-C(26')-H(26D)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(20)-C(21)-H(21)	120.0	C(24')-C(26')-H(26E)	109.5
N(3)-C(14)-C(17)	108.1(2)	C(21)-C(22)-C(23)	121.5(3)	H(26D)-C(26')-H(26E)	109.5
N(3)-C(14)-C(16)	108.0(2)	C(21)-C(22)-H(22)	119.3	C(24')-C(26')-H(26F)	109.5
C(17)-C(14)-C(16)	110.4(2)	C(23)-C(22)-H(22)	119.3	H(26D)-C(26')-H(26F)	109.5
N(3)-C(14)-C(15)	110.78(19)	C(22)-C(23)-C(18)	117.5(2)	H(26E)-C(26')-H(26F)	109.5

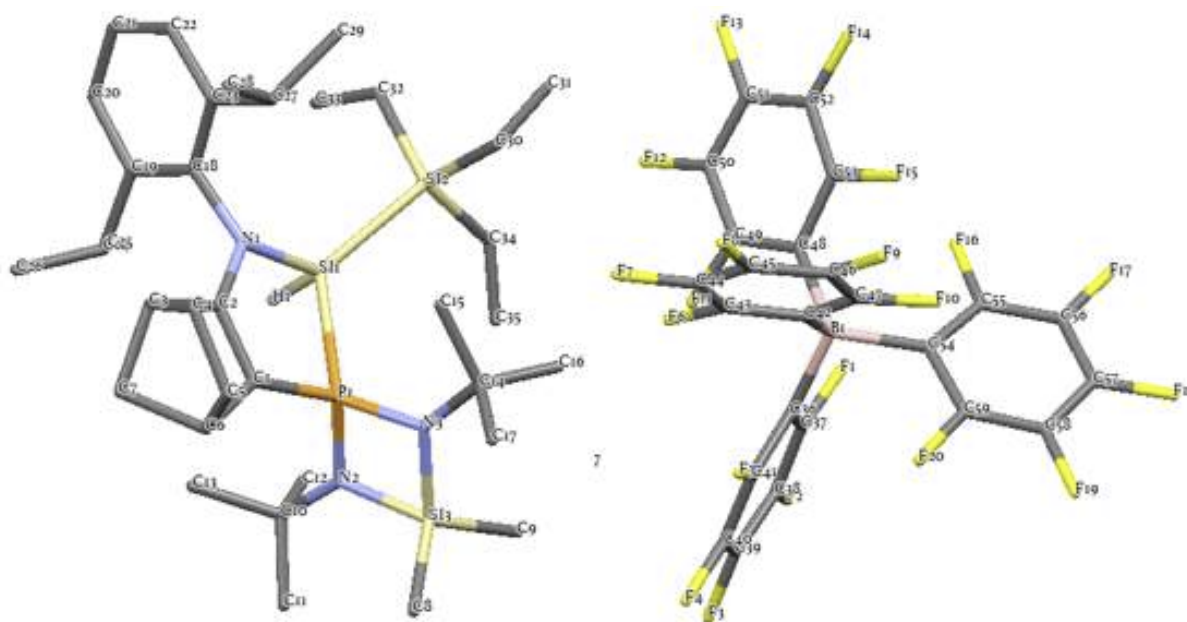
Annexe

C(23)-C(27)-C(29)	110.0(2)	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5	F(3)-C(41)-C(42)	120.4(2)
C(23)-C(27)-C(28)	112.8(2)	Si(3)-C(34)-H(34C)	109.5	C(40)-C(41)-C(42)	118.8(2)
C(29)-C(27)-C(28)	108.3(2)	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5	F(4)-C(42)-C(41)	119.7(2)
C(23)-C(27)-H(27)	108.5	H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5	F(4)-C(42)-C(43)	120.6(2)
C(29)-C(27)-H(27)	108.5	Si(4)-C(35)-H(35A)	109.5	C(41)-C(42)-C(43)	119.6(2)
C(28)-C(27)-H(27)	108.5	Si(4)-C(35)-H(35B)	109.5	F(5)-C(43)-C(42)	116.1(2)
C(27)-C(28)-H(28A)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5	F(5)-C(43)-C(38)	119.4(2)
C(27)-C(28)-H(28B)	109.5	Si(4)-C(35)-H(35C)	109.5	C(42)-C(43)-C(38)	124.5(2)
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5	C(45)-C(44)-C(49)	112.7(2)
C(27)-C(28)-H(28C)	109.5	H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5	C(45)-C(44)-B(1)	125.8(2)
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	Si(4)-C(36)-H(36A)	109.5	C(49)-C(44)-B(1)	120.5(2)
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	Si(4)-C(36)-H(36B)	109.5	F(6)-C(45)-C(46)	114.7(2)
C(27)-C(29)-H(29A)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5	F(6)-C(45)-C(44)	120.9(2)
C(27)-C(29)-H(29B)	109.5	Si(4)-C(36)-H(36C)	109.5	C(46)-C(45)-C(44)	124.4(2)
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5	F(7)-C(46)-C(47)	119.7(2)
C(27)-C(29)-H(29C)	109.5	H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5	F(7)-C(46)-C(45)	120.4(2)
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	Si(4)-C(37)-H(37A)	109.5	C(47)-C(46)-C(45)	119.8(2)
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	Si(4)-C(37)-H(37B)	109.5	F(8)-C(47)-C(46)	120.8(2)
C(31)-C(30)-Si(1)	68.10(14)	H(37A)-C(37)-H(37B)	109.5	F(8)-C(47)-C(48)	120.6(2)
C(31)-C(30)-Si(3)	135.12(19)	Si(4)-C(37)-H(37C)	109.5	C(46)-C(47)-C(48)	118.6(2)
Si(1)-C(30)-Si(3)	155.95(15)	H(37A)-C(37)-H(37C)	109.5	F(9)-C(48)-C(47)	119.6(2)
C(30)-C(31)-Si(1)	67.42(14)	H(37B)-C(37)-H(37C)	109.5	F(9)-C(48)-C(49)	120.9(2)
C(30)-C(31)-Si(4)	136.67(19)	C(50)-B(1)-C(56)	113.9(2)	C(47)-C(48)-C(49)	119.5(2)
Si(1)-C(31)-Si(4)	155.87(14)	C(50)-B(1)-C(38)	114.5(2)	F(10)-C(49)-C(48)	115.7(2)
Si(3)-C(32)-H(32A)	109.5	C(56)-B(1)-C(38)	101.92(19)	F(10)-C(49)-C(44)	119.3(2)
Si(3)-C(32)-H(32B)	109.5	C(50)-B(1)-C(44)	99.05(19)	C(48)-C(49)-C(44)	124.9(2)
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5	C(56)-B(1)-C(44)	114.4(2)	C(51)-C(50)-C(55)	112.7(3)
Si(3)-C(32)-H(32C)	109.5	C(38)-B(1)-C(44)	113.8(2)	C(51)-C(50)-B(1)	120.5(2)
H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5	C(39)-C(38)-C(43)	112.9(2)	C(55)-C(50)-B(1)	125.8(3)
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5	C(39)-C(38)-B(1)	126.4(2)	F(11)-C(51)-C(52)	115.4(3)
Si(3)-C(33)-H(33A)	109.5	C(43)-C(38)-B(1)	120.3(2)	F(11)-C(51)-C(50)	119.4(2)
Si(3)-C(33)-H(33B)	109.5	F(1)-C(39)-C(40)	115.2(2)	C(52)-C(51)-C(50)	125.2(3)
H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5	F(1)-C(39)-C(38)	120.6(2)	F(12)-C(52)-C(53)	119.6(3)
Si(3)-C(33)-H(33C)	109.5	C(40)-C(39)-C(38)	124.2(2)	F(12)-C(52)-C(51)	120.8(4)
H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5	F(2)-C(40)-C(41)	119.5(2)	C(53)-C(52)-C(51)	119.6(4)
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5	F(2)-C(40)-C(39)	120.6(2)	F(13)-C(53)-C(52)	121.6(4)
Si(3)-C(34)-H(34A)	109.5	C(41)-C(40)-C(39)	119.9(2)	F(13)-C(53)-C(54)	119.9(4)
Si(3)-C(34)-H(34B)	109.5	F(3)-C(41)-C(40)	120.8(2)	C(52)-C(53)-C(54)	118.5(3)

Annexe

F(14)-C(54)-C(53)	120.5(3)	C(57)-C(56)-B(1)	119.9(2)	F(18)-C(59)-C(58)	120.8(3)
F(14)-C(54)-C(55)	119.3(4)	F(16)-C(57)-C(58)	116.0(2)	C(60)-C(59)-C(58)	119.1(3)
C(53)-C(54)-C(55)	120.2(3)	F(16)-C(57)-C(56)	119.4(2)	F(19)-C(60)-C(59)	119.7(3)
F(15)-C(55)-C(54)	115.3(3)	C(58)-C(57)-C(56)	124.6(3)	F(19)-C(60)-C(61)	120.6(3)
F(15)-C(55)-C(50)	120.8(2)	F(17)-C(58)-C(59)	119.9(3)	C(59)-C(60)-C(61)	119.7(3)
C(54)-C(55)-C(50)	123.9(3)	F(17)-C(58)-C(57)	120.8(3)	F(20)-C(61)-C(60)	114.8(2)
C(61)-C(56)-C(57)	112.9(2)	C(59)-C(58)-C(57)	119.3(3)	F(20)-C(61)-C(56)	120.9(2)
C(61)-C(56)-B(1)	126.9(2)	F(18)-C(59)-C(60)	120.0(3)	C(60)-C(61)-C(56)	124.3(3)

