

Réactifs de Wittig à base de silicium

David Gau, Antoine Baceiredo et Tsuyoshi Kato

Résumé

Les ylures de phosphonium, plus communément connus comme réactifs de Wittig, sont des réactifs de choix pour transformer des composés carbonyles en oléfines de façon stéréosélective. Au contraire, la chimie des homologues siliciés, les ylures de phosphonium, a été très peu développée, et le premier sila-ylure de phosphonium stable et isolable a été synthétisé récemment. Cet article présente la réactivité originale de ces molécules (ylures de phosphonium/silylénoides) ainsi que leurs applications comme outils de synthèse pour la préparation de molécules originales.

Mos-clés

Silicium, chimie de coordination, ylure, silylène, phosphine.

Abstract

Silicon-based Wittig reagents

Phosphorus ylides are well known as synthetically important Wittig reagents and their chemistry influences virtually every sphere of modern organic synthesis. In marked contrast, the chemistry of the corresponding silicon homologues, phosphonium sila-ylide, has not been developed, and the first stable and isolable phosphonium sila-ylide has been recently synthesized. This article presents the synthesis of various stable phosphonium sila-ylides, their reactivity as silylenoid and their applications as synthetic tools for synthesizing several unique molecules.

Keywords

Silicon, coordination chemistry, ylide, silylene, phosphine.

Les silylènes sont des espèces neutres divalentes du silicium possédant six électrons de valence et qui, à ce titre, ne respectent pas la règle de l'octet [1]. Dans l'état singulet, on a donc une paire libre dans une orbitale de type σ et une orbitale vacante de type p sur le silicium (figure 1). En général, ce sont des intermédiaires réactionnels qui n'ont pu être observés qu'en phase gazeuse par UV ou infrarouge, ou bien piégés dans des matrices d'hydrocarbures maintenues à 77 K, ce qui leur a valu d'être longtemps considérés

comme des curiosités de laboratoire. Néanmoins, ces espèces divalentes du silicium ont montré un fort potentiel synthétique pour la préparation de composés hybrides (organique-inorganique), de polymères, ou pour la fonctionnalisation de structures moléculaires.

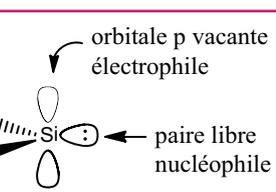


Figure 1 - Les silylènes.

Afin d'approfondir leur étude et de pouvoir les manipuler plus facilement, de nombreuses études ont été consacrées récemment à la préparation de silylènes stables et isolables [2]. Le premier silylène stable a été isolé en 1994 grâce à une structure de type *N*-hétérocyclique dont les groupements amino stabilisent par π -donation le déficit électronique du centre silicié [3]. Cinq ans plus tard, c'est grâce à un encombrement stérique important que l'équipe de Kira parvient à stabiliser cinétiquement ces espèces réactives [4]. À ce jour, seuls ces deux modèles sont connus (figure 2).

La difficulté de préparation des silylènes stables rend leur étude difficile. Afin de développer la chimie de ces espèces hautement réactives, il était donc important de mettre au



Figure 2 - Les deux modèles de silylènes stables connus à ce jour.

point un moyen efficace de stabilisation permettant d'étendre la diversité structurale tout en conservant leur réactivité spécifique.

La complexation des silylènes par des ligands donateurs d'électrons s'est révélée être un moyen efficace de stabilisation. Ainsi, Karsch a isolé un silylène complexé par deux ligands *L* de type phosphine [5] (figure 3a).

Récemment, il a été montré qu'un seul ligand *L* était suffisant pour stabiliser des silylènes, tout en conservant leur réactivité spécifique [6] (figure 3b). Grâce à cette stratégie, des silylènes comme les dihalogénosilylènes [7] (figure 3c), dont les demi-vies sont de l'ordre de la milliseconde à l'état libre, ont pu être isolés sous forme de complexes avec un

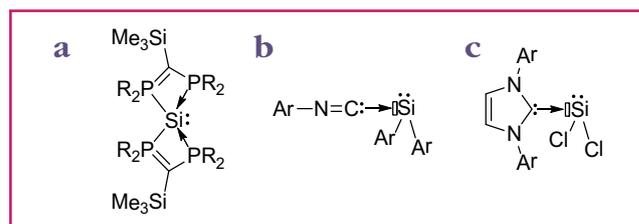


Figure 3 - Exemple de complexation des silylènes pouvant être utilisés comme source de silylènes libres.

ligand de type carbène *N*-hétérocyclique (NHC) [8]. Ces complexes, stables et facilement manipulables à température ambiante, peuvent être utilisés comme sources de silylènes libres.

Paradoxalement, les ligands phosphines, couramment utilisés en chimie organométallique, ne sont que très rarement employés en chimie du silicium. À titre d'exemple, les complexes silylène-phosphine ou sila-ylures de phosphonium ne sont connus que comme intermédiaires réactionnels à très courte durée de vie [9], contrairement à leurs analogues carbonés, les réactifs de Wittig (figure 4). L'objectif de nos travaux s'est donc focalisé sur la synthèse de sila-ylures de phosphonium stables afin d'exploiter leur potentiel synthétique.

