



HAL
open science

Développement de nouvelles méthodologies photocatalysées d'isomérisation E→Z d'oléfines trisubstituées

Thibaud Brégent

► **To cite this version:**

Thibaud Brégent. Développement de nouvelles méthodologies photocatalysées d'isomérisation E→Z d'oléfines trisubstituées. Chimie organique. Normandie Université, 2021. Français. ⟨NNT : 2021NORMIR18⟩. ⟨tel-04209529⟩

HAL Id: tel-04209529

<https://theses.hal.science/tel-04209529v1>

Submitted on 18 Sep 2023

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.



HAL Authorization



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Chimie Organique

Préparée au sein de l'INSA de Rouen

Développement de nouvelles méthodologies photocatalysées d'isomérisation $E \rightarrow Z$ d'oléfines trisubstituées

Présentée et soutenue par
Thibaud Brégent

Thèse soutenue publiquement le 17 septembre 2021
devant le jury composé de

| | | |
|---------------------------|--|-----------------------|
| Mme Géraldine MASSON | Directeur de Recherche CNRS, ICSN, Université de Paris-Saclay | Examinatrice |
| M. Sami LAKHDAR | Chargé de recherche, LHFA, Université Paul Sabatier de Toulouse | Rapporteur |
| M. Étienne BRACHET | Maître de Conférences, CiTCoM, Université Paris-Descartes | Rapporteur |
| M. Thomas POISSON | Professeur, COBRA, INSA Rouen Normandie | Directeur de thèse |
| M. Jean-Philippe BOUILLON | Professeur, COBRA, Université de Rouen | Co-directeur de thèse |

Thèse dirigée par Pr. Thomas POISSON et co-dirigée par Pr. Jean-Philippe BOUILLON, Laboratoire
COBRA UMR 6014



Remerciements

Ces travaux ont été réalisés au laboratoire COBRA (UMR CNRS 6014) de Mont-Saint-Aignan, au sein de l'équipe « Synthèse de Biomolécules Fluorées » (SynBioF), sous la direction du Pr. Thomas Poisson et du Pr. Jean-Philippe Bouillon.

Je tiens à remercier très sincèrement le Pr. Thomas Poisson pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ces travaux au sein du laboratoire COBRA et pour la confiance qu'il m'a accordé dès le début de ma thèse. La première année était très difficile en termes de résultats mais au bout d'un an tout s'est débloqué et nous nous sommes lancés dans une chimie un peu inconnue pour nous mais très stimulante. Merci de m'avoir laissé beaucoup d'autonomie et pour tes conseils qui m'ont permis d'avancer et de mener à bien les différents projets. Merci également au Pr. Jean-Philippe Bouillon pour toutes ces corrections très détaillées et pointilleuses concernant les parties expérimentales de mes articles et ce manuscrit. Merci à vous !

J'adresse également mes remerciements au différents membres du jury : le Dr. Géraldine Masson, le Dr. Sami Lakhdar ainsi que le Dr. Étienne Brachet pour avoir accepté de juger ce travail.

Je souhaite remercier la région Normandie et l'Institut Universitaire de France qui ont financé mes trois années de recherches.

Merci également au Dr. Corinne Fruit pour avoir accepté d'être mon enseignante référent et pour ces discussions lors des entretiens.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à tous les membres de l'équipe SynBioF du laboratoire COBRA que j'ai côtoyé durant ces trois années :

Mes camarades de promo : Fabien, Jonathan, Louise et Mélissa. Je suis le premier d'entre nous à soutenir ma thèse et je vous souhaite bon courage quand votre tour viendra !

Mes différents « labmates » avec qui j'ai travaillé dans les labos 157, 151 puis 114. Merci à Rémi (avec un « i ») pour ta gentillesse et ta simplicité. Merci à Ben pour tes conseils pertinents, tous ces fous rires et ce soutien mutuel dans les moments plus difficiles ! Merci à Enzo Claude Moine pour toutes ces blagues (un peu limites parfois non ?) et tous ces quizz, blind test et jeux en tous genres. On peut d'ailleurs se féliciter de la création de la Septanque !

Un remerciement particulier à la fine équipe qui m'accompagne depuis ma dernière année : Romain, Tony et Thomas. Romain on avait déjà un sacré pedigree commun mais je suis très heureux que tu aies pu nous rejoindre à Rouen. Tony et Thomas, je crois qu'on s'est bien trouvés et je vous souhaite le meilleur pour la suite ! À la santé du Côte-Rôtie !

Merci à tous ceux avec qui j'ai partagé de bons moments : Antoine, Ludo, Mathieu, Xin, Mu-Yi, Pauline, Yoko, Manu, Dorian, Thi, Ivana, Vi-Jay, Martin, William et Morgan. J'espère n'avoir oublié personne.

Je tiens à dire que je suis vraiment très heureux de la solidarité et de l'ambiance générale entre étudiants qui nous permet de nous détendre et de décompresser quand il le faut.

Je souhaite remercier les personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à ce travail : Babette pour ta gentillesse, ta disponibilité et bien sûr pour les analyses IR. Émilie et Tia² pour votre sourire permanent et votre temps précieux pour les différentes analyses GC-FID, GC-MS et HPLC. Thibault Gallavardin pour ses conseils dans le cadre des études de spectroscopie d'absorption et d'émission. Albert Marcual pour toutes les analyses HRMS.

Maude, un immense merci pour tout. Pour avoir fait l'effort et accepté de me rejoindre en Normandie, pour m'avoir soutenu tout au long de ces trois années où j'ai vécu plusieurs passages très difficiles que tu m'as aidé à surmonter. Merci pour ton écoute et pour ta compréhension. J'espère que j'arrive à te rendre la pareille. Tu commences bientôt ta dernière année de thèse, ne lâche rien, je crois en toi et je suis sûr que tout se passera bien !

Enfin, je tiens à remercier ma famille ; mes parents, ma sœur Aurélie, mon frère Romain, mon beau-frère Ludo et ma belle-sœur Élodie. Merci aussi aux petits derniers, Maloë, Elouann et Ilyana. Je sais que je peux toujours compter sur vous ! Trugarez !

Abréviations

A

Ac : Acétyle

Alk : Alkyle

Ar : Aromatique

B

Bu : Butyle

BV : Orbitale la plus basse vacante

C

Cat. : Catalyseur

CIS : Conversion intersystème

Complexe EDA : de l'anglais « Electron Donor-Acceptor »

Cp : Centipoise

D

d : doublet

DAN : 1,8-Bis(diméthylamino)naphtalène

DCM : Dichlorométhane

dd : doublet de doublets

DET : de l'anglais « Dexter Energy Transfer »

DIPEA : *N,N*-Diisopropyléthylamine

DMAP : 4-Diméthylaminopyridine

DMF : *N,N*-Diméthylformamide

dppf : 1,1'-Bis(diphénylphosphino) férrocène

E

e : électron

EDG : de l'anglais « Electron Donating Group »

EnT : de l'anglais « Energy Transfer »

Éq. : Nombre d'équivalent

ESC : Électrode au calomel saturée

ESI-MS : de l'anglais « Electron Spray Ionization – Mass Spectroscopy »

Et : Éthyle

EWG : de l'anglais « Electron Withdrawing Group »

ed : Excès diastéréoisomérique

ee : Excès énantiomérique

F

fod : groupement $\text{OCC}(\text{CH}_3)_3\text{CHCO}_3\text{F}_7$

FG : de l'anglais « Functional Group »

FRET : de l'anglais « Förster Resonance Energy Transfer »

G

GC-FID : de l'anglais « Gas Chromatography – Flame Ionization Detector »

H

HO : Orbitale la plus haute occupée

HRMS : de l'anglais « High Resolution Mass Spectroscopy »

HWE : Horner-Wadsworth-Emmons

M

m : multiplet

Me : Méthyle

MIDA : acide *N*-méthyle iminodiacétique

MOM : Méthoxyméthane

Mp : de l'anglais « Melting Point »

MS : de l'anglais « Molecular Sieves »

N

n.d. : non déterminé

O

OAc : Acétate

OTf : Triflate

P

PC : Photocatalyseur

PE : Éther de pétrole

Ph : Phényle

Pin : Pinacole

PMHS : Polyméthylhydrosiloxane

ppm : Partie par million

ppy : 2-Phénylpyridine

Pr : Propyle

PS : Photosensibilisateur

Q

q : quadruplet

Quant. : Quantitatif

R

rac : Racémique

Rdt : Rendement

Rf : Rapport frontal

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

rd : Ratio diastéréoisomérique

S

SET : de l'anglais « Singlet Electron Transfer »

s : singulet

T

t : triplet

TBAB : Bromure de tétrabutylammonium

TBDMS : *tert*-Butyldiméthylsilyle

Tol : Toluène

TMS : Triméthylsilyle

t.a. : Température ambiante

U

UV : Ultraviolet

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE..... 1

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE 7

1. LA PHOTOCHEMIE..... 9

a. *Définition*..... 9

b. *Un peu d'histoire* 10

c. *Les différents phénomènes photochimiques*..... 10

i. Réaction par transfert mono-électronique (SET) 12

ii. Réactions par transfert d'énergie (EnT) 14

d. *Photocatalyseurs métalliques et organiques* 18

2. L'ISOMÉRISATION : HISTOIRE ET CONCEPT19

a. *Isomérisation positionnelle et géométrique*..... 19

b. *Importance de la géométrie des alcènes*..... 22

c. *L'isomérisation E → Z*..... 25

i. Concept et mécanismes 25

ii. État de l'art chronologique..... 28

**CHAPITRE 1 : ISOMÉRISATION E → Z DE DÉRIVÉS CINNAMIQES
PHOTOCATALYSÉE AU CUIVRE 39**

1. INTRODUCTION42

a. *Travaux de Frederick D. Lewis*..... 42

b. *Cycloadditions photocatalysées par des acides de Lewis*..... 48

2. ÉTUDE DE L'ISOMÉRISATION E → Z DE CINNAMATES PHOTOCATALYSÉE AU CUIVRE.....51

a. *Synthèse des substrats d'étude* 52

b. *Accès aux isomères (Z) : État de l'art* 54

c. *Premiers essais d'isomérisations*..... 56

d. *Optimisation des conditions réactionnelles* 57

e. *Étude de la sensibilité*..... 63

f. *Étude de l'isomérisation d'oléfines α,β-disubstituées*..... 65

i. Étude de la copule de coordination..... 65

ii. Étude du champ d'application..... 66

g. *Étude de l'isomérisation d'oléfines β,β-disubstituées*..... 68

i. Étude sur le cinnamate d'éthyle..... 69

ii. Étude de la copule de coordination..... 69

iii. Étude du champ d'application sur les dérivés β,β-disubstitués..... 70

iv. Étude du champ d'application sur des oléfines appauvries 71

h. *Études mécanistiques*..... 72

i. Mise en place du système expérimental 72

ii. Hypothèses mécanistiques..... 74

iii. Spectroscopie d'absorption UV-visible..... 75

iv. Détermination de rendements quantiques..... 78

| | | |
|--|---|------------|
| v. | Ajouts de « quenchers » d'états excités..... | 80 |
| vi. | Proposition du mécanisme..... | 81 |
| 3. | PERSPECTIVES CONSIDÉRÉES | 82 |
| a. | <i>Isomérisation en flux continu</i> | <i>82</i> |
| b. | <i>Essais de cycloaddition [2+2].....</i> | <i>83</i> |
| c. | <i>Réduction asymétrique contrôlée</i> | <i>84</i> |
| 4. | CONCLUSION | 87 |
| | | |
| CHAPITRE 2 : ISOMÉRISATION $E \rightarrow Z$ DE VINYLBORANES ORGANOPHOTOCATALYSÉE..... | | 89 |
| | | |
| 1. | INTRODUCTION | 93 |
| a. | <i>Réaction de Petasis.....</i> | <i>93</i> |
| b. | <i>Activation par un acide de Lewis ou un acide de Brønsted</i> | <i>94</i> |
| c. | <i>Activation par échange de ligand.....</i> | <i>96</i> |
| i. | Travaux de J. M. Chong..... | 96 |
| ii. | Travaux de S. E. Schaus..... | 99 |
| iii. | Travaux plus récents..... | 102 |
| 2. | ÉTUDE DE L'ISOMÉRISATION $E \rightarrow Z$ DE VINYLBORANES..... | 103 |
| a. | <i>Synthèse des substrats d'étude et de catalyseurs.....</i> | <i>104</i> |
| i. | Synthèse des substrats d'étude..... | 104 |
| ii. | Synthèse de catalyseurs | 107 |
| b. | <i>Accès aux vinylboranes de configuration (Z) : État de l'art.....</i> | <i>109</i> |
| c. | <i>Premiers essais</i> | <i>110</i> |
| d. | <i>Optimisation des conditions réactionnelles</i> | <i>111</i> |
| e. | <i>Étude de la sensibilité.....</i> | <i>117</i> |
| f. | <i>Étude de l'isomérisation de boronates vinyliques β-substitués</i> | <i>118</i> |
| i. | Étude du champ d'application..... | 118 |
| ii. | Études mécanistiques..... | 120 |
| 1. | Spectroscopie UV-visible | 121 |
| 2. | Ajout d'espèces « quenchers »..... | 123 |
| 3. | Détermination de rendements quantiques..... | 124 |
| 4. | Étude de l'évolution de la composition photostationnaire en fonction du temps | 125 |
| 5. | Études de profils cinétiques | 127 |
| 6. | Influence de la structure du catalyseur | 132 |
| g. | <i>Étude de l'isomérisation de boronates α-substitués</i> | <i>133</i> |
| h. | <i>Proposition de mécanisme</i> | <i>139</i> |
| 3. | CONCLUSION | 141 |
| | | |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES | | 143 |
| | | |
| CONCLUSION GÉNÉRALE..... | | 151 |
| | | |
| EXPERIMENTAL PART | | 155 |

| | |
|---|------------|
| 1. MATERIAL & METHOD | 157 |
| <i>a. Reaction monitoring and purifications.....</i> | 157 |
| <i>b. Analyses.....</i> | 157 |
| i. NMR..... | 157 |
| ii. GC-FID..... | 157 |
| iii. Miscellaneous..... | 158 |
| <i>c. Blue LEDs used.....</i> | 159 |
| 2. ISOMERIZATION QUANTUM YIELD MEASUREMENTS..... | 160 |
| <i>a. Determination of the photon flux.....</i> | 160 |
| <i>b. Determination of isomerization quantum yield</i> | 162 |
| i. Copper-Photocatalyzed <i>E</i> → <i>Z</i> isomerization of cinnamates derivatives..... | 162 |
| ii. Photocatalyzed <i>E</i> → <i>Z</i> isomerization of vinylboranes with binaphthol..... | 162 |
| 3. CHAPTER 1: COPPER-PHOTOCATALYZED <i>E</i>→<i>Z</i> CONTRA-THERMODYNAMIC | |
| ISOMERIZATION OF POLARIZED ALKENES | 164 |
| <i>a. Synthesis and characterization of starting materials.....</i> | 164 |
| i. General procedure A for synthesis of amides..... | 164 |
| 1. Synthesis and characterization of (E)-61 | 169 |
| 2. Synthesis and characterization of (E)-62 | 170 |
| 3. Synthesis and characterization of (E)-63 | 171 |
| ii. Synthesis of α,β -disubstituted derivatives | 172 |
| 1. Characterization of esters | 173 |
| 2. Characterization of acids..... | 182 |
| 3. Characterization of oxazolidinones | 192 |
| 4. Synthesis and characterization of oxazolidinone (E,E)-170 | 202 |
| iii. Synthesis of β,β -disubstituted derivatives | 205 |
| 1. Characterization of esters | 205 |
| 2. Characterization of acids..... | 211 |
| 3. Characterization of oxazolidinones | 217 |
| 4. Synthesis and characterization of acrylonitrile (E)-171 | 223 |
| 5. Synthesis and characterization of phosphonate (E)-172 | 224 |
| 6. Synthesis and characterization of sulfone (E)-173 | 225 |
| <i>b. Isomerization of cinnamate derivatives</i> | 226 |
| i. General procedure E for isomerization | 226 |
| ii. Characterization of (<i>Z</i>)- α,β -disubstituted derivatives | 227 |
| iii. Characterization of (<i>Z</i>)- α,β -disubstituted oxazolidinones..... | 231 |
| iv. Characterization of (<i>Z</i>)- β,β -disubstituted ethyl esters | 238 |
| v. Characterization of (<i>Z</i>)- β,β -disubstituted oxazolidinones..... | 241 |
| vi. Characterization of (Z)-171 , (Z)-172 and (Z)-173 | 246 |
| <i>c. Miscellaneous.....</i> | 247 |
| 4. CHAPTER 2: PHOTOCATALYZED <i>E</i>→<i>Z</i> CONTRA-THERMODYNAMIC ISOMERIZATION OF | |
| VINYLBORANES WITH BINAPHTHOL..... | 250 |
| <i>a. Synthesis and characterization of starting materials.....</i> | 250 |
| i. Synthesis of β -substituted boronates..... | 250 |
| 1. Synthesis and characterization of alkene 206 | 250 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 2. | Synthesis and characterization of vinylboranes (E -209 and (E -210 | 250 |
| 3. | Synthesis and characterization of boronic acid (E -211 and boronate (E -212 | 253 |
| 4. | Synthesis and characterization of (E -214 | 254 |
| 5. | Synthesis and characterization of alkynes 221 , 222c and 227 | 254 |
| 6. | Synthesis and characterization of alkyne 222 | 257 |
| 7. | Synthesis and characterization of boronates (E -232 to (E -248..... | 258 |
| 8. | Synthesis and characterization of boronates (E -249, (E -250 and (E -251..... | 267 |
| ii. | Synthesis of α -substituted boronates | 269 |
| iii. | Synthesis of binaphthols..... | 271 |
| 1. | Synthesis and characterization of 263 , 264 and 265 | 271 |
| 2. | Synthesis and characterization of 266 and 267 | 277 |
| 3. | Synthesis and characterization of 270 | 279 |
| <i>b.</i> | <i>Isomerization of vinylboranes</i> | 281 |
| i. | General procedure G for isomerization..... | 281 |
| ii. | Characterization of (<i>Z</i>)-vinylboranes | 281 |

BIBLIOGRAPHIE 291

Introduction générale

Dans la chimie organique de synthèse moderne, l'utilisation de la lumière UV-visible pour promouvoir une réaction est de plus en plus répandue. Par comparaison aux processus thermiques, la photochimie se base sur l'excitation sélective d'un composé par absorption de la lumière qui, après désactivation de son état excité, conduit à des réactions intra- et/ou intermoléculaires initiées par le rayonnement. Les transformations photochimiques sont généralement assistées par des photocatalyseurs organiques ou métalliques.

Parmi ces transformations photochimiques, l'isomérisation $E \rightarrow Z$ de liaisons doubles révèle un intérêt tout particulier (**Schéma 1**).

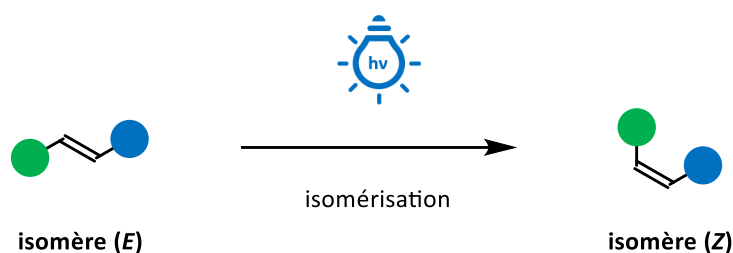


Schéma 1 : Isomérisation $E \rightarrow Z$ d'oléfines

En effet, de nombreuses méthodes existent pour synthétiser des oléfines de manière stéréosélective. Cependant, une fois synthétisées, il apparaît souvent difficile de modifier la géométrie de ces liaisons doubles. Le défi de ces dernières années consiste à transformer, par voie photochimique, des liaisons doubles de configuration (E) en liaisons doubles de configuration (Z), thermodynamiquement défavorisées.

Dans un premier temps, une introduction bibliographique permettra de définir brièvement la photochimie et d'expliciter les différents phénomènes qui en résultent tels que les transformations par transfert mono-électronique et par transfert d'énergie (**Schéma 2**).

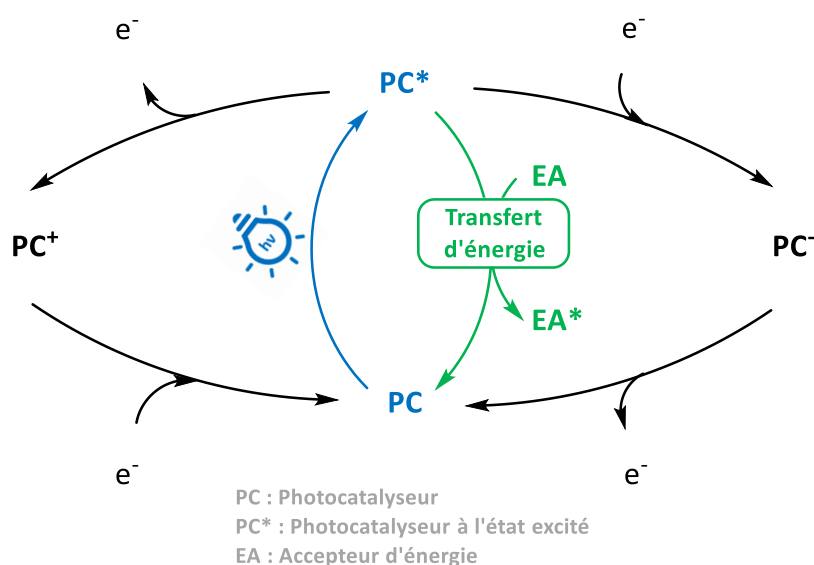


Schéma 2 : Phénomènes photochimiques

Par la suite, nous détaillerons le principe d'isomérisation et plus particulièrement le processus d'isomérisation $E \rightarrow Z$. Enfin, un état de l'art non exhaustif sera présenté afin d'introduire les principaux travaux de recherche dans ce domaine.

Le premier chapitre fera l'objet de l'étude de l'isomérisation $E \rightarrow Z$ de dérivés cinnamiques photocatalysée au cuivre. Dans un premier temps, les travaux réalisés, notamment par F. D. Lewis, nous ayant inspirés pour ce projet, seront présentés (**Schéma 3**).

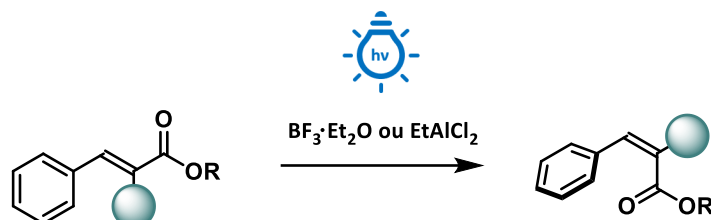


Schéma 3 : Travaux de F. D. Lewis - Isomérisation $E \rightarrow Z$ de dérivés cinnamiques

Après avoir détaillé la synthèse des différents substrats, nous évoquerons rapidement les différents méthodes de synthèse des dérivés cinnamiques de configuration (Z) existantes. Nous détaillerons l'optimisation de nos conditions réactionnelles ainsi que l'étude des différents champs d'application (**Schéma 4**).

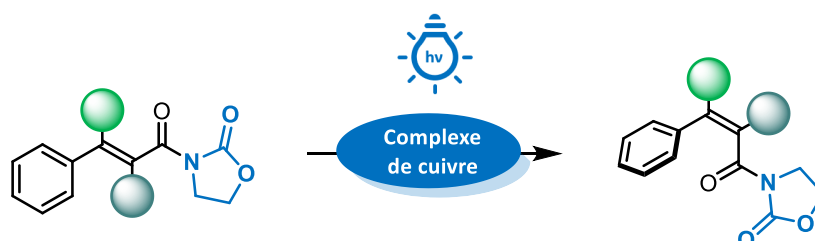


Schéma 4 : Isomérisation $E \rightarrow Z$ photocatalysée au cuivre

Ensuite, nous présenterons les études mécanistiques réalisées afin d'émettre une proposition rationnelle du mécanisme impliqué. Nous terminerons par introduire les différentes perspectives envisagées pour ce projet afin d'exploiter les résultats obtenus.

Lors du second chapitre, nous développerons les études effectuées dans le cadre de l'isomérisation $E \rightarrow Z$ de vinylboranes organophotocatalysée. Tout d'abord, nous introduirons les travaux des groupes de Chong et de Schaus concernant l'activation de boronates à l'aide de binaphtols chiraux (**Schéma 5**).

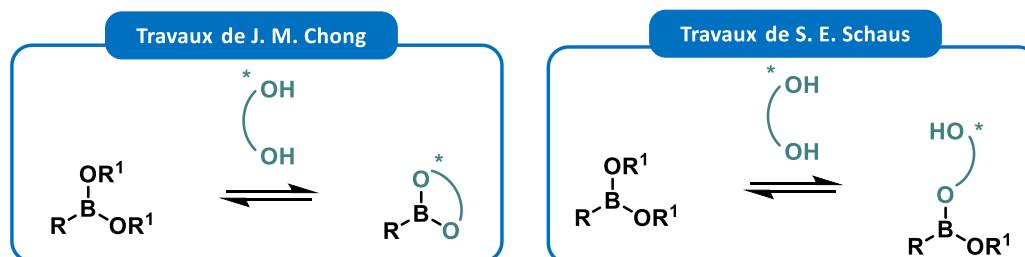


Schéma 5 : Activations de boronates rapportées par Chong et Schaus

Par la suite, nous détaillerons la synthèse des substrats d'étude ainsi que des catalyseurs organiques dérivés du BINOL utilisés lors de ces travaux. Puis, les différents résultats obtenus sur les boronates β -substitués puis sur les boronates α -substitués, seront explicités (**Schéma 6**).

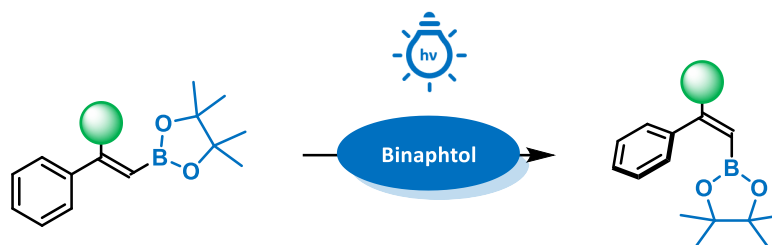


Schéma 6 : Isomérisation E \rightarrow Z de vinylboranes à l'aide d'un binaphtol

Enfin, après avoir mis en avant les études mécanistiques effectuées, nous proposerons un mécanisme plausible pour cette transformation.

Enfin, nous aborderons les perspectives envisagées relatives au développement de nouvelles méthodologies photocatalysées d'isomérisation $E \rightarrow Z$ d'oléfines trisubstituées, qui feront l'objet de nouveaux projets au sein du laboratoire, telle que l'isomérisation de vinylsilanes, par exemple (**Schéma 7**).

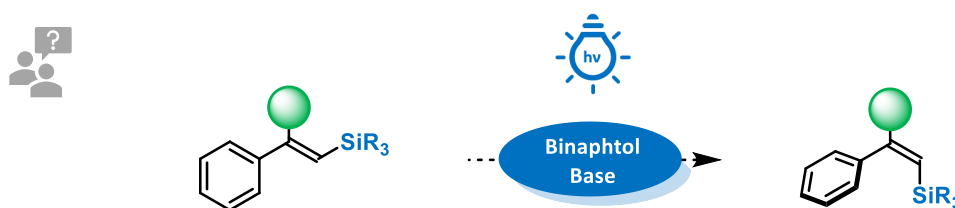


Schéma 7 : Perspective envisagée - Isomérisation E \rightarrow Z de vinylsilanes

Une dernière partie sera entièrement dédiée à la caractérisation des composés synthétisés durant ces projets. Les différents protocoles expérimentaux seront également détaillés ainsi que le matériel de photochimie utilisé.

Introduction bibliographique

1. La photochimie

Depuis ces dernières décennies, l'utilisation de la lumière UV-visible pour promouvoir une réaction chimique est de plus en plus populaire et la photochimie connaît un nouvel essor. Dans cette partie, nous allons donc définir la photochimie puis nous expliciterons les différents phénomènes qui en résultent.

a. Définition

Du grec ancien φωτός, *phôtós*, génitif singulier de φως, *phos* signifiant « lumière », la photochimie désigne les procédés chimiques dépendants de la lumière UV-visible. Par comparaison aux processus thermodynamiques, la photochimie se base sur l'excitation sélective d'un composé par absorption de la lumière qui, après désactivation de son état excité, conduit à des réactions intra- et/ou intermoléculaires initiées par le rayonnement. Les radiations impliquées dans ces processus, permettant l'excitation électronique des électrons de valence, appartiennent à un domaine de longueur d'onde plus étendu que le spectre visible (**Figure 1**). En effet, les bornes de ce domaine sont considérées quelque part dans l'infrarouge proche (10^{-6} m) jusqu'aux longueurs d'onde ultra-violettes. Ce domaine est limité par les longueurs d'onde auxquelles la radiation est suffisamment énergétique pour être capable d'exciter les électrons des couches profondes, il s'agit des rayons X.

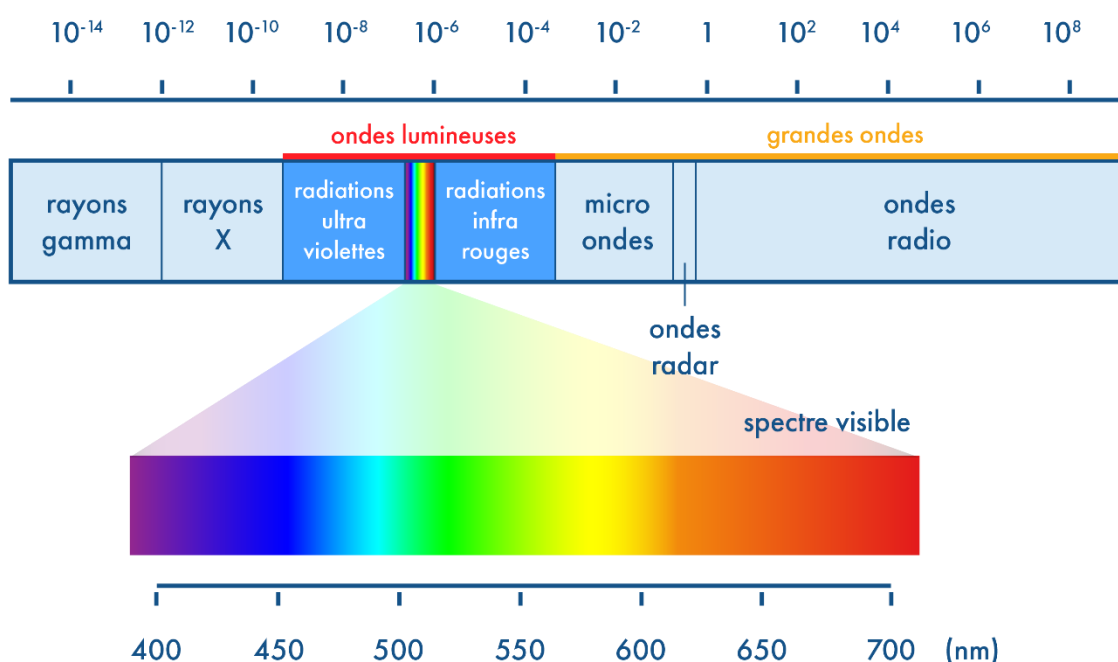


Figure 1 : Spectre de la lumière dans le spectre électromagnétique (source: <https://schoolmouv.fr>)

b. Un peu d'histoire

L'effet photochimique est rapporté pour la première fois dans l'Antiquité par Vitruvius, ingénieur militaire et architecte romain du I^{er} Siècle avant Jésus-Christ. Il mentionna une détérioration plus importante des couleurs de certains tableaux exposés à la lumière du soleil.¹

Mais ce n'est qu'au XVIII^e siècle que le terme photochimie revêt une réelle importance notamment grâce aux travaux de Carl Wilhelm Scheele, chimiste suédois et de Claude Louis Berthollet, chimiste français qui accomplit la première photolyse de l'acide chlorhydrique.²

En 1817, Theodor Grotthuss, photochimiste allemand, établit la première loi concernant les processus photochimiques appelée « loi d'absorption », confirmée par John W. Draper en 1842, qui stipule qu'« *une radiation produit une action photochimique seulement si son énergie est absorbée par la substance affectée* ».³

Les premières transformations photochimiques surviennent peu de temps après avec Carl Julius Fritzsche, chimiste allemand, qui réalisa la dimérisation de l'antracène sous l'effet de la lumière. Ensuite, en 1908, Giacomo Luigi Ciamician et Paul Siber reportèrent la première cycloaddition photo-induite.⁴

Dans le même temps, les physiciens Johannes Stark et Albert Einstein énoncèrent la deuxième loi de la photochimie stipulant qu'« *un processus photochimique primaire, comme le passage à l'état excité d'une molécule, née de l'absorption d'un photon par cette molécule* » qui n'est autre que la définition du rendement quantique.⁵

Depuis, l'utilisation de la lumière UV-visible ne cesse de trouver application dans tous les domaines de la chimie et notamment en chimie organique afin d'accéder à des transformations et des réactivités jusqu'alors impossibles.

c. Les différents phénomènes photochimiques

Comme énoncé précédemment, l'absorption de la lumière UV-visible par une molécule représente une énergie suffisante pour rompre ou réorganiser la plupart des liaisons covalentes. À partir de la relation de Planck-Einstein ($E = hv$), nous pouvons voir simplement que la lumière visible (400 – 800 nm) est moins énergétique (70 à 40 kcal/mol) que la lumière de plus courte longueur d'onde (200 – 400 nm) du domaine UV (150 à 70 kcal/mol). C'est

¹ World History Encyclopedia <https://www.worldhistory.org/> (accessed May 3, 2021).

² Albin, A. *Photochemistry: Past, Present and Future*; **2015**.

³ Reusch, W. Photochemistry <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/photchem.htm> (accessed May 3, 2021).

⁴ Büchi, G.; Goldman, I. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4741–4748.

⁵ Roth, H. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1193–1207.

pourquoi les longueurs d'onde du domaine UV sont plus couramment utilisées pour effectuer une transformation photochimique.

D'un point de vue mécanistique, plusieurs phénomènes interviennent lors d'un processus photochimique. Ces derniers sont détaillés dans le diagramme de Perrin-Jablonski qui représente les états électroniques d'une molécule ainsi que les transitions possibles entre ces états (**Figure 2**).

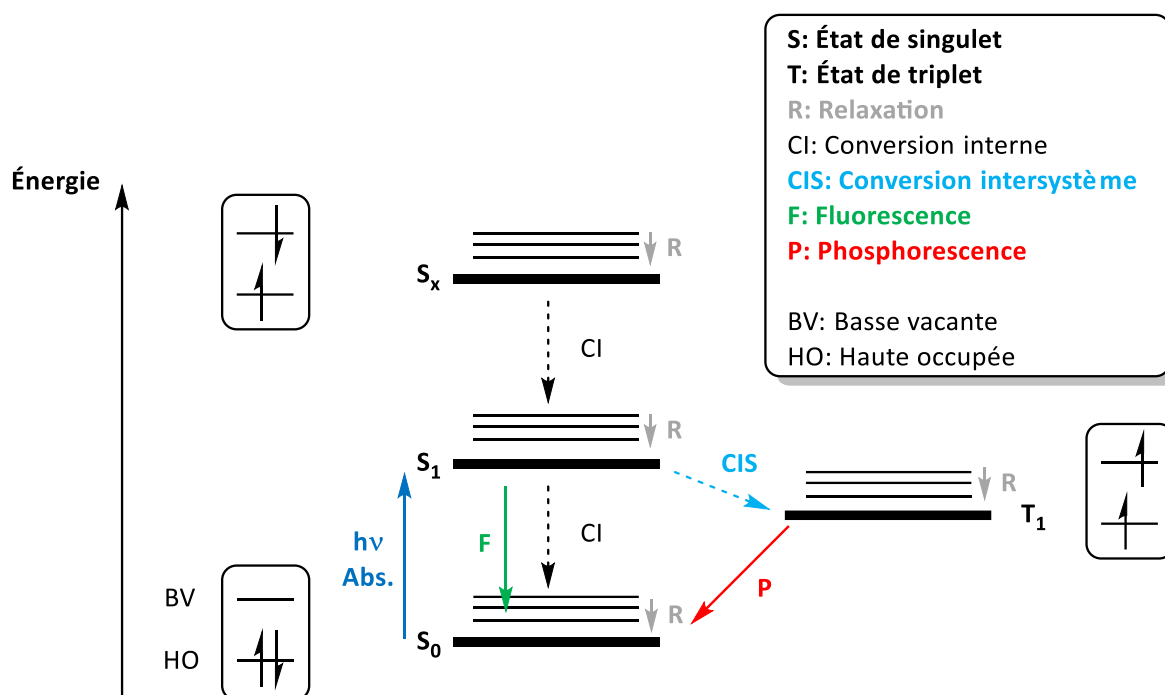


Figure 2 : Diagramme de Perrin-Jablonski

Lorsqu'une molécule dans son état fondamentale S_0 est soumise à une irradiation lumineuse, elle absorbe de la lumière et un électron de la dernière couche de valence est alors excité jusqu'à un état de plus haute énergie S_1 , tout en conservant l'orientation de ses spins. L'électron passe alors de son orbitale HO à l'orbitale BV. Il peut alors se produire différents phénomènes une fois à l'état excité :

- L'état S_1 se désexcite par conversion interne (CI) pour revenir à son état fondamental S_0 . La conversion interne étant une transition non radiative d'états excités supérieurs vers des états inférieurs.
- L'état S_1 émet un photon pour revenir à son état fondamental S_0 , c'est le processus de fluorescence (F), qui se définit comme étant une désexcitation radiative rapide. Une transition est dite radiative lorsque l'émission ou l'absorption d'un photon est impliquée pour passer d'un état à un autre.
- L'état S_1 , après conversion intersystème (CIS), passe à son état de triplet T_1 . Une inversion de spin se produit pour fournir deux électrons non appariés de même spin. Ce nouvel état excité T_1 est, d'après la règle de Hund, plus stable que S_1 .

L'état de triplet T_1 peut à son tour revenir à l'état fondamental S_0 par relaxation radiative : c'est le phénomène de phosphorescence (P), qui est généralement plus lent que la fluorescence en raison de sa nature de spin interdite.

Il est également important de souligner que toutes ces transitions ont des durées bien différentes, répertoriées dans le tableau suivant (**Tableau 1**).³

Tableau 1 : Échelle de temps des différentes transitions

| Phénomène | Transition | Durée (s) |
|--|--|-------------------------|
| Excitation (absorption $h\nu$) | $S_0 \rightarrow S_x$ | $\approx 10^{-15}$ |
| Conversion interne | $S_x \rightarrow S_1$ $S_1 \rightarrow S_0$ | 10^{-14} à 10^{-11} |
| Relaxation vibrationnelle | $S_x^* \rightarrow S_x$ | 10^{-12} à 10^{-10} |
| Conversion intersystème | $S_1 \rightarrow T_1$ | 10^{-11} à 10^{-6} |
| Fluorescence | $S_1 \rightarrow S_0$ | 10^{-9} à 10^{-6} |
| Phosphorescence | $T_1 \rightarrow S_0$ | 10^{-3} à 100 |

Comme nous venons de le détailler, différents processus sont possibles après absorption de la lumière par un composé. À partir de ces états électroniques, deux principaux phénomènes chimiques sont possibles : il s'agit des réactions par transfert mono-électronique (SET) ou bien des réactions par transfert d'énergie (EnT) (**Figure 3**).⁶

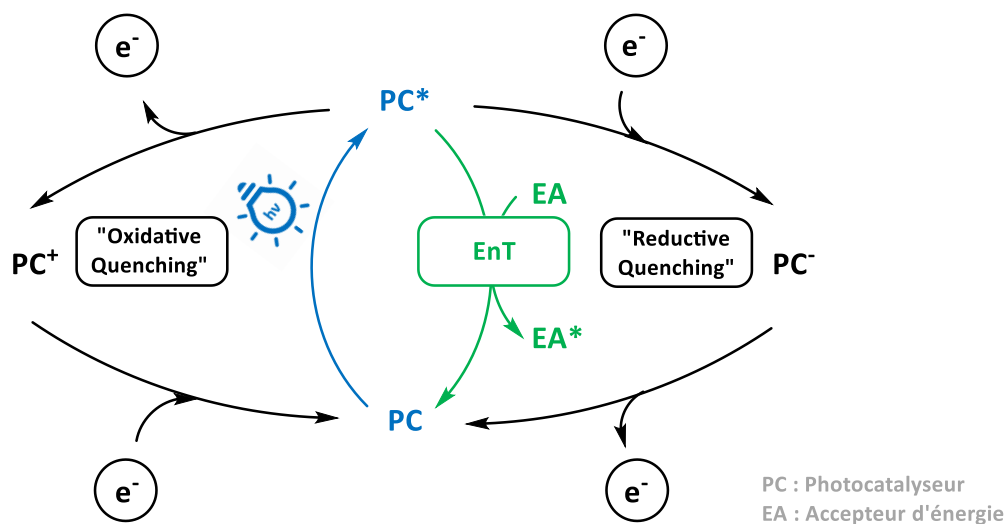


Figure 3 : Réactions par SET et EnT

i. Réaction par transfert mono-électronique (SET)

La plupart des réactions photochimiques se déroulent par transfert mono-électronique d'un photocatalyseur (PC) excité au substrat organique. Le terme photosensibilisateur pourrait

⁶ Zhou, Q.; Zou, Y.; Lu, L.; Xiao, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1586–1604.

également être utilisé ici car théoriquement, la réaction peut se dérouler dans des conditions stœchiométriques. Dans ce cas, le photocatalyseur excité subit une oxydation ou une réduction mono-électronique avec le substrat – ou bien avec un réactif sacrificiel jouant le rôle d'accepteur ou de donneur d'électrons, afin de générer des espèces radicalaires ou « radicales-ioniques » très réactives.^{7,8,9,10,11,12}

Deux voies sont envisageables concernant le photocatalyseur excité (PC*) (**Figure 4**). Il peut tout d'abord rencontrer un accepteur d'électron (A). Dans ce cas, le photocatalyseur cède un électron (« *oxidative quenching* »), l'espèce A est alors réduite. Puis, le photocatalyseur peut à son tour capter un électron afin de régénérer l'espèce initiale (PC). A l'inverse, il peut également rencontrer un donneur d'électron (D) afin d'accepter un électron (« *reductive quenching* »), l'espèce D est alors oxydée. Enfin, la présence d'un accepteur A permet de régénérer le photocatalyseur utilisé.

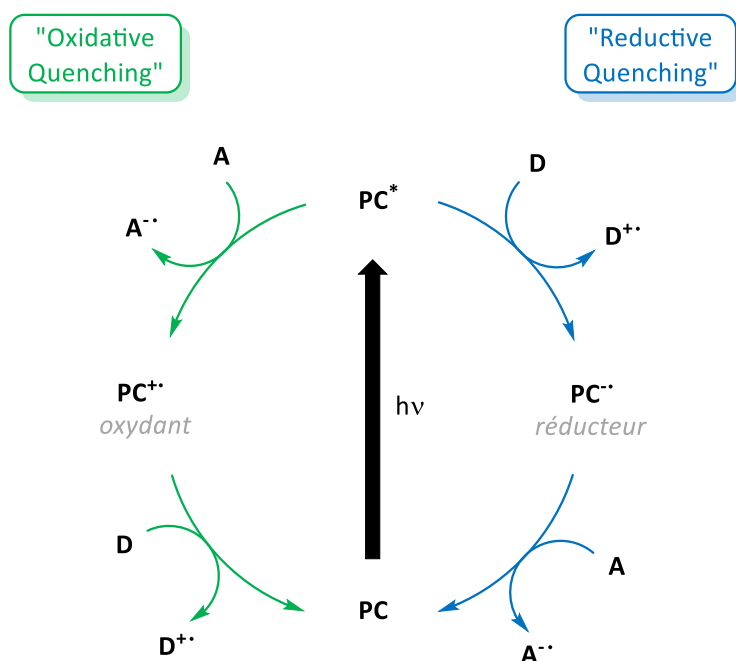


Figure 4 : Mécanismes réactionnels par SET

⁷ Yoon, T. P.; Ischay, M. A.; Du, J. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 527–532.

⁸ Xuan, J.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828–6838.

⁹ Reckenthäler, M.; Griesbeck, A. G. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2727–2744.

¹⁰ Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.

¹¹ Shaw, M. H.; Twilton, J.; MacMillan, D. W. C. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898–6926.

¹² Marzo, L.; Pagire, S. K.; Reiser, O.; König, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10034–10072.

Tirant bénéfice de ces propriétés remarquables, de nombreuses réactions de photo-réductions^{13,14,15,16} et de photo-oxydations^{17,18} ont été décrites ces dernières années. De nombreux travaux récents sur la catalyse « photo-redox » se sont concentrés sur les réactions dites neutres. Dans ces processus, les substrats subissent à la fois une oxydation et une réduction mono-électronique à des moments précis du mécanisme réactionnel. En conséquence, il n'y a pas de changement d'état d'oxydation entre le substrat de départ et le produit final.^{19,20}

Ces mécanismes réactionnels sont régis par les potentiels redox des espèces présentes dans le milieu réactionnel. En effet, chaque photocatalyseur, qu'il soit métallique ou organique, possède un potentiel d'oxydation et de réduction bien connu. Il est donc important de sélectionner le photocatalyseur correspondant à la transformation envisagée. Nous reviendrons par la suite sur ces derniers.

Après avoir présenté le principe des réactions photochimiques par transfert mono-électronique, il convient d'introduire les réactions par transfert d'énergie.

ii. Réactions par transfert d'énergie (EnT)

Contrairement aux processus de transfert mono-électronique, le transfert d'énergie est un transfert non radiatif d'énergie entre une molécule excitée (donneur) et une molécule dans son état fondamental.^{6,21} Dans le cadre de ces transformations, il convient de nommer le catalyseur utilisé comme étant un photosensibilisateur.

Comme nous l'avons développé précédemment, le photosensibilisateur se trouve dans son état excité T_1 après conversion intersystème sous irradiation lumineuse (**Figure 5**). En présence d'un accepteur d'énergie (EA), le transfert d'énergie intermoléculaire est possible si son énergie d'état de triplet est inférieure à celle du photosensibilisateur utilisé. Il s'agit d'un échange d'énergie entre un donneur (le photosensibilisateur) et un accepteur d'énergie (le substrat). Le substrat accède alors directement à son état excité T_1 . La molécule excitée peut alors émettre un photon ou subir une conversion interne pour libérer de l'énergie. De nombreuses réactions sont alors possibles telles que des photo-cycloadditions,^{22,23} la synthèse

¹³ Hedstrand, D. M.; Kruizinga, W. H.; Kellogg, R. M. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1255–1258.

¹⁴ Van Bergen, T. J.; Hedstrand, D. M.; Kruizinga, W. H.; Kellogg, R. M. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4953–4962.

¹⁵ Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 546–548.

¹⁶ Narayanam, J. M. R.; Tucker, J. W.; Stephenson, C. R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8756–8757.

¹⁷ Cano-Yelo, H.; Deronzier, A. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5517–5520.

¹⁸ Condie, A. G.; González-Gómez, J. C.; Stephenson, C. R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1464–1465.

¹⁹ Barton, H. R.; Csiba, M. A.; Jaazberenyi, C. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2869–2872.

²⁰ Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2008**, *322*, 77–80.

²¹ Strieth-Kalthoff, F.; James, M. J.; Teders, M.; Pitzer, L.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190–7202.

²² Ikezawa, H.; Kutal, C.; Yasufuku, K.; Yamazaki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1589–1594.

²³ Zhao, J.; Brosmer, J. L.; Tang, Q.; Yang, Z.; Houk, K. N.; Diaconescu, P. L.; Kwon, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9807–9810.

d'hétérocycles,²⁴ l'utilisation de l'oxygène à son état singulet^{25,26} ou bien encore les isomérisations $E \rightarrow Z$. Nous aurons l'occasion d'expliciter plus en détail ces dernières ultérieurement.

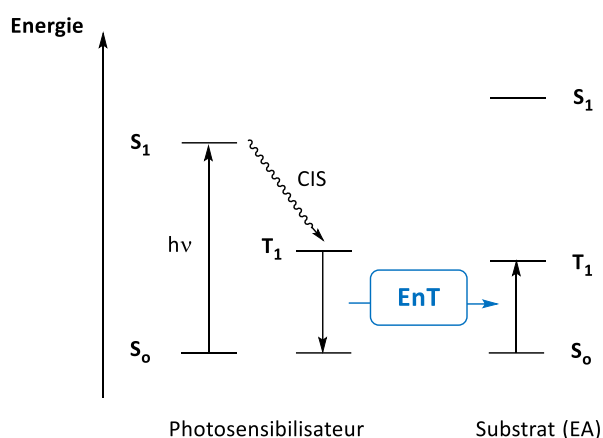


Figure 5 : Mécanisme réactionnel par EnT

Il faut savoir qu'il existe deux mécanismes bien distincts concernant les transferts d'énergie : le transfert d'énergie de type Förster (FRET) et le transfert d'énergie de type Dexter (DET) (Figure 6).

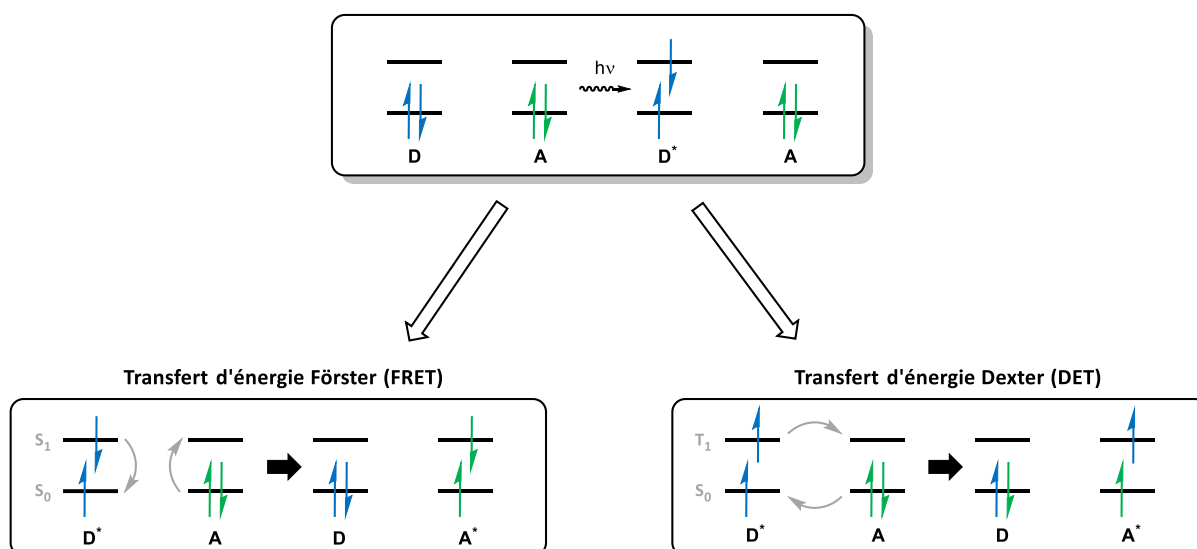


Figure 6 : Transferts d'énergie FRET et DET

Le mécanisme FRET est un processus très efficace dans lequel aucune des particules ne change d'orientation de spin.²⁷ Une oscillation électronique (interaction dipôle-dipôle) se produit entre un donneur dans son état excité D^* et un accepteur dans son état fondamental A . Cette interaction se déroule à partir d'un état singulet excité du composé donneur pour générer un

²⁴ Brachet, E.; Ghosh, T.; Ghosh, I.; König, B. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 987–992.

²⁵ Córdova, A.; Sundén, H.; Engqvist, M.; Ibrahim, I.; Casas, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8914–8915.

²⁶ Clennan, E. L.; Pace, A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6665–6691.

²⁷ Förster, Th. *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55–75.

état singulet excité d'un accepteur, en raison de la loi de conservation de Wigner. En effet cette loi précise que « *pour les transitions radiatives et non radiatives, seules sont permises les transitions entre termes de même multiplicité* ». Cette interaction joue un rôle important dans certains processus naturels tels que la photosynthèse afin d'absorber de façon plus efficace la lumière du soleil.²⁸

Le second processus *via* lequel l'énergie peut être transférée entre deux molécules est le transfert d'énergie de type Dexter.²⁹ Il s'agit d'un échange d'électrons. De fait, un électron du donneur est transféré à l'orbitale BV de l'accepteur et un électron de l'orbitale HO de l'accepteur est transféré à l'orbitale HO du donneur. Dans ce cas, des échanges entre état singulet-singulet et triplet-triplet sont possibles car il s'agit d'échanges électroniques et non de transitions électroniques. Ce procédé est particulièrement efficace pour générer un accepteur dans son état de triplet excité à partir d'un donneur dans son état de triplet excité.

En solution, le phénomène de transfert d'énergie est décrit comme un mécanisme de collision (**Figure 7**).

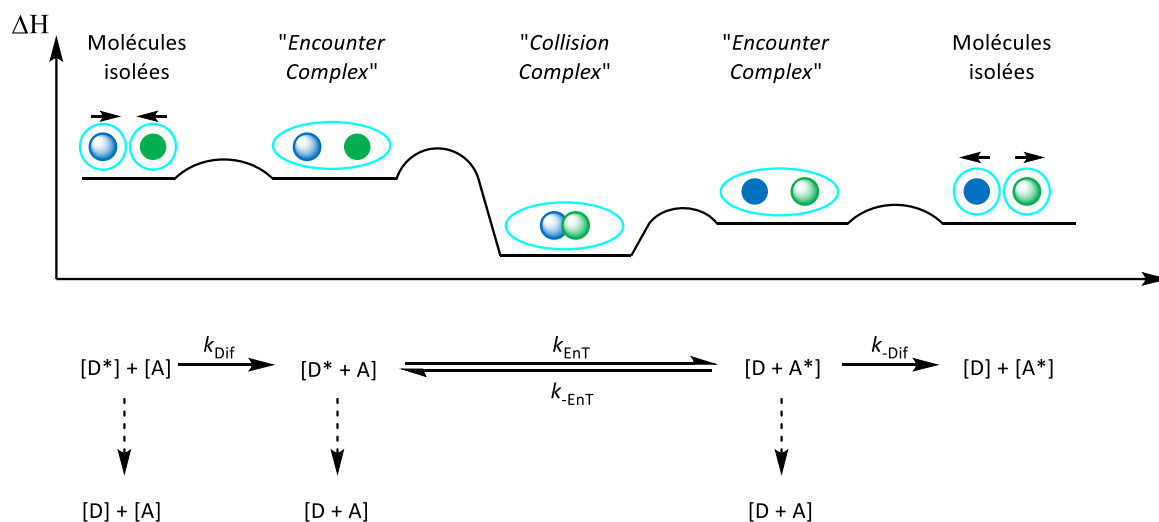


Figure 7 : Mécanisme de collision lors du transfert d'énergie

En premier lieu, l'espèce donneur et l'espèce accepteur présentes en solution se rencontrent par diffusion dans le solvant pour former un « *encounter complex* ». Ensuite, au sein même de ce complexe, le phénomène physique de collision et chimique de recouvrement orbitalaire amène à un « *collision complex* ». A ce moment, les molécules sont suffisamment proches pour que le transfert d'énergie de type Dexter ait lieu. On rappelle que le transfert d'énergie de type Förster, du fait des interactions dipolaires, ne nécessite pas une grande proximité entre les espèces donneur et accepteur. Ensuite, le phénomène de transfert d'énergie étant

²⁸ Şener, M.; Strümpfer, J.; Hsin, J.; Chandler, D.; Scheuring, S.; Hunter, C. N.; Schulten, K. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 518–531.

²⁹ Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836–850.

réversible, il conduit de nouveau à un « *encounter complex* » où cette fois-ci l'espèce accepteur se trouve dans son état de triplet excité.²¹

Le temps de vie des espèces dans leurs états de triplet est une donnée importante car les phénomènes de désactivation, comme la phosphorescence, entrent en compétition avec le phénomène de transfert d'énergie.

Le choix du solvant réactionnel apparaît donc comme étant également un paramètre important dans ce cas. Si le transfert d'énergie s'avère être rapide, l'étape déterminante de diffusion (k_{Dif}) sera gouvernée par la nature du solvant (température, polarité, viscosité). Cependant, s'il n'est pas efficace, le processus sera gouverné par la vitesse intrinsèque du transfert d'énergie (k_{ENT}).

Il est possible de relier ce phénomène à des études spectroscopiques. En effet, la vitesse du transfert d'énergie peut être prédite grâce aux énergies d'état de triplet du donneur et de l'accepteur. On notera ΔE_T la différence énergétique entre les deux états T_1 (**Équation 1**).

$$\Delta E_T = E_T(A) - E_T(D) \quad (1)$$

En analysant le recouvrement spectral entre le spectre d'émission de l'espèce donneur (f_D) et le spectre d'absorption de l'accepteur (ϵ_A), il est possible d'analyser l'efficacité du processus (**Figure 8**). Plus le recouvrement est important, plus un nombre important de transition est possible et plus le transfert d'énergie est donc efficace. A contrario, plus la différence (ΔE_T) est grande, plus le nombre de transitions possibles est réduit, diminuant alors l'efficacité du processus de transfert d'énergie.

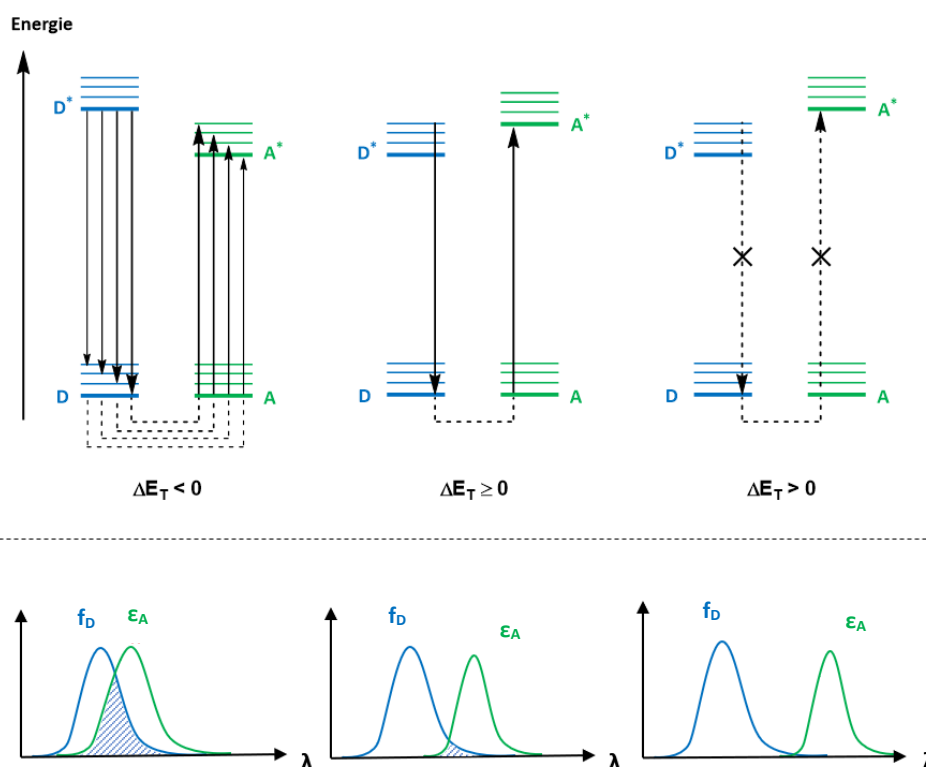


Figure 8 : Recouvrement spectral et transitions

d. Photocatalyseurs métalliques et organiques

Qu'il s'agisse des transformations photochimiques par transfert mono-électronique ou bien par transfert d'énergie, il est nécessaire d'utiliser une espèce photo-activable afin d'absorber la lumière et ainsi initier la réaction. Rappelons que dans le cas des transferts d'énergie, il est d'usage de les appeler des photosensibilisateurs.

Le choix du photocatalyseur se portera sur ses caractéristiques intrinsèques telles que son potentiel d'oxydation et/ou de réduction et sa longueur d'onde d'absorbance préférentielle. Quelques exemples de photocatalyseurs métalliques et organiques usuellement utilisés en chimie organique sont détaillés (**Figure 9**).^{9,12,30}

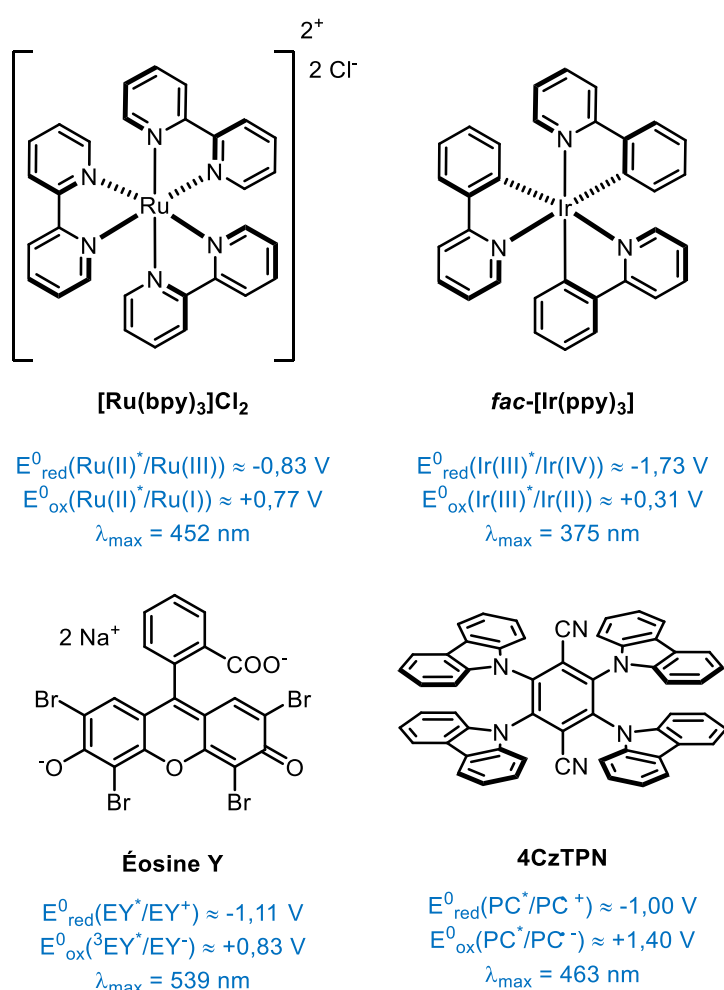


Figure 9 : Photocatalyseurs métalliques et organiques

Contrairement aux photocatalyseurs, les photosensibilisateurs ne seront plus choisis en fonction de leurs propriétés redox mais cette fois-ci en fonction de leur énergie à l'état de

³⁰ Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.

triplet (E_T). Cette donnée est primordiale pour savoir si le processus de transfert d'énergie peut opérer ou non comme nous l'avons expliqué précédemment.

Une liste non exhaustive de photosensibilisateurs communs est présentée (**Figure 10**).²¹

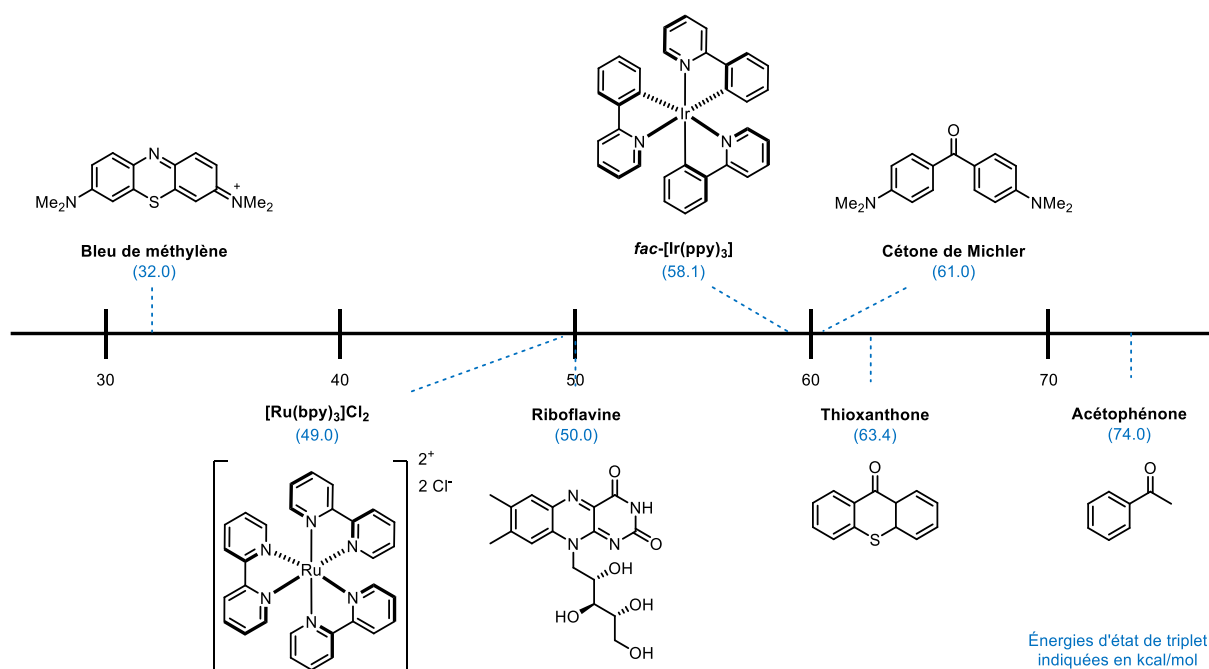


Figure 10 : Photosensibilisateurs métalliques et organiques

Après avoir présenté de manière générale la photochimie, ses phénomènes résultants ainsi que certains photocatalyseurs et photosensibilisateurs utilisés en synthèse organique, nous allons maintenant expliciter le processus d'isomérisation $E \rightarrow Z$ par transfert d'énergie.

2. L'isomérisation : histoire et concept

a. Isomérisation positionnelle et géométrique

En chimie organique, le terme isomérisation désigne le processus dans lequel une molécule est transformée en un isomère ayant une structure chimique différente.³¹ Pour rappel, deux composés sont isomères l'un par rapport à l'autre s'ils ont la même formule chimique mais des propriétés différentes dues à un agencement des atomes différent au sein de la molécule (**Figure 11**).

³¹ Eliel, E. L.; Wilen, S. H.; Mander, L. N. *Stereochemistry of Organic Compounds*, New York : Wiley.; **1994**.

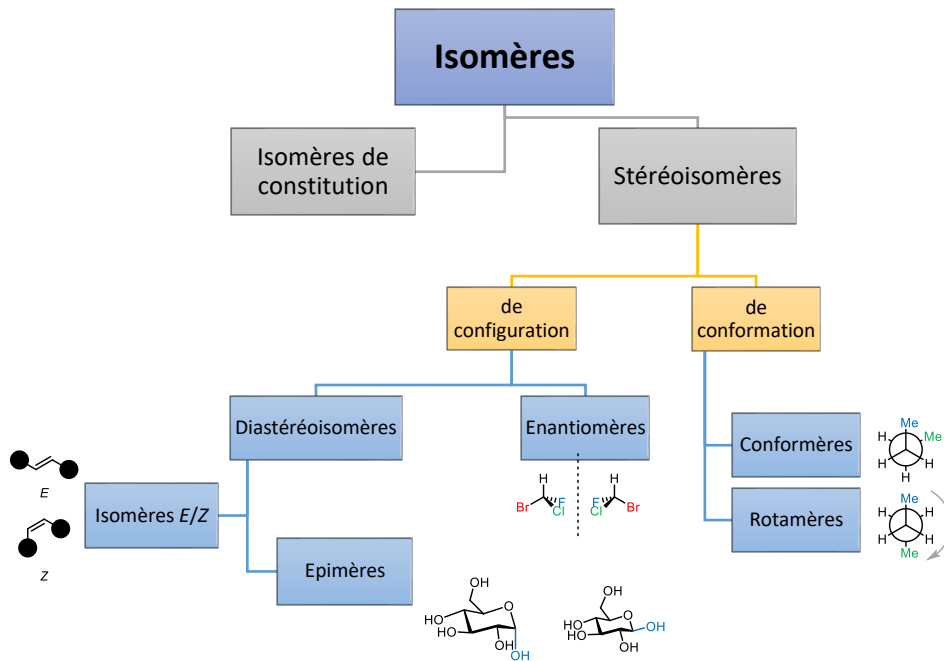


Figure 11 : Catégories d'isomères

Plus particulièrement, les isomères (*E*) et (*Z*) appartiennent à la famille des stéréoisomères de configuration : ce sont des isomères géométriques. L'isomère (*E*) caractérise la liaison double où les substituants prioritaires, défini d'après la convention Cahn-Ingold-Prelog (CIP), sont situés du côté opposé l'un par rapport à l'autre. Par opposition, l'isomère (*Z*) caractérise la liaison double où les substituants prioritaires sont situés du même côté. Les termes (*E*) et (*Z*) viennent de l'allemand « *entgegen* » et « *zusammen* » qui signifient respectivement « *opposé* » et « *ensemble* ».

Il est également important de distinguer les deux types d'isomérisation possibles (**Figure 12**).

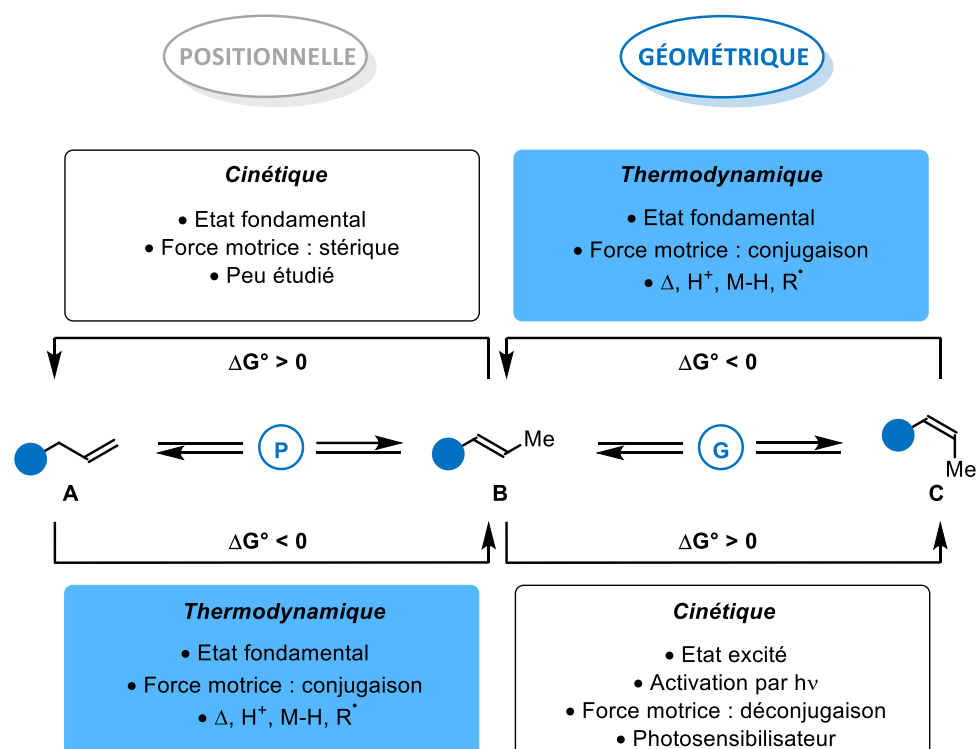


Figure 12 : Isomérisation positionnelle et géométrique

Tout d'abord l'isomérisation positionnelle qui implique le changement de position d'une liaison double dans une molécule. Par exemple, l'isomérisation de **A** à **B** représente une transformation exergonique (réaction fournissant une forme de travail, $\Delta G^0 < 0$) afin de former le produit thermodynamiquement le plus stable. La force motrice de cette transformation réside dans l'atténuation des interactions stériques et l'augmentation de la conjugaison de l'alcène (*E*).^{32,33,34,35} Au contraire, le passage de **B** à **A** est généralement de nature endergonique (réaction nécessitant un apport énergétique, $\Delta G^0 > 0$) pour accéder à la liaison double terminale.

L'isomérisation géométrique, elle, concerne le passage de l'isomère (*E*) à (*Z*) et inversement. La transformation de **C** en **B** conduit à la formation du produit le plus stable

³² Benson, S. W.; Bose, A. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1385–1387.

³³ Erdogan, G.; Grotjahn, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10354–10355.

³⁴ Larsen, C. R.; Grotjahn, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10357–10360.