Composé 16, Chapitre 3



Empirical formula	C ₆₀ H ₆₆ B Cl ₃ F ₂₀ N ₃ P Si ₃	
Formula weight	1441.55	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 26.0596(14) Å	α = 90°.
	b = 25.8516(14) Å	β = 113.2867(17)°.
	c = 22.3477(12) Å	γ = 90°.
Volume	13828.8(13) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.385 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.301 mm ⁻¹	
F(000)	5920	
Crystal size	0.560 x 0.200 x 0.160 mm ³	
Theta range for data collection	5.110 to 25.874°.	
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 31, -31 ≤ k ≤ 31, -27 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	143028	
Independent reflections	13254 [R(int) = 0.0520]	
Completeness to theta = 25.242°	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7453 and 0.6672	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13254 / 688 / 1069	
Goodness-of-fit on F ²	1.027	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0718, wR2 = 0.1960	
R indices (all data)	R1 = 0.1115, wR2 = 0.2333	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.041 and -0.742 e.Å ⁻³	

Annexe

Bond lengths [Å]

P(1)-N(3)	1.652(3)	C(35)-H(35C)	0.9800	C(7)-H(7A)	0.9900
P(1)-N(2)	1.662(3)	Si(2')-C(34')	1.826(14)	C(7)-H(7B)	0.9900
P(1)-C(1)	1.727(4)	Si(2')-C(30')	1.883(14)	C(8)-H(8A)	0.9800
P(1)-Si(1)	2.2994(15)	Si(2')-C(32')	1.893(13)	C(8)-H(8B)	0.9800
N(1)-C(2)	1.375(5)	C(30')-C(31')	1.286(16)	C(8)-H(8C)	0.9800
N(1)-C(18)	1.454(5)	C(30')-H(30C)	0.9900	C(9)-H(9A)	0.9800
N(1)-Si(1)	1.764(3)	C(30')-H(30D)	0.9900	C(9)-H(9B)	0.9800
N(2)-C(10)	1.482(5)	C(31')-H(31D)	0.9800	C(9)-H(9C)	0.9800
N(2)-Si(3)	1.760(3)	C(31')-H(31E)	0.9800	C(10)-C(12')	1.469(11)
N(3)-C(14)	1.491(5)	C(31')-H(31F)	0.9800	C(10)-C(11)	1.482(10)
N(3)-Si(3)	1.759(3)	C(32')-C(33')	1.432(16)	C(10)-C(12)	1.491(11)
Si(3)-C(8)	1.839(5)	C(32')-H(32C)	0.9900	C(10)-C(13')	1.526(11)
Si(3)-C(9)	1.841(5)	C(32')-H(32D)	0.9900	C(10)-C(11')	1.547(10)
Si(1)-Si(2)	2.346(4)	C(33')-H(33D)	0.9800	C(10)-C(13)	1.569(11)
Si(1)-Si(2')	2.357(9)	C(33')-H(33E)	0.9800	C(11)-H(11A)	0.9800
Si(1)-H(1)	1.53(4)	C(33')-H(33F)	0.9800	C(11)-H(11B)	0.9800
Si(2)-C(34)	1.804(11)	C(34')-C(35')	1.337(16)	C(11)-H(11C)	0.9800
Si(2)-C(32)	1.871(11)	C(34')-H(34C)	0.9900	C(12)-H(12A)	0.9800
Si(2)-C(30)	1.920(12)	C(34')-H(34D)	0.9900	C(12)-H(12B)	0.9800
C(30)-C(31)	1.268(14)	C(35')-H(35D)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800
C(30)-H(30A)	0.9900	C(35')-H(35E)	0.9800	C(13)-H(13A)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9900	C(35')-H(35F)	0.9800	C(13)-H(13B)	0.9800
C(31)-H(31A)	0.9800	C(1)-C(2)	1.356(6)	C(13)-H(13C)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800	C(1)-C(6)	1.520(6)	C(11')-H(11D)	0.9800
C(31)-H(31C)	0.9800	C(2)-C(3)	1.524(6)	C(11')-H(11E)	0.9800
C(32)-C(33)	1.442(14)	C(3)-C(7)	1.536(7)	C(11')-H(11F)	0.9800
C(32)-H(32A)	0.9900	C(3)-C(4)	1.556(7)	C(12')-H(12D)	0.9800
C(32)-H(32B)	0.9900	C(3)-H(3)	1.0000	C(12')-H(12E)	0.9800
C(33)-H(33A)	0.9800	C(4)-C(5)	1.531(8)	C(12')-H(12F)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800	C(4)-H(4A)	0.9900	C(13')-H(13D)	0.9800
C(33)-H(33C)	0.9800	C(4)-H(4B)	0.9900	C(13')-H(13E)	0.9800
C(34)-C(35)	1.331(14)	C(5)-C(6)	1.507(8)	C(13')-H(13F)	0.9800
C(34)-H(34A)	0.9900	C(5)-H(5A)	0.9900	C(14)-C(16)	1.497(7)
C(34)-H(34B)	0.9900	C(5)-H(5B)	0.9900	C(14)-C(17)	1.514(7)
C(35)-H(35A)	0.9800	C(6)-C(7)	1.553(7)	C(14)-C(15)	1.528(6)
C(35)-H(35B)	0.9800	C(6)-H(6)	1.0000	C(15)-H(15A)	0.9800

Annexe

C(15)-H(15B)	0.9800	C(29)-H(29C)	0.9800	C(46)-C(47)	1.382(6)
C(15)-H(15C)	0.9800	B(1)-C(48)	1.653(5)	C(48)-C(49)	1.380(5)
C(16)-H(16A)	0.9800	B(1)-C(54)	1.654(5)	C(48)-C(53)	1.384(5)
C(16)-H(16B)	0.9800	B(1)-C(36)	1.655(5)	C(49)-C(50)	1.377(6)
C(16)-H(16C)	0.9800	B(1)-C(42)	1.663(5)	C(50)-C(51)	1.359(6)
C(17)-H(17A)	0.9800	F(1)-C(37)	1.348(4)	C(51)-C(52)	1.369(6)
C(17)-H(17B)	0.9800	F(2)-C(38)	1.350(4)	C(52)-C(53)	1.363(6)
C(17)-H(17C)	0.9800	F(3)-C(39)	1.346(4)	C(54)-C(55)	1.384(5)
C(18)-C(19)	1.401(5)	F(4)-C(40)	1.343(5)	C(54)-C(59)	1.386(5)
C(18)-C(23)	1.408(5)	F(5)-C(41)	1.353(4)	C(55)-C(56)	1.371(6)
C(19)-C(20)	1.390(6)	F(6)-C(43)	1.359(4)	C(56)-C(57)	1.369(6)
C(19)-C(24)	1.528(6)	F(7)-C(44)	1.350(5)	C(57)-C(58)	1.355(6)
C(20)-C(21)	1.367(7)	F(8)-C(45)	1.343(5)	C(58)-C(59)	1.375(6)
C(20)-H(20)	0.9500	F(9)-C(46)	1.352(5)	C(71)-Cl(5)	1.622(16)
C(21)-C(22)	1.367(7)	F(10)-C(47)	1.348(4)	C(71)-Cl(6)	1.633(16)
C(21)-H(21)	0.9500	F(11)-C(49)	1.352(4)	C(71)-Cl(4)	1.645(17)
C(22)-C(23)	1.386(6)	F(12)-C(50)	1.348(4)	C(71)-H(71)	1.0000
C(22)-H(22)	0.9500	F(13)-C(51)	1.345(5)	C(72)-Cl(7)	1.611(18)
C(23)-C(27)	1.509(6)	F(14)-C(52)	1.346(5)	C(72)-Cl(9)	1.613(18)
C(24)-C(25)	1.520(7)	F(15)-C(53)	1.362(4)	C(72)-Cl(8)	1.624(18)
C(24)-C(26)	1.532(7)	F(16)-C(55)	1.346(4)	C(72)-H(72)	1.0000
C(24)-H(24)	1.0000	F(17)-C(56)	1.343(5)	C(73)-Cl(10)	1.631(16)
C(25)-H(25A)	0.9800	F(18)-C(57)	1.352(5)	C(73)-Cl(11)	1.644(17)
C(25)-H(25B)	0.9800	F(19)-C(58)	1.344(5)	C(73)-Cl(12)	1.648(17)
C(25)-H(25C)	0.9800	F(20)-C(59)	1.353(4)	C(73)-H(73)	1.0000
C(26)-H(26A)	0.9800	C(36)-C(41)	1.384(5)	C(70)-Cl(3)	1.75(2)
C(26)-H(26B)	0.9800	C(36)-C(37)	1.392(5)	C(70)-Cl(1)	1.76(2)
C(26)-H(26C)	0.9800	C(37)-C(38)	1.377(5)	C(70)-Cl(2)	1.76(2)
C(27)-C(28)	1.526(8)	C(38)-C(39)	1.367(6)	C(70)-H(70)	1.0000
C(27)-C(29)	1.533(7)	C(39)-C(40)	1.370(6)	C(70')-Cl(1')	1.75(2)
C(27)-H(27)	1.0000	C(40)-C(41)	1.379(5)	C(70')-Cl(3')	1.77(2)
C(28)-H(28A)	0.9800	C(42)-C(43)	1.384(5)	C(70')-Cl(2')	1.77(2)
C(28)-H(28B)	0.9800	C(42)-C(47)	1.385(5)	C(70')-H(70')	1.0000
C(28)-H(28C)	0.9800	C(43)-C(44)	1.374(6)		
C(29)-H(29A)	0.9800	C(44)-C(45)	1.363(6)		
C(29)-H(29B)	0.9800	C(45)-C(46)	1.366(7)		

Annexe

angles [°]