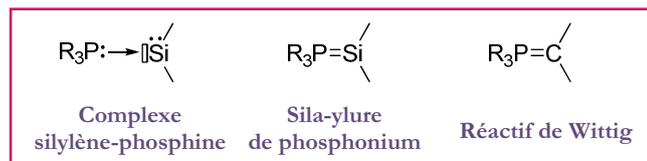
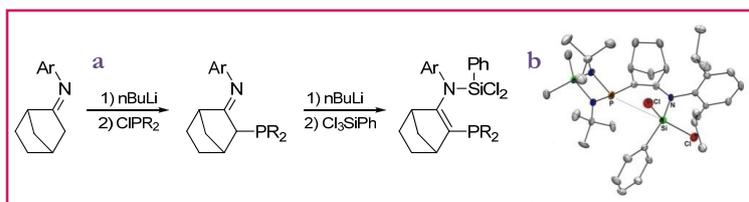


Figure 4.

Synthèse des sila-ylures de phosphonium

L'instabilité de ces sila-ylures est principalement liée à la faible énergie de dissociation en silylène et phosphine dont la valeur calculée est de l'ordre de 100,3 kJ/mol, ce qui est pratiquement trois fois moins que celle des ylures de phosphonium (réactifs de Wittig) : 282,1 kJ/mol [10]. Pour résoudre cette problématique, nous avons envisagé de connecter les deux fragments silylène et phosphine par un espaceur structuralement rigide.

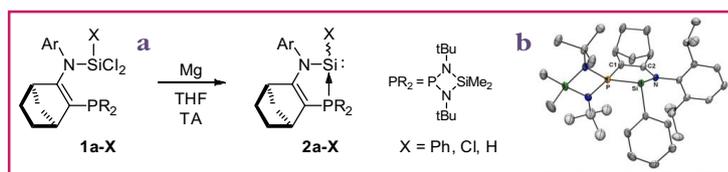
Dans ce contexte, nous avons choisi comme précurseurs des phosphino(dichloro)silanes tels que **1-Ph** dont les fragments phosphorés et siliciés sont connectés par une fonction énamine présentant une structure rigide et plane (figure 5).

Figure 5 - Synthèse (a) et structure moléculaire (b) du phosphino(dichloro)silane **1-Ph**.

Longueurs de liaison (Å) et angles (°) : P-Si : 3,493 ; Si-N1 : 1,740 ; N1-C1 : 1,449 ; C1-C2 : 1,344 ; P-C2 : 1,863 ; P-C2-C1 : 129,68 ; C2-C1-N1 : 131,43 ; C1-N1-Si : 125,54 ; P-Si-Cl1 : 177,7.

La réduction des phosphino(dichloro)silanes **1a-X** par le magnésium en poudre en quantité stœchiométrique conduit, après une nuit de réaction à température ambiante, aux sila-ylures de phosphonium désirés **2a-X** de façon sélective (figure 6a). Ces produits sont stables dans des conditions inertes et peuvent être isolés aisément par cristallisation dans le pentane à -30 °C [11].

La RMN ³¹P montre un signal à champ fort (73,5 ppm) par rapport au précurseur dichloré **1a-Ph** (112,6 ppm). La présence de satellites indique un couplage entre le silicium et le phosphore (3 %, *J*_{PSi} = 181,3 Hz), ce qui est confirmé par un doublet en RMN ²⁹Si à -7,2 ppm. Cette grande constante de couplage est en accord avec une interaction directe P-Si. La

Figure 6 - (a) Synthèse des sila-ylures de phosphonium **2a-X** ; (b) Structure moléculaire du sila-ylure **2a-Ph**.

Longueurs de liaison (Å) et angles (°) : P-Si : 2,319 ; Si-N : 1,846 ; P-C1 : 1,729 ; N-C2 : 1,348 ; C1-C2 : 1,389 ; C2-P-Si : 91,15 ; C1-C2-P : 116,00 ; N-C1-C2 : 124,10 ; C1-N-Si : 112,79 ; N-Si-P : 189,02.

structure de **2a-Ph**, déterminée par diffraction des rayons X à l'état solide, montre un fragment phosphoré tétracoordiné et un fragment silicié tricoordiné avec une distance Si-P de 2,32 Å, ce qui confirme sans ambiguïté la formation de la fonction sila-ylure de phosphonium (figure 6b). Cette liaison est plus longue qu'une double liaison (2,05-2,09 Å) [12], mais comparable à une simple liaison (2,29-2,31 Å) [13]. De plus, le centre silicié tricoordiné est fortement pyramidalisé ($\Sigma Si_{\alpha} = 297,8^{\circ}$). Ces résultats indiquent une faible interaction- π entre le phosphore et le silicium, ce qui est très différent des ylures carbonés classiques.

L'utilisation d'une phosphine présentant un encombrement stérique moins important conduit à la formation d'un mélange de deux diastéréoisomères (**2b-Ph** et **2b'-Ph**) dans des proportions de 85/15, ceci étant la conséquence de la chiralité du fragment norbornène et du centre silicié fortement pyramidalisé [11] (figure 7).

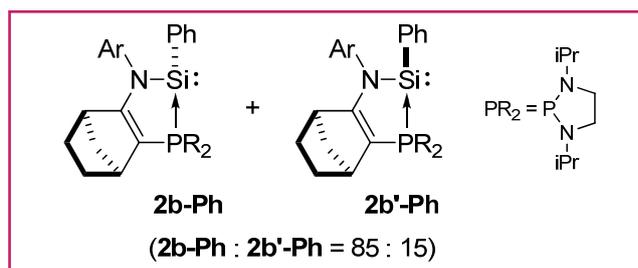
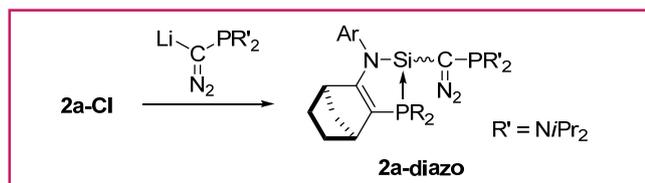


Figure 7.