³⁵ Kapat, A.; Sperger, T.; Guven, S.; Schoenebeck, F. *Science* **2019**, *363*, 391–396.

thermodynamiquement. La sélectivité est régie par la minimisation des interactions stériques et par un meilleur recouvrement orbitalaire dans le produit final.^{36,37,38,39}

L'isomérisation $E \rightarrow Z$ (passage de **B** à **C**) nécessite une nouvelle stratégie car le processus est endergonique et donc défavorisé. Il est donc nécessaire dans ce cas d'avoir recours à la réactivité particulière des états excités dans les processus photochimiques et donc à l'utilisation d'un photosensibilisateur afin d'exciter l'oléfine dans le but d'accéder au produit de configuration (*Z*), thermodynamiquement moins stable.⁴⁰

b. Importance de la géométrie des alcènes

Les alcènes sont des composés omniprésents dans les produits naturels ainsi que dans les molécules bioactives (**Figure 13**).^{41,42} Ce sont également des éléments structuraux très importants pour les chimistes organiciens dans la synthèse de molécules complexes.^{43,44} Le contrôle de la géométrie, en dehors des processus biosynthétiques, reste à ce jour un réel défi. En effet, le développement de nouvelles méthodes efficaces pour manipuler la géométrie des oléfines contribuerait grandement à la conception de nouvelles molécules fonctionnelles.

³⁶ (i) Terry, E. M.; Eichelberger, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 1402–1412. (ii) Meek, J. S. *J. Chem. Educ.* **1975**, *52*, 541–543.

³⁷ Dickinson, R. G.; Lotzkar, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 472–475.

³⁸ Fitzpatrick, J. D.; Orchin, M. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1177–1179.

³⁹ (i) Yu, J.; Gaunt, M. J.; Spencer, J. B. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4627–4629. (ii) Bai, X.-F.; Xu, L.-W.; Zheng, L.-S.; Jiang, J.-X.; Lai, G.-Q.; Shang, J.-Y. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 8174–8179. (iii) Tokmic, K.; Fout, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13700–13705.

⁴⁰ Molloy, J. J.; Morack, T.; Gilmour, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13654–13664.

⁴¹ Gunasekera, S. P.; Gunasekera, M.; Longley, R. E.; Schulte, G. K. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4912–4915.

⁴² Istvan, E. S. *Science* **2001**, *292*, 1160–1164.

⁴³ Thirsk, C.; Whiting, A. *J. Chem. Soc. Perkin 1* **2002**, *8*, 999–1023.

⁴⁴ Dugave, C.; Demange, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2475–2532.

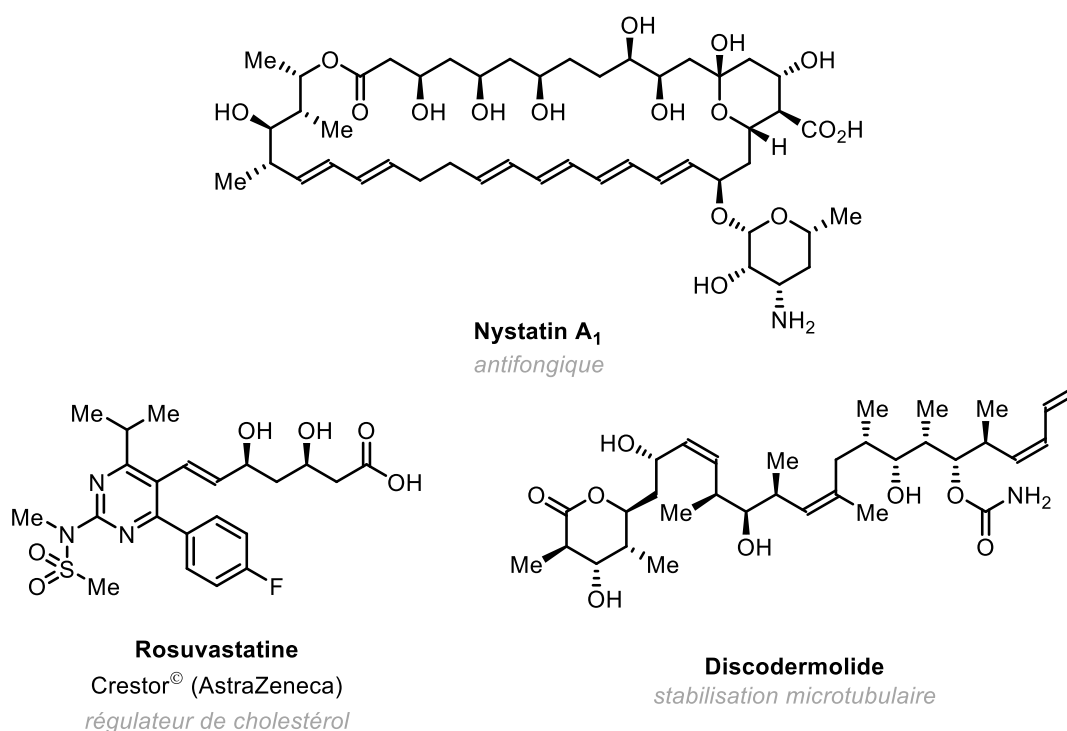


Figure 13 : Polyènes naturels et bioactifs

Il serait très intéressant de réussir à imiter les processus naturels de biosynthèse. La nature utilise de multiples protéines complexes dites isomérases afin de générer une grande diversité structurale. Au début du XX^{ème} Siècle, les chercheurs Herzig et Karrer ont réalisés des études fondamentales sur la structure du polyène Bixine.^{45,46} Ce premier exemple a mis en évidence l'importance de l'isomérisation géométrique des oléfines.

En 2012, le groupe d'Al-Babili a décrit la biosynthèse de la carlactone à partir du carotène où la protéine β -carotène isomérase D27 est impliquée dans l'isomérisation sélective d'une seule liaison double (**Schéma 8**).⁴⁷

⁴⁵ Herzig, J.; Faltis, F. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1923**, 431, 40–70.

⁴⁶ Karrer, P.; Helfenstein, A.; Widmer, R.; van Itallie, Th. B. *Helv. Chim. Acta* **1929**, 12, 741–756.

⁴⁷ Alder, A.; Jamil, M.; Marzorati, M.; Bruno, M.; Vermathen, M.; Bigler, P.; Ghisla, S.; Bouwmeester, H.; Beyer, P.; Al-Babili, S. *Science* **2012**, 335, 1348–1351.

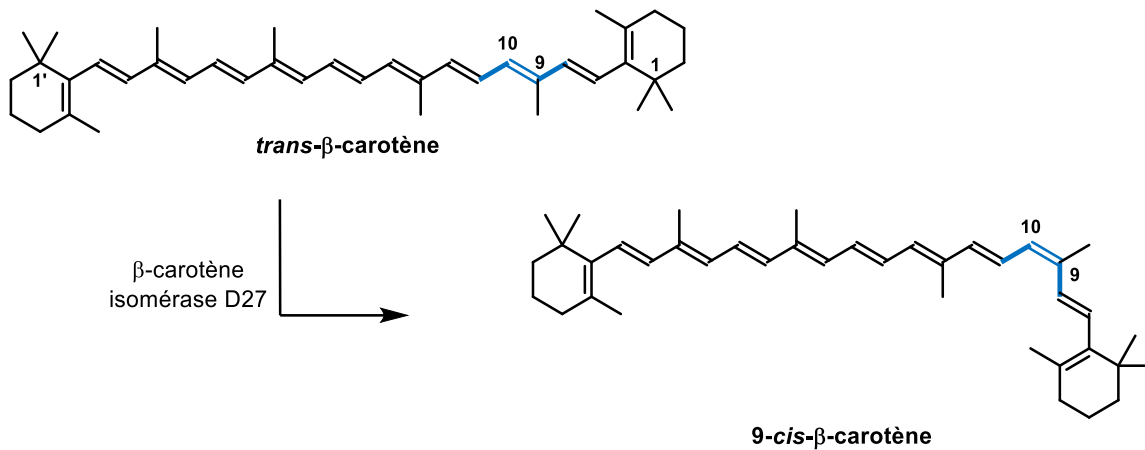


Schéma 8 : Isomérisation régiosélective naturelle du carotène

Les chimistes organiciens ont développé de nombreuses méthodes de synthèse sélectives de liaisons doubles (*E*) ou (*Z*) (Schéma 9).

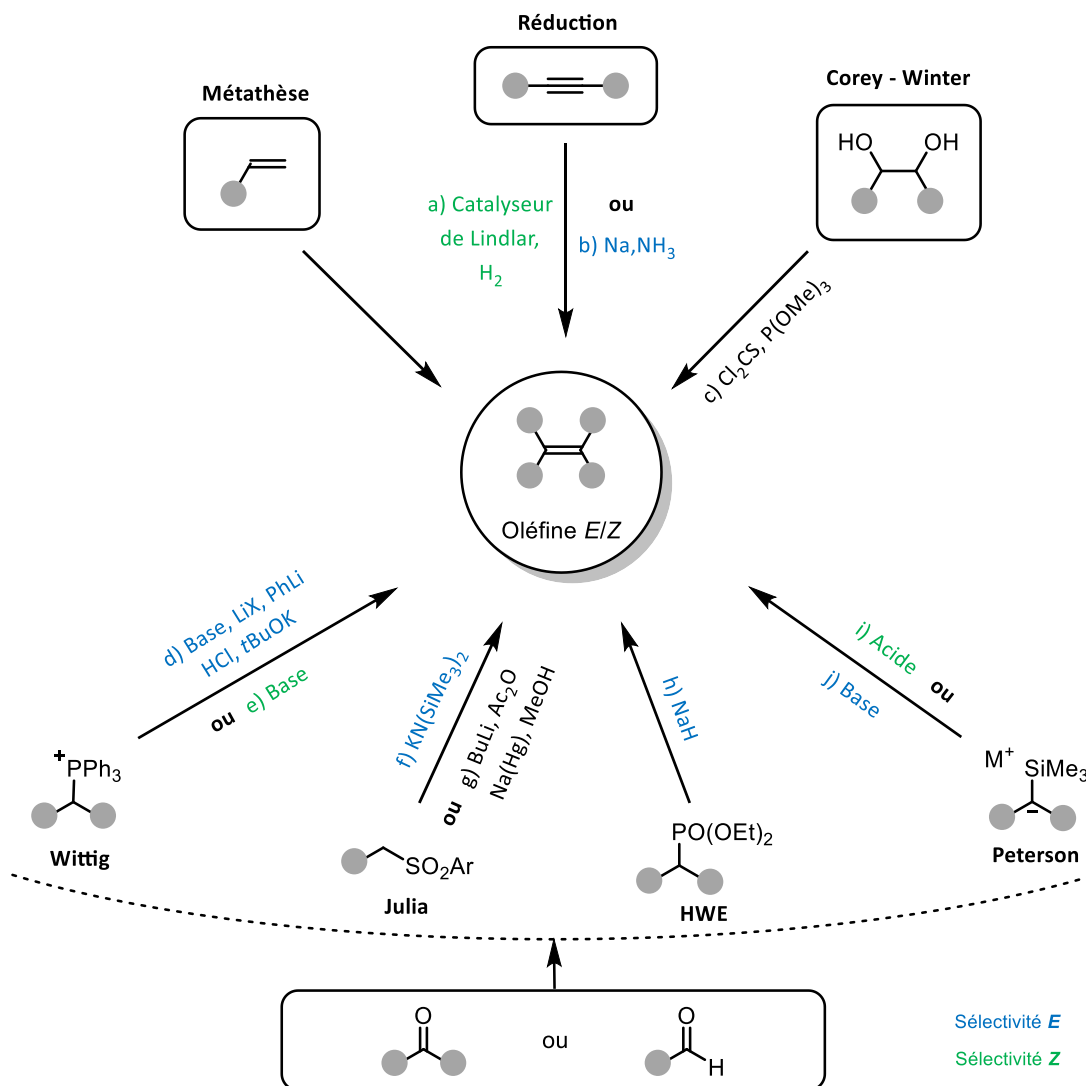


Schéma 9 : Méthodes connues de synthèses d'oléfines

Notamment, la métathèse des oléfines est une technique robuste pour accéder à des oléfines à partir d'alcènes.⁴⁸ Il est également envisageable de réduire un alcyne pour obtenir l'oléfine (*E*) ou (*Z*) en fonction de la méthode choisie.⁴⁹ En 1963, les chimistes E. J. Corey et R. A. E. Winter ont mis au point une stratégie de synthèse d'alcènes à partir de 1,2-diols, la géométrie de la liaison finale dépendant de la géométrie *cis-trans* du diol impliqué.⁵⁰ Enfin, de nombreuses méthodes d'oléfination ont été développées telles que l'oléfination de Wittig,⁵¹ de Julia,⁵² de Peterson⁵³ ou bien encore la réaction de Horner-Wadsworth-Emmons (HWE).

Cependant, en ce qui concerne la modification sélective de la géométrie d'une oléfine, l'ampleur de la tâche demeure énorme. Alors que le processus d'isomérisation *Z*→*E* conduisant au produit thermodynamique le plus stable a été largement étudiée, le processus inverse d'isomérisation *E*→*Z* demeure être un défi pour les chimistes organiciens. En effet, il est nécessaire de faire appel à la chimie à l'état excité afin d'accéder au produit de configuration (*Z*).

c. L'isomérisation *E*→*Z*

C'est dans cette perspective que l'isomérisation des oléfines apparaît très intéressante afin de modifier de façon sélective la géométrie d'un alcène, s'inspirant alors des processus de biosynthèse. Nous allons, dans cette partie, détailler le concept des isomérisations *E*→*Z* puis nous finirons par un état de l'art non exhaustif des travaux majeurs réalisés dans ce domaine jusqu'à présent.^{40,44}

i. Concept et mécanismes

L'isomérisation *E*→*Z* d'une oléfine résulte en une modification de la géométrie de liaison double. Cependant, il est important de souligner que la rotation d'une liaison double (hybridation sp^2) est très compliquée voire impossible. En effet le recouvrement orbitalaire π , entraînant une rigidité moléculaire, empêche cette rotation (**Figure 14**).

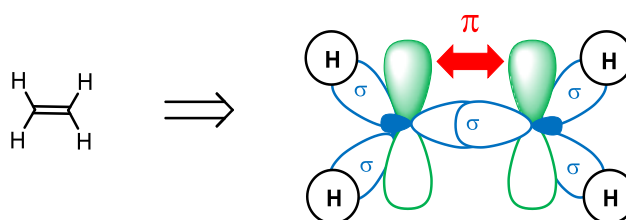


Figure 14 : Recouvrement orbitalaire de l'éthylène - hybridation sp^2

⁴⁸ Ogba, O. M.; Warner, N. C.; O'Leary, D. J.; Grubbs, R. H. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 4510–4544.

⁴⁹ Dubuis, R.; Lindlar, H. *Org. Synth.* **1966**, *46*, 89–91.

⁵⁰ Corey, E. J.; Winter, R. A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2677–2678.

⁵¹ Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–927.

⁵² Blakemore, P. R. *J. Chem. Soc. Perkin 1* **2002**, *23*, 2563–2585.

⁵³ Peterson, D. J. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780–784.

Un moyen pour accéder à un nouvel isomère et donc pour permettre la rotation autour de la liaison σ serait d'exciter un électron d'une orbitale liante π vers une orbitale anti-liante π^* qui conduirait la liaison à une géométrie bi-radicalaire « tordue » avec un ordre de liaison plus faible (**Figure 15**).

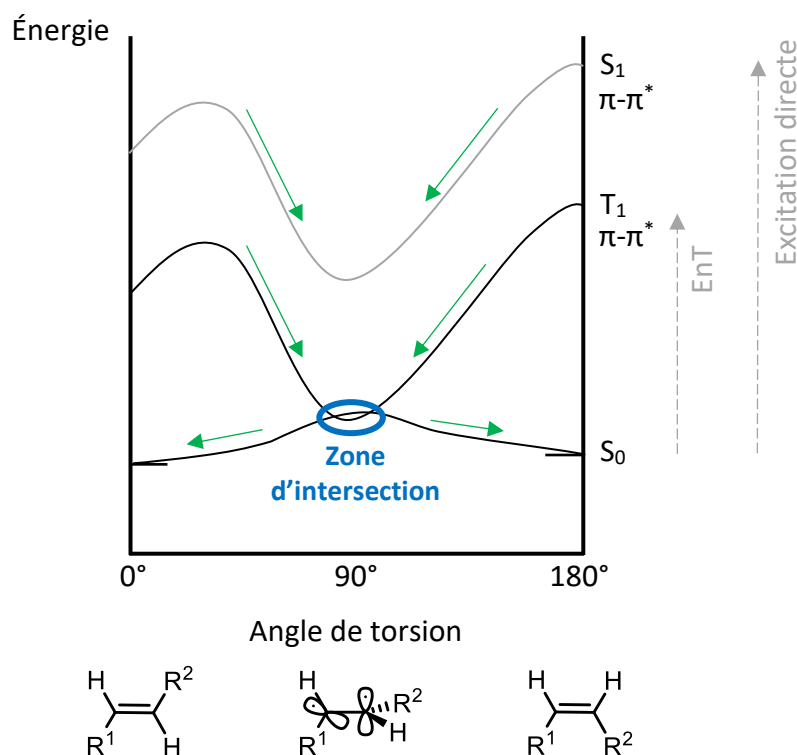


Figure 15 : Diagramme d'énergie et angle de liaison R^1CCR^2

Cette géométrie à l'état excité correspond à la conformation d'énergie maximale de l'état fondamental. La proximité de ces deux états (zone d'intersection) permet alors une relaxation à l'état fondamental pouvant générer le produit de configuration (*E*) ou (*Z*).

Pour ce faire, une irradiation directe pourrait être envisagée, mais la plupart des molécules organiques nécessitent une lumière UV de courte longueur d'onde (< 300 nm) en raison de l'absence de chromophore. Cela pose donc un problème de dégradation de ces substrats lors de leur exposition à de telles conditions énergétiques. C'est donc pour cela qu'un photosensibilisateur est souvent requis pour permettre un transfert d'énergie entre ce dernier et une molécule cible. En effet, les conditions utilisées sont plus douces (pas de longueurs d'onde trop énergétiques). La sélectivité accrue du processus est alors liée à un transfert d'énergie sélectif entre un photosensibilisateur à l'état excité et uniquement un des deux isomères, en l'occurrence l'isomère (*E*). Si l'isomère (*Z*) est suffisamment « tordu », dû à des interactions non liantes telles que les interactions allyliques 1,3 ($A^{1,3}$) par exemple, alors une excitation sélective de l'isomère (*E*) est possible. Dans ces processus, l'isomère (*E*) subit un transfert d'énergie efficace tandis que le produit de configuration (*Z*), plus haut en énergie, n'est pas réactif dans ces conditions résultant en une accumulation de l'isomère (*Z*). Cela donne alors lieu à des compositions photostationnaires *Z/E* élevées. Il est important de

mentionner que ce terme de composition photostationnaire utilisé pour décrire les compositions en isomères liées aux isomérisations a été introduit pour la première fois par le groupe de Dalton en 1964.⁵⁴ Pour résumer, en faisant l'analogie avec le principe de Le Chatelier, il s'agit de favoriser la formation d'une configuration préférentielle en modifiant l'état d'un système à l'équilibre.

Ce processus peut se produire à la fois pour des molécules dans leurs états singulet ou triplet. Cependant, comme généralement l'état de triplet est de plus basse énergie, l'utilisation d'un photosensibilisateur apparaît plus appropriée.

Comme nous venons de l'évoquer, le rôle du photosensibilisateur est primordial afin de s'affranchir de conditions trop dures pour permettre une photo-excitation directe du substrat. Un exemple concret et particulièrement explicite, mis en avant par Hammond,⁵⁴ permet d'illustrer cet avantage. Il s'agit de l'isomérisation $E \rightarrow Z$ du stilbène en utilisant le benzil comme photosensibilisateur (**Figure 16**).

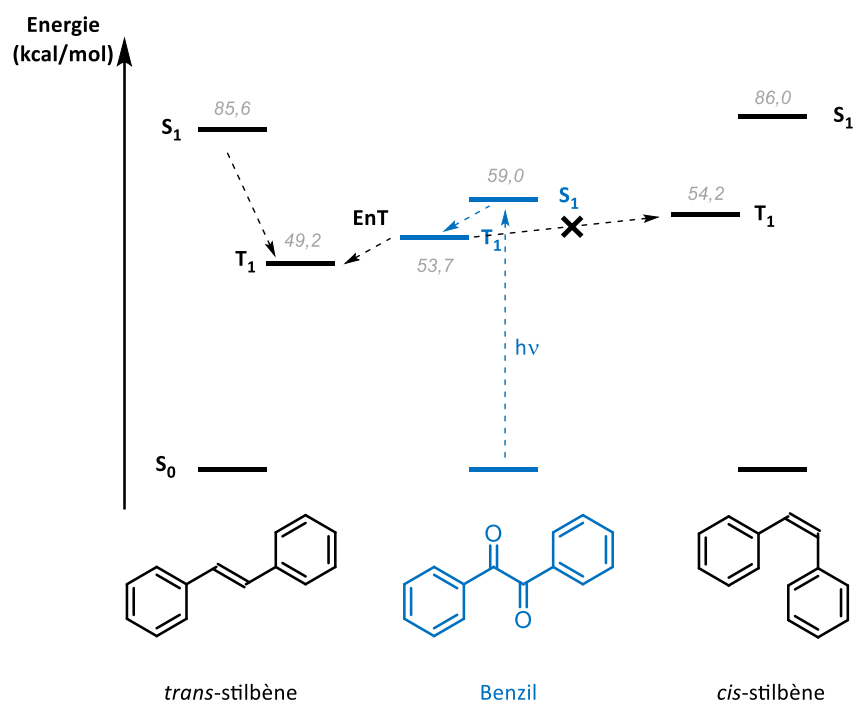


Figure 16 : Isomérisation $E \rightarrow Z$ du stilbène à l'aide de benzil

Dans ce cas, la différence d'énergie d'état de triplet entre le *trans*-stilbène et le *cis*-stilbène permet d'isomériser uniquement le produit de configuration (E).⁵⁵ En effet, après irradiation le benzil se trouve dans son état de triplet avec une énergie de 53,7 kcal/mol. Ce niveau est légèrement plus bas en énergie que l'état de triplet du *cis*-stilbène (54,2 kcal/mol). Le transfert d'énergie est alors très compliqué. À l'inverse, le transfert d'énergie avec le *trans*-stilbène est

⁵⁴ Hammond, G. S.; Saltiel, J.; Lamola, A. A.; Turro, N. J.; Bradshaw, J. S.; Cowan, D. O.; Counsell, R. C.; Vogt, V.; Dalton, C. J. *Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3197–3217.

⁵⁵ Lewis, G. N.; Magel, T. T.; Lipkin, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2973–2980.

possible car l'énergie d'état de triplet du produit de configuration (*E*), qui est de 49,2 kcal/mol, est inférieure à celle du benzil. Ce sont donc les niveaux énergétiques qui orientent la sélectivité de ce processus.

Pour conclure, l'isomérisation *E*→*Z* nécessite un déplacement de l'équilibre vers la formation de l'isomère (*Z*). En effet, le degré de conjugaison étant très différent entre les deux espèces, c'est donc cette déconjugaison du produit de configuration (*Z*) qui permet de favoriser sa formation afin d'obtenir une composition photostationnaire enrichie en isomère (*Z*) après passage *via* une espèce bi-radicalaire (**Figure 17**).⁵⁶

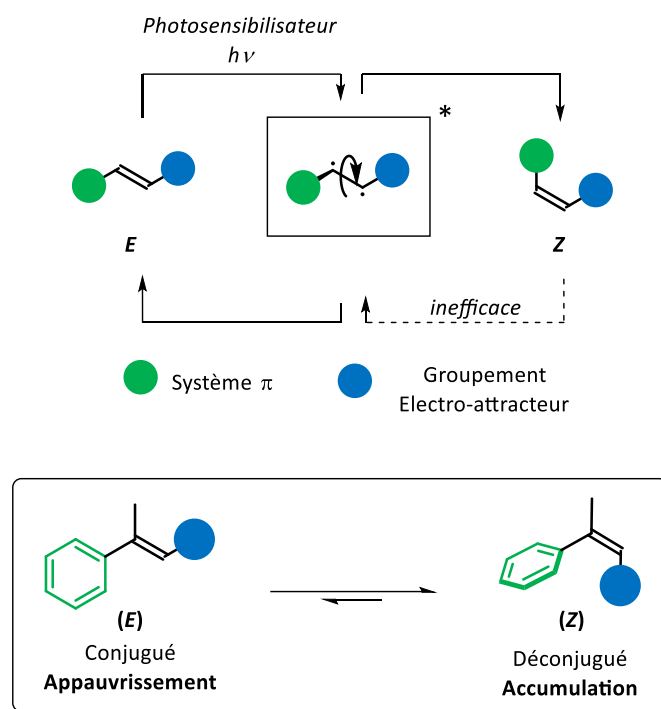


Figure 17 : Principe d'accumulation en produit de configuration (*Z*)

ii. État de l'art chronologique

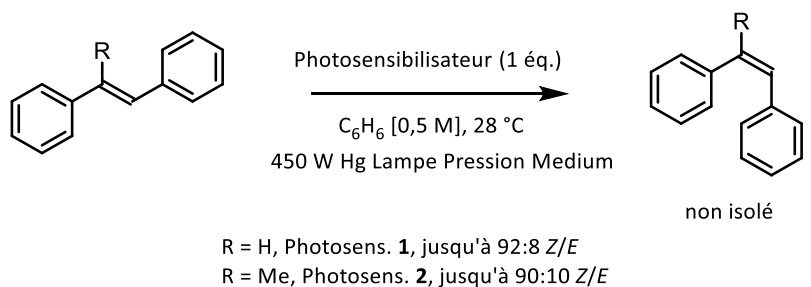
L'étude des isomérisations *E*→*Z* d'alcènes photocatalysées a débuté au milieu du XX^e Siècle. De nombreux groupes ont contribué aux recherches dans ce domaine en étudiant particulièrement les isomérisations de dérivés du stilbène.⁵⁷

⁵⁶ Lewis, G. N.; Calvin, M. *Chem. Rev.* **1939**, 25, 273–328.

⁵⁷ Wyman, G. M. *Chem. Rev.* **1955**, 55, 625–657.

Nous pouvons citer notamment les groupes de Günsten,⁵⁸ Hammond,⁵⁹ Arai,⁶⁰ Endo,⁶¹ Lewis⁶² et bien d'autres encore.⁶³ Les groupes d'Hammond en 1964 puis d'Arai en 1980 ont développé des isomérisations $E \rightarrow Z$ de stilbènes et de styrènes β -substitués respectivement. Les photosensibilisateurs alors utilisés étaient des composés organiques nécessitant des lampes à mercure comme source d'irradiation (**Schéma 10**).

Hammond (1964)



Arai (1980)

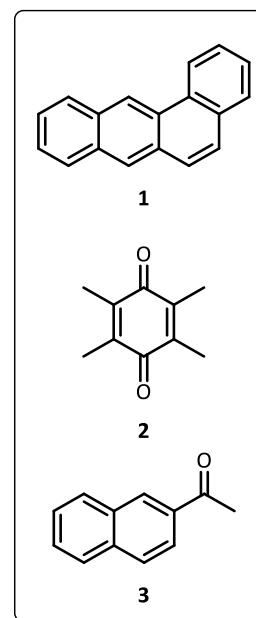
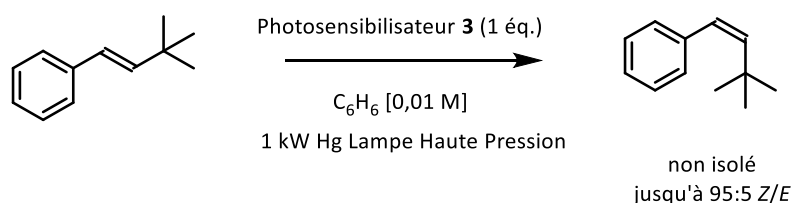


Schéma 10 : Isomérisations d'alcènes par Hammond et Arai

En 2012, un premier exemple d'isomérisation d'alcool cinnamique a été observé par le groupe de Stephenson lors de leur étude de réduction d'iodure de vinyle. Ils se sont aperçus qu'en exposant l'alcool **4** à leurs conditions de réaction, notamment à la présence du complexe $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, le produit de réduction était obtenu en mélange d'isomères (E) et (Z) (**5** et **6**) avec un ratio Z/E de 3,5:1 (**Schéma 11**). Ils ont alors démontré que l'isomérisation était liée à un processus de transfert d'énergie avec le photocatalyseur $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ à son état excité. En modifiant légèrement leurs conditions, ils ont même pu favoriser le processus d'isomérisation par rapport à la réduction (**4** et **7**).⁶⁴

⁵⁸ Schulte-Frohlinde, D.; Blume, H.; Güsten, H. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2486–2491.

⁵⁹ (i) Hammond, G. S.; Leermakers, P. A.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2396–2397. (ii) Hammond, G. S.; Saltiel, Jack. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2516–2517. (iii) Hammond, G. S.; Saltiel, J.; Lamola, A. A.; Turro, N. J.; Bradshaw, J. S.; Cowan, D. O.; Counsell, R. C.; Vogt, V.; Dalton, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3197–3217. (iv) Liu, R. S. H.; Hammond, G. S. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4536–4545.

⁶⁰ (i) Arai, T.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K. *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 261–264. (ii) Arai, T.; Tokumaru, K. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 23–39.

⁶¹ Ishigami, T.; Nakazato, K.; Uehara, M.; Endo, T. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 863–866.

⁶² (i) Teng, P. P.; Weitz, E.; Lewis, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5518–5519. (ii) Lewis, F. D.; Weitz, E. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 188–194. (iii) Lewis, F. D.; Bassani, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7523–7524.

⁶³ (i) Padwa, A.; Albrecht, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4849–4857. (ii) Ramamurthy, V.; Liu, R. S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2935–2942. (iii) Waldeck, D. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–436. (iv) Osawa, M.; Hoshino, M.; Wakatsuki, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3472–3474.

⁶⁴ Nguyen, J. D.; D'Amato, E. M.; Narayanam, J. M. R.; Stephenson, C. R. J. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 854–859.

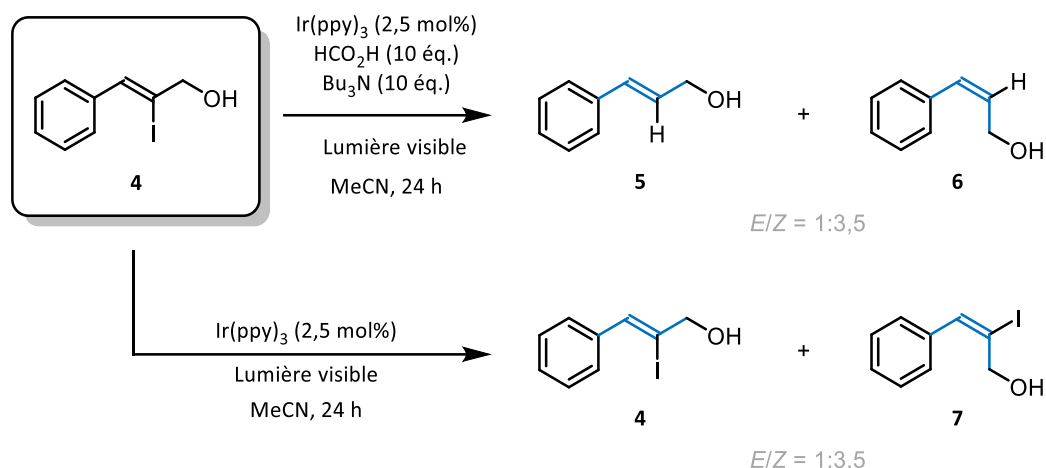


Schéma 11 : Isomérisation d'alcools cinnamiques observée par Stephenson

C'est à partir des travaux de Weaver qu'un nouveau rebond apparaît concernant les recherches dans le domaine des isomérisations $E \rightarrow Z$. En effet, en 2014, Weaver publie l'isomérisation d'amines allyliques substituées par un dérivé aromatique en utilisant un complexe métallique à base d'iridium, en tant que photosensibilisateur.⁶⁵ L'utilisation d'une base en quantité catalytique, bien que non rationalisée, permet d'accroître l'efficacité de la transformation (**Schéma 12**).

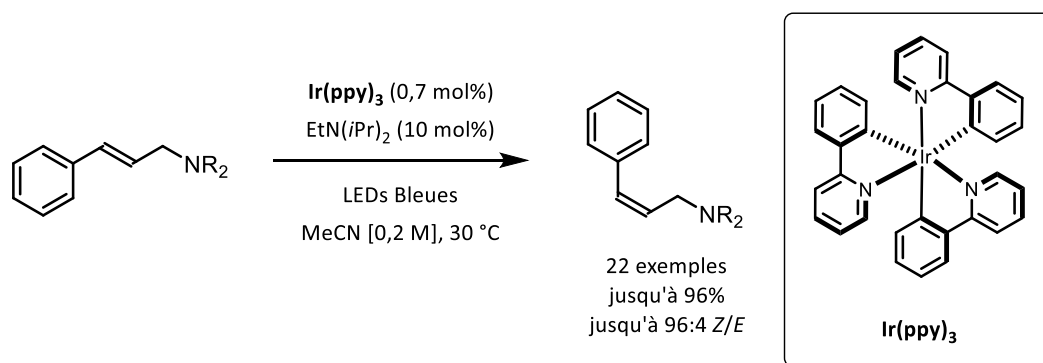
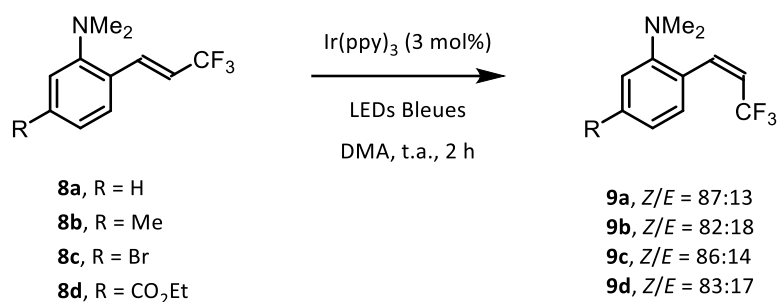


Schéma 12 : Photo-isomérisation d'amines cinnamiques à base d'iridium

La même année, le groupe de Qing présente quelques exemples d'isomérisations $E \rightarrow Z$ de β - CF_3 -styrènes en utilisant une nouvelle fois Ir(ppy)_3 en tant que photosensibilisateur, permettant d'obtenir des ratios Z/E convenables (**Schéma 13**).⁶⁶

⁶⁵ Singh, K.; Staig, S. J.; Weaver, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5275–5278.

⁶⁶ Lin, Q.-Y.; Xu, X.-H.; Qing, F.-L. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10434–10446.

Schéma 13 : Isomérisation de β -CF₃-styrènes

En 2015, un nouveau photosensibilisateur à base d'iridium est utilisé afin d'isomériser des dérivés du stilbène (**Schéma 14**).⁶⁷ Le groupe de Rueping a d'ailleurs adapté leur méthode en conditions de chimie flux en immobilisant leur catalyseur dans des liquides ioniques. Cette technique leur permet de recycler plusieurs fois le photosensibilisateur sans perte d'efficacité. Ils ont également présenté un exemple d'isomérisation d'un dérivé du camphre **10** présentant un très bon ratio Z/E de 97:3.

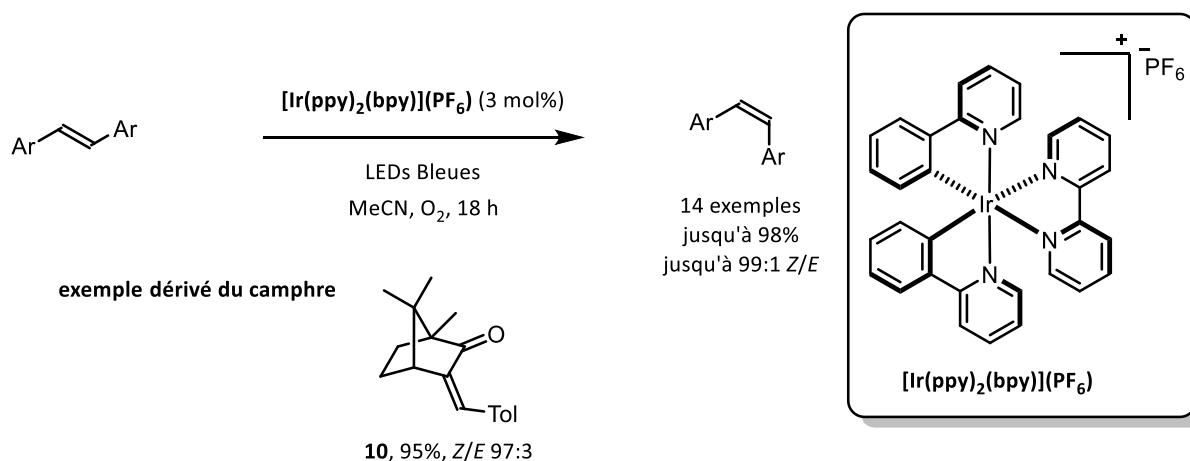


Schéma 14 : Isomérisation de dérivés du stilbène étudiée par Rueping

Par la suite, le groupe de Gilmour a rapporté ses premiers travaux d'isomérisations en utilisant cette fois-ci une molécule naturelle comme photosensibilisateur, sous irradiation à une longueur d'onde de 402 nm. Il s'agit de la riboflavine, plus connue comme étant la vitamine B₂ (**Schéma 15**). Plusieurs méthodes vont être mises au point afin d'isomériser une large gamme de substrats tels que des esters,⁶⁸ des acides carboxyliques,⁶⁹ des nitriles⁷⁰ ou encore des amides.⁷¹

⁶⁷ Fabry, D. C.; Ronge, M. A.; Rueping, M. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5350–5354.

⁶⁸ Metternich, J. B.; Gilmour, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11254–11257.

⁶⁹ Metternich, J. B.; Gilmour, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1040–1045.

⁷⁰ Metternich, J. B.; Sagebiel, S.; Lückener, A.; Lamping, S.; Ravoo, B. J.; Gilmour, R. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4228–4233.

⁷¹ Becker, M. R.; Morack, T.; Robertson, J.; Metternich, J. B.; Mück-Lichtenfeld, C.; Daniliuc, C.; Burley, G. A.; Gilmour, R. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131198.

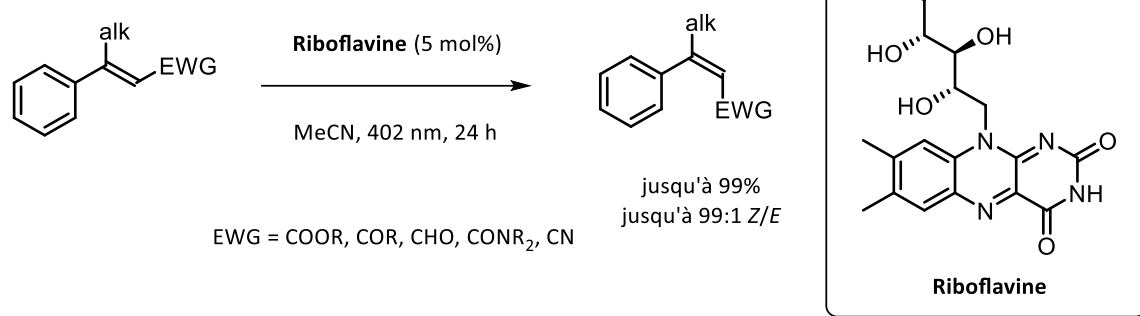


Schéma 15 : Méthode d'isomérisation à base de riboflavine développée par le groupe de Gilmour

La même équipe a également développé de nouvelles méthodes permettant d'isomériser des vinylboranes,⁷² des vinylsilanes⁷³ ainsi que des vinylphosphonates⁷⁴ à partir de photosensibilisateurs métalliques ou organiques connus tels que la benzophénone ou l'antracène. Soulignons dans ces deux derniers cas la nécessité d'utiliser une irradiation par la lumière UV (365 nm), limitant alors l'utilité synthétique de la méthode (**Schéma 16**).

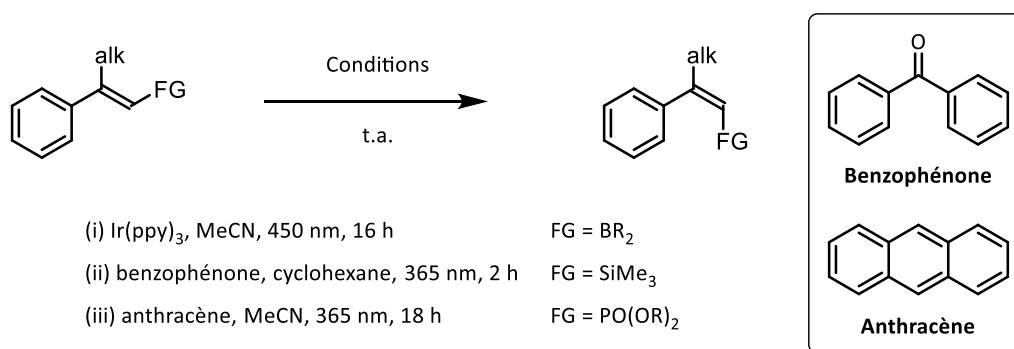


Schéma 16 : Photo-isomérisation de vinylboranes, vinylsilanes et vinylphosphonates

En 2016, le groupe de Weaver s'illustre à nouveau en présentant une méthode d'alcénylation photocatalytique suivie d'une isomérisation *E*→*Z* permise grâce à un transfert d'énergie promu par un photosensibilisateur à base d'iridium (**Schéma 17**).⁷⁵

⁷² Molloy, J. J.; Metternich, J. B.; Daniliuc, C. G.; Watson, A. J. B.; Gilmour, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3168–3172.

⁷³ Faßbender, S. I.; Molloy, J. J.; Mück-Lichtenfeld, C.; Gilmour, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18619–18626.

⁷⁴ Onneken, C.; Busmann, K.; Gilmour, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 330–334.

⁷⁵ Singh, A.; Fennell, C. J.; Weaver, J. D. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6796–6802.

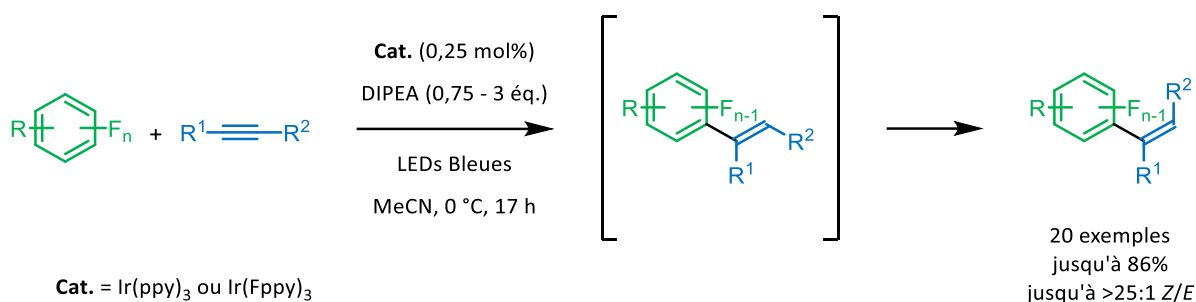
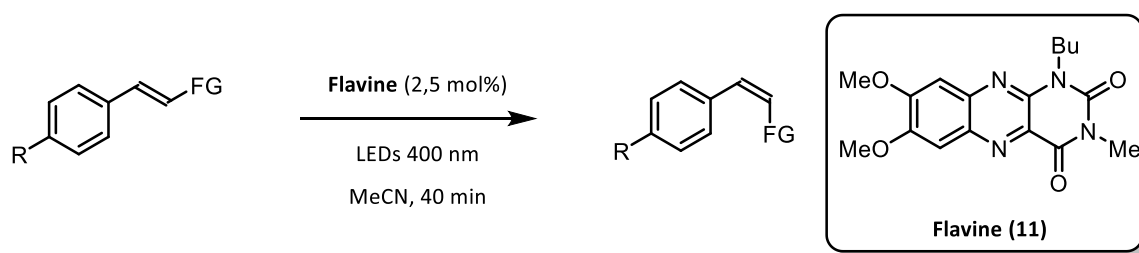


Schéma 17 : Alcénylation et isomérisation combinées développées par Weaver

De façon surprenante, lorsque le complexe [Ir(tBuppy)₃] est utilisé, la sélectivité s'inverse pour obtenir majoritairement l'isomère (*E*) (7 exemples). Ce phénomène démontre bien une nouvelle fois l'importance du choix du partenaire de transfert d'énergie.

En 2017, le groupe de Cibulka a présenté succinctement quelques exemples d'isomérisations *E*→*Z* de dérivés styréniques démontrant l'efficacité de leur photosensibilisateur organique **11** dérivé de la flavine (**Tableau 2**).⁷⁶ Cependant, l'utilisation de cette dernière ne permet pas l'obtention d'excellentes compositions photostationnaires (**12-17**, jusqu'à *Z/E* 77:23).

Tableau 2 : Résultats d'isomérisation obtenus par Cibulka



| R | N° | FG | Ratio Z/E |
|-----|------|---------------------------------|-----------|
| H | (12) | NHBoc | 77:23 |
| H | (13) | CH ₂ OH | 73:27 |
| MeO | (14) | CH ₂ OH | 71:29 |
| H | (15) | CH ₂ NH ₂ | 66:34 |
| H | (16) | CH ₂ N ₃ | 68:32 |
| MeO | (17) | CO ₂ Me | 38:62 |

La même année, Wang a introduit l'utilisation d'un nouveau photosensibilisateur organique, la 2-iodo-9-fluorénone (**Schéma 18**). Ce dernier permet d'isomériser des dérivés du stilbène, substrats très étudiés dans les processus d'isomérisation, sous irradiation lumineuse dans le toluène.⁷⁷

⁷⁶ Jirásek, M.; Straková, K.; Neveselý, T.; Svobodová, E.; Rottnerová, Z.; Cibulka, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2139–2146.

⁷⁷ Cai, W.; Fan, H.; Ding, D.; Zhang, Y.; Wang, W. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 12918–12921.

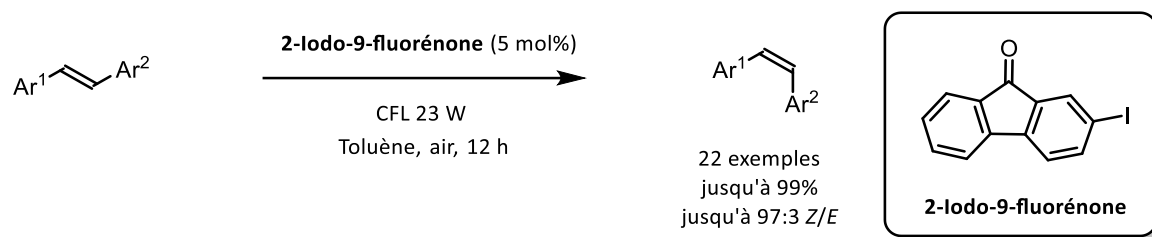


Schéma 18 : Isomérisation de dérivés du stilbène avec la 2-iodo-9-fluorénone

Plus tard, Li a décrit l'utilisation d'Ir(ppy)₃, photosensibilisateur très utilisé, pour isomériser des dérivés cinnamiques jusqu'alors beaucoup moins étudiés que les styrènes ou les stilbènes (**Schéma 19**).⁷⁸ Malgré le fait que ce catalyseur ne soit pas nouveau, les résultats obtenus sont excellents.

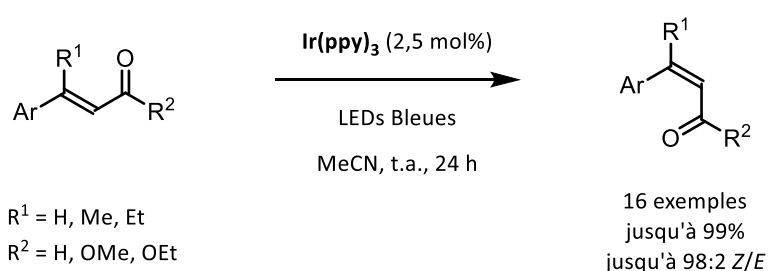


Schéma 19 : Isomérisation de dérivés cinnamiques utilisant Ir(ppy)₃

Dans la même lignée, Qin a rapporté l'isomérisation de sulfones fluorées avec un photosensibilisateur à l'iridium sous irradiation UV, donnant accès aux produits (Z) avec des compositions photostationnaires modestes.⁷⁹

Quelques années après, Yu a présenté un exemple d'isomérisation très intéressant. En effet, son équipe a étudié l'isomérisation de mélanges E/Z de bromostyrènes. Sans surprise, Ir(ppy)₃ permet d'accéder très efficacement aux isomères (Z). Cependant, l'utilisation de la fluorescéine dans le 1,4-dioxane conduit à la formation majoritaire du produit de configuration (E) (**Schéma 20**).⁸⁰ Aucune explication ou preuve mécanistique n'a été avancée par les auteurs. Néanmoins, s'agissant de bromostyrènes, qui peuvent s'avérer être d'excellents partenaires de couplage, la sélectivité obtenue peut être très intéressante dans un cadre synthétique.

⁷⁸ Zhan, K.; Li, Y. *Catalysts* **2017**, 7, 337–345.

⁷⁹ Huang, Y.-M.; Wang, S.-M.; Leng, J.; Moku, B.; Zhao, C.; Alharbi, N. S.; Qin, H.-L. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 4597–4603.

⁸⁰ Zhang, H.; Xu, Q.; Yu, L.; Yu, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 1472–1477.

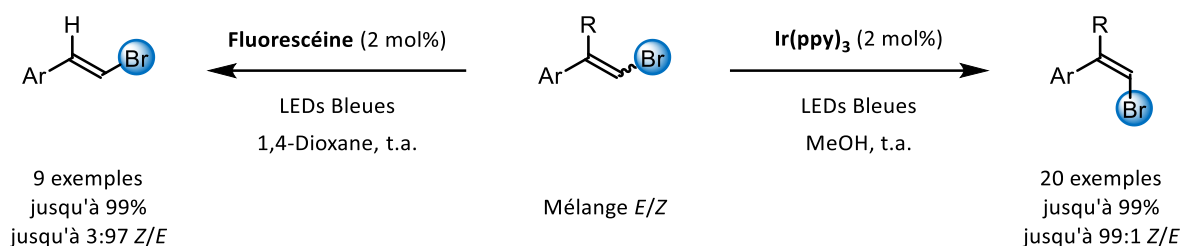


Schéma 20 : Isomérisation stéréodivergente de bromostyrènes

Dans la lignée de ses dernières recherches, Gilmour a rapporté une nouvelle fois, en 2019, des isomérisations $E \rightarrow Z$ de dérivés cinnamiques *via* la riboflavine (**Schéma 21, partie A**).⁸¹

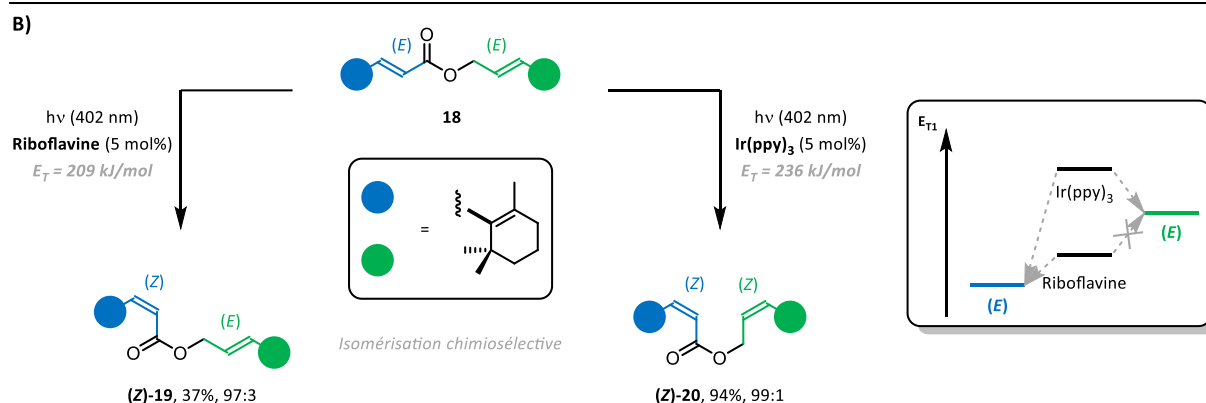
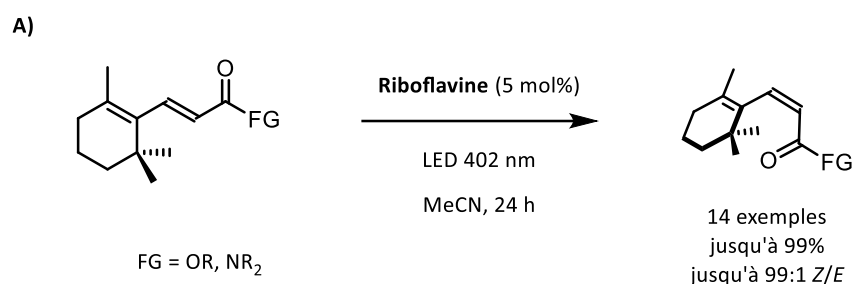


Schéma 21 : Isomérisation chimiosélective de cinnamates rapportée par Gilmour

Nous pourrions croire que cet exemple est anecdotique, mais il est en réalité très intéressant. En effet, l'isomérisation du diène **18** a donné des résultats bien différents en fonction du photosensibilisateur utilisé sous une irradiation lumineuse identique. La riboflavine permet d'isomériser sélectivement une seule liaison double ((Z)-19) alors que Ir(ppy)₃ conduit à l'isomérisation quasi-totale des deux liaisons doubles ((Z)-20) (**Schéma 21, partie B**). Ces résultats s'expliquent par les différences d'énergie d'état de triplet entre la riboflavine et l'Ir(ppy)₃ ainsi que les doubles liaisons présentes sur le substrat.

Dans le même esprit, le groupe de Das a étudié l'isomérisation régiosélective de diénones.⁸² Ces substrats qui présentent à la fois une double liaison riche en électrons (styrène) et une

⁸¹ Livingstone, K.; Tenberge, M.; Pape, F.; Daniliuc, C. G.; Jamieson, C.; Gilmour, R. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9677–9680.

⁸² Naskar, S.; Roy Chowdhury, S.; Mondal, S.; Maiti, D. K.; Mishra, S.; Das, I. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1578–1582.

plus appauvrie peuvent être isomérisés sélectivement sans avoir recours à l'utilisation d'un photosensibilisateur (**Schéma 22**). Il est intéressant de souligner que lorsque le produit est irradié sans solvant, une réaction de Diels-Alder est favorisée donnant accès à des cyclohexènes complexes.

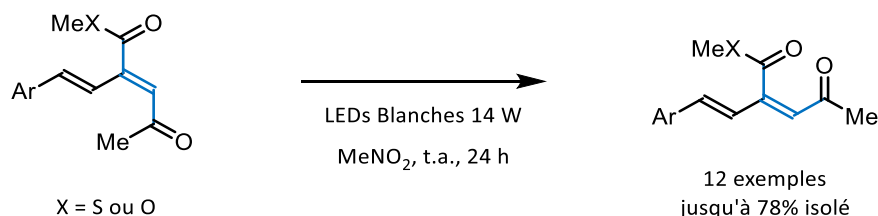


Schéma 22 : Isomérisation régio-sélective de diénone

Plus récemment, le groupe de Swift a mis en avant une transformation stéréoconvergente très intéressante. En effet, des mélanges de produits de configuration (*E*) et (*Z*) de dérivés cinnamiques β-aryloxy ont été soumis à des conditions d'isomérisations induites par un complexe d'iridium afin d'être ensuite réduits de façon énantiosélective (**Schéma 23**).⁸³ La nomenclature des oléfines obtenues n'est pas habituelle due à l'ordre de priorité (isomères *E*) mais c'est bien la géométrie thermodynamiquement défavorisée qui est majoritairement obtenue.

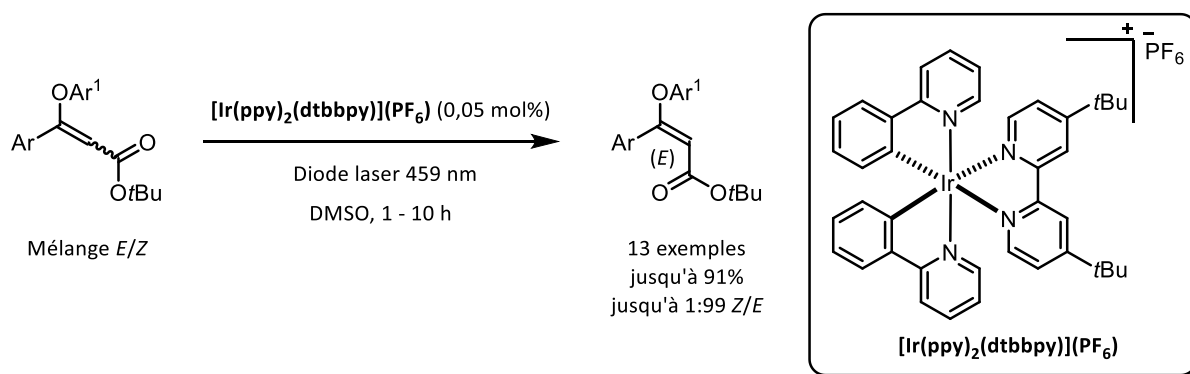


Schéma 23 : Isomérisation stéréoconvergente mise en avant par Swift

En 2020, le groupe de Gilmour a rapporté une isomérisation géométrique très élégante d'acrylates β-borylés (**Schéma 24**).⁸⁴ En effet, les substrats étudiés ne comportent pas de motifs aromatiques permettant habituellement la conjugaison de l'oléfine et donc le processus d'isomérisation.

⁸³ Swift, E. C.; Shekhar, S.; Kotecki, B. J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5363–5368.

⁸⁴ Molloy, J. J.; Schäfer, M.; Wienhold, M.; Morack, T.; Daniliuc, C. G.; Gilmour, R. *Science* **2020**, *369*, 302–306.

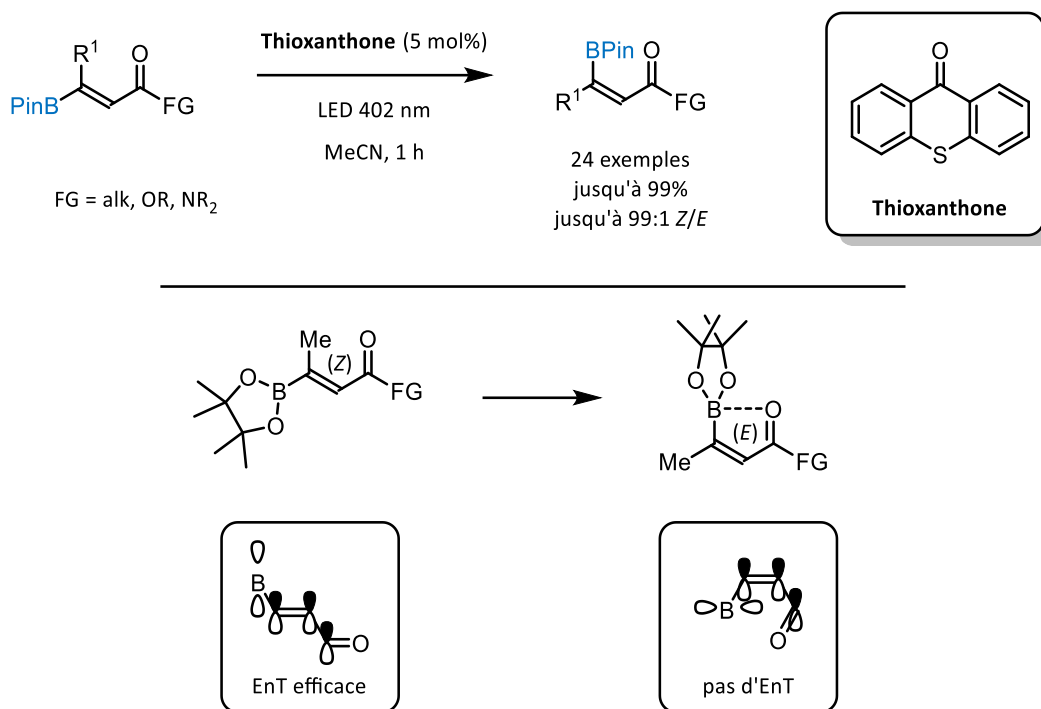


Schéma 24 : Isomérisation d'acrylates β -borylés et concept mécanistique

Cette fois-ci la sélectivité n'est pas contrôlée par un chromophore aromatique ni par des interactions 1,3-diaxiales. Les auteurs ont démontré par des études RMN ¹¹B et des analyses aux rayons X que c'est l'orbitale p du bore qui favorise la transformation. En effet, dans le produit de configuration (Z) (priorité du carbone par rapport au bore), l'orbitale p du bore est conjuguée au système de l'acrylate, permettant le transfert d'énergie avec la thioxanthone. En revanche, dans l'isomère de géométrie (E), thermodynamiquement défavorisé, le doublet non liant de l'oxygène stabilise le composé en comblant la lacune électronique du bore (interaction acide-base de Lewis, n-p). Cette conformation ne permet pas une excitation de la molécule par le photosensibilisateur qui conduirait alors à l'acrylate de départ.

Comme nous venons de le voir, de nombreuses méthodes d'isomérisation $E \rightarrow Z$ basées sur un transfert d'énergie ont été développées ces dernières années. L'efficacité des processus décrits apparaît être de plus en plus importante avec des transformations très sélectives. Les substrats étudiés évoluent eux-aussi ; en effet, les premières études se sont focalisées sur des oléfines simples telles que des stilbènes. Désormais des molécules plus complexes, parfois composées de plusieurs liaisons doubles, sont apparues comme étant compatibles avec les méthodes rapportées. Bien que les processus biosynthétiques soient très complexes et difficiles à imiter, tout ceci montre qu'il est possible de s'en approcher de plus en plus.

C'est donc à partir de ces concepts et de tous ces travaux que nous avons cherché à développer de nouvelles méthodes d'isomérisation $E \rightarrow Z$ basées sur la formation de chromophores intermédiaires.

Chapitre 1 : Isomérisation $E \rightarrow Z$
de dérivés cinnamiques
photocatalysée au cuivre

L'objectif de ce premier chapitre de thèse est de présenter le développement d'une nouvelle méthode d'isomérisation $E \rightarrow Z$ basée sur la formation d'un chromophore intermédiaire obtenu par coordination d'un complexe au cuivre à des substrats portant un motif oxazolidinone. En effet, les espèces de type acide de Lewis, tels que des métaux alcalins, alcalino-terreux ou encore des lanthanides, se coordinent efficacement sur ce motif.^{85,86,87,88}

Les sels de cuivre ont été particulièrement étudiés en photochimie, et dans ce contexte il convient de citer les travaux de Deyrup. En effet, ce dernier a rapporté le premier exemple d'isomérisation $E \rightarrow Z$ cupro-catalysée en 1972. L'utilisation du Cu_2Cl_2 en quantité catalytique sous irradiation a permis d'isomériser le cyclooctène avec un ratio Z/E de 80:20 (**Schéma 25**).⁸⁹

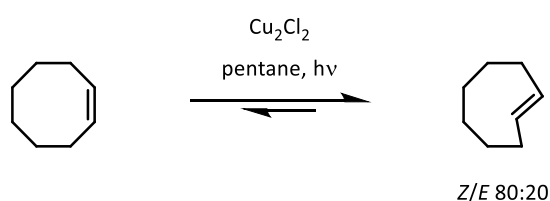


Schéma 25 : Isomérisation du cyclooctène cupro-photocatalysée

Par ailleurs, l'utilisation d'acide de Lewis lors de processus photochimiques a également préoccupé l'intérêt de la communauté depuis de nombreuses années. Il est donc pertinent dans ce chapitre de mettre en lumière les travaux réalisés par le professeur Frederick D. Lewis qui nous ont inspirés pour développer notre projet. En effet, Lewis a largement contribué à l'étude d'isomérisations de cinnamates par activation *via* un acide de Lewis (**Schéma 26**). Nous expliciterons plus en détail ses recherches par la suite.

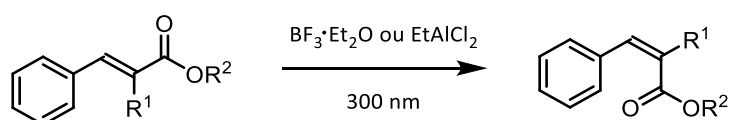


Schéma 26 : Isomérisation de cinnamates d'éthyle catalysée par acides de Lewis

C'est donc à partir de ces exemples que nous avons imaginé un processus d'isomérisation $E \rightarrow Z$ de dérivés cinnamiques catalysée au cuivre afin de générer une espèce complexée capable, sous irradiation, de générer le produit de configuration (Z) (**Schéma 27**).

⁸⁵ Evans, D. A.; Britton, T. C.; Dorow, R. L.; Dellaria, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6395–6397.

⁸⁶ Evans, D. A.; Britton, T. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6881–6883.

⁸⁷ Drusan, M.; Galeštoková, Z.; Šebesta, R. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 9881–9888.

⁸⁸ Zhang, Z.; Collum, D. B. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7595–7601.

⁸⁹ Deyrup, J. A.; Betkouski, M. F. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3561–3562.

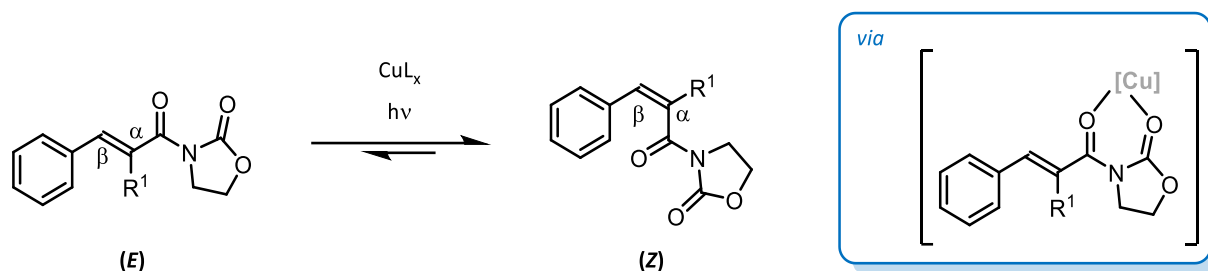


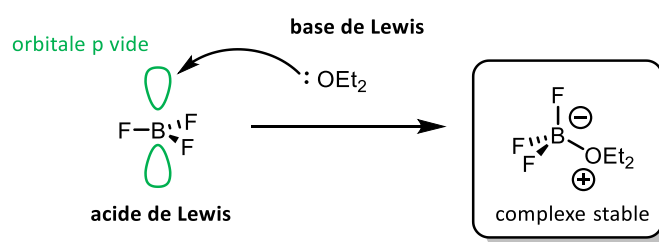
Schéma 27 : Projet d'isomérisation photocatalysée au cuivre

1. Introduction

a. Travaux de Frederick D. Lewis

Comme nous l'avons brièvement évoqué précédemment, Lewis a réalisé de nombreuses études sur l'isomérisation $E \rightarrow Z$ en générant, grâce à l'utilisation d'acides de Lewis, des intermédiaires capables d'être excités sous irradiation lumineuse afin de former l'isomère thermodynamique moins stable correspondant.

Avant de présenter ses principaux travaux dans ce domaine, il convient de rappeler brièvement ce qu'est un acide de Lewis. C'est le chimiste américain Gilbert N. Lewis qui introduit ce terme en présentant sa théorie électronique des interactions acide-base en 1923.⁹⁰ Un acide de Lewis est par définition une espèce capable d'accepter des électrons. En effet, ces acides sont généralement des halogénures métalliques à degré d'oxydation élevé tels que BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 ou encore TiCl_4 possédant une lacune électronique. Un exemple très concret est représenté par la formation du complexe BF_3 étherate par réaction de complexation entre un acide de Lewis (BF_3) et une base de Lewis (Et_2O) (**Schéma 28**).

Schéma 28 : Formation du BF_3 étherate

Ces acides de Lewis sont très utilisés en chimie organique car ils ont de fortes interactions avec les atomes électro-négatifs comme les halogènes ou l'oxygène. Ce sont donc de très bons catalyseurs utilisés dans bon nombre de réactions telles que l'alkylation et l'acylation de Friedel-Crafts⁹¹ ou encore la réaction de Diels-Alder.⁹²

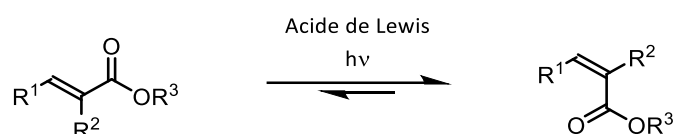
⁹⁰ Gilbert N., L. *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, New York : Wiley.; **1924**; Vol. 43.

⁹¹ Calloway, N. O. *Chem. Rev.* **1935**, 17, 327–392.

⁹² Vermeeren, P.; Hamlin, T. A.; Fernández, I.; Bickelhaupt, F. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 6201–6206.

C'est donc en partant de ces données que Lewis a développé des isomérisations $E \rightarrow Z$ en activant certains substrats par complexation avec un acide de Lewis. En 1981, il a rapporté ses premiers travaux dans ce domaine en modifiant la géométrie de cinnamates sous irradiation UV en utilisant certains acides de Lewis tels que $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ou EtAlCl_2 (**Tableau 3**).⁹³ En effet, il a démontré que l'utilisation de ces catalyseurs permettait d'accroître de manière significative l'efficacité du processus. La conversion en produit de configuration (Z) passant, pour le composé **24**, de 42% sans acide de Lewis, à 87% avec AlCl_3 . Le choix du catalyseur apparaît déjà comme étant important car l'utilisation de TiCl_4 , SnCl_4 ou encore ZnCl_2 ne permet pas d'accéder aux isomères (Z) de façon décente.

Tableau 3 : Isomérisation $E \rightarrow Z$ de cinnamates par F. D. Lewis en 1981



| Alcène | | | | | Acide de Lewis ^[a] | | |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----|----------------------------------|-------------------|-----------------|
| N° | R ¹ | R ² | R ³ | - | $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ | EtAlCl_2 | AlCl_3 |
| 21 ^[b] | Me | H | Me | 42 | - | - | 76 |
| 22 ^[b] | Me | Me | Et | 49 | 48 | 86 | 83 |
| 23 ^[c] | Ph | H | Me | 46 | 88 | 88 | 87 |
| 24 ^[c] | Ph | H | Et | 42 | 81 | 85 | 87 |
| 25 ^[c] | Ph | H | tBu | 42 | - | 85 | 86 |
| 26 ^[c] | Ph | Me | Me | 42 | - | 86 | - |
| 27 ^[d] | 2-furyl | H | Me | 5 | 94 | 92 | - |

^[a]Conversion obtenue en produit de configuration Z (%). ^[b]Lampe de 254 nm. ^[c]Lampe à mercure.

^[d]Lampe de 350 nm.

C'est en 1986 que Lewis décrit de nombreuses études très détaillées dans la même lignée que ses travaux précédents. Il démontre notamment que la coordination d'un acide de Lewis modifie le comportement photochimique et les propriétés spectroscopiques des complexes en question. Il établit alors des conditions optimales pour isomériser son substrat modèle, le cinnamate de méthyle **28** (**Schéma 29**).⁹⁴

⁹³ Lewis, F. D.; Oxman, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7345–7347.

⁹⁴ Lewis, F. D.; Oxman, J. D.; Gibson, L. L.; Hampsch, H. L.; Quillen, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3005–3015.

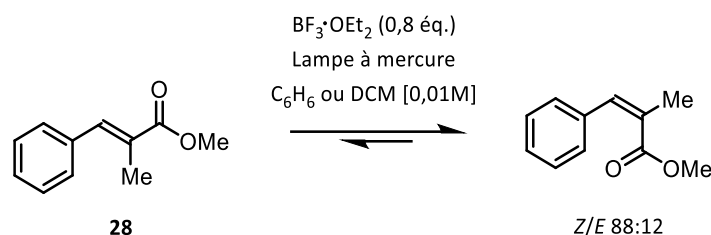


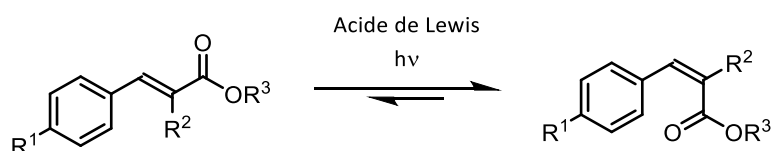
Schéma 29 : Conditions optimisées de l'isomérisation du cinnamate de méthyle **28** catalysée au BF_3 éthérate

Encore une fois, il note que les acides de Lewis ZnCl_2 , FeCl_3 , TiCl_4 , $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ou bien $\text{Ag}(\text{fod})$ sont inefficaces, les meilleurs catalyseurs étant $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ et EtAlCl_2 . La concentration en acide de Lewis est également un paramètre très important. Effectivement, des conversions $\geq 80\%$ sont observées en utilisant 0,2 équivalent de catalyseur alors qu'une concentration trop importante a tendance à affecter de façon négative l'efficacité de la transformation. Il n'y a que dans le cas du $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ qu'une légère augmentation est observée.

Mais il est important de souligner que la concentration optimale est dépendante du solvant utilisé mettant en exergue la notion de stabilité du complexe et/ou de l'acide de Lewis en solution. Dans ce cas, le solvant choisi est le dichlorométhane. En effet, des solvants dits « coordinants » tels que les éthers, les alcools ou les nitriles pourraient compromettre la coordination de l'acide de Lewis au substrat.

Différents résultats d'isomérisations sont présentés mettant clairement en avant l'importance d'avoir un acide de Lewis présent pour effectuer l'isomérisation (**Tableau 4**).