N(3)-P(1)-N(2)	88.10(15)	C(31)-C(30)-Si(2)	127.1(13)	C(34')-Si(2')-C(30')	107.7(10)
N(3)-P(1)-C(1)	118.84(19)	C(31)-C(30)-H(30A)	105.5	C(34')-Si(2')-C(32')	118.0(10)
N(2)-P(1)-C(1)	118.06(19)	Si(2)-C(30)-H(30A)	105.5	C(30')-Si(2')-C(32')	109.1(9)
N(3)-P(1)-Si(1)	123.65(13)	C(31)-C(30)-H(30B)	105.5	C(34')-Si(2')-Si(1)	101.1(6)
N(2)-P(1)-Si(1)	119.88(14)	Si(2)-C(30)-H(30B)	105.5	C(30')-Si(2')-Si(1)	117.7(7)
C(1)-P(1)-Si(1)	91.35(14)	H(30A)-C(30)-H(30B)	106.1	C(32')-Si(2')-Si(1)	103.6(8)
C(2)-N(1)-C(18)	122.8(3)	C(30)-C(31)-H(31A)	109.5	C(31')-C(30')-Si(2')	130.8(18)
C(2)-N(1)-Si(1)	112.1(2)	C(30)-C(31)-H(31B)	109.5	C(31')-C(30')-H(30C)	104.6
C(18)-N(1)-Si(1)	122.1(3)	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	Si(2')-C(30')-H(30C)	104.6
C(10)-N(2)-P(1)	131.6(3)	C(30)-C(31)-H(31C)	109.5	C(31')-C(30')-H(30D)	104.6
C(10)-N(2)-Si(3)	133.2(3)	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	Si(2')-C(30')-H(30D)	104.6
P(1)-N(2)-Si(3)	94.81(15)	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	H(30C)-C(30')-H(30D)	105.7
C(14)-N(3)-P(1)	130.9(3)	C(33)-C(32)-Si(2)	120.6(11)	C(30')-C(31')-H(31D)	109.5
C(14)-N(3)-Si(3)	133.7(2)	C(33)-C(32)-H(32A)	107.2	C(30')-C(31')-H(31E)	109.5
P(1)-N(3)-Si(3)	95.18(15)	Si(2)-C(32)-H(32A)	107.2	H(31D)-C(31')-H(31E)	109.5
N(3)-Si(3)-N(2)	81.79(14)	C(33)-C(32)-H(32B)	107.2	C(30')-C(31')-H(31F)	109.5
N(3)-Si(3)-C(8)	114.83(19)	Si(2)-C(32)-H(32B)	107.2	H(31D)-C(31')-H(31F)	109.5
N(2)-Si(3)-C(8)	114.3(2)	H(32A)-C(32)-H(32B)	106.8	H(31E)-C(31')-H(31F)	109.5
N(3)-Si(3)-C(9)	115.9(2)	C(32)-C(33)-H(33A)	109.5	C(33')-C(32')-Si(2')	117.0(13)
N(2)-Si(3)-C(9)	116.4(2)	C(32)-C(33)-H(33B)	109.5	C(33')-C(32')-H(32C)	108.1
C(8)-Si(3)-C(9)	111.0(2)	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5	Si(2')-C(32')-H(32C)	108.1
N(1)-Si(1)-P(1)	92.88(12)	C(32)-C(33)-H(33C)	109.5	C(33')-C(32')-H(32D)	108.1
N(1)-Si(1)-Si(2)	121.67(18)	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5	Si(2')-C(32')-H(32D)	108.1
P(1)-Si(1)-Si(2)	124.90(17)	H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5	H(32C)-C(32')-H(32D)	107.3
N(1)-Si(1)-Si(2')	126.9(3)	C(35)-C(34)-Si(2)	133.7(12)	C(32')-C(33')-H(33D)	109.5
P(1)-Si(1)-Si(2')	129.5(3)	C(35)-C(34)-H(34A)	103.8	C(32')-C(33')-H(33E)	109.5
N(1)-Si(1)-H(1)	104.4(16)	Si(2)-C(34)-H(34A)	103.8	H(33D)-C(33')-H(33E)	109.5
P(1)-Si(1)-H(1)	98.5(16)	C(35)-C(34)-H(34B)	103.8	C(32')-C(33')-H(33F)	109.5
Si(2)-Si(1)-H(1)	110.5(16)	Si(2)-C(34)-H(34B)	103.8	H(33D)-C(33')-H(33F)	109.5
Si(2')-Si(1)-H(1)	99.5(16)	H(34A)-C(34)-H(34B)	105.4	H(33E)-C(33')-H(33F)	109.5
C(34)-Si(2)-C(32)	112.8(8)	C(34)-C(35)-H(35A)	109.5	C(35')-C(34')-Si(2')	121.7(13)
C(34)-Si(2)-C(30)	105.9(7)	C(34)-C(35)-H(35B)	109.5	C(35')-C(34')-H(34C)	106.9
C(32)-Si(2)-C(30)	108.0(7)	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5	Si(2')-C(34')-H(34C)	106.9
C(34)-Si(2)-Si(1)	105.1(5)	C(34)-C(35)-H(35C)	109.5	C(35')-C(34')-H(34D)	106.9
C(32)-Si(2)-Si(1)	107.5(5)	H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5	Si(2')-C(34')-H(34D)	106.9
C(30)-Si(2)-Si(1)	117.8(5)	H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5	H(34C)-C(34')-H(34D)	106.7

Annexe

C(34')-C(35')-H(35D)	109.5	C(6)-C(7)-H(7A)	113.0	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(34')-C(35')-H(35E)	109.5	C(3)-C(7)-H(7B)	113.0	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
H(35D)-C(35')-H(35E)	109.5	C(6)-C(7)-H(7B)	113.0	C(10)-C(13)-H(13A)	109.5
C(34')-C(35')-H(35F)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7B)	110.4	C(10)-C(13)-H(13B)	109.5
H(35D)-C(35')-H(35F)	109.5	Si(3)-C(8)-H(8A)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
H(35E)-C(35')-H(35F)	109.5	Si(3)-C(8)-H(8B)	109.5	C(10)-C(13)-H(13C)	109.5
C(2)-C(1)-C(6)	106.8(4)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(2)-C(1)-P(1)	115.9(3)	Si(3)-C(8)-H(8C)	109.5	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(6)-C(1)-P(1)	137.3(3)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(10)-C(11')-H(11D)	109.5
C(1)-C(2)-N(1)	126.8(4)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(10)-C(11')-H(11E)	109.5
C(1)-C(2)-C(3)	107.3(3)	Si(3)-C(9)-H(9A)	109.5	H(11D)-C(11')-H(11E)	109.5
N(1)-C(2)-C(3)	125.9(3)	Si(3)-C(9)-H(9B)	109.5	C(10)-C(11')-H(11F)	109.5
C(2)-C(3)-C(7)	99.0(3)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	H(11D)-C(11')-H(11F)	109.5
C(2)-C(3)-C(4)	105.0(4)	Si(3)-C(9)-H(9C)	109.5	H(11E)-C(11')-H(11F)	109.5
C(7)-C(3)-C(4)	100.9(4)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	C(10)-C(12')-H(12D)	109.5
C(2)-C(3)-H(3)	116.5	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(10)-C(12')-H(12E)	109.5
C(7)-C(3)-H(3)	116.5	C(12')-C(10)-N(2)	108.3(5)	H(12D)-C(12')-H(12E)	109.5
C(4)-C(3)-H(3)	116.5	C(11)-C(10)-N(2)	110.4(5)	C(10)-C(12')-H(12F)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	103.8(4)	C(11)-C(10)-C(12)	111.7(8)	H(12D)-C(12')-H(12F)	109.5
C(5)-C(4)-H(4A)	111.0	N(2)-C(10)-C(12)	107.4(5)	H(12E)-C(12')-H(12F)	109.5
C(3)-C(4)-H(4A)	111.0	C(12')-C(10)-C(13')	113.9(8)	C(10)-C(13')-H(13D)	109.5
C(5)-C(4)-H(4B)	111.0	N(2)-C(10)-C(13')	112.7(5)	C(10)-C(13')-H(13E)	109.5
C(3)-C(4)-H(4B)	111.0	C(12')-C(10)-C(11')	107.5(8)	H(13D)-C(13')-H(13E)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.0	N(2)-C(10)-C(11')	106.8(5)	C(10)-C(13')-H(13F)	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	103.2(4)	C(13')-C(10)-C(11')	107.4(8)	H(13D)-C(13')-H(13F)	109.5
C(6)-C(5)-H(5A)	111.1	C(11)-C(10)-C(13)	109.1(8)	H(13E)-C(13')-H(13F)	109.5
C(4)-C(5)-H(5A)	111.1	N(2)-C(10)-C(13)	109.5(5)	N(3)-C(14)-C(16)	109.3(4)
C(6)-C(5)-H(5B)	111.1	C(12)-C(10)-C(13)	108.8(8)	N(3)-C(14)-C(17)	107.6(4)
C(4)-C(5)-H(5B)	111.1	C(10)-C(11)-H(11A)	109.5	C(16)-C(14)-C(17)	111.1(5)
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.1	C(10)-C(11)-H(11B)	109.5	N(3)-C(14)-C(15)	110.0(3)
C(5)-C(6)-C(1)	107.5(4)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(16)-C(14)-C(15)	110.7(4)
C(5)-C(6)-C(7)	101.6(4)	C(10)-C(11)-H(11C)	109.5	C(17)-C(14)-C(15)	108.1(4)
C(1)-C(6)-C(7)	99.6(4)	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15A)	109.5
C(5)-C(6)-H(6)	115.4	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15B)	109.5
C(1)-C(6)-H(6)	115.4	C(10)-C(12)-H(12A)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(7)-C(6)-H(6)	115.4	C(10)-C(12)-H(12B)	109.5	C(14)-C(15)-H(15C)	109.5
C(3)-C(7)-C(6)	93.4(4)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
C(3)-C(7)-H(7A)	113.0	C(10)-C(12)-H(12C)	109.5	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5