Cette voie de synthèse simple, avec les greffages successifs des fragments phosphorés et siliciés sur l'imine cyclique, permet des variations structurales importantes (X = Cl, H). Ainsi, à partir du dérivé trichloré, la réduction par le magnésium conduit sélectivement à la formation du sila-ylure **2a-Cl** avec une fonction Si(II)-Cl [14]. La même méthodologie nous a également permis de synthétiser le premier silylène stable avec une fonction Si(II)-H **2a-H** (figure 6a) [15]. Ce dernier présente une stabilité thermique remarquable puisqu'il peut être chauffé au reflux du toluène pendant plusieurs heures sans aucune décomposition notable. Cet hydrogéné-silylène a été isolé sous la forme de deux diastéréoisomères comme indiqué par la présence de deux doublets à champ fort en RMN ²⁹Si (-44,8 ppm, ¹*J*_{SiP} = 143,2 Hz et -38 ppm, ¹*J*_{SiP} = 140,1 Hz). Le signal correspondant au proton porté par le silicium apparaît en RMN ¹H sous la forme de deux doublets à 5,99 ppm (²*J*_{PH} = 3,3 Hz, ¹*J*_{H-Si} de 85,1 Hz) et 5,76 ppm (²*J*_{PH} = 2,9 Hz, ¹*J*_{H-Si} de 85,7 Hz).

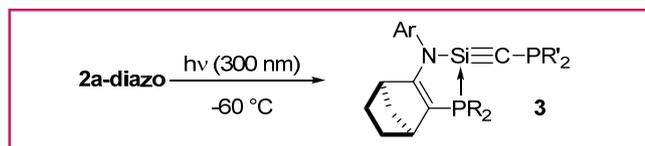
Synthèse du premier dérivé à triple liaison SiC

Le sila-ylure **2a-Cl** présente un intérêt majeur comme outil de synthèse, le chlore pouvant être facilement substitué. Ainsi, l'addition d'un équivalent de sel de lithium du

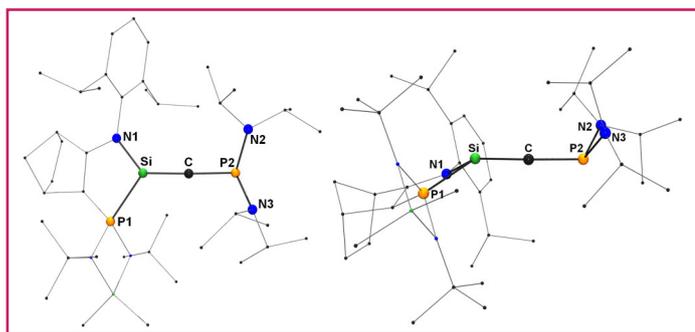
Figure 8 - Exemple de substitution nucléophile avec **2a-Cl**.

phosphino(diazométhane) conduit à la formation du dérivé diazoïque correspondant **2a-diazo** (figure 8) [14].

La photolyse ($\lambda = 300$ nm) du dérivé diazoïque **2-diazo** dans le THF à -60 °C conduit à la formation du premier silyne **3**, composé à triple liaison $\text{Si}\equiv\text{C}$, qui est stabilisé par coordination de la phosphine (figure 9) [14]. La RMN ^{31}P montre un système AX (46,2 ppm (P^{III}) et 3,1 ppm (P^{IV}), $^3J_{\text{PP}} = 47,3$ Hz). En RMN ^{29}Si , on observe un doublet de doublets à champ fort ($-89,4$ ppm, $^1J_{\text{PSi}} = 155,4$ Hz et $^2J_{\text{PSi}} = 103$ Hz), en accord avec une structure hypervalente du silicium. Enfin, le signal correspondant au carbone du silyne apparaît à 216 ppm, ce qui est similaire à ceux observés pour les sila-allènes [16] généralement compris entre 214 et 268 ppm.

Figure 9 - Synthèse du silyne **3**.

Ce silyne **3** a pu être isolé sous la forme de cristaux rouge sombre dans Et_2O à -60 °C. La structure déterminée par diffraction des rayons X montre une distance Si-C extrêmement courte de 1,667 Å (figure 10), ce qui est plus faible que celles observées pour les silènes (1,702-1,764 Å) [14] mais en parfait accord avec les prévisions théoriques pour une triple liaison $\text{Si}\equiv\text{C}$ (1,63-1,67 Å) [17]. On note également une géométrie pratiquement linéaire autour du carbone central (Si-C-P : 178°). De plus, ces résultats sont particulièrement intéressants car ils montrent que la complexation par la phosphine ne perturbe pas trop la triple liaison silicium-carbone.

Figure 10 - Structure moléculaire du silyne **3**.