Tableau 4 : Résultats obtenus pour l'isomérisation de cinnamates d'alkyles à l'aide d'une lampe à mercure



| N° | Alcène | | | - | Acide de Lewis ^[a] | | |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----|----------------------------------|-------------------|-----------------|
| | R ¹ | R ² | R ³ | | $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ | EtAlCl_2 | AlCl_3 |
| 29 | H | H | Me | 46 | 88 | 86 | 83 |
| 30 | H | H | Et | 42 | 81 | 85 | 87 |
| 31 | H | H | <i>t</i> Bu | 42 | - | 85 | 86 |
| 32 | Me | H | Me | 57 | 87 | - | - |
| 33 | Cl | H | Me | 55 | 87 | - | - |
| 34 | CF_3 | H | Me | 21 | 85 | - | - |
| 35 | H | Me | Me | 42 | 88 | 86 | - |

^[a]Conversion obtenue en produit de configuration (Z) (%).

En l'absence de catalyseur, les conversions observées sont comprises entre 21% et 57% pour les composés **34** et **32** respectivement. En revanche, l'addition d'un acide de Lewis permet d'avoir une composition d'isomère (Z) quasiment toujours supérieure à 85%.

Un point important de son étude se concentre sur les données spectroscopiques entre les substrats (*E*) et (*Z*) et leurs homologues complexés (**Figure 18**).

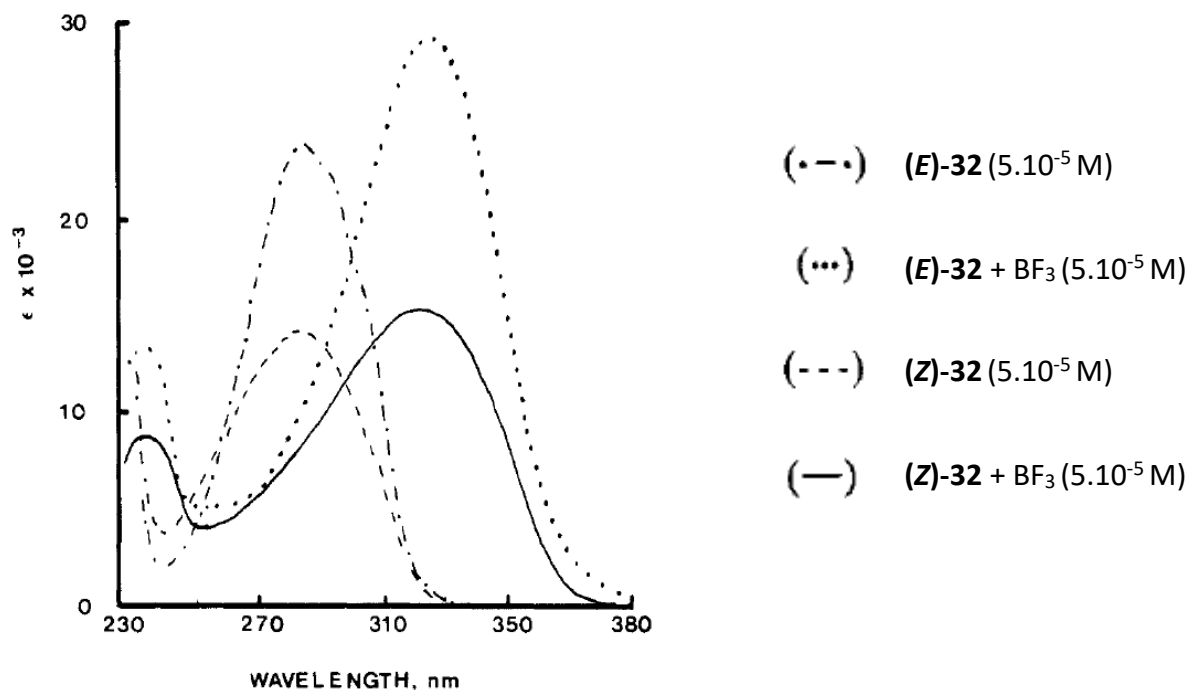


Figure 18 : Études spectroscopiques des substrats seuls et complexés. Source : JACS 1986, 108, 3005-3015

Tout d'abord, à concentration égale, l'absorbance est plus importante pour l'isomère (*E*) que pour l'isomère (*Z*). L'information la plus importante apparaît lorsque $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ est ajouté au substrat. En effet, un effet bathochrome est observé avec les 2 stéréoisomères soulignant la présence d'une nouvelle espèce complexée. Rappelons qu'un déplacement bathochrome est une modification de la position de la bande d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde. Quelques données sont présentées pour expliciter ce phénomène sur plusieurs substrats étudiés (**Tableau 5**).

Tableau 5 : Effets bathochromes observés en présence d'acides de Lewis

| Ester | Acide de Lewis | λ_{max} (nm) |
|---------------|----------------------------------|-----------------------------|
| (E)-29 | - | 277 |
| | $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ | 313 |
| (Z)-29 | - | 269 |
| | $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ | 303 |
| (E)-30 | - | 276 |
| | $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ | 311 |
| | EtAlCl_2 | 328 |
| (Z)-30 | - | 269 |
| | EtAlCl_2 | 328 |

Un calcul des rendements quantiques a permis d'obtenir une information supplémentaire sur l'efficacité de sa nouvelle méthode. Le rendement quantique (ϕ) pour une réaction photochimique est défini comme étant le nombre de molécule formé par photon émis. Il est généralement compris entre 0 et 1. Si jamais il est supérieur à 1, cela signifie qu'il s'agit d'un processus en chaîne où l'absorption d'un photon conduit à la formation de plus d'une molécule.

Dans son étude, il a démontré que sa transformation était sensible à la température, le processus étant moins efficace à très basse température (**Tableau 6**).

Tableau 6 : Rendements quantiques calculés en fonction de la température

| Ester | Température (° C) | Acide de Lewis | ϕ |
|---------------|-------------------|-----------------------------------|--------|
| (E)-29 | 25 | - | 0,30 |
| | 0 | - | 0,30 |
| | -41 | - | 0,29 |
| | -63 | - | 0,24 |
| | -84 | - | 0,20 |
| | 25 | BF ₃ ·OEt ₂ | 0,70 |

En conclusion de ces travaux, Lewis mentionne trois paramètres principaux : le choix du catalyseur, le choix du solvant ainsi que le temps d'irradiation. Les points majeurs relevés pour que le processus soit efficace sont les suivants :

- Un rendement quantique (ϕ) supérieur pour le produit (E) complexé que pour le produit (Z) complexé
- Une absorption plus importante (sélective) avec le substrat (E) qu'avec le substrat (Z), dans leurs formes complexées ou non
- Une constante de complexation (K_c) plus importante entre l'acide de Lewis et le produit de configuration (E) qu'avec l'isomère (Z).

Ces trois conditions réunies permettent d'avoir une isomérisation $E \rightarrow Z$ efficace (**Schéma 30**). En effet, les auteurs suggèrent également un mécanisme impliquant une espèce activée dans un état de singulet comme rapporté précédemment.⁶¹

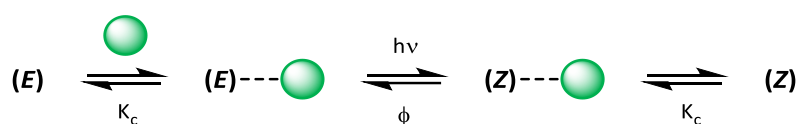
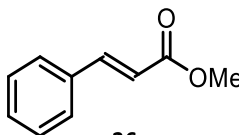
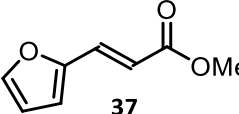
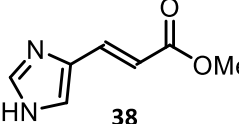


Schéma 30 : Isomérisation $E \rightarrow Z$ catalysée par un acide de Lewis

Après avoir détaillé l'isomérisation des esters cinnamiques, Lewis a étudié ce processus sur différentes classes de substrats.

Par la suite, d'autres acrylates de méthyle présentant différents groupements en position β ont été étudiés sous différentes longueurs d'onde d'irradiation λ_{ex} (**Tableau 7**).⁹⁵

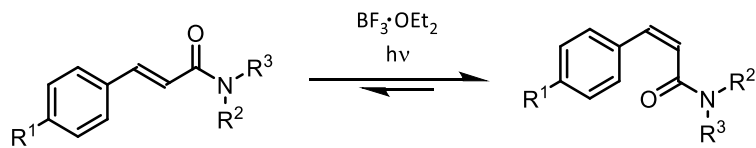
Tableau 7 : Résultats obtenus avec des acides de Lewis sous différentes longueur d'onde

| Substrat | λ_{ex} (nm) | Acide de Lewis | Ratio Z/E |
|--|----------------------------|-----------------------------------|-----------|
|  36 | 313 | - | 46:54 |
| | 313 | BF ₃ ·OEt ₂ | 88:12 |
|  37 | 313 | - | 52:48 |
| | 365 | BF ₃ ·OEt ₂ | 94:6 |
| | 365 | EtAlCl ₂ | 92:8 |
|  38 | 254 | - | 85:15 |
| | 313 | - | 16:84 |
| | 254 | BF ₃ ·OEt ₂ | >95:5 |

Des études par RMN ¹H ont également démontré le phénomène de complexation. La modification du déplacement chimique (déblindage) de certains protons caractéristiques ont permis d'affirmer qu'il y avait un réel effet de la complexation de l'acide de Lewis, quel qu'il soit.

Enfin, en 1991, Lewis a réalisé l'isomérisation de cinnamamides démontrant une nouvelle fois l'efficacité de la méthode (**Tableau 8**).⁹⁶

Tableau 8 : Isomérisation de cinnamamides fonctionnalisés



| Amide | R ¹ | R ² | R ³ | Ratio Z/E |
|-----------|-----------------|----------------|----------------|-----------|
| 39 | H | H | H | 45:55 |
| 40 | H | H | Me | 69:31 |
| 41 | H | Me | Me | 100:0 |
| 42 | CF ₃ | H | H | 74:26 |
| 43 | CF ₃ | Me | Me | 100:0 |
| 44 | OMe | Me | Me | 76:34 |

⁹⁵ Lewis, F. D.; Howard, D. K.; Oxman, J. D.; Uthagrove, A. L.; Quillen, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5964–5968.

⁹⁶ Lewis, F. D.; Elbert, J. E.; Uthagrove, A. L.; Hale, P. D. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 553–561.

Tous ces travaux reposent donc sur la formation d'un intermédiaire, après complexation d'un acide de Lewis sur une molécule, capable d'absorber l'énergie émise sous irradiation lumineuse afin de modifier la géométrie de la liaison double du substrat irradié. La complexation étant un phénomène d'équilibre réversible, la structure finale du composé n'est pas modifiée. Il s'agit donc d'une méthode très intéressante pour réaliser l'isomérisation $E \rightarrow Z$ d'alcènes. R. F. Childs a également expérimenté ce type de photocatalyse sur des dérivés carbonyles α, β -insaturés.⁹⁷

D'autres exemples sont à mentionner également. En effet, les acides de Lewis ont aussi été utilisés pour modifier l'état énergétique d'une molécule afin de procéder à des cycloadditions, c'est ce que nous allons aborder.

b. Cycloadditions photocatalysées par des acides de Lewis

Cette fois il ne s'agit plus de former un intermédiaire pour accéder à une nouvelle géométrie moléculaire mais d'utiliser les propriétés d'acide de Lewis pour complexer certains substrats afin d'accéder à de nouvelles réactivités à partir de l'intermédiaire radicalaire généré sous irradiation.

C'est notamment un des domaines de recherche phare du groupe de Bach. En effet, il a rapporté de nombreuses méthodes de synthèses organocatalysées énantiosélectives basées sur ce concept de formation *in situ* de chromophores.^{98,99,100,101,102,103}

En 2009, il a notamment décrit une cycloaddition [2+2] intramoléculaire du composé **45** permettant d'accéder aux produits **47** et **48** dans un ratio 79:21 avec de très bons excès énantiomériques de 94% (**Schéma 31**).^{104,105,106,107}

⁹⁷ Childs, R. F.; Duffey, B.; Mika-Gibala, A. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4352–4358.

⁹⁸ Bach, T.; Bergmann, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11525–11526.

⁹⁹ Guo, H.; Herdtweck, E.; Bach, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7782–7785.

¹⁰⁰ Maturi, M. M.; Bach, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7661–7664.

¹⁰¹ Alonso, R.; Bach, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4368–4371.

¹⁰² Tröster, A.; Alonso, R.; Bauer, A.; Bach, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7808–7811.

¹⁰³ Brenninger, C.; Jolliffe, J. D.; Bach, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14338–14349.

¹⁰⁴ Bach, T.; Bergmann, H.; Harms, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2302–2304.

¹⁰⁵ Müller, C.; Bauer, A.; Bach, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6640–6642.

¹⁰⁶ Maturi, M. M.; Wenninger, M.; Alonso, R.; Bauer, A.; Pöthig, A.; Riedle, E.; Bach, T. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7461–7472.

¹⁰⁷ Müller, C.; Bauer, A.; Maturi, M. M.; Cuquerella, M. C.; Miranda, M. A.; Bach, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16689–16697.

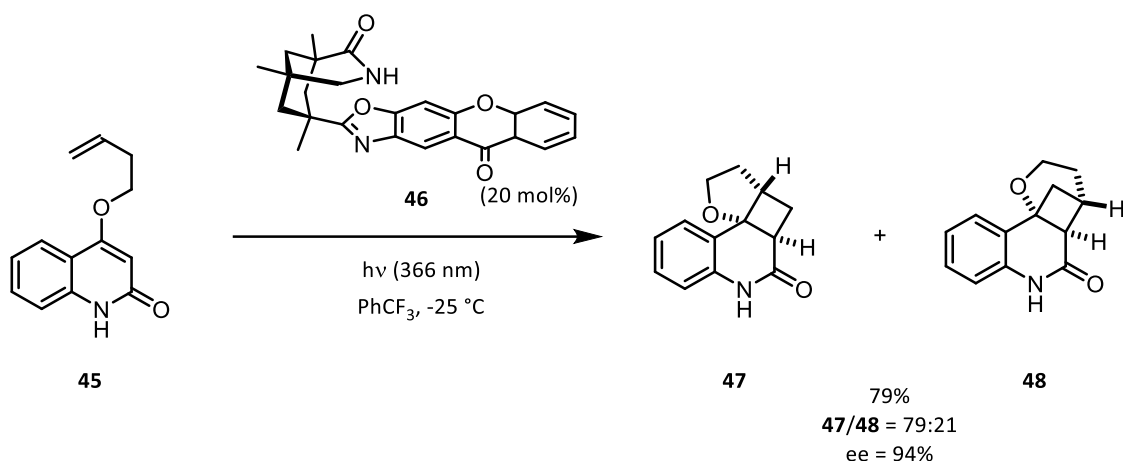


Schéma 31 : Photocycloaddition [2+2] intramoléculaire énantiosélective

Il a également illustré le phénomène d'activation par formation de liaison hydrogène entre l'organocatalyseur **46** et le substrat selon l'état de transition ci-dessous (**Figure 19**).

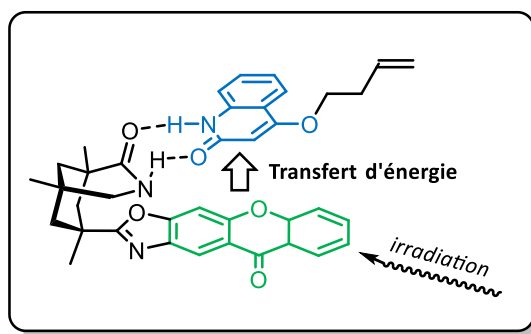


Figure 19 : Transfert d'énergie au sein du complexe formé à partir de l'organocatalyseur **46**

Plus récemment le groupe de Meggers a publié la synthèse d'hétérocycles azotés par déconjugaison d'oléfines à partir d'un photocatalyseur à base de rhodium. Cet exemple est très intéressant car il démontre le rôle d'une espèce métallique agissant comme acide de Lewis sur un site de coordination et qui permet le transfert d'énergie intramoléculaire, et donc la rupture de la liaison π , conduisant à l'intermédiaire réactionnel 1,2-diradical qui est alors utilisé dans une cyclisation de type [2+3] (**Schéma 32**).¹⁰⁸

¹⁰⁸ Huang, X.; Li, X.; Xie, X.; Harms, K.; Riedel, R.; Meggers, E. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 2245–2252.

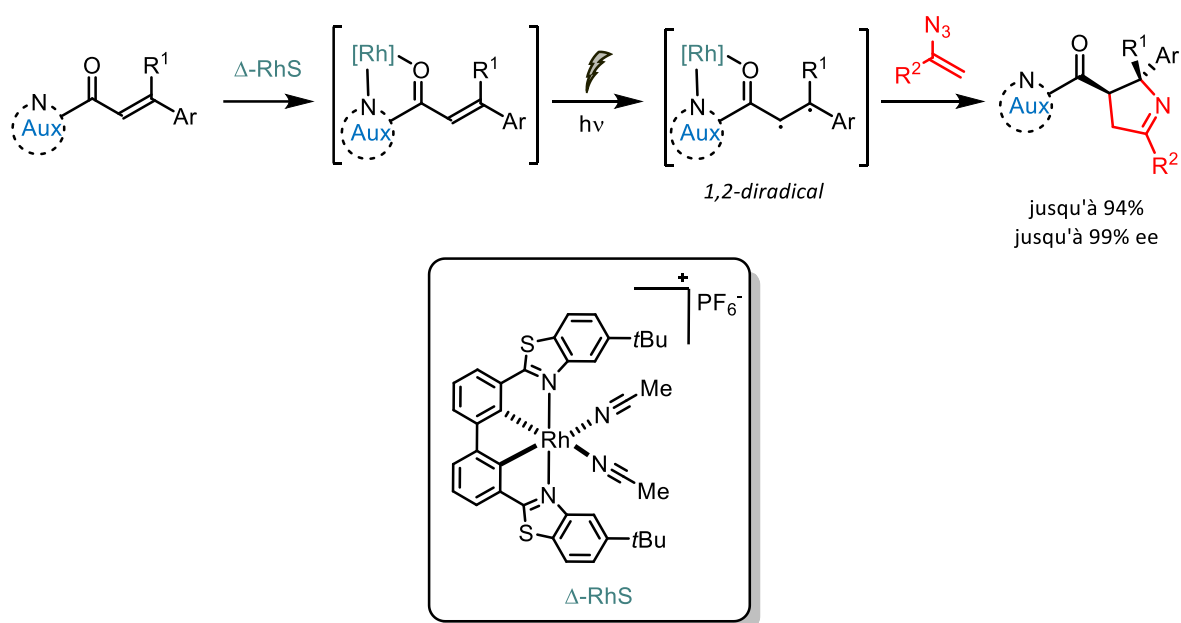


Schéma 32 : Synthèse d'hétérocycles azotés par transfert d'énergie via un complexe de rhodium

Yoon a également utilisé les propriétés d'acide de Lewis du scandium afin d'abaisser l'énergie de l'état triplet du substrat de départ **49**, dans le but de procéder à un transfert d'énergie entre cette espèce et un photosensibilisateur à base de ruthénium pour accéder, par cycloaddition de type [2+2], à des cyclobutanes tels que le produit **50** (**Schéma 33**).¹⁰⁹

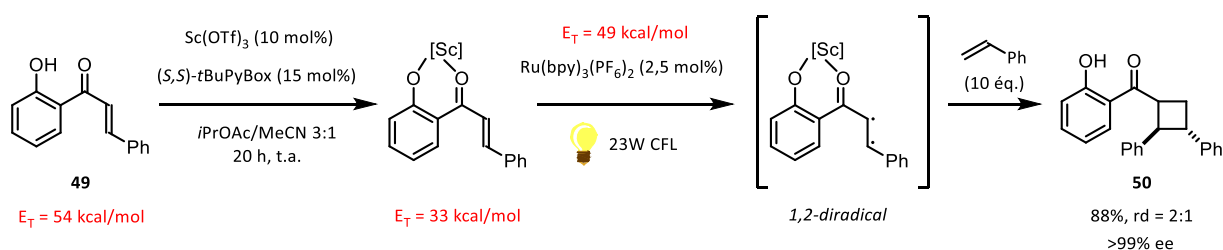
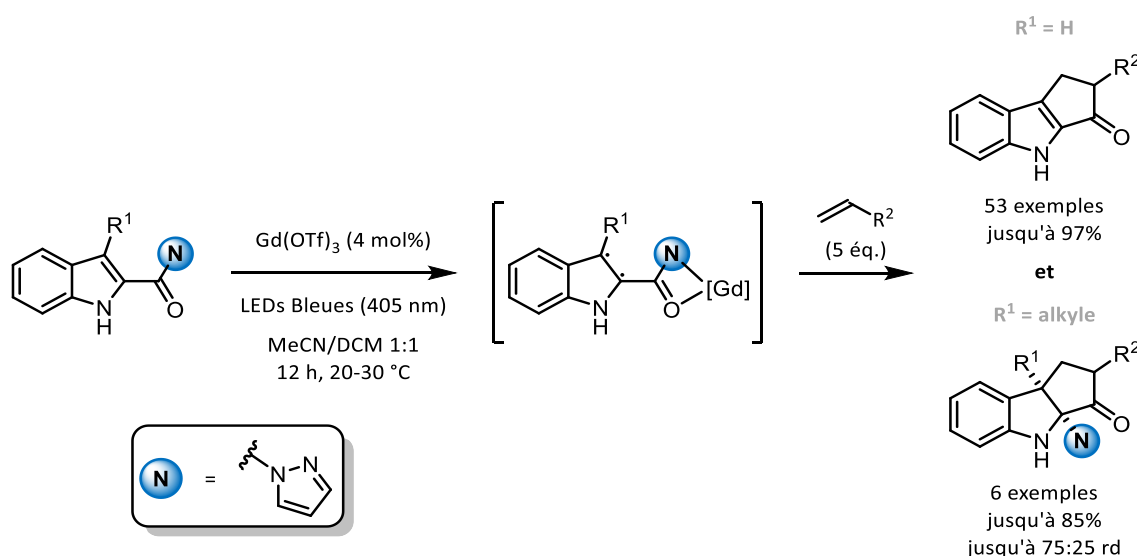


Schéma 33 : Photocycloaddition énantiosélective d'oléfine styrenique par transfert d'énergie catalysé via un acide de Lewis

Plus récemment, dans le même esprit, le groupe de Glorius a développé une cycloaddition [2+2] photocatalysée au gadolinium afin d'accéder à différents indoles et indolines. En effet, ils utilisent l'acide de Lewis $\text{Gd}(\text{OTf})_3$ afin de générer une espèce déconjuguée excitée pouvant réagir avec un alcène dans le cadre d'une photo-cycloaddition (**Schéma 34**).¹¹⁰

¹⁰⁹ Miller, Z. D.; Lee, B. J.; Yoon, T. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11891–11895.

¹¹⁰ Ma, J.; Schäfers, F.; Daniliuc, C.; Bergander, K.; Strassert, C. A.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9639–9645.



Nous venons de voir concrètement, au travers de ces exemples significatifs, l'utilité que peut avoir un acide de Lewis dans un processus photochimique. En effet, la coordination d'un acide de Lewis sur un composé défini peut modifier ses propriétés spectroscopiques et également abaisser le niveau énergétique de son état excité afin d'accéder à des réactivités inaccessibles à l'état fondamental. Nous nous sommes donc inspirés de ce phénomène afin de développer une nouvelle méthode d'isomérisation $E \rightarrow Z$.

2. Étude de l'isomérisation $E \rightarrow Z$ de cinnamates photocatalysée au cuivre

L'idée de ce premier projet de thèse est donc de former un chromophore spécifique en coordonnant un catalyseur au cuivre sur un substrat précis pour permettre la coupure de la liaison double π (absence de recouvrement orbitalaire). Ce phénomène peut alors induire la formation d'un intermédiaire 1,2-diradical qui peut, après rotation autour de la liaison σ et reformation de la liaison π , conduire à l'isomère (Z).

Cela fait plusieurs décennies que l'utilisation du cuivre est un atout essentiel dans la chimie de synthèse « éco-efficente ». Depuis les premières réactions de couplages au cuivre étudiées par Glaser et Ullmann, les chimistes organiciens n'ont cessé de développer de nouvelles méthodologies cupro-catalysées.¹¹¹ En effet, les catalyseurs au cuivre sont très utilisés car ils sont peu onéreux, présentent une faible toxicité et permettent de promouvoir de nombreuses transformations chimiques. Leurs configurations électroniques leur confèrent des propriétés très intéressantes : le rôle d'acide de Lewis ou de métal de transition, par exemple. Par conséquent, de nombreuses méthodologies cupro-photocatalysées ont été développées,¹¹²

¹¹¹ Evano, G.; Blanchard, N.; Toumi, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3054–3131.

¹¹² Nicholls, T. P.; Bissember, A. C. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 150883.

mais il n'existe actuellement aucun exemple d'isomérisation $E \rightarrow Z$ utilisant le cuivre comme catalyseur ou médiateur et de surcroît aucune méthode utilisant la lumière visible (> 400 nm).¹¹³ C'est pourquoi ce premier projet de thèse s'est dirigé sur l'isomérisation de liaisons trisubstituées par transfert d'énergie photocatalysée au cuivre (**Schéma 35**).

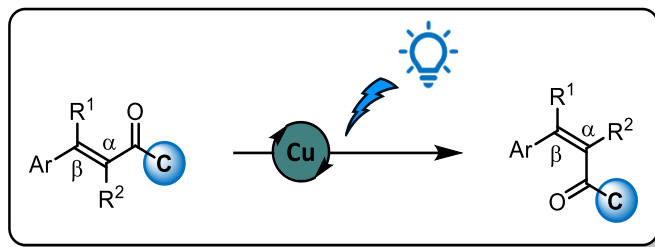


Schéma 35 : Projet envisagé d'isomérisation $E \rightarrow Z$ photocatalysée au cuivre

a. Synthèse des substrats d'étude

En nous appuyant sur les travaux pionniers et particulièrement remarquables décrits par Lewis, nous nous sommes orientés vers l'étude de l'isomérisation de dérivés cinnamiques substitués en position α et β ou β,β . Nous avons voulu ajouter un site de coordination préférentiel pour notre catalyseur cuivre. C'est pour cela que nous avons synthétisé, à partir de l'acide α -méthyle cinnamique **51** commercial, les composés (**E**)-**52** à (**E**)-**61** portant différentes copules susceptibles de se coordonner au métal afin d'accéder à des substrats comprenant des sites bidentates de type O-O, O-N ou encore O-S. Nous avons aussi considéré certains sites monodentates tels que des amides simples, l'ester de méthyle (**E**)-**62** ou encore le phosphonate (**E**)-**63** (**Schéma 36**).

¹¹³ Reed, N. L.; Lutovsky, G. A.; Yoon, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6065–6070.

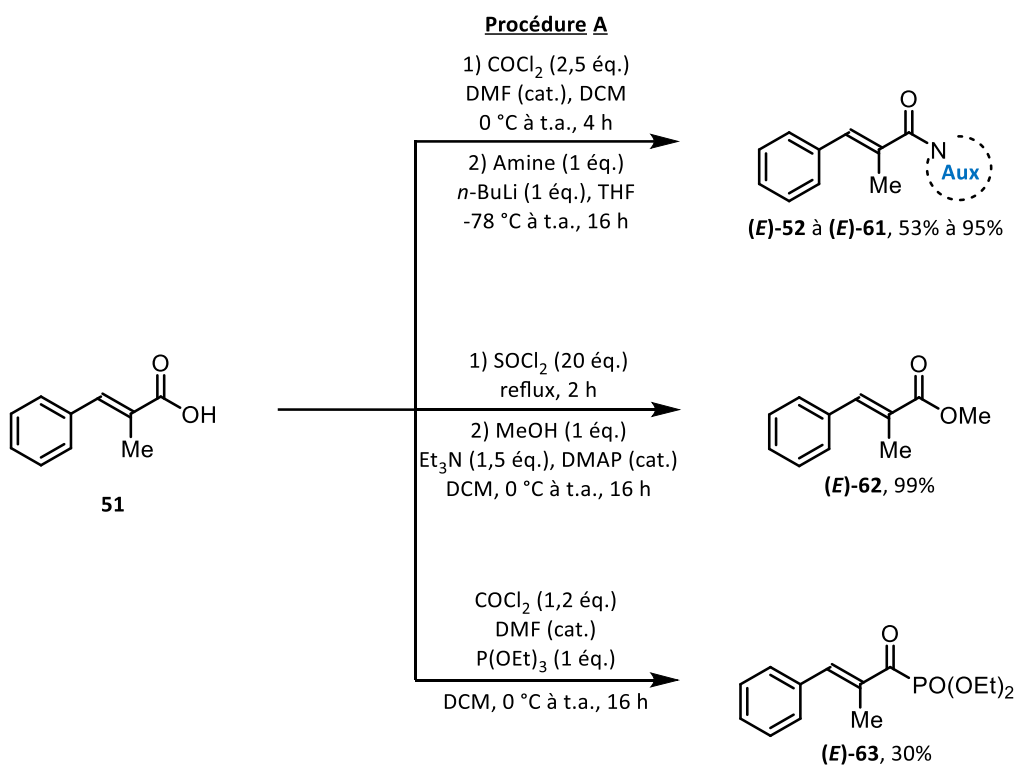
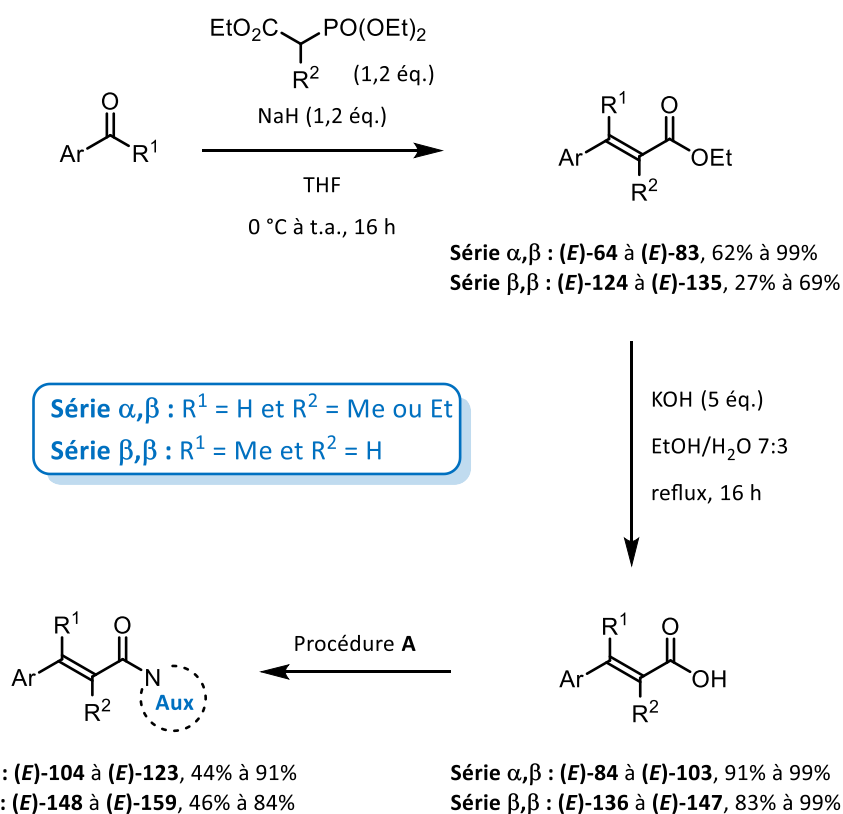


Schéma 36 : Synthèse de substrats portant différentes copules de coordination

Concernant les substrats α,β - et β,β -substitués, nous avons également synthétisé une série de composés portant une copule de coordination ainsi qu'une série d'esters afin de pouvoir étudier l'effet du motif coordinant sur l'efficacité du processus (**Schéma 37**).

Sch\u00e9ma 37 : Synth\u00e8se de substrats α,β et β,β -disubstitu\u00e9s

Une fois ces substrats en main, nous avons donc pu d\u00e9buter nos essais d'isom\u00e9risation. Avant cela, et afin de souligner l'enjeu de nos travaux, nous allons introduire bri\u00e8vement les diff\u00e9rentes m\u00e9thodes connues d'acc\u00e8s aux isom\u00e8res (Z) de nos compos\u00e9s d'\u00e9tude.

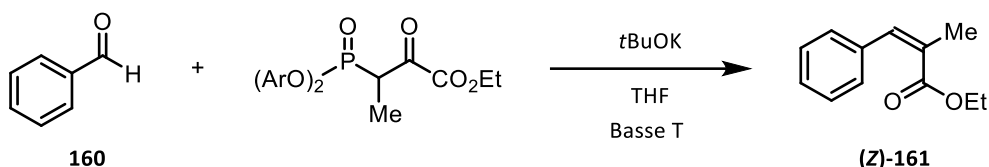
b. Acc\u00e8s aux isom\u00e8res (Z) : \u00c9tat de l'art

L'objectif des processus d'isom\u00e9risation est de manipuler une liaison double existante afin de modifier sa g\u00e9om\u00e9trie. Cependant, il existe de nombreuses m\u00e9thodes, plus ou moins efficaces, pour synth\u00e9tiser directement les d\u00e9riv\u00e9s cinnamiques que nous venons de pr\u00e9senter.

La synth\u00e8se de cinnamates d'\u00e9thyle α,β -substitu\u00e9s de configuration (Z) a \u00e9t\u00e9 rapport\u00e9e par Ando en 1998, puis par Koide en 2019, utilisant des conditions proches (**Sch\u00e9ma 38**).^{114,115} Cette m\u00e9thode d\u00e9riv\u00e9e de la r\u00e9action HWE permet d'acc\u00e9der \u00e0 d'excellentes compositions Z/E.

¹¹⁴ Ando, K. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8411–8416.

¹¹⁵ Bressin, R. K.; Driscoll, J. L.; Wang, Y.; Koide, K. *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 274–277.



Ando (1998) : Ar = Ph, 98%, Z/E 95:5

Koide (2019) : Ar = *o*-tBu-C₆H₄, 94%, Z/E 97:3

Ar = *o*-Me-C₆H₄, 95%, Z/E 96:4

Ar = *o*-iPr-C₆H₄, 99%, Z/E 97:3

Schéma 38 : Réaction de type HWE développée par Ando puis adaptée par Koide

Concernant la synthèse de (Z)-cinnamates d'éthyle β,β-substitués, plusieurs méthodes sont envisageables (**Schéma 39**).

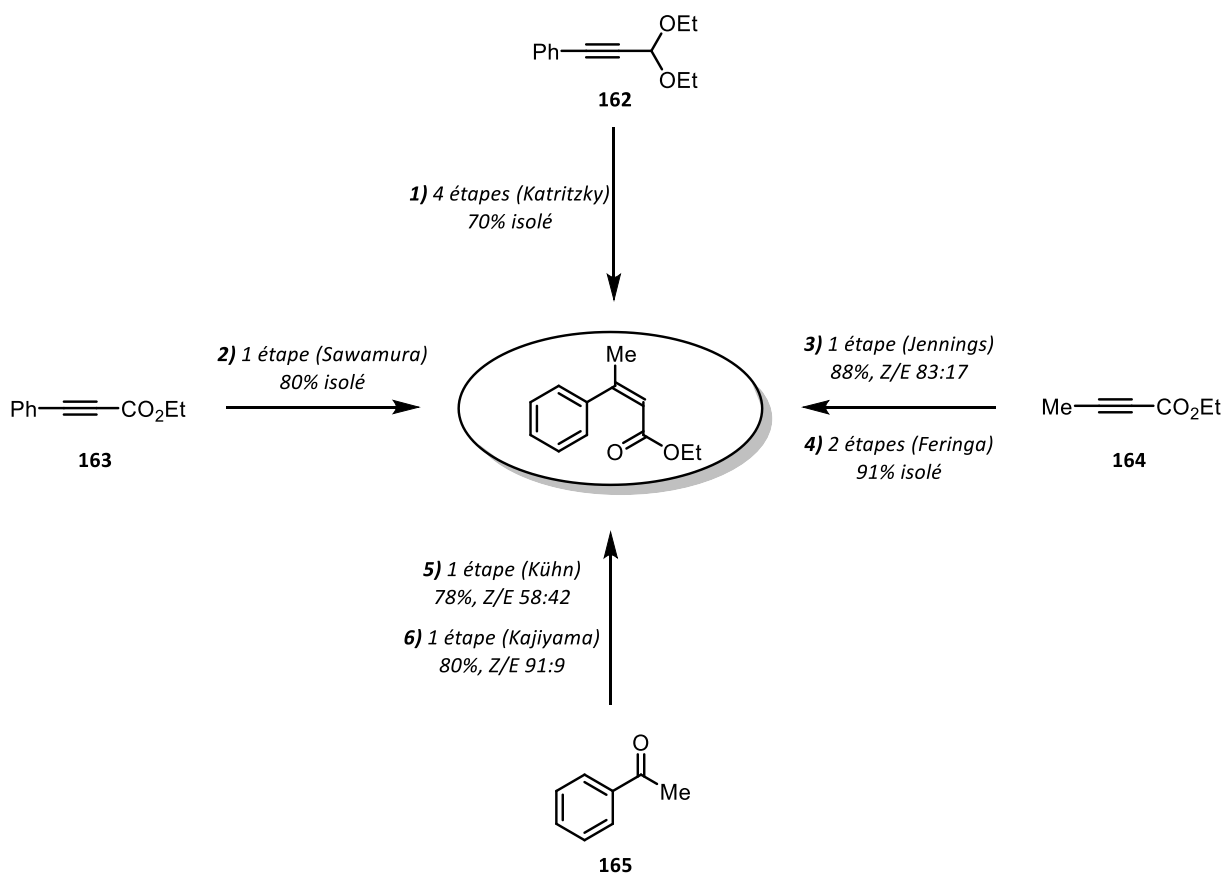


Schéma 39 : Synthèses de (Z)-cinnamates d'éthyle

D'après Katritzky, il est envisageable d'y accéder en 4 étapes en partant de l'acétal **162**.¹¹⁶ Après réaction avec le triazole, le produit obtenu est traité avec du *n*-butyllithium afin de générer l'allène correspondant qui, après réaction avec de l'iodométhane, permet d'accéder au produit désiré avec un rendement de 70% isolé. Il est également possible d'y accéder en faisant réagir de l'iodure de cuivre (I) avec du méthyllithium afin de générer l'organocuprate correspondant. L'addition du phénylpropiolate d'éthyle **163** sur ce dernier permet d'accéder

¹¹⁶ Katritzky, A. R.; Feng, D.; Lang, H. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 715–720.

à l'ester (*Z*) avec un rendement isolé de 80%.¹¹⁷ En 2007, à partir du méthylpropiolate d'éthyle **164**, d'un complexe de cuivre et de bromure de phénylmagnésium, Jennings décrit la synthèse par carbocupration d'un mélange 83:17 de stéréoisomères *Z/E*.¹¹⁸ Sur le même substrat, Feringa décrit, en 2 étapes, l'halogénéation de l'alcyne suivie d'un couplage de Suzuki pour obtenir un rendement isolé de 91% de l'isomère (*Z*).¹¹⁹ Kühn et Kajiyama ont décrit la synthèse de (*Z*)-cinnamates d'éthyle à partir de l'acétophénone **165**. Après réaction sur un diazo¹²⁰ ou sur un phosphorane,¹²¹ ils ont pu obtenir des ratios *Z/E* respectifs de 58:42 ou 91:9.

c. Premiers essais d'isomérisations

Une fois la synthèse des substrats effectuée, nous avons donc pu commencer nos essais d'isomérisation. Nous avons débuté par l'étude des dérivés cinnamiques α,β -substitués car, au début de ce projet, il était très difficile d'accéder aux produits de configuration (*Z*). Notre choix s'est donc dirigé vers le substrat modèle (*E*)-**52** avec l'oxazolidinone comme copule permettant une coordination appropriée du cuivre (**Schéma 40**).

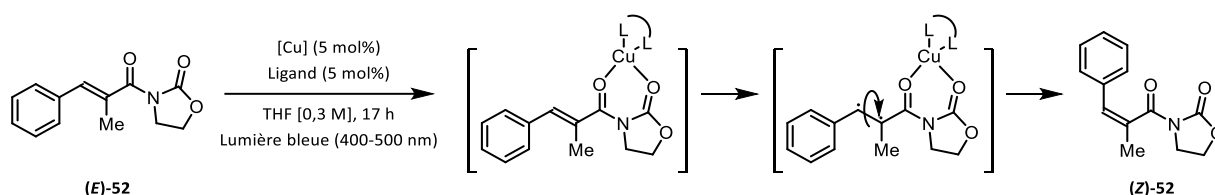


Schéma 40 : Isomérisation par coordination d'un complexe de cuivre sur une oxazolidinone

Les premiers essais ont été réalisés en utilisant l'acétate de cuivre (II) et le ligand BINAP sous sa forme racémique dans le THF sous irradiation UV-visible grâce à une LED bleue (400-500 nm) (**Tableau 9**).

Tableau 9 : Premiers essais d'isomérisation

| Entrée | [Cu] | Ligand | (<i>E</i>)-52 | (<i>Z</i>)-52 |
|----------|----------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| 1 | Cu(OAc) ₂ | BINAP- <i>rac</i> | 15% | 85% |
| 2 | Cu(OAc) ₂ | - | 100% | 0% |
| 3 | - | BINAP- <i>rac</i> | 63% | 27% |
| 4 | - | - | 100% | 0% |

Il apparaît nettement avec ces essais que l'utilisation du BINAP combiné à une source de cuivre (II) permet d'accéder à l'isomère (*Z*) dans un ratio *Z/E* 85:15 (**Tableau 9**, entrée 1). Lorsque le cuivre ou le BINAP sont utilisés séparément, seul le BINAP permet une légère conversion en l'isomère (*Z*) (**Tableau 9**, entrées 2 et 3). La combinaison des deux espèces est donc

¹¹⁷ Hojoh, K.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2184–2187.

¹¹⁸ Mueller, A. J.; Jennings, M. P. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5327–5329.

¹¹⁹ Fañanás-Mastral, M.; Vitale, R.; Pérez, M.; Feringa, B. L. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4209–4212.

¹²⁰ Pedro, F. M.; Santos, A. M.; Baratta, W.; Kühn, F. E. *Organometallics* **2007**, *26*, 302–309.

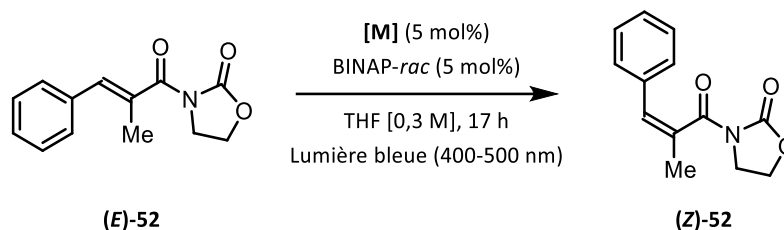
¹²¹ Kojima, S.; Arimura, J.; Kajiyama, K. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1138–1139.

primordiale. Par ailleurs, la réaction de contrôle effectuée sans cuivre ni ligand, ne fournit pas de produit (Z) (**Tableau 9**, entrée 4).

d. Optimisation des conditions réactionnelles

Avec ces premiers résultats en main, nous avons cherché à savoir si l'utilisation de cuivre et du BINAP avaient une réelle importance en comparaison avec d'autres métaux (**Tableau 10**) ou d'autres ligands (**Tableau 11**).

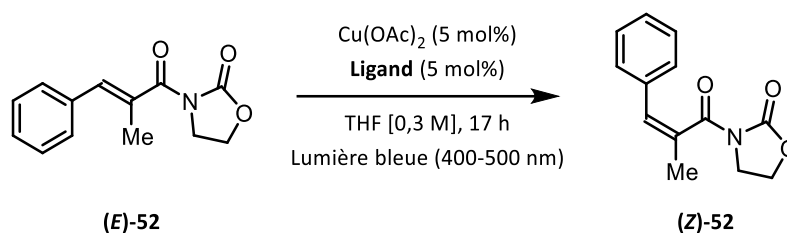
Tableau 10 : Étude de la source métallique



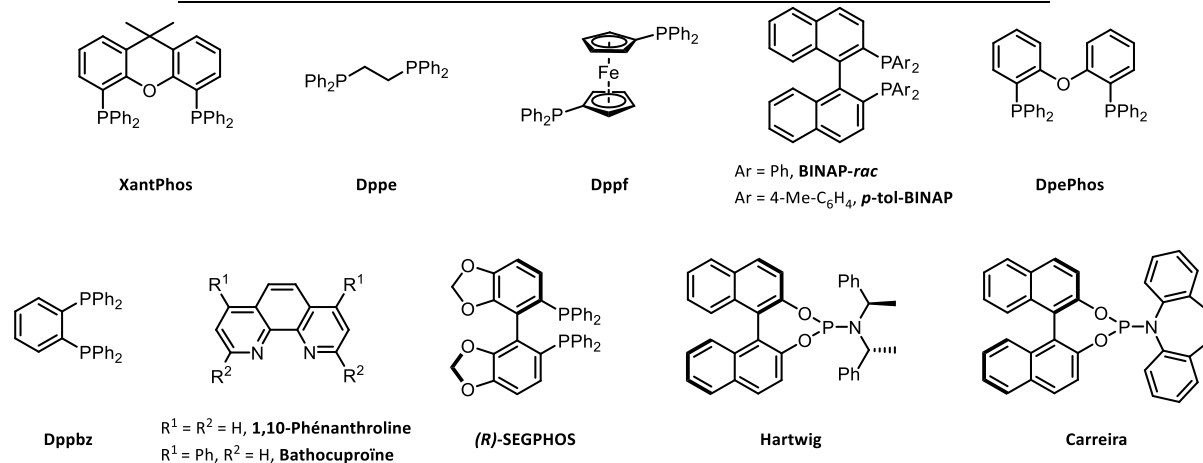
| Entrée | [Cu] | Ratio (Z)-52/(E)-52 |
|--------|---|---------------------|
| 1 | Cu(OAc) ₂ | 85:15 |
| 2 | PdCl ₂ | 0:100 |
| 3 | Pd(OAc) ₂ | 0:100 |
| 4 | ZnCl ₂ | 1:99 |
| 5 | Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O | 0:100 |
| 6 | Mn(OAc) ₂ ·2H ₂ O | 0:100 |

En variant la nature du métal (Pd, Zn, Ni et Mn), nous nous sommes aperçus, de façon aussi surprenante qu'explicite, que le cuivre était le seul métal permettant cette transformation (**Tableau 10**, entrées 1-6).

Tableau 11 : Étude de l'influence du ligand



| Entrée | Ligand | Ratio (Z)-52/(E)-52 |
|-----------|-------------------------------|---------------------|
| 1 | BINAP-<i>rac</i> | 85:15 |
| 2 | (S)-<i>p</i>-tol-BINAP | 83:17 |
| 3 | XantPhos | 0:100 |
| 4 | Dppe | 0:100 |
| 5 | Dppf | 0:100 |
| 6 | DpePhos | 0:100 |
| 7 | Dppbz | 64:36 |
| 8 | 1,10-Phénanthroline | 0:100 |
| 9 | Bathocuproïne | 0:100 |
| 10 | (<i>R</i>)-SEGPHOS | 73:27 |
| 11 | Carreira (10 mol%) | 19:81 |
| 12 | Hartwig (10 mol%) | 0:100 |
| 13 | PPh ₃ (10 mol%) | 0:100 |

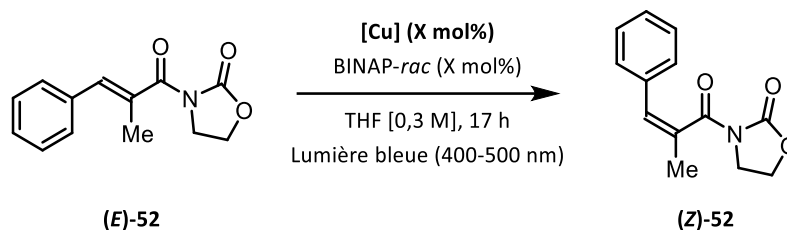


Après avoir étudié de nombreux ligands, plusieurs d'entre eux se sont montrés totalement inefficaces, notamment les ligands azotés et certaines phosphines aliphatiques (**Tableau 11, entrées 3-6, 8-9 et 13**). Il en est de même pour les ligands phosphoramidites d'Hartwig et de Carreira (**Tableau 11, entrées 11 et 12**). Même si quelques ligands phosphorés laissent apparaître de faibles ratios d'isomérisation (**Tableau 11, entrées 7 et 10**), notre transformation démontre une efficacité particulière avec les ligands de la famille du BINAP (**Tableau 11,**

entrées 1 et 2).¹²² Nous avons donc conservé le BINAP sous sa forme racémique pour la suite de nos recherches.

Il existe de nombreuses sources de cuivre différentes et de degrés d'oxydation différents. Il est donc indispensable d'étudier ces différentes sources, ainsi que la charge catalytique engagée dans la réaction (**Tableau 12**).

Tableau 12 : Influence de la source de cuivre et de la charge catalytique



| Entrée | [Cu] | Charge catalytique | Ratio (Z)-52/(E)-52 |
|-----------|---|--------------------|---------------------|
| 1 | Cu(OAc) ₂ | 5 mol% | 85:15 |
| 2 | Cu(OAc) ₂ | 2,5 mol% | 83:17 |
| 3 | Cu(OAc) ₂ | 10 mol% | 84:16 |
| 4 | Cu(OTf) ₂ | 5 mol% | 80:20 |
| 5 | [(MeCN) ₄ Cu]PF ₆ | 5 mol% | 85:15 |
| 6 | Cu(OAc) | 5 mol% | 82:18 |
| 7 | CuCl | 5 mol% | 82:18 |
| 8 | CuCl ₂ | 5 mol% | 7:93 |
| 9 | CuSCN | 5 mol% | 81:19 |
| 10 | [(MeCN) ₄ Cu]BF ₄ | 5 mol% | 84:16 |

Quasiment toutes les sources de cuivre (I) et (II) testées donnent des résultats intéressants, seul l'utilisation du CuCl₂ ne permet pas de convertir l'isomère (E) en quantité appréciable (**Tableau 12, entrée 8**). De plus, la transformation n'est que peu sensible à la charge de catalyseur utilisée (**Tableau 12, entrées 1-3**). Pour des raisons purement pratiques, nous garderons une charge catalytique de 5 mol%.

La transformation n'étant possible que sous irradiation, différentes lampes avec différentes longueurs d'onde d'irradiation ont été testées pour définir l'irradiation optimale (**Tableau 13**).

¹²² Minozzi, C.; Caron, A.; Grenier-Petel, J.-C.; Santandrea, J.; Collins, S. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5477–5481.

Tableau 13 : Variation de la longueur d'onde d'irradiation

| Entrée | Longueur d'onde | Ratio (Z)-52/(E)-52 |
|--------|-----------------|---------------------|
| 1 | 400-500 nm | 85:15 |
| 2 | 405 nm | 77:23 |
| 3 | 425 nm | 84:16 |
| 4 | 450 nm | 82:18 |
| 5 | 475-480 nm | 75:25 |
| 6 | 365 nm | 86:14 |
| 7 | Lumière blanche | 50:50 |

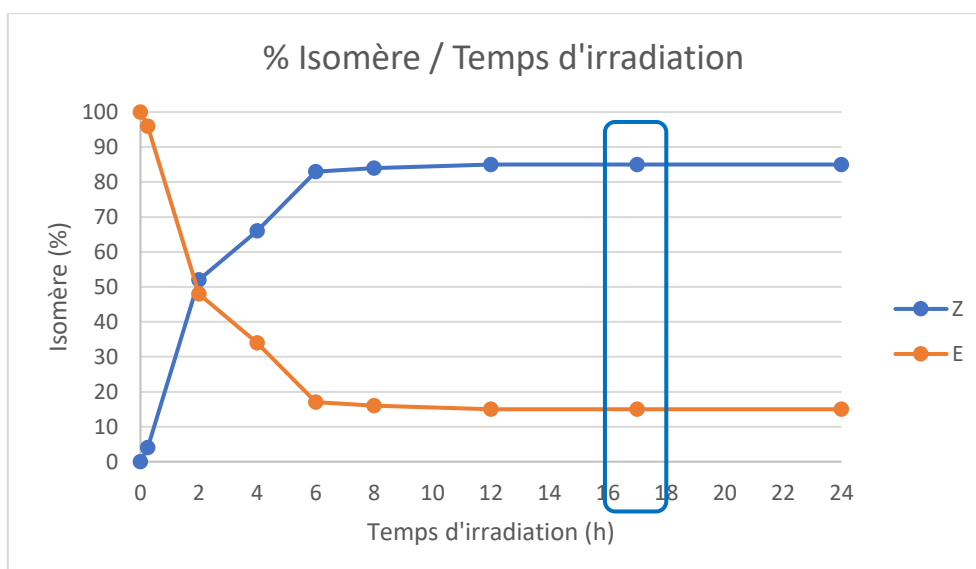
Il apparaît que l'utilisation d'une longueur d'onde de 365 nm et de la lampe KESSIL™ (**Photo 1**) fournissant une irradiation large entre 400 et 500 nm, donnent les meilleurs ratios Z/E (

Tableau 13, entrées 1 et 6). La longueur d'onde de 365 nm ne faisant plus vraiment partie du champ UV-visible mais plutôt du domaine UV, nous avons conservé l'irradiation à 400-500 nm dans un intérêt synthétique. Il est important de souligner que la lampe KESSIL™ présente deux principales bandes d'émission à 450 nm et 480 nm. Enfin, la lumière blanche (400-800 nm) ne permet de convertir que 50% de l'isomère (E).

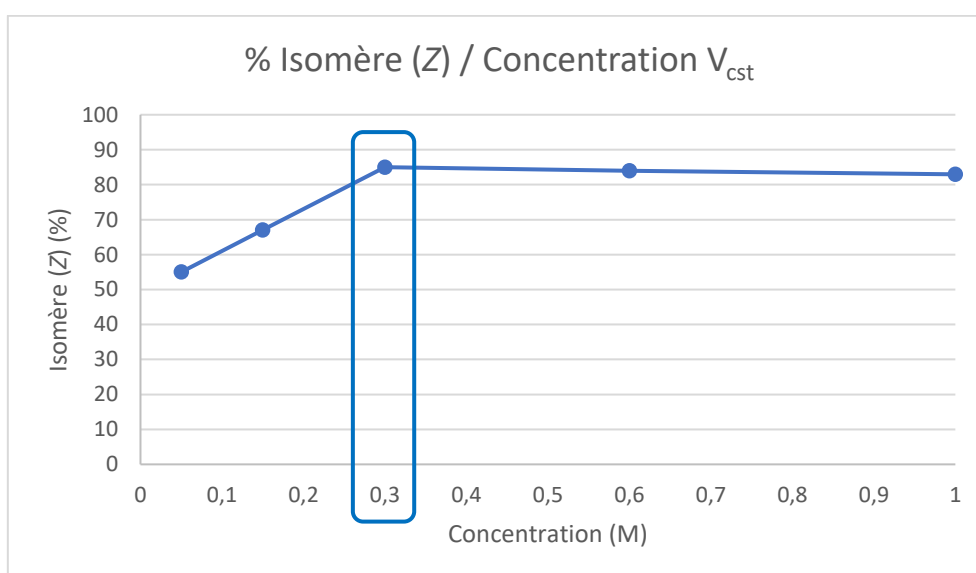


Photo 1 : Lampe KESSIL™ H150-BLUE 34W

Le temps de réaction et la concentration du milieu réactionnel ont également été étudiés (**Courbe 1** et **Courbe 2**).



Courbe 1 : Évolution de l'état photostationnaire au cours du temps



Courbe 2 : Variation de la concentration molaire

Nous rappelons que ces deux paramètres peuvent être cruciaux dans les processus d'isomérisation faisant appel à l'utilisation d'un acide de Lewis. La réaction pouvant être sensible à la diffusion de la lumière, la concentration a été étudiée à volume constant (1 mL). Le temps d'irradiation optimal est donc de 17 h et la concentration idéale est de 0,3 M.

Le dernier paramètre à étudier pour compléter notre optimisation est la nature du solvant. En effet, ses propriétés physico-chimiques (polarité, viscosité) peuvent jouer un rôle prépondérant dans ce type de processus. Les résultats les plus intéressants sont présentés et constituent une sélection parmi la trentaine de solvants testés (**Tableau 14**).

Tableau 14 : Étude des solvants

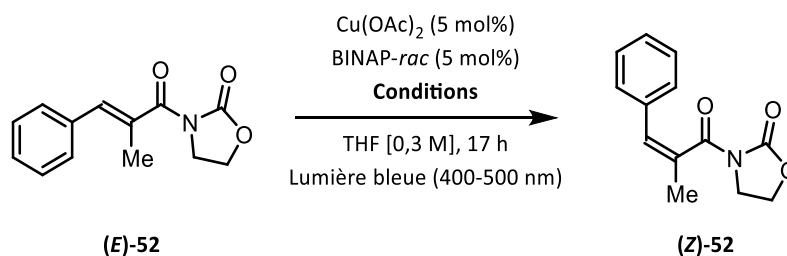
Cu(OAc)₂ (5 mol%)
BINAP-*rac* (5 mol%)
Solvant [0,3 M], 17 h
Lumière bleue (400-500 nm)

| Entrée | Solvant | Ratio (Z)-52/(E)-52 |
|--------|---------------------------|---------------------|
| 1 | THF | 85:15 |
| 2 | MeCN | 80:20 |
| 3 | Toluène | 85:15 |
| 4 | THF/H ₂ O, 9:1 | 81:19 |
| 5 | Diméthylcarbonate | 86:14 |
| 6 | DMF | 83:17 |
| 7 | AcOEt | 88:12 |
| 8 | MTBE | 85:15 |
| 9 | Chloroforme | 86:14 |
| 10 | HFIP | 12:88 |
| 11 | <i>i</i> PrOH | 51:49 |
| 12 | Cyclohexane | 35:65 |

De nombreux bons résultats sont obtenus, comme avec l'acétate d'éthyle par exemple (**Tableau 14**, entrées 1, 3, 5 et 7-9). Certains solvants sont, *a contrario*, plutôt inefficace pour cette transformation (**Tableau 14**, entrées 10-12). Il est à souligner que la transformation n'est pas particulièrement sensible à l'eau (**Tableau 14**, entrée 4).

Pour conclure cette optimisation, des essais de contrôle ont été réalisés afin de s'assurer de la robustesse de la transformation et de confirmer le caractère photochimique du processus (**Tableau 15**).

Tableau 15 : Expériences de contrôle



| Entrée | Conditions | Ratio (Z)-52/(E)-52 |
|--------|---------------------|---------------------|
| 1 | - | 85:15 |
| 2 | Dans le noir | 0:100 |
| 3 | Dans le noir, 80 °C | 0:100 |
| 4 | Sous air | 82:18 |
| 5 | Solvant dégazé | 84:16 |

Ces essais démontrent que l'isomérisation se déroule bien sous contrôle cinétique *via* l'irradiation UV-visible. En effet, la lumière bleue est indispensable ; la réaction menée dans le noir à 80 °C ne fournissant pas de produit (Z) (**Tableau 15**, entrées 1-3). Enfin, la réaction ne semble pas sensible à l'air (**Tableau 15**, entrées 4 et 5).

e. Étude de la sensibilité

En 2019, le groupe de Glorius a publié un article notable sur l'étude de la sensibilité d'une réaction.¹²³ Cette méthode est transposable à n'importe quelle type de réaction et permet d'attester de l'intérêt synthétique d'une transformation. Nous avons jugé intéressant d'adapter cette méthode à notre projet pour étudier la sensibilité de notre transformation. Cette étude se base sur la variation de rendement, appelée déviation, entre les conditions standards de réaction et des conditions précises impliquant plusieurs variations extrêmes de paramètres importants tels que la concentration du milieu réactionnel, la température, l'intensité lumineuse, l'atmosphère inerte ou non et l'échelle de la réaction (**Tableau 16**).

Tableau 16 : Paramètres d'étude de la sensibilité de la transformation

| Entrée | Paramètres | Conditions standards | Conditions étudiées | (Z)-52 | Déviation (%) |
|--------|---------------|----------------------|--------------------------|--------|---------------|
| 1 | Concentration | 0,3 M | Haute : 1 M | 85% | 0 |
| 2 | | | Basse : 0,05 M | 55% | -35 |
| 3 | Milieu | THF anhydre | THF/H ₂ O 9:1 | 81% | -5 |
| 4 | Atmosphère | Sous argon | THF dégazé | 84% | -1 |
| 5 | | | Sous air | 82% | -3 |
| 6 | Température | 28 °C | 15 °C ^[a] | 87% | 2 |
| 7 | | | 40 °C | 83% | -2 |
| 8 | | | Contrôle | 85% | 0 |
| 9 | Intensité (W) | d = 2 cm | Haute : d = 1 cm | 85% | 0 |
| 10 | | | Faible : d = 8 cm | 79% | -7 |
| 11 | Échelle | 0,3 mmol / 1 mL | 3 mmol / 10 mL | 86% | 1 |

^[a] Le même résultat a été obtenu à 0 °C.

¹²³ Pitzer, L.; Schäfers, F.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8572–8576.

En milieu fortement dilué, l'isomérisation est nettement moins efficace (**Tableau 16, entrée 2**). Pour tous les autres changements de paramètre, de faibles variations sont observées. Concernant l'étude de la température, nous avons utilisé des tubes à double parois (**Photo 2**) afin de pouvoir faire passer un fluide caloporteur réfrigérant (eau ou propylène glycol) tout en irradiant avec la lampe UV-visible. Un test de contrôle sans refroidissement mais avec le fluide réfrigérant dans la paroi externe du tube a été effectué afin de contrôler l'influence de l'indice de réfraction du fluide en question et ainsi servir de référence. Pour atteindre une température de 40 °C, nous avons dû éteindre le ventilateur utilisé dans notre système (**Tableau 16, entrée 7**).



Photo 2 : Tubes à double parois utilisés

Une fois ces essais réalisés, nous obtenons un graphique à partir de la déviation calculée pour chaque paramètre (**Figure 20**).

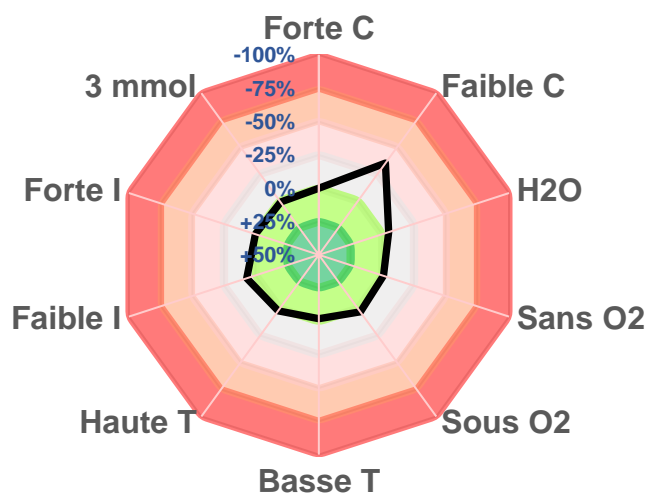


Figure 20 : Graphique de sensibilité

Ces résultats nous permettent d'affirmer que notre réaction présente une très faible sensibilité aux différents paramètres étudiés. Seule une faible concentration, même à volume constant, affecte l'efficacité de l'isomérisation.

f. Étude de l'isomérisation d'oléfines α,β -disubstituées

Avec nos conditions optimisées en main, nous avons voulu explorer une large gamme de substrats pour démontrer la versatilité de cette nouvelle méthode d'isomérisation.

i. Étude de la copule de coordination

Nous avons commencé par étudier le rôle de notre copule de coordination, l'oxazolidinone. Pour ce faire, nous avons testé différents types de motifs coordinant (**Schéma 41**). Les résultats obtenus sont bons avec les substrats portant des sites bidentates O-O (**(E)-52-(E)-56** et **(E)-63**). Dans certains cas, l'influence du solvant est importante comme pour le substrat **(E)-55** où la conversion de l'isomère (*E*) en (*Z*) passe de 54% dans le THF à 82% dans l'acétate d'éthyle. Lorsque les sites de coordinations bidentates de type O-N ou O-S sont isomérisés, les résultats baissent légèrement (**(E)-57-(E)-59**), voire drastiquement comme pour le substrat **(E)-61** avec lequel nous n'obtenons que 66% de l'isomère (*Z*). Pour les sites de coordinations monodentates comme l'amide **(E)-60** ou encore l'ester **(E)-62**, les résultats ne sont pas satisfaisants.

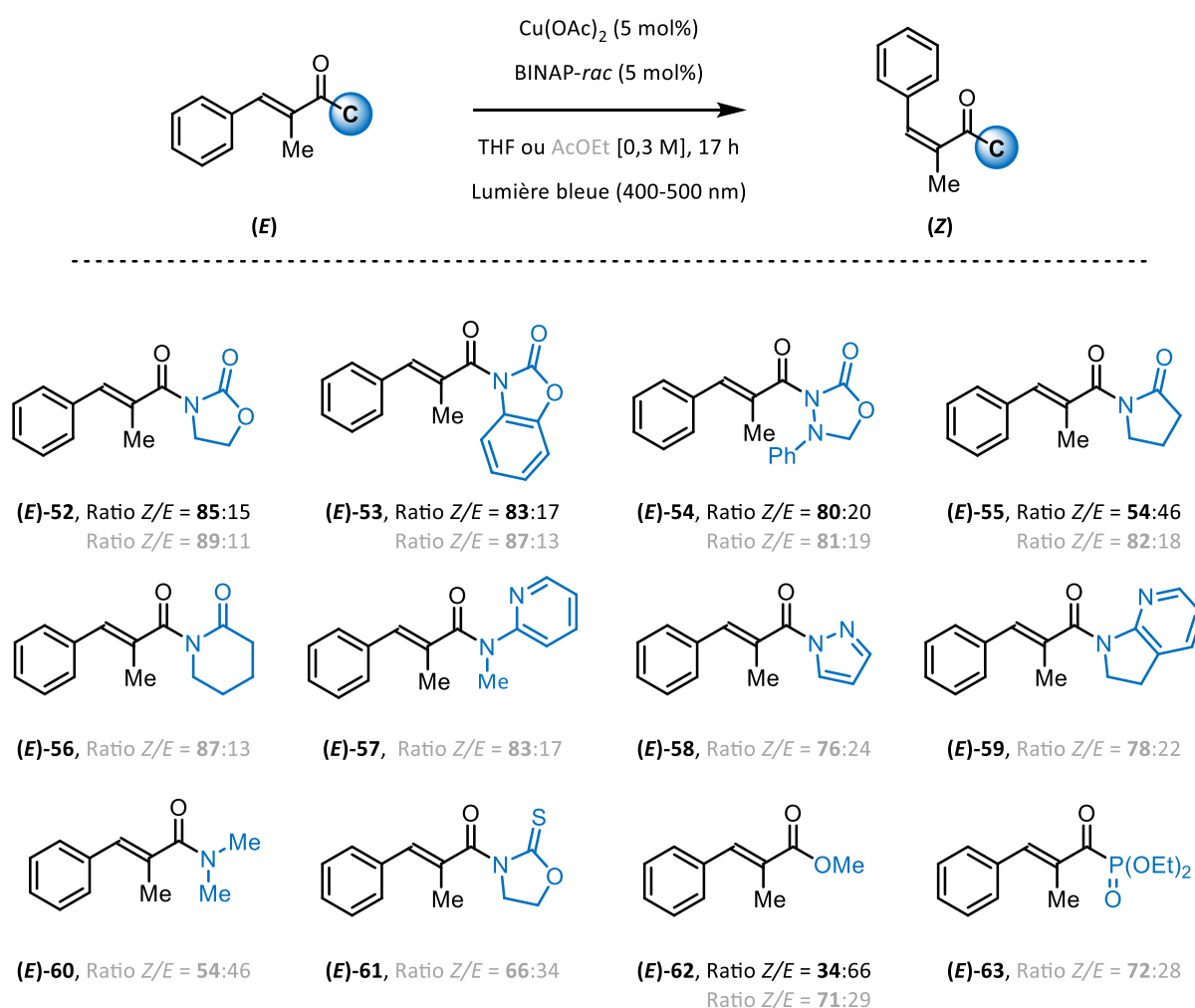


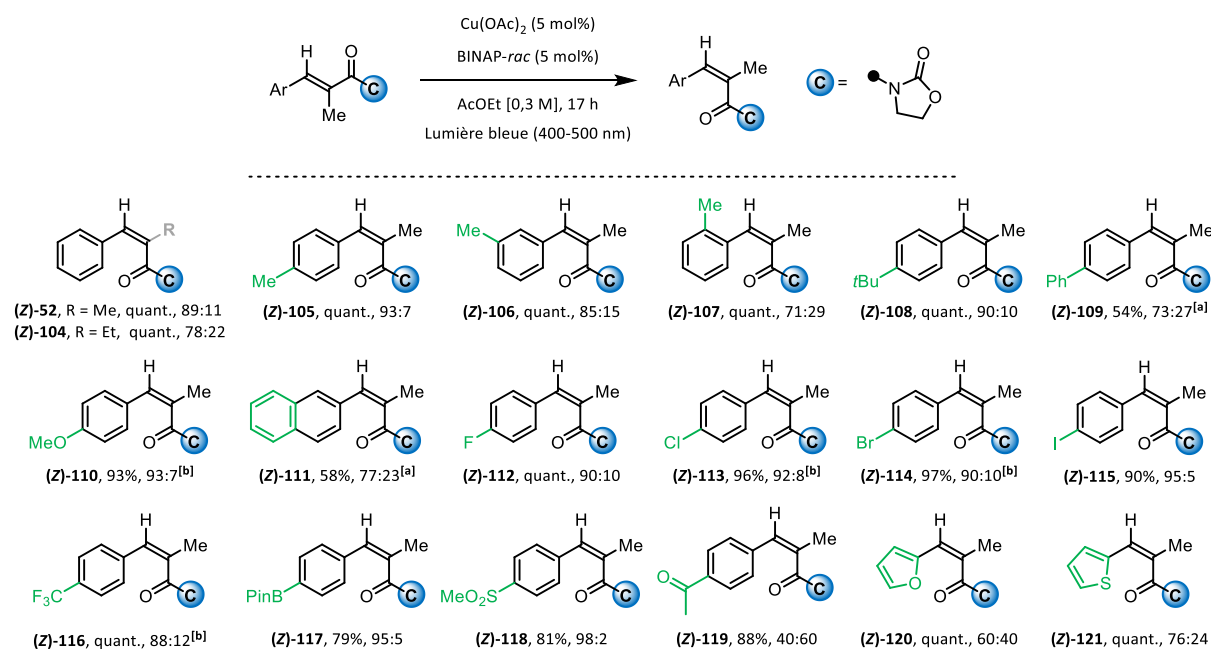
Schéma 41 : Étude de la copule de coordination

Il apparaît donc que l'oxazolidinone est le motif qui donne accès au meilleur résultat ((**E**)-52). Pour la suite de l'étude, nous avons donc décidé de garder cette copule.

ii. Étude du champ d'application

Avant de détailler cette étude, il est important de préciser que désormais tous les ratios *Z/E* qui seront présentés seront obtenus par analyse GC-FID sauf indication contraire. En effet, jusque-là les ratios étaient déterminés par analyse RMN ^1H du mélange brute après isomérisation. Cependant, nous nous sommes aperçus que cette technique d'analyse comportait une incertitude en fonction de la relaxation des composés en RMN ^1H et de la largeur d'intégration des pics correspondant. C'est pour cela que nous nous sommes orientés vers une technique d'analyse plus précise. En effet, la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) est une technique analytique très utilisée pour les composés organiques. Dans notre cas, elle paraît parfaitement appropriée car le courant mesuré correspond à peu près à la proportion d'atomes de carbone réduits dans la flamme. En d'autres termes, cela rend le détecteur sensible à la masse plutôt qu'à la concentration. Étant donné que nous analysons des mélanges de diastéréoisomères, leur structure est identique et donc leur réponse sera similaire. L'intégration des signaux obtenus sera donc plus adéquate pour caractériser le mélange obtenu de façon précise.

Après avoir donc étudié l'effet du site de coordination du catalyseur au cuivre, nous nous sommes dirigés vers l'étude du champ d'application de cette transformation. Pour cela, nous avons fonctionnalisé la partie aromatique de notre substrat modèle afin d'observer l'effet de plusieurs groupements fonctionnels (**Schéma 42**).



^[a] Ratio *Z/E* déterminé par analyse RMN ^1H . ^[b] Temps d'irradiation de 24 h.