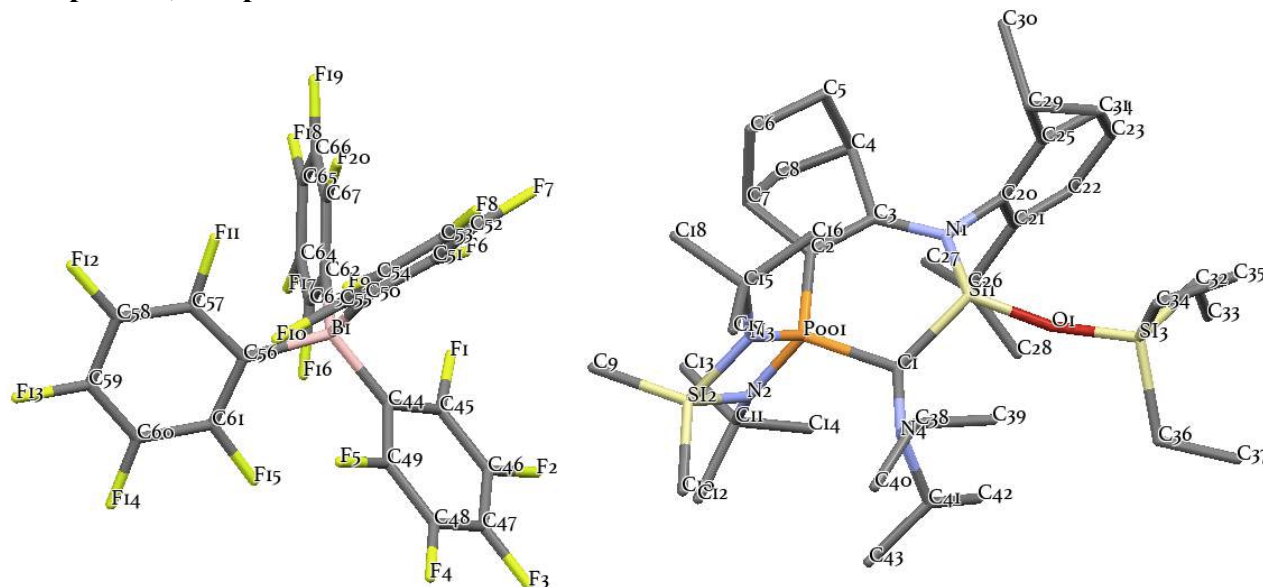
Annexe

C(14)-C(16)-H(16A)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5	F(1)-C(37)-C(36)	119.3(3)
C(14)-C(16)-H(16B)	109.5	C(24)-C(25)-H(25C)	109.5	C(38)-C(37)-C(36)	124.4(4)
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5	F(2)-C(38)-C(39)	120.2(3)
C(14)-C(16)-H(16C)	109.5	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5	F(2)-C(38)-C(37)	120.5(4)
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(26)-H(26A)	109.5	C(39)-C(38)-C(37)	119.3(4)
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(26)-H(26B)	109.5	F(3)-C(39)-C(38)	120.8(4)
C(14)-C(17)-H(17A)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5	F(3)-C(39)-C(40)	120.0(4)
C(14)-C(17)-H(17B)	109.5	C(24)-C(26)-H(26C)	109.5	C(38)-C(39)-C(40)	119.2(3)
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5	F(4)-C(40)-C(39)	119.6(3)
C(14)-C(17)-H(17C)	109.5	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	F(4)-C(40)-C(41)	120.6(4)
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	C(23)-C(27)-C(28)	110.1(4)	C(39)-C(40)-C(41)	119.8(4)
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(23)-C(27)-C(29)	112.1(5)	F(5)-C(41)-C(40)	115.4(3)
C(19)-C(18)-C(23)	122.3(3)	C(28)-C(27)-C(29)	109.3(4)	F(5)-C(41)-C(36)	120.6(3)
C(19)-C(18)-N(1)	119.1(3)	C(23)-C(27)-H(27)	108.4	C(40)-C(41)-C(36)	124.0(3)
C(23)-C(18)-N(1)	118.6(3)	C(28)-C(27)-H(27)	108.4	C(43)-C(42)-C(47)	113.2(3)
C(20)-C(19)-C(18)	116.8(4)	C(29)-C(27)-H(27)	108.4	C(43)-C(42)-B(1)	119.0(3)
C(20)-C(19)-C(24)	120.5(4)	C(27)-C(28)-H(28A)	109.5	C(47)-C(42)-B(1)	127.0(3)
C(18)-C(19)-C(24)	122.7(4)	C(27)-C(28)-H(28B)	109.5	F(6)-C(43)-C(44)	116.3(4)
C(21)-C(20)-C(19)	121.8(4)	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	F(6)-C(43)-C(42)	119.2(3)
C(21)-C(20)-H(20)	119.1	C(27)-C(28)-H(28C)	109.5	C(44)-C(43)-C(42)	124.5(4)
C(19)-C(20)-H(20)	119.1	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	F(7)-C(44)-C(45)	119.5(4)
C(22)-C(21)-C(20)	120.3(4)	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	F(7)-C(44)-C(43)	120.7(4)
C(22)-C(21)-H(21)	119.9	C(27)-C(29)-H(29A)	109.5	C(45)-C(44)-C(43)	119.8(4)
C(20)-C(21)-H(21)	119.9	C(27)-C(29)-H(29B)	109.5	F(8)-C(45)-C(44)	120.7(4)
C(21)-C(22)-C(23)	121.5(4)	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	F(8)-C(45)-C(46)	120.6(4)
C(21)-C(22)-H(22)	119.3	C(27)-C(29)-H(29C)	109.5	C(44)-C(45)-C(46)	118.7(4)
C(23)-C(22)-H(22)	119.3	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	F(9)-C(46)-C(45)	120.0(4)
C(22)-C(23)-C(18)	117.2(4)	H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	F(9)-C(46)-C(47)	120.0(4)
C(22)-C(23)-C(27)	119.6(4)	C(48)-B(1)-C(54)	113.7(3)	C(45)-C(46)-C(47)	120.1(4)
C(18)-C(23)-C(27)	123.1(3)	C(48)-B(1)-C(36)	112.6(3)	F(10)-C(47)-C(46)	114.8(3)
C(25)-C(24)-C(19)	113.6(4)	C(54)-B(1)-C(36)	103.1(3)	F(10)-C(47)-C(42)	121.4(3)
C(25)-C(24)-C(26)	109.9(4)	C(48)-B(1)-C(42)	100.8(3)	C(46)-C(47)-C(42)	123.8(4)
C(19)-C(24)-C(26)	109.9(4)	C(54)-B(1)-C(42)	112.7(3)	C(49)-C(48)-C(53)	112.5(3)
C(25)-C(24)-H(24)	107.8	C(36)-B(1)-C(42)	114.5(3)	C(49)-C(48)-B(1)	127.8(3)
C(19)-C(24)-H(24)	107.8	C(41)-C(36)-C(37)	113.3(3)	C(53)-C(48)-B(1)	119.4(3)
C(26)-C(24)-H(24)	107.8	C(41)-C(36)-B(1)	128.0(3)	F(11)-C(49)-C(50)	114.5(3)
C(24)-C(25)-H(25A)	109.5	C(37)-C(36)-B(1)	118.5(3)	F(11)-C(49)-C(48)	121.2(3)
C(24)-C(25)-H(25B)	109.5	F(1)-C(37)-C(38)	116.2(3)	C(50)-C(49)-C(48)	124.2(4)

Annexe

F(12)-C(50)-C(51)	119.6(4)	C(57)-C(56)-C(55)	119.4(4)	Cl(9)-C(72)-H(72)	100.0
F(12)-C(50)-C(49)	120.6(4)	F(18)-C(57)-C(58)	120.0(4)	Cl(8)-C(72)-H(72)	100.0
C(51)-C(50)-C(49)	119.8(4)	F(18)-C(57)-C(56)	120.3(4)	Cl(10)-C(73)-Cl(11)	117.0(16)
F(13)-C(51)-C(50)	120.6(4)	C(58)-C(57)-C(56)	119.7(4)	Cl(10)-C(73)-Cl(12)	120.4(17)
F(13)-C(51)-C(52)	120.4(4)	F(19)-C(58)-C(57)	120.2(4)	Cl(11)-C(73)-Cl(12)	109.7(16)
C(50)-C(51)-C(52)	118.9(4)	F(19)-C(58)-C(59)	120.8(4)	Cl(10)-C(73)-H(73)	102.1
F(14)-C(52)-C(53)	120.9(4)	C(57)-C(58)-C(59)	119.0(4)	Cl(11)-C(73)-H(73)	102.1
F(14)-C(52)-C(51)	120.1(4)	F(20)-C(59)-C(58)	116.4(3)	Cl(12)-C(73)-H(73)	102.1
C(53)-C(52)-C(51)	119.1(4)	F(20)-C(59)-C(54)	118.9(3)	Cl(3)-C(70)-Cl(1)	106.1(17)
F(15)-C(53)-C(52)	115.6(3)	C(58)-C(59)-C(54)	124.6(4)	Cl(3)-C(70)-Cl(2)	106.6(18)
F(15)-C(53)-C(48)	119.0(3)	Cl(5)-C(71)-Cl(6)	122.0(17)	Cl(1)-C(70)-Cl(2)	92.5(13)
C(52)-C(53)-C(48)	125.4(3)	Cl(5)-C(71)-Cl(4)	112.3(15)	Cl(3)-C(70)-H(70)	116.2
C(55)-C(54)-C(59)	113.0(3)	Cl(6)-C(71)-Cl(4)	116.9(17)	Cl(1)-C(70)-H(70)	116.2
C(55)-C(54)-B(1)	127.2(3)	Cl(5)-C(71)-H(71)	100.0	Cl(2)-C(70)-H(70)	116.2
C(59)-C(54)-B(1)	119.8(3)	Cl(6)-C(71)-H(71)	100.0	Cl(1')-C(70')-Cl(3')	101(2)
F(16)-C(55)-C(56)	114.6(4)	Cl(4)-C(71)-H(71)	100.0	Cl(1')-C(70')-Cl(2')	99(2)
F(16)-C(55)-C(54)	121.3(3)	Cl(7)-C(72)-Cl(9)	112(2)	Cl(3')-C(70')-Cl(2')	100.5(18)
C(56)-C(55)-C(54)	124.2(4)	Cl(7)-C(72)-Cl(8)	128(2)	Cl(1')-C(70')-H(70')	117.8
F(17)-C(56)-C(57)	119.8(4)	Cl(9)-C(72)-Cl(8)	111(2)	Cl(3')-C(70')-H(70')	117.8
F(17)-C(56)-C(55)	120.8(4)	Cl(7)-C(72)-H(72)	100.0	Cl(2')-C(70')-H(70')	117.8