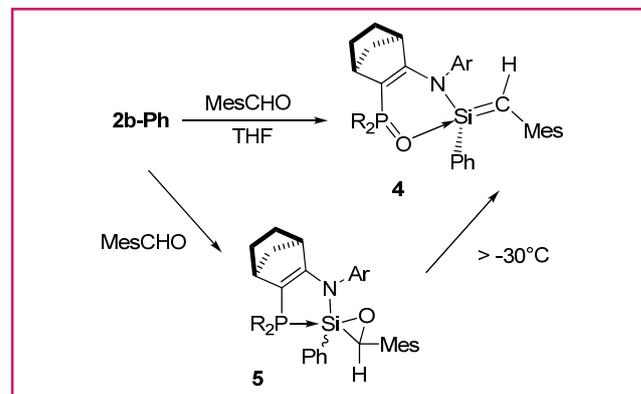
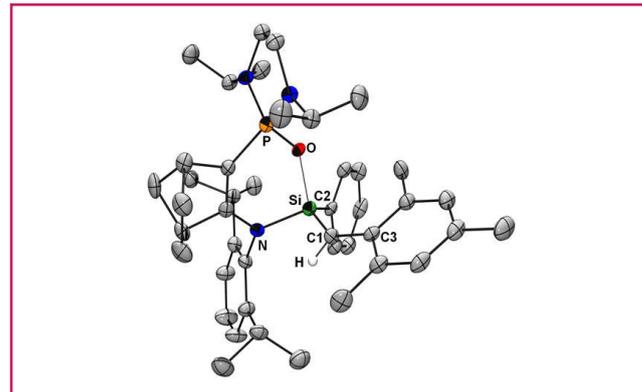
Longueurs de liaison (Å) et angles ($^\circ$) : Si-C : 1,667 ; C-P2 : 1,682 ; Si-P1 : 2,253 ; N1-Si1 : 1,814 ; Si1-C-P2 : 178,20 ; C-Si-N1 : 128,45 ; C-Si-P1 : 125,54 ; N1-Si-P1 : 91,27.

Réaction de sila-Wittig

La réaction de Wittig, qui permet la transformation de dérivés carbonyles en oléfines à partir des ylures de phosphore, est l'une des réactions les plus importantes en synthèse organique [18]. Il était donc naturel que nous nous

intéressions à la réactivité des sila-ylures de phosphonium avec les dérivés carbonyles.

Ainsi, le sila-ylure de phosphonium **2b-Ph** réagit immédiatement à température ambiante avec le mésitylaldéhyde pour conduire, via une réaction de type sila-Wittig, au silène **4** (figure 11) [11]. L'analyse structurale par diffraction des rayons X indique une configuration *trans* du silène **4**, et une interaction entre le centre silicié et l'oxyde de phosphine (figure 12). Cette complexation induit une légère elongation de la double liaison $\text{Si}=\text{C}$ (1,76 Å), ce qui est typique des adduits silène-base de Lewis [19].

Figure 11 - Réaction de sila-Wittig avec **2b-Ph**.Figure 12 - Structure moléculaire du silène **4**.

Longueurs de liaisons (Å) et angles ($^\circ$) : P-O : 1,549 ; Si-O : 1,729 ; Si-C1 : 1,755 ; Si-N : 1,798 ; O-Si-C1 : 115,86 ; O-Si-N : 99,06 ; C1-Si-N : 105,87 ; N-Si-C2 : 107,09 ; P1-O1-Si1 : 127,14.

Le suivi de la réaction par RMN à basse température (-80 °C) démontre la formation d'un intermédiaire de type sila-oxirane **5**, au lieu d'un sila-oxaphosphétane, intermédiaire bien connu pour la réaction de Wittig classique [20]. Le sila-oxirane **5** est obtenu sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères dont le rapport est identique à celui du produit de départ **2b-Ph** (85/15), impliquant une cycloaddition [2+1] diastéréosélective. En effet, en RMN ^{29}Si , on observe deux doublets à champ très fort : -123 ppm ($J_{\text{PSi}} = 87,7$ Hz) et -120 ppm ($J_{\text{PSi}} = 71,3$ Hz), en accord avec un centre silicié hypervalent et une interaction directe P-Si. Cet intermédiaire réactionnel se transforme en silène **4** au-dessus de -30 °C.

L'un des diastéréoisomères de **5** a pu être cristallisé à -60 °C et caractérisé par diffraction des rayons X (figure 13). Sur cette structure, on peut noter la longueur relativement courte de la liaison P-Si pour la liaison apicale (2,491 Å).

Afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel, des calculs ont été effectués sur le profil énergétique de la réaction

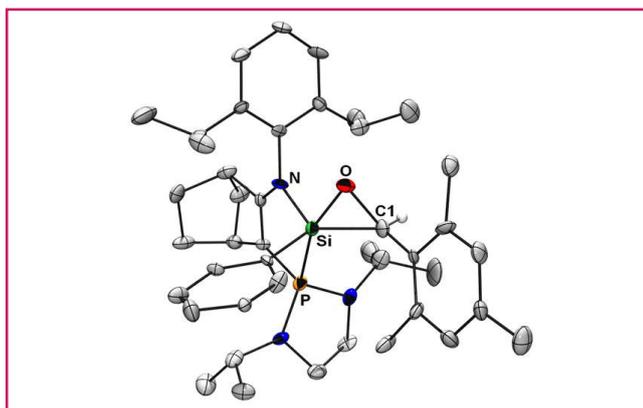


Figure 13 - Structure moléculaire du sila-oxirane **5**. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) : Si-O : 1,687 ; Si-C1 : 1,850 ; O-C1 : 1,512 ; Si-P : 2,4905 ; Si-N : 1,816 ; O-Si-C1 : 50,37 ; O-C1-Si : 59,22 ; Si-O-C1 : 70,42 ; P-Si-O : 153,25.

entre un modèle simplifié de sila-ylure et le formaldéhyde (figure 14). Ces calculs confirment que le chemin réactionnel le plus favorable implique une première cyclo-addition [2+1] entre l'ylure et l'aldéhyde. L'absence de barrière réactionnelle pour cette cycloaddition est en accord avec les résultats expérimentaux, l'aldéhyde réagissant dès - 80 °C. De plus, cette réactivité démontre que les sila-ylures de phosphonium conservent un caractère important de silylénoides.