Schéma 42 : Étude du champ d'application des cinnamates α -substitués

Avant cela, l'introduction d'un substituant éthyle en position α à la place d'un groupement méthyle réduit l'efficacité de l'isomérisation avec un ratio Z/E qui chute de 89:11 à 78:22 ((**Z**)-**52** et (**Z**)-**104**). Les différentes positions aromatiques *ortho*, *mé*ta et *para* peuvent être substituées ((**Z**)-**105** à (**Z**)-**107**) bien que certaines abaissent voire inhibent la conversion de l'isomère (*E*). Ce phénomène peut s'expliquer par la gêne stérique (type $A^{1,3}$) induisant une déconjugaison de l'oléfine de configuration (*E*) et donc un processus d'isomérisation moins efficace. En effet, un ratio Z/E de 93:7 est obtenu avec un groupement méthyle en position *para*. Ce ratio chute à 85:15 avec une substitution *mé*ta et à 71:29 pour une substitution en *ortho*. Ensuite, différents groupements électro-donneurs en position *para* permettent d'accéder aux isomères (*Z*) avec des ratios compris entre 93:7 et 73:27 ((**Z**)-**108** à (**Z**)-**110**). Certainement de par sa plus faible solubilité dans le milieu réactionnel, le naphthyle (**Z**)-**111** ne peut être converti en produit (*Z*) qu'avec un ratio modeste de 77:23. Les substrats *para*-halogénés ainsi que le substrat portant un motif trifluorométhyle (CF_3) donnent aussi de très bonnes conversions ((**Z**)-**112** à (**Z**)-**116**). Même si le rendement obtenu pour le substrat *para*-iodé est légèrement plus faible, il n'en demeure pas moins un exemple important. En effet, la plupart des méthodes photocatalysées ne tolèrent pas les dérivés iodés, la liaison carbone-iodé se réduisant dans la plupart des milieux redox ($E_{red} = -1,8$ V à $-2,0$ V vs ECS). Notre méthodologie tolère également quelques fonctions intéressantes telles que les boranes ((**Z**)-**117**) et les sulfones ((**Z**)-**118**). Cependant la présence d'une fonction cétone ((**Z**)-**119**) ne permet pas d'accéder majoritairement au produit (*Z*). Enfin, les résultats des substrats hétérocycliques (**Z**)-**120** et (**Z**)-**121** prouvent que la déconjugaison (distorsion) dans le produit (*Z*) et la conjugaison (co-planéité) dans l'isomère (*E*) sont essentielles pour assurer un bon stéréocontrôle. En effet, ces hétérocycles à 5 chaînons conservent un certain caractère aromatique mais réduisent les interactions stériques dans l'isomère (*Z*). Dans les deux cas, les deux isomères demeurent plans et conjugués, ce qui peut expliquer les plus faibles compositions photostationnaires observées.

Nous avons également synthétisé le cinnamate (**E,E**)-**170** afin de vérifier que l'oxazolidinone était primordiale pour isomériser la double liaison trisubstituées sélectivement. Ce substrat est synthétisé à partir du *para*-hydroxy cinnamate d'éthyle (**E**)-**166** et du bromure de cinnamyle **167** par une substitution nucléophile d'ordre 2 (**Schéma 43**).

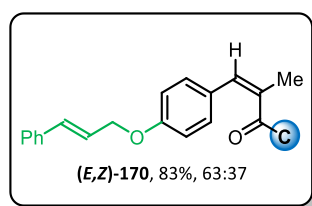
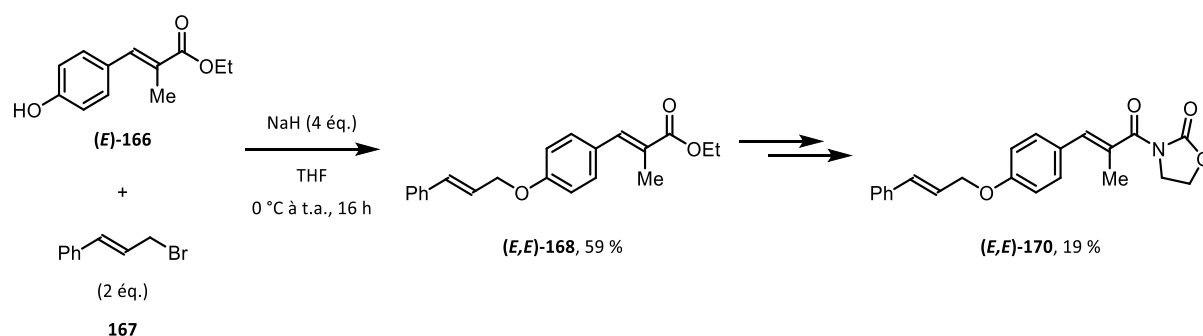


Schéma 43 : Synthèse et isomérisation du cinnamate (E,E)-170

En effet, seule la double liaison portée par l'oxazolidinone est isomérisée. Certes, le ratio est loin d'être excellent (*Z/E* 63:37, déterminé par RMN ^1H) mais il prouve la sélectivité de notre méthode et montre qu'une liaison double peut être discriminée par rapport à une autre. Cet exemple se rapproche donc des possibilités d'isomérisations sélectives principalement mises en œuvre dans les processus de biosynthèse.

Pour finir, il convient de mentionner que pour certains substrats, aucune trace du produit de configuration (*Z*) n'a été observée (Schéma 44).

Substrats inefficaces

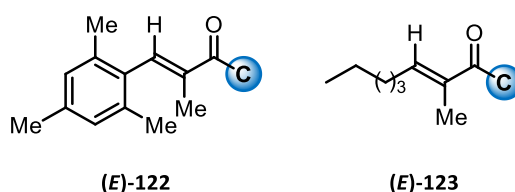


Schéma 44 : Substrats pour lesquels le processus d'isomérisation est inefficace

Pour le mésityle (E)-122, comme pour le substrat *ortho*-substitué, l'encombrement stérique provoque la déconjugaison de l'isomère (*E*) et bloque donc le processus d'isomérisation. La présence d'une chaîne aliphatique ((E)-123) à la place d'un cycle aromatique nous amène au même résultat, démontrant encore une fois l'importance de la conjugaison du système oléfinique.

g. Étude de l'isomérisation d'oléfines β,β -disubstituées

Comme mentionné dans l'état de l'art, la majorité des exemples d'isomérisation rapportée à ce jour a été réalisée sur des oléfines β,β -disubstituées. C'est pourquoi nous avons cherché à savoir si notre méthodologie d'isomérisation *E*→*Z* était également efficace sur cette famille de composés.

i. Étude sur le cinnamate d'éthyle

Nos premiers essais ont été réalisés sur un substrat très simple, le 3-méthyle cinnamate d'éthyle (**(E)-124** (*Schéma 45*)). Le premier résultat obtenu a été très encourageant puisque nous avons observé un excellent ratio *Z/E* de 92:8. En comparaison, le groupe de Gilmour a obtenu, à l'aide de la riboflavine, un ratio *Z/E* de 95:5 sur ce même substrat.⁶⁸

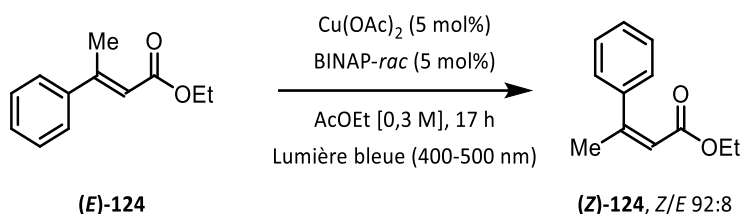
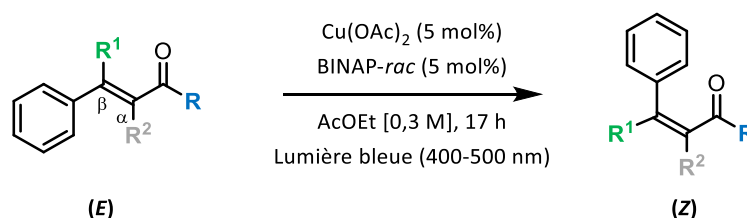


Schéma 45 : Premier essai sur le cinnamate d'éthyle (E)-124

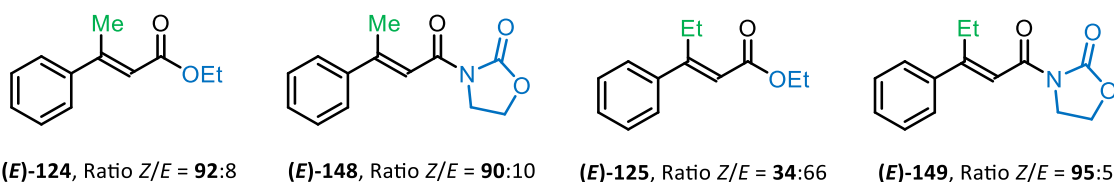
Après cet essai très prometteur, nous avons donc cherché à savoir si l'introduction de l'oxazolidinone pourrait avoir un rôle bénéfique pour l'isomérisation d'oléfines β,β -disubstituées, étant donné le très bon résultat obtenu sans cette copule.

ii. Étude de la copule de coordination

Pour cela, nous avons donc synthétisé différents substrats contenant une oléfine β,β -disubstituée avec des groupements méthyle et éthyle, et sur ces mêmes substrats, nous avons introduit ou non notre copule de coordination. Enfin, nous avons comparé les résultats obtenus avec deux oléfines α,β -disubstituées portant le motif oxazolidinone (*Schéma 46*).



β, β



α, β

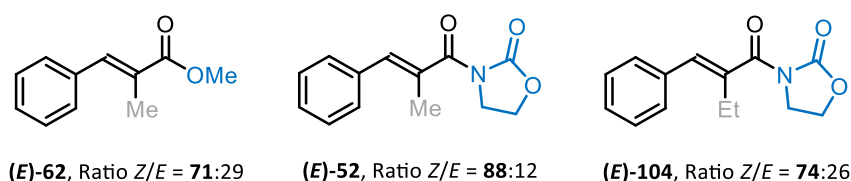
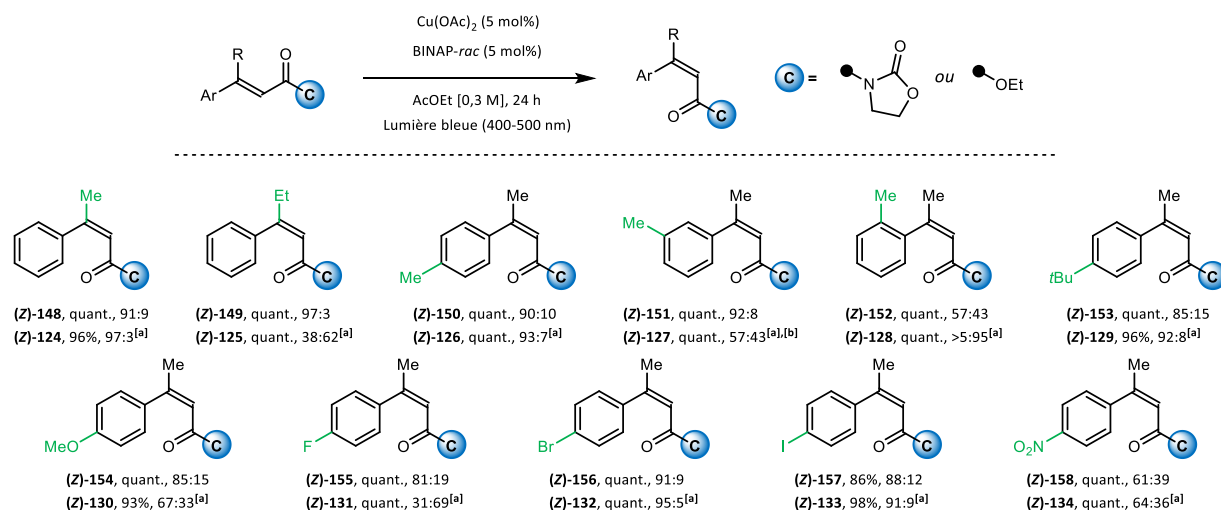


Schéma 46 : Étude de l'importance de l'oxazolidinone sur les substrats β,β - et α,β -disubstitués

Les résultats pour cette étude ont été analysés par RMN ^1H . Il apparaît nettement que la coordination joue un rôle très important dans notre transformation sur les oléfines β,β -disubstituées. En effet, lorsqu'un groupe méthyle est présent ((**E**)-**124** et (**E**)-**148**), il n'y a pas de différence significative. Mais lorsqu'un groupement légèrement plus encombrant tel qu'un éthyle est positionné sur l'oléfine ((**E**)-**125** et (**E**)-**149**), la différence de conversion de l'isomère (**E**) est très importante. Sans coordination, seulement 34% de l'isomère (**Z**) est obtenu contre 95% lorsque le substrat comporte le motif oxazolidinone. En comparaison, il est beaucoup plus difficile d'isomériser des oléfines (**E**) α,β -disubstituées lorsqu'un groupement encombrant est présent en position α ((**E**)-**52** et (**E**)-**104**).

iii. Étude du champ d'application sur les dérivés β,β -disubstitués

Nous avons par la suite étudié le champ d'application de notre transformation sur des dérivés cinnamiques β,β -disubstitués comportant un motif ester et un motif oxazolidinone (**Schéma 47**). En effet, dans la partie précédente, nous avons montré que pour certains substrats, la présence de la copule n'était pas nécessaire pour accéder au produit de configuration (**Z**).



^[a] Ester éthylique. ^[b] Ratio **Z/E** déterminé par analyse RMN ^1H .

Schéma 47 : Étude du champ d'application de cinnamates β,β -disubstitués

Notre méthode permet d'isomériser le substrat (**Z**)-**124** avec un excellent ratio **Z/E** de 97:3, tandis qu'avec son homologue (**Z**)-**148** comportant l'oxazolidinone, la ratio **Z/E** observé est légèrement inférieur. C'est pour les substrats (**Z**)-**149** et (**Z**)-**125** que la différence est très marquante comme nous l'avons détaillé précédemment. Ensuite, nous avons étudié différents composés avec un substituant sur la partie aromatique. La présence de groupements électro-donneurs tels que des groupements méthyle, *tert*-butyle ou méthoxy donne accès à des résultats très intéressants sur les deux motifs, hormis pour les composés (**Z**)-**127**, (**Z**)-**128** et (**Z**)-**130** où la présence de l'oxazolidinone est nécessaire pour améliorer l'efficacité du processus. L'introduction d'halogènes permet également de fournir de très bonnes conversions en isomère (**Z**) sauf pour le substrat *para*-fluoré (**Z**)-**131** où, encore une fois, l'oxazolidinone apparaît primordiale. Enfin, le substrat substitué en position *para* par un

groupement nitro est un exemple intéressant. En effet, les ratios *Z/E* obtenus, que cela soit avec l'ester ou l'oxazolidinone, sont très moyens. La capacité de cette fonction chimique à neutraliser les états singulets peut expliquer ce résultat et nous amène à une première réflexion sur le mécanisme de l'isomérisation.¹²⁴

iv. Étude du champ d'application sur des oléfines appauvries

Pour terminer, nous avons voulu tester nos conditions d'isomérisation sur des alcènes appauvris en électrons afin d'évaluer davantage l'efficacité de notre méthode. Pour cela, nous avons synthétisé le β -CF₃ cinnamate d'éthyle (**E**)-**135** de la même manière que les substrats précédents en partant de l'acétophénone correspondante, ainsi que la version comportant le motif oxazolidinone (**E**)-**159** (**Schéma 37**). Puis, nous avons également synthétisé le nitrile (**E**)-**171**, le phosphonate (**E**)-**172** et la sulfone (**E**)-**173** à partir de l'acétophénone **165** (**Schéma 48**).

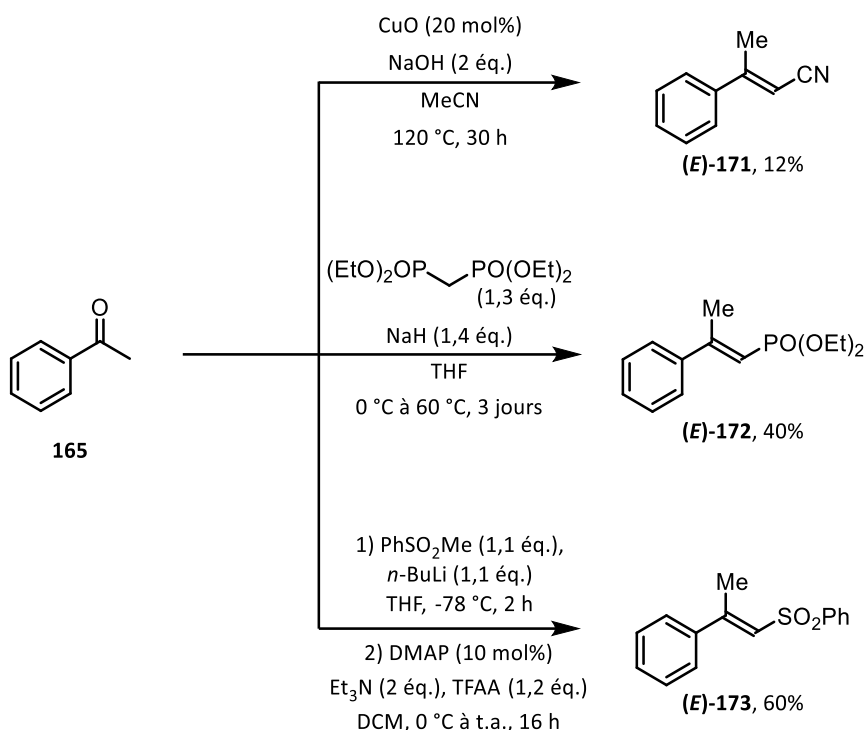
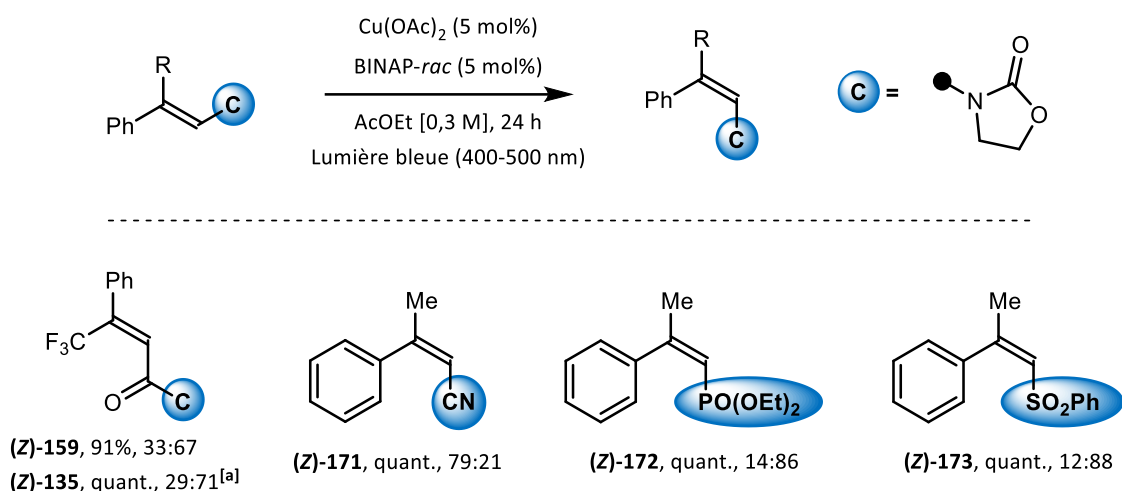


Schéma 48 : Synthèse d'oléfines appauvries en électrons

Le substrat trifluorométhylé (**Z**)-**159** n'est obtenu qu'avec un très modeste ratio d'isomérisation de 29:71, même avec l'oxazolidinone qui fournit un ratio *Z/E* très légèrement supérieur de 33:67 (**Schéma 49**).

¹²⁴ Bent, D. V.; Schulte-Frohlinde, D. *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 451–454.



^[a] Ester éthylique.

Schéma 49 : Étude du champ d'application sur des oléfines pauvres en électrons

L'acrylonitrile **(Z)-171** donne un résultat plutôt satisfaisant et intéressant avec un ratio *Z/E* de 79:21. Tandis que le phosphonate **(Z)-172** et la sulfone **(Z)-173** se sont montrés très peu réactifs dans nos conditions d'isomérisations. En effet, dans les deux cas moins de 15% du produit (*Z*) est observé.

Après avoir étudié les différents champs d'application de notre méthode d'isomérisation *E*→*Z*, il nous est apparu très important de comprendre le mécanisme plus en détail.

h. Études mécanistiques

i. Mise en place du système expérimental

Avant toute chose, il faut savoir que les processus photochimiques peuvent être très sensibles à de nombreux paramètres. C'est pourquoi, il est très important de définir une procédure expérimentale et un appareillage précis afin de s'assurer de la reproductibilité de la méthode. Nous allons donc, au préalable, définir ces différents paramètres avant de détailler les études mécanistiques envisagées.¹²⁵

Nous avons déjà évoqué ces paramètres dans la partie concernant l'optimisation de nos conditions réactionnelles. Néanmoins, il nous paraît judicieux de revenir sur ces derniers afin de détailler les phénomènes possibles en fonction des paramètres en question.

Tout d'abord, la source lumineuse est le principal paramètre car c'est cette dernière qui va initier le processus photochimique. Il convient donc de sélectionner une gamme de longueur d'onde (λ) adaptée afin d'être sélectif du substrat ou du photocatalyseur à irradier. En effet, pour éviter la formation de sous-produits indésirables, il est important de maximiser la rencontre entre le domaine d'émission de la lampe et le domaine d'absorption des espèces

¹²⁵ Buzzetti, L.; Crisenza, G. E. M.; Melchiorre, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3730–3747.

présentes dans le milieu réactionnel. Chaque source lumineuse est caractérisée par une puissance (en watts), une longueur d'onde d'émission (en nm) et parfois une irradiance (en W/m^2).

De plus, l'orientation de la lampe et la distance avec le milieu réactionnel ne sont pas des paramètres à négliger. En effet, il convient de maximiser la surface d'irradiation. Pour cela, il est possible d'utiliser plusieurs lampes, d'utiliser de la verrerie en quartz afin de limiter les filtrations de certaines longueurs d'onde ou bien de désigner de nouveaux montages (système en flux, irradiation par le dessous du milieu réactionnel ou bien directement à l'intérieur) (**Photo 3** et **Photo 4**).

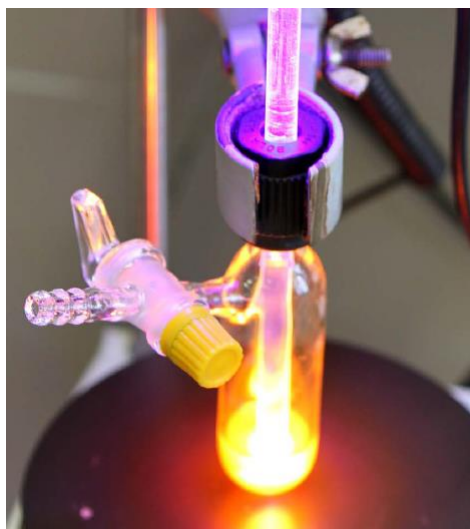


Photo 3 : LED dans le milieu réactionnel. Source : *Beilstein J. Org. Chem.* 2014, 10, 2157.

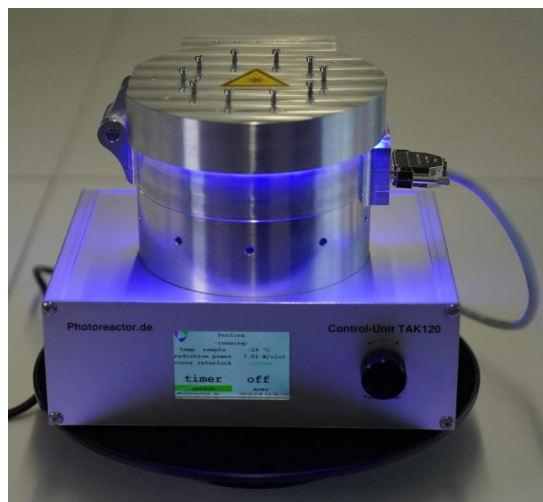


Photo 4 : Photoréacteur TAK120. Source : www.photoreactor.de

En effet, l'irradiance est une donnée importante. Elle représente le flux de photons émis par la lampe et peut donc influencer sur la vitesse réactionnelle. Mais c'est également un paramètre difficile à contrôler car c'est une donnée intrinsèque à chaque lampe. Il faut donc vérifier cette information afin d'avoir une intensité suffisante pour réaliser la transformation mais pas non plus trop importante afin d'éviter la dégradation de certaines espèces présentes en solution.

La dégradation des composés peut également être liée à la température. Dans les processus photochimiques, qui sont des processus cinétiques, la température n'a généralement pas ou peu d'influence sur la transformation. Cependant, elle peut influencer sur la stabilité des produits de départ, du photocatalyseur utilisé ou bien des intermédiaires réactionnels générés *in situ*. Il est généralement possible de contrôler cette température en utilisant un ou plusieurs ventilateur(s) ou bien des appareils de contrôle de température (chauffage ou refroidissement) externe, comme nous l'avons détaillé dans la partie sur l'étude de la sensibilité.

L'atmosphère externe et interne est également importante. En effet, certains processus vont nécessiter un apport en oxygène tandis que d'autres seront très sensibles à sa présence. Il en

va de même pour les solvants qui peuvent apporter des impuretés « fatales » à la transformation (eau, stabilisant). Le choix du solvant et sa composition est donc important.

Une fois tous ces paramètres étudiés, il convient de fixer un montage précis afin d'avoir un procédé reproductible. Dans notre cas, nous avons utilisé la PhotoRedOx Box EvoluChem™ équipé de la lampe Kessil® et d'un ventilateur (**Photo 5**).

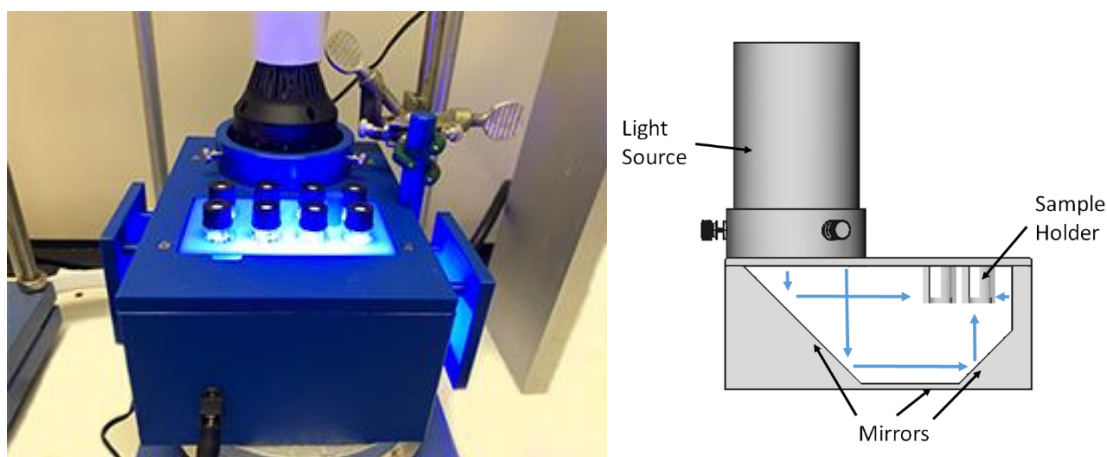


Photo 5 : PhotoRedOx Box EvoluChem™. Source : www.hepatochem.com

Nous allons désormais évoquer les différentes études mécanistiques réalisées dans le cadre de l'étude de cette isomérisation $E \rightarrow Z$.

ii. Hypothèses mécanistiques

Afin de pouvoir étudier notre transformation plus en détail, nous avons émis plusieurs hypothèses dans le but de rationaliser le mécanisme du procédé d'isomérisation. Ces différentes hypothèses pourront ensuite être vérifiées à l'aide de plusieurs analyses et d'études mécanistiques (**Schéma 50**).

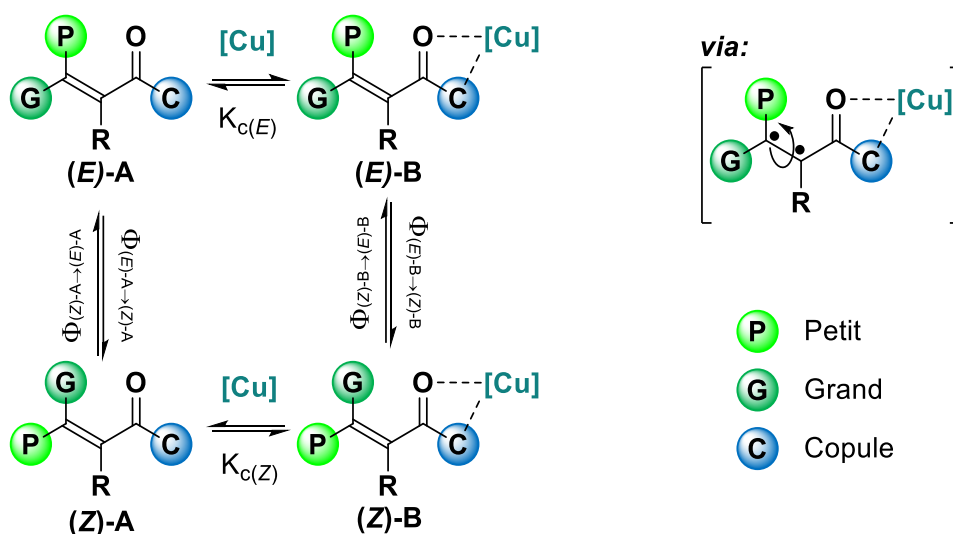


Schéma 50 : Analyse mécanistique de l'isomérisation

Les termes P (Petit) et G (Grand) ont été choisis pour représenter la géométrie de l'oléfine d'après leur encombrement stérique. Notre méthode étant basée sur la formation d'un chromophore permettant l'isomérisation $E \rightarrow Z$, plusieurs points clés ont été ciblés pour le succès de cette approche. En effet, la coordination du complexe de cuivre devrait modifier les niveaux énergétiques des orbitales HO et BV du substrat en question afin d'avoir une différence énergétique plus faible entre l'état fondamental et l'état excité et donc induire une absorption dans le domaine du visible (transition $\pi \rightarrow \pi^*$). L'espèce complexée (**E**)-**B** devrait avoir une absorption plus importante que l'espèce (**Z**)-**B**. Ce phénomène pourrait alors démontrer une différence de conjugaison entre les deux isomères. Autre point important, le rendement quantique de l'isomérisation des substrats (*E*) et (*Z*) non complexés devrait être nul :

$$\Phi_{(E)-A \rightarrow (Z)-A} = \Phi_{(Z)-A \rightarrow (E)-A} = 0$$

Tandis que le rendement quantique de conversion du substrat (*E*) complexé en isomère (*Z*) devrait être largement supérieur à celui de la conversion du produit de configuration (*Z*) complexé en (*E*) :

$$\Phi_{(E)-B \rightarrow (Z)-B} > \Phi_{(Z)-B \rightarrow (E)-B}$$

Nous avons donc réalisé des études de spectroscopie d'absorption UV-visible et des calculs de rendement quantique afin de confirmer nos hypothèses. Nous avons également voulu déterminer si la réaction s'effectuait *via* le passage par un état excité de type singulet ou triplet afin d'en savoir encore plus sur le mécanisme de la transformation. Comme nous l'avons évoqué précédemment, les processus d'isomérisation se déroulant *via* des états de singulet excité ou de triplet excité sont bien différents.

iii. Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une technique couramment utilisée pour étudier une réaction photocatalysée. En effet, plusieurs phénomènes peuvent être observés et permettent ainsi d'appréhender le mécanisme de la transformation étudiée. Il est possible par exemple d'observer la formation d'un complexe EDA^{126,127} ou bien la présence d'une espèce intermédiaire en observant, entre autres, un effet bathochrome¹²⁸ ou un effet hyperchrome.¹⁰⁸

Nous avons donc mesuré l'absorbance des composés (**E**)-**52** et (**Z**)-**52** ainsi que du complexe de cuivre [Cu(OAc)₂/BINAP-*rac*] en mélange équimolaire. Enfin, nous avons mesuré l'absorbance des mélanges du complexe [Cu] avec l'isomère (*E*) et (*Z*) séparément afin de voir si un effet était visible, pouvant attester de la formation de notre complexe *in situ*.

¹²⁶ Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 641–653.

¹²⁷ Arceo, E.; Jurberg, I. D.; Álvarez-Fernández, A.; Melchiorre, P. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 750–756.

¹²⁸ Brimiouille, R.; Bach, T. *Science* **2013**, *342*, 840–843.

Tout d'abord, nous avons mesuré, à concentration égale, l'absorbance du BINAP-*rac* et d'un mélange 1:1 d'acétate de cuivre (II) et de BINAP-*rac* (**Figure 21**). Dans les deux cas, nous observons un maximum d'absorbance aux alentours de 330 nm avec une intensité plus importante pour le complexe (*courbe verte*) que pour le BINAP-*rac* seul (*courbe bleue*).

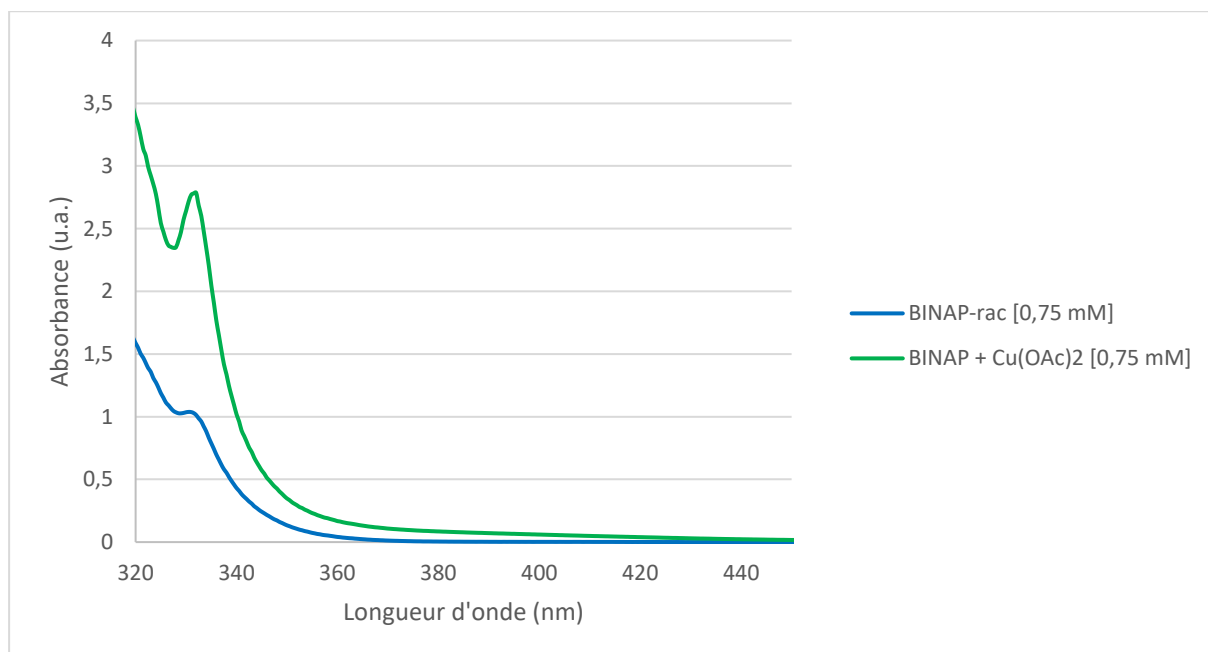


Figure 21 : Spectres d'absorption UV-visible du BINAP-*rac* et de son complexe de cuivre

Puis nous avons mesuré les différents mélanges évoqués précédemment, toujours à concentrations égales (**Figure 22**).

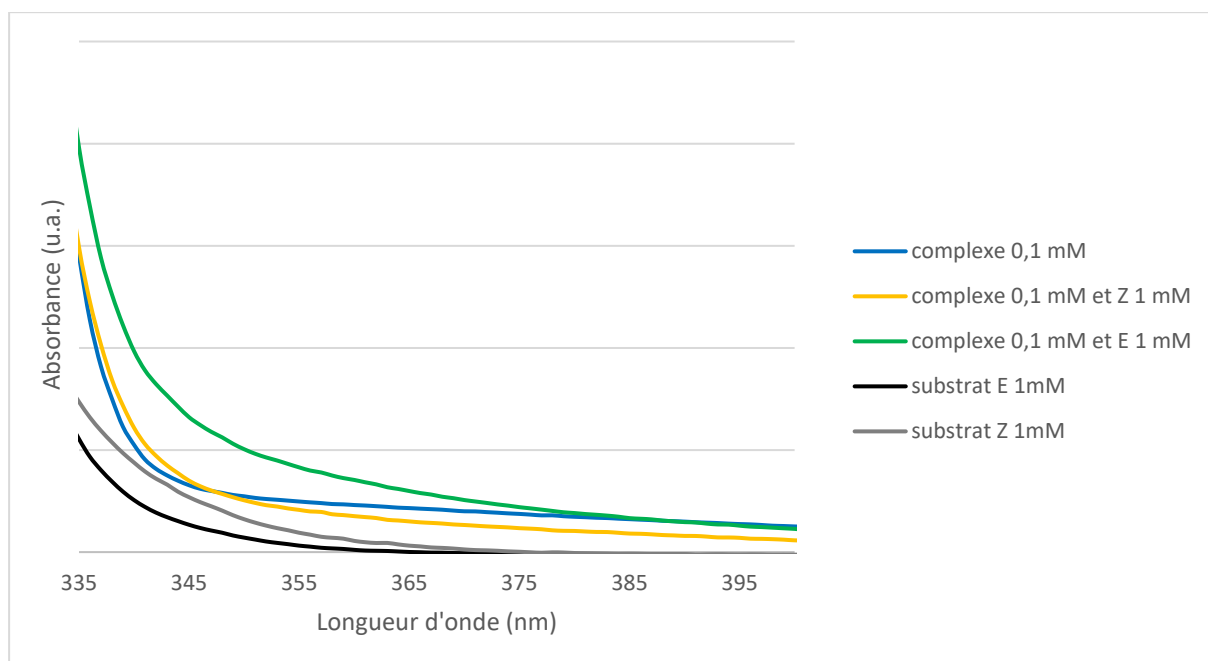


Figure 22 : Spectres d'absorption UV-visible et effet hyperchrome

De manière intéressante, nous avons observé une augmentation de l'absorption avec le mélange du complexe de cuivre et de l'isomère (*E*), il s'agit d'un léger effet hyperchrome (*courbe verte*). Tandis que le mélange du complexe avec l'isomère (*Z*) (*courbe jaune*) a un profil d'absorption similaire à celui du complexe seul (*courbe bleue*). L'effet observé est léger mais il est cohérent avec l'hypothèse d'une meilleure coordination du complexe avec l'isomère (*E*) qu'avec l'isomère (*Z*). Cette augmentation d'absorption, liée à une augmentation du coefficient d'absorption moléculaire, est certainement due à une conjugaison plus importante du produit de configuration (*E*) que de l'isomère (*Z*) (**Figure 23**).

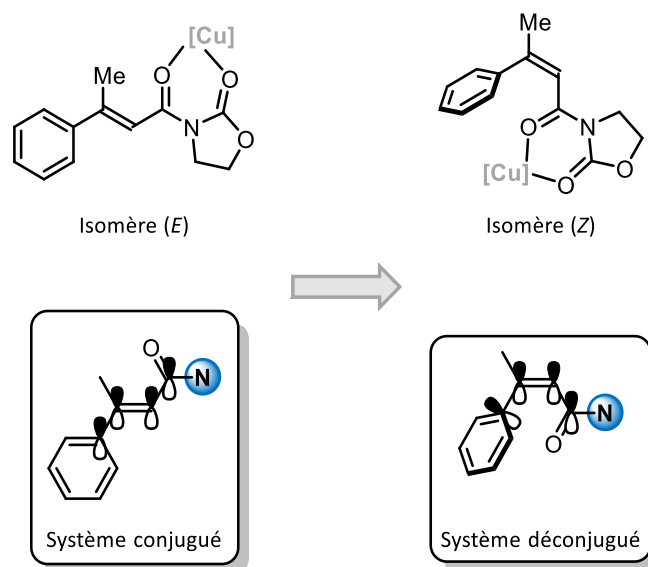


Figure 23 : Différence de conjugaison entre les isomères (*E*) et (*Z*) complexés

Lorsque le système est conjugué, les électrons p sont délocalisés, ce qui induit un rapprochement des niveaux d'énergie électroniques.

Nous avons gardé les solutions préparées pour ces mesures. Après quelques semaines, nous avons observé quelque chose d'intéressant en regardant de plus près l'aspect de ces solutions (**Photo 6**).

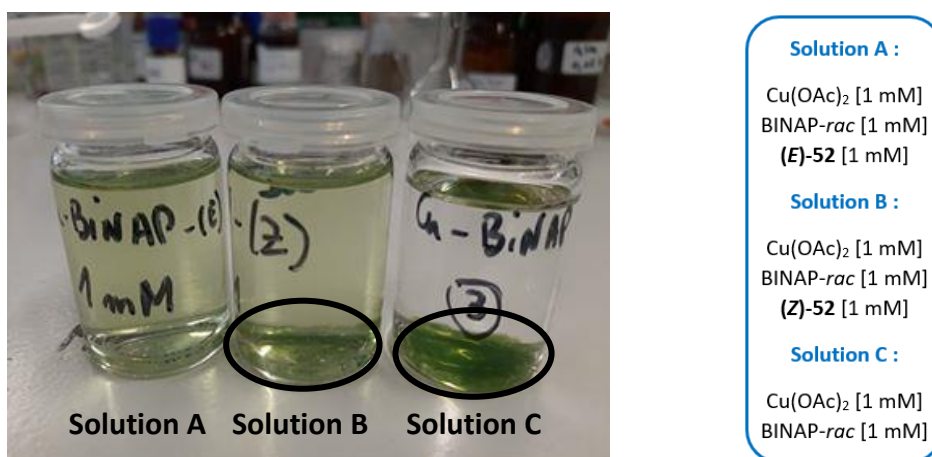


Photo 6 : Solution de mélanges du complexe de cuivre avec les substrats (*E*) et (*Z*)

La solution A est une solution limpide et homogène contenant en mélange équimolaire de l'acétate de cuivre (II), du BINAP-*rac* et du substrat (**E**)-52. En revanche, dans les solutions B et C, des particules en suspension sont visibles. Cette observation pourrait donc expliquer la meilleure coordination du catalyseur au cuivre sur le substrat (*E*) que sur l'isomère (*Z*). Il ne s'agit bien sûr que d'une simple observation visuelle sans preuve rationnelle, mais nous avons estimé que cette observation était intéressante.

iv. Détermination de rendements quantiques

Lors d'un processus photochimique, la première étape est l'absorption d'un photon (**Schéma 51**).

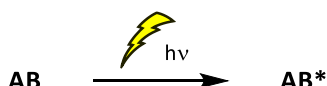


Schéma 51 : Excitation d'une molécule par irradiation photochimique

L'espèce **AB*** représente la molécule **AB** dans un état électronique excité et *hν* un photon absorbé lors de la transition électronique considérée. Une fois excitée, la molécule évolue, en retournant à l'état fondamental par émission d'un photon (luminescence) par transfert d'énergie, en induisant une réaction chimique avec une autre molécule, en s'ionisant ou bien en provoquant la rupture d'une liaison chimique (dissociation). L'efficacité d'un processus photochimique peut donc se caractériser par son rendement quantique.

Dans notre cas, le rendement quantique (mole/photon) est alors défini comme étant :

$$\phi = \frac{\text{Nombre de molécules formées}}{\text{Nombre de photons absorbés}}$$

La notion de rendement quantique est primordiale pour comprendre un phénomène photochimique. Si une molécule est formée pour chaque photon absorbé, le rendement quantique est alors égal à 1. Si jamais un photon permet d'accéder à la formation de plus d'une molécule, il est alors supérieur à 1. Il s'agit donc dans ce cas d'un processus où la molécule formée initie la formation d'une autre molécule, ce qui caractérise alors un processus en chaîne.

Pour déterminer le rendement quantique d'une réaction chimique, il faut tout d'abord déterminer le flux de photon émis par la lampe utilisée par actinométrie. De manière générale, l'actinométrie est la science qui étudie les rayonnements, et pour anecdote, demeure l'un des domaines de la chimie les plus anciens étudiés au 19^e siècle. Pour cela, le ferrioxalate de potassium trihydraté $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ est utilisé en tant qu'actinomètre. Ce composé est sensible pour l'étude de phénomènes nécessitant des longueurs d'onde d'irradiation comprises entre 254 nm et 500 nm et sa conversion photochimique en Fe(II) a été très

largement étudiée avec un rendement quantique dépendant la longueur d'onde d'irradiation ($\phi_{Fe} = 1,26$ à 365 nm, par exemple).¹²⁹

Il suffit alors de mesurer l'absorbance à 510 nm de solutions irradiées et non irradiées contenant le ferrioxalate de potassium et une solution à base de 1,10-phénanthroline (**Schéma 52**). La différence d'absorbance entre les solutions irradiées et non irradiées permet d'accéder au flux de photons de la lampe. La procédure est détaillée dans la partie expérimentale du manuscrit.

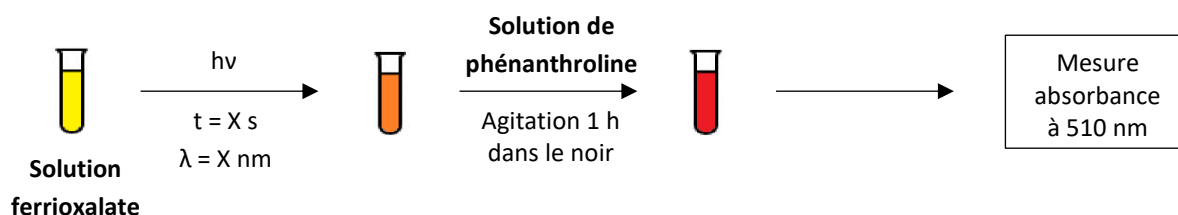


Schéma 52 : Détermination du flux de photon par actinométrie

il suffit de mesurer le rendement de la transformation étudiée sur un temps donné pour accéder au rendement quantique.

Dans notre cas, nous avons déterminé le rendement quantique sur le substrat (**E**)-104 car c'est celui qui a donné le meilleur ratio Z/E sur les composés étudiés portant le motif oxazolidinone (**Schéma 53**).

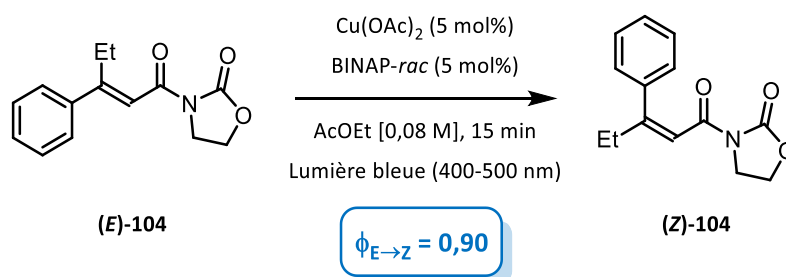


Schéma 53 : Détermination du rendement quantique de l'isomérisation pour le composé (E)-104

Étant donné que la transformation a un profil cinétique qui tend vers un maximum aux alentours de 12 heures d'irradiation, il est nécessaire de déterminer le rendement quantique sur un temps beaucoup plus court afin d'avoir une réelle idée de la conversion des photons émis. La conversion moyenne sur trois expériences, déterminée par GC-FID, de l'isomère (E) en 15 minutes, a été de 2,84%. À partir de cette donnée, nous avons pu déterminer le rendement quantique :

$$\phi_{(E)-B \rightarrow (Z)-B} = 0,90$$

¹²⁹ Demas, J. N.; Bowman, W. D.; Zalewski, E. F.; Velapoldi, R. A. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2766–2771.

En l'absence du complexe de cuivre, aucune conversion n'est observée. Il est en de même lorsque l'isomère (Z) seul est soumis aux conditions d'isomérisation. Nous pouvons donc en conclure que :

$$\Phi_{(E)-A \rightarrow (Z)-A} = \Phi_{(Z)-A \rightarrow (E)-A} = \Phi_{(E)-B \rightarrow (Z)-B} = 0$$

Pour terminer, nous avons étudié la nature de l'état impliqué dans le mécanisme d'isomérisation (singulet ou triplet).

v. Ajouts de « quenchers » d'états excités

L'ajout de simples additifs peut rapidement donner une idée sur le mécanisme étudié. En effet, certaines espèces chimiques sont connues pour neutraliser sélectivement un état excité par rapport à un autre. Par exemple, le 1,3-cyclohexadiène permet de neutraliser les états de triplet excités présents dans le milieu réactionnel ; il en est de même pour le dioxygène. En revanche, l'azulène est une espèce qui permet de neutraliser à la fois les états excités de type singulet et/ou triplet.¹³⁰

Nous avons donc ajouté à nos conditions d'isomérisation ces différents « quenchers » afin de savoir si notre transformation impliquait la présence d'une espèce excitée à l'état S₁ ou T₁ (**Tableau 17**).

Tableau 17 : Ajout d'espèces "quenchers"

| Entrée | Additif | Ratio (Z)-104/(E)-104 | |
|--------|----------------------------|-----------------------|--|
| 1 | - | 95:5 | |
| 2 | Azulène (1 éq.) | 12:88 | |
| 3 | 1,3-cyclohexadiène (1 éq.) | 95:5 | |
| 4 | O ₂ | 95:5 | |

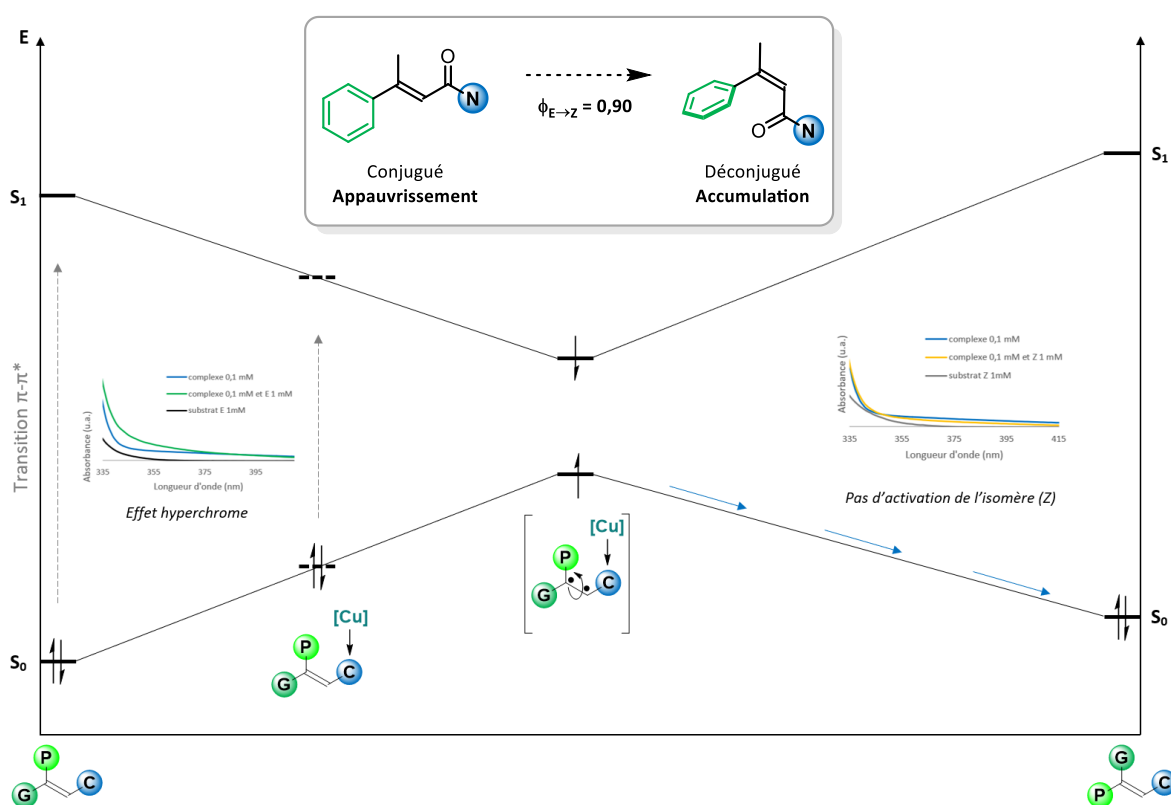
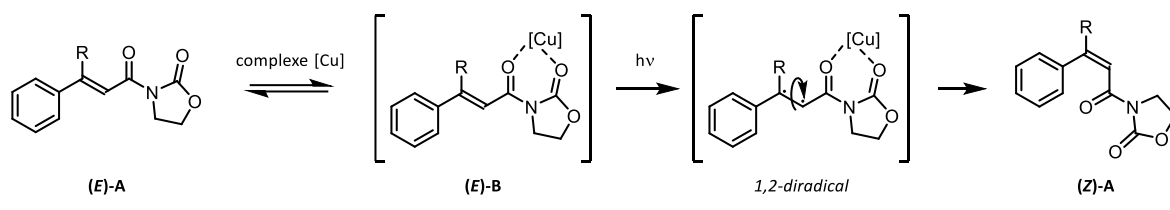
Il apparaît nettement que l'ajout d'azulène réduit fortement l'efficacité de la transformation (*entrée 2*) alors que la présence de 1,3-cyclohexadiène permet d'accéder à l'isomère (Z) avec la même conversion obtenue en temps normal (*entrée 3*). Nous observons le même résultat

¹³⁰ Metternich, J. B.; Artiukhin, D. G.; Holland, M. C.; von Bremen-Kühne, M.; Neugebauer, J.; Gilmour, R. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 9955–9977.

lorsque la réaction est conduite sous atmosphère de dioxygène (*entrée 4*). Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que notre transformation implique la présence d'un état singulet S_1 .

vi. Proposition du mécanisme

Après avoir récolté toutes ces informations, nous sommes en mesure de proposer un mécanisme réactionnel pour l'isomérisation $E \rightarrow Z$ photocatalysée au cuivre (**Schéma 54**).



Tout d'abord, le complexe de cuivre formé *in situ* à partir d'acétate de cuivre (II) et de BINAP-*rac* se coordine au substrat (**E**)-**A**. Cette coordination résulte en la diminution de la différence énergétique entre l'état S_1 et l'état fondamental S_0 du substrat alors dénommé (**E**)-**B**. Ce chromophore est ensuite irradié ayant pour conséquence de rompre la liaison π de l'oléfine ($\pi \rightarrow \pi^*$). L'intermédiaire « 1,2-diradical » est alors formé dans un état singulet (S_1). La molécule est alors capable d'entrer en rotation autour de la liaison σ donnant accès, après reformation de la liaison π , à l'isomère (**Z**)-**A** par accumulation. Enfin, comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, la différence énergétique entre l'état fondamental S_0 et l'état excité S_1 pour l'isomère (**Z**) thermodynamiquement moins stable formé est trop importante

pour permettre le processus inverse d'isomérisation $Z \rightarrow E$. Et malgré le fait que le cuivre puisse se coordonner sur les deux isomères, le produit de configuration (Z) étant déconjugué, il est impossible de rompre la liaison π , même après coordination du catalyseur au cuivre.

3. Perspectives considérées

Après avoir étudié de façon détaillée notre processus d'isomérisation, nous avons voulu profiter de cette réactivité pour explorer de nouvelles possibilités. En termes de post-fonctionnalisation de substrat, nous n'avons pas envisagé de transformation. Néanmoins, la déprotection de l'oxazolidinone afin de séparer la copule a déjà été décrite à plusieurs reprises. En effet, il est possible d'accéder directement à l'ester,¹³¹ à l'acide carboxylique,¹³² à l'alcool primaire¹³³ ou bien à l'amide de Weinreb¹³⁴ qui pourrait ensuite conduire à la cétone ou à l'aldéhyde correspondant.

a. Isomérisation en flux continu

Dans un premier temps, nous avons essayé d'adapter notre méthode en flux continu afin d'écourter le temps de réaction et d'étendre l'utilisation de la méthode. Au laboratoire, nous sommes équipés d'appareils Vapourtec E-series et R-series (**Photo 7**). Il est possible d'y équiper un photo-réacteur (**Photo 8**) et nous pouvons choisir entre trois longueurs d'onde d'irradiation : 365 nm, 450 nm et 525 nm.



Photo 7 : Vapourtec E-series



Photo 8 : Photoréacteur Vapourtec UV-150

Source : www.vapourtec.com

¹³¹ Evans, D. A.; Ennis, M. D.; Mathre, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737–1739.

¹³² Evans, D. A.; Ellman, J. A.; Dorow, L. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1123–1126.

¹³³ Evans, D. A.; Sjogren, E. B.; Bartroli, J.; Dow, R. L. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4957–4960.

¹³⁴ Evans, D. A.; Bender, S. L. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 799–802.

En flux continu, il est nécessaire d'optimiser certains paramètres tels que le débit ($\mu\text{L}/\text{min}$ à mL/min), le volume du réacteur (mL) ou encore la température.

Par manque de temps, nous n'avons pas optimiser notre transformation mais un premier résultat prometteur a été obtenu (**Schéma 55**).

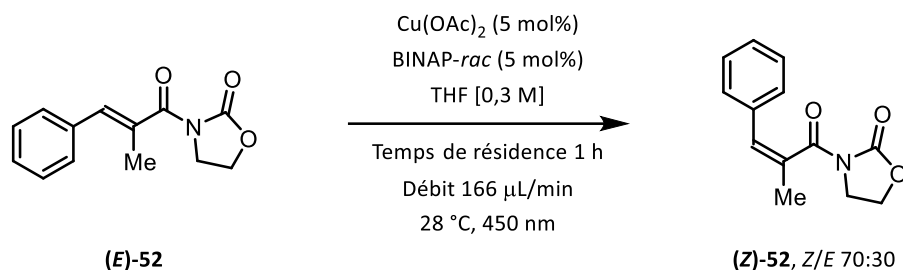


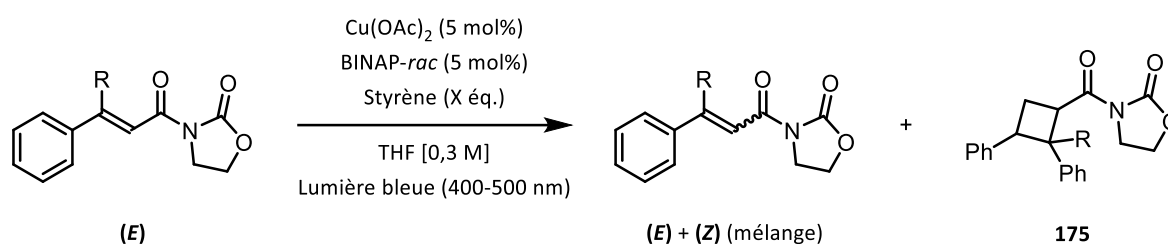
Schéma 55 : Premier résultat obtenu en flux continu

Un premier résultat menant à une composition photostationnaire de 70:30 a été obtenu, alors que dans les mêmes conditions en batch, le substrat (**Z**)-52 avait été obtenu avec un ratio Z/E de 88:12. Il est nécessaire d'avoir un milieu réactionnel homogène sans particules insolubles, c'est pour cela que nous avons choisi le THF pour adapter la méthode en flux continu. L'utilisation de l'acétate d'éthyle ne permet pas d'avoir un milieu totalement homogène.

b. Essais de cycloaddition [2+2]

Nous avons également voulu exploiter notre méthode photocatalytique utilisant un complexe de cuivre lors de cycloadditions de type [2+2] à partir de l'intermédiaire réactionnel radicalaire généré et d'oléfines commerciales. Pour cela, nous avons choisi l'oléfine disubstituée (**E**)-174, synthétisée à partir de l'acide cinnamique, et le styrène comme partenaire (**Tableau 18**).

Tableau 18 : Résultats de cycloaddition [2+2]



| Entrée | R | N° | Styrène | Ratio Z/E | Produit 175 |
|--------|----|---------|---------|-----------|--------------------------|
| 1 | H | (E)-174 | 5 éq. | 40:60 | 10% isolé |
| 2 | Me | (E)-52 | 5 éq. | 90:10 | 0% |
| 3 | Et | (E)-104 | 5 éq. | 95:5 | 0% |
| 4 | H | (E)-174 | 10 éq. | n.d. | 44% isolé ^[a] |

^[a] Mélange de 2 diastéréoisomères.

n.d. = non déterminé.

Un premier résultat modeste fournissant 10% de rendement a été obtenu, prouvant la faisabilité d'un tel scénario (**Tableau 18**, entrée 1). Aucune trace de produit désiré n'a été

observée à partir d'oléfines trisubstituées (**Tableau 18**, entrées 2 et 3). Quelques essais supplémentaires ont été réalisés où un mélange de diastéréoisomères du produit désiré a été obtenu avec un rendement isolé de 44% en utilisant 10 équivalents de styrène (**Tableau 18**, entrée 4).

Nous ne sommes pas allés plus loin dans l'étude de ces cycloadditions mais il pourrait être intéressant d'optimiser davantage les conditions afin d'accéder à de nouveaux types de cyclobutanes. L'utilisation de ligands chiraux dérivés de la famille du BINAP, par exemple, pourrait permettre de contrôler la géométrie des différents centres stéréogènes créés.

c. Réduction asymétrique contrôlée

Nous avons également envisagé d'adapter notre méthode dans le cadre de réduction asymétrique de nos substrats à l'aide d'hydrure de cuivre. Ce type de réaction a déjà été étudié au laboratoire (**Schéma 56**).¹³⁵

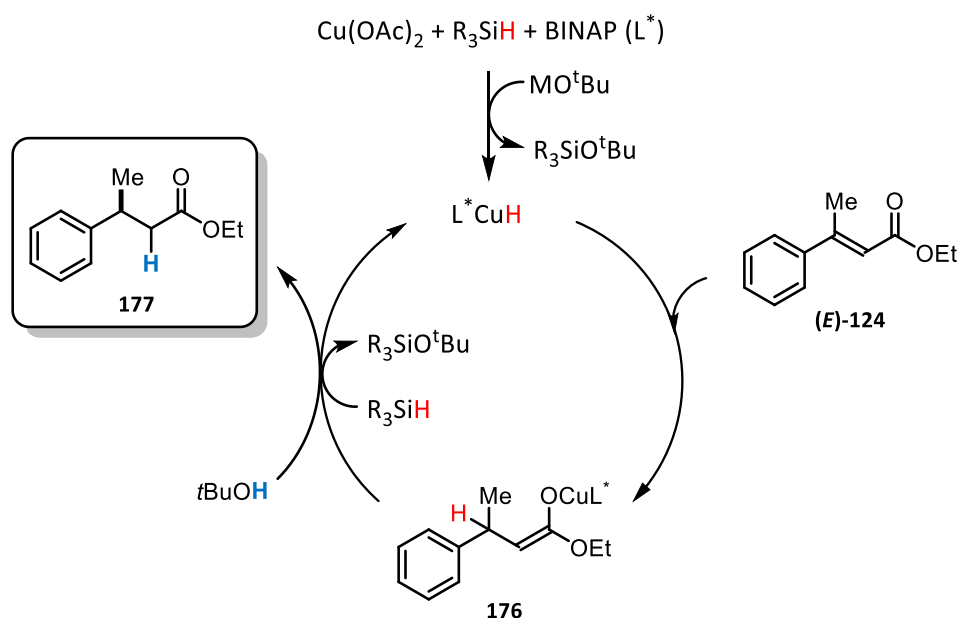


Schéma 56 : Mécanisme de la réduction asymétrique cupro-catalysée

Le complexe de cuivre chiral $[\text{L}^*\text{CuH}]$ est formé *in situ* à partir d'une source de cuivre, d'un ligand chiral, d'une base et d'un silane. Ensuite, une addition 1,4 d'hydrure de cuivre s'opère sur l'ester cinnamique **(E)-124** et forme un énolate de cuivre **176**. Cet intermédiaire est ensuite protoné avec un alcool (ici le *tert*-butanol) pour former le produit réduit **177**. L'alcoolate de cuivre ainsi formé permet, en présence du silane, la régénération de l'hydrure de cuivre.

Etant donné que notre méthodologie permet de modifier et de contrôler la géométrie d'une double liaison trisubstituée, nous nous sommes demandé s'il était possible de pouvoir réduire ces doubles liaisons et ainsi, obtenir l'énantiomère (*R*) ou (*S*) de manière sélective, en utilisant

¹³⁵ Poutrel, P.; Ivanova, M. V.; Pannecocke, X.; Jubault, P.; Poisson, T. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15262–15266.

le même système catalytique. Nous pourrions donc envisager un processus photo-divergent, puisqu'il est connu que l'énantiosélectivité de ce type de réduction dépend de la géométrie de l'oléfine.¹³⁶ L'équipe de Gilmour a d'ailleurs étudié ce type de transformation en réalisant une hydrogénation stéréospécifique après isomérisation.⁷⁴ L'intérêt de notre méthodologie cupro-catalysée serait de réaliser l'isomérisation suivie directement par une réduction énantiosélective utilisant un hydrure de cuivre (CuH) en quantité catalytique. En effet, les conditions réactionnelles semblent tout à fait compatibles et il serait envisageable d'utiliser le même complexe de cuivre [Cu(OAc)₂/BINAP]. Lors de notre optimisation, nous avons montré que le ligand chiral *p*-tol-BINAP était également efficace dans notre processus d'isomérisation. Nous avons donc réalisé nos essais avec ce ligand chiral.

Tout d'abord, nous avons procédé à la réduction asymétrique du substrat (**E**)-**124** afin de nous familiariser avec ce type de réaction. Nous avons obtenu le produit réduit **177** de stéréochimie (*R*) avec un excellent excès énantiomérique de 95% (**Schéma 57**). La configuration absolue a été déterminée par comparaison avec la littérature.¹³⁵

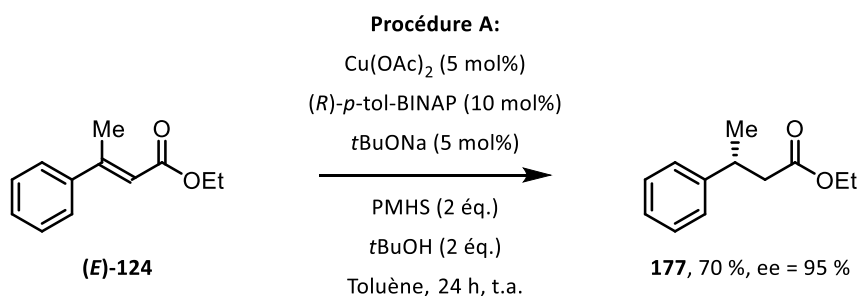
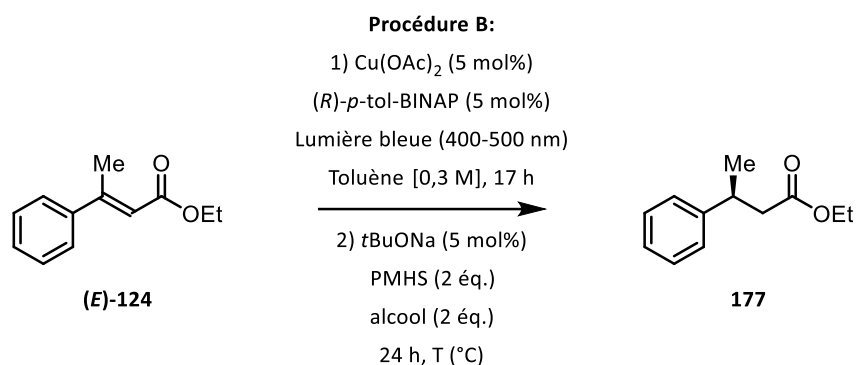


Schéma 57 : Réduction asymétrique du substrat (E)-124

Nous avons ensuite tenté d'obtenir l'autre énantiomère (*S*) en s'inspirant de ces conditions, cette fois-ci en modifiant la géométrie de l'oléfine *in situ* par isomérisation. Nous n'avons malheureusement pas obtenu les résultats souhaités (**Tableau 19**).

¹³⁶ Appella, D. H.; Moritani, Y.; Shintani, R.; Ferreira, E. M.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9473–9474.

Tableau 19 : Premiers résultats obtenus de réduction CuH contrôlée



| Entrée | Alcool | Température | Produit 177 | ee |
|--------|---------------|-------------|-------------------|------|
| 1 | - | t.a. | 38% de conversion | n.d. |
| 2 | <i>t</i> BuOH | 0 °C | 70% isolé | < 5% |

En effet, seulement 38% de conversion du produit de départ (**(E)-124**) a été observé en l'absence de *tert*-butanol (**Tableau 19, entrée 1**). Lors de cet essai, nous avons observé un ratio *Z/E* de 80:20, déterminé par RMN ¹H, pour le produit de départ restant. L'excès énantiomérique du produit désiré, obtenu en faible quantité et difficilement séparable du mélange *Z/E*, n'a pas été déterminé. Lors d'un second essai à 0 °C, l'ajout de *tert*-butanol a permis d'avoir une conversion totale de l'oléfine de départ (**Tableau 19, entrée 2**). Malheureusement, après avoir été isolé, le produit **177** s'est révélé être sous forme racémique.

Nous rappelons que dans les conditions 1) de la procédure B, nous avons obtenu un ratio d'isomérisation *Z/E* de 91:9 prouvant donc que ce système permettait l'isomérisation de l'oléfine (**(E)-124**).

En comparaison des résultats obtenus avec et sans isomérisation, nous observons bien un effet, certainement dû à la géométrie de l'oléfine. En effet, sans isomérisation, nous obtenons en excès énantiomérique de 95% alors qu'après isomérisation puis réduction, nous avons obtenu le produit **177** sous forme racémique. Il faudrait certainement optimiser davantage pour arriver à un résultat intéressant. Il aurait également été pertinent d'isoler le mélange *Z/E* pour ensuite réaliser la réduction directe de ce mélange afin de voir si une différence était visible en termes d'énantiosélectivité.

4. Conclusion

Ce premier chapitre était consacré à l'isomérisation $E \rightarrow Z$ photocatalysée au cuivre de dérivés cinnamiques. L'étude minutieuse des travaux de F. D. Lewis nous a permis d'imaginer un procédé d'isomérisation inédit basé sur la coordination d'un catalyseur au cuivre afin de former un chromophore intermédiaire.

Après avoir réalisé une optimisation complète et rigoureuse de nos conditions d'isomérisation, nous avons observé que le BINAP avait un réel impact sur ce procédé, bien que sans la présence de cuivre, son effet était beaucoup plus faible. Nous avons ensuite étudié le champ d'application de cette transformation sur des oléfines α,β - et β,β -disubstituées. La présence d'une copule de coordination, en l'occurrence l'oxazolidinone, a été bénéfique pour favoriser la complexation du catalyseur au cuivre. Néanmoins, la méthode s'est révélée être également efficace sur des esters α,β -insaturés.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'étude du mécanisme de cette transformation. Tout d'abord, un léger effet hyperchrome observé en spectroscopie d'absorption UV-visible nous a permis de confirmer la sélectivité du processus avec une meilleure coordination du complexe sur le produit de configuration (E). Le rendement quantique déterminé a démontré que l'isomérisation était plutôt efficace en termes de photons absorbés (ϕ proche de 1). Enfin, l'ajout d'espèces « quenchers » nous a également permis d'émettre l'hypothèse de la présence d'un état excité de type singulet lors du processus.

Ultérieurement, nous avons souhaité valoriser nos résultats en explorant de nouvelles réactions telles que la cycloaddition [2+2] ou encore la réduction asymétrique 1,4 sans avoir, pour le moment, de résultats concluants. Nous avons cependant obtenu un premier résultat intéressant dans l'adaptation de notre réaction en flux continu.

La mise en œuvre de cette isomérisation nous a fortement encouragé à élargir nos recherches dans ce domaine. C'est pourquoi, toujours en se basant sur la formation d'un chromophore par interaction avec un catalyseur, nous avons envisagé l'étude de l'isomérisation $E \rightarrow Z$ de vinylboranes.

Chapitre 2 : Isomérisation $E \rightarrow Z$
de vinylboranes
organophotocatalysée

L'objectif de ce second chapitre de thèse est d'exploiter une nouvelle fois la possibilité de former un chromophore *in situ* afin de pouvoir isomériser une nouvelle classe de substrat. Nous avons choisi de travailler sur les boronates car il est possible d'activer ces espèces directement sur l'atome de bore ou bien sur un des oxygènes présents sur l'atome de bore (**Figure 24**).¹³⁷

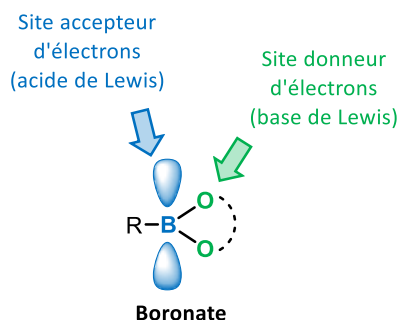


Figure 24 : Sites d'activation d'un boronate

Comme nous venons de l'évoquer, il existe de multiples façons d'activer ces boronates (**Schéma 58**).