Composé 17, Chapitre 3



Empirical formula	C66.50 H80.50 B Cl11.50 F20 N4 O P Si3	
Formula weight	1511.07	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 12.8863(7) \text{ Å}$ $b = 14.2099(9) \text{ Å}$ $c = 22.6498(15) \text{ Å}$	$\alpha = 107.771(2)^\circ$ $\beta = 95.975(2)^\circ$ $\gamma = 102.665(2)^\circ$
Volume	3787.6(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.325 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.228 mm ⁻¹	
F(000)	1566	
Crystal size	0.600 x 0.500 x 0.400 mm ³	
Theta range for data collection	3.006 to 26.372°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	87525	
Independent reflections	15414 [R(int) = 0.0357]	
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7459 and 0.6826	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15414 / 1095 / 1213	
Goodness-of-fit on F ²	1.046	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0782, wR2 = 0.2073	
R indices (all data)	R1 = 0.0960, wR2 = 0.2264	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.797 and -0.543 e.Å ⁻³	

Annexe

Bond lengths [Å]

P(1)-N(3)	1.656(4)	C(12')-H(12D)	0.9800	C(15)-C(16)	1.515(5)
P(1)-N(2)	1.666(4)	C(12')-H(12E)	0.9800	C(15)-C(18)	1.519(4)
P(1)-N(3')	1.674(17)	C(12')-H(12F)	0.9800	C(15)-C(17)	1.520(5)
P(1)-N(2')	1.698(14)	C(13')-H(13D)	0.9800	C(16)-H(16A)	0.9800
P(1)-C(2)	1.742(4)	C(13')-H(13E)	0.9800	C(16)-H(16B)	0.9800
P(1)-C(1)	1.842(4)	C(13')-H(13F)	0.9800	C(16)-H(16C)	0.9800
P(1)-C(1')	1.875(8)	C(14')-H(14D)	0.9800	C(17)-H(17A)	0.9800
N(2)-C(11)	1.495(6)	C(14')-H(14E)	0.9800	C(17)-H(17B)	0.9800
N(2)-Si(2)	1.766(4)	C(14')-H(14F)	0.9800	C(17)-H(17C)	0.9800
C(11)-C(14)	1.492(8)	Si(2')-N(3')	1.771(15)	C(18)-H(18A)	0.9800
C(11)-C(12)	1.533(8)	Si(2')-C(10')	1.810(16)	C(18)-H(18B)	0.9800
C(11)-C(13)	1.556(9)	Si(2')-C(9')	1.840(16)	C(18)-H(18C)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800	C(9')-H(9D)	0.9800	C(20)-C(21)	1.398(6)
C(12)-H(12B)	0.9800	C(9')-H(9E)	0.9800	C(20)-C(25)	1.401(6)
C(12)-H(12C)	0.9800	C(9')-H(9F)	0.9800	C(20)-N(1)	1.462(5)
C(13)-H(13A)	0.9800	C(10')-H(10D)	0.9800	C(21)-C(22)	1.397(7)
C(13)-H(13B)	0.9800	C(10')-H(10E)	0.9800	C(21)-C(26)	1.542(10)
C(13)-H(13C)	0.9800	C(10')-H(10F)	0.9800	C(21)-C(26')	1.549(14)
C(14)-H(14A)	0.9800	N(3')-C(15)	1.45(2)	C(26)-C(28)	1.519(11)
C(14)-H(14B)	0.9800	C(2)-C(3)	1.361(5)	C(26)-C(27)	1.525(12)
C(14)-H(14C)	0.9800	C(2)-C(7)	1.555(4)	C(26)-H(26)	1.0000
Si(2)-N(3)	1.763(4)	C(3)-N(1)	1.366(5)	C(27)-H(27A)	0.9800
Si(2)-C(10)	1.836(5)	C(3)-C(4)	1.537(5)	C(27)-H(27B)	0.9800
Si(2)-C(9)	1.848(5)	C(4)-C(5)	1.531(7)	C(27)-H(27C)	0.9800
C(9)-H(9A)	0.9800	C(4)-C(8)	1.566(7)	C(28)-H(28A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800	C(4)-H(4)	1.0000	C(28)-H(28B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800	C(5)-C(6)	1.516(7)	C(28)-H(28C)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800	C(5)-H(5A)	0.9900	C(26')-C(28')	1.511(15)
C(10)-H(10B)	0.9800	C(5)-H(5B)	0.9900	C(26')-C(27')	1.526(17)
C(10)-H(10C)	0.9800	C(6)-C(7)	1.516(6)	C(26')-H(26')	1.0000
N(3)-C(15)	1.518(5)	C(6)-H(6A)	0.9900	C(27')-H(27D)	0.9800
N(2')-C(11')	1.507(16)	C(6)-H(6B)	0.9900	C(27')-H(27E)	0.9800
N(2')-Si(2')	1.802(14)	C(7)-C(8)	1.529(6)	C(27')-H(27F)	0.9800
C(11')-C(14')	1.502(18)	C(7)-H(7)	1.0000	C(28')-H(28D)	0.9800
C(11')-C(12')	1.521(18)	C(8)-H(8A)	0.9900	C(28')-H(28E)	0.9800
C(11')-C(13')	1.56(2)	C(8)-H(8B)	0.9900	C(28')-H(28F)	0.9800

Annexe

C(22)-C(23)	1.378(8)	C(53)-C(54)	1.381(6)	C(1)-H(1)	1.0000
C(22)-H(22)	0.9500	C(54)-F(9)	1.339(5)	N(4)-C(38)	1.461(7)
C(23)-C(24)	1.367(7)	C(54)-C(55)	1.382(5)	N(4)-C(41)	1.485(6)
C(23)-H(23)	0.9500	C(55)-F(10)	1.350(4)	C(38)-C(39)	1.518(8)
C(24)-C(25)	1.406(6)	C(56)-C(57)	1.387(5)	C(38)-C(40)	1.524(7)
C(24)-H(24)	0.9500	C(56)-C(61)	1.388(5)	C(38)-H(38)	1.0000
C(25)-C(29)	1.529(7)	C(57)-F(11)	1.349(4)	C(39)-H(39A)	0.9800
C(29)-C(30)	1.523(8)	C(57)-C(58)	1.379(5)	C(39)-H(39B)	0.9800
C(29)-C(31)	1.528(9)	C(58)-F(12)	1.350(4)	C(39)-H(39C)	0.9800
C(29)-H(29)	1.0000	C(58)-C(59)	1.376(6)	C(40)-H(40A)	0.9800
C(30)-H(30A)	0.9800	C(59)-F(13)	1.346(4)	C(40)-H(40B)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800	C(59)-C(60)	1.365(6)	C(40)-H(40C)	0.9800
C(30)-H(30C)	0.9800	C(60)-F(14)	1.345(4)	C(41)-C(43)	1.487(9)
C(31)-H(31A)	0.9800	C(60)-C(61)	1.385(5)	C(41)-C(42)	1.505(9)
C(31)-H(31B)	0.9800	C(61)-F(15)	1.350(4)	C(41)-H(41)	1.0000
C(31)-H(31C)	0.9800	C(62)-C(67)	1.388(5)	C(42)-H(42A)	0.9800
B(1)-C(56)	1.653(5)	C(62)-C(63)	1.399(5)	C(42)-H(42B)	0.9800
B(1)-C(50)	1.655(4)	C(63)-F(16)	1.346(4)	C(42)-H(42C)	0.9800
B(1)-C(62)	1.659(5)	C(63)-C(64)	1.375(5)	C(43)-H(43A)	0.9800
B(1)-C(44)	1.661(5)	C(64)-F(17)	1.356(4)	C(43)-H(43B)	0.9800
C(44)-C(49)	1.391(5)	C(64)-C(65)	1.368(6)	C(43)-H(43C)	0.9800
C(44)-C(45)	1.398(5)	C(65)-F(18)	1.349(5)	Si(1)-O(1)	1.608(4)
C(45)-F(1)	1.342(4)	C(65)-C(66)	1.360(6)	Si(1)-H(1A)	1.36(5)
C(45)-C(46)	1.394(5)	C(66)-F(19)	1.350(5)	O(1)-Si(3)	1.666(4)
C(46)-F(2)	1.345(5)	C(66)-C(67)	1.381(6)	Si(3)-C(32)	1.852(6)
C(46)-C(47)	1.360(6)	C(67)-F(20)	1.359(4)	Si(3)-C(34)	1.871(5)
C(47)-F(3)	1.351(4)	C(68)-Cl(1)	1.554(19)	Si(3)-C(36)	1.872(5)
C(47)-C(48)	1.375(6)	C(68)-Cl(2)	1.557(19)	C(32)-C(33)	1.503(10)
C(48)-F(4)	1.339(5)	C(68)-Cl(3)	1.573(19)	C(32)-H(32A)	0.9900
C(48)-C(49)	1.381(5)	C(68)-H(68)	1.0000	C(32)-H(32B)	0.9900
C(49)-F(5)	1.350(4)	C(68')-Cl(1')	1.558(18)	C(33)-H(33A)	0.9800
C(50)-C(51)	1.387(5)	C(68')-Cl(3')	1.560(18)	C(33)-H(33B)	0.9800
C(50)-C(55)	1.389(5)	C(68')-Cl(2')	1.564(18)	C(33)-H(33C)	0.9800
C(51)-F(6)	1.350(4)	C(68')-H(68')	1.0000	C(34)-C(35)	1.543(7)
C(51)-C(52)	1.387(5)	N(1)-Si(1)	1.781(3)	C(34)-H(34A)	0.9900
C(52)-F(7)	1.347(4)	N(1)-Si(1')	1.861(4)	C(34)-H(34B)	0.9900
C(52)-C(53)	1.359(6)	C(1)-N(4)	1.462(5)	C(35)-H(35A)	0.9800
C(53)-F(8)	1.339(4)	C(1)-Si(1)	1.882(5)	C(35)-H(35B)	0.9800