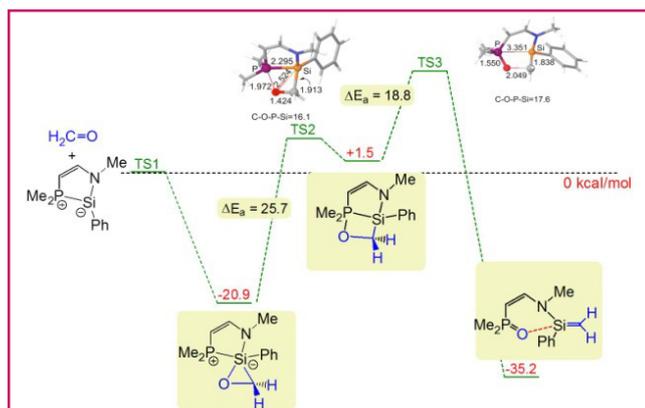


Figure 14 - Profil énergétique de la réaction de sila-Wittig (méthodes de calcul théorique B3LYP/6-31+G*+DZPVE).

Synthèse de phosphines *P*-chirales

Le caractère silylénoidé de ces sila-ylures de phosphonium a été exploité par réaction avec des dérivés acétyléniques [21]. En effet, **2b-Ph** réagit avec les alcynes (riches ou pauvres) *via* une cycloaddition [2+1] conduisant aux sila-cyclopropènes (silirènes) correspondants (figure 15). Ces silirènes, présentant un centre silicié pentacoordiné, sont stables à basse température et ont pu être caractérisés par

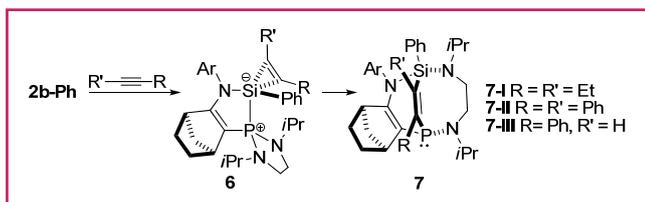


Figure 15 - Synthèse de phosphines *P*-chirales **7**.

RMN et par des études structurales par diffraction des rayons X. De plus, il est important de noter que même en partant d'un mélange de diastéréoisomères pour **2b-Ph**, un seul isomère est observé pour **6**, impliquant sans doute un dédoublement cinétique dynamique lors de sa formation.

À température ambiante, les silirènes **6** se réarrangent pour former de façon diastéréosélective des phosphines tricycliques *P*-chirales **7** [21]. Le mécanisme de formation de ces phosphines est probablement similaire à celui déjà décrit par Tamao [22]. Dans un premier temps, il y aurait extension du cycle silirène par migration 1,2 conduisant à un sila-phosphétane intermédiaire. Celui-ci évoluerait ensuite par une réaction de type « ligand coupling » (réaction de couplage par élimination réductrice) [23] entre le silicium et un des groupements sur l'atome de phosphore pentacoordiné pour former la phosphine *P*-chirale (figure 16).

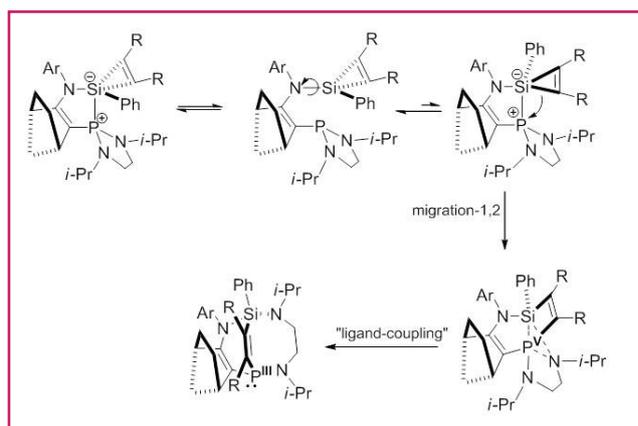


Figure 16 - Mécanisme proposé pour la formation des phosphines *P*-chirales **7**.

Les phosphines tricycliques *P*-chirales **7** étant configurationnellement stables, il était intéressant d'évaluer leurs propriétés électroniques en tant que ligands. Pour cela, les complexes Ir(I) dicarbonyle **7-I** ont été préparés et analysés par infrarouge. Les fréquences d'élongation moyennes des CO (2 018 cm⁻¹) sont similaires à celles obtenues avec un ligand de type diaminocarbène NHC (2 021-2 030 cm⁻¹) [24] et bien inférieures à celles des complexes avec des phosphines classiques (2 028-2 043 cm⁻¹) [25]. Les phosphines tricycliques *P*-chirales **7** présentent donc un fort pouvoir σ -donneur, ce qui devrait en faire de bons candidats comme ligands en catalyse organométallique (figure 17).

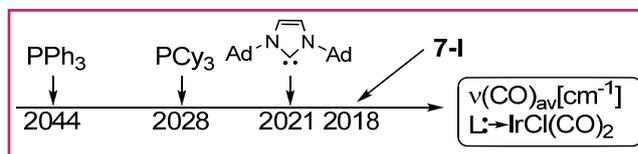


Figure 17 - Comparaison du caractère σ -donneur de la phosphine **7** avec d'autres ligands *L* dans des complexes [*L* : \rightarrow IrCl(CO)₂].