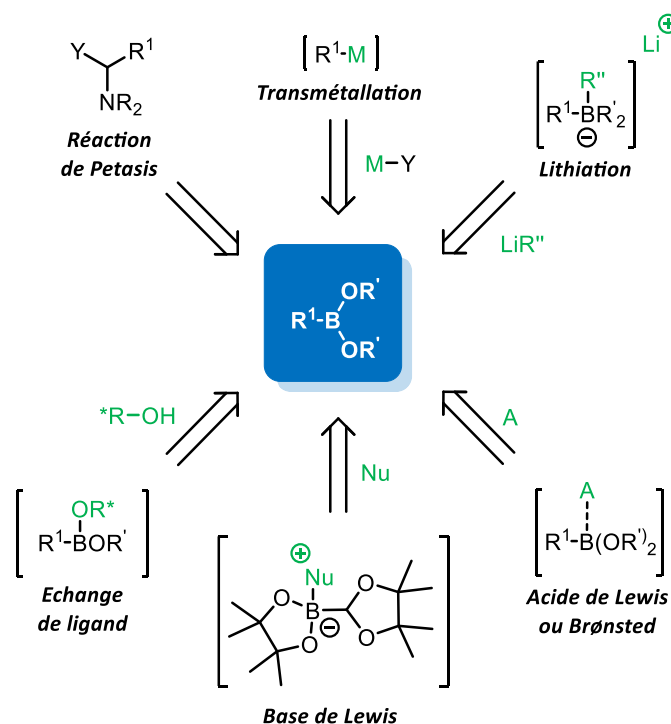


Schéma 58 : Stratégies d'activation de boronates

En effet, les propriétés que nous venons de citer permettent, par exemple, de réaliser des transformations énantiosélectives en utilisant différents catalyseurs chiraux. Tout d'abord, il est important de citer la réaction multi-composés développée par Petasis en 1993 où

¹³⁷ Yang, X.; Kalita, S. J.; Maheshuni, S.; Huang, Y.-Y. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 392, 35–48.

l'hémiaminal formé au cours de la réaction vient réagir sur l'atome de bore.¹³⁸ Ensuite, la transmétallation assistée de complexes de métaux de transition permet d'accéder à des espèces organométalliques chirales.^{139,140} Il est également envisageable de former des complexes de bore tétravalents par réaction avec un organolithien.¹⁴¹ L'utilisation d'un acide de Lewis ou bien d'un acide de Brønsted en tant que catalyseur permet, par coordination ou par formation de liaison hydrogène sur l'atome d'oxygène, de modifier l'acidité de l'atome de bore.¹⁴² Sur le même principe, une base de Lewis telle qu'un carbène peut se coordiner à l'atome de bore afin de polariser la liaison B-B et accéder à de nouvelles réactivités.^{143,144} Enfin, un échange de ligand est possible avec des organocatalyseurs bifonctionnels pour activer le boronate dans le cadre de transformations asymétriques.¹⁴⁵

Parmi ces différentes possibilités d'activation, certaines stratégies ont retenu notre attention dans le cadre de ce nouveau projet ; nous aurons l'occasion de les détailler par la suite.

Enfin, il est important de mentionner que le groupe de Gilmour a rapporté en 2018 une méthodologie d'isomérisation de vinylboranes, par transfert d'énergie, en utilisant un complexe d'iridium en tant que photosensibilisateur (**Schéma 59**).⁷²

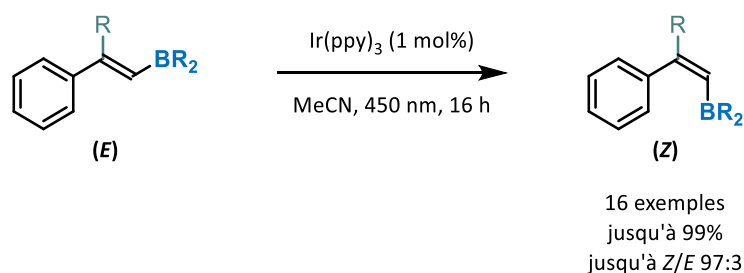


Schéma 59 : Isomérisation E → Z de vinylboranes développée par Gilmour en 2018

C'est en s'appuyant sur tous ces résultats que nous avons imaginé la possibilité d'utiliser un organocatalyseur, dérivé du BINOL, pour isomériser des vinylboranes, soit par échange de ligand, soit par coordination du BINOL sur l'atome de bore (**Schéma 60**).

¹³⁸ Petasis, N. A.; Akritopoulou, I. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 583–586.

¹³⁹ Han, F.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5270–5298.

¹⁴⁰ Cherney, A. H.; Kadunce, N. T.; Reisman, S. E. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9587–9652.

¹⁴¹ Leonori, D.; Aggarwal, V. K. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3174–3183.

¹⁴² Lachance, H.; Lu, X.; Gravel, M.; Hall, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10160–10161.

¹⁴³ Lee, K.; Zhugralin, A. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253–7255.

¹⁴⁴ O'Brien, J. M.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7712–7715.

¹⁴⁵ Nguyen, T.; Chen, P.-A.; Setthakarn, K.; May, J. *Molecules* **2018**, *23*, 2317–2353.

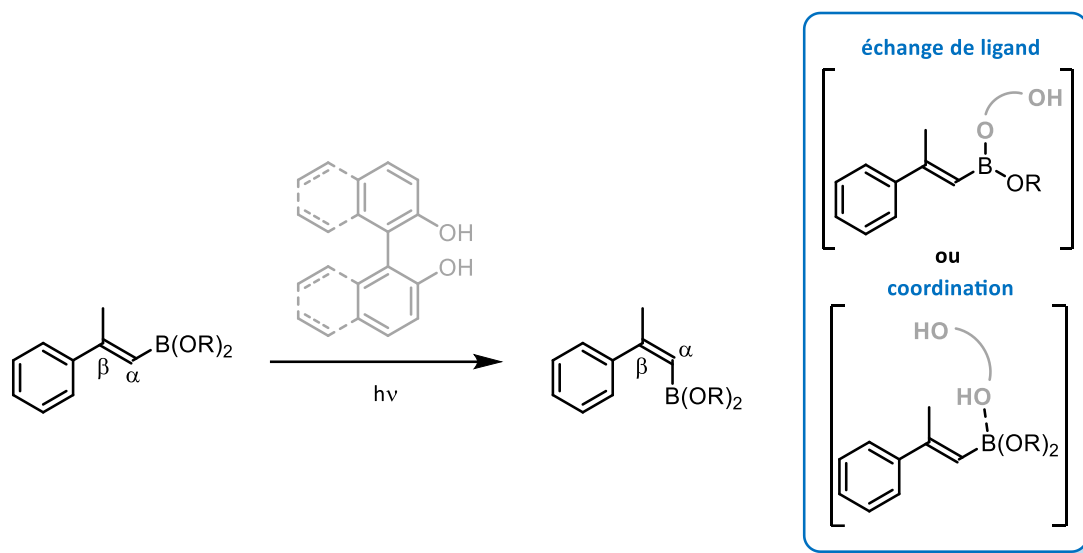


Schéma 60 : Concept du projet d'isomérisation de boronates

1. Introduction

Dans le cadre de ce projet, nous nous sommes focalisés sur quatre principales approches afin d'activer un boronate, inspirées par des précédents de la littérature (**Figure 25**).

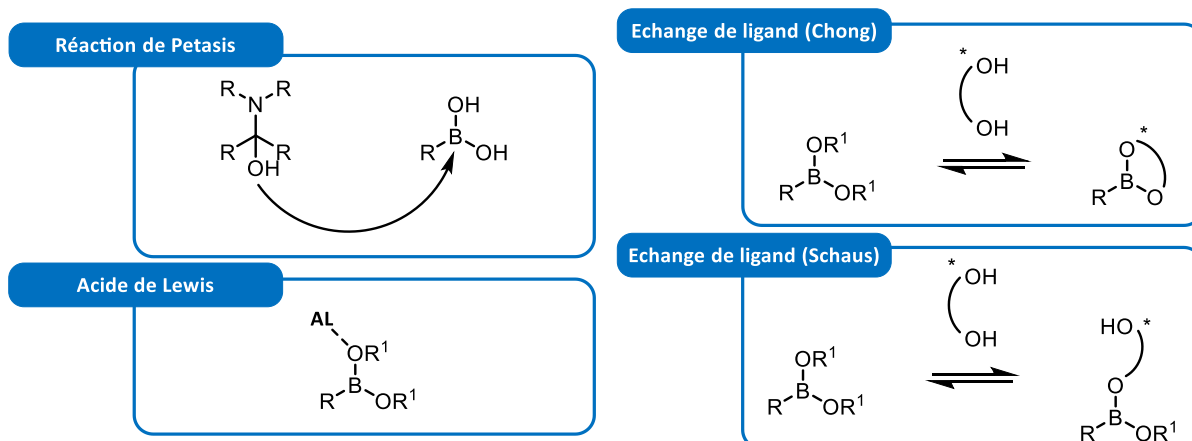


Figure 25 : Principales stratégies d'activation de boronates

Dans ce contexte, nous allons présenter succinctement la réaction de Petasis, réaction historique à partir d'acides boroniques. Ensuite, nous présenterons l'activation par un acide de Lewis (ou de Brønsted) puis par échange de ligand en introduisant principalement les travaux de J. M. Chong et de S. E. Schaus.

a. Réaction de Petasis

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la réaction de Petasis a été développée en 1993 par Nicos Petasis. Il s'agit d'une réaction mettant en œuvre trois espèces différentes : une

amine, un carbonyle et un acide boronique. Cette transformation illustre parfaitement le pouvoir réactionnel des boronates (**Schéma 61**).¹⁴⁶

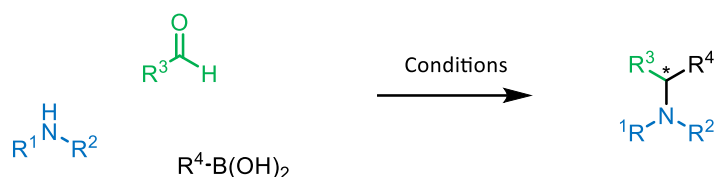


Schéma 61 : Réaction de Petasis développée en 1993

Le mécanisme de cette réaction n'est pas clairement défini car de nombreux intermédiaires réactionnels sont possibles. Cependant, un des intermédiaires réactionnels proposé met en jeu la réaction entre un hémiaminal et l'acide boronique (**Schéma 62**).

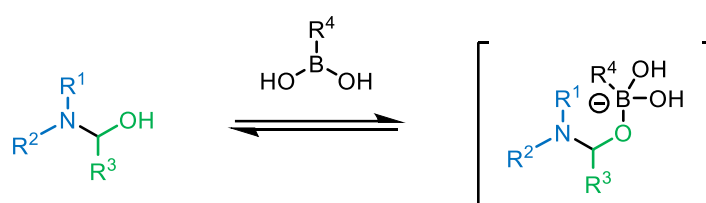


Schéma 62 : Intermédiaire après coordination de l'atome de bore sur l'hémiaminal

En 1998, Petasis a rapporté une version diastéréosélective pour accéder à divers *anti*- β -aminoalcools (**Schéma 63**).¹⁴⁷ Par exemple, à partir de l'acide boronique **178**, le produit de réaction **179** est obtenu. Ensuite, dans des conditions d'hydrogénation catalytique, l'amine primaire formée est protégée afin d'obtenir le composé énantiorenrichi **180** avec un rendement de 70%.

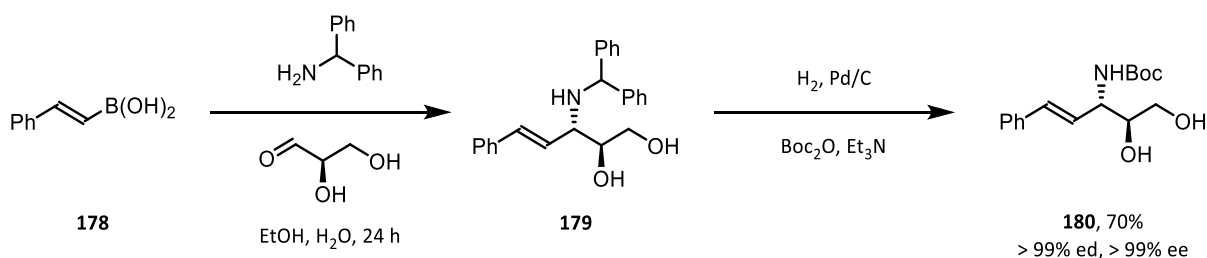


Schéma 63 : Réaction de Petasis diastéréosélective

Nous allons maintenant présenter les méthodes d'activation de boronates qui nous ont fortement inspirées dans le développement de ce projet.

b. Activation par un acide de Lewis ou un acide de Brønsted

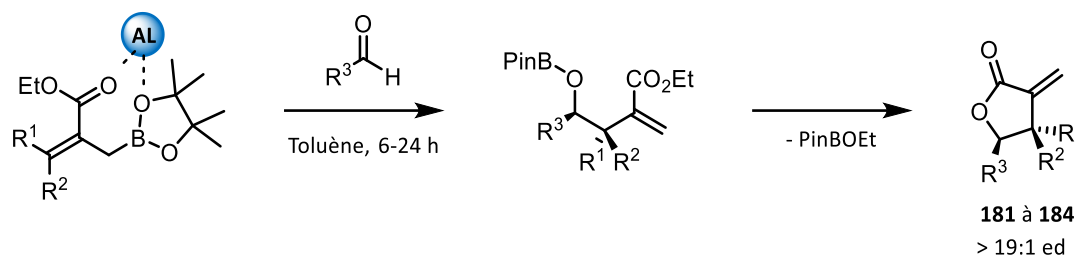
La coordination d'un acide de Lewis ou les interactions de type liaison hydrogène liées à la présence d'un acide de Brønsted permettent d'activer de façon catalytique des esters

¹⁴⁶ Candeias, N. R.; Montalbano, F.; Cal, P. M. S. D.; Gois, P. M. P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6169–6193.

¹⁴⁷ Petasis, N. A.; Zavialov, I. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11798–11799.

boroniques. En 2002, Hall a rapporté une méthode de synthèse de γ -lactones à partir de boronates allyliques catalysée par des acides de Lewis métalliques (**Tableau 20**).¹⁴⁸

Tableau 20 : Quelques résultats obtenus pour la synthèse de γ -lactones



| Entrée | R ¹ | R ² | R ³ | N° | AL | Rdt |
|----------|----------------|----------------|-----------------------------------|------------|----------------------|-----|
| 1 | Et | Me | C ₆ H ₅ | 181 | Sc(OTf) ₃ | 93% |
| 2 | Et | Me | PhCH ₂ CH ₂ | 182 | Yb(OTf) ₃ | 66% |
| 3 | Et | Me | C ₆ H ₁₁ | 183 | Cu(OTf) ₂ | 54% |
| 4 | Me | Bu | C ₆ F ₅ | 184 | Sc(OTf) ₃ | 53% |

Par la suite, les groupes de Miyaura et Shibasaki ont également contribué dans ce domaine en développant des méthodes de synthèse énantiosélectives d'alcools homoallyliques.^{149,150}

Sur le même principe, un acide de Brønsted peut conduire à la formation de liaisons hydrogène et activer les esters boroniques.

En 2010, Antilla a rapporté un exemple intéressant d'allylboration énantiosélective d'aldéhydes à partir de l'ester boronique **185** catalysée par un acide phosphorique chiral afin d'accéder à des alcools homoallyliques énantioenrichis (**Schéma 64**).¹⁵¹

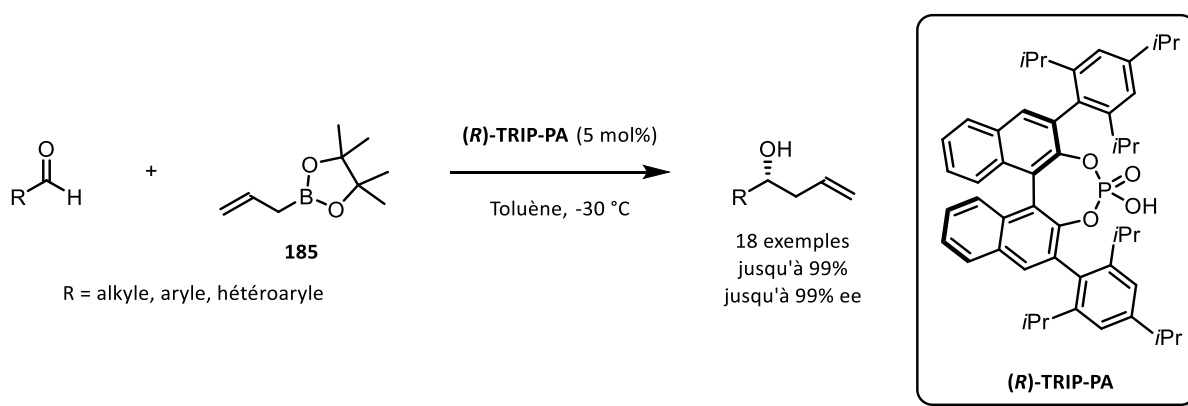


Schéma 64 : Synthèse énantiosélective d'alcools homoallyliques

¹⁴⁸ Kennedy, J. W. J.; Hall, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11586–11587.

¹⁴⁹ Ishiyama, T.; Ahiko, T.; Miyaura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12414–12415.

¹⁵⁰ Wada, R.; Oisaki, K.; Kanai, M.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8910–8911.

¹⁵¹ Jain, P.; Antilla, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11884–11886.

Les auteurs ont alors proposé un état de transition où l'acide phosphorique chiral active l'ester boronique par liaison hydrogène afin de promouvoir la réaction (**Schéma 65**).

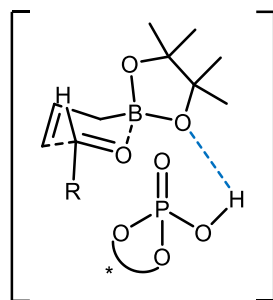


Schéma 65 : Proposition d'état de transition pour l'activation d'un ester boronique via un acide de Brønsted

Nous allons désormais présenter les différents travaux concernant l'activation de boronates par échange de ligand.

c. Activation par échange de ligand

Dans le cadre de ce type d'activation, les principaux travaux ont été effectués par les groupes de Chong et de Schaus. Nous verrons par la suite que d'autres groupes se sont intéressés à ce type de réactivité plus récemment.

i. Travaux de J. M. Chong

Dès les années 2000, Chong s'est intéressé à l'addition asymétrique de boronates sur des énonés.¹⁵² Tout d'abord, les réactifs chiraux (**R**)-188 et (**R**)-189 ont été synthétisés, respectivement, à partir des dérivés du BINOL (**R**)-186 et (**R**)-187 et d'un borate de triisopropyle lithié (**Schéma 66**). L'intermédiaire formé après réaction avec le $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ sera généré *in situ* lors de la transformation.

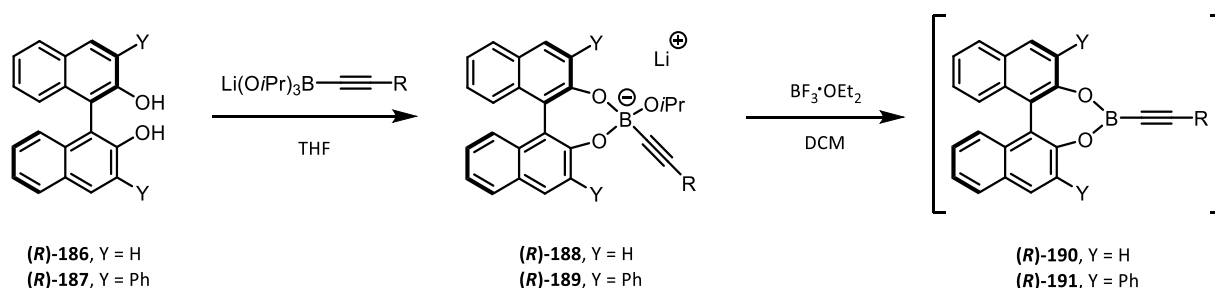
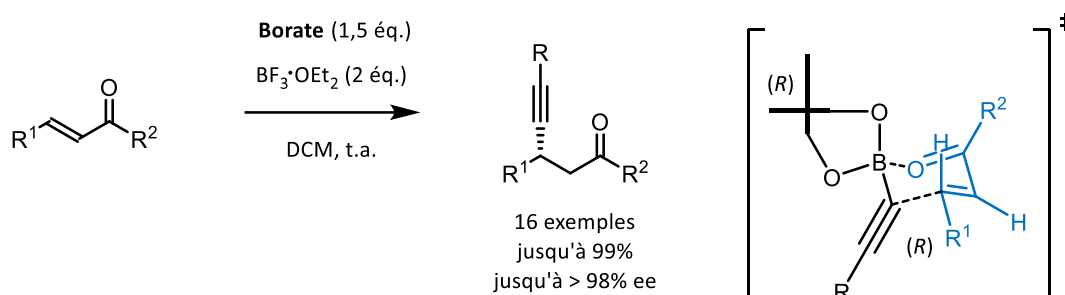


Schéma 66 : Synthèse des binaphtols (**R**)-188 et (**R**)-189

C'est donc ce borate tétravalent ((**R**)-188 ou (**R**)-189) qui est utilisé en tant que réactif permettant l'addition énantiosélective de l'alcyne sur une énone (**Tableau 21**). L'état de transition favorisé proposé permet d'expliquer la stéréosélectivité observée dans le produit final.

¹⁵² Chong, J. M.; Shen, L.; Taylor, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1822–1823.

Tableau 21 : Résultats principaux d'alcynylation obtenus



| Entrée | R ¹ | R ² | R | Borate | Rdt | ee |
|--------|----------------|----------------|--|----------------|-----|-----|
| 1 | Ph | Ph | <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | (R)-188 | 90% | 31% |
| 2 | Ph | Me | <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | (R)-188 | 38% | 31% |
| 3 | Ph | Ph | <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | (R)-189 | 88% | 85% |
| 4 | 1-naphtyle | Ph | Ph | (R)-189 | 99% | 98% |

Ces premiers travaux sont intéressants mais il est important de souligner que le borate (**(R)-188** ou **(R)-188**) est utilisé en quantité stœchiométrique, ce qui limite l'intérêt synthétique de la méthode.

C'est en 2005 que Chong a rapporté une synthèse similaire mais en utilisant un dérivé du BINOL cette fois ci en quantité catalytique. C'est à ce moment qu'il décrit le phénomène d'échange de ligand.¹⁵³ Il propose alors le mécanisme suivant où le produit final est obtenu après hydrolyse du composé **194**, par un traitement aqueux (**Schéma 67**).

¹⁵³ Wu, T. R.; Chong, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3244–3245.

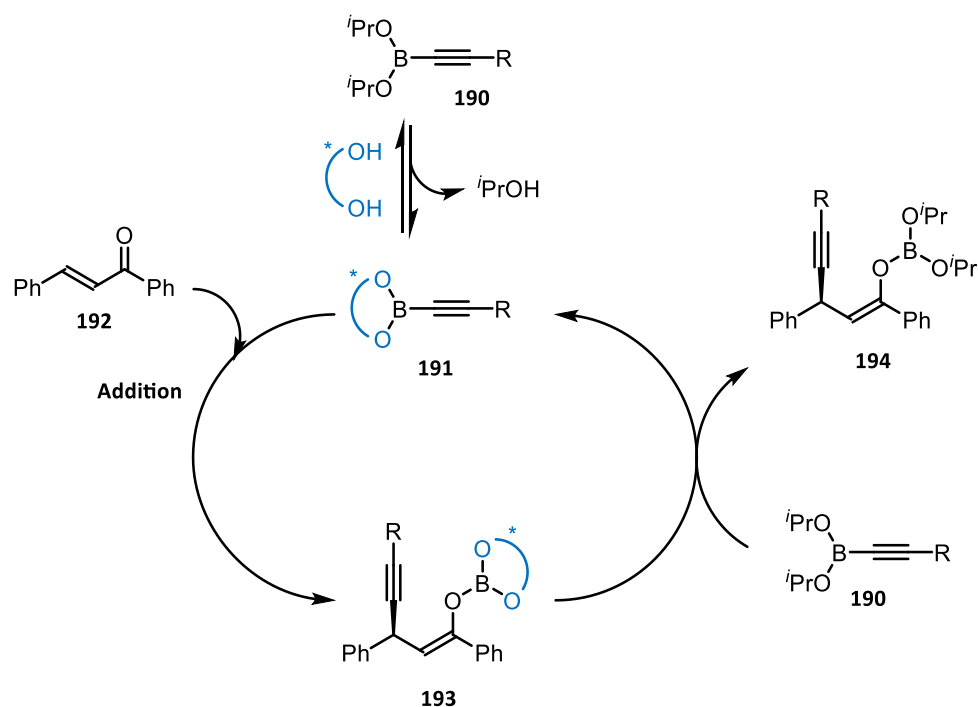
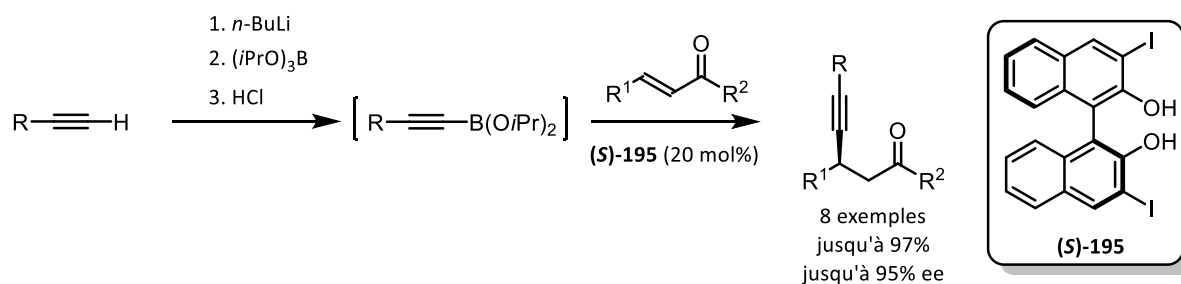


Schéma 67 : Mécanisme d'échange de ligand proposé par Chong

D'après les résultats obtenus, il apparaît que la vitesse réactionnelle du réactif achiral **190** avec la chalcone **192** est plus lente que celle du réactif chiral **191**. En effet, l'énantiosélectivité n'est pas affectée par la charge catalytique ni même lorsque la conversion n'est pas totale. Cette méthode permet d'accéder à différents alcynes avec d'excellents excès énantiomériques (**Tableau 22**).

Tableau 22 : Résultats d'alcynylation asymétrique catalysée obtenus



| Entrée | R | R ¹ | R ² | Temps de réaction | Rdt | ee |
|-------------------------|--|----------------|----------------|-------------------|-----|-----|
| 1 ^[a] | <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | Ph | Ph | 24 h | 94% | 86% |
| 2 ^[a] | <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | Ph | Me | 48 h | 89% | 94% |
| 3 | Ph | 1-naphtyle | Ph | 24 h | 97% | 90% |
| 4 | CH ₂ OBn | 1-naphtyle | Ph | 24 h | 94% | 95% |

^[a] Boronate de triisopropyle ajouté directement dans le milieu réactionnel.

En 2007, l'équipe de Chong a rapporté une alcénylation asymétrique d'étones, à partir de vinylboronates, catalysée par le diol chiral **(S)**-195 dérivé du BINOL (**Schéma 68**).¹⁵⁴

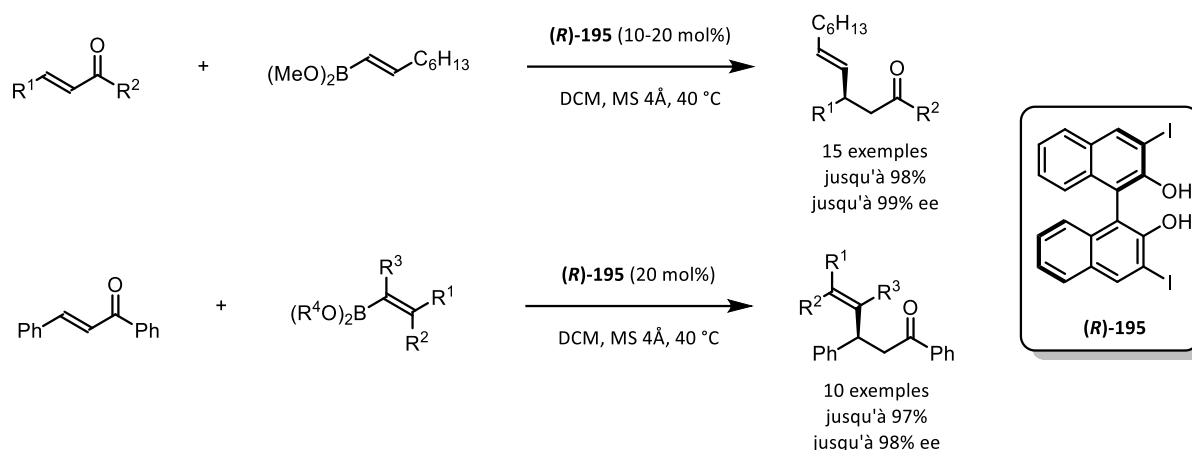


Schéma 68 : Alcénylation asymétrique d'étones

Le mécanisme est similaire à celui proposé pour l'introduction d'un alcyne sur un chalcone présenté précédemment. Les auteurs justifient la stéréosélectivité en proposant deux états de transition différents, l'un étant plus favorable que l'autre (**Schéma 69**).

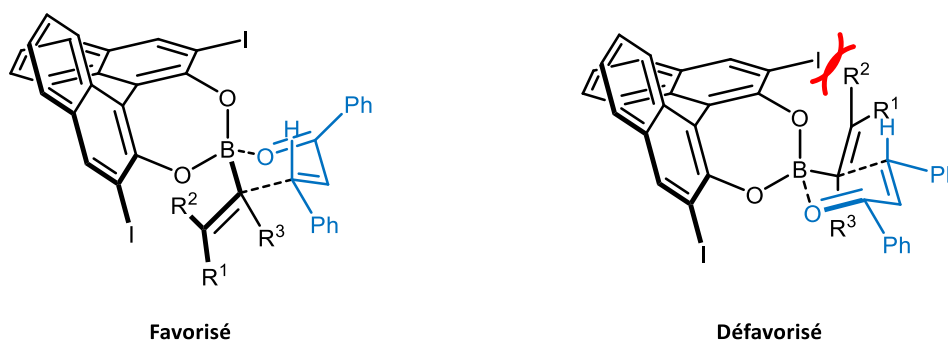


Schéma 69 : États de transition après échange de ligand proposés par Chong

Plus récemment, il a également développé une synthèse similaire à partir d'esters phénylboroniques une nouvelle fois sur des chalcones.¹⁵⁵

ii. Travaux de S. E. Schaus

Les travaux de S. E. Schaus dans ce domaine se rapprochent fortement de ceux du groupe de Chong. Cependant, les intermédiaires réactionnels proposés sont légèrement différents. Ses premiers travaux ont débuté en 2006, lorsqu'il a décrit une synthèse énantiosélective d'alcools homoallyliques catalysée par le diol chiral **(S)**-197 (**Schéma 70**).¹⁵⁶

¹⁵⁴ Wu, T. R.; Chong, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4908–4909.

¹⁵⁵ Turner, H. M.; Patel, J.; Niljianskul, N.; Chong, J. M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5796–5799.

¹⁵⁶ Lou, S.; Moquist, P. N.; Schaus, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12660–12661.

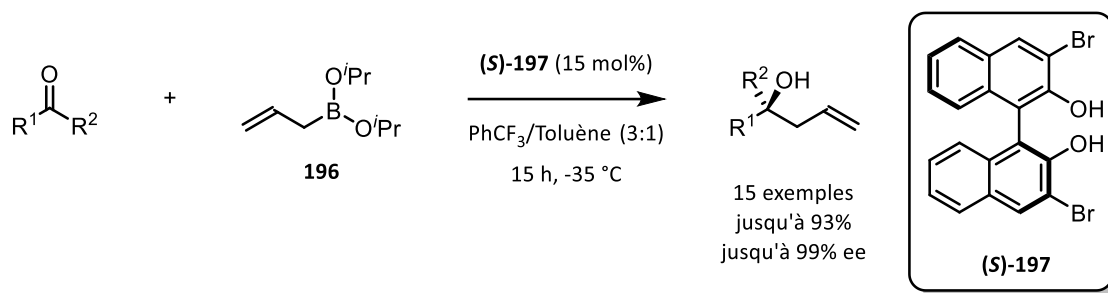


Schéma 70 : Synthèse d'alcools homoallyliques développée par Schaus

Alors que Chong proposait un état de transition avec un échange de ligand par dismutation, Schaus propose, à la suite d'observations par RMN ^1H , un échange rapide d'un seul groupement isopropoxy (**Schéma 71**).

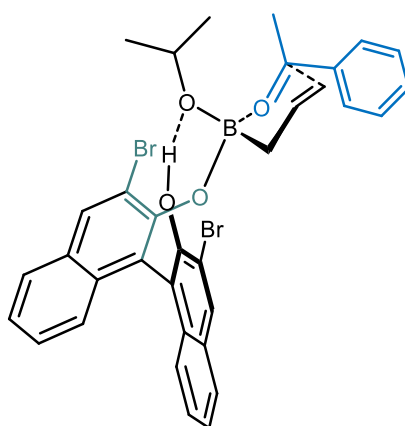


Schéma 71 : État de transition proposé par Schaus

Lorsqu'un des réactifs est un crotyle boronate de géométrie (*E*) alors le produit final est de configuration *anti*. Le résultat inverse est obtenu à partir d'un crotyle boronate de géométrie (*Z*) donnant accès au produit *syn*. Les diastéréosélectivités observées sont alors en accord avec un état de transition de type Zimmerman-Traxler.

Un peu plus tard, Schaus s'est intéressé de plus près au mécanisme réactionnel de cette transformation (**Schéma 72**).¹⁵⁷

¹⁵⁷ Barnett, D. S.; Moquist, P. N.; Schaus, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8679–8682.

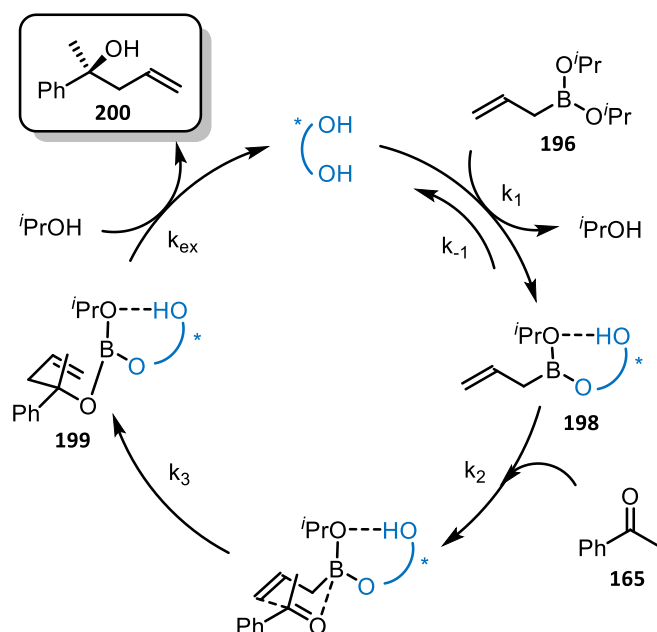


Schéma 72 : Mécanisme réactionnel proposé par Schaus

Les étapes cruciales de cette transformation sont les échanges de ligand qui ont lieu au début et à la fin de la réaction. Le produit **198** issu de l'échange de ligand a été détecté par analyse ESI-MS. Les auteurs ont étudié l'effet de la concentration en isopropanol du milieu réactionnel. En l'absence d'isopropanol, le ratio énantiomérique (r.e.) est de 2,2:1 alors qu'après ajout d'un équivalent d'isopropanol, le ratio augmente drastiquement (r.e. = 65:1) pouvant atteindre 99:1 après l'ajout de 1,5 équivalent d'alcool. Ces résultats démontrent que la libération du catalyseur à partir du composé allylique **199** est l'étape déterminante (k_{ex}). Ils ont également réalisé cette transformation à partir de boronates cycliques, beaucoup plus stables et simple à synthétiser.

La même année, le groupe de Schaus a rapporté une méthode d'addition énantiosélective de boronates allyliques sur des imines *N*-acylées (**Schéma 73**).¹⁵⁸ Cette transformation a été étendue à plusieurs types de boronates et d'imines en utilisant différents diols chiraux en tant que catalyseurs.

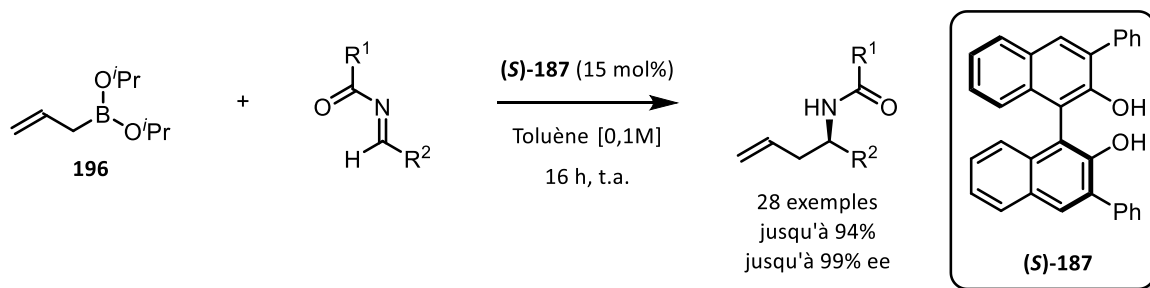
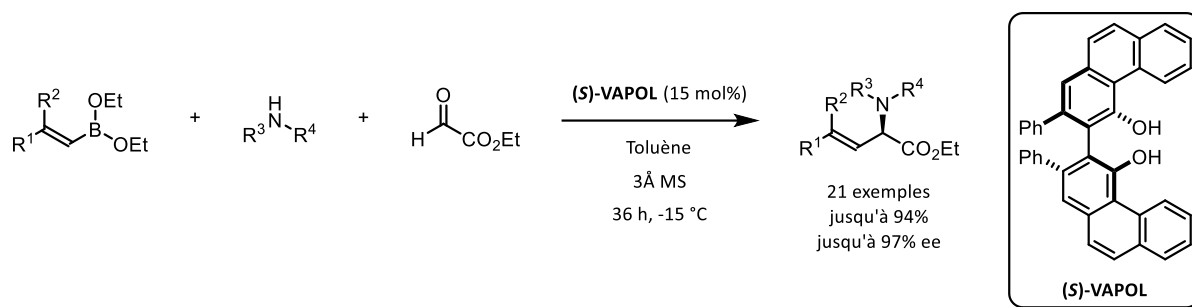


Schéma 73 : Amination énantiosélective rapportée par Schaus en 2009

¹⁵⁸ Bishop, J. A.; Lou, S.; Schaus, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4337–4340.

Le groupe de Schaus a également exploité ce type d'échange de ligand pour décrire une version énantiosélective de la réaction de Petasis organocatalysée à l'aide du (*S*)-VAPOL.¹⁵⁹



Enfin, plus récemment, il a rapporté une propargylation asymétrique de cétone à partir de boronates alléniques.¹⁶⁰

D'autres groupes de recherche ont exploité cette réactivité d'échange de ligand afin de développer de nouvelles synthèses asymétriques, nous allons en présenter quelques exemples.

iii. Travaux plus récents

En 2011, May a décrit une synthèse élégante d'addition énantiosélective d'acides phénylboroniques sur des motifs indoles à l'aide d'un binaphtol chiral (**Schéma 74**).¹⁶¹ L'utilisation de *tert*-butoxyde de magnésium permet d'augmenter légèrement l'efficacité de la réaction. Les auteurs émettent l'hypothèse d'une activation du catalyseur par déprotonation. Il est à noter que l'énantiosélectivité de cette transformation n'est pas affectée par la température, la réaction étant conduite à 70 °C.

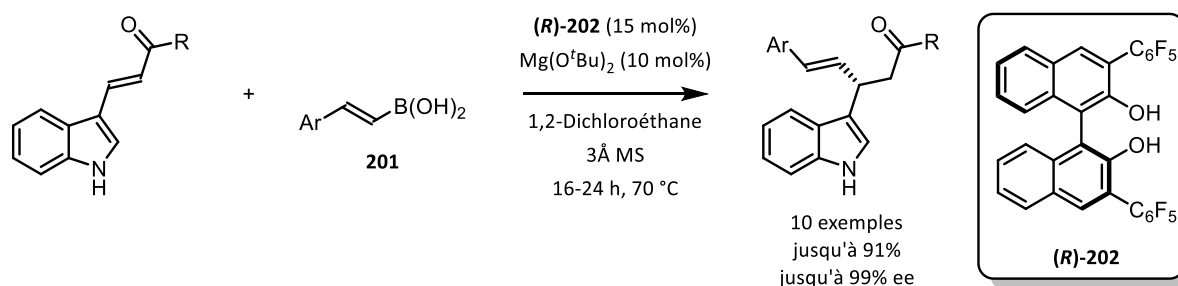


Schéma 74 : Addition énantiosélective d'acides boroniques rapportée par May

En 2013, Reeves a rapporté la méthallylation de cétones en utilisant le même type de catalyseur chiral utilisé auparavant dans le cadre de ces transformations (**Schéma 75**).¹⁶²

¹⁵⁹ Lou, S.; Schaus, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6922–6923.

¹⁶⁰ Barnett, D. S.; Schaus, S. E. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4020–4023.

¹⁶¹ Lundy, B. J.; Jansone-Popova, S.; May, J. A. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4958–4961.

¹⁶² Zhang, Y.; Li, N.; Qu, B.; Ma, S.; Lee, H.; Gonnella, N. C.; Gao, J.; Li, W.; Tan, Z.; Reeves, J. T.; Wang, J.; Lorenz, J. C.; Li, G.; Reeves, D. C.; Premasiri, A.; Grinberg, N.; Haddad, N.; Lu, B. Z.; Song, J. J.; Senanayake, C. H. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1710–1713.

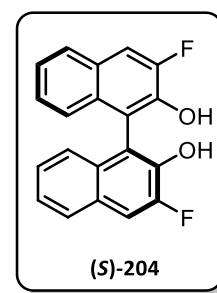
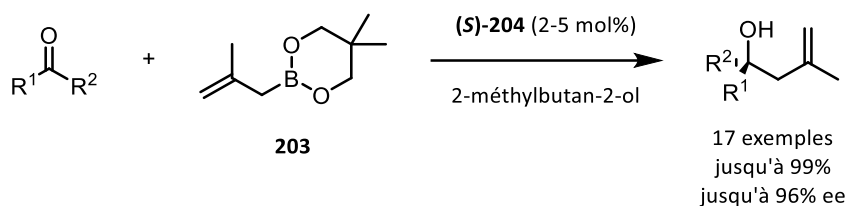


Schéma 75 : Synthèse d'alcools homoallyliques décrite par Reeves

Enfin, en 2015, le groupe de Szabó a décrit une allylboration permettant d'accéder, de façon énantiosélective, à des alcools homoallyliques comportant deux centres stéréogènes adjacents (Schéma 76).¹⁶³

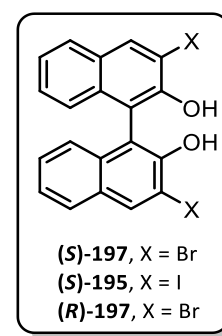
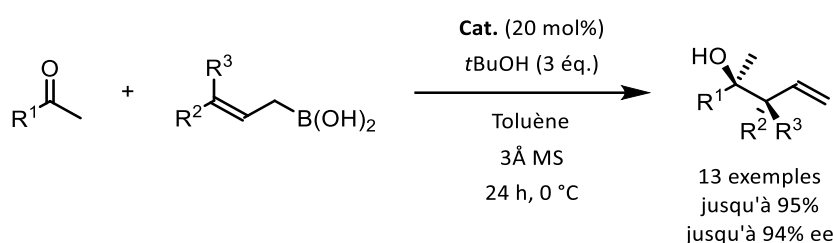


Schéma 76 : Synthèse d'alcools homoallyliques développée par Szabó

Tous ces travaux ont mis en évidence les différentes possibilités d'activation des boronates. L'échange de ligand est en effet une façon très intéressante d'induire une chiralité à l'aide d'un diol chiral sur un composé dans le cadre de transformation asymétrique. Nous nous sommes donc inspirés de ce phénomène afin de développer une nouvelle méthode d'isomérisation $E \rightarrow Z$. Dans le cadre du premier chapitre, nous avons mis en évidence le fait que la présence du BINAP était primordiale. En faisant le lien entre la possibilité de réaliser un échange de ligand sur un ester boronique et l'activité prometteuse du motif binaphtyle dans le processus d'isomérisation cupro-catalysée présenté précédemment, nous nous sommes focalisés sur l'isomérisation de boronates à l'aide d'un catalyseur dérivé du BINOL.

2. Étude de l'isomérisation $E \rightarrow Z$ de vinylboranes

L'idée de ce second projet de thèse est de permettre l'échange de ligand entre un boronate et un catalyseur dérivé du BINOL afin de former un nouveau chromophore intermédiaire pouvant être excité sous irradiation UV-visible. Cet apport énergétique permettrait alors la rupture de liaison π et donc l'isomérisation de la liaison double afin de former le produit de configuration (Z).

¹⁶³ Alam, R.; Vollgraff, T.; Eriksson, L.; Szabó, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11262–11265.

Les composés borylés sont très largement utilisés par les chimistes organiciens. En effet, de nombreuses transformations telles que les réactions d'allylation, d'aldolisation, d'homologation ou de couplage croisé (réaction de Cham-Lam-Evans, par exemple) font appel à ces motifs importants.^{164,165,166,167,168,169,170,171} Le couplage de Suzuki-Miyaura est un exemple parfait de l'importance des composés borylés. Ce couplage, célébré par le prix Nobel en 2010, permet la formation d'une liaison C-C à partir d'un boronate et d'un dérivé halogéné. Ce couplage permettant la rétention de configuration de l'oléfine alors utilisée. L'utilisation de vinylboranes pourrait alors se montrer très intéressante dans une synthèse multi-étapes. Par conséquent, la synthèse de vinylboranes de différentes configurations apparaît importante. Tandis que la synthèse de (*E*)-vinylboranes a été largement référencée,^{172,173} la synthèse de boronates vinyliques de configuration (*Z*) reste peu documentée et difficile d'accès.

Nous avons évoqué précédemment qu'en 2018 Gilmour a décrit une isomérisation efficace *E*→*Z* de vinylboranes à partir d'un complexe à base d'iridium. Cependant, nous avons cherché à développer un nouveau procédé d'isomérisation de ces composés, permettant de s'affranchir de la présence d'un complexe métallique onéreux (**Schéma 77**).

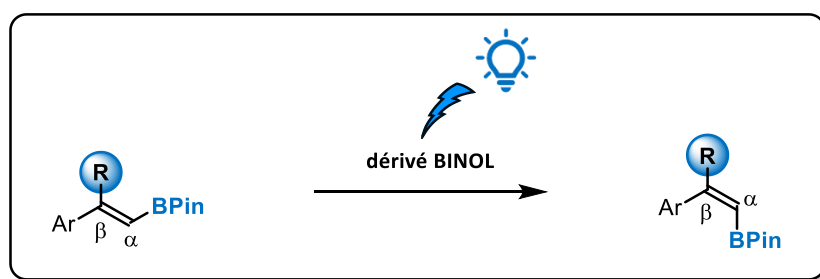


Schéma 77 : Objectif du projet d'isomérisation *E*→*Z* de vinylboranes

a. Synthèse des substrats d'étude et de catalyseurs

i. Synthèse des substrats d'étude

Partant des résultats décrits par Chong et Schaus, nous avons débuté par la synthèse du vinylborane acyclique (**E**)-**212** (**Schéma 78**). Nous avons cependant rencontré des problèmes de stabilité lors de la synthèse et lors des premiers essais d'isomérisation sur ce substrat. Nous

¹⁶⁴ Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412–443.

¹⁶⁵ Armstrong, R.; Aggarwal, V. *Synthesis* **2017**, *49*, 3323–3336.

¹⁶⁶ Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.

¹⁶⁷ Namirembe, S.; Morken, J. P. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3464–3474.

¹⁶⁸ Fyfe, J. W. B.; Watson, A. J. B. *Chem* **2017**, *3*, 31–55.

¹⁶⁹ Carreras, J.; Caballero, A.; Pérez, P. J. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 329–343.

¹⁷⁰ Xu, L.; Zhang, S.; Li, P. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8848–8858.

¹⁷¹ Duret, G.; Quinlan, R.; Bissere, P.; Blanchard, N. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5366–5382.

¹⁷² Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15–34.

¹⁷³ Burgess, K.; Ohlmeyer, M. J. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.

avons donc décidé de poursuivre nos études sur le vinylborane (**E**)-**209** précédemment synthétisé pour étudier la réaction d'isomérisation.

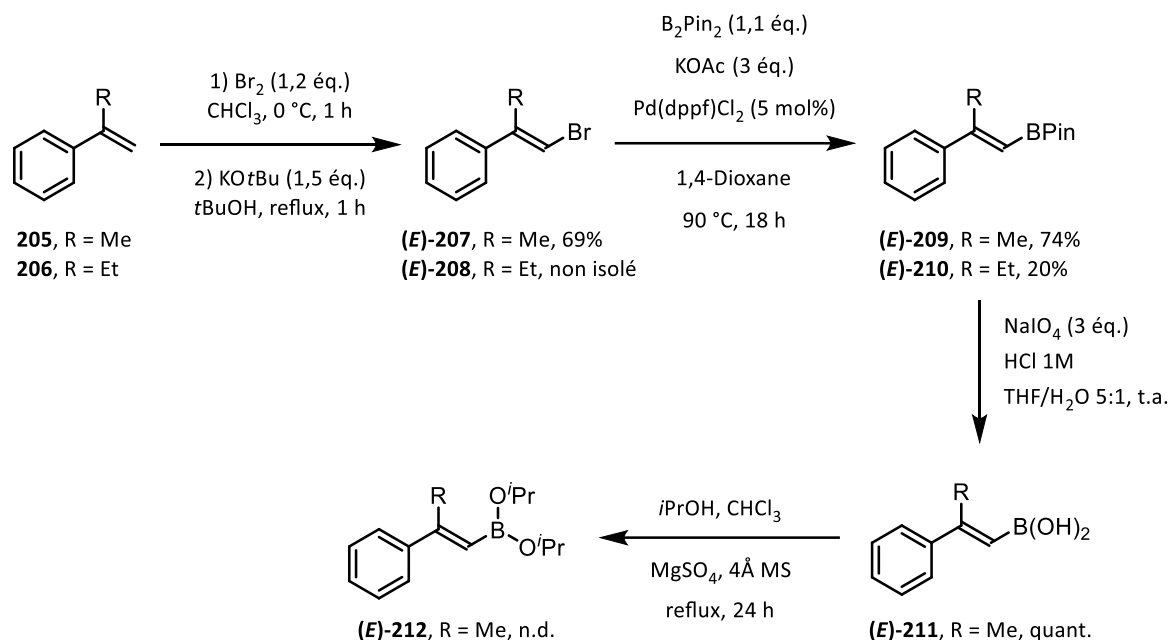


Schéma 78 : Synthèse des différents boronates

Ensuite, afin d'étendre le champ d'application de la transformation et d'étudier les limites de ce procédé d'isomérisation, nous avons synthétisé plusieurs familles de composés. Tout d'abord, nous avons synthétisé le vinylborane disubstitué (**E**)-**214** à partir du phénylacétylène **213** commercial (Schéma 79).

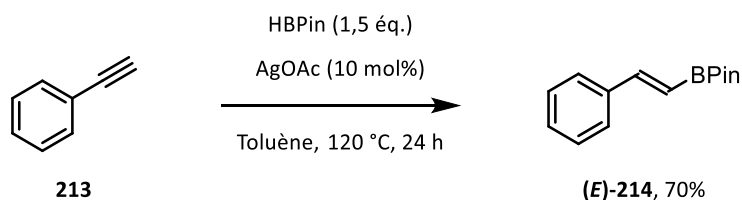


Schéma 79 : Synthèse du (*E*)-β-pinacolborane

Ensuite, nous avons souhaité varier la nature de la partie aromatique. Pour cela, nous avons réalisé la borocupration à partir des alcynes commerciaux correspondants et d'iodométhane (Schéma 80).

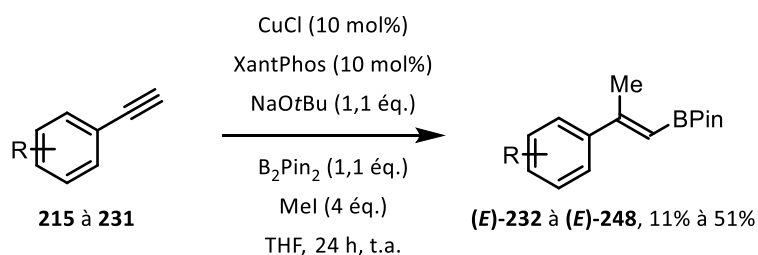


Schéma 80 : Synthèse de différents boronates β-substitués par borocupration

Il faut souligner que certains alcynes n'étaient pas disponibles commercialement. Nous avons donc dû les préparer en partant de l'halogénure d'aryle correspondant afin d'accéder, par couplage de Sonogashira, aux alcynes silylés. Les alcynes désirés ont alors été obtenus après avoir clivé le motif TMS en présence de carbonate de potassium dans le méthanol (**Schéma 81**).

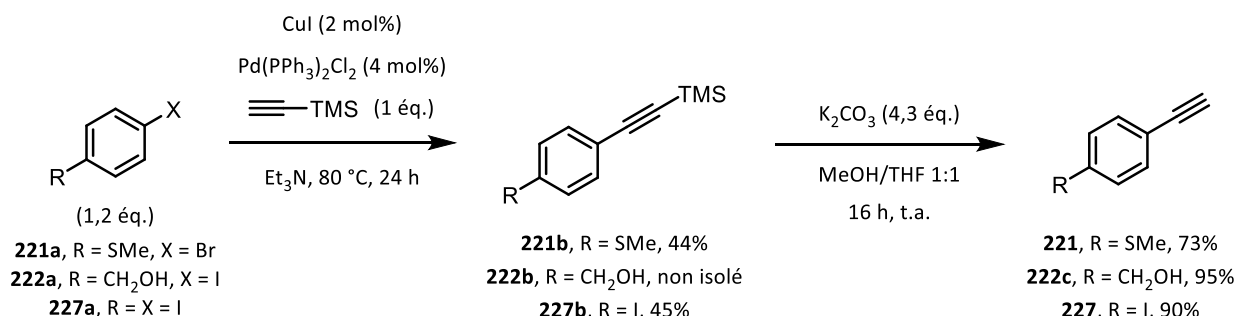


Schéma 81 : Synthèse d'alcynes non commerciaux

Nous avons, par la suite, souhaité protéger l'alcool primaire de l'alcyne **222c** par un groupement silylé afin d'accéder à l'alcyne **222** (**Schéma 82**).

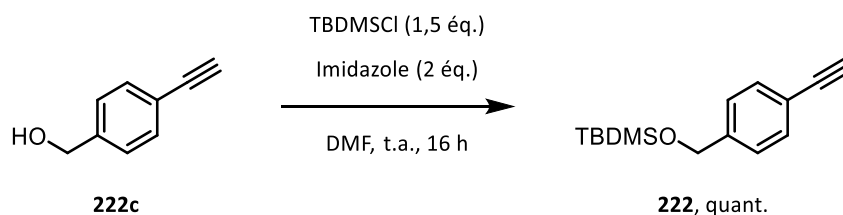


Schéma 82 : Protection de l'alcyne 222

Après avoir obtenu ces différents composés, nous avons également voulu varier la nature des substituants de l'atome de bore. Pour cela, à partir du vinylborane (**E**)-**209** précédemment obtenu, nous avons synthétisé le trifluoroborate de potassium (**E**)-**249**, le boronate MIDA (**E**)-**250** ainsi que le boronate 1,8-bis(diméthylamino)naphthalène (**E**)-**251** (**Schéma 83**).

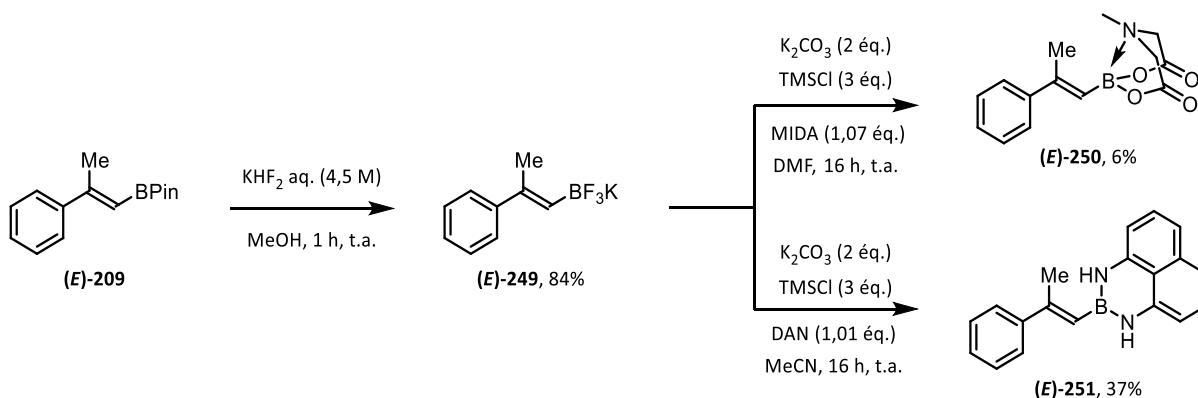


Schéma 83 : Synthèse de dérivés BF₃K, BMIDA et Bdan

Pour terminer, nous avons également souhaité étudier l'isomérisation $E \rightarrow Z$ de vinylboranes α -substitués. Pour cela, nous avons synthétisé les boronates (**E**)-**255**, (**E**)-**256** et (**E**)-**257** à partir des différents phénylacétylènes commerciaux (**Schéma 84**).

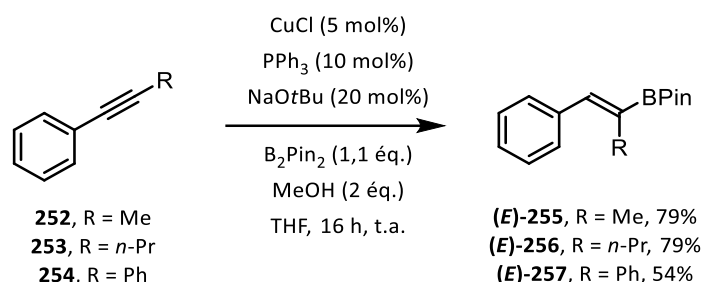


Schéma 84 : Synthèse de boronates α -substitués

Nous avons également synthétisé plusieurs catalyseurs dans le cadre de l'étude de ce nouveau procédé d'isomérisation $E \rightarrow Z$.

ii. Synthèse de catalyseurs

La majorité des catalyseurs que nous avons utilisés dans le criblage des conditions réactionnelles sont commerciaux. Cependant, nous avons dû, dans certains cas, les synthétiser. Tout d'abord, nous avons réalisé la synthèse d'une série de dérivés du BINOL (**Schéma 85**).

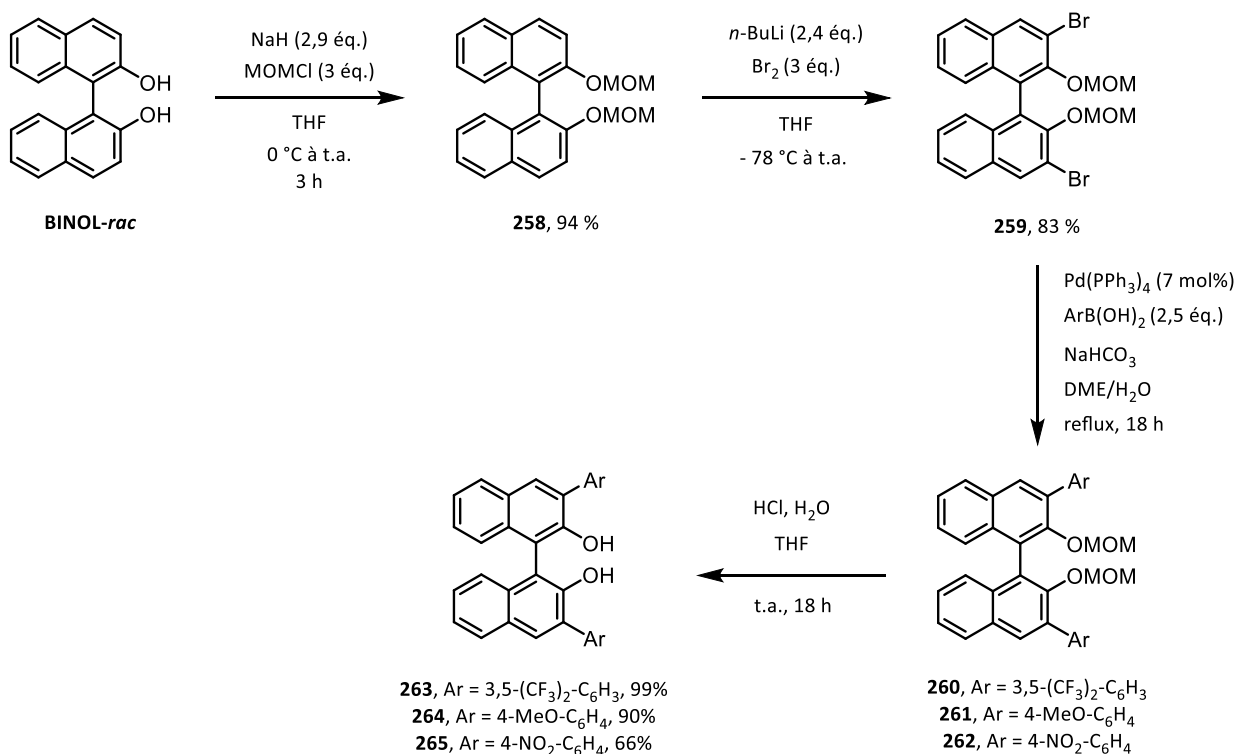


Schéma 85 : Synthèse de différents binaphtols

Le BINOL sous forme racémique est diprotégé par un groupement MOM afin d'obtenir le composé **258**. Une dibromation des positions 3 et 3' est alors réalisée à l'aide de *n*-butyllithium

et de dibrome pour accéder au composé **259**. Les produits **260**, **261** et **262** sont ensuite obtenus par couplage de Suzuki avec les acides boroniques correspondants. Une déprotection en milieu acide permet alors d'obtenir les diols **263**, **264** et **265**.

Nous avons également souhaité synthétiser les dérivés mono-méthoxylé **266** et di-méthoxylé **267** à partir du BINOL, en présence du carbonate de potassium et d'iodométhane dans l'acétone (**Schéma 86**).

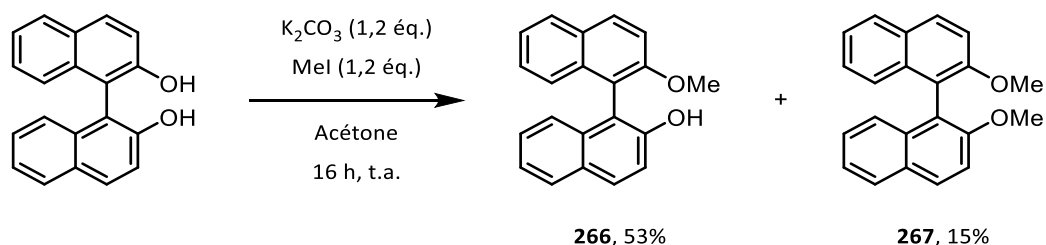


Schéma 86 : Synthèse des dérivés mono et diprotégés du BINOL

Enfin, nous avons synthétisé le dithiol **270** afin d'étudier son effet dans le processus d'isomérisation (**Schéma 87**).

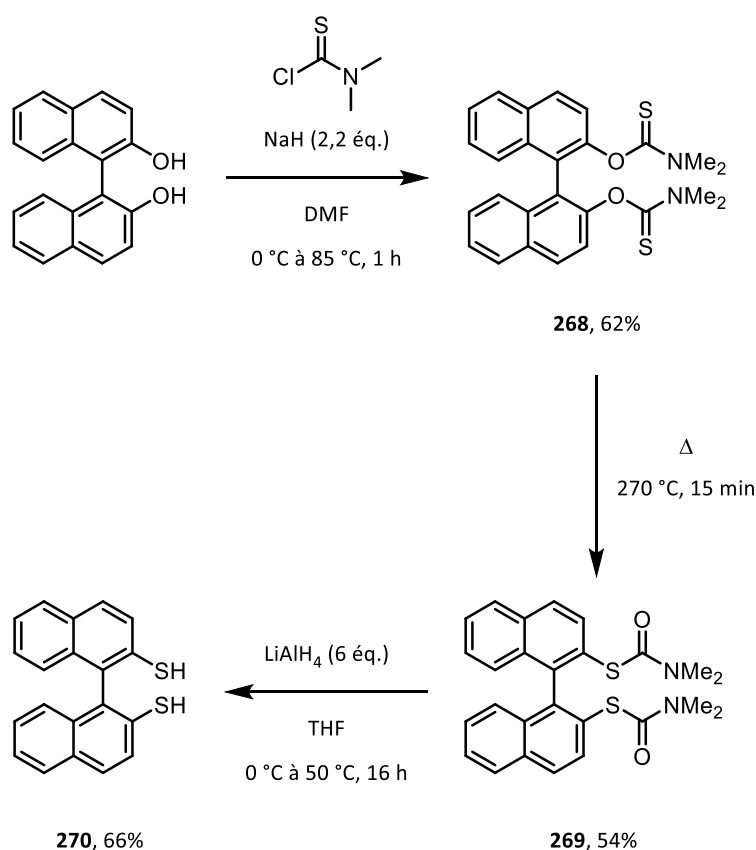


Schéma 87 : Synthèse du dithiol **270** à partir du BINOL

Le dicarbamothioate **268** est obtenu par réaction du chlorure de diméthylthiocarbamoyle sur le BINOL racémique. Le composé **269** est alors obtenu après un réarrangement

intramoléculaire de Newman-Kwart à très haute température. Puis, en présence de tétrahydroaluminate de lithium, le dithiol **270** est obtenu avec un rendement de 66%.

Une fois tous ces substrats et catalyseurs en main, nous avons donc pu débiter nos essais d'isomérisation sur les vinylboranes β -substitués. Avant cela, comme nous l'avons fait lors du premier chapitre, nous allons introduire les différentes façons connues d'accéder aux isomères (Z) de nos vinylboranes.

b. Accès aux vinylboranes de configuration (Z) : État de l'art

Il est intéressant de comparer notre nouvelle méthode d'isomérisation pour accéder à des vinylboranes de configuration (Z), que nous allons présenter par la suite, aux principales méthodes synthétiques décrites jusqu'à présent (**Schéma 88**).

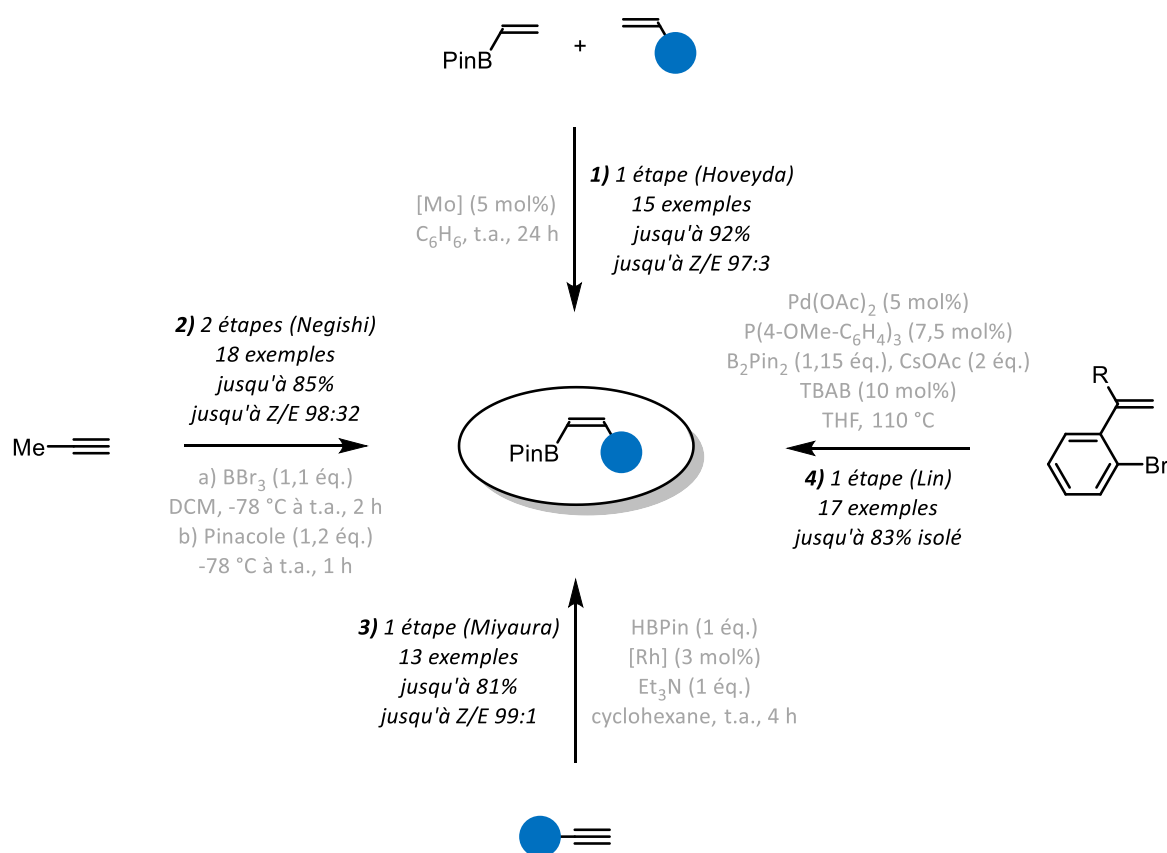


Schéma 88 : Stratégies de synthèse de boronates de configuration (Z)

Le groupe d'Hoveyda a développé une méthode de métathèse croisée entre un dérivé styrénique et un vinylborane catalysée par un complexe de molybdène afin d'accéder aux produits de configuration (Z) avec d'excellents rendements et d'excellents ratios Z/E.¹⁷⁴ Negishi a décrit une méthode de synthèse de vinylboranes à basse température en deux

¹⁷⁴ Kiesewetter, E. T.; O'Brien, R. V.; Yu, E. C.; Meek, S. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6026–6029.

étapes par bromoboration suivie d'un piégeage au pinacole.¹⁷⁵ Il est également possible, d'après le groupe de Miyaura, de synthétiser ces composés avec une excellente stéréosélectivité par *cis*-hydroboration d'alcynes terminaux catalysée par un complexe de rhodium.¹⁷⁶ Enfin, Lin a rapporté une méthode d'activation de liaison C-H pallado-catalysée afin d'accéder à quelques exemples de vinylboronates de configuration (*Z*).¹⁷⁷

En 2016, le groupe de Yun a également rapporté une méthode de *cis*-hydroboration d'alcynes terminaux cupro-catalysée (**Schéma 89**).¹⁷⁸ Cette méthode reste limitée car le produit désiré (**Z**)-**271** est obtenu en mélange avec le produit réduit **272**.

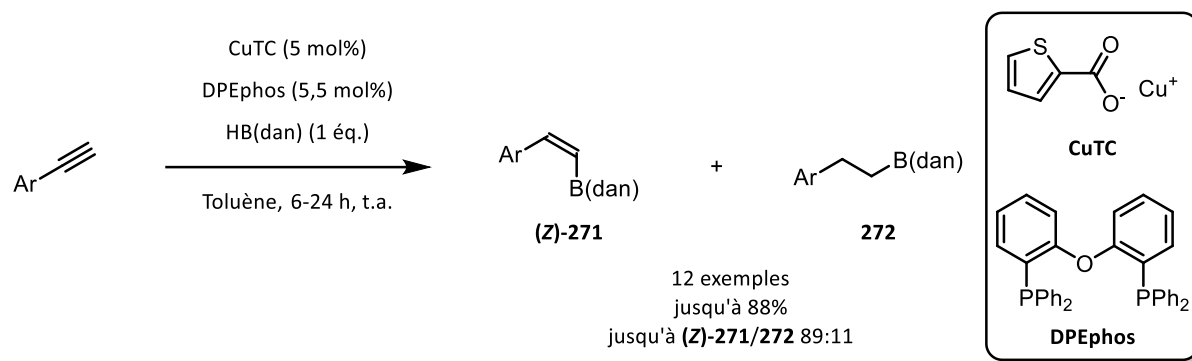


Schéma 89 : Synthèse de dérivés Bdan rapportée par Yun

Nous allons désormais présenter les travaux effectués sur ce projet d'isomérisation *E*→*Z* de vinylboranes organophotocatalysée.

c. Premiers essais

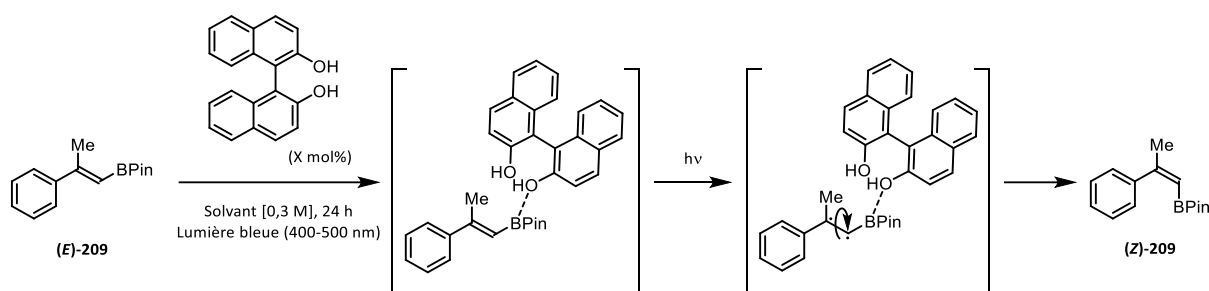
Après avoir détaillé la synthèse des différents substrats d'étude ainsi que les principales stratégies d'accès aux vinylboranes de configuration (*Z*), nous allons présenter nos premiers essais réalisés dans le cadre de ce projet. Pour ces essais, nous avons sélectionné le substrat (**E**)-**209** comme substrat modèle (**Tableau 23**).