Annexe

C(35)-H(35C)	0.9800	C(40')-H(40D)	0.9800	C(32')-C(33')	1.506(17)
C(36)-C(37)	1.526(7)	C(40')-H(40E)	0.9800	C(32')-H(32C)	0.9900
C(36)-H(36A)	0.9900	C(40')-H(40F)	0.9800	C(32')-H(32D)	0.9900
C(36)-H(36B)	0.9900	C(41')-C(42')	1.511(17)	C(33')-H(33D)	0.9800
C(37)-H(37A)	0.9800	C(41')-C(43')	1.520(16)	C(33')-H(33E)	0.9800
C(37)-H(37B)	0.9800	C(41')-H(41')	1.0000	C(33')-H(33F)	0.9800
C(37)-H(37C)	0.9800	C(42')-H(42D)	0.9800	C(34')-C(35')	1.534(19)
C(1')-N(4')	1.515(13)	C(42')-H(42E)	0.9800	C(34')-H(34C)	0.9900
C(1')-Si(1')	1.919(11)	C(42')-H(42F)	0.9800	C(34')-H(34D)	0.9900
C(1')-H(1')	1.0000	C(43')-H(43D)	0.9800	C(35')-H(35D)	0.9800
N(4')-C(38')	1.446(15)	C(43')-H(43E)	0.9800	C(35')-H(35E)	0.9800
N(4')-C(41')	1.485(15)	C(43')-H(43F)	0.9800	C(35')-H(35F)	0.9800
C(38')-C(39')	1.486(17)	Si(1')-O(1')	1.586(13)	C(36')-C(37')	1.510(18)
C(38')-C(40')	1.505(15)	Si(1')-H(1B)	1.350(11)	C(36')-H(36C)	0.9900
C(38')-H(38')	1.0000	O(1')-Si(3')	1.697(12)	C(36')-H(36D)	0.9900
C(39')-H(39D)	0.9800	Si(3')-C(36')	1.840(15)	C(37')-H(37D)	0.9800
C(39')-H(39E)	0.9800	Si(3')-C(32')	1.861(15)	C(37')-H(37E)	0.9800
C(39')-H(39F)	0.9800	Si(3')-C(34')	1.873(14)	C(37')-H(37F)	0.9800

Annexe

angles [°]

N(3)-P(1)-N(2)	89.5(2)	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(11')-C(12')-H(12F)	109.5
N(3')-P(1)-N(2')	83.2(8)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(12D)-C(12')-H(12F)	109.5
N(3)-P(1)-C(2)	117.2(3)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	H(12E)-C(12')-H(12F)	109.5
N(2)-P(1)-C(2)	113.7(2)	N(3)-Si(2)-N(2)	83.03(18)	C(11')-C(13')-H(13D)	109.5
N(3')-P(1)-C(2)	118.2(13)	N(3)-Si(2)-C(10)	115.9(4)	C(11')-C(13')-H(13E)	109.5
N(2')-P(1)-C(2)	134.8(7)	N(2)-Si(2)-C(10)	116.7(2)	H(13D)-C(13')-H(13E)	109.5
N(3)-P(1)-C(1)	119.2(4)	N(3)-Si(2)-C(9)	116.4(3)	C(11')-C(13')-H(13F)	109.5
N(2)-P(1)-C(1)	111.9(2)	N(2)-Si(2)-C(9)	114.5(3)	H(13D)-C(13')-H(13F)	109.5
C(2)-P(1)-C(1)	105.00(18)	C(10)-Si(2)-C(9)	108.7(3)	H(13E)-C(13')-H(13F)	109.5
N(3')-P(1)-C(1')	103.9(16)	Si(2)-C(9)-H(9A)	109.5	C(11')-C(14')-H(14D)	109.5
N(2')-P(1)-C(1')	110.7(8)	Si(2)-C(9)-H(9B)	109.5	C(11')-C(14')-H(14E)	109.5
C(2)-P(1)-C(1')	102.3(4)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	H(14D)-C(14')-H(14E)	109.5
C(11)-N(2)-P(1)	134.3(3)	Si(2)-C(9)-H(9C)	109.5	C(11')-C(14')-H(14F)	109.5
C(11)-N(2)-Si(2)	130.2(3)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(14D)-C(14')-H(14F)	109.5
P(1)-N(2)-Si(2)	93.47(18)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	H(14E)-C(14')-H(14F)	109.5
C(14)-C(11)-N(2)	111.6(4)	Si(2)-C(10)-H(10A)	109.5	N(3')-Si(2')-N(2')	77.6(8)
C(14)-C(11)-C(12)	111.9(5)	Si(2)-C(10)-H(10B)	109.5	N(3')-Si(2')-C(10')	119.2(16)
N(2)-C(11)-C(12)	107.4(5)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	N(2')-Si(2')-C(10')	117.4(10)
C(14)-C(11)-C(13)	109.2(6)	Si(2)-C(10)-H(10C)	109.5	N(3')-Si(2')-C(9')	115.5(16)
N(2)-C(11)-C(13)	109.3(4)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	N(2')-Si(2')-C(9')	113.4(12)
C(12)-C(11)-C(13)	107.3(5)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(10')-Si(2')-C(9')	110.4(12)
C(11)-C(12)-H(12A)	109.5	C(15)-N(3)-P(1)	131.5(3)	Si(2')-C(9')-H(9D)	109.5
C(11)-C(12)-H(12B)	109.5	C(15)-N(3)-Si(2)	132.2(4)	Si(2')-C(9')-H(9E)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	P(1)-N(3)-Si(2)	94.0(2)	H(9D)-C(9')-H(9E)	109.5
C(11)-C(12)-H(12C)	109.5	C(11')-N(2')-P(1)	123.2(12)	Si(2')-C(9')-H(9F)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(11')-N(2')-Si(2')	134.1(12)	H(9D)-C(9')-H(9F)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	P(1)-N(2')-Si(2')	98.3(7)	H(9E)-C(9')-H(9F)	109.5
C(11)-C(13)-H(13A)	109.5	C(14')-C(11')-N(2')	115.5(15)	Si(2')-C(10')-H(10D)	109.5
C(11)-C(13)-H(13B)	109.5	C(14')-C(11')-C(12')	109.4(17)	Si(2')-C(10')-H(10E)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	N(2')-C(11')-C(12')	107.0(15)	H(10D)-C(10')-H(10E)	109.5
C(11)-C(13)-H(13C)	109.5	C(14')-C(11')-C(13')	103.1(18)	Si(2')-C(10')-H(10F)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	N(2')-C(11')-C(13')	108.6(16)	H(10D)-C(10')-H(10F)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(12')-C(11')-C(13')	113.5(18)	H(10E)-C(10')-H(10F)	109.5
C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(11')-C(12')-H(12D)	109.5	C(15)-N(3')-P(1)	136.1(14)
C(11)-C(14)-H(14B)	109.5	C(11')-C(12')-H(12E)	109.5	C(15)-N(3')-Si(2')	121.6(12)
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	H(12D)-C(12')-H(12E)	109.5	P(1)-N(3')-Si(2')	100.5(9)

Annexe

C(3)-C(2)-C(7)	104.9(3)	N(3')-C(15)-C(18)	114.0(19)	C(21)-C(26)-H(26)	108.4
C(3)-C(2)-P(1)	128.4(2)	C(16)-C(15)-C(18)	109.9(3)	C(26)-C(27)-H(27A)	109.5
C(7)-C(2)-P(1)	126.7(3)	N(3)-C(15)-C(18)	108.3(4)	C(26)-C(27)-H(27B)	109.5
C(2)-C(3)-N(1)	130.3(3)	N(3')-C(15)-C(17)	105.9(14)	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(2)-C(3)-C(4)	107.7(3)	C(16)-C(15)-C(17)	109.6(3)	C(26)-C(27)-H(27C)	109.5
N(1)-C(3)-C(4)	121.8(3)	N(3)-C(15)-C(17)	107.7(4)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	105.8(3)	C(18)-C(15)-C(17)	109.5(3)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
C(5)-C(4)-C(8)	101.8(4)	C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	C(26)-C(28)-H(28A)	109.5
C(3)-C(4)-C(8)	99.1(3)	C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	C(26)-C(28)-H(28B)	109.5
C(5)-C(4)-H(4)	116.0	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(3)-C(4)-H(4)	116.0	C(15)-C(16)-H(16C)	109.5	C(26)-C(28)-H(28C)	109.5
C(8)-C(4)-H(4)	116.0	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	103.0(4)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(6)-C(5)-H(5A)	111.2	C(15)-C(17)-H(17A)	109.5	C(28')-C(26')-C(27')	109.6(14)
C(4)-C(5)-H(5A)	111.2	C(15)-C(17)-H(17B)	109.5	C(28')-C(26')-C(21)	110.8(12)
C(6)-C(5)-H(5B)	111.2	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	C(27')-C(26')-C(21)	113.5(12)
C(4)-C(5)-H(5B)	111.2	C(15)-C(17)-H(17C)	109.5	C(28')-C(26')-H(26')	107.6
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.1	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	C(27')-C(26')-H(26')	107.6
C(5)-C(6)-C(7)	104.1(4)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(21)-C(26')-H(26')	107.6
C(5)-C(6)-H(6A)	110.9	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5	C(26')-C(27')-H(27D)	109.5
C(7)-C(6)-H(6A)	110.9	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5	C(26')-C(27')-H(27E)	109.5
C(5)-C(6)-H(6B)	110.9	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	H(27D)-C(27')-H(27E)	109.5
C(7)-C(6)-H(6B)	110.9	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5	C(26')-C(27')-H(27F)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.0	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	H(27D)-C(27')-H(27F)	109.5
C(6)-C(7)-C(8)	100.9(4)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	H(27E)-C(27')-H(27F)	109.5
C(6)-C(7)-C(2)	109.4(3)	C(21)-C(20)-C(25)	121.4(4)	C(26')-C(28')-H(28D)	109.5
C(8)-C(7)-C(2)	100.1(3)	C(21)-C(20)-N(1)	118.6(4)	C(26')-C(28')-H(28E)	109.5
C(6)-C(7)-H(7)	114.9	C(25)-C(20)-N(1)	120.0(3)	H(28D)-C(28')-H(28E)	109.5
C(8)-C(7)-H(7)	114.9	C(22)-C(21)-C(20)	118.3(4)	C(26')-C(28')-H(28F)	109.5
C(2)-C(7)-H(7)	114.9	C(22)-C(21)-C(26)	124.4(5)	H(28D)-C(28')-H(28F)	109.5
C(7)-C(8)-C(4)	92.2(3)	C(20)-C(21)-C(26)	117.1(5)	H(28E)-C(28')-H(28F)	109.5
C(7)-C(8)-H(8A)	113.2	C(22)-C(21)-C(26')	108.1(8)	C(23)-C(22)-C(21)	121.2(5)
C(4)-C(8)-H(8A)	113.2	C(20)-C(21)-C(26')	132.5(8)	C(23)-C(22)-H(22)	119.4
C(7)-C(8)-H(8B)	113.2	C(28)-C(26)-C(27)	109.1(9)	C(21)-C(22)-H(22)	119.4
C(4)-C(8)-H(8B)	113.2	C(28)-C(26)-C(21)	113.0(8)	C(24)-C(23)-C(22)	119.8(4)
H(8A)-C(8)-H(8B)	110.6	C(27)-C(26)-C(21)	109.3(8)	C(24)-C(23)-H(23)	120.1
N(3')-C(15)-C(16)	107.9(9)	C(28)-C(26)-H(26)	108.4	C(22)-C(23)-H(23)	120.1
C(16)-C(15)-N(3)	111.9(3)	C(27)-C(26)-H(26)	108.4	C(23)-C(24)-C(25)	121.7(5)