Réactions avec les oléfines

Formellement, la réactivité des sila-ylures de phosphonium **2** avec les aldéhydes et les alcynes met en jeu un comportement α,β -ambiphile au même titre que les ylures de phosphonium classiques, même si le mécanisme est totalement différent, avec une première étape impliquant une cycloaddition [2+1] typique des silylènes [11, 20-21]. En fait, la réactivité α,β -ambiphile/ α,α -ambiphile des sila-ylures **2**

est fortement dépendante des réactifs et des conditions réactionnelles. Par exemple, la réaction avec le 2,3-diméthylbutadiène conduit au sila-cyclopentène **8** thermiquement stable *via* une cycloaddition [4+1], mettant en jeu uniquement le caractère α,α -ambiphile de **2** (figure 18) [20].

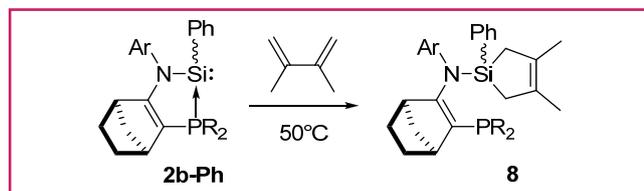


Figure 18 - Réaction de **2b-Ph** avec le 2,3-diméthylbutadiène.

Globalement, il apparaît donc que les sila-ylures de phosphonium **2** conservent un caractère silylénoloïde important, ce qui leur permet de réagir avec un grand nombre de dérivés insaturés, même peu polarisés et peu réactifs. Ainsi, **2-Ph** réagit avec l'éthylène à température ambiante pour donner le silirane pentacoordiné **9** (figure 19) [26]. De façon intéressante, cette réaction est un équilibre qui dépend de la pression d'éthylène appliquée et de la température. La réversibilité de cette réaction dépend également de la nature du fragment phosphino qui stabilise le centre silicié. En effet, si dans le cas des siliranes **9a,b**, avec des substituants amino sur le phosphore, la réaction est totalement réversible, le silirane **9c** (-PPh₂) est parfaitement stable et aucune réversibilité n'a été observée, même à température élevée (120 °C). La stabilité des différentes espèces mises en jeu est donc étroitement liée à la nature du ligand (plus ou moins nucléophile).

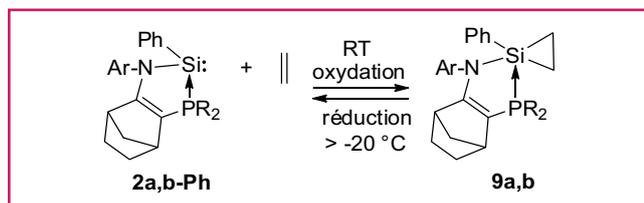


Figure 19 - Réaction de **2-Ph** avec l'éthylène.

Il apparaît donc qu'en jouant sur la nature du ligand (-PR₂), on devrait pouvoir contrôler la coordination de l'éthylène sur le centre silicié. Cette coordination labile et réversible des oléfines est un phénomène très bien connu pour les métaux de transition, et cela fait partie des étapes clés de la catalyse organométallique. Par contre, c'est beaucoup plus rare en hétérochimie.

Une réactivité similaire a été observée avec l'hydrogénosilylène **2a-H**, qui réagit, réversiblement, avec le vinyltriméthylsilane à température ambiante pour conduire à la formation du silirane **10**. Par contre dans ce cas, un chauffage à 110 °C induit une insertion du fragment éthylénique dans la liaison Si-H pour conduire au deux régioisomères **11** et **12** (50 : 50) [15]. Il est intéressant de noter que cette insertion de l'oléfine permet de reformer un centre silicié divalent, toujours stabilisé par la phosphine (figure 20).

La régiosélectivité de la réaction est étroitement liée à la nature de l'oléfine utilisée. Ainsi avec l'allyltriméthylsilane, l'isomère anti-Markovnikov est très nettement favorisé (98 : 2). Cette sélectivité est en faveur de la migration d'un hydruve vers le centre carboné favorisé par l'effet- β du silicium (figure 21).

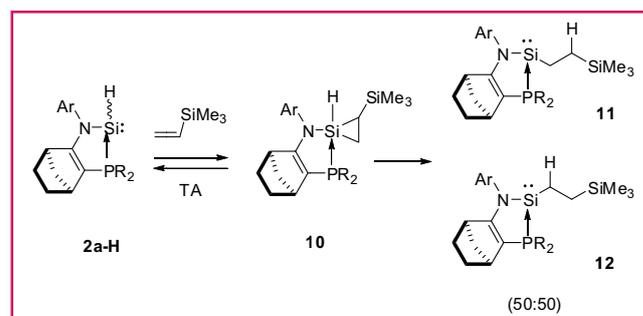


Figure 20 - Réaction de **2a-H** avec le vinyltriméthylsilane.

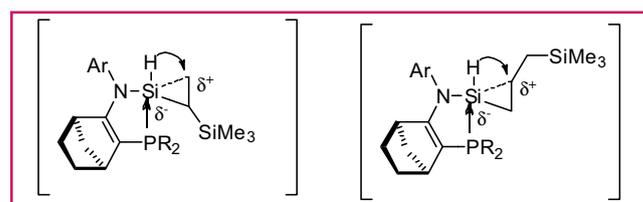


Figure 21 - Mécanisme possible de l'insertion d'une oléfine dans la liaison Si(II)-H.