¹⁷⁵ Wang, C.; Tobrman, T.; Xu, Z.; Negishi, E. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4092–4095.

¹⁷⁶ Ohmura, T.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4990–4991.

¹⁷⁷ Hu, T.-J.; Zhang, G.; Chen, Y.-H.; Feng, C.-G.; Lin, G.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2897–2900.

¹⁷⁸ Jang, W. J.; Lee, W. L.; Moon, J. H.; Lee, J. Y.; Yun, J. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1390–1393.

Tableau 23 : Premiers essais d'isomérisation E→Z de boronates β-substitués

| Entrée | BINOL- <i>rac</i> | Additif | Solvant | Ratio (Z)-209/(E)-209 |
|--------|-------------------|--------------------------|---------|-----------------------|
| 1 | 20 mol% | - | THF | 15:85 |
| 2 | - | - | THF | 0:100 |
| 3 | 50 mol% | - | THF | 12:88 |
| 4 | 10 mol% | - | THF | 7:93 |
| 5 | 20 mol% | <i>t</i> BuOLi (10 mol%) | THF | 8:92 |
| 6 | 20 mol% | - | DCM | 0:100 |
| 7 | 20 mol% | - | Toluène | 2:98 |
| 8 | 20 mol% | - | MeCN | 0:100 |
| 9 | 20 mol% | - | AcOEt | 3:97 |

Pour débiter l'étude de cette transformation, nous avons utilisé le BINOL sous sa forme racémique en tant que catalyseur, dans le THF, sous irradiation UV-visible (400-500 nm). Ces conditions n'ont permis d'obtenir que 15% de conversion de l'isomère (*E*) en isomère (*Z*) (**Tableau 23**, entrée 1). Un essai a été réalisé sans présence de BINOL-*rac* afin de contrôler que le résultat obtenu précédemment était dû à la présence du catalyseur ; aucune conversion n'a alors été observée (**Tableau 23**, entrée 2). Nous avons alors varié la charge catalytique sans toutefois obtenir de résultats satisfaisants (**Tableau 23**, entrées 3 et 4). L'ajout d'une base afin de déprotoner une fonction phénol du catalyseur a été envisagé pour faciliter l'activation du boronate mais aucune amélioration n'a été observée (**Tableau 23**, entrée 5). Pour terminer ces premiers essais, nous avons étudié quelques solvants tels que le dichlorométhane, le toluène, l'acétonitrile et l'acétate d'éthyle. Aucun de ces différents solvants n'a permis d'améliorer le premier résultat obtenu dans le THF (**Tableau 23**, entrées 6 à 9).

Ensuite, nous avons commencé par étudier la source d'irradiation en utilisant plusieurs lampes de longueurs d'onde différentes.

d. Optimisation des conditions réactionnelles

Après avoir obtenu ces premiers résultats prometteurs, nous avons cherché à déterminer la longueur d'onde d'irradiation optimale pour cette transformation. En effet, lors de notre premier projet, la longueur d'onde d'irradiation avait une réelle importance sur l'efficacité du processus (**Tableau 24**).

Tableau 24 : Étude de la longueur d'onde d'irradiation

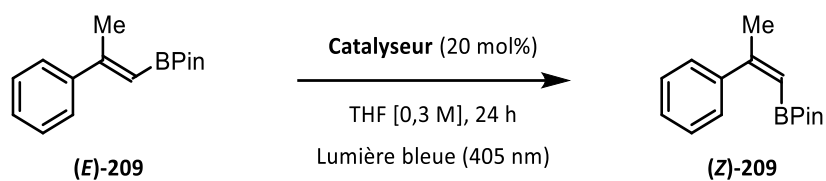
| Entrée | Longueur d'onde | Ratio (Z)-209/(E)-209 |
|-------------------------|-----------------|-----------------------|
| 1 | 400-500 nm | 32:68 |
| 2 | 365 nm | 87:13 |
| 3 ^[a] | 365 nm | 60:40 |
| 4 | 405 nm | 85:15 |
| 5 ^[a] | 405 nm | 0:100 |
| 6 | 425 nm | 5:95 |
| 7 | 450-455 nm | 0:100 |
| 8 | 525-530 nm | 8:92 |

^[a] Expérience de contrôle sans BINOL-*rac*.

Après plusieurs essais de mises en place expérimentales (variation de la distance entre le tube réactionnel et la lampe), nous avons finalement réussi à obtenir une conversion de l'isomère (*E*) en isomère (*Z*) de 32% (au lieu de 15%) avec les conditions précédemment présentée (**Tableau 24**, entrée 1). Par la suite, nous avons observé de très bons résultats avec les lampes ayant des longueurs d'onde d'irradiation de 365 nm et 405 nm (**Tableau 24**, entrées 2 à 5). Cependant, bien que l'irradiation de 365 nm donne accès au meilleur résultat (*Z/E* = 87:13), nous avons décidé de conserver l'irradiation de 405 nm. En effet, en l'absence de BINOL-*rac*, nous observons une isomérisation par irradiation directe à 365 nm avec un ratio *Z/E* de 60:40 alors que ce phénomène n'est pas observé à 405 nm, mettant en exergue l'importance du BINOL-*rac*. Enfin, d'autres longueurs d'onde d'irradiation ont été utilisées, sans résultat concluant (**Tableau 24**, entrées 6 à 8). Il est important de souligner que les résultats présentés ont été déterminés par RMN ¹H. Par la suite, et pour une détermination plus précise, les résultats présentés seront déterminés par analyse GC-FID du brut réactionnel (*Cf Chapitre 1*).

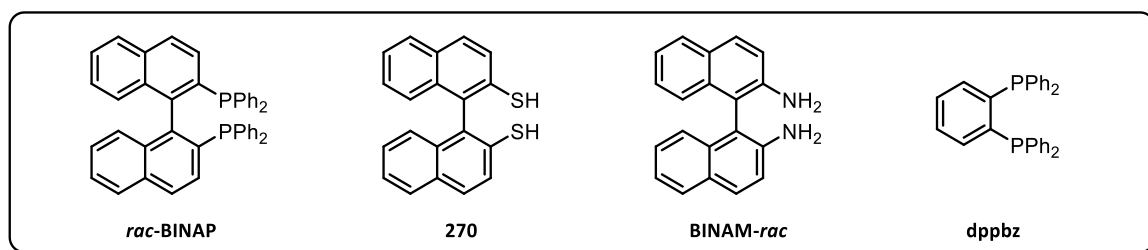
Après avoir déterminé la longueur d'onde d'irradiation optimale pour notre transformation, nous avons utilisé de nombreux catalyseurs, basés sur un motif binaphtyle, afin de sélectionner le plus efficace (**Tableau 25**).

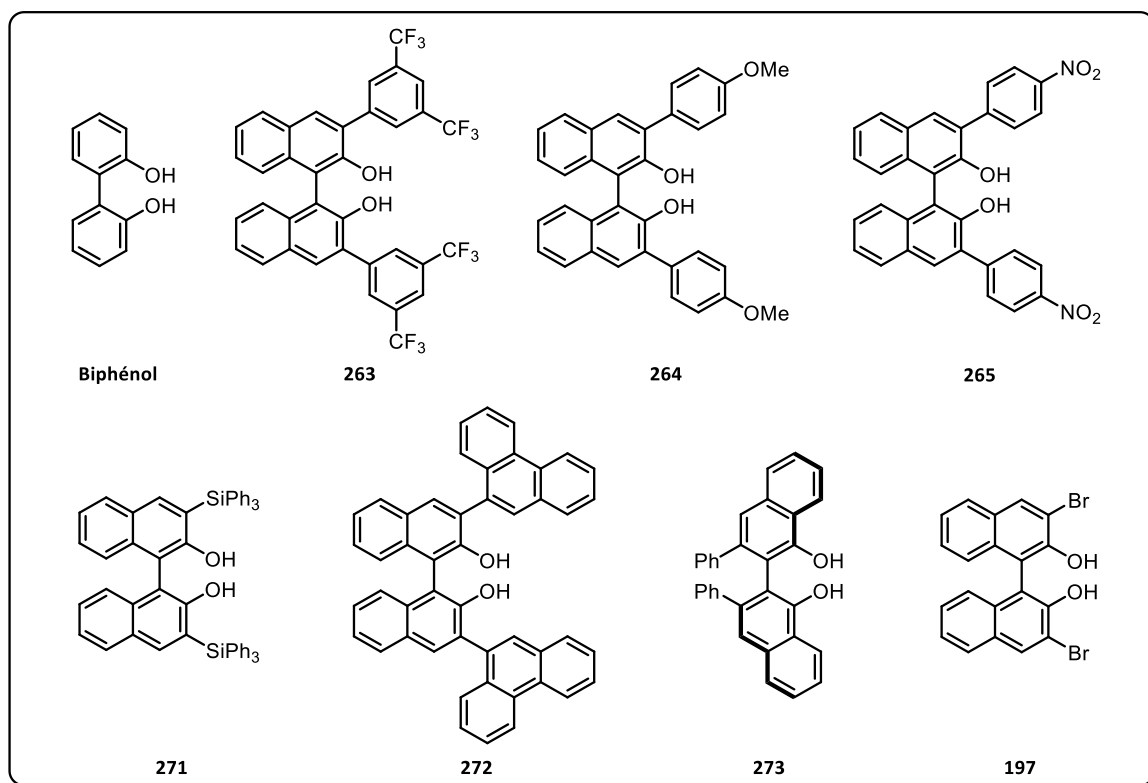
Tableau 25 : Étude de différents catalyseurs



| Entrée | Catalyseur | Ratio (Z)-209/(E)-209 |
|-------------------|-------------------|-----------------------|
| 1 | BINOL- <i>rac</i> | 88:12 |
| 2 | BINAP- <i>rac</i> | 80:20 |
| 3 | 270 | 3:97 |
| 4 | BINAM- <i>rac</i> | 56:44 |
| 5 | Dppbz | 38:62 |
| 6 | Biphénol | 22:78 |
| 7 | 263 | 93:7 |
| 8 | 264 | 87:13 |
| 9 | 265 | 65:35 |
| 10 | 271 | 90:10 |
| 11 | 272 | 17:83 |
| 12 | 273 | 17:83 |
| 13 | 197 | 72:28 |
| 14 ^[a] | Anthracène | 47:53 |
| 15 ^[b] | Riboflavine | 23:77 |

^[a] Résultat identique à 365 nm. ^[b] MeCN utilisé à la place du THF.

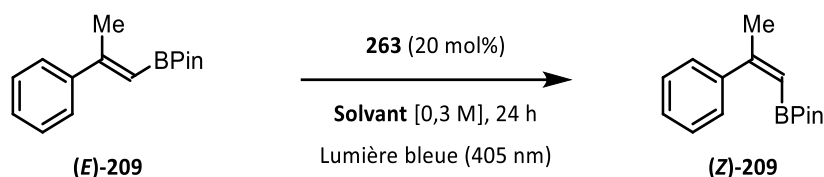




Tout d'abord, nous avons utilisé quelques catalyseurs légèrement différents du BINOL mais présentant toujours un motif binaphtyle (**Tableau 25**, entrées 2 à 4). Le BINAP a permis d'obtenir une composition photostationnaire proche de celle obtenue avec le BINOL. En revanche, les ratios d'isomérisation obtenus avec les dérivés BINAM-*rac* et dithiol **270** sont plutôt faibles. Ensuite, nous avons utilisé les différents catalyseurs, dérivés du BINOL, synthétisés au laboratoire tels que **263**, **264** et **265** ainsi que ceux disponibles commercialement tels que **271**, **272**, **273** et **197** (**Tableau 25**, entrées 7 à 13). C'est le dérivé **263** qui donne accès au meilleur résultat avec un ratio *Z/E* de 93:7. Il est important de souligner que les résultats obtenus avec le dppbz et le biphénol démontrent l'importance du motif binaphtyle pour réaliser l'isomérisation du substrat (*E*)-**209** (**Tableau 25**, entrées 5 et 6). Enfin, nous avons testés des photosensibilisateurs communément utilisés dans des processus d'isomérisation *E*→*Z* (**Tableau 25**, entrées 14 et 15). Les faibles ratios *Z/E* obtenus, même à 365 nm, démontrent l'importance du choix du catalyseur.

Nous avons ensuite étudié l'effet du solvant (**Tableau 26**).

Tableau 26 : Étude de différents solvants

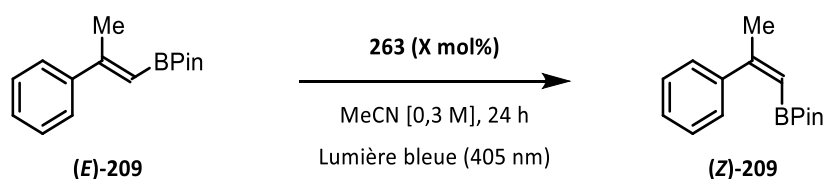


| Entrée | Solvant | Ratio (Z)-209/(E)-209 |
|--------|---------|-----------------------|
| 1 | THF | 93:7 |
| 2 | MeCN | 95:5 |
| 3 | DMF | 88:12 |
| 4 | Toluène | 80:20 |
| 5 | AcOEt | 85:15 |
| 6 | DMSO | 10:90 |
| 7 | MeOH | 55:45 |

Une série de quelques solvants de différentes natures (protiques, aprotiques, polaires et apolaires) a été étudiée. C'est l'acétonitrile qui a donné accès au meilleur résultat (**Tableau 26, entrée 2**). Le très faible résultat obtenu avec le DMSO peut s'expliquer par sa forte viscosité dynamique (1,99 cP) par rapport aux autres solvants, pour lesquels les valeurs sont plus faibles – entre 0,34 et 0,55 cP (**Tableau 26, entrée 6**). Le méthanol peut, quant à lui, réduire l'efficacité du processus en se coordonnant au vinylborane à la place du binaphtol, ce qui permettrait d'expliquer le plus faible ratio Z/E obtenu (**Tableau 26, entrée 7**).

Pour conclure cette optimisation, nous avons étudié la charge catalytique ainsi que la concentration du milieu réactionnel, à volume constant (1 mL) (**Tableau 27** et **Tableau 28**).

Tableau 27 : Variation de la charge catalytique

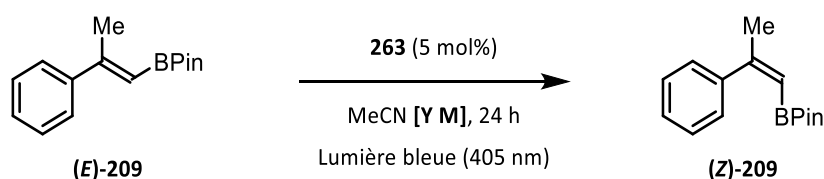


| Entrée | Charge catalytique | Ratio (Z)-209/(E)-209 |
|--------|--------------------|-----------------------|
| 1 | 20 mol% | 94:6 |
| 2 | 15 mol% | 95:5 |
| 3 | 10 mol% | 95:5 |
| 4 | 5 mol% | 95:5 |

Tout d'abord, la transformation n'apparaît pas vraisemblablement sensible à une variation de la charge catalytique. En effet, des ratios Z/E similaires sont obtenus avec un charge de 20

mol% et de 5 mol% (**Tableau 27**, entrées 1 à 4). Afin de diminuer au maximum la quantité de catalyseur utilisée, nous garderons une charge catalytique de 5 mol%.

Tableau 28 : Variation de la concentration

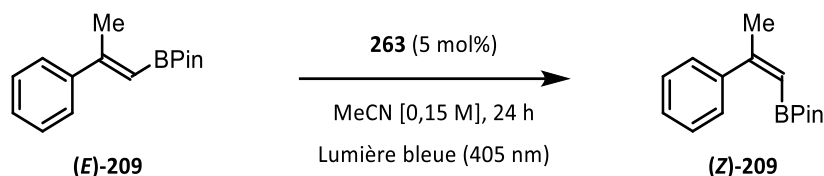


| Entrée | Concentration | Ratio (Z)-209/(E)-209 |
|--------|---------------|-----------------------|
| 1 | 0,07 M | 92:8 |
| 2 | 0,15 M | 95:5 |
| 3 | 0,3 M | 95:5 |

Enfin, la réaction ne semble pas non plus très sensible à une variation de la concentration. En effet, des ratios Z/E très proches sont obtenus (**Tableau 28**, entrées 1 à 3). Pour des raisons d'économie de catalyseur, nous conserverons une concentration de 0,15 M pour la suite de l'étude.

Afin de s'assurer du processus photochimique, nous avons réalisé quelques expériences de contrôle. Ces expériences nous ont également permis d'appréhender la robustesse de la transformation (**Tableau 29**).

Tableau 29 : Expériences de contrôle



| Entrée | Modification des conditions | Ratio (Z)-209/(E)-209 |
|--------|-----------------------------|-----------------------|
| 1 | - | 95:5 |
| 2 | Dans le noir | 0:100 |
| 3 | Dans le noir à 50 °C | 0:100 |
| 4 | Sous atmosphère d'air | 94:6 |
| 5 | MeCN dégazé | 95:5 |
| 6 | Sans catalyseur | 0:100 |

Ces essais démontrent que l'isomérisation se déroule bien sous contrôle cinétique *via* l'irradiation UV-visible à 405 nm. En effet, la lumière bleue est indispensable ; les réactions menées dans le noir à température ambiante et à 50 °C ne fournissant pas de produit (Z) (**Tableau 29**, entrées 1 à 3). L'efficacité du processus n'est pas affectée par la présence d'air ou d'oxygène (**Tableau 29**, entrées 4 et 5). Enfin, une expérience de contrôle sans catalyseur,

présentée lors de l'étude de la longueur d'onde d'irradiation, permet d'affirmer que le catalyseur **263** dérivé du BINOL est primordial pour réaliser cette transformation (**Tableau 29**, entrée 6).

e. Étude de la sensibilité

Comme nous l'avons introduit dans le chapitre précédent, nous avons également souhaité réaliser l'étude de la sensibilité de notre transformation développée par Glorius.¹²³

L'influence de plusieurs paramètres tels que la présence d'eau, la présence d'oxygène, l'intensité lumineuse, la température ainsi que la concentration, a été étudiée. Il faut rappeler que lorsqu'un paramètre est modifié, les autres restent inchangés. Les ratios Z/E obtenus sont déterminés par analyse GC-FID du mélange réactionnel et la déviation est calculée par rapport aux conditions optimales de référence (Ratio Z/E = 95:5 à 0,15 mmol).

Tableau 30 : Paramètres d'étude de la sensibilité de l'isomérisation E → Z de boronates

| Entrée | Paramètres | Conditions standards | Conditions étudiées | (Z)-209 | Déviations (%) |
|--------|---------------|----------------------|---------------------------|---------|----------------|
| 1 | Concentration | 0,15 M | Haute : 0,3 M | 95% | 0 |
| 2 | | | Basse : 0,07 M | 92% | -3 |
| 3 | Milieu | MeCN anhydre | MeCN/H ₂ O 9:1 | 80% | -16 |
| 4 | Atmosphère | Sous argon | MeCN dégazé | 95% | 0 |
| 5 | | | Sous air | 94% | -1 |
| 6 | Température | 35 °C | 25 °C ^[a] | 93% | -2 |
| 7 | | | 50 °C | 95% | 0 |
| 8 | Intensité (W) | d = 3 cm | Haute : d = 1 cm | 95% | 0 |
| 9 | | | Faible : d = 6 cm | 90% | -5 |
| 10 | Échelle | 0,15 mmol / 1 mL | 1,5 mmol / 10 mL | 93% | -2 |

^[a] Un ventilateur a été utilisé pour réduire la température.

Comme nous l'avons évoqué lors de l'optimisation, l'efficacité de l'isomérisation n'est pas affectée par une variation de la concentration (**Tableau 30**, entrées 1 et 2). Cependant, l'ajout d'eau à hauteur de 10% du volume réactionnel diminue significativement le ratio Z/E (**Tableau 30**, entrée 3). Enfin, lorsque les autres paramètres ont été modifiés, les résultats obtenus se sont maintenus à un très bon niveau (**Tableau 30**, entrées 4 à 10). Il est intéressant de souligner qu'une montée en échelle de la transformation sur un temps de réaction inchangé donne accès à un résultat très proche qu'avec les conditions d'isomérisation optimales.

Tous ces résultats permettant d'accéder au graphique reliant la déviation calculée à chaque paramètre étudié (**Figure 26**).

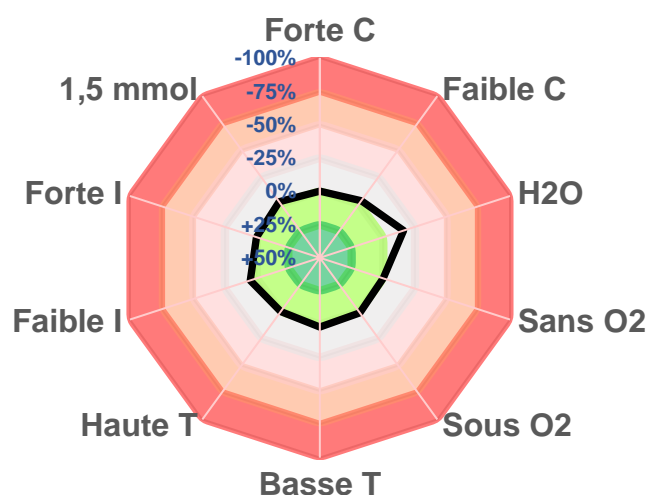


Figure 26 : Graphique de sensibilité correspondant

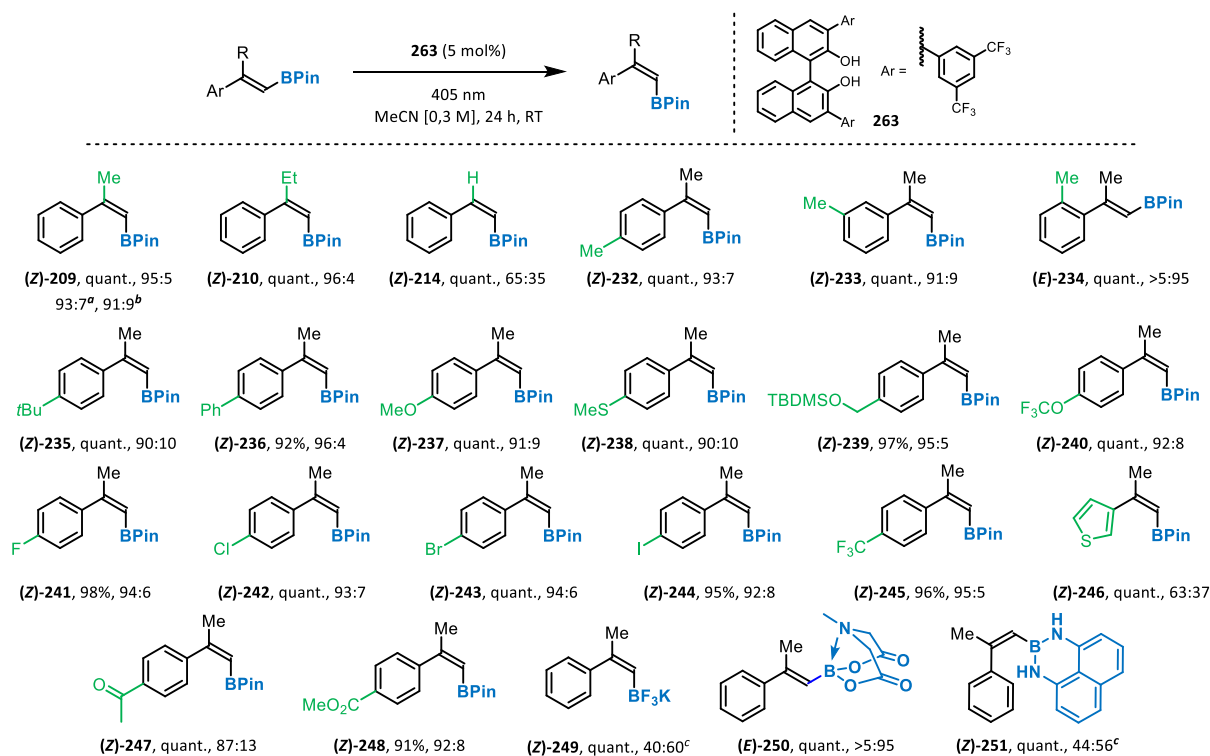
Nous pouvons donc conclure de cette étude que ce procédé d'isomérisation est très robuste. Seul un ajout assez important d'eau dans le milieu réactionnel entraîne une diminution du ratio Z/E observé après 24 heures de réaction. En effet, la formation de liaisons hydrogène peuvent être envisagées pour expliquer le mécanisme, la présence d'eau pourrait alors inhiber le processus.

f. Étude de l'isomérisation de boronates vinyliques β -substitués

Après avoir déterminé les conditions optimales et étudié la sensibilité de la transformation, nous avons voulu explorer une large gamme de substrats pour démontrer la versatilité de cette nouvelle méthode d'isomérisation. Pour cela, nous avons débuté par l'étude de l'isomérisation de boronates vinyliques β -substitués.

i. Étude du champ d'application

Nous avons étudié notre méthode d'isomérisation sur les différents substrats synthétisés au préalable (**Schéma 90**).



^[a] Réaction conduite à 1,5 mmol. ^[b] Réaction conduite à 1,5 mmol avec une charge catalytique de 1 mol% pendant 48 h. ^[c] Ratio Z/E déterminé par RMN ¹H.

Schéma 90 : Étude du champ d'application de l'isomérisation de boronates vinyliques β -substitués

Avant de détailler les résultats obtenus sur les différents substrats, il est important de rappeler qu'une montée en échelle de la transformation à 1,5 mmol permet d'accéder au produit (**Z**)-**209** avec un ratio Z/E de 93:7. De façon intéressante sur cette même échelle, l'utilisation d'une charge catalytique de 1 mol% sur un temps de réaction de 48 heures, permet également d'obtenir une composition photostationnaire très satisfaisante de 91:9 en faveur de l'isomère (Z).

L'introduction d'un groupement éthyle à la place d'un méthyle en position β donne accès à un excellent ratio Z/E de 96:4 ((**Z**)-**210**). Cependant, le ratio modeste observé avec le boronate disubstitué (**Z**)-**214** souligne l'importance de la présence d'un groupement en position β afin de déplacer l'équilibre photostationnaire vers la formation du produit de configuration (Z). Ensuite, nous avons étudié l'influence de la présence d'un groupement méthyle en position *para*, *méta* et *ortho* du cycle aromatique ((**Z**)-**232** à (**Z**)-**234**). L'efficacité du processus n'est pas affectée par la présence de ce groupement en position *para* et *méta*. En revanche, la présence de ce groupement méthyle en position *ortho* inhibe totalement l'isomérisation $E \rightarrow Z$ avec une conversion de l'isomère (E) en isomère (Z) inférieure à 5%, déterminée par RMN ¹H. Nous avons également observé ce phénomène lors de notre premier projet. En effet, l'augmentation de la gêne stérique empêche certainement la conjugaison du substrat (E) et bloque donc le phénomène d'isomérisation.

Nous avons alors étudié l'influence de différents groupements électro-donneurs. Les ratios *Z/E* obtenus sont très bons voire excellents ((**Z**)-235 à (**Z**)-238). L'alcool primaire (**Z**)-239 protégé par un groupement TBDMS a également été étudié et la conversion observée est excellente. La présence d'un groupement trifluorométhoxy OCF₃ est également très bien tolérée avec une composition photostationnaire de 92:8 ((**Z**)-240). Plusieurs halogènes en position *para* du cycle aromatique ont été étudiés tels qu'un atome de fluor, de chlore, de brome, d'iode ou bien encore le groupement trifluorométhyle (CF₃) ((**Z**)-241 à (**Z**)-245). Les résultats obtenus sont excellents. La présence d'un hétérocycle à cinq chaînons tel qu'un thiophène à la place du phényle ne permet pas d'accéder au produit de configuration (*Z*) de façon satisfaisante ((**Z**)-246). En effet, le ratio *Z/E* modéré de 63:37 obtenu peut s'expliquer par une diminution des interactions allyliques 1,3 dans l'isomère (*E*). Nous avons également étudié la présence de groupements électro-attracteurs tels qu'une cétone et un ester de méthyle en position *para* ((**Z**)-247 et (**Z**)-248). Alors que la présence de l'ester de méthyle n'affecte pas l'efficacité du processus, l'introduction d'une cétone donne accès à une composition photostationnaire légèrement plus faible.

Enfin, nous avons souhaité varier la nature des substituants de l'atome de bore. Pour cela, nous avons étudié les dérivés BF₃K, BMIDA et Bdan (respectivement ((**Z**)-249 à (**Z**)-251). Pour ces trois composés, les conversions observées sont faibles. En effet, aucune isomérisation du dérivé BMIDA n'a été observée. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'un doublet non liant sur l'azote qui, intramoléculairement, vient combler la lacune électronique du bore et donc empêcher la coordination du catalyseur sur l'atome de bore.¹⁷⁹ Le dérivé Bdan n'a fourni qu'un modeste ratio *Z/E* de 44:56. Ce résultat peut également s'expliquer par la donation du doublet non liant de l'azote sur l'orbitale p vacante de l'atome de bore, qui réduit fortement la possibilité pour le dérivé du BINOL de se coordiner au substrat.¹⁸⁰ Cependant, le faible ratio *Z/E* de 40:60 observé pour le sel de trifluoroborate est plus délicat à expliquer. En effet, la coordination du catalyseur devrait être impossible sur ce bore tétravalent, mais nous observons une légère conversion de l'isomère (*E*) en isomère (*Z*). Un processus de collision entre le substrat et le catalyseur peut être envisagé pour expliquer ce résultat.

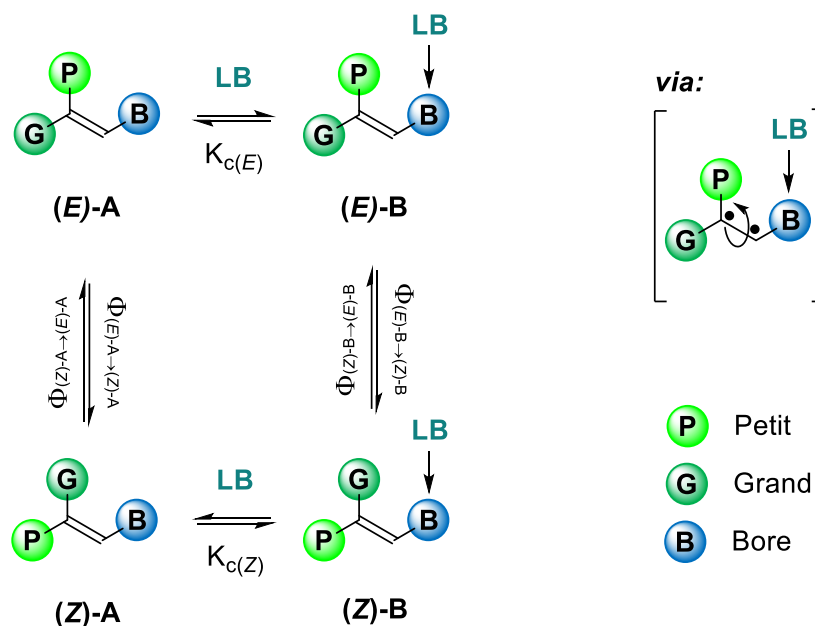
Après avoir étudié le champ d'application de notre méthode d'isomérisation *E*→*Z*, il nous est apparu intéressant d'en comprendre le mécanisme plus en détail et de vérifier les hypothèses mécanistiques émises au départ.

ii. Études mécanistiques

Afin de pouvoir étudier et rationaliser le mécanisme réactionnel de notre procédé d'isomérisation plus en détail, nous avons émis plusieurs hypothèses. Ces différentes hypothèses pourront ensuite être vérifiées à l'aide de plusieurs analyses mécanistiques (**Schéma 91**).

¹⁷⁹ Knapp, D. M.; Gillis, E. P.; Burke, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6961–6963.

¹⁸⁰ Noguchi, H.; Hojo, K.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 758–759.



L'objectif principal de ces études est de prouver la formation d'un chromophore par coordination du dérivé du BINOL sur le boronate. L'analyse mécanistique est sensiblement identique à celle détaillée dans le premier chapitre. L'unique différence réside dans le type de coordination. En effet, nous avons évoqué la coordination d'un catalyseur au cuivre lors du premier projet ; ici, il s'agit de la coordination d'une base de Lewis (LB) sur l'orbitale p vacante du bore.

Pour commencer, nous avons réalisé des études d'absorption UV-visible du catalyseur ainsi que de notre système d'isomérisation.

1. Spectroscopie UV-visible

Pour cela, nous avons préparé une solution du catalyseur **263** dans l'acétonitrile à une concentration de 0,1 mM afin d'obtenir le spectre d'absorption UV-visible du catalyseur seul (**Figure 27**).

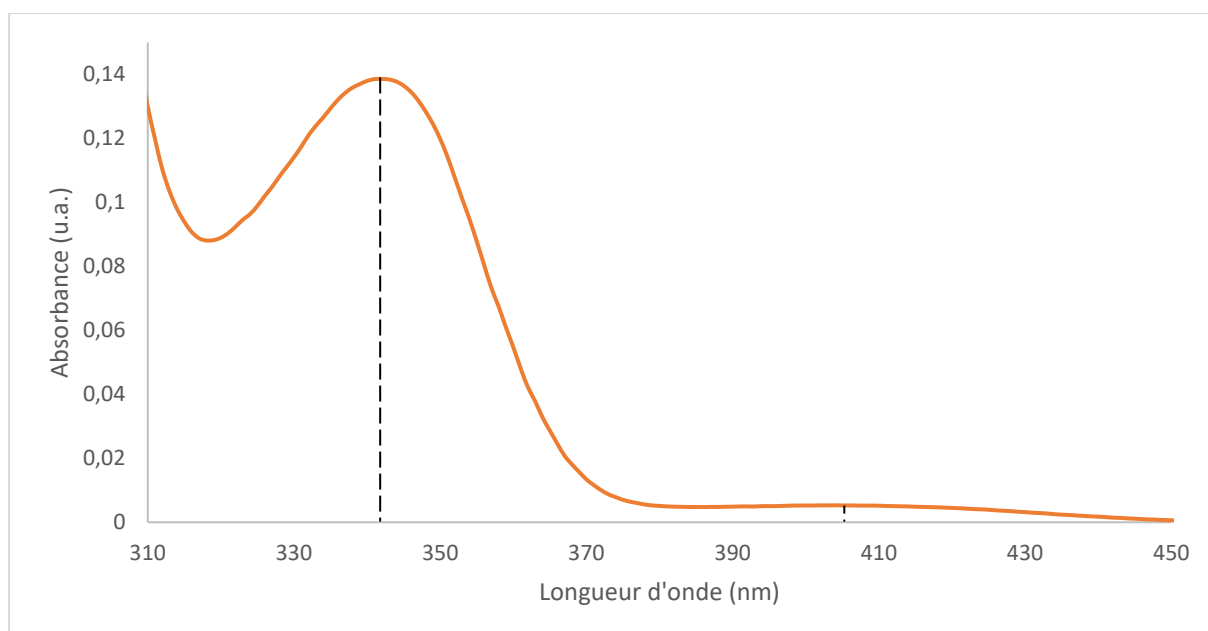


Figure 27 : Spectre d'absorption UV-visible du binaphtol 263

Nous avons alors observé un maximum d'absorbance à une longueur d'onde de 342 nm. Un léger pic d'absorption a également été observé à une longueur d'onde de 404 nm.

Ensuite, nous avons décidé de mesurer l'absorption des substrats **(E)-209** (courbe orange) et **(Z)-209** (courbe rouge) seuls à des concentrations égales de 0,1 mM (Figure 28). Nous avons également mesuré l'absorption de plusieurs mélanges :

- Le substrat **(E)-209** et le catalyseur **263** en mélange équimolaire à une concentration de 0,1 mM (courbe bleue).
- Le substrat **(Z)-209** et le catalyseur **263** en mélange équimolaire à une concentration de 0,1 mM (courbe grise).

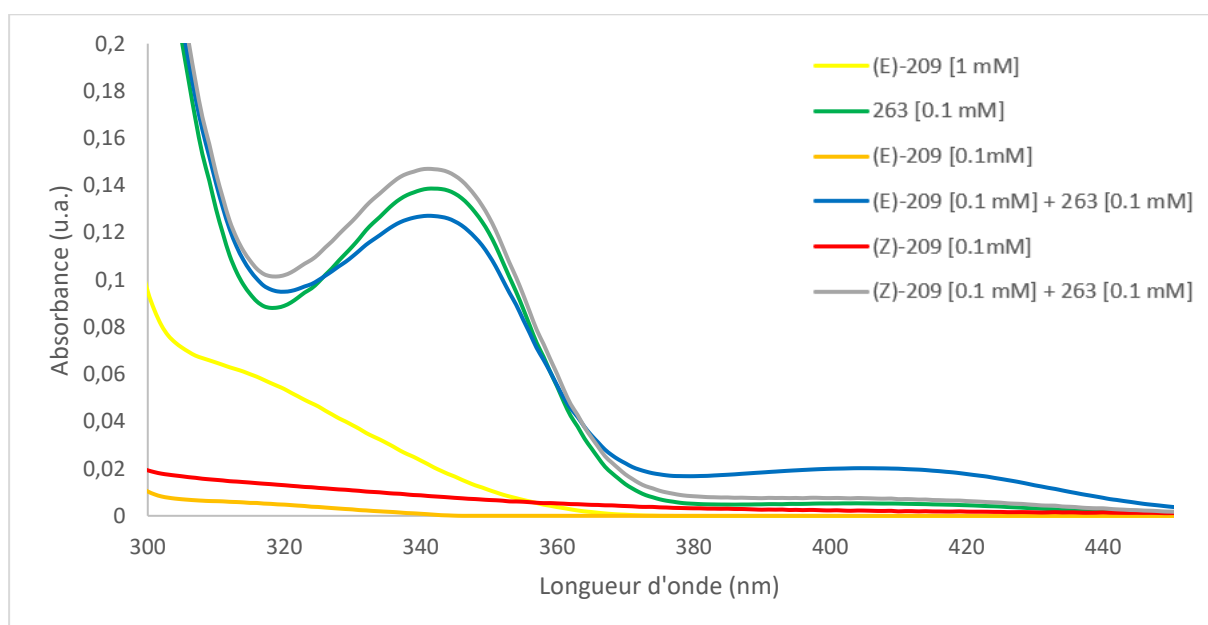


Figure 28 : Spectres d'absorption UV-visible des différents mélanges

Alors que les profils des spectres d'absorption du catalyseur **263** et du mélange (**Z**)-**209/263** sont similaires, le spectre d'absorption du mélange (**E**)-**209/263** est très intéressant. En effet, un léger effet hyperchrome a été observé à une longueur d'onde de 404 nm. Afin de confirmer cette observation, nous avons mesuré l'absorbance de l'isomère (**E**) à une concentration plus élevée de 1 mM (*courbe jaune*). Ce substrat, même à plus haute concentration, n'absorbe pas du tout dans le domaine de longueur d'onde au-delà de 350 nm. Étant donné que cet effet n'est observé qu'avec le produit de configuration (**E**), cela explique la sélectivité du processus dans le sens $E \rightarrow Z$. En effet, la conjugaison dans l'isomère (**E**) explique l'augmentation de l'absorbance, ce qui n'est pas le cas dans l'isomère (**Z**) (**Figure 29**). Enfin, cet effet ayant lieu à une longueur d'onde de 404 nm, cela explique certainement l'efficacité de la lampe utilisée ayant une longueur d'onde d'irradiation de 405 nm.

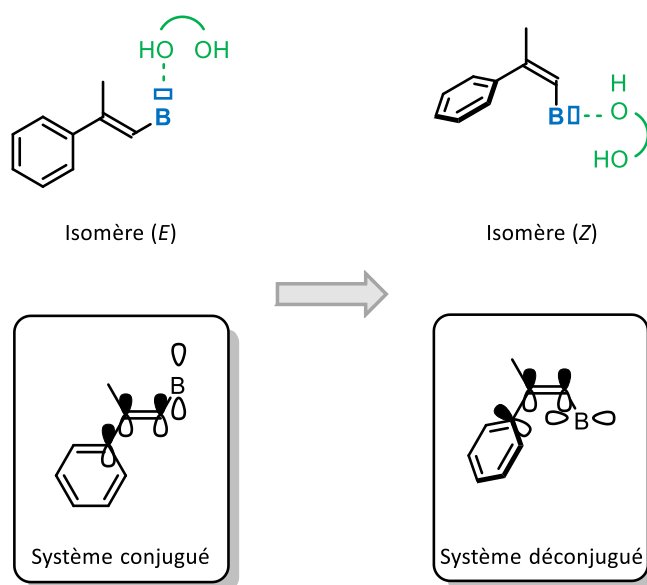


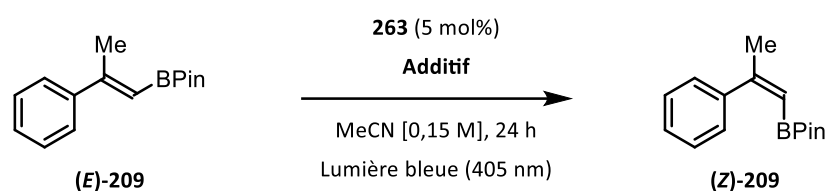
Figure 29 : Coordination du catalyseur sur les isomères (**E**) et (**Z**) et sélectivité

Afin d'avoir une idée du type d'état excité impliqué dans ce processus, nous avons décidé d'ajouter des espèces « quenchers » dans nos conditions d'isomérisation.

2. Ajout d'espèces « quenchers »

Pour cela, nous avons sélectionné trois « quenchers ». Tout d'abord, le 1,3-cyclohexadiène et le dioxygène connus pour neutraliser les états de triplet, ainsi que l'azulène, connu pour neutraliser aussi bien les états de triplet et les états de singulet (**Tableau 31**).

Tableau 31 : Étude d'ajout de "quenchers"



| Entrée | Additif | Ratio (Z)-209/(E)-209 |
|--------|----------------------------|-----------------------|
| 1 | - | 95:5 |
| 2 | 1,3-cyclohexadiène (1 éq.) | 95:5 |
| 3 | O ₂ | 94:6 |
| 4 | Azulène (1 éq.) | 10:90 |

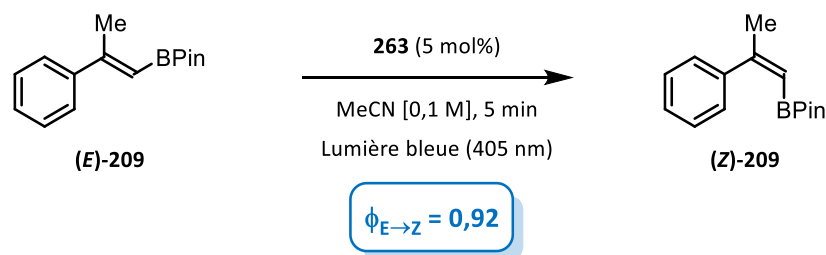
La présence de 1,3-cyclohexadiène permet d'accéder à l'isomère (Z) avec la même conversion obtenue qu'avec les conditions d'isomérisation optimales (**Tableau 31**, entrée 2). Nous observons le même résultat lorsque la réaction est conduite sous atmosphère de dioxygène (**Tableau 31**, entrée 3). En revanche, il apparaît de manière très explicite que l'ajout d'azulène réduit fortement l'efficacité de la transformation (**Tableau 31**, entrée 4). Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que notre transformation implique la présence d'un état de singulet (S₁).

Nous avons ensuite voulu déterminer le rendement quantique de cette transformation afin d'avoir une information précise quant à l'efficacité du processus.

3. Détermination de rendements quantiques

Pour déterminer les rendements quantiques du processus d'isomérisation $E \rightarrow Z$ ainsi que du processus inverse $Z \rightarrow E$, nous avons suivi la même procédure introduite lors du premier chapitre. Une procédure expérimentale détaillée est présentée dans la partie expérimentale du manuscrit.

Dans le cadre de cette transformation, après avoir déterminé le flux de photons de la lampe de longueur d'onde d'irradiation de 405 nm par actinométrie, nous avons conduit trois réactions parallèles sur un temps de 5 minutes afin de déterminer le rendement quantique (**Schéma 92**).

Schéma 92 : Rendement quantique déterminé pour le processus $E \rightarrow Z$

La conversion moyenne sur trois expériences, déterminée par GC-FID, de l'isomère (*E*) en 5 minutes a été de 0,65%. À partir de cette donnée, nous avons pu déterminer le rendement quantique :

$$\phi_{(E)-B \rightarrow (Z)-B} = 0,92$$

En l'absence du catalyseur **263**, aucune conversion n'est observée. Il en est de même lorsque l'isomère (*Z*) seul est soumis aux conditions d'isomérisation. Nous pouvons donc en conclure que :

$$\phi_{(E)-A \rightarrow (Z)-A} = \phi_{(Z)-A \rightarrow (E)-A} = \phi_{(E)-B \rightarrow (Z)-B} = 0$$

Par la suite, nous avons étudié l'évolution de la composition photostationnaire *Z/E* en fonction du temps d'irradiation.

4. Étude de l'évolution de la composition photostationnaire en fonction du temps

Pour cela, nous avons réalisé trois études différentes, en utilisant respectivement 1 mol%, 5 mol% et 10 mol% de catalyseur **263** (**Figure 30** et **Figure 31** et **Figure 32**).

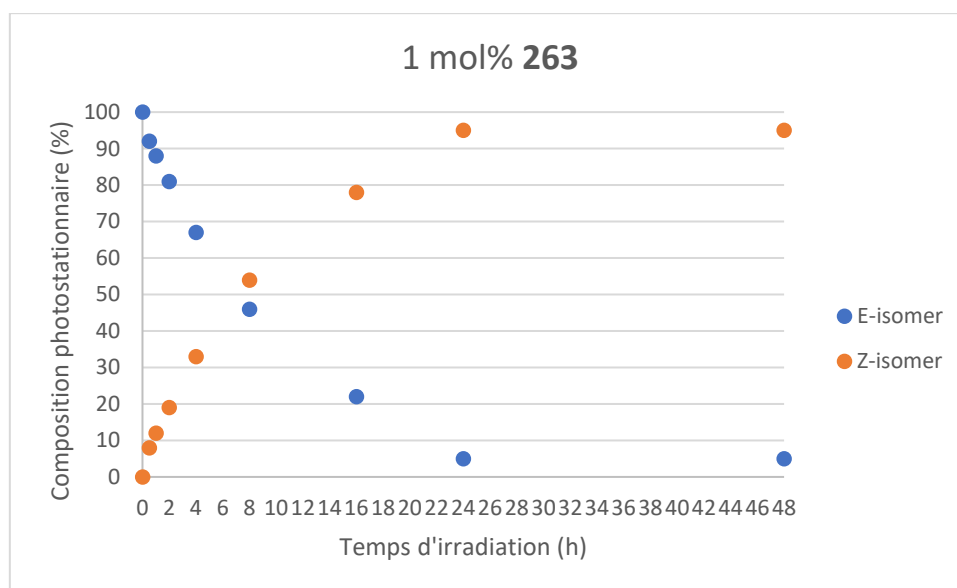


Figure 30 : Profil cinétique obtenu avec 1 mol% de catalyseur 263

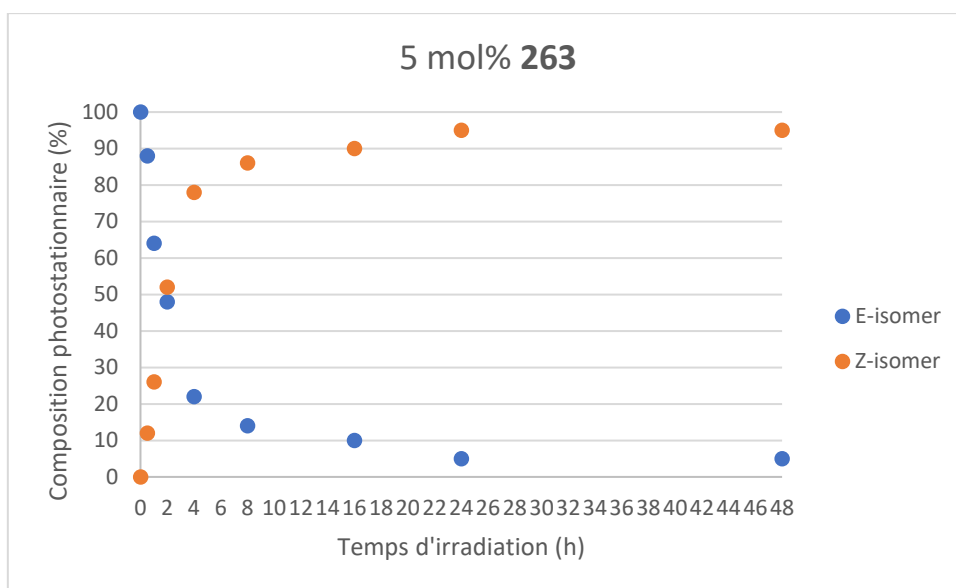


Figure 31 : Profil cinétique obtenu avec 5 mol% de catalyseur 263

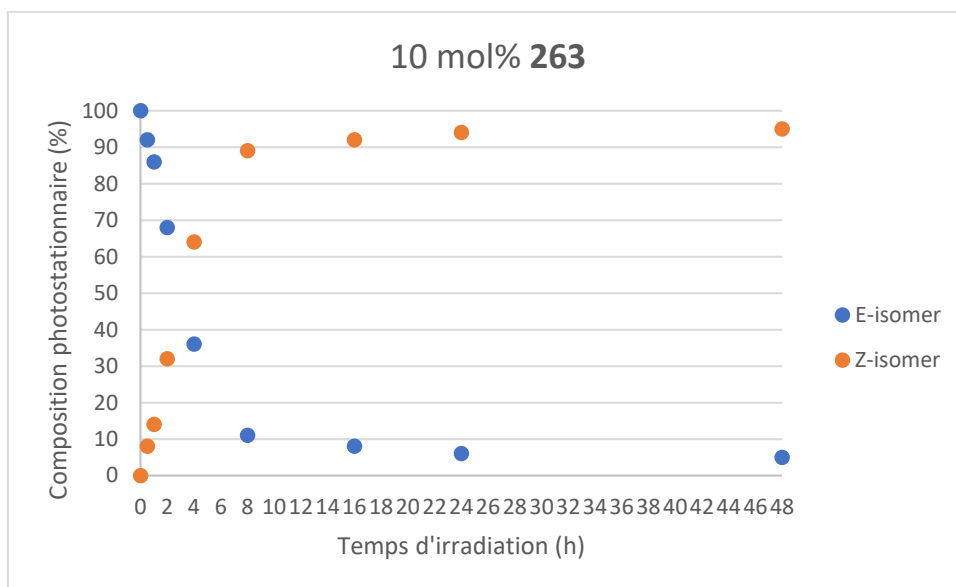


Figure 32 : Profil cinétique obtenu avec 10 mol% de catalyseur 263

Nous avons ensuite combiné ces trois courbes afin de les comparer (**Figure 33**).

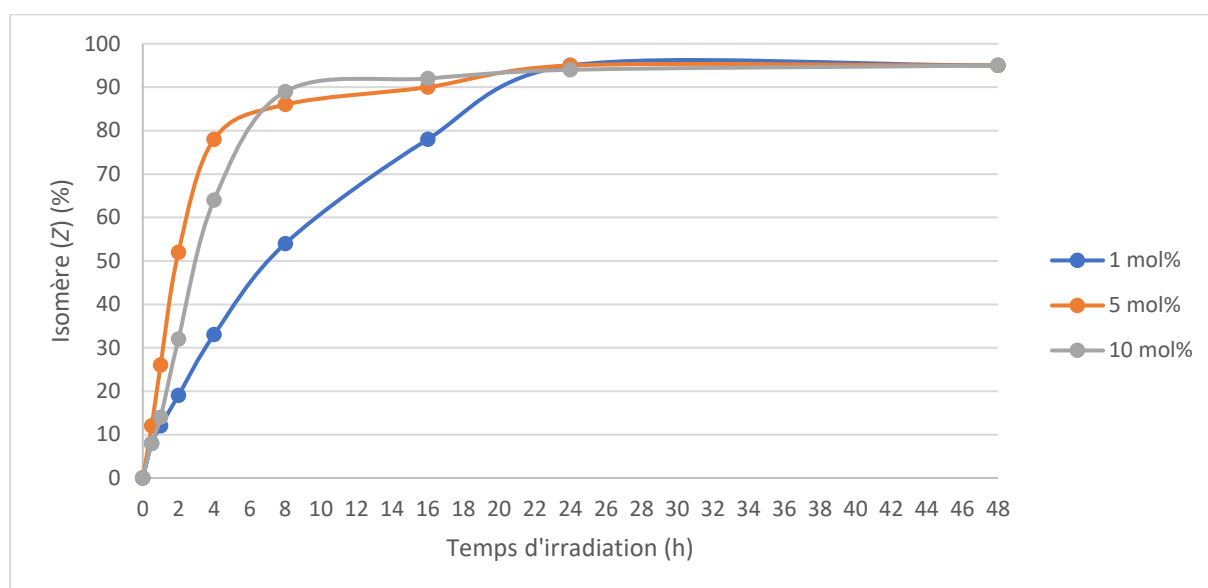


Figure 33 : Comparaison des profils cinétiques en fonction de la charge catalytique utilisée

Nous observons alors que la transformation est plus lente lorsque nous utilisons seulement 1 mol% de catalyseur **263** (*courbe bleue*). Cela explique le fait que, lors de la montée en échelle, nous avons dû conduire la réaction pendant 48 h afin d'atteindre un ratio Z/E convenable. Dans ces trois cas, un équilibre photostationnaire de 95:5 est atteint aux alentours de 24 h d'irradiation.

Nous avons cherché à étudier le profil cinétique de la réaction en fonction des substrats utilisés. L'introduction de groupements électro-donneurs et électro-attracteurs en position *para* a alors été étudiée afin d'observer le profil cinétique de l'isomérisation dans ces deux cas.

5. Études de profils cinétiques

Tout d'abord, nous avons introduit dans le même milieu réactionnel les substrats (**E**)-**237** et (**E**)-**248** en compétition, à concentration égale, afin de savoir si un substrat était plus réactif par rapport à l'autre dans ce processus d'isomérisation (**Figure 34**).

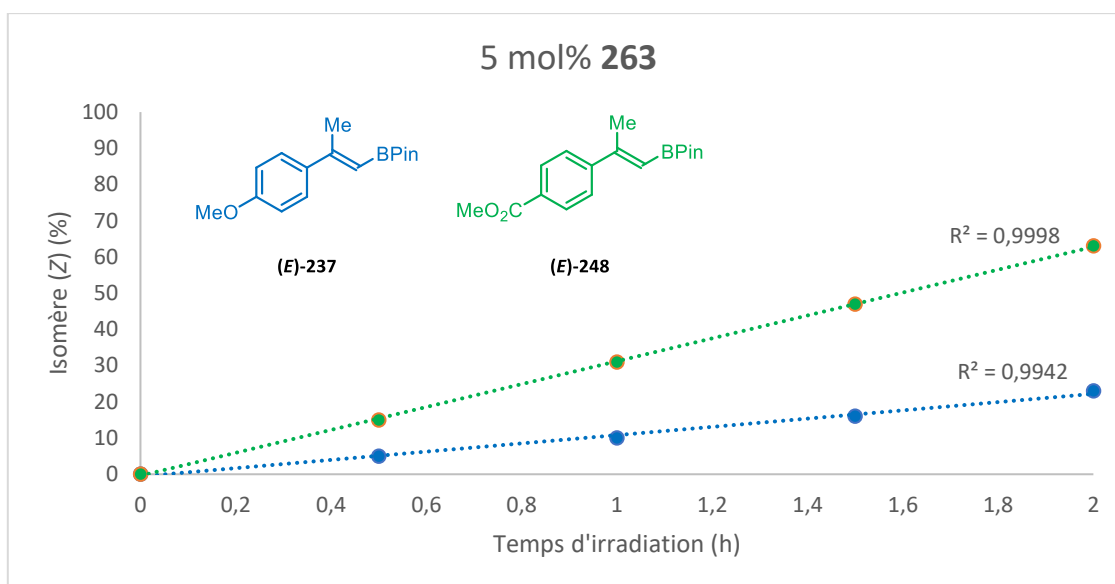


Figure 34 : Compétition d'isomérisation entre les substrats (E)-237 et (E)-248

Nous avons décidé de conduire cet essai sur un temps d'irradiation de 2 h afin d'être dans la zone linéaire du profil cinétique, présenté dans la partie précédente (**Figure 33**). En effet, nous avons démontré qu'un équilibre photostationnaire était atteint après 24 heures d'irradiation pour la quasi-majorité des substrats étudiés ; il est donc important de réaliser cette étude sur les premières heures d'irradiation afin d'observer les possibles différences en termes de vitesse réactionnelle. Comme nous pouvons le voir, après 2 heures de réaction, le ratio Z/E pour le substrat **(E)-237** est de 23:77 alors qu'il est de 63:37 pour le substrat **(E)-248**. Après avoir observé ce phénomène, nous avons cherché à trouver une explication.

Pour cela, nous avons étudié l'évolution de la composition photostationnaire au cours du temps pour différents substrats portant différents groupements électro-donneurs et électro-attracteurs (**Figure 35**).

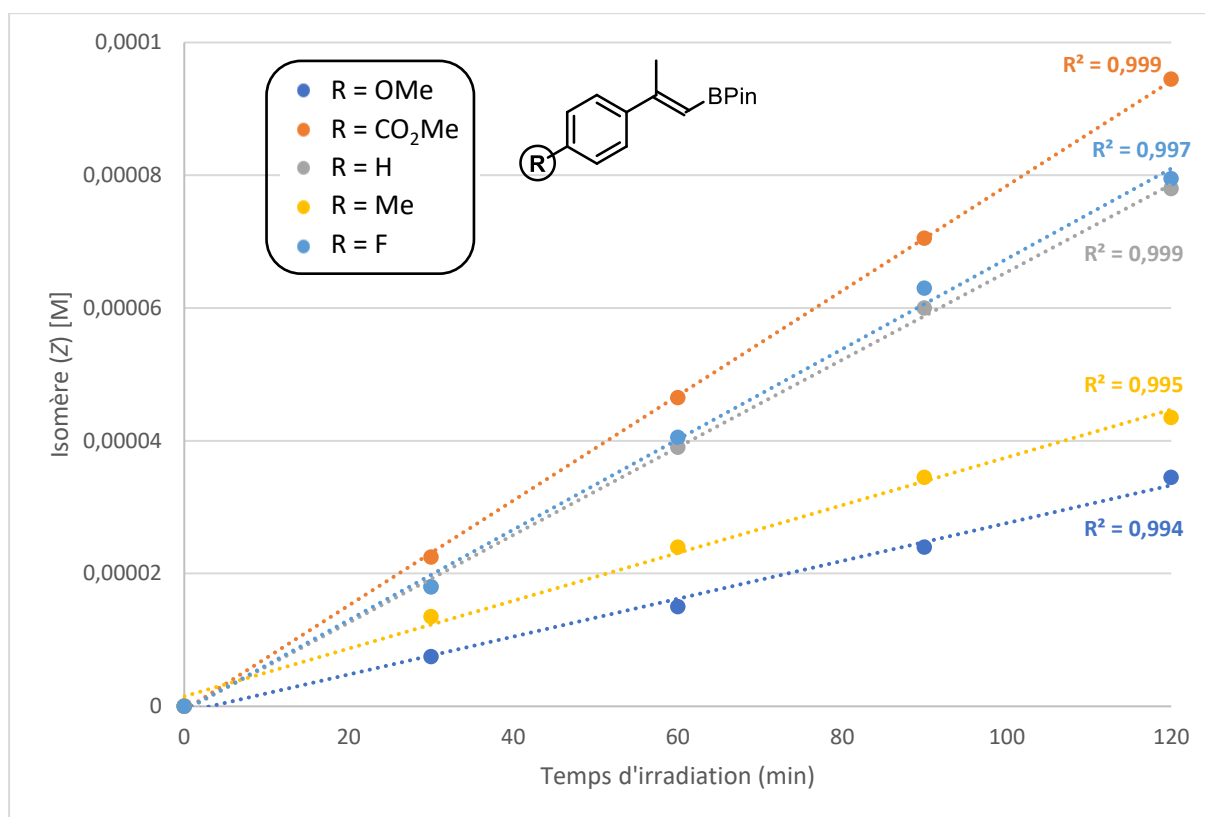


Figure 35 : Evolution du nombre de mole de l'isomère (Z) au cours du temps pour différents substrats

Il apparaît assez nettement que les profils cinétiques sont bien différents en fonction de la nature électronique du groupement en position *para* de la partie aromatique du substrat (**Tableau 32**). On notera Y_R la conversion en isomère (Z) comportant un substituant R en position *para*.

Tableau 32 : Résultats obtenus lors de l'étude de l'isomérisation de différents substrats

| Entrée | R | $Y_{R, 0min}$ | $Y_{R, 30min}$ | $Y_{R, 60min}$ | $Y_{R, 90min}$ | $Y_{R, 120min}$ |
|--------|--------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| 1 | OMe | 0% | 5% | 10% | 16% | 23% |
| 2 | Me | 0% | 9% | 16% | 23% | 29% |
| 3 | H | 0% | 12% | 26% | 40% | 52% |
| 4 | F | 0% | 12% | 27% | 42% | 53% |
| 5 | CO ₂ Me | 0% | 15% | 31% | 47% | 63% |

Il nous est alors paru intéressant de calculer les constantes de vitesse relatives (k_{rel}) par rapport au substrat modèle (**E**)-209 comportant un atome d'hydrogène en position *para* (**Tableau 33**).

Tableau 33 : Constantes de vitesse réactionnelles relatives calculées

| Entrée | R | dZ/dt (M/min) | k _{rel} |
|--------|--------------------|----------------------|------------------|
| 1 | OMe | 2,9.10 ⁻⁷ | 0,44 |
| 2 | Me | 3,6.10 ⁻⁷ | 0,55 |
| 3 | H | 6,6.10 ⁻⁷ | 1 |
| 4 | F | 6,8.10 ⁻⁷ | 1,03 |
| 5 | CO ₂ Me | 7,9.10 ⁻⁷ | 1,20 |

Étant donné que la nature électronique de la partie aromatique joue un rôle important dans le profil cinétique de la réaction, nous avons décidé de corrélérer ces résultats avec le paramètre de Hammett des substituants présents sur ces cinq substrats.

En effet, l'équation de Hammett, mise en évidence par Louis P. Hammett en 1937, permet de relier les rendements obtenus lors d'une réaction avec la nature électronique des substituants en position *mé*ta ou *para*.^{181,182} Il décrit l'équation reliant la constante d'équilibre de la réaction avec un substituant R (K), la constante d'équilibre de la réaction de référence avec un atome d'hydrogène à la place du substituant R (K₀) et un paramètre caractéristique du substituant R (σ). Ce paramètre est alors appelé constante de Hammett. Il est aussi question d'un paramètre dépendant du type de la réaction envisagée (ρ). Il est également possible de faire l'analogie avec les vitesses réactionnelles à la place des constantes d'équilibre.

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma \rho$$

Pour déterminer les paramètres intrinsèques à chaque substituant, Hammett a étudié la dissociation de l'acide benzoïque dans l'eau à 25 °C (**Schéma 93**).

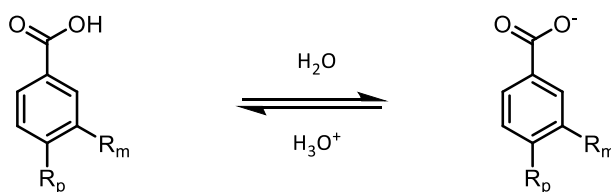


Schéma 93 : Dissociation de l'acide benzoïque dans l'eau à 25 °C

La valeur du paramètre de Hammett peut être positive ou négative. Les groupements ayant des paramètres positifs augmentent le caractère acide du substrat. En revanche, les groupements ayant des paramètres négatifs déstabilisent la base conjuguée et défavorisent donc la dissociation de l'acide benzoïque. Généralement, en ce qui concerne la position *para*, les groupements à constante positive sont de nature électro-attracteur alors que les groupements à constante négative sont plutôt de nature électro-donneur.

¹⁸¹ Hammett, L. P. *Chem. Rev.* **1935**, 17, 125–136.

¹⁸² Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96–103.

Nous avons donc relié les constantes relatives précédemment calculées avec le paramètre de Hammett propre à chaque substituant étudié (**Figure 36**).

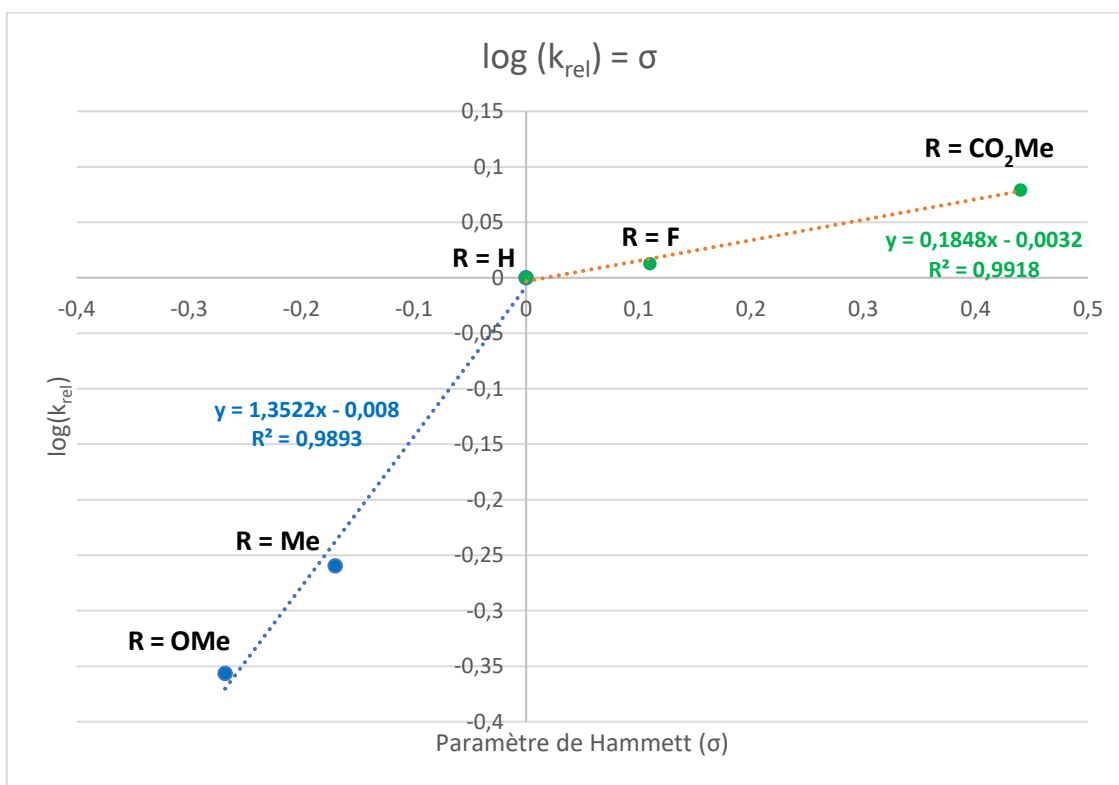


Figure 36 : Corrélation entre le paramètre de Hammett et la vitesse réactionnelle relative

Nous pouvons observer deux courbes distinctes, l'une concernant les groupements électro-donneurs (OMe et Me) et l'autre concernant les groupements électro-attracteurs (F et CO₂Me). Nous pouvons donc déduire de ces résultats que la vitesse du processus d'isomérisation que nous avons développé est favorisée par la présence de groupements électro-attracteurs. Ces observations mettent en exergue l'influence de l'acidité de l'atome de bore sur l'efficacité du processus et supportent l'hypothèse émise sur la coordination du BINOL sur l'atome de bore pour permettre l'isomérisation $E \rightarrow Z$ de la liaison double.

En effet, lorsqu'un groupement électro-attracteur (A) tel qu'un ester de méthyle est positionné en position *para* du cycle aromatique, la densité électronique autour de l'atome de bore est moins importante qu'en temps normal (**Figure 37**).

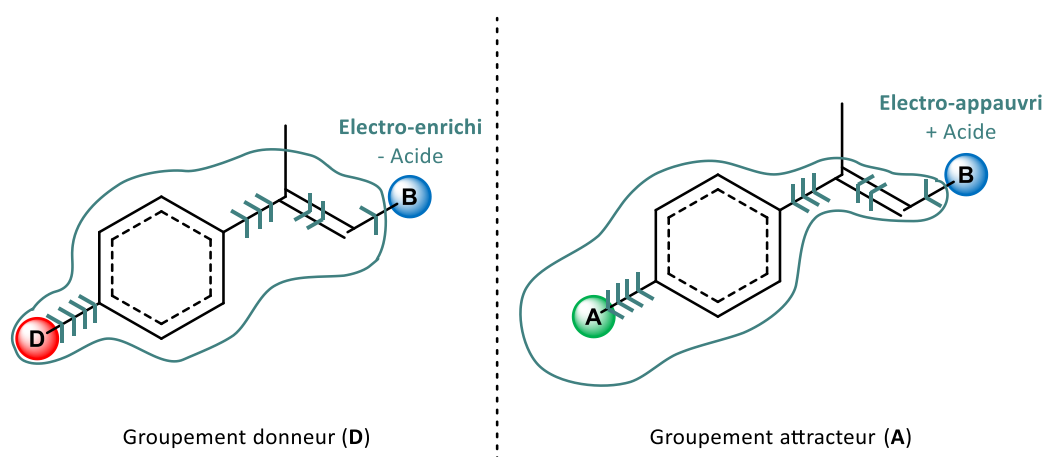


Figure 37 : Densité électronique en fonction du groupement en position para

Le caractère d'acide de Lewis du bore est alors plus important, favorisant certainement la coordination du dérivé du BINOL et rendant le processus d'isomérisation $E \rightarrow Z$ plus efficace. À l'inverse, la présence d'un groupement électro-donneur (D) tel qu'un méthoxy, augmente la densité électronique présente autour de l'atome de bore défavorisant le processus d'isomérisation. Cela permet donc d'expliquer les différences de profils cinétiques observées.

Pour terminer l'étude du mécanisme, nous avons décidé d'utiliser les dérivés du BINOL mono- et diprotégé synthétisés précédemment afin d'avoir une information supplémentaire sur le type de coordination du BINOL sur l'atome de bore.

6. Influence de la structure du catalyseur

Nous suggérons une coordination du BINOL sur l'atome de bore afin de former un chromophore qui, après photo-excitation, permettrait l'isomérisation de l'oléfine (**Schéma 94**).

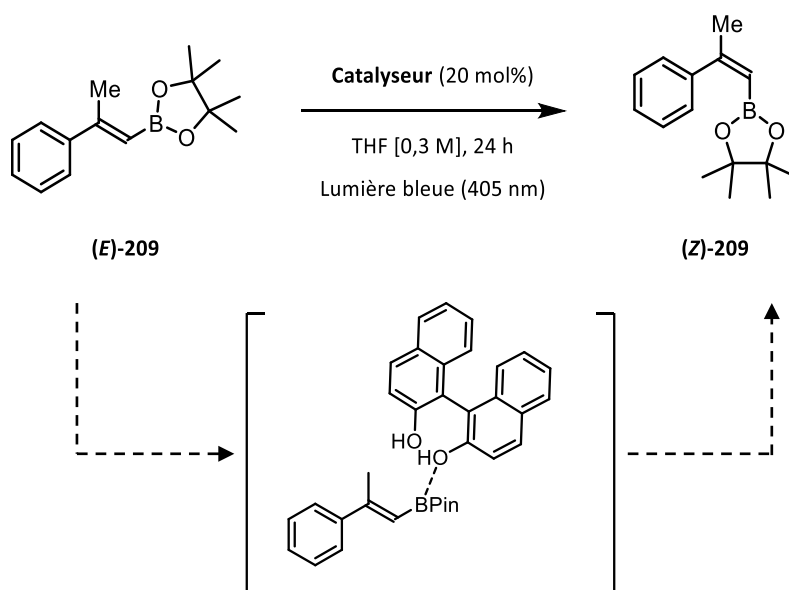
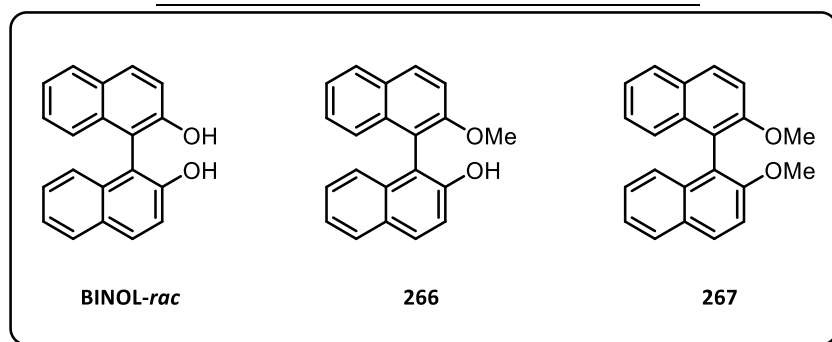


Schéma 94 : Phénomène de coordination du catalyseur sur le substrat d'étude

Pour obtenir une information additionnelle, nous avons synthétisé les catalyseurs **266** et **267** afin de les étudier dans ce processus (**Tableau 34**).