Annexe

C(23)-C(24)-H(24)	119.1	F(3)-C(47)-C(46)	120.2(4)	C(60)-C(59)-C(58)	119.3(3)
C(25)-C(24)-H(24)	119.1	F(3)-C(47)-C(48)	120.0(4)	F(14)-C(60)-C(59)	120.0(3)
C(20)-C(25)-C(24)	117.6(4)	C(46)-C(47)-C(48)	119.8(3)	F(14)-C(60)-C(61)	120.0(4)
C(20)-C(25)-C(29)	124.2(4)	F(4)-C(48)-C(47)	120.4(3)	C(59)-C(60)-C(61)	119.9(3)
C(24)-C(25)-C(29)	118.2(4)	F(4)-C(48)-C(49)	121.0(4)	F(15)-C(61)-C(60)	115.4(3)
C(30)-C(29)-C(31)	111.4(6)	C(47)-C(48)-C(49)	118.6(4)	F(15)-C(61)-C(56)	120.8(3)
C(30)-C(29)-C(25)	110.4(5)	F(5)-C(49)-C(48)	116.3(3)	C(60)-C(61)-C(56)	123.8(3)
C(31)-C(29)-C(25)	110.8(5)	F(5)-C(49)-C(44)	118.8(3)	C(67)-C(62)-C(63)	112.7(3)
C(30)-C(29)-H(29)	108.0	C(48)-C(49)-C(44)	125.0(3)	C(67)-C(62)-B(1)	127.1(3)
C(31)-C(29)-H(29)	108.0	C(51)-C(50)-C(55)	113.2(3)	C(63)-C(62)-B(1)	119.8(3)
C(25)-C(29)-H(29)	108.0	C(51)-C(50)-B(1)	119.4(3)	F(16)-C(63)-C(64)	116.3(3)
C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	C(55)-C(50)-B(1)	127.1(3)	F(16)-C(63)-C(62)	119.3(3)
C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	F(6)-C(51)-C(52)	116.0(3)	C(64)-C(63)-C(62)	124.4(3)
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	F(6)-C(51)-C(50)	119.4(3)	F(17)-C(64)-C(65)	119.7(4)
C(29)-C(30)-H(30C)	109.5	C(52)-C(51)-C(50)	124.6(3)	F(17)-C(64)-C(63)	120.5(4)
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	F(7)-C(52)-C(53)	120.4(3)	C(65)-C(64)-C(63)	119.7(4)
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	F(7)-C(52)-C(51)	120.1(4)	F(18)-C(65)-C(66)	120.9(4)
C(29)-C(31)-H(31A)	109.5	C(53)-C(52)-C(51)	119.5(3)	F(18)-C(65)-C(64)	120.4(4)
C(29)-C(31)-H(31B)	109.5	F(8)-C(53)-C(52)	120.2(4)	C(66)-C(65)-C(64)	118.7(4)
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	F(8)-C(53)-C(54)	120.9(4)	F(19)-C(66)-C(65)	119.7(4)
C(29)-C(31)-H(31C)	109.5	C(52)-C(53)-C(54)	118.9(3)	F(19)-C(66)-C(67)	119.8(4)
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	F(9)-C(54)-C(53)	120.2(3)	C(65)-C(66)-C(67)	120.5(4)
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	F(9)-C(54)-C(55)	119.9(4)	F(20)-C(67)-C(66)	115.4(3)
C(56)-B(1)-C(50)	113.3(3)	C(53)-C(54)-C(55)	119.8(4)	F(20)-C(67)-C(62)	120.8(3)
C(56)-B(1)-C(62)	101.0(2)	F(10)-C(55)-C(54)	115.0(3)	C(66)-C(67)-C(62)	123.9(4)
C(50)-B(1)-C(62)	113.6(3)	F(10)-C(55)-C(50)	121.1(3)	Cl(1)-C(68)-Cl(2)	111(2)
C(56)-B(1)-C(44)	114.0(3)	C(54)-C(55)-C(50)	123.9(3)	Cl(1)-C(68)-Cl(3)	106(2)
C(50)-B(1)-C(44)	101.6(2)	C(57)-C(56)-C(61)	113.2(3)	Cl(2)-C(68)-Cl(3)	114(2)
C(62)-B(1)-C(44)	114.0(3)	C(57)-C(56)-B(1)	119.7(3)	Cl(1)-C(68)-H(68)	108.6
C(49)-C(44)-C(45)	113.5(3)	C(61)-C(56)-B(1)	126.6(3)	Cl(2)-C(68)-H(68)	108.6
C(49)-C(44)-B(1)	119.2(3)	F(11)-C(57)-C(58)	115.4(3)	Cl(3)-C(68)-H(68)	108.6
C(45)-C(44)-B(1)	127.1(3)	F(11)-C(57)-C(56)	119.7(3)	Cl(1')-C(68')-Cl(3')	106(2)
F(1)-C(45)-C(46)	115.6(3)	C(58)-C(57)-C(56)	124.9(3)	Cl(1')-C(68')-Cl(2')	110.5(17)
F(1)-C(45)-C(44)	121.5(3)	F(12)-C(58)-C(59)	120.1(3)	Cl(3')-C(68')-Cl(2')	122(2)
C(46)-C(45)-C(44)	122.9(4)	F(12)-C(58)-C(57)	121.0(4)	Cl(1')-C(68')-H(68')	105.7
F(2)-C(46)-C(47)	120.3(4)	C(59)-C(58)-C(57)	118.8(3)	Cl(3')-C(68')-H(68')	105.7
F(2)-C(46)-C(45)	119.5(4)	F(13)-C(59)-C(60)	121.2(4)	Cl(2')-C(68')-H(68')	105.7
C(47)-C(46)-C(45)	120.1(4)	F(13)-C(59)-C(58)	119.5(4)	C(3)-N(1)-C(20)	118.2(3)

Annexe

C(3)-N(1)-Si(1)	119.2(2)	C(41)-C(42)-H(42B)	109.5	Si(3)-C(34)-H(34A)	108.6
C(20)-N(1)-Si(1)	122.4(2)	H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5	C(35)-C(34)-H(34B)	108.6
C(3)-N(1)-Si(1')	120.4(3)	C(41)-C(42)-H(42C)	109.5	Si(3)-C(34)-H(34B)	108.6
C(20)-N(1)-Si(1')	109.2(2)	H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	107.5
N(4)-C(1)-P(1)	110.2(3)	H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5	C(34)-C(35)-H(35A)	109.5
N(4)-C(1)-Si(1)	122.8(3)	C(41)-C(43)-H(43A)	109.5	C(34)-C(35)-H(35B)	109.5
P(1)-C(1)-Si(1)	113.4(2)	C(41)-C(43)-H(43B)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
N(4)-C(1)-H(1)	102.4	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5	C(34)-C(35)-H(35C)	109.5
P(1)-C(1)-H(1)	102.4	C(41)-C(43)-H(43C)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
Si(1)-C(1)-H(1)	102.4	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5	H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5
C(38)-N(4)-C(1)	117.1(4)	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5	C(37)-C(36)-Si(3)	114.9(4)
C(38)-N(4)-C(41)	117.6(4)	O(1)-Si(1)-N(1)	105.8(3)	C(37)-C(36)-H(36A)	108.5
C(1)-N(4)-C(41)	117.4(5)	O(1)-Si(1)-C(1)	112.9(3)	Si(3)-C(36)-H(36A)	108.5
N(4)-C(38)-C(39)	114.3(5)	N(1)-Si(1)-C(1)	103.42(19)	C(37)-C(36)-H(36B)	108.5
N(4)-C(38)-C(40)	112.1(5)	O(1)-Si(1)-H(1A)	111(2)	Si(3)-C(36)-H(36B)	108.5
C(39)-C(38)-C(40)	109.0(5)	N(1)-Si(1)-H(1A)	110(2)	H(36A)-C(36)-H(36B)	107.5
N(4)-C(38)-H(38)	107.0	C(1)-Si(1)-H(1A)	113(2)	C(36)-C(37)-H(37A)	109.5
C(39)-C(38)-H(38)	107.0	Si(1)-O(1)-Si(3)	153.5(5)	C(36)-C(37)-H(37B)	109.5
C(40)-C(38)-H(38)	107.0	O(1)-Si(3)-C(32)	109.8(3)	H(37A)-C(37)-H(37B)	109.5
C(38)-C(39)-H(39A)	109.5	O(1)-Si(3)-C(34)	108.1(3)	C(36)-C(37)-H(37C)	109.5
C(38)-C(39)-H(39B)	109.5	C(32)-Si(3)-C(34)	110.6(3)	H(37A)-C(37)-H(37C)	109.5
H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5	O(1)-Si(3)-C(36)	108.0(3)	H(37B)-C(37)-H(37C)	109.5
C(38)-C(39)-H(39C)	109.5	C(32)-Si(3)-C(36)	110.4(3)	N(4')-C(1')-P(1)	113.5(9)
H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5	C(34)-Si(3)-C(36)	109.9(3)	N(4')-C(1')-Si(1')	117.9(8)
H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5	C(33)-C(32)-Si(3)	116.2(6)	P(1)-C(1')-Si(1')	115.5(6)
C(38)-C(40)-H(40A)	109.5	C(33)-C(32)-H(32A)	108.2	N(4')-C(1')-H(1')	102.3
C(38)-C(40)-H(40B)	109.5	Si(3)-C(32)-H(32A)	108.2	P(1)-C(1')-H(1')	102.3
H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	C(33)-C(32)-H(32B)	108.2	Si(1')-C(1')-H(1')	102.3
C(38)-C(40)-H(40C)	109.5	Si(3)-C(32)-H(32B)	108.2	C(38')-N(4')-C(41')	120.2(14)
H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32B)	107.4	C(38')-N(4')-C(1')	112.4(11)
H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5	C(32)-C(33)-H(33A)	109.5	C(41')-N(4')-C(1')	117.6(13)
N(4)-C(41)-C(43)	112.6(5)	C(32)-C(33)-H(33B)	109.5	N(4')-C(38')-C(39')	122.1(14)
N(4)-C(41)-C(42)	116.9(5)	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5	N(4')-C(38')-C(40')	118.0(15)
C(43)-C(41)-C(42)	112.5(6)	C(32)-C(33)-H(33C)	109.5	C(39')-C(38')-C(40')	109.4(15)
N(4)-C(41)-H(41)	104.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5	N(4')-C(38')-H(38')	100.9
C(43)-C(41)-H(41)	104.5	H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5	C(39')-C(38')-H(38')	100.9
C(42)-C(41)-H(41)	104.5	C(35)-C(34)-Si(3)	114.8(4)	C(40')-C(38')-H(38')	100.9
C(41)-C(42)-H(42A)	109.5	C(35)-C(34)-H(34A)	108.6	C(38')-C(39')-H(39D)	109.5