Cette insertion d'oléfine dans la liaison Si(II)-H est également à rapprocher du comportement des complexes de métaux de transition. En effet, les étapes élémentaires coordination/insertion sont classiques sur un centre métallique (figure 22).

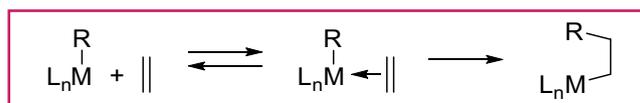


Figure 22 - Insertion migratoire de l'éthylène dans la liaison de M-R (M : métal de transition).

Perspectives

Dans une chimie que l'on veut de plus en plus respectueuse de l'environnement, la catalyse organométallique tient une place primordiale pour les chimistes de synthèse. Elle permet en effet de diminuer le nombre d'étapes des différents processus de synthèse, mais également de les réaliser dans des conditions plus douces. Cependant, la catalyse organométallique présente des inconvénients importants : la plupart des métaux sont toxiques, surtout sous la forme de sels, et d'autre part les ressources naturelles, et plus particulièrement celles des métaux précieux, sont limitées. Les prévisions donnent un épuisement des réserves d'ici une quinzaine d'années pour l'or et le palladium et une cinquantaine d'années pour le platine [27] (figure 23).

Les ressources en silicium, deuxième élément le plus abondant après l'oxygène, sont quasiment inépuisables. Il est omniprésent au quotidien dans de nombreux domaines d'activité tels que l'électronique, la mécanique, les silicones ; il est même à la base de nombreux processus chimiques du vivant tels que la fixation du calcium ou la synthèse du collagène.

Compte tenu des ressources naturelles pratiquement illimitées de silicium comparées à celles des métaux de transition, il est évident que le développement d'une catalyse basée sur des complexes de basse valence du silicium est une thématique de recherche extrêmement ambitieuse (figure 24). Quelques systèmes catalytiques à base de silicium ou de

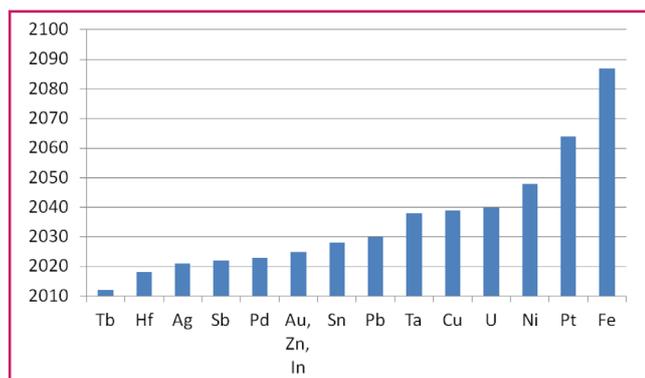


Figure 23 - Dates d'épuisement des richesses exploitables de notre planète au rythme actuel de consommation [27].

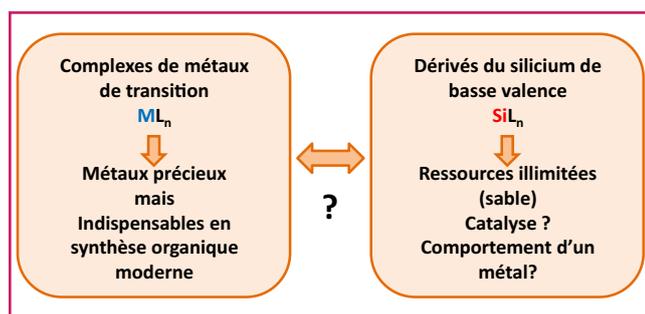


Figure 24.

cation silylium ont déjà donné de bons résultats [28], comme par exemple l'activation de liaisons C-F [29], mais tous ces systèmes catalytiques organosiliciés se basent uniquement sur les propriétés d'acides de Lewis du silicium. Vu la réactivité des nouveaux complexes de silylènes que nous avons récemment décrits, il est envisageable de développer de nouveaux catalyseurs à base de silicium avec un comportement similaire à celui des métaux de transition.

Références

- [1] Tokitoh T., Ando W., Silylenes (and germylenes, stannylenes, plumblylenes), *Reactive Intermediate Chemistry*, R.A. Moss, M.S. Platz, M. Jr. Jones (eds), John Wiley & Sons, **2004**.
- [2] a) Mizuhata Y., Sasamori T., Tokitoh N., Stable heavier carbene analogues, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, p. 3479 ; b) Haaf M., Schmedake T.A., West R., Stable silylenes, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, p. 704.
- [3] Denk M., Lennon R., Hayashi R., West R., Belyakov A.V., Synthesis and structure of a stable silylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 2691.
- [4] Kira M., Ishida S., Iwamoto T., Kabuto C., The first isolable dialkylsilylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 9722.
- [5] Karsch H.H., Keller U., Gamper S., Müller G., $Si[(Me_2P)_2C(SiMe_3)]_2$, a stable σ -bonded compound containing divalent silicon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, *29*, p. 295.
- [6] Sen S.S., Khan S., Samuel P.P., Roesky H.W., Chemistry of functionalized silylenes, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, p. 659.
- [7] a) Ghadwal R.S., Roesky H.R., Merkel S., Henn J., Stalke D., Lewis base stabilized dichlorosilylene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 5683 ; b) Filippou A.C., Chernov O., Schnakenburg G., $SiBr_2(I\text{dipp})$: a stable N-heterocyclic carbene adduct of dibromosilylene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 5687.
- [8] Jenkins R.L., Vanderwielen A.J., Ruis S.P., Gird S.R., Ring M.A., Pyrolysis of halodisilanes and the formation and insertion reactions of chlorosilylene and fluorosilylene, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, p. 2968.
- [9] Gillette G.R., Noren G.H., West R., Lewis base adducts to diorganosilylenes, *Organometallics*, **1989**, *8*, p. 487.
- [10] Calhorda M.J., Krapp A., Frenking G., A new look at the ylidic bond in phosphorus ylides and related compounds: Energy decomposition analysis combined with a domain-averaged Fermi Hole analysis, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, p. 2859.
- [11] Gau D., Kato T., Saffon-Merceron N., Cossio F.P., Baceiredo A., Stable phosphonium sila-ylide with reactivity as a sila-Wittig reagent, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 8762.