Tableau 34 : Étude de la structure du catalyseur

| Entrée | Catalyseur | Ratio Z/E |
|--------|-------------------|-----------|
| 1 | BINOL- <i>rac</i> | 88:12 |
| 2 | 266 | 80:20 |
| 3 | 267 | 18:82 |



Les essais ont été réalisés dans les premières conditions d'isomérisation que nous avons étudiées et non dans les conditions d'isomérisation optimales. Nous avons comparé les ratios Z/E d'isomérisation avec le BINOL racémique et les dérivés binaphtyles mono- et di-méthoxylé. La présence d'une seule fonction phénol n'affecte pas vraiment l'efficacité du processus (**Tableau 34**, entrées 1 et 2) tandis que le catalyseur di-méthoxylé **267** ne fournit que 18% de l'isomère (Z) (**Tableau 34**, entrée 3). Ces résultats illustrent la nécessité d'avoir au moins une fonction OH libre présente sur le catalyseur pour réaliser l'isomérisation de la liaison double. En effet, la présence d'une fonction OH libre permettrait soit un échange de ligand ou bien des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène du boronate, comme nous l'avons explicité dans l'introduction. La sensibilité de la transformation à l'eau permet de mettre en exergue la possibilité de formation de liaisons hydrogène. Il est également plausible d'avoir les deux phénomènes d'activation évoqués lors du processus d'isomérisation.

Avant d'émettre une proposition mécanistique précise de ce nouveau processus d'isomérisation de boronates, nous avons souhaité étudier ce processus sur des boronates vinyliques α -substitués.

g. Étude de l'isomérisation de boronates α -substitués

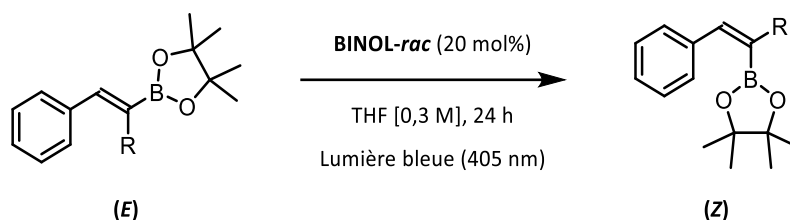
En effet, à notre connaissance, il n'existe à ce jour qu'un seul exemple d'isomérisation de boronates vinyliques α -substitués où un unique substrat a été étudié.⁸⁴ C'est l'une des raisons pour lesquelles nous avons décidé d'étudier cette transformation.

Dans cette partie, il est à souligner que le carbone étant prioritaire par rapport au bore d'après les règles CIP, le substrat de départ est donc de géométrie (Z). Cependant, l'isomérisation

étant régi par des raisons stériques et pour des raisons d'homogénéité, nous continuerons de dénommer les produits de départ (*E*) et les produits d'arrivée désirés (*Z*).

Pour débiter, nous avons étudié ces substrats en les soumettant aux premières conditions établies précédemment pour l'étude des boronates β -substitués (**Tableau 35**).

Tableau 35 : Premiers essais d'isomérisation de boronates vinyliques α -substitués

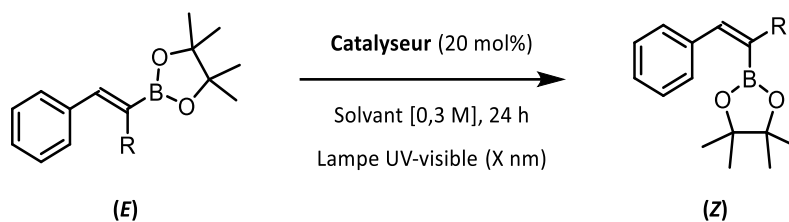


| Entrée | R | Substrat | Variation de condition | Ratio Z/E |
|--------|--------------|----------------|--------------------------------|-----------|
| 1 | Me | (E)-255 | - | 25:75 |
| 2 | <i>n</i> -Pr | (E)-256 | - | 42:58 |
| 3 | Ph | (E)-257 | - | 1:99 |
| 4 | <i>n</i> -Pr | (E)-256 | 365 nm, sans BINOL- <i>rac</i> | 8:92 |
| 5 | <i>n</i> -Pr | (E)-256 | 365 nm | 40:60 |

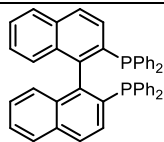
Tout d'abord, nous avons étudié les substrats **(E)-255**, **(E)-256** et **(E)-257** comportant respectivement un groupement méthyle, propyle et phényle en position α (**Tableau 35**, entrées 1 à 3). Le premier résultat obtenu avec le substrat α -méthylé est nettement moins bon que celui obtenu dans les mêmes conditions pour son homologue β -méthylé (ratio Z/E 88:12). Ce résultat démontre la difficulté d'accéder aux isomères (*Z*) α -substitués. Afin de favoriser le déplacement de l'équilibre photostationnaire vers la formation du produit de configuration (*Z*), nous avons étudié le substrat **(E)-256**. L'introduction du groupement propyle a permis d'augmenter légèrement le ratio Z/E obtenu (entrée 2). Enfin, l'introduction d'un phényle n'a permis aucune conversion de l'isomère (*E*) en isomère (*Z*) (entrée 3). Nous avons alors essayé d'irradier le substrat **(E)-256** avec une longueur d'onde du domaine UV, plus énergétique (**Tableau 35**, entrées 4 et 5). Cela n'a malheureusement pas permis d'améliorer le résultat, bien que le résultat obtenu sans BINOL-*rac* démontre une nouvelle fois l'importance du catalyseur.

Nous avons ensuite souhaité étudier différents ligands diphosphino commerciaux pouvant également jouer le rôle de base de Lewis (**Tableau 36**).

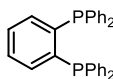
Tableau 36 : Étude de différentes phosphines



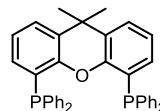
| Entrée | R | Substrat | Catalyseur | Solvant | Longueur d'onde | Ratio Z/E |
|--------|--------------|----------|-------------------|---------|-----------------|-----------|
| 1 | Me | (E)-255 | BINAP- <i>rac</i> | THF | 405 nm | 45:55 |
| 2 | <i>n</i> -Pr | (E)-256 | BINAP- <i>rac</i> | THF | 405 nm | 45:55 |
| 3 | Me | (E)-255 | BINAP- <i>rac</i> | THF | 365 nm | 45:55 |
| 4 | Me | (E)-255 | Dppbz | THF | 405 nm | 33:67 |
| 5 | Me | (E)-255 | XantPhos | THF | 405 nm | 27:73 |
| 6 | Me | (E)-255 | BINAP- <i>rac</i> | MeCN | 405 nm | 47:53 |



BINAP-*rac*



Dppbz

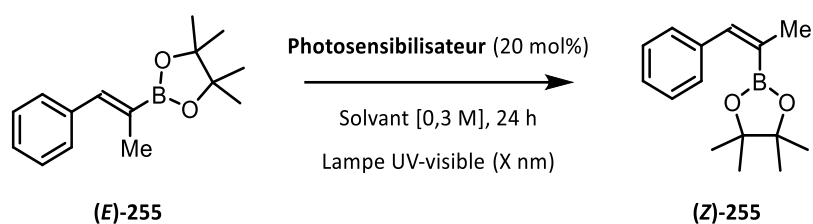


XantPhos

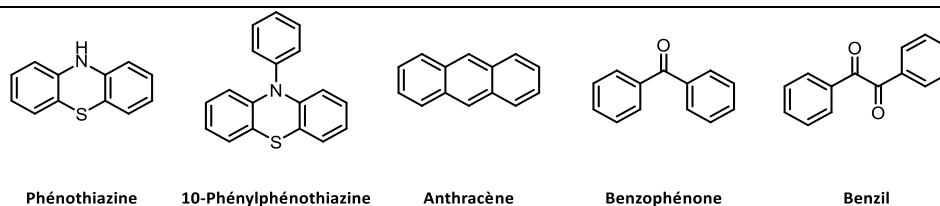
L'utilisation du BINAP sous forme racémique avec les substrats α -méthyle et α -propyle permet d'accéder à l'isomère (Z) avec un ratio Z/E de 45:55, résultat indépendant de la longueur d'onde d'irradiation utilisée (**Tableau 36, entrées 1 à 3**). Nous avons étudié deux autres espèces, le Dppbz et le XantPhos, qui n'ont pas permis d'améliorer l'efficacité du processus (**Tableau 36, entrées 4 et 5**). Enfin, l'utilisation de l'acétonitrile en tant que solvant à la place du THF a permis d'augmenter très légèrement le ratio Z/E obtenu en faveur de la formation du produit de configuration (Z) (**Tableau 36, entrée 6**).

Les résultats obtenus n'étant pas vraiment satisfaisants, nous avons décidé d'utiliser des photosensibilisateurs communs afin d'étudier leur effet dans le cadre de cette transformation, cette fois-ci par transfert d'énergie (**Tableau 37**).

Tableau 37 : Étude de photosensibilisateurs communs



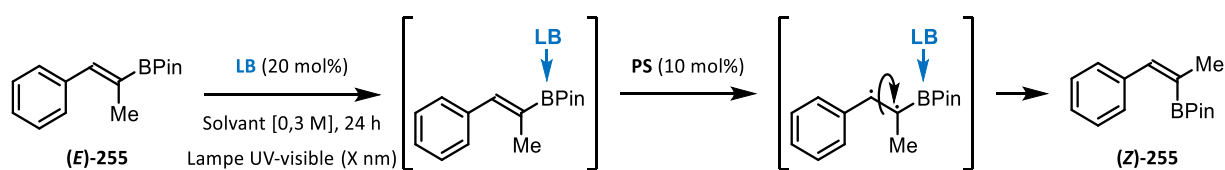
| Entrée | Photosensibilisateur | Solvant | Longueur d'onde | Ratio Z/E |
|--------|-------------------------------|---------|-----------------|-----------|
| 1 | Phénothiazine | THF | 405 nm | 43:57 |
| 2 | Phénothiazine | MeCN | 405 nm | 56:44 |
| 3 | Phénothiazine | DMF | 405 nm | 48:52 |
| 4 | 10-Phénylphénothiazine | MeCN | 405 nm | 56:44 |
| 5 | Anthracène | MeCN | 365 nm | 48:52 |
| 6 | Benzophénone | MeCN | 405 nm | 54:46 |
| 7 | Benzophénone | MeCN | 365 nm | 56:44 |
| 8 | Benzil | MeCN | 365 nm | 52:48 |
| 9 | Ir(ppy) ₃ (2 mol%) | MeCN | 450 nm | 45:55 |



Nous avons commencé par étudier la phénothiazine pour réaliser l'isomérisation de ces boronates (**Tableau 37**, entrées 1 à 3). L'utilisation de cette espèce permet d'améliorer l'efficacité du processus avec un ratio Z/E de 56:44 obtenu dans l'acétonitrile (entrée 2). L'utilisation de son analogue 10-phénylphénothiazine donne accès au même résultat (**Tableau 37**, entrée 4). Par la suite, l'utilisation d'autres photosensibilisateurs organiques, même à une longueur d'onde d'irradiation de 365 nm, n'a pas permis de favoriser davantage la formation de l'isomère (Z) (**Tableau 37**, entrées 5 à 8). Enfin, nous avons testé un complexe métallique à base d'iridium, utilisé dans le cadre de l'isomérisation de boronates développée par Gilmour,⁷² sans résultat concluant (**Tableau 37**, entrée 9).

Après avoir réalisé tous ces essais, nous avons imaginé une nouvelle façon de rendre le processus d'isomérisation plus efficace. En effet, nous avons émis l'hypothèse que l'utilisation d'une base de Lewis (LB) permettrait de conduire à la formation d'une espèce intermédiaire photo-activable. Ensuite, l'utilisation d'un photosensibilisateur (PS) extérieur pourrait alors permettre l'isomérisation de l'intermédiaire photo-activable par transfert d'énergie (**Tableau 38**).

Tableau 38 : Essais d'isomérisation à l'aide d'une base de Lewis et d'un photosensibilisateur



| Entrée | LB | PS | Solvant | Longueur d'onde | Ratio Z/E |
|--------------------------|-------------------|------------------------|---------|-----------------|-----------|
| 1 ^[a] | BINAP- <i>rac</i> | Ir(ppy) ₃ | THF | 405 nm | 52:48 |
| 2 ^[a] | BINAP- <i>rac</i> | Ir(ppy) ₃ | THF | 450 nm | 52:48 |
| 3 | BINAP- <i>rac</i> | Cu(OAc) ₂ | THF | 405 nm | 47:53 |
| 4 | BINAP- <i>rac</i> | Cu(OAc) ₂ | THF | 450 nm | 45:55 |
| 5 | BINAP- <i>rac</i> | Riboflavine | THF | 405 nm | 38:62 |
| 6 | BINAP- <i>rac</i> | Benzophénone | MeCN | 405 nm | 47:53 |
| 7 ^[b] | BINAP- <i>rac</i> | Anthracène | MeCN | 365 nm | 44:56 |
| 8 | BINAP- <i>rac</i> | Phénothiazine | MeCN | 405 nm | 53:47 |
| 9 ^[c] | BINAP- <i>rac</i> | Phénothiazine | MeCN | 405 nm | 52:48 |
| 10 ^[b] | BINAP- <i>rac</i> | Phénothiazine | THF | 365 nm | 48:52 |
| 11 ^[b] | BINAP- <i>rac</i> | 10-Phénylphénothiazine | THF | 365 nm | 52:48 |
| 12 | BINOL- <i>rac</i> | Phénothiazine | MeCN | 405 nm | 55:45 |

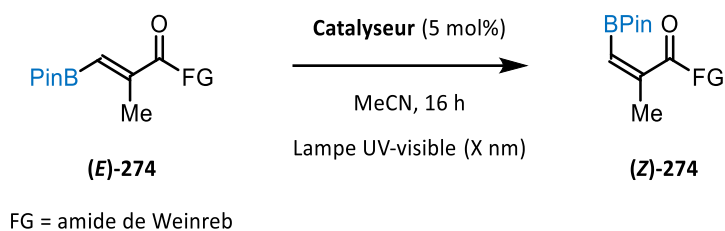
^[a] 2 mol% de PS. ^[b] Temps d'irradiation de 65 h. ^[c] 40 mol% de LB.

La quasi-totalité des essais ont été réalisés en utilisant le BINAP-*rac* en tant que base de Lewis car c'est lui qui nous a permis d'accéder au meilleur ratio Z/E dans les études précédentes (**Tableau 36**). Les premiers essais ont été réalisés en le combinant avec le complexe métallique Ir(ppy)₃ (**Tableau 38**, entrées 1 et 2). Un ratio Z/E de 52:48 a été observé en utilisant deux longueurs d'onde d'irradiation différentes. Nous avons ensuite étudié la combinaison d'acétate de cuivre (II) et de BINAP-*rac* utilisée lors de notre premier projet, sans plus de résultat (**Tableau 38**, entrées 3 et 4). Ensuite, nous avons combiné différents photosensibilisateurs organiques communs disponibles au laboratoire avec le BINAP-*rac* (**Tableau 38**, entrées 5 à 11). Nous avons varié le choix du solvant et de la longueur d'onde, mais dans aucun cas la conversion en isomère (Z) n'a pu être améliorée. Pour terminer, nous avons combiné le BINOL-*rac*, qui a fait l'objet d'étude sur les boronates β-substitués, avec la phénothiazine qui a démontré la plus grande efficacité précédemment (**Tableau 38**, entrée 12). Malheureusement, ces essais n'ont pas permis d'améliorer l'efficacité du processus, le meilleur résultat ayant été obtenu avec la phénothiazine seule. Afin de vérifier s'il y aurait réellement un effet synergique, il serait sans doute bénéfique de réaliser plus d'essais sur l'utilisation de deux catalyseurs. En effet, l'hypothèse émise met en jeu deux espèces catalytiques différentes, il est donc plus difficile de maîtriser les phénomènes de coordination et de transfert d'énergie pour permettre l'isomérisation de l'oléfine.

Après avoir essayé de nombreuses conditions, il apparaît nettement qu'il est plus difficile d'accéder aux boronates α-substitués de configuration (Z). Nous avons observé le même phénomène lors du premier chapitre sur les cinnamates α,β-disubstitués.

Pour conclure sur cette partie, il serait certainement judicieux d'étudier un plus large panel de photosensibilisateurs afin d'essayer d'optimiser de façon plus complète cette transformation. En effet, le choix du photosensibilisateur ne dépend pas uniquement de son énergie d'état de triplet (E_T) mais également de la longueur d'onde d'irradiation. Dans ce sens, de nombreuses combinaisons sont envisageables. Afin d'illustrer ce propos, nous avons estimé intéressant d'introduire une partie de l'optimisation réalisée par le groupe de Gilmour dans le cadre de l'isomérisation du dérivé borylé β -substitué (**(E)-274** (**Tableau 39**)).⁸⁴

Tableau 39 : Optimisation réalisée par Gilmour pour l'isomérisation d'un boronate β -substitué



| Entrée | Catalyseur | E_T (kJ/mol) | Longueur d'onde | Ratio Z/E |
|--------|---------------------------|----------------|-----------------|-----------|
| 1 | Anthracène | 178 | 365 nm | 47:53 |
| 2 | 4,4-Dibromobenzophénone | 236 | 365 nm | 61:39 |
| 3 | Cétone de Michler | 255 | 365 nm | 59:41 |
| 4 | Thioxanthone | 265 | 365 nm | 92:8 |
| 5 | Benzophénone | 289 | 365 nm | 83:17 |
| 6 | Xanthone | 310 | 365 nm | 71:29 |
| 7 | 4,4-Dibromobenzophénone | 236 | 365 nm | 61:39 |
| 8 | $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ | 236 | 450 nm | 0:100 |
| 9 | Riboflavine | 209 | 402 nm | 0:100 |
| 10 | 9-Fluorénone | 223 | 402 nm | 0:100 |
| 11 | Thioxanthone | 265 | 402 nm | 93:7 |

Dans la première partie de l'optimisation, plusieurs catalyseurs ont été étudiés à une même longueur d'onde d'irradiation de 365 nm (**Tableau 39, entrées 1 à 6**). Il apparaît que la thioxanthone, qui possède une énergie d'état de triplet de 265 kJ/mol permet d'accéder au meilleur ratio Z/E. Les catalyseurs possédant des énergies d'état de triplet inférieures et supérieures sont moins efficaces. Ensuite, pour deux catalyseurs différents mais possédant une énergie d'état de triplet équivalente, les résultats obtenus sont diamétralement opposés (**Tableau 39, entrées 7 et 8**). Enfin, les résultats obtenus lors de l'utilisation de différents catalyseurs à une longueur d'onde d'irradiation fixée à 402 nm sont, encore une fois, bien différents (**Tableau 39, entrées 9 à 11**). Les auteurs ont su, dans le cadre de cette transformation, identifier le bon catalyseur comme étant la thioxanthone. En effet, les résultats obtenus avec cette espèce à 365 nm et 402 nm sont similaires (**entrées 4 et 11**). Cependant, cette étude permet de mettre en avant le fait qu'il est parfois difficile de trouver

les bonnes conditions pour effectuer ce type de transformation car de nombreuses combinaisons sont possibles.

Après avoir étudié l'isomérisation de boronates vinyliques β -substitués et essayé d'optimiser des conditions d'isomérisation des dérivés α -substitués, nous pouvons émettre une hypothèse mécanistique pour cette transformation.

h. Proposition de mécanisme

Après avoir récolté toutes ces informations et tous ces résultats, nous sommes en mesure de proposer un mécanisme réactionnel pour l'isomérisation $E \rightarrow Z$ de boronates vinyliques organophotocatalysée (**Figure 38**).

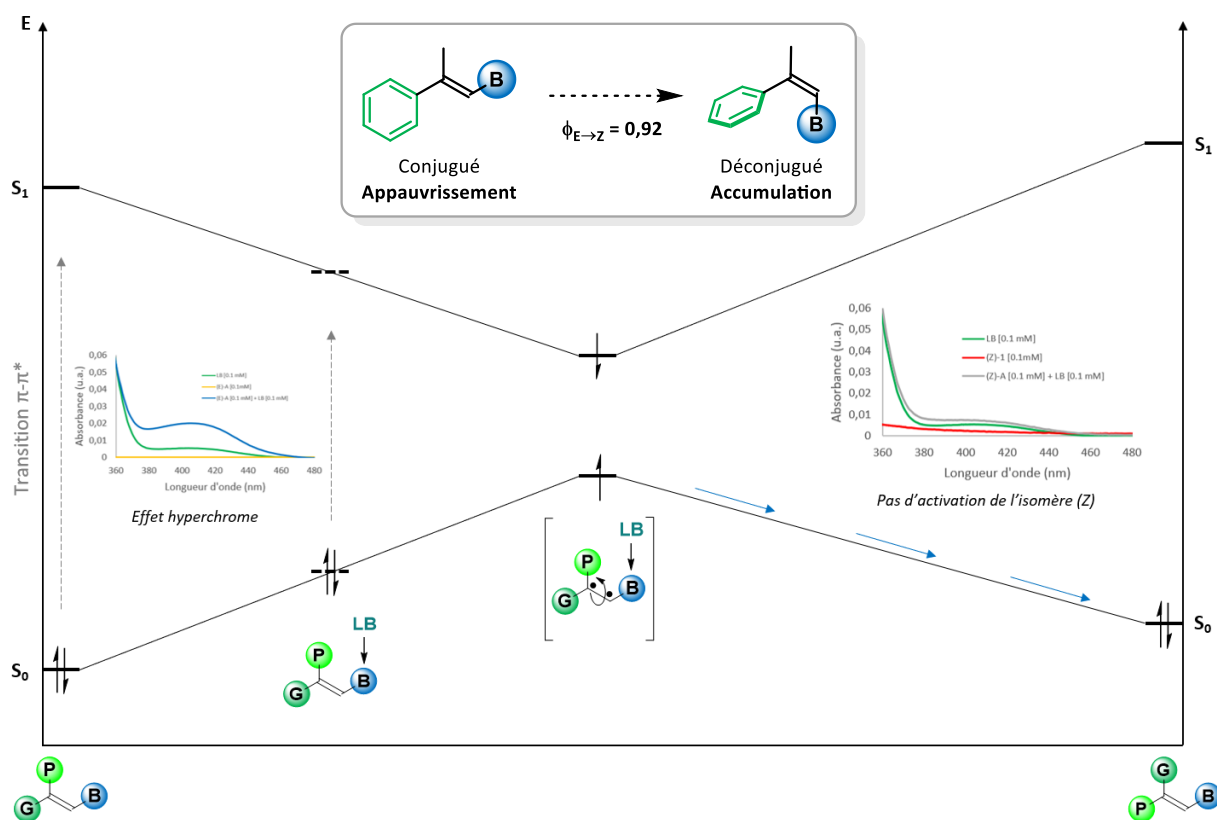
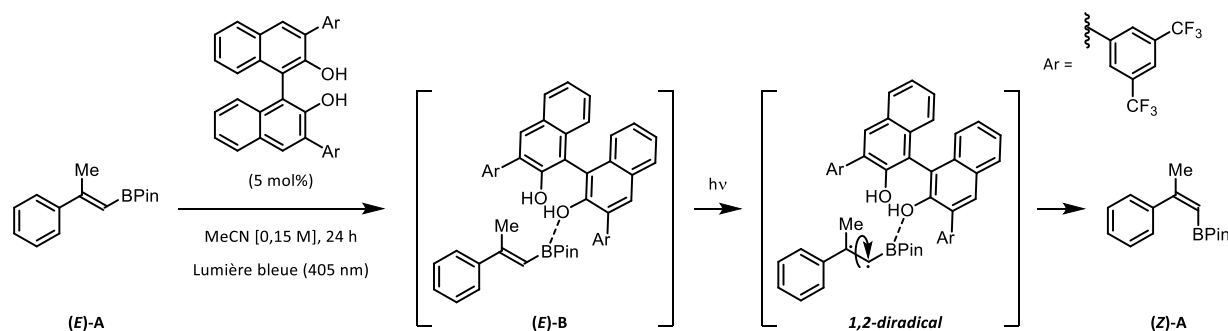


Figure 38 : Proposition de mécanisme pour l'isomérisation $E \rightarrow Z$ de boronates

Tout d'abord, nous suggérons une coordination du dérivé du BINOL **263** sur l'atome de bore présent sur le composé d'étude **(E)-A**. En effet, le bore possédant une orbitale p vacante, il peut agir en tant qu'acide de Lewis, c'est-à-dire en tant qu'accepteur d'électrons. Cette activation du composé par coordination permet d'accéder à l'espèce intermédiaire **(E)-B**. Les études de différentes structures de binaphtols réalisées ont démontré l'importance de la présence d'au moins une fonction OH libre, la possibilité d'une activation par liaison hydrogène n'est pas donc à exclure. La coordination du binaphtol résulte en une diminution énergétique de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ entre l'état S_1 et l'état fondamental S_0 du substrat. En effet, cette hypothèse a pu être confirmée par les études d'absorption UV-visible réalisées où un effet hyperchrome a été observé en présence du composé **(E)-A** et du catalyseur **263**. Ce chromophore est ensuite irradié sous lumière bleue (405 nm) ayant pour conséquence de rompre la liaison π de l'oléfine. L'intermédiaire « *1,2-diradical* » est alors formé. Dans cette configuration, la molécule est capable d'entrer en rotation autour de l'axe de la liaison σ donnant accès, après reformation de la liaison π , à l'isomère **(Z)-A** par accumulation. En effet, comme nous l'avons expliqué lors de l'introduction, la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de l'isomère (Z) est trop haute en énergie pour permettre le processus inverse d'isomérisation $Z \rightarrow E$. Il est important de mentionner qu'une coordination entre le binaphtol **263** et le substrat **(Z)-A** est possible. Cependant, ce substrat étant déconjugué, il est impossible de rompre la liaison π , même après activation par coordination.

3. Conclusion

L'objectif de ce second chapitre était consacré à l'isomérisation $E \rightarrow Z$ de boronates vinyliques photocatalysée à l'aide d'un binaphtol. Nous avons imaginé une activation du boronate par un catalyseur de type binaphtol en se basant principalement sur les travaux réalisés par les groupes de Chong et Schaus.

Après avoir réalisé une optimisation complète de nos conditions d'isomérisation, nous avons observé que le motif binaphtol s'avérait être très important afin d'avoir un processus efficace. Par de simples réactions de contrôle, nous avons rapidement prouvé que cette transformation était régie par un mécanisme photochimique. Nous avons ensuite étudié le champ d'application de cette transformation sur des vinylboranes β -substitués. Par la suite, nous avons tenté d'étendre ce procédé aux boronates vinyliques α -substitués. Cette classe de composés s'est révélée être beaucoup plus difficile à activer dans le cadre du processus d'isomérisation $E \rightarrow Z$.

Après cela, nous nous sommes orientés vers l'étude du mécanisme de cette transformation. Tout d'abord, les mesures réalisées en spectroscopie d'absorption UV-visible nous ont permis de confirmer la sélectivité du processus vers la formation de l'isomère (Z). En effet, nous avons observé un effet hyperchrome pour le mélange équimolaire du catalyseur organique **263** avec le produit de configuration (E), cet effet n'ayant pas été observé avec l'isomère (Z). L'ajout d'espèces « quenchers » nous a également permis d'émettre l'hypothèse de la présence d'un état excité de type singulet lors du processus. Nous avons également déterminé le rendement quantique de l'isomérisation $E \rightarrow Z$ démontrant l'efficacité du processus. Enfin, nous avons étudié le profil cinétique de la transformation sur plusieurs substrats portant des groupements électro-donneurs et électro-attracteurs. La présence de groupements électro-attracteurs tels qu'un ester de méthyle ou un atome de fluor a démontré une réactivité plus rapide. Ce phénomène a alors pu s'expliquer par une densité électronique moins importante autour de l'atome de bore, augmentant son caractère acide et donc favorisant la coordination catalyseur dérivé du BINOL.

Nous avons finalement été en mesure de proposer un mécanisme réactionnel pour rationaliser cette nouvelle méthode d'isomérisation $E \rightarrow Z$ de boronates offrant une nouvelle voie d'accès à ces composés.

Conclusion et Perspectives

Ces travaux ont permis d'aboutir au développement de nouvelles méthodologies d'isomérisation $E \rightarrow Z$. Tout d'abord, nous avons rapporté une méthodologie d'isomérisation de cinnamates photocatalysée au cuivre. Par la suite, nous avons étudié l'isomérisation de boronates vinyliques photocatalysée à l'aide d'un binaphtol. En marge de ces recherches, nous avons également étudié et imaginé de nouveaux processus d'isomérisation.

En premier lieu, nous nous sommes basés sur un résultat intéressant obtenu lors du premier projet présenté dans le chapitre 1 (**Schéma 95**).

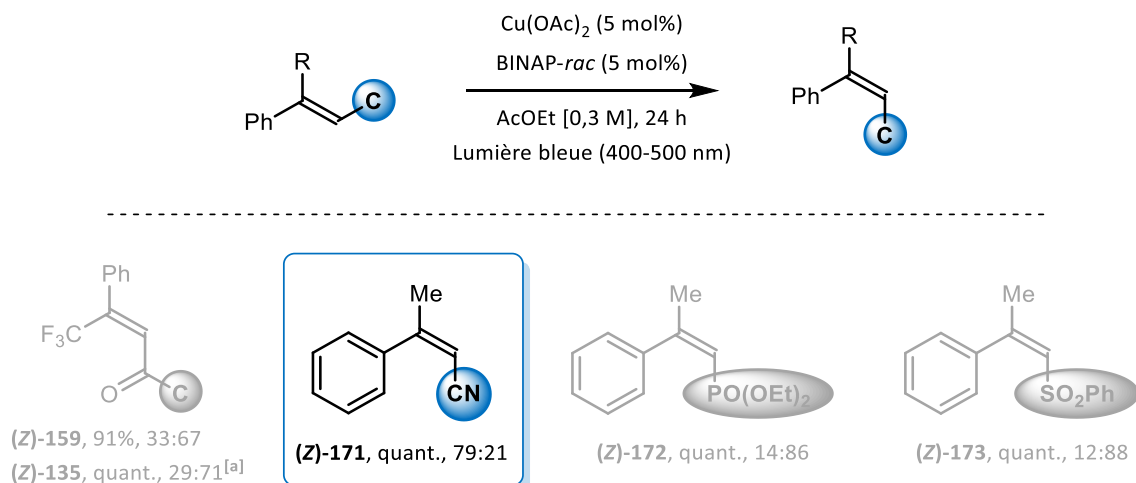


Schéma 95 : Résultat intéressant d'isomérisation d'un acrylonitrile

En effet, à partir du résultat obtenu sur l'acrylonitrile (**E**)-171 fournissant un ratio d'isomérisation Z/E de 79:21, nous avons souhaité adapter notre méthodologie pour cette classe de substrat afin d'améliorer l'efficacité du processus. Pour ce faire, nous avons imaginé la formation *in situ*, en présence d'un alcoolate en quantité catalytique, de l'imidate correspondant. Cet intermédiaire pourrait alors être un site de coordination préférentiel pour le complexe de cuivre utilisé (**Schéma 96**).

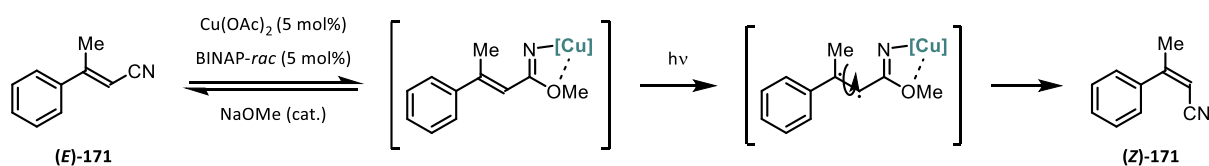


Schéma 96 : Hypothèse d'isomérisation d'acrylonitrile par formation *in situ* d'un intermédiaire imidate

Nous sommes donc partis du substrat (**E**)-171 synthétisé précédemment. Nous avons également synthétisé l'imidate (**E**)-275 correspondant afin d'étudier son influence sur l'efficacité de l'isomérisation (**Schéma 97**).

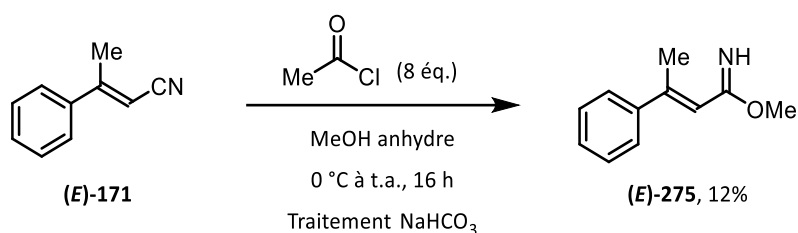
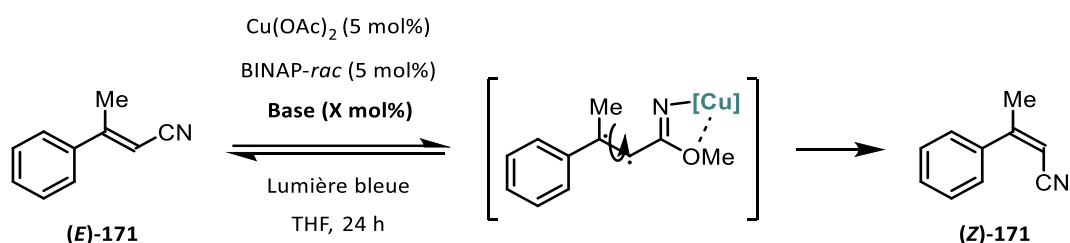


Schéma 97 : Synthèse de l'imidate (E)-275

L'imidate **(E)-275** est obtenu par activation de l'acrylonitrile par un chlorure d'acyle suivi de l'addition de méthanol qui, après un traitement basique, conduit au produit désiré avec un faible rendement.

Nous avons, par la suite, réalisé nos premiers d'essais d'isomérisation sur ces substrats, en commençant par l'acrylonitrile **(E)-171** (**Tableau 40**).

Tableau 40 : Isomérisation d'acrylonitrile cupro-photocatalysée



| Entrée | Base | X mol% | Ratio Z/E |
|--------|--------|---------|-----------|
| 1 | - | - | 72:28 |
| 2 | MeONa | 20 mol% | 74:26 |
| 3 | MeONa | 50 mol% | 74:26 |
| 4 | EtONa | 20 mol% | 67:33 |
| 5 | tBuONa | 20 mol% | 69:31 |
| 6 | NaOH | 20 mol% | 37:63 |

Tout d'abord, nous avons conduit la réaction sans présence de base dans le THF afin d'obtenir une composition photostationnaire de référence de 72:28 déterminée par RMN ^1H (**Tableau 40, entrée 1**). Puis, nous avons réalisé nos premiers essais en utilisant du méthanolate de sodium en quantité catalytique afin d'accéder à la formation de l'intermédiaire imidate (**Tableau 40, entrées 2 et 3**). Aucune amélioration notable n'étant observée, même en variant la charge catalytique de la base, nous avons souhaité varier la nature de la base utilisée (**Tableau 40, entrées 4 à 6**). Malheureusement, ces expériences n'ont pas permis d'augmenter l'efficacité du processus.

Toutefois, nous avons voulu engager l'imidate **(E)-275** isolé précédemment, pour vérifier si ce composé était plus réactif dans ces conditions d'isomérisation (**Schéma 98**).

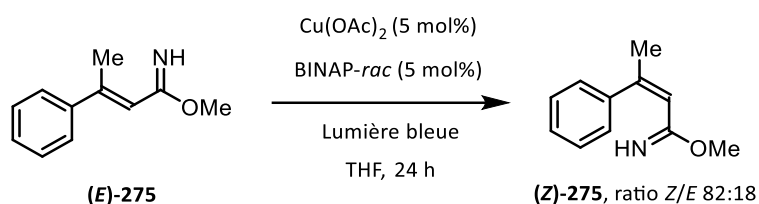


Schéma 98 : Essai d'isomérisation de l'imidate (E)-275

Dans ces conditions, nous avons observé un ratio Z/E d'isomérisation de 82:18. Ce résultat prouve que, dans les mêmes conditions qu'utilisées précédemment, ce substrat permet d'améliorer l'efficacité du processus d'isomérisation $E \rightarrow Z$.

Afin de poursuivre les recherches dans le cadre de ce projet, il serait judicieux d'effectuer de nombreux essais pour définir des conditions optimales permettant, intermédiairement, la formation de l'imidate correspondant. Avant cela, il serait certainement intéressant d'optimiser les conditions d'isomérisation directement sur l'imidate **(E)-275** pour ensuite, les combiner avec des conditions catalytiques de formation de cette espèce *in situ*.

Nous allons maintenant introduire deux idées de projet que nous n'avons pas eu le temps d'exploiter durant ces travaux de thèse.

Tout d'abord, en se basant sur nos travaux effectués dans le cadre de l'isomérisation $E \rightarrow Z$ de boronates vinyliques à l'aide d'un binaphtol, nous avons imaginé la transposition de ce concept sur des silanes vinyliques (**Schéma 99**).

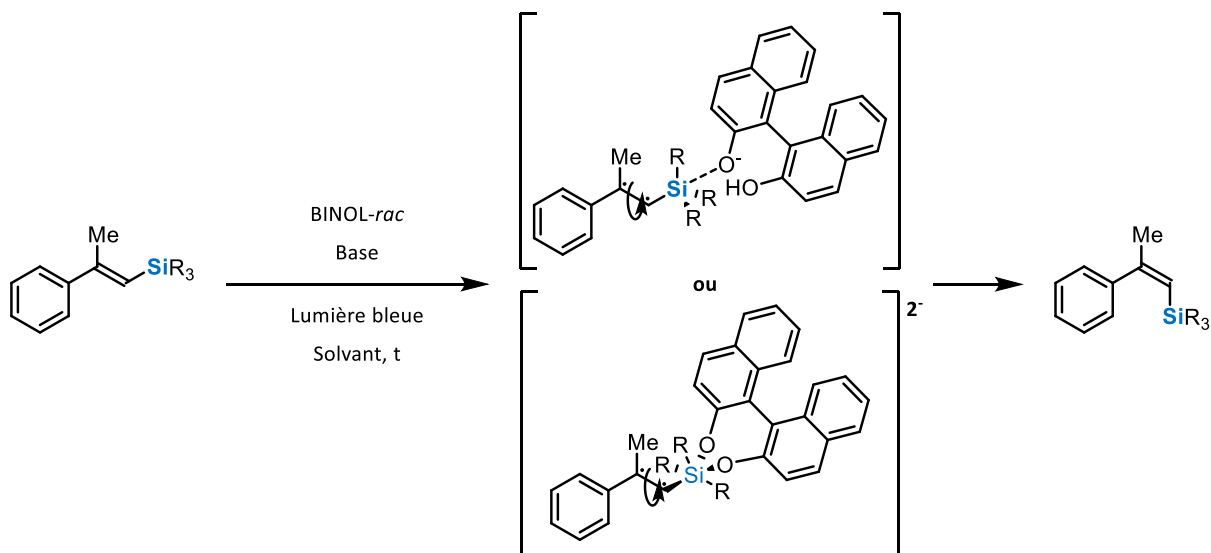


Schéma 99 : Idée de projet d'isomérisation de silanes vinyliques

En effet, la présence d'une base permettrait de déprotoner le BINOL qui pourrait ensuite se coordonner à l'atome de silicium pour accéder à un chromophore photo-excitable. Ce phénomène pourrait alors permettre d'accéder au silane vinylique de configuration (Z). Pour étudier cette transformation, il faudrait en premier lieu vérifier l'utilité de la base et vérifier également si ce type de coordination pour accéder à ces intermédiaires est réellement envisageable pour fournir l'isomère (Z).

Ensuite, nous avons également imaginé une autre façon d'exploiter les résultats présentés dans le second chapitre. En effet, nous avons envisagé de tirer bénéfice du résultat obtenu sur le boronate vinylique disubstitué **(E)-214** (**Schéma 100**).

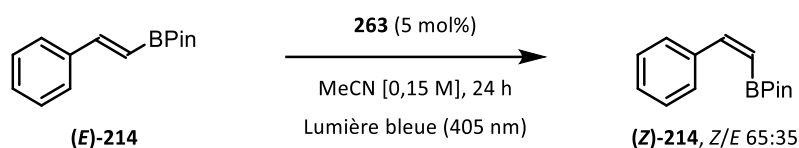


Schéma 100 : Isomérisation du boronate disubstitué (E)-214

La composition photostationnaire de ce substrat étant légèrement en faveur de la formation de l'isomère (Z), nous avons imaginé la possibilité de réaliser une seconde transformation afin de favoriser le processus d'isomérisation de l'isomère (E) en produit de configuration (Z) (**Schéma 101**).

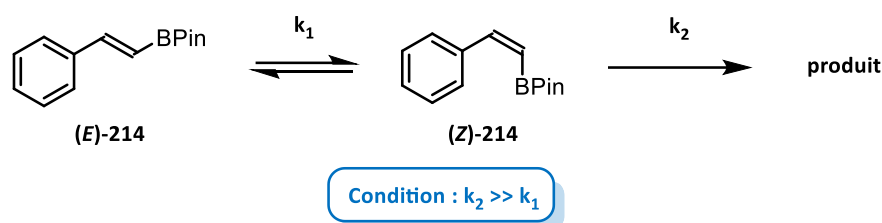


Schéma 101 : Isomérisation puis transformation sur le boronate (Z)-214

L'objectif serait d'adapter une réaction ayant une cinétique plus rapide que celle de l'isomérisation ($k_2 \gg k_1$). Il serait également nécessaire de sélectionner une transformation ayant des conditions réactionnelles sélectives afin de faire réagir uniquement le produit de configuration (Z).

Pour cela, l'époxydation de Jacobsen apparaît intéressante.¹⁸³ En effet, cette transformation a été largement étudiée sur des oléfines de géométrie (Z), comme cet exemple sur le (Z)- β -méthyl styrène **(Z)-276** (**Schéma 102**).¹⁸⁴

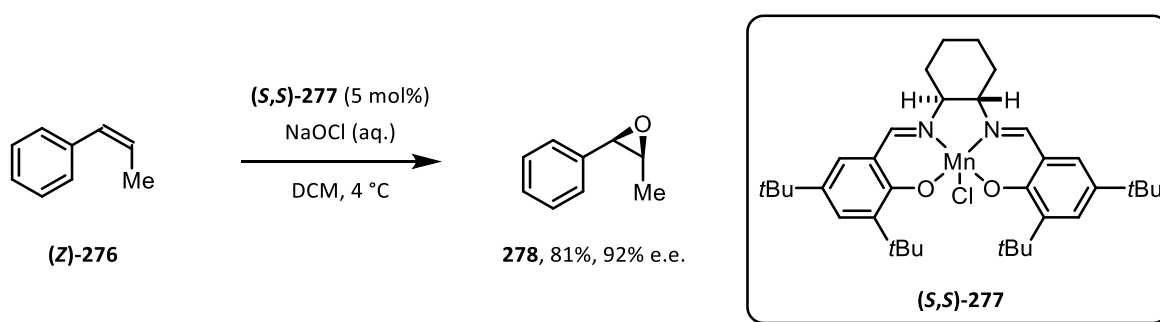


Schéma 102 : Époxydation d'oléfines (Z) catalysée par un complexe de manganèse développée par Jacobsen

¹⁸³ Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801–2803.

¹⁸⁴ Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063–7064.

Il serait donc envisageable de combiner le processus d'isomérisation à ce type de transformation *cis*-sélective afin de mettre au point une nouvelle méthodologie permettant, dans le même milieu réactionnel, de réaliser ces deux processus à la suite. Il conviendrait tout d'abord de s'assurer de la compatibilité des conditions réactionnelles.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux était de développer de nouvelles méthodologies photocatalysées d'isomérisation $E \rightarrow Z$. Pour cela, les recherches effectuées par F. D. Lewis nous ont fortement inspiré. En effet, l'utilisation d'espèces tels que des acides de Lewis pouvant se coordonner sur des substrats donnés, nous est apparu judicieux afin de s'affranchir de l'utilisation de photosensibilisateurs classiques.

La première partie de ces travaux a été consacrée à l'isomérisation $E \rightarrow Z$ de cinnamates cupro-photocatalysée. Après avoir identifié le complexe composé d'acétate de cuivre (II) et de BINAP sous forme racémique comme étant performant pour réaliser ce type de transformation en générant un chromophore intermédiaire, nous avons étudié les différents champs d'application sur les cinnamates α,β - et β,β -disubstitués. Par la suite, nous avons réalisé plusieurs études mécanistiques afin d'avoir une idée plus claire du processus. Enfin, nous avons tenté d'exploiter ces résultats pour réaliser d'autres études (essais d'isomérisation en flux continu, photocycloaddition [2+2] et réduction stéréo-contrôlée). Ce projet a permis d'aboutir à la publication d'un article scientifique (**Schéma 103**).¹⁸⁵

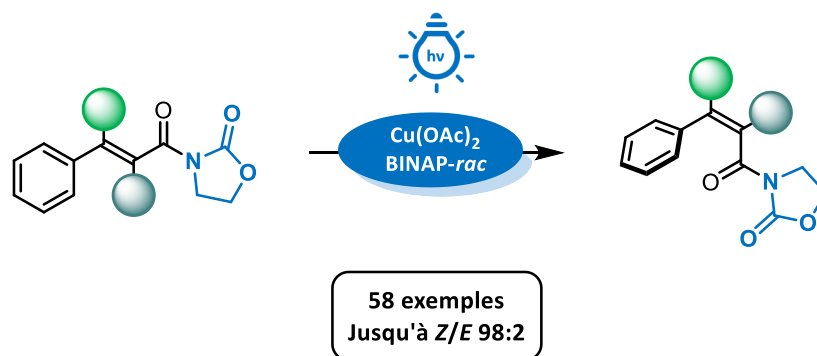


Schéma 103 : Isomérisation de cinnamates cupro-photocatalysée développée au laboratoire

Dans un second temps, nous avons exploré l'isomérisation $E \rightarrow Z$ de boronates vinyliques. Pour cela, nous avons exploité les propriétés électroniques de l'atome de bore, pouvant agir comme un acide de Lewis, afin de générer un chromophore intermédiaire en utilisant un catalyseur dérivé du binaphthol. Après une étude de différentes structures de dérivés du BINOL et une fois nos conditions optimales en main, nous nous sommes orientés vers l'étude du champ d'application de ce processus. Tout d'abord, nous avons étudié l'isomérisation de boronates vinyliques β -substitués. En revanche, les résultats obtenus sur les dérivés α -substitués n'ont pas été à la hauteur de nos espérances. Toutefois, nous avons été en mesure de proposer un mécanisme plausible après avoir réalisé de nombreuses études mécanistiques. Ces travaux sont en cours d'évaluation par nos paires (**Schéma 104**).¹⁸⁶

¹⁸⁵ Brégent, T.; Bouillon, J.-P.; Poisson, T. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7688–7693.

¹⁸⁶ Brégent, T.; Bouillon, J.-P.; Poisson, T. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 13966–13970.

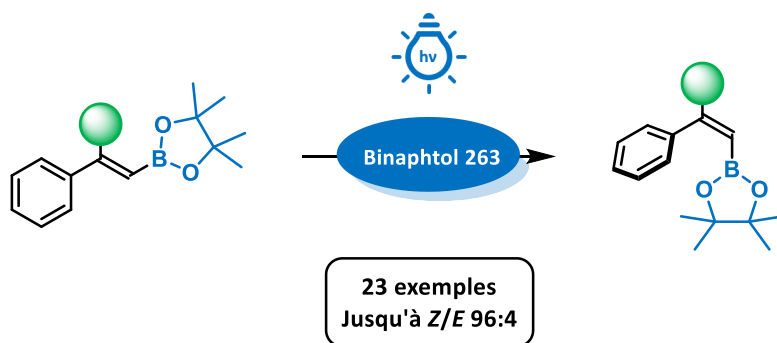


Schéma 104 : Isomérisation E→Z de boronates vinyliques développée au laboratoire

Pour terminer, nous avons débuté des études d'isomérisation d'acrylonitriles en se basant sur le système catalytique développé lors du projet d'isomérisation des cinnamates. Enfin, nous avons évoqué la possibilité d'isomériser des silanes vinyliques à partir d'un binaphthol ainsi que d'exploiter le processus d'isomérisation des vinylboranes dans le but de concevoir une méthodologie d'époxydation stéréodivergente.

Experimental part

1. Material & Method

a. Reaction monitoring and purifications

All reactions were carried out using oven dried glassware and magnetic stirring under an atmosphere of argon unless otherwise stated. Flash chromatography was performed with silica gel (40-63 μm) supplied by VWR. Analytical thin layer chromatography was performed on silica gel aluminum plates with F-254 indicator and visualized by UV light (254 nm) and/or chemical staining with a KMnO_4 solution or *p*-anisaldehyde solution (for boron-containing molecules). All reagents were purchased from commercial suppliers (Sigma Aldrich, Fisher Scientific, TCI, VWR and Fluorochem) and used as received except the following: THF and toluene were distilled over sodium and benzophenone under argon atmosphere, DCM over CaH_2 under argon. Technical grade solvents for extraction and purification (cyclohexane, dichloromethane (DCM), *n*-pentane, ethyl acetate (EtOAc), diethyl ether (Et_2O), petroleum ether (PE) and ethanol) were used without purification.

All products and catalysts that are not characterized are commercially available and were purchased from several suppliers as Sigma Aldrich, Acros Organics, Alfa Aesar, TCI, Apollo Scientific and Fluorochem.

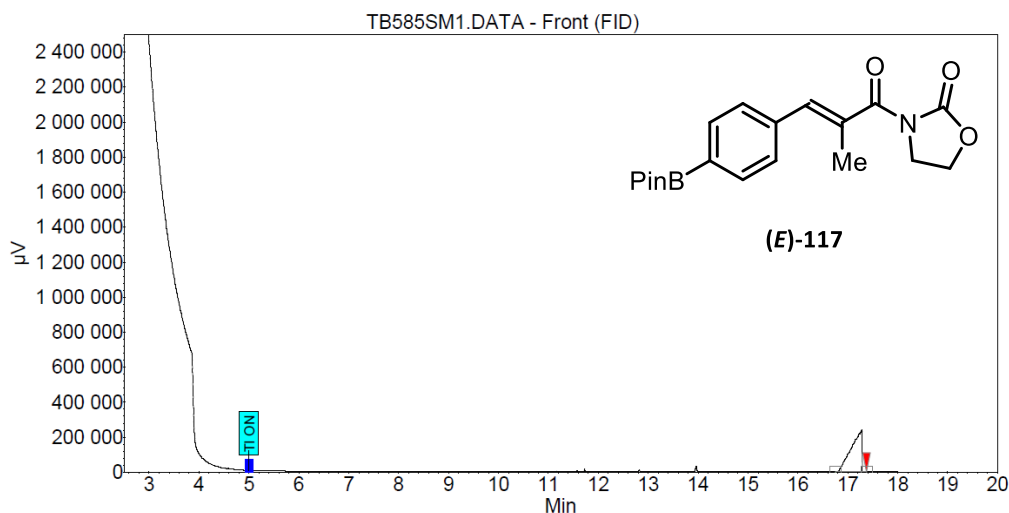
b. Analyses

i. NMR

^1H NMR spectra were recorded on a Bruker DXP 300 instrument at 300 MHz (75 MHz for ^{13}C , 96 MHz for ^{11}B , 282 MHz for ^{19}F and 121 MHz for ^{31}P) in CDCl_3 at room temperature unless otherwise stated. Chemical shifts (δ) were quoted in parts per million (ppm) relative to the residual peak of CDCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7.267$ ppm and $\delta_{\text{C}} = 77.16$ ppm; or relative to external CFCl_3 : $\delta = 0.00$ ppm). Spectra are reported as follows: chemical shift δ (ppm), multiplicity (s = singlet, d = doublet, dd = doublet of doublets, dt = doublet of triplets, t = triplet, td = triplet of doublets, q = quartet, qd = quartet of doublets, p = quintuplet, m = multiplet and br = broad signal), integration and coupling constant.

ii. GC-FID

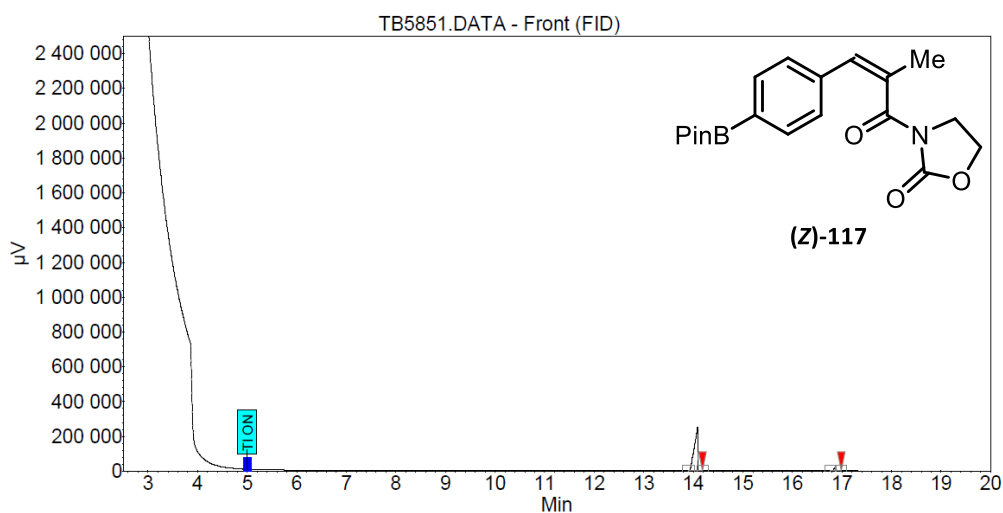
GC-FID chromatograms were obtained on a SCION 436-GC apparatus equipped with a RXI 5MS RESTEK column (internal diameter 30 x 0.25 mm, 0.25 μm deposit). GC-FID chromatograms of (*E*)-117 and (*Z*)-117 are shown as example (**Figure 39** and **Figure 40**).



Peak results :

| Index | Name | Time [Min] | Area % [%] | Quantity [% Area] | Height [µV] | Area [µV.Min] | As. PE. | Res. HW |
|-------|---------|------------|------------|-------------------|-------------|---------------|---------|---------|
| 1 | UNKNOWN | 17.280 | 100.000 | 100.00 | 241388.4 | 59507.3 | 0.51 | 0.00 |
| Total | | | 100.000 | 100.00 | 241388.4 | 59507.3 | | |

Figure 39 : GC-FID chromatogram of (E)-117



Peak results :

| Index | Name | Time [Min] | Area % [%] | Quantity [% Area] | Height [µV] | Area [µV.Min] | As. PE. | Res. HW |
|-------|---------|------------|------------|-------------------|-------------|---------------|---------|---------|
| 1 | UNKNOWN | 14.092 | 95.349 | 95.35 | 249768.7 | 21267.8 | 0.53 | 0.00 |
| 2 | UNKNOWN | 16.863 | 4.651 | 4.65 | 18483.9 | 1037.4 | 0.88 | 24.55 |
| Total | | | 100.000 | 100.00 | 268252.5 | 22305.1 | | |

Figure 40 : GC-FID chromatogram of (Z)-117

iii. Miscellaneous

High-resolution mass spectra (HRMS) were recorded on Waters LCT Premier spectrometer. IR spectra were recorded on a PerkinElmer Spectrum 100 (br = broad, w = weak, m = medium, s = strong and vs = very strong). Melting points were measured on a STUART SMP3 melting-

point apparatus in open capillaries. Absorption spectra were recorded on UV-Visible Agilent Cary 60 spectrophotometer.

c. Blue LEDs used

The lamp used for the copper-photocatalyzed *contra*-thermodynamic isomerization of polarized alkenes was KESSIL™ H150-BLUE 34W.

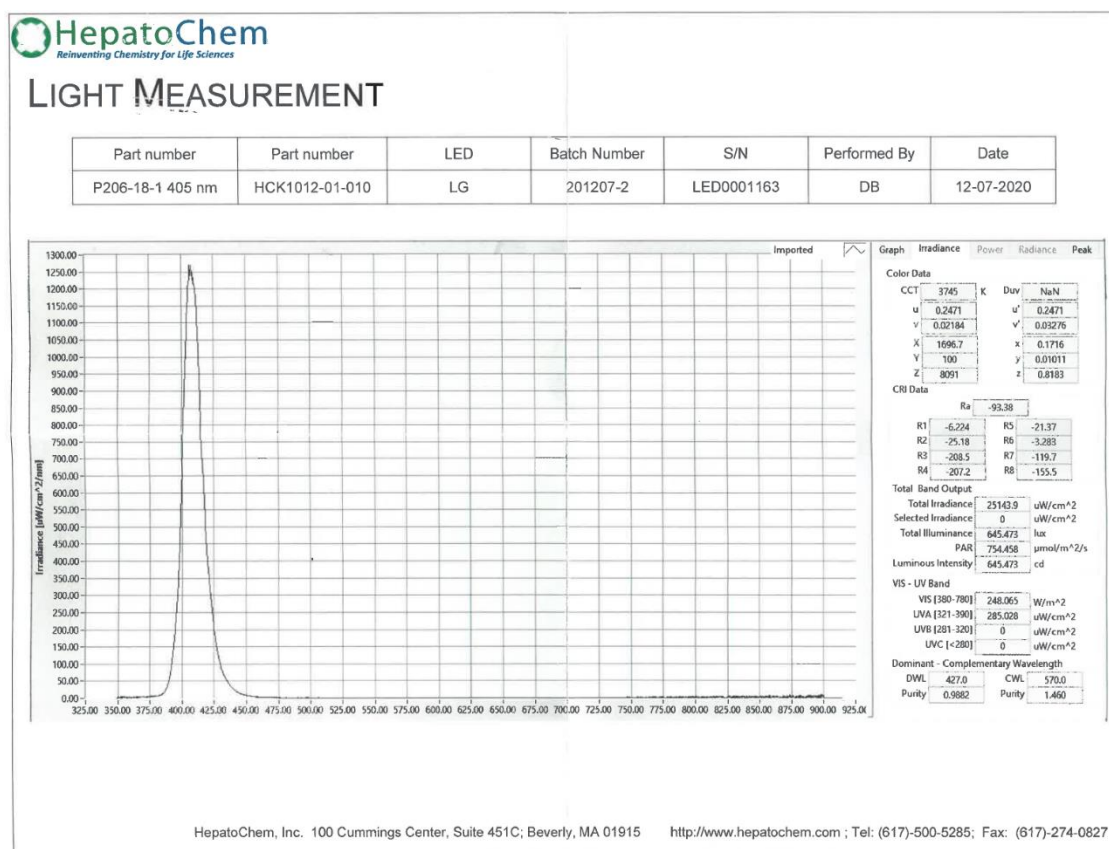


| Specification | |
|---------------|----------|
| Power | 34 W |
| Voltage | 1.5 A |
| Wavelength | ≈ 450 nm |

The lamp used for the photocatalyzed *E*→*Z* *contra*-thermodynamic isomerization of vinyl boronates with binaphthol was EvoluChem™ LED 18W. Reactions were setting up with this lamp respecting a distance $d = 3$ cm between the lamp and the reaction tube.



| Specification | |
|---------------|--------|
| Power | 18 W |
| Voltage | 1.5 A |
| Wavelength | 405 nm |



2. Isomerization quantum yield measurements

a. Determination of the photon flux

Following literature procedures of Yoon¹⁸⁷ and Glorius,¹¹⁰ the photon flux of lamps KESSIL™ H150-BLUE 34 W ($\lambda_{\max} = 450$ nm) and EvoluChem™ 18W ($\lambda_{\max} = 405$ nm) were determined by standard ferrioxalate actinometry. A solution of ferrioxalate (0.15 M) was prepared by dissolving potassium ferrioxalate hydrate (737 mg) in H₂SO₄ aq. solution (0.05 M, 10 mL). A buffered solution of 1,10-phenanthroline was prepared by dissolving 1,10-phenanthroline (20 mg) and sodium acetate (4.5 g) in H₂SO₄ aq. solution (0.5 M, 20 mL). Both solutions were stored in the dark.

To determine the photon flux of the lamps, the ferrioxalate solution (1000 μL) was placed in a microwave tube and irradiated for 90 s at $\lambda_{\max} = 450$ nm (or $\lambda_{\max} = 405$ nm for EvoluChem™ 18W). After irradiation, the phenanthroline solution (175 μL) was added and the mixture was stirred for 1h in the dark. The solution was transferred to a quartz cuvette and the absorption of the solution was measured at 510 nm. A non-irradiated sample was prepared and the absorption was measured. The average of the absorption of 3 experiments (irradiated and non-irradiated) was determined and used to calculate the conversion using (eq. A).

¹⁸⁷ Cismesia, M. A.; Yoon, T. P. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5426–5434.

$$n(\text{Fe}^{2+}) = \frac{V \cdot \Delta A(510 \text{ nm})}{l \cdot \varepsilon} \quad (\text{eq. A})$$

In our case, V is the total volume (0.001175 L) of the solution after addition of buffered solution. ΔA is the difference in absorption at 510 nm between the irradiated and non-irradiated solutions, l is the path length (1.0 cm), and ε is the molar absorption coefficient of the ferrioxalate actinometer at 510 nm (11100 L.cm⁻¹.mol⁻¹). $n(\text{Fe}^{2+})$ was calculated to be:

$$2.57 \times 10^{-7} \text{ mol for KESSIL}^{\text{TM}} \text{ H150-BLUE 34W}$$

$$2.38 \times 10^{-7} \text{ mol for EvoluChem}^{\text{TM}} \text{ 18W}$$

The photon flux (ϕ_q) can be calculated using (eq. B).

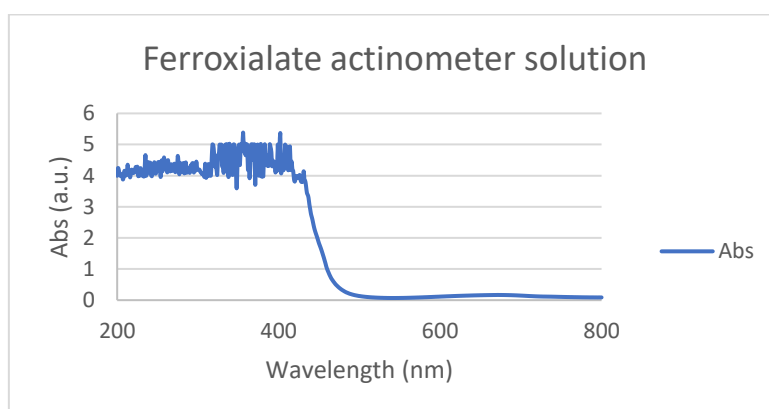
$$\phi_q = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{\phi_{\text{Fer}} \cdot t \cdot f} \quad (\text{eq. B})$$

Here, ϕ_{Fer} is the photoreaction quantum yield for the ferrioxalate actinometer, t is the irradiation time (90 s), and f is the fraction of light absorbed at $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ or $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ by the ferrioxalate actinometer. This value is calculated using (eq. C) where $A(450 \text{ nm})$ (or $A(405 \text{ nm})$) is the absorption of the ferrioxalate solution at 450 nm (or 405 nm).

An absorption spectrum gave an $A(450 \text{ nm})$ value of 1.55, indicating that the fraction of absorbed light (f) is 0.972.

An absorption spectrum gave an $A(405 \text{ nm})$ value > 3 , indicating that the fraction of absorbed light (f) is 0.999.

$$f = 1 - 10^{-A(405 \text{ nm})} \quad (\text{eq. C})$$



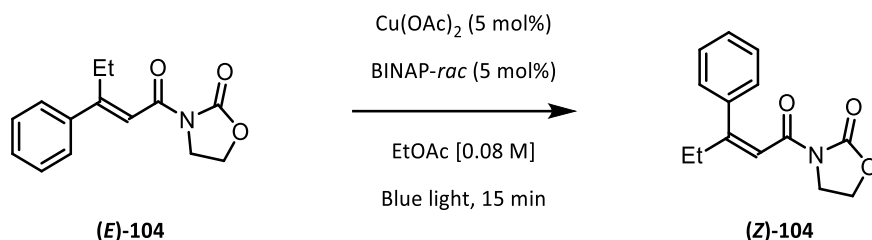
Finally, the photon flux was determined to be:

$$2.91 \times 10^{-9} \text{ einstein.s}^{-1} \text{ (average from 3 parallel experiments) for KESSIL}^{\text{TM}} \text{ H150-BLUE 34W}$$

$$2.34 \times 10^{-9} \text{ einstein.s}^{-1} \text{ (average from 3 parallel experiments) for EvoluChem}^{\text{TM}} \text{ 18W}$$

b. Determination of isomerization quantum yield

i. Copper-Photocatalyzed $E \rightarrow Z$ isomerization of cinnamates derivatives



The quantum yield was calculated following general procedure **E** at 0.08 M for 15 min. After irradiation, the yield was determined by GC-FID analysis. The yield was determined to be 2.84 % (average from 3 parallel experiments giving 2.83 %, 2.57% and 3.13 %) meaning 2.72×10^{-6} mol.

The quantum yield was determined using (eq. *D*) where the photon flux ϕ_q was 2.91×10^{-9} einstein. s^{-1} , t was the reaction time (900 s), and f_R the fraction of absorbed incident light (determined using eq. *C*). At 450 nm, the measured absorption was 1.45 a.u. giving 0.964 for f_R .

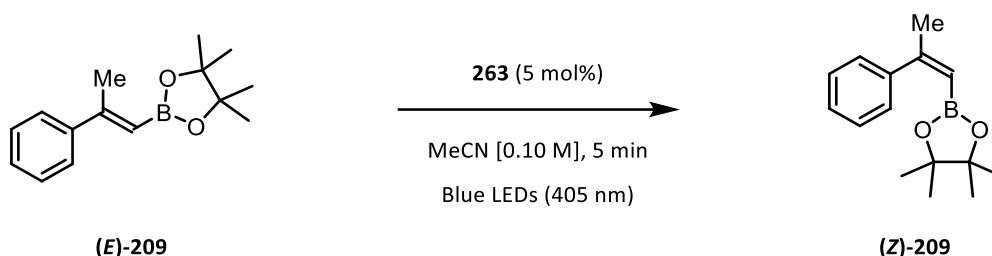
$$\varphi = \frac{n(\text{product})}{\phi_q \cdot t \cdot f_R} \quad (\text{eq. } D)$$

Finally, the reaction quantum yield $\phi_{E \rightarrow Z}$ was determined to be:

$$\phi_{E \rightarrow Z} = 0.90$$

The same procedure was repeated starting from the *Z*-isomer to calculate the reaction quantum yield $\phi_{Z \rightarrow E}$. After 3 experiments, the reaction quantum yield $\phi_{Z \rightarrow E}$ was determined to be $\phi_{Z \rightarrow E} = 0$ (no conversion was observed, even after prolonged reaction time: 24 h).

ii. Photocatalyzed $E \rightarrow Z$ isomerization of vinylboranes with binaphthol



The quantum yield was calculated following general procedure **G** at 0.10 M for 5 min. After irradiation, the yield was determined by GC-FID analysis. The yield was determined to be 0.65 % (average from 3 parallel experiments) meaning 6.5×10^{-7} mol.

The quantum yield was determined using (eq. D) where the photon flux ϕ_q was 2.34×10^{-9} einstein. s^{-1} , t was the reaction time (300 s), and f_R the fraction of absorbed incident light (determined using eq. C). At 405 nm, the measured absorption was > 3 a.u. giving 0.999 for f_R .

$$\varphi = \frac{n(\text{product})}{\phi_q \cdot t \cdot f_R} \quad (\text{eq. D})$$

Finally, the reaction quantum yield $\phi_{E \rightarrow Z}$ was determined to be:

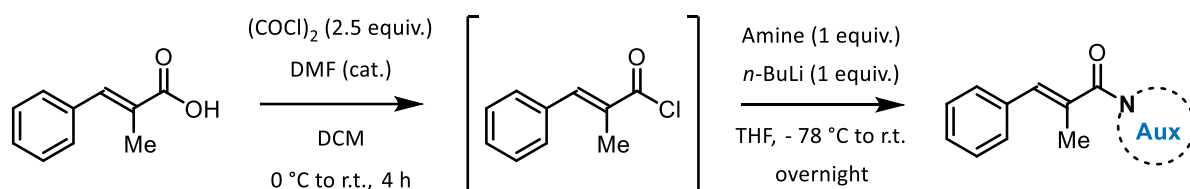
$$\phi_{E \rightarrow Z} = 0.92$$

The same procedure was repeated starting from the (Z)-isomer to calculate the reaction quantum yield $\phi_{Z \rightarrow E}$. After 3 experiments, the reaction quantum yield $\phi_{Z \rightarrow E}$ was determined to be $\phi_{Z \rightarrow E} = 0$ (no conversion was observed).

3. Chapter 1: Copper-Photocatalyzed *E*→*Z* Contra-Thermodynamic Isomerization of Polarized Alkenes

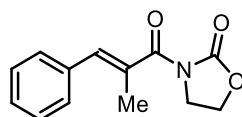
a. Synthesis and characterization of starting materials

i. General procedure A for synthesis of amides



In an oven-dried flask were added the corresponding carboxylic acid (12 mmol, 1 equiv.) and DCM (35 mL) under inert atmosphere. At 0 °C were added (COCl)₂ (30 mmol, 2.5 equiv.) and DMF (10 drops). The reaction mixture was allowed to warm to r.t. and stirred for 4 h. Then, all volatiles were removed under reduced pressure to afford the corresponding acyl chloride. In another oven-dried flask were added the corresponding amine (12 mmol, 1 equiv.) and THF (70 mL). Then, *n*-BuLi solution (12 mmol, 1 equiv., 2.5 M in hexanes) was slowly added at -78 °C. The mixture was stirred for 1 h at -78 °C. Then, the freshly prepared solution of acyl chloride in THF (10 mL) was slowly added at -78 °C and the reaction mixture was stirred for 1 h at -78 °C and allowed to warm to r.t. and stirred overnight. The reaction mixture was quenched with NH₄Cl (saturated aqueous solution, 40 mL) and the aqueous layer was extracted with EtOAc (3 x 15 mL). The combined organic layers were washed with brine, dried over Na₂SO₄ and concentrated under vacuum to give the corresponding amide.

Compound (E)-52: (*E*)-3-(2-methyl-3-phenylacryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained a white solid (2.19 g, 79% yield) after recrystallization in a mixture DCM:PE.

Rf: 0.23 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 113 – 114 °C (DCM:PE).

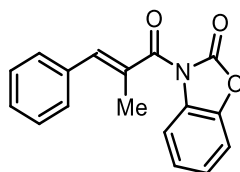
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.43 – 7.31 (m, 5H), 6.97 (s, 1H), 4.48 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 4.09 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 2.19 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.2, 153.1, 135.8, 135.6, 131.5, 129.6, 128.4, 128.2, 62.4, 43.4, 15.6.

IR (neat): ν 2917 (br), 1765 (s), 1674 (vs), 1386 (s), 1305 (vs), 1203 (vs), 1014 (s), 761 (vs), 698 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₄NO₃: 232.0974, found: 232.0984 (+ 4.3 ppm).

Compound (E)-53: (E)-3-(2-methyl-3-phenylacryloyl)benzo[d]oxazol-2(3H)-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (1.77 g, 53% yield) after recrystallization in a mixture DCM:PE.

Rf: 0.78 (PE:EtOAc ; 8:2).

Mp: 96 – 97 °C (DCM:PE).

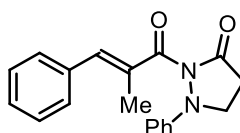
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.85 – 7.82 (m, 1H), 7.49 – 7.36 (m, 7H), 7.23 (s, 1H), 7.17 – 7.03 (m, 1H), 2.30 (d, 3H, *J* = 1.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 170.1, 150.8, 142.8, 139.1, 135.2, 130.8, 129.9 (2C), 128.9, 128.6 (2C), 128.4, 125.1, 124.7, 115.0, 110.2, 15.2.

IR (neat): ν 1804 (vs), 1699 (vs), 1479 (m), 1306 (vs), 1140 (vs), 752 (vs), 693 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+NH₄]⁺ C₁₇H₁₇N₂O₃: 297.1239, found: 297.1248 (+ 3.0 ppm).

Compound (E)-54: (E)-2-(2-methyl-3-phenylacryloyl)-1-phenylpyrazolidin-3-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a pale yellow solid (2.13 g, 58% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 8:2 to 7:3).

Rf: 0.29 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 76 – 77 °C.