Annexe

C(38')-C(39')-H(39E)	109.5	C(41')-C(43')-H(43F)	109.5	H(33D)-C(33')-H(33F)	109.5
H(39D)-C(39')-H(39E)	109.5	H(43D)-C(43')-H(43F)	109.5	H(33E)-C(33')-H(33F)	109.5
C(38')-C(39')-H(39F)	109.5	H(43E)-C(43')-H(43F)	109.5	C(35')-C(34')-Si(3')	115.5(14)
H(39D)-C(39')-H(39F)	109.5	O(1')-Si(1')-N(1)	107.9(9)	C(35')-C(34')-H(34C)	108.4
H(39E)-C(39')-H(39F)	109.5	O(1')-Si(1')-C(1')	114.5(9)	Si(3')-C(34')-H(34C)	108.4
C(38')-C(40')-H(40D)	109.5	N(1)-Si(1')-C(1')	95.9(4)	C(35')-C(34')-H(34D)	108.4
C(38')-C(40')-H(40E)	109.5	O(1')-Si(1')-H(1B)	107(7)	Si(3')-C(34')-H(34D)	108.4
H(40D)-C(40')-H(40E)	109.5	N(1)-Si(1')-H(1B)	117(6)	H(34C)-C(34')-H(34D)	107.5
C(38')-C(40')-H(40F)	109.5	C(1')-Si(1')-H(1B)	114(6)	C(34')-C(35')-H(35D)	109.5
H(40D)-C(40')-H(40F)	109.5	Si(1')-O(1')-Si(3')	144.7(16)	C(34')-C(35')-H(35E)	109.5
H(40E)-C(40')-H(40F)	109.5	O(1')-Si(3')-C(36')	108.9(10)	H(35D)-C(35')-H(35E)	109.5
N(4')-C(41')-C(42')	116.1(15)	O(1')-Si(3')-C(32')	103.0(10)	C(34')-C(35')-H(35F)	109.5
N(4')-C(41')-C(43')	114.2(14)	C(36')-Si(3')-C(32')	113.6(10)	H(35D)-C(35')-H(35F)	109.5
C(42')-C(41')-C(43')	105.6(15)	O(1')-Si(3')-C(34')	107.2(10)	H(35E)-C(35')-H(35F)	109.5
N(4')-C(41')-H(41')	106.8	C(36')-Si(3')-C(34')	112.3(9)	C(37')-C(36')-Si(3')	117.0(17)
C(42')-C(41')-H(41')	106.8	C(32')-Si(3')-C(34')	111.3(10)	C(37')-C(36')-H(36C)	108.0
C(43')-C(41')-H(41')	106.8	C(33')-C(32')-Si(3')	112.1(14)	Si(3')-C(36')-H(36C)	108.0
C(41')-C(42')-H(42D)	109.5	C(33')-C(32')-H(32C)	109.2	C(37')-C(36')-H(36D)	108.0
C(41')-C(42')-H(42E)	109.5	Si(3')-C(32')-H(32C)	109.2	Si(3')-C(36')-H(36D)	108.0
H(42D)-C(42')-H(42E)	109.5	C(33')-C(32')-H(32D)	109.2	H(36C)-C(36')-H(36D)	107.3
C(41')-C(42')-H(42F)	109.5	Si(3')-C(32')-H(32D)	109.2	C(36')-C(37')-H(37D)	109.5
H(42D)-C(42')-H(42F)	109.5	H(32C)-C(32')-H(32D)	107.9	C(36')-C(37')-H(37E)	109.5
H(42E)-C(42')-H(42F)	109.5	C(32')-C(33')-H(33D)	109.5	H(37D)-C(37')-H(37E)	109.5
C(41')-C(43')-H(43D)	109.5	C(32')-C(33')-H(33E)	109.5	C(36')-C(37')-H(37F)	109.5
C(41')-C(43')-H(43E)	109.5	H(33D)-C(33')-H(33E)	109.5	H(37D)-C(37')-H(37F)	109.5
H(43D)-C(43')-H(43E)	109.5	C(32')-C(33')-H(33F)	109.5	H(37E)-C(37')-H(37F)	109.5

Abstract

This thesis focuses on the reactivity of phosphine stabilized silylenes, and particularly their use as precursors of low-coordinate four-valence-electrons silyliumylidene ions ($R-Si:^+$). The stabilization of those highly reactive species will be considered *via* the coordination of two Lewis bases at the cationic silicon center featuring formally two empty orbitals.

In the first chapter an overview concerning the stabilization and reactivity of silylenes is presented. Particular emphasis has been placed on the description of their electronic properties which are responsible for the stability-reactivity balance of these derivatives.

The second chapter concerns the use of phosphine-stabilized silylene complexes for the reversible activation of E-H bonds ($E = R_3Si, R_2P$) *via* oxidative addition/reductive elimination processes, which are classical in organometallic chemistry, but rarely observed for main group element species.

The last chapter deals with the synthesis and characterization of silyliumylidene ions ($R-Si:^+$), and particularly we have considered their stabilization using a set of two different L ligands such as phosphines, sulfides, pyridines and N-heterocyclic carbenes NHC. Of special interest, the phosphine/dimethylsulfide-stabilized silyliumylidene cation, thanks to the labile sulfide ligand, presents a very high reactivity with various reagents (olefins, alkynes, silanes,...), leading to the formation of the corresponding silylium cations, intramolecularly-stabilized by a phosphine ligand. These latter, remaining very reactive, are able to activate a second type of substrate. These results clearly show that the silyliumylidenes are capable of activating successively two different molecules, which should make it possible to envisage their use as catalysts similarly to transition metal complexes.

Résumé

Ce travail de thèse est axé sur la réactivité de silylènes stabilisés par un ligand phosphine et notamment leur usage en tant que précurseurs de cations silyliumylidènes ($R-Si:^+$), qui sont des espèces cationiques du silicium avec seulement un substituent et 4 électrons de valences. La stabilisation des silyliumylidènes, espèces hautement réactives, sera envisagée *via* la coordination des deux bases de Lewis au niveau des deux orbitales vacantes du centre silicié cationique.

Le premier chapitre constitue un état de l'art des études portant sur la stabilisation et la réactivité des silylènes. Une emphase particulière a été apportée à la description de leurs propriétés électroniques qui sont responsables de la balance stabilité-réactivité de ces espèces.

Le deuxième chapitre présente la réactivité des complexes de silylènes stabilisés par un ligand phosphine dans l'activation réversible des liaisons- σ E-H ($E = R_3Si, R_2P$) *via* des additions oxydantes/éliminations réductrices. Ce type de réaction est relativement rare pour les complexes non-métalliques mais fréquent avec les complexes de métaux de transition.

Le dernier chapitre traite de la synthèse et de la caractérisation d'espèces divalentes cationiques $Si(II)$, les cations silyliumylidènes stabilisés par coordination de deux de ligands L différents comme les phosphines, les sulfures, les pyridines et les carbènes N-hétérocycliques NHC. Parmi les espèces préparées, le cation silyliumylidène stabilisé par une phosphine, de façon intramoléculaire, et le diméthylsulfure, base de Lewis labile, se distingue par une très grande réactivité vis-à-vis de réactifs variés (oléfines, alcynes, silanes,...) conduisant à des cations silylium stabilisés, intramoléculairement, par un ligand phosphine. Ces derniers, restant très réactifs, sont capables de réagir avec un autre substrat. Ces résultats montrent clairement que les silyliumylidènes sont capables d'activer successivement deux molécules différentes, ce qui devrait permettre d'envisager leur utilisation comme des catalyseurs similaires aux complexes de métaux de transition.

Mots clés : silylènes, silyliumylidènes, cations silylium