- [12] Fischer R.C., Power P.P., π -Bonding and the lone pair effect in multiple bonds involving heavier main group elements: Developments in the new millennium, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, p. 3877.
- [13] Driess M., Barmeyer R., Monsé C., Merz K., $E(SiMe_3)_4^+$ ions (E=P, As): Persilylated phosphonium and arsonium ions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, p. 2308.
- [14] Gau D., Kato T., Saffon-Merceron N., Cossio F.P., Baceiredo A., Base-stabilized C-phosphino-Sf-amino silyne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 6585.
- [15] Rodriguez R., Gau D., Contie Y., Kato T., Saffon-Merceron N., Baceiredo A., Synthesis of a phosphine-stabilized silicon(II) hydride and its addition to olefins: A catalyst-free hydrosilylation reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 11492.
- [16] Ottosson H., Eklöf A.M., Silenes: connectors between classical alkenes and nonclassical heavy alkenes, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, p. 1287.
- [17] Karni M., Apeloig Y., Schröder D., Zummack W., Rabezzana R., Schwarz H., HCSiF and HCSiCl: The first detection of molecules with formal C≡Si triple bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, p. 331.
- [18] Kolodiaznyy O.I., *Phosphorusylides: Chemistry and application in organic synthesis*, Wiley-VCH, **1999**.
- [19] a) Wiberg N., Wagner G., Reber G., Riede J., Müller G., Unsaturated silicon compounds. 19. Compounds of silicon. 71. Donor adducts of the stable silaethene $Me_2Si:C(SiMe_3)$ ($SiMe-t-Bu_2$): Properties and structures, *Organometallics*, **1987**, *6*, p. 35 ; b) Mickoleit M., Schmolli K., Kempe R., Oehme H., Reaction of dichloromethyltris-(trimethylsilyl)-silane with organolithium reagents: Synthesis of an intramolecularly donor-stabilized silene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 1610.
- [20] Gau D., Rodriguez R., Kato T., Saffon-Merceron N., Cossio F.P., Baceiredo A., Nucleophilic silylenoid character of stable phosphonium sila-ylides, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, p. 8255.
- [21] Gau D., Rodriguez R., Kato T., Saffon-Merceron N., Baceiredo A., Diastereoselective synthesis of bulky, strongly nucleophilic and configurationally stable P-stereogenic tricyclic phosphines, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 12841.
- [22] Toshimitsu A., Saeki T., Tamao K., Phosphonium sila-ylide: Reaction pathway different from ammonium sila-ylide but similar to phosphonium ylide, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 9210.
- [23] Oae S., Ligand-coupling reactions of hypervalent species, *Acc. Chem. Res.*, **1991**, *24*, p. 202.
- [24] Fürstner A., Alcarazo M., Krause H., Lehmann C.W., Effective modulation of the donor properties of N-heterocyclic carbene ligands by "through-space" communication within a planar chiral scaffold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, p. 12676.
- [25] a) Canepa G., Brandt C.D., Werner H., An unprecedented dinuclear alkyl rhodium(III) complex built up by two 14-electron $[RhCl_2(alkyl)(PR_3)]$ units, *Organometallics*, **2004**, *23*, p. 1140 ; b) Andrieu J., Camus J.M., Richard P., Poli R., Gonsalvi L., Vizza F., Peruzzini M., Amino-phosphanes in Rh-catalyzed hydroformylation: Hemilabile behavior of P,N-ligands under high CO pressure and catalytic properties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, p. 51.
- [26] Rodriguez R., Gau D., Kato T., Saffon-Merceron N., De Cózar A., Cossio F.P., Baceiredo A., Reversible ethylene binding by silylene-phosphine complexes at room temperature, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 11492.
- [27] <http://minerals.usgs.gov>
- [28] Schulz A., Villingner A., "Tamed" silylium ions: versatile in catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 2.
- [29] a) Douvris C., Ozerov O.V., Hydrodefluorination of perfluoroalkyl groups using silylium-carborane catalysts, *Science*, **2008**, *321*, p. 1188 ; b) Allemann O., Duttwyler S., Romanato P., Baldrige K.K., Siegel J.S., Proton-catalyzed, silane-fueled Friedel-Crafts coupling of fluoroarenes, *Science*, **2011**, *332*, p. 574.



D. Gau



A. Baceiredo



T. Kato

David Gau a effectué son doctorat, Antoine Baceiredo est directeur de recherche CNRS et Tsuyoshi Kato (auteur correspondant), chargé de recherche CNRS, au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA), Université de Toulouse*.

Tsuyoshi Kato a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2011.

* Université de Toulouse, UPS et CNRS, LHFA UMR 5069, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse.
Courriels : d.chimie@orange.fr, baceiredo@chimie.ups-tlse.fr, kato@chimie.ups-tlse.fr