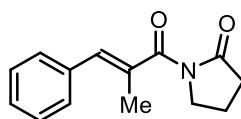
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.44 – 7.29 (m, 7H), 7.13 – 7.00 (m, 4H), 4.00 (t, 2H, *J* = 7.4 Hz), 2.74 (t, 2H, *J* = 7.3 Hz), 2.21 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.9, 168.5, 149.8, 135.6, 135.5, 132.2, 129.5 (2C), 129.5 (2C), 128.4 (2C), 128.2, 123.9, 117.5 (2C), 54.1, 31.3, 15.6.

IR (neat): ν 3026 (br), 2251 (w), 1755 (s), 1683 (s), 1489 (m), 1273 (s), 1221 (s), 1180 (s), 758 (s), 693 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₉H₁₉N₂O₂: 307.1447, found: 307.1443 (- 1.3 ppm).

Compound (E)-55: (E)-1-(2-methyl-3-phenylacryloyl)pyrrolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (2.21 g, 80% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 8:2).

Rf: 0.18 (PE:EtOAc ; 8:2).

Mp: 70 – 71 °C.

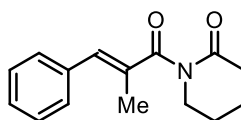
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.43 – 7.29 (m, 5H), 6.86 (s, 1H), 3.87 (t, 2H, *J* = 6.8 Hz), 2.61 (t, 2H, *J* = 6.8 Hz), 2.18 – 2.05 (m, 2H), 2.14 (d, 3H, *J* = 1.3 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 174.2, 172.4, 135.6, 133.6, 133.2, 129.1 (2C), 128.0 (2C), 127.5, 45.6, 32.7, 17.3, 15.2.

IR (neat): ν 2981 (br), 1741 (s), 1656 (vs), 1361 (s), 1277 (vs), 1227 (vs), 1190 (vs), 919 (s), 693 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₁₆NO₂: 230.1181, found: 230.1180 (- 0.4 ppm).

Compound (E)-56: (E)-1-(2-methyl-3-phenylacryloyl)piperidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (2.42 g, 83% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 8:2).

Rf: 0.28 (PE:EtOAc ; 8:2).

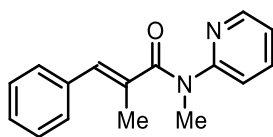
Mp: 37 – 38 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.38 – 7.30 (m, 5H), 6.86 (s, 1H), 3.73 (t, 2H, *J* = 5.6 Hz), 2.55 (t, 2H, *J* = 6.0 Hz), 2.10 (d, 3H, *J* = 1.2 Hz), 1.94 – 1.92 (m, 4H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 176.6, 172.8, 135.8, 135.0, 131.9, 129.1 (2C), 128.0 (2C), 127.5, 45.4, 34.2, 22.3, 20.9, 15.2.

IR (neat): ν 2961 (br), 2250 (w), 1672 (vs), 1288 (s), 1243 (vs), 1149 (s), 728 (vs), 694 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₅H₁₈NO₂: 244.1338, found: 244.1333 (- 2.0 ppm).

Compound (E)-57: (E)-N,2-dimethyl-3-phenyl-N-(pyridin-2-yl)acrylamide

Prepared according to general procedure **A** and obtained as a beige solid (2.65 g, 88% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

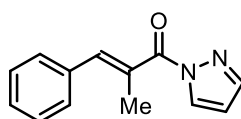
Rf: 0.25 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 58 – 59 °C; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.48 (dd, 1H, $J = 4.6$ & 1.4 Hz), 7.65 (td, 1H, $J = 7.8$ & 1.9 Hz), 7.29 – 7.08 (m, 7H), 6.57 (s, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.00 (d, 3H, $J = 1.3$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 173.6, 157.0, 148.8, 137.7, 136.0, 133.7, 133.6, 128.9 (2C), 128.2 (2C), 127.5, 121.1, 120.3, 35.5, 16.1.

IR (neat): ν 3024 (br), 2920 (br), 1646 (s), 1584 (s), 1469 (s), 1435 (s), 1343 (s), 745 (s), 697 (vs) cm^{-1}

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}$: 253.1341, found: 253.1351 (+ 4.0 ppm).

Compound (E)-58: (E)-2-methyl-3-phenyl-1-(1H-pyrazol-1-yl)prop-2-en-1-one

Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (2.42 g, 95% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 9:1).

Rf: 0.41 (PE:EtOAc ; 9:1).

Mp: 55 – 56 °C.

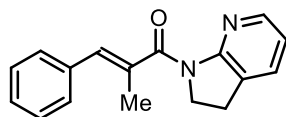
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.34 (d, 1H, $J = 2.7$ Hz), 7.78 (s, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.50 – 7.35 (m, 5H), 6.50 (s, 1H), 2.35 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 168.9, 144.0, 141.8, 135.4, 130.4, 129.9 (2C), 129.8, 128.7, 128.4 (2C), 109.2, 16.2.

IR (neat): ν 3142 (w), 1698 (m), 1391 (m), 1343 (s), 1084 (m), 915 (m), 766 (vs), 696 (s), 521 (m) cm^{-1} .

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$: 213.1028, found: 213.1022 (- 2.8 ppm).

Compound (E)-59: (*E*)-1-(2,3-dihydro-1H-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin-1-yl)-2-methyl-3-phenylprop-2-en-1-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (2.47 g, 78% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

Rf: 0.25 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 87 – 88 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.08 (d, 1H, *J* = 4.9 Hz), 7.48 – 7.35 (m, 6H), 6.86 (dd, 1H, *J* = 7.3 & 5.1 Hz), 6.77 (s, 1H), 4.17 (t, 2H, *J* = 8.3 Hz), 3.12 (t, 2H, *J* = 8.3 Hz), 2.20 (s, 3H).

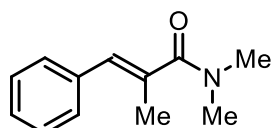
¹H NMR (300 MHz, benzene-*d*₆): δ 7.87 (d, 1H, *J* = 5.2 Hz), 7.40 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz), 7.19 – 7.01 (m, 4H), 6.66 (dd, 1H, *J* = 7.3 & 1.3 Hz), 6.28 (dd, 1H, *J* = 7.3 & 5.1 Hz), 3.78 (t, 2H, *J* = 8.4 Hz), 2.34 (d, 3H, *J* = 1.4 Hz), 2.17 (t, 2H, *J* = 8.4 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 171.7, 155.8, 146.6, 136.7, 135.1, 133.1, 130.9, 129.3 (2C), 128.2 (2C), 127.3, 125.6, 118.2, 46.7, 24.9, 16.2.

IR (neat): ν 3023 (w), 2960 (w), 2918 (w), 2245 (w), 1624 (s), 1587 (s), 1414 (vs), 1376 (s), 1340 (vs), 1237 (m), 783 (m), 729 (s), 696 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₇H₁₇N₂O: 265.1341, found: 265.1350 (+ 3.4 ppm).

Compound (E)-60: (*E*)-*N,N*,2-trimethyl-3-phenylacrylamide



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a slightly orange oil (1.79 g, 79% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 9:1 to 6:4).

Rf: 0.33 (PE:EtOAc ; 7:3).

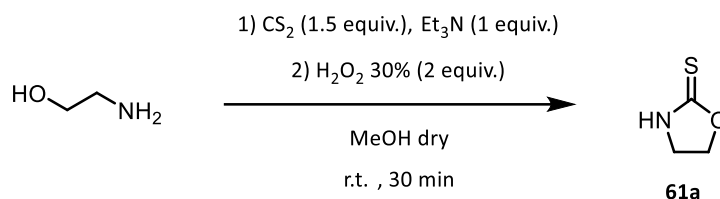
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.40 – 7.27 (m, 5H), 6.54 (s, 1H), 3.07 (s, 6H), 2.11 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 173.6, 136.0, 133.3, 129.5, 128.9 (2C), 128.2 (2C), 127.3, 38.7, 34.8, 15.9.

IR (neat): ν 3473 (br), 2922 (br), 1615 (vs), 1493 (m), 1391 (s), 1093 (s), 697 (vs), 573 (m), 510 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₂H₁₆NO: 190.1232, found: 190.1226 (- 3.2 ppm).

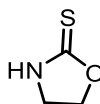
1. Synthesis and characterization of (E)-61



Oxazolidine-2-thione **61a** was prepared according to the reported method.¹⁸⁸

A solution of ethanolamine (3.01 mL, 50 mmol) in methanol (50 mL), was treated successively with triethylamine (6.95 mL, 50 mmol) and carbon disulphide (4.51 mL, 75 mmol), at 0 °C under an argon atmosphere. The resulting solution was stirred at room temperature for 30 min, then hydrogen peroxide (30%, 10 mL, 100 mmol) was added at such a rate that reflux of the solvent was observed until the upper solution of the reaction mixture became no longer cloudy by addition of extra hydrogen peroxide. The reaction mixture was then cooled down to room temperature, filtered and concentrated under reduced pressure. An aqueous 1M NaOH solution (20 mL) was added to this residue and the volatiles were removed *in vacuo*. Same operation was repeated twice. The mixture was finally neutralized (pH 7) with 6M HCl solution. DCM (50 mL) was added, and the resulting organic solution was washed with brine (50 mL) and concentrated under reduced pressure.

Compound 61a: oxazolidine-2-thione



Obtained as a white solid (2.54 g, 54% yield) after recrystallization in a mixture DCM:PE.

Rf: 0.13 (PE:EtOAc ; 1:1).

Mp: 97 – 98 °C (DCM:PE).

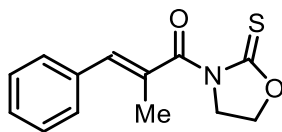
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 4.73 (t, 2H, *J* = 8.6 Hz), 3.83 (t, 2H, *J* = 8.6 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 190.1, 70.5, 44.3.

IR (neat): ν 3199 (br), 2898 (br), 1680 (w), 1163 (s), 912 (s), 629 (vs) cm⁻¹.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₃H₅NOS: 103.0092, found: 103.0094 (+ 1.9 ppm).

¹⁸⁸ Palomo, C.; Oiarbide, M.; Dias, F.; López, R.; Linden, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3307–3310.

Compound (E)-61: (E)-2-methyl-3-phenyl-1-(2-thioxooxazolidin-3-yl)prop-2-en-1-one

Prepared according to general procedure **A** from oxazolidine-2-thione **61a** and obtained as a yellow solid (1.04 g, 35% yield) after recrystallization in a mixture DCM:PE.

Rf: 0.29 (PE:EtOAc ; 8:2).

Mp: 114 – 115 °C (DCM:PE).

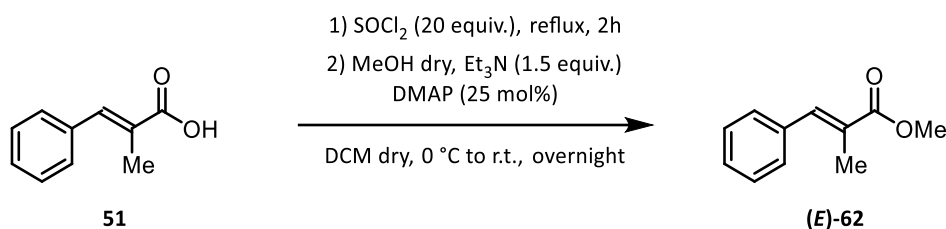
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.41 (d, 4H, *J* = 4.3 Hz), 7.34 (dt, 1H, *J* = 9.2 & 4.5 Hz), 7.04 (s, 1H), 4.65 (t, 2H, *J* = 8.1 Hz), 4.23 (t, 2H, *J* = 8.1 Hz), 2.22 (d, 3H, *J* = 1.0 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 186.3, 173.3, 136.7, 135.5, 131.6, 129.4 (2C), 128.5 (2C), 128.4, 67.3, 47.6, 15.8.

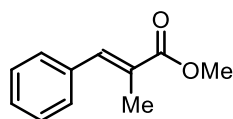
IR (neat): ν 2981 (br), 1680 (s), 1335 (s), 1247 (vs), 1222 (s), 1175 (vs), 698 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₄NO₂S: 248.0745, found: 248.0754 (+ 3.6 ppm).

2. Synthesis and characterization of (E)-62



In an oven-dried flask were added acid **51** (2.46 g, 15.2 mmol, 1.1 equiv.) and SOCl₂ (21 mL) under an inert atmosphere. The reaction mixture was stirred and heated using an oil bath at reflux for 2 h. Then, excess of SOCl₂ was removed under reduced pressure to afford the corresponding acyl chloride. In another oven-dried flask were added DMAP (435 mg, 3.45 mmol, 0.25 equiv.), DCM dry (90 mL), MeOH dry (0.60 mL, 14.8 mmol, 1 equiv.) and triethylamine (2.89 mL, 20.7 mmol, 1.5 equiv.). The resulting solution was stirred at 0 °C. Then, the freshly prepared solution of acyl chloride was dissolved in DCM dry (10 mL) and was slowly added at 0 °C. Then, the reaction mixture was allowed to warm to r.t. and stirred overnight. The reaction mixture was quenched with saturated aqueous NaHCO₃ solution (50 mL) and the aqueous layer was extracted with DCM (3 x 25 mL). The combined organic layers were washed with water, brine, dried over Na₂SO₄ and concentrated under vacuum.

Compound (E)-62: methyl (*E*)-2-methyl-3-phenylacrylate

Obtained as a yellow oil (2.57 g, 99% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 95:5).

Rf: 0.69 (PE:EtOAc ; 8:2).

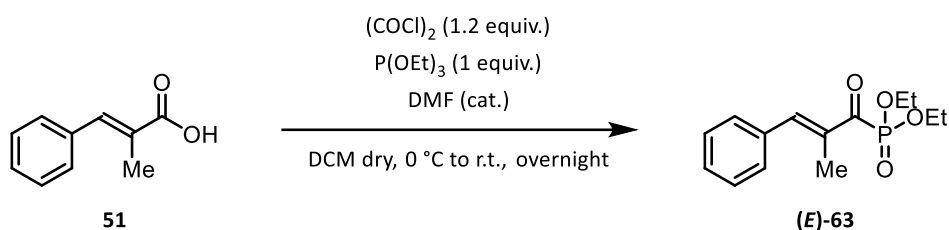
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.70 (s, 1H), 7.41 (d, 4H, *J* = 4.1 Hz), 7.37 – 7.32 (m, 1H), 3.83 (s, 3H), 2.13 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 169.1, 138.9, 135.8, 129.6 (2C), 128.4 (2C), 128.3, 128.3, 52.0, 14.1.

IR (neat): ν 2950 (br), 1706 (vs), 1434 (s), 1250 (vs), 1112 (vs), 764 (vs), 691 (vs) cm⁻¹.

HRMS (Cl⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₁H₁₃O₂: 177.0915, found: 177.0916 (+ 0.2 ppm).

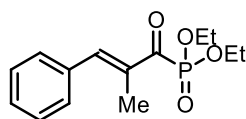
3. Synthesis and characterization of (E)-63



Diethyl (*E*)-(2-methyl-3-phenylacryloyl)phosphonate (**(E)-63**) was prepared according to the reported method.¹⁸⁹

In an oven-dried flask was dissolved α-methyl cinnamic acid **51** (1.95 g, 12 mmol, 1.2 equiv.) in DCM dry (5 mL). The resulting solution was cooled down to 0 °C and (COCl)₂ (1.05 mL, 12 mmol, 1.2 equiv.) was added followed by the addition of DMF (4 drops). The reaction mixture was stirred at 0 °C for 10 min and allowed to warm to r.t. and stirred for 3 h. The reaction mixture was again cooled down to 0 °C and P(OEt)₃ (1.70 mL, 10 mmol, 1 equiv.) was added via syringe over 1 h. Then, the reaction mixture was allowed to warm to r.t. and stirred overnight. Then, the mixture was concentrated *in vacuo*.

¹⁸⁹ Weise, C. F.; Lauridsen, V. H.; Jørgensen, K. A. J. *Org. Chem.* **2014**, *79*, 3537–3546.

Compound (E)-63: diethyl (*E*)-(2-methyl-3-phenylacryloyl)phosphonate

Obtained as a yellow oil (0.84 g, 30% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 80:20).

Rf: 0.17 (PE:EtOAc ; 9:1).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.39 (s, 1H), 7.51 – 7.35 (m, 5H), 4.24 (p, 4H, *J* = 7.1 Hz), 2.06 (s, 3H), 1.37 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz).

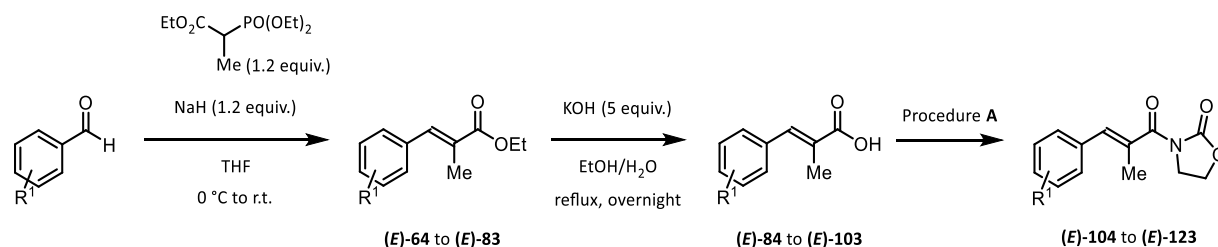
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 200.2 (d, *J* = 170.5 Hz), 148.5 (d, *J* = 2.7 Hz), 137.1 (d, *J* = 62.3 Hz), 135.2, 130.4 (2C), 129.7, 128.6 (2C), 63.9 (d, 2C, *J* = 7.4 Hz), 16.4 (d, 2C, *J* = 5.9 Hz), 12.4 (d, *J* = 5.0 Hz).

³¹P{¹H} NMR (121 MHz, CDCl₃): δ - 0.4.

IR (neat): ν 2988 (br), 2243 (w), 1609 (m), 1248 (m), 1016 (vs), 973 (s), 728 (vs), 567 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₂₀O₄P: 283.1099, found: 283.1102 (+ 1.1 ppm).

ii. Synthesis of α,β-disubstituted derivatives

**General Procedure B for the preparation of α,β-disubstituted esters**

In an oven-dried flask was dissolved NaH (60 % in mineral oil, 19.2 mmol, 1.2 equiv.) in THF (30 mL). Then, triethylphosphonopropionate (19.2 mmol, 1.2 equiv.) was added dropwise at 0 °C and the reaction mixture was stirred for 30 min. Then a solution of the corresponding aldehyde (16 mmol, 1 equiv.) in THF (6 mL) was added. The reaction mixture was allowed to warm to r.t. and stirred overnight. The reaction mixture was quenched with saturated aqueous NH₄Cl solution (30 mL) and the aqueous layer was extracted with EtOAc (3 x 40 mL). The combined organic layers were washed with brine (40 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated under vacuum to afford the corresponding ester.

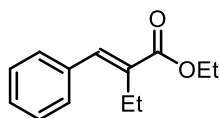
General Procedure C for the preparation of acids

In an oven-dried flask was dissolved the corresponding ester (1 equiv.) in a mixture of EtOH:H₂O (7:3) (3 mL/mmol). Then, pellets of KOH (5 equiv.) were added and the reaction mixture was stirred and heated at reflux using an oil bath overnight. Then, the solution was

acidified with HCl 1M solution (until pH 2, unless otherwise stated). The resulting mixture was extracted with EtOAc (3 x 20 mL). The combined organic layers were washed with brine (30 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated under vacuum to afford corresponding carboxylic acid, used in the next step without further purification.

1. Characterization of esters

Compound (E)-64: ethyl (*E*)-2-benzylidenebutanoate



Prepared according to general procedure **B** using triethylphosphonobutyrate instead of triethylphosphonopropionate and obtained as a colorless oil (2.05 g, 62% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.44 (PE:EtOAc ; 95:5).

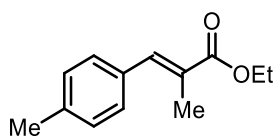
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.65 (s, 1H), 7.43 – 7.33 (m, 5H), 4.29 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.55 (q, 2H, *J* = 7.4 Hz), 1.36 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz), 1.18 (t, 3H, *J* = 7.4 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.4, 138.4, 135.9, 135.1, 129.3 (2C), 128.5 (2C), 128.4, 60.8, 20.9, 14.4, 14.0.

IR (neat): ν 2977 (w, br), 1703 (s), 1230 (vs), 1200 (s), 1123 (s), 1045 (m), 763 (m), 698 (s) cm⁻¹.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₁₃H₁₆O₂: 204.1150, found: 204.1148 (- 0.9 ppm).

Compound (E)-65: ethyl (*E*)-2-methyl-3-(*p*-tolyl)acrylate



Prepared according to general procedure **B** and obtained as a colorless oil (3.24 g, 99% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 95:5).

Rf: 0.42 (PE:EtOAc ; 95:5).

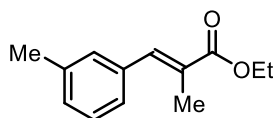
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.67 (m, 1H), 7.32 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 7.21 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 4.27 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.38 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 1.35 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.9, 138.7, 138.4, 133.2, 129.8 (2C), 129.2 (2C), 127.8, 60.8, 21.4, 14.4, 14.1.

IR (neat): ν 2985 (w), 2921 (w), 2862 (w), 1702 (vs), 1633 (w), 1512 (w), 1446 (w), 1366 (w), 1247 (vs), 1200 (s), 1106 (vs), 1031 (m), 995 (w), 914 (w), 811 (m), 747 (m), 711 (w), 516 (s) cm^{-1} .

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2$: 205.1229, found: 205.1223 (- 2.9 ppm).

Compound (E)-66: ethyl (*E*)-2-methyl-3-(*m*-tolyl)acrylate



Prepared according to general procedure **B** and obtained as a colorless oil (3.30 g, 99% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 95:5).

Rf: 0.35 (PE:EtOAc ; 95:5).

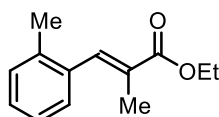
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.67 (m, 1H), 7.31 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.21 (br m, 2H), 7.14 (d, 1H, $J = 7.4$ Hz), 4.28 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.38 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.36 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.8, 138.9, 138.0, 136.0, 130.4, 129.1, 128.5, 128.3, 126.8, 60.9, 21.5, 14.4, 14.2.

IR (neat): ν 2981 (br), 1703 (vs), 1262 (s), 1224 (vs), 1108 (vs), 1032 (m), 791 (m), 688 (m) cm^{-1} .

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2$: 205.1229, found: 205.1225 (- 2.0 ppm).

Compound (E)-67: ethyl (*E*)-2-methyl-3-(*o*-tolyl)acrylate



Prepared according to general procedure **B** and obtained as a colorless oil (3.10 g, 95% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 95:5).

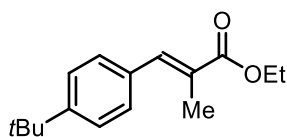
Rf: 0.42 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.75 (m, 1H), 7.21 (br m, 4H), 4.29 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.29 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.36 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.6, 138.2, 136.9, 135.3, 130.1, 129.4, 128.9, 128.2, 125.6, 60.9, 19.9, 14.4, 14.0.

IR (neat): ν 3064 (w), 2981 (w), 2927 (w), 1706 (vs), 1638 (w), 1484 (w), 1446 (w), 1366 (m), 1288 (w), 1249 (vs), 1219 (s), 1186 (m), 1116 (s), 1102 (vs), 1031 (m), 994 (w), 793 (w), 756 (s), 741 (s), 719 (m), 542 (w), 464 (m) cm^{-1} .

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2$: 205.1229, found: 205.1222 (- 3.4 ppm).

Compound (E)-68: ethyl (*E*)-3-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2-methylacrylate

Prepared according to general procedure **B** and obtained as a colorless oil (3.97 g, 99% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 95:5).

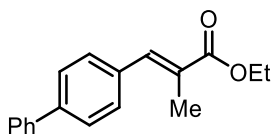
Rf: 0.40 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.67 (m, 1H), 7.40 (m, 4H), 4.28 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.14 (d, 3H, *J* = 1.0 Hz), 1.38 – 1.34 (m, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.9, 151.6, 138.7, 133.2, 129.7 (2C), 127.9, 125.4 (2C), 60.9, 34.8, 31.3 (3C), 14.5, 14.2.

IR (neat): ν 2962 (m, br), 1703 (vs), 1247 (vs), 1210 (s), 1105 (vs), 561 (s) cm⁻¹.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₁₆H₂₂O₂: 246.1620, found: 246.1616 (- 1.5 ppm).

Compound (E)-69: ethyl (*E*)-3-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-methylacrylate

Prepared according to general procedure **B** and obtained as a white solid (3.46 g, 81% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 9:1).

Rf: 0.55 (PE:EtOAc ; 9:1).

Mp: 102 – 103 °C.

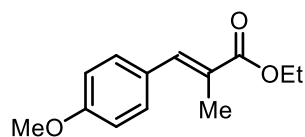
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.73 (m, 1H), 7.65 – 7.63 (m, 4H), 7.51 – 7.37 (m, 5H), 4.30 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.18 (s, 3H), 1.37 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.8, 141.1, 140.5, 138.3, 135.0, 130.3 (2C), 128.9 (2C), 128.7, 127.7, 127.1 (2C), 127.1 (2C), 61.0, 14.4, 14.3.

IR (neat): ν 2924 (br), 1688 (m), 1260 (s), 1209 (m), 1193 (m), 1109 (m), 847 (m), 773 (vs), 702 (s), 510 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₈H₁₉O₂: 267.1385, found: 267.1388 (+ 1.1 ppm).

Compound (E)-70: ethyl (E)-3-(4-methoxyphenyl)-2-methylacrylate



Prepared according to general procedure **B** and obtained as a colorless oil (3.37 g, 96% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 9:1).

Rf: 0.46 (PE:EtOAc ; 95:5).

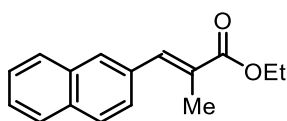
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.65 (m, 1H), 7.39 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 6.93 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 4.27 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 3.85 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 1.35 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.9, 159.6, 138.3, 131.4 (2C), 128.5, 126.3, 113.8 (2C), 60.7, 55.2, 14.3, 14.1.

IR (neat): ν 2988 (br), 2840 (w), 1698 (s), 1604 (s), 1510 (s), 1245 (vs), 1174 (vs), 1103 (vs), 1031 (s), 823 (m) cm⁻¹.

HRMS (CI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₇O₃: 221.1178, found: 221.1180 (+ 1.1 ppm).

Compound (E)-71: ethyl (E)-2-methyl-3-(naphthalen-2-yl)acrylate



Prepared according to general procedure **B** and obtained as a white solid (4.08 g, 99% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 9:1).

Rf: 0.65 (PE:EtOAc ; 9:1).

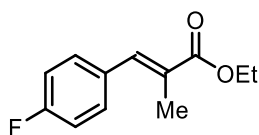
Mp: 43 – 44 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.86 (m, 5H), 7.54 – 7.50 (m, 3H), 4.31 (q, 2H, *J* = 7.0 Hz), 2.21 (s, 3H), 1.38 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.8, 133.6, 133.2, 133.0, 129.4, 129.0, 128.4, 128.0, 127.7, 127.2, 126.7, 126.5, 61.0, 14.5, 14.3.

IR (neat): ν 3056 (w), 2925 (br), 1700 (s), 1633 (w), 1366 (m), 1261 (m), 1237 (vs), 1106 (vs), 817 (m), 737 (s), 475 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₁₆H₁₇O₂: 241.1229, found: 241.1230 (+ 0.4 ppm).

Compound (E)-72: ethyl (*E*)-3-(4-fluorophenyl)-2-methylacrylate

Prepared according to general procedure **B** and obtained as a colorless oil (3.07 g, 92% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 95:5).

Rf: 0.33 (PE:EtOAc ; 95:5).

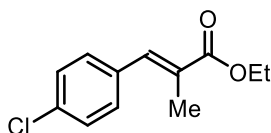
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.65 (m, 1H), 7.41 – 7.36 (m, 2H), 7.09 (m, 2H), 4.28 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.11 (s, 3H), 1.36 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.6, 162.5 (d, *J* = 249.1 Hz), 137.5, 132.1 (d, *J* = 3.4 Hz), 131.5 (d, 2C, *J* = 8.2 Hz), 128.5 (d, *J* = 1.4 Hz), 115.5 (d, 2C, *J* = 21.6 Hz), 61.0, 14.4, 14.0.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 113.0.

IR (neat): ν 2983 (br), 1703 (s), 1600 (w), 1508 (s), 1250 (m), 1224 (vs), 1199 (s), 1159 (m), 1109 (vs), 829 (m), 748 (m), 524 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₂H₁₄FO₂: 209.0978, found: 209.0978 (+ 0.0 ppm).

Compound (E)-73: ethyl (*E*)-3-(4-chlorophenyl)-2-methylacrylate

Prepared according to general procedure **B** and obtained as a colorless oil (3.45 g, 96% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 9:1).

Rf: 0.55 (PE:EtOAc ; 9:1).

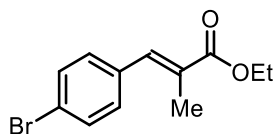
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.63 (m, 1H), 7.35 (m, 4H), 4.28 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.10 (s, 3H), 1.36 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.5, 137.3, 134.4, 134.2, 131.0 (2C), 129.3, 128.7 (2C), 61.1, 14.4, 14.1.

IR (neat): ν 2981 (br), 1704 (vs), 1491 (m), 1246 (vs), 1199 (s), 1110 (vs), 1090 (vs), 1013 (m), 808 (m), 515 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₂H₁₄ClO₂: 225.0682, found: 225.0683 (+ 0.4 ppm).

Compound (E)-74: ethyl (E)-3-(4-bromophenyl)-2-methylacrylate



Prepared according to general procedure **B** and obtained as a colorless oil (4.08 g, 95% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 95:5).

Rf: 0.36 (PE:EtOAc ; 95:5).

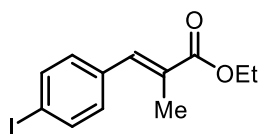
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.61 (m, 1H), 7.53 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.27 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 4.28 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.09 (s, 3H), 1.36 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.5, 137.4, 134.9, 131.7 (2C), 131.2 (2C), 129.4, 122.5, 61.1, 14.4, 14.2.

IR (neat): ν 2980 (w, br), 1703 (vs), 1487 (m), 1243 (vs), 1109 (vs), 1009 (s) cm⁻¹.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₁₂H₁₃BrO₂: 268.0099, found: 268.0100 (+ 0.3 ppm).

Compound (E)-75: ethyl (E)-3-(4-iodophenyl)-2-methylacrylate



Prepared according to general procedure **B** and obtained as a yellow oil (4.2 g, 83% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 9:1).

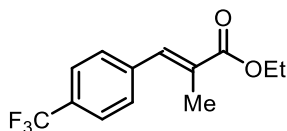
Rf: 0.67 (PE:EtOAc ; 9:1).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.73 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.59 (m, 1H), 7.13 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 4.28 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.09 (s, 3H), 1.35 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.4, 137.6 (2C), 137.5, 135.4, 131.3 (2C), 129.5, 94.3, 61.1, 14.4, 14.2.

IR (neat): ν 2979 (br), 1701 (vs), 1483 (m), 1242 (vs), 1199 (s), 1106 (vs), 1004 (s), 802 (m), 747 (m), 510 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₂H₁₄I₂O₂: 317.0038, found: 317.0049 (+ 3.5 ppm).

Compound (E)-76: ethyl (*E*)-2-methyl-3-(4-(trifluoromethyl)phenyl)acrylate

Prepared according to general procedure **B** and obtained as a colorless oil (4.07 g, 98% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 95:5).

Rf: 0.48 (PE:EtOAc ; 95:5).

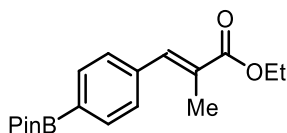
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.69 (m, 1H), 7.66 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.49 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 4.30 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.11 (d, 3H, *J* = 1.2 Hz), 1.37 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.3, 139.6, 137.0, 131.0, 130.3, 129.8 (3C), 125.4 (q, *J* = 3.8 Hz), 124.1 (q, *J* = 272.0 Hz), 61.2, 14.4, 14.1.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 63.2.

IR (neat): ν 2985 (w, br), 1708 (s), 1321 (vs), 1247 (s), 1107 (vs), 1066 (vs), 847 (m) cm⁻¹.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₁₃H₁₃F₃O₂: 258.0868, found: 258.0867 (- 0.1 ppm).

Compound (E)-77: ethyl (*E*)-2-methyl-3-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)acrylate

Prepared according to general procedure **B** and obtained as a white solid (4.34 g, 86% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 95:5).

Rf: 0.26 (PE:EtOAc ; 95:5).

Mp: 55 – 56 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.83 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.69 (m, 1H), 7.40 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 4.28 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.12 (d, 3H, *J* = 1.3 Hz), 1.38 – 1.33 (m, 15H).

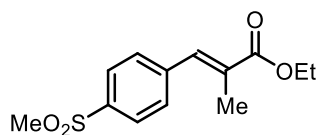
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.3, 138.6, 138.4, 134.7 (2C), 129.3, 128.8 (2C), 83.8 (2C), 60.8, 24.8 (4C), 14.3, 14.0. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 31.1.

IR (neat): ν 2981 (br), 2250 (w), 1706 (s), 1618 (m), 1357 (vs), 1250 (s), 1143 (s), 1089 (vs), 731 (s), 654 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₈H₂₆BO₄: 317.1924, found: 317.1925 (+ 0.3 ppm).

Compound (E)-78: ethyl (E)-2-methyl-3-(4-(methylsulfonyl)phenyl)acrylate



Prepared according to general procedure **B** and obtained as a white solid (2.98 g, 69% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

Rf: 0.45 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 73 – 74 °C.

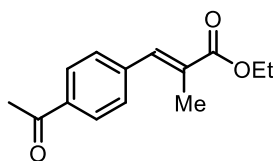
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.97 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.69 (m, 1H), 7.56 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 4.30 (q, 2H, *J* = 7.3 Hz), 3.09 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 1.37 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 167.9, 141.5, 139.7, 136.3, 131.9, 130.2 (2C), 127.4 (2C), 61.2, 44.4, 14.3, 14.1.

IR (neat): ν 2973 (br), 1691 (m), 1302 (m), 1257 (s), 1147 (vs), 772 (s), 526 (vs) cm⁻¹.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₁₃H₁₆O₄S: 268.0769, found: 268.0767 (- 0.9 ppm).

Compound (E)-79: ethyl (E)-3-(4-acetylphenyl)-2-methylacrylate



Prepared according to general procedure **B** and obtained as a colorless oil (3.49 g, 67% yield, on 22.3 mmol scale) after column chromatography (PE:EtOAc from 100:0 to 95:5).

Rf: 0.31 (PE:EtOAc ; 9:1).

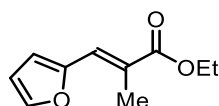
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.99 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.69 (m, 1H), 7.48 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 4.29 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.63 (s, 3H), 2.13 (d, 3H, *J* = 1.3 Hz), 1.36 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 197.6, 168.3, 140.7, 137.3, 136.4, 130.8, 129.7 (2C), 128.4 (2C), 61.2, 26.7, 14.4, 14.2.

IR (neat): ν 2982 (br), 1704 (m), 1681 (s), 1359 (w), 1245 (vs), 1202 (s), 1107 (s), 593 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₁₇O₃: 233.1178, found: 233.1185 (+ 3.0 ppm).

Compound (E)-80: ethyl (E)-3-(furan-2-yl)-2-methylacrylate



Prepared according to general procedure **B** and obtained as a colorless to orange oil [*caution: the product is light sensitive*] (2.87 g, 99% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 90:10).

Rf: 0.51 (PE:EtOAc ; 9:1).

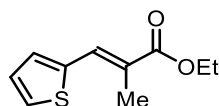
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.54 (m, 1H), 7.45 (m, 1H), 6.61 (d, 1H, *J* = 3.3 Hz), 6.51 – 6.50 (m, 1H), 4.26 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.22 (s, 3H), 1.34 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.4, 152.0, 143.9, 125.5, 125.0, 114.6, 112.0, 60.8, 14.3, 14.0.

IR (neat): ν 3115 (w), 2981 (br, m), 1698 (vs), 1252 (vs), 1206 (vs), 1106 (s), 739 (vs) cm⁻¹.

HRMS (CI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₀H₁₃O₃: 181.0865, found: 181.0861 (- 1.8 ppm).

Compound (E)-81: ethyl (E)-2-methyl-3-(thiophen-2-yl)acrylate



Prepared according to general procedure **B** and obtained as a colorless oil (3.14 g, 99% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 90:10).

Rf: 0.69 (PE:EtOAc ; 9:1).

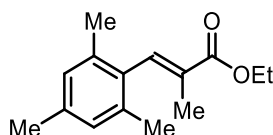
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.86 (s, 1H), 7.50 (d, 1H, *J* = 5.0 Hz), 7.29 (d, 1H, *J* = 3.4 Hz), 7.12 (dd, 1H, *J* = 5.0 & 3.8 Hz), 4.27 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.22 (s, 3H), 1.35 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 168.6, 139.4, 131.7, 131.5, 129.1, 127.4, 125.0, 61.0, 14.4, 14.4.

IR (neat): ν 3105 (br), 2980 (w), 1695 (s), 1620 (m), 1365 (m), 1254 (s), 1200 (vs), 1104 (vs), 1050 (m), 699 (vs), 514 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₀H₁₃O₂S: 197.0636, found: 197.0636 (+ 0.0 ppm).

Compound (E)-82: ethyl (E)-3-mesityl-2-methylacrylate



Prepared according to general procedure **B** and obtained as a colorless oil (3.22 g, 87% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 95:5).

Rf: 0.43 (PE:EtOAc ; 95:5).

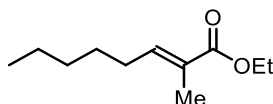
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.61 (s, 1H), 6.88 (s, 2H), 4.28 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.29 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.36 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 168.0, 139.0, 136.9, 135.3, 132.3, 130.6, 128.1 (3C), 60.7, 21.0, 20.0 (2C), 14.3, 13.8.

IR (neat): ν 2980 (w), 2921 (w), 2862 (w), 1709 (vs), 1644 (w), 1613 (w), 1444 (w), 1367 (w), 1343 (w), 1251 (vs), 1206 (m), 1110 (vs), 1032 (m), 993 (w), 851 (m), 747 (m), 559 (w) cm^{-1} .

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2$: 233.1542, found: 233.1546 (+ 1.7 ppm).

Compound (E)-83: ethyl (E)-2-methyloct-2-enoate



Prepared according to general procedure **B** and obtained as a colorless oil (1.94 g, 66% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 98:2).

Rf: 0.51 (PE:EtOAc ; 95:5).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 6.77 (t, 1H, $J = 7.4$ Hz), 4.19 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.17 (q, 2H, $J = 7.4$ Hz), 1.83 (s, 3H), 1.45 (dt, 2H, $J = 7.1$ Hz), 1.30 (m, 7H), 0.90 (t, 3H, $J = 6.7$ Hz).

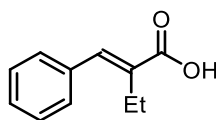
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 168.2, 142.4, 127.7, 60.3, 31.6, 28.6, 28.3, 22.5, 14.3, 14.0, 12.3.

IR (neat): ν 2928 (br, m), 2860 (w), 1709 (vs), 1651 (w), 1367 (w), 1253 (s), 1142 (m), 1096 (s), 744 (m) cm^{-1} .

HRMS (CI⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2$: 185.1540, found: 185.1531 (- 4.9 ppm).

2. Characterization of acids

Compound (E)-84: (E)-2-benzylidenebutanoic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a beige solid (1.75 g, 99% yield, on 10 mmol scale).

Mp: 109 – 110 °C.

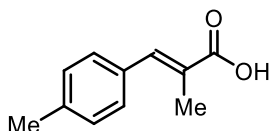
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 11.41 (br s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.43 – 7.36 (m, 5H), 2.59 (q, 2H, $J = 7.4$ Hz), 1.23 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 169.0, 137.4, 135.4, 135.1, 129.1 (2C), 128.7 (2C), 128.5, 20.4, 13.7.

IR (neat): ν 2963 (w), 2927 (w), 2873 (w), 2492 (br), 1668 (s), 1493 (w), 1422 (m), 1313 (m), 1295 (m), 1259 (s), 1141 (m), 921 (s), 763 (s), 746 (s), 693 (vs), 602 (m), 568 (m), 514 (s) cm^{-1} .

HRMS (TOF-ESI) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₁H₁₁O₂: 175.0759, found: 175.0759 (+ 0.0 ppm).

Compound (E)-85: (*E*)-2-methyl-3-(*p*-tolyl)acrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a green solid (1.69 g, 98% yield, on 9.8 mmol scale).

Mp: 170 – 171 °C.

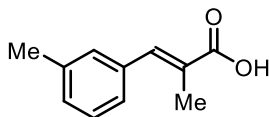
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.64 (br s, 1H), 7.80 (m, 1H), 7.36 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 7.23 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 2.39 (s, 3H), 2.16 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 169.5, 138.1, 137.8, 132.8, 129.7 (2C), 129.2 (2C), 127.8, 20.9, 14.0.

IR (neat): ν 2922 (w), 2629 (br), 2510 (br), 1659 (s), 1604 (m), 1417 (m), 1316 (w), 1267 (s), 1206 (m), 1126 (m), 918 (m), 805 (m), 560 (m), 518 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₁H₁₁O₂: 175.0759, found: 175.0762 (+ 1.7 ppm).

Compound (E)-86: (*E*)-2-methyl-3-(*m*-tolyl)acrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (1.63 g, 95% yield, on 9.8 mmol scale).

Mp: 59 – 60 °C.

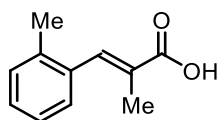
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 11.25 (br s, 1H), 7.81 (m, 1H), 7.30 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz), 7.25 (m, 2H), 7.17 (d, 1H, *J* = 7.0 Hz), 2.40 (s, 3H), 2.15 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 169.5, 137.9, 137.7, 135.6, 130.2, 129.1, 128.6, 128.4, 126.7, 21.0, 14.0.

IR (neat): ν 2957 (m), 2922 (m), 2854 (m), 2617 (w), 1678 (vs), 1609 (m), 1412 (m), 1273 (vs), 1242 (vs), 1127 (m), 914 (s), 786 (vs), 686 (vs), 559 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₁H₁₁O₂: 175.0759, found: 175.0770 (+ 6.3 ppm).

Compound (E)-87: (*E*)-2-methyl-3-(*o*-tolyl)acrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a yellow solid (1.65 g, 96% yield, on 9.8 mmol scale).

Mp: 99 – 100 °C.

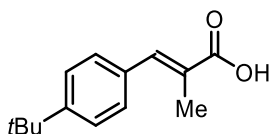
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 11.26 (br s, 1H), 7.91 (m, 1H), 7.24 – 7.19 (m, 4H), 2.31 (s, 3H), 2.00 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 169.2, 136.9, 136.4, 134.8, 130.0, 129.4, 128.7, 128.2, 125.7, 19.5, 13.9.

IR (neat): ν 2924 (w), 2850 (br), 2611 (br), 2510 (br), 1674 (vs), 1617 (m), 1480 (w), 1415 (m), 1267 (s), 1226 (m), 1133 (m), 985 (m), 920 (m), 814 (w), 756 (s), 742 (vs), 717 (s), 605 (m), 557 (m), 537 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₁H₁₁O₂: 175.0759, found: 175.0753 (- 3.4 ppm).

Compound (E)-88: (*E*)-3-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2-methylacrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (1.60 g, 91% yield, on 8.1 mmol scale).

Mp: 130 – 131 °C.

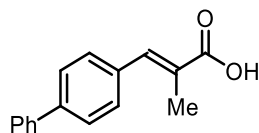
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.54 (br s, 1H), 7.80 (m, 1H), 7.43 (m, 4H), 2.18 (s, 3H), 1.35 (s, 9H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 169.5, 151.1, 137.6, 132.8, 129.6 (2C), 127.9, 125.3 (2C), 34.4, 31.0 (3C), 14.0.

IR (neat): ν 2956 (m), 2867 (w), 2611 (br), 2516 (br), 1670 (vs), 1620 (m), 1507 (w), 1418 (m), 1362 (m), 1287 (s), 1267 (s), 1132 (m), 1109 (m), 991 (m), 916 (m), 837 (s), 562 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₄H₁₇O₂: 217.1229, found: 217.1226 (- 1.4 ppm).

Compound (E)-89: (*E*)-3-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-methylacrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (1.73 g, 97% yield, on 7.5 mmol scale).

Mp: not determined (decomposition of the product).

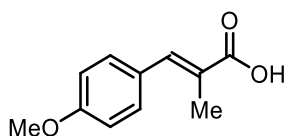
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.92 (br s, 1H), 7.88 (m, 1H), 7.67 (m, 4H), 7.56 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 7.49 (m, 2H), 7.41 (m, 1H), 2.23 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 169.5, 140.0, 139.4, 137.2, 134.7, 130.4 (2C), 129.0 (2C), 128.8, 127.8, 126.7 (2C), 126.7 (2C), 14.1.

IR (neat): ν 3028 (w), 2928 (w), 1682 (m), 1628 (m), 1487 (w), 1365 (w), 1222 (m), 995 (m), 846 (m), 770 (vs), 739 (s), 686 (s), 498 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) *m/z*: calcd for [M-H]⁻ C₁₆H₁₃O₂: 237.0916, found: 237.0918 (+ 0.8 ppm).

Compound (E)-90: (*E*)-3-(4-methoxyphenyl)-2-methylacrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (1.66 g, 95% yield, on 9.1 mmol scale).

Mp: 153 – 154 °C.

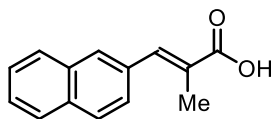
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 11.11 (br s, 1H), 7.78 (m, 1H), 7.44 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 6.95 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 3.86 (s, 3H), 2.17 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 169.7, 159.5, 137.6, 131.5 (2C), 128.1, 126.3, 114.0 (2C), 55.2, 14.0.

IR (neat): ν 2952 (br), 2838 (w), 2511 (br), 1708 (w), 1661 (m), 1601 (s), 1568 (w), 1424 (m), 1319 (w), 1250 (vs), 1177 (vs), 1120 (s), 1029 (m), 917 (m), 828 (s), 566 (m), 529 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) *m/z*: calcd for [M-H]⁻ C₁₁H₁₁O₃: 191.0708, found: 191.0714 (+ 3.1 ppm).

Compound (E)-91: (*E*)-2-methyl-3-(naphthalen-2-yl)acrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (1.62 g, 92% yield, on 8.3 mmol scale).

Mp: 147 – 148 °C.

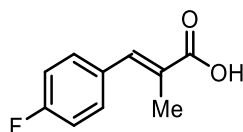
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.44 (br s, 1H), 7.99 (m, 1H), 7.91 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz), 7.88 – 7.85 (m, 2H), 7.58 – 7.52 (m, 3H), 2.26 (d, 3H, *J* = 1.2 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 169.5, 137.7, 133.2, 132.8, 132.5, 129.2, 129.1, 128.3, 127.9, 127.6, 127.2, 126.8, 126.5, 14.2.

IR (neat): ν 3052 (w), 2922 (w), 2853 (w), 2610 (br), 2515 (br), 1670 (vs), 1503 (w), 1416 (m), 1348 (m), 1279 (vs), 1251 (m), 1124 (m), 917 (m), 853 (w), 818 (m), 735 (s), 689 (w), 561 (m), 472 (s), 424 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₄H₁₁O₂: 211.0759, found: 211.0753 (- 2.8 ppm).

Compound (E)-92: (*E*)-3-(4-fluorophenyl)-2-methylacrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (1.64 g, 97% yield, on 9.6 mmol scale).

Mp: 151 – 152 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 11.32 (br s, 1H), 7.80 (m, 1H), 7.45 (dd, 2H, *J* = 8.1 & 5.8 Hz), 7.13 (m, 2H), 2.16 (s, 3H).

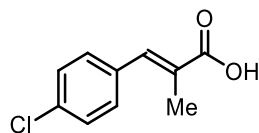
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 169.4, 161.9 (d, *J* = 246.8 Hz), 136.6, 132.1 (d, *J* = 3.2 Hz), 131.9 (d, 2C, *J* = 8.3 Hz), 128.6 (d, *J* = 1.4 Hz), 115.5 (d, 2C, *J* = 21.5 Hz), 13.9.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): - 112.1.

IR (neat): ν 3076 (w), 2836 (br), 2521 (w), 1662 (s), 1595 (m), 1508 (m), 1424 (m), 1312 (m), 1268 (m), 1224 (s), 1165 (m), 1126 (m), 914 (s), 833 (vs), 816 (s), 558 (s), 527 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₀H₈FO₂: 179.0508, found: 179.0510 (+ 1.1 ppm).

Compound (E)-93: (*E*)-3-(4-chlorophenyl)-2-methylacrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a beige solid (1.68 g, 96% yield, on 8.9 mmol scale).

Mp: 166 – 167 °C.

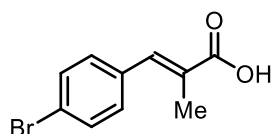
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.61 (br s, 1H), 7.76 (m, 1H), 7.42 – 7.35 (m, 4H), 2.14 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ 169.2, 136.4, 134.4, 133.1, 131.4 (2C), 129.5, 128.5 (2C), 14.0.

IR (neat): ν 2951 (w), 2923 (m), 2853 (m), 2510 (br), 1669 (m), 1491 (w), 1444 (w), 1420 (w), 1286 (m), 1260 (m), 1129 (m), 1088 (m), 986 (w), 910 (m), 833 (s), 802 (s), 721 (m), 546 (m), 514 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₀H₈ClO₂: 195.0213, found: 195.0213 (+ 0.0 ppm).

Compound (E)-94: (E)-3-(4-bromophenyl)-2-methylacrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (1.66 g, 93% yield, on 7.4 mmol scale).

Mp: 179 – 180 °C.

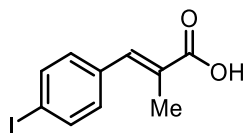
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.75 (br s, 1H), 7.73 (m, 1H), 7.55 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.30 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 2.13 (d, 3H, *J* = 1.0 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃OD-d₄): δ 171.6, 138.6, 136.3, 132.7 (2C), 132.4 (2C), 130.6, 123.4, 14.2.

IR (neat): ν 2200 (br), 2080 (br), 1667 (vs), 1585 (w), 1488 (w), 1444 (w), 1418 (w), 1368 (m), 1286 (m), 1263 (m), 1129 (m), 1072 (m), 1009 (m), 986 (m), 910 (m), 831 (m), 514 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₀H₈BrO₂: 238.9708, found: 238.9708 (+ 0.0 ppm).

Compound (E)-95: (E)-3-(4-iodophenyl)-2-methylacrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a brown solid (2.15 g, 94% yield, on 7.9 mmol scale) after a short filtration on silica gel (PE:EtOAc ; 1:1).

Rf: 0.31 (PE:EtOAc ; 6:4).

Mp: 173 – 174 °C.

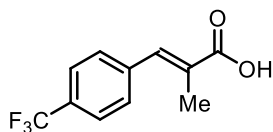
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 11.37 (br s, 1H), 7.76 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.72 (m, 1H), 7.17 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 2.12 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 169.2, 137.3 (2C), 136.6, 135.0, 131.6 (2C), 129.5, 95.1, 14.0

IR (neat): ν 3076 (w), 2969 (br), 2824 (br), 2510 (br), 1668 (vs), 1620 (m), 1484 (w), 1417 (m), 1281 (s), 1260 (s), 1186 (w), 1128 (m), 1060 (w), 1003 (m), 986 (m), 908 (s), 830 (s), 798 (s), 684 (s), 541 (w), 512 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₀H₈IO₂: 286.9569, found: 286.9575 (+ 2.1 ppm).

Compound (E)-96: (E)-2-methyl-3-(4-(trifluoromethyl)phenyl)acrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a beige solid (1.72 g, 97% yield, on 7.7 mmol scale).

Mp: 157 – 158 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.23 (br s, 1H), 7.82 (m, 1H), 7.68 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.53 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 2.15 (d, 3H, *J* = 1.2 Hz).

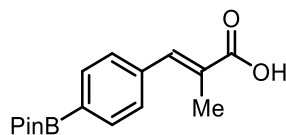
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ 169.1, 136.0, 131.3, 130.2 (3C), 128.6, 128.2, 125.3 (q, *J* = 3.7 Hz), 124.2 (q, *J* = 272.0 Hz), 13.9.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, DMSO-d₆): δ - 61.3.

IR (neat): ν 2951 (br), 2510 (br), 1675 (m), 1616 (w), 1410 (w), 1320 (m), 1263 (m), 1167 (s), 1127 (vs), 1110 (vs), 1066 (s), 913 (m), 844 (s), 808 (m), 600 (m), 542 (m), 515 (m), 425 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₁H₈F₃O₂: 229.0476, found: 229.0469 (- 3.1 ppm).

Compound (E)-97: (*E*)-2-methyl-3-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)acrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (0.87 g, 96% yield, on 3.2 mmol scale).

Mp: 157 – 158 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.57 (br s, 1H), 7.86 – 7.81 (m, 3H), 7.43 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz), 2.15 (s, 3H), 1.36 (s, 12H).

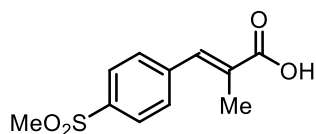
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃OD): δ 171.7, 139.8, 135.6 (2C), 134.8, 130.5, 129.8 (2C), 85.1 (2C), 25.2 (4C), 14.3. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B NMR (96 MHz, CD₃OD-d₄): δ - 22.7.

IR (neat): ν 3347 (br), 2976 (m), 2894 (w), 2517 (m), 1674 (m), 1608 (w), 1356 (s), 1323 (m), 1267 (m), 1142 (m), 1045 (s), 1088 (vs), 879 (m), 655 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₆H₂₀BO₄: 287.1455, found: 287.1454 (- 0.3 ppm).

Compound (E)-98: (*E*)-2-methyl-3-(4-(methylsulfonyl)phenyl)acrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (1.65 g, 92% yield, on 7.5 mmol scale).

Mp: 186 – 187 °C.

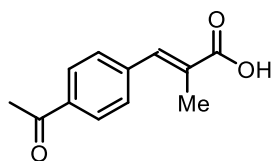
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.64 (br s, 1H), 8.00 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.82 (m, 1H), 7.60 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 3.10 (s, 3H), 2.15 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 169.0, 140.7, 140.1, 135.9, 131.7, 130.3 (2C), 127.1 (2C), 43.5, 14.0.

IR (neat): ν 3017 (br), 2929 (w), 2516 (br), 1672 (s), 1421 (w), 1306 (m), 1269 (m), 1147 (vs), 1088 (w), 955 (m), 766 (m), 545 (m), 526 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₁H₁₁O₄S: 239.0378, found: 239.0377 (- 0.4 ppm).

Compound (E)-99: (E)-3-(4-acetylphenyl)-2-methylacrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a brown solid (2.03 g, 93% yield, on 10.8 mmol scale).

Mp: 102 – 103 °C.

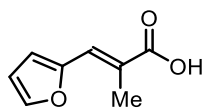
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 11.38 (br s, 1H), 8.01 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.84 (m, 1H), 7.52 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 2.64 (s, 3H), 2.16 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 197.4, 169.2, 140.2, 136.6, 136.1, 130.9, 129.8 (2C), 128.3 (2C), 26.8, 14.1.

IR (neat): ν 2966 (br), 2623 (br), 2515 (br), 1673 (vs), 1601 (m), 1410 (m), 1360 (m), 1262 (vs), 1209 (s), 1129 (m), 992 (m), 916 (m), 837 (m), 804 (m), 594 (m), 545 (m), 507 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) *m/z*: calcd for [M-H]⁻ C₁₂H₁₁O₃: 203.0708, found: 203.0716 (+ 3.9 ppm).

Compound (E)-100: (E)-3-(furan-2-yl)-2-methylacrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as an orange solid (1.55 g, 93% yield, on 11.1 mmol scale).

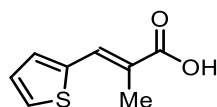
Mp: 117 – 118 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 11.27 (br s, 1H), 7.57 (s, 2H), 6.68 (d, 1H, *J* = 3.3 Hz), 6.53 (m, 1H), 2.25 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 169.3, 151.3, 145.0, 124.9, 124.9, 115.3, 112.5, 14.0.

IR (neat): ν 3130 (w), 2917 (br), 2605 (br), 2541 (w), 1668 (s), 1620 (s), 1552 (w), 1423 (m), 1287 (vs), 1267 (vs), 1220 (s), 1131 (w), 1021 (s), 926 (m), 820 (m), 758 (m), 745 (vs), 593 (m), 558 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) *m/z*: calcd for [M-H]⁻ C₈H₇O₃: 151.0395, found: 151.0391 (- 2.6 ppm).

Compound (E)-101: (E)-2-methyl-3-(thiophen-2-yl)acrylic acid

Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (1.67 g, 98% yield, on 10.2 mmol scale).

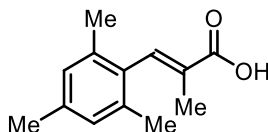
Mp: 148 – 149 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.92 (br s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.56 (d, 1H, *J* = 5.1 Hz), 7.34 (d, 1H, *J* = 3.3 Hz), 7.15 (m, 1H), 2.24 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 169.3, 138.7, 132.5, 130.9, 130.3, 127.8, 124.7, 14.1

IR (film): ν 3100 (w), 2921 (br), 2820 (br), 2605 (br), 2540 (w), 1666 (s), 1617 (m), 1417 (m), 1339 (w), 1281 (vs), 1219 (s), 1125 (w), 1053 (w), 936 (w), 914 (m), 858 (m), 827 (w), 717 (s), 704 (vs), 605 (m), 543 (w) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) *m/z*: calcd for [M-H]⁻ C₈H₇O₂S: 167.0167, found: 167.0153 (- 8.4 ppm).

Compound (E)-102: (E)-3-mesityl-2-methylacrylic acid

Prepared according to general procedure **C** and obtained as a beige solid (1.64 g, 94% yield, on 8.6 mmol scale).

Mp: 129 – 130 °C.

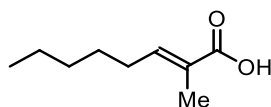
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.50 (br s, 1H), 7.76 (s, 1H), 6.90 (s, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.15 (s, 6H), 1.71 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃OD): δ 171.2, 140.5, 138.1, 136.1, 133.3, 131.8, 129.1 (3C), 21.1, 20.1 (2C), 14.0.

IR (neat): ν 2918 (w), 2862 (w), 2604 (w), 2526 (w), 2224 (br), 2072 (br), 1681 (vs), 1632 (m), 1480 (w), 1427 (m), 1371 (w), 1268 (s), 1134 (m), 987 (m), 854 (s), 750 (w), 561 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) *m/z*: calcd for [M-H]⁻ C₁₃H₁₅O₂: 203.1072, found: 203.1065 (- 3.4 ppm).

Compound (E)-103: (E)-2-methyloct-2-enoic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as an orange oil (1.44 g, 99% yield, on 8.9 mmol scale).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 11.18 (br s, 1H), 6.92 (t, 1H, *J* = 6.9 Hz), 2.20 (q, 2H, *J* = 7.4 Hz), 1.84 (s, 3H), 1.46 (m, 2H), 1.31 (m, 4H), 0.90 (t, 3H, *J* = 6.8 Hz).

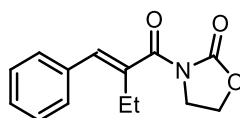
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 168.9, 141.5, 127.8, 31.1, 28.1, 27.9, 22.1, 13.9, 12.2.

IR (neat): ν 2957 (m), 2928 (m), 2860 (m), 2667 (br), 2551 (br), 1682 (vs), 1642 (m), 1420 (m), 1281 (s), 934 (w), 563 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₉H₁₅O₂: 155.1072, found: 155.1079 (+ 4.5 ppm).

3. Characterization of oxazolidinones

Compound (E)-104: (E)-3-(2-benzylidenebutanoyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (1.13 g, 81% yield, on 5.7 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

R_f: 0.28 (PE:EtOAc ; 7:3).

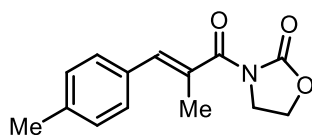
Mp: 106 – 107 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.42 – 7.29 (m, 5H), 6.84 (s, 1H), 4.48 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.10 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.67 (q, 2H, *J* = 7.5 Hz), 1.09 (t, 3H, *J* = 7.5 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 171.8, 153.1, 137.9, 135.5, 134.1, 129.1 (2C), 128.4 (2C), 128.0, 62.3, 43.2, 22.1, 12.9.

IR (neat): ν 3329 (br), 2974 (w), 2933 (w), 2880 (w), 1770 (w), 1651 (m), 1478 (w), 1382 (m), 1331 (m), 1313 (m), 1266 (w), 1201 (m), 1089 (m), 1043 (vs), 881 (m), 803 (w), 752 (m), 702 (s), 644 (w), 485 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₁₆NO₃: 246.1130, found: 246.1121 (- 3.7 ppm).

Compound (E)-105: (E)-3-(2-methyl-3-(*p*-tolyl)acryloyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (0.91 g, 65% yield, on 5.7 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

Rf: 0.28 (PE:EtOAc ; 7:3).

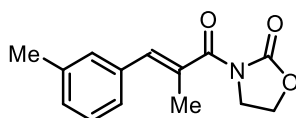
Mp: 97 – 98 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.33 (d, 2H, *J* = 7.7 Hz), 7.20 (d, 2H, *J* = 7.6 Hz), 6.97 (m, 1H), 4.48 (t, 2H, *J* = 7.7 Hz), 4.08 (t, 2H, *J* = 7.9 Hz), 2.37 (s, 3H), 2.19 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.3, 153.1, 138.3, 136.3, 132.7, 130.4, 129.7 (2C), 129.1 (2C), 62.4, 43.4, 21.4, 15.6.

IR (neat): ν 2963 (w), 2915 (w), 1775 (s), 1704 (m), 1672 (vs), 1511 (w), 1481 (w), 1448 (w), 1370 (m), 1325 (m), 1303 (s), 1187 (vs), 1091 (m), 1029 (m), 1012 (s), 917 (m), 759 (s), 519 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₁₆NO₃: 246.1130, found: 246.1125 (- 2.0 ppm).

Compound (E)-106: (E)-3-(2-methyl-3-(*m*-tolyl)acryloyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (0.99 g, 71% yield, on 5.7 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

Rf: 0.28 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 78 – 79 °C.

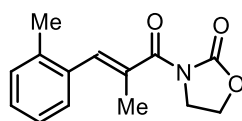
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.31 – 7.23 (m, 3H), 7.13 (d, 1H, *J* = 7.1 Hz), 6.95 (m, 1H), 4.48 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.09 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.37 (s, 3H), 2.18 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.2, 153.1, 138.0, 136.1, 135.5, 131.2, 130.3, 129.0, 128.3, 126.6, 62.4, 43.4, 21.5, 15.6.

IR (neat): ν 2993 (w), 2912 (w), 1780 (m), 1676 (vs), 1631 (w), 1476 (w), 1384 (m), 1307 (vs), 1204 (vs), 1109 (m), 1042 (m), 933 (w), 896 (w), 799 (m), 776 (w), 761 (s), 697 (s), 648 (w), 571 (w) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₁₆NO₃: 246.1130, found: 246.1122 (- 3.3 ppm).

Compound (E)-107: (E)-3-(2-methyl-3-(*o*-tolyl)acryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (0.84 g, 60% yield, on 5.7 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

Rf: 0.30 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 60 – 61 °C.

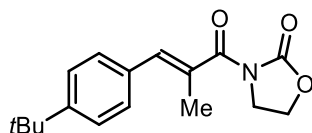
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.30 – 7.29 (m, 1H), 7.21 (br m, 3H), 6.98 (m, 1H), 4.49 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.10 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.30 (s, 3H), 2.01 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.1, 153.1, 137.1, 134.6, 134.6, 132.1, 130.1, 128.9, 128.1, 125.5, 62.4, 43.3, 19.8, 15.1.

IR (neat): ν 3018 (w), 2920 (w), 1777 (vs), 1674 (s), 1479 (w), 1382 (m), 1355 (m), 1305 (s), 1190 (s), 1101 (m), 1034 (m), 1009 (m), 917 (m), 757 (s), 742 (s), 677 (m), 587 (w) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₁₆NO₃: 246.1130, found: 246.1118 (- 4.9 ppm).

Compound (E)-108: (E)-3-(3-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (0.69 g, 53% yield, on 4.6 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 8:2).

Rf: 0.15 (PE:EtOAc ; 8:2).

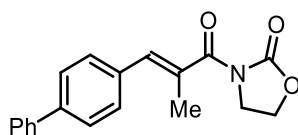
Mp: 96 – 97 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.40 (m, 4H), 6.97 (m, 1H), 4.47 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.08 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.20 (s, 3H), 1.33 (s, 9H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.3, 153.1, 151.5, 136.2, 132.7, 130.5, 129.5 (2C), 125.4 (2C), 62.4, 43.5, 34.7, 31.3 (3C), 15.7.

IR (neat): ν 2957 (m), 2927 (w), 2903 (w), 2867 (w), 1786 (m), 1765 (vs), 1682 (vs), 1480 (m), 1402 (m), 1363 (m), 1321 (m), 1299 (s), 1249 (s), 1222 (s), 1112 (m), 1039 (m), 1009 (s), 891 (m), 851 (w), 756 (s), 704 (m), 655 (w), 562 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₇H₂₂NO₃: 288.1600, found: 288.1605 (+ 1.7 ppm).

Compound (E)-109: (E)-3-(3-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (1.18 g, 76% yield) without any purification. [The product was poorly soluble in most of the usual organic solvents].

Rf: 0.29 (PE:EtOAc ; 7:3).

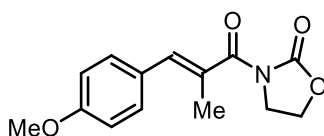
Mp: 197 – 198 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.70 – 7.36 (m, 9H), 7.03 (m, 1H), 4.51 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz) 4.12 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.25 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃OD-d₄): δ 169.6, 141.7, 141.0, 138.8, 135.9, 134.3, 131.2 (2C), 130.9, 129.8 (2C), 128.5, 127.7 (2C), 127.7 (2C), 63.5, 44.1, 15.9.

IR (neat): ν 2921 (w), 2850 (w), 1780 (m), 1673 (s), 1387 (m), 1322 (m), 1303 (m), 1201 (s), 1110 (m), 1042 (m), 1014 (m), 915 (m), 843 (m), 761 (vs), 692 (s), 675 (s), 499 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₉H₁₈NO₃: 308.1287, found: 308.1281 (- 1.9 ppm).

Compound (E)-110: (E)-3-(3-(4-methoxyphenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (1.20 g, 74% yield, on 6.2 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

Rf: 0.21 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 110 – 111 °C.

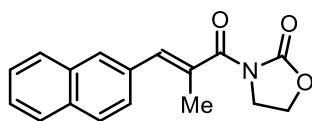
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.40 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 6.98 (m, 1H), 6.92 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 4.47 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.08 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 3.84 (s, 3H), 2.19 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.4, 159.6, 153.2, 136.4, 131.4 (2C), 129.0, 128.2, 113.9 (2C), 62.4, 55.3, 43.5, 15.7.

IR (neat): ν 2965 (w), 2832 (w), 1774 (s), 1671 (vs), 1604 (m), 1510 (m), 1374 (m), 1323 (m), 1287 (m), 1255 (s), 1188 (s), 1176 (vs), 1034 (s), 1020 (s), 760 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₁₆NO₄: 262.1079, found: 262.1078 (- 0.4 ppm).

Compound (E)-111: (E)-3-(2-methyl-3-(naphthalen-2-yl)acryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (0.7 g, 53% yield, on 4.7 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 7:3 to 6:4).

Rf: 0.08 (PE:EtOAc ; 8:2).

Mp: 154 – 155 °C.

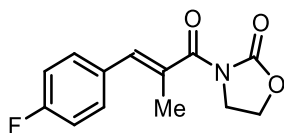
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.90 – 7.82 (m, 4H), 7.55 – 7.48 (m, 3H), 7.13 (m, 1H), 4.47 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.09 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.28 (d, 3H, *J* = 0.8 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): 172.3, 153.2, 136.0, 133.2, 133.1, 133.0, 131.7, 129.2, 128.4, 128.0, 127.7, 127.1, 126.7, 126.4, 62.5, 43.5, 15.8.

IR (neat): ν 2975 (w), 2916 (w), 1768 (s), 1664 (vs), 1377 (m), 1345 (m), 1291 (m), 1197 (s), 1100 (m), 1040 (m), 827 (m), 750 (s), 482 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₇H₁₆NO₃: 282.1130, found: 282.1131 (+ 0.4 ppm).

Compound (E)-112: (E)-3-(3-(4-fluorophenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a beige solid (1.26 g, 91% yield, on 5.5 mmol scale) without any purification.

Rf: 0.26 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 121 – 122 °C.

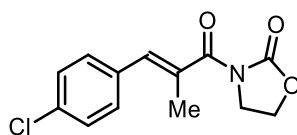
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.42 – 7.37 (m, 2H), 7.08 (m, 2H), 6.92 (s, 1H), 4.49 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.09 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.16 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.1, 162.4 (d, *J* = 248.7 Hz), 153.1, 134.6, 131.7 (d, *J* = 3.4 Hz), 131.4 (d, 2C, *J* = 8.2 Hz), 131.3 (d, *J* = 1.6 Hz), 115.5 (d, 2C, *J* = 21.6 Hz), 62.5, 43.4, 15.5.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): - 113.2.

IR (neat): ν 2962 (w), 2927 (w), 1772 (m), 1706 (w), 1669 (s), 1597 (w), 1506 (m), 1474 (w), 1373 (m), 1319 (m), 1285 (m), 1227 (vs), 1186 (vs), 1159 (vs), 1097 (s), 1023 (s), 905 (m), 836 (s), 788 (m), 760 (s), 637 (w), 531 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₃FNO₃: 250.0879, found: 250.0880 (+ 0.4 ppm).

Compound (E)-113: (E)-3-(3-(4-chlorophenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **A** and obtained as a beige solid (1.20 g, 88% yield, on 5.1 mmol scale) without any purification.

Rf: 0.29 (PE:EtOAc ; 7:3).

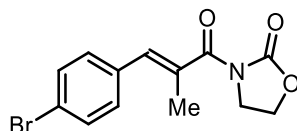
Mp: 123 – 124 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.35 (m, 4H), 6.88 (m, 1H), 4.49 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.09 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.16 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 171.9, 153.1, 134.2, 134.0, 134.0, 132.2, 130.8 (2C), 128.7 (2C), 62.5, 43.3, 15.6.

IR (neat): ν 2919 (w), 2856 (w), 1778 (s), 1676 (m), 1489 (m), 1357 (s), 1318 (m), 1188 (vs), 1091 (s), 1012 (vs), 758 (vs), 743 (s), 506 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₃ClNO₃: 266.0584, found: 266.0588 (+ 1.5 ppm).

Compound (E)-114: (E)-3-(3-(4-bromophenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **A** and obtained as a beige solid (0.96 g, 74% yield, on 4.1 mmol scale) without any purification.

Rf: 0.34 (PE:EtOAc ; 6:4).

Mp: 107 – 108 °C.

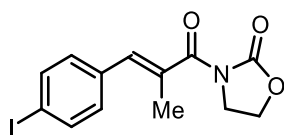
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.52 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 7.29 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 6.86 (m, 1H), 4.49 (t, 2H, *J* = 7.7 Hz), 4.09 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.15 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 171.9, 153.1, 134.5, 134.2, 132.3, 131.6 (2C), 131.1 (2C), 122.3, 62.5, 43.3, 15.6.

IR (neat): ν 3338 (br), 2963 (w), 2916 (w), 2862 (w), 1773 (s), 1675 (s), 1527 (w), 1482 (m), 1449 (w), 1377 (m), 1357 (m), 1317 (s), 1297 (s), 1239 (m), 1219 (m), 1193 (vs), 1093 (m), 1074 (s), 1008 (vs), 920 (m), 812 (m), 761 (s), 603 (w), 516 (m), 504 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₃BrNO₃: 310.0079, found: 310.0074 (- 1.6 ppm).

Compound (E)-115: (E)-3-(3-(4-iodophenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a beige solid (0.88 g, 59% yield, on 4.2 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

Rf: 0.24 (PE/EtOAc ; 7:3).

Mp: 128 – 129 °C.

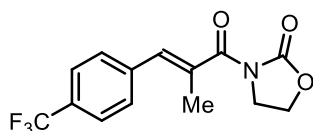
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.72 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.14 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 6.84 (m, 1H), 4.48 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.08 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.15 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 171.9, 153.1, 137.6 (2C), 135.0, 134.4, 132.4, 131.2 (2C), 94.1, 62.5, 43.3, 15.6.

IR (neat): ν 2969 (w), 2914 (w), 1767 (s), 1675 (vs), 1478 (m), 1446 (w), 1377 (m), 1358 (m), 1314 (s), 1295 (s), 1219 (m), 1191 (vs), 1094 (m), 1037 (m), 1004 (m), 919 (w), 808 (w), 761 (s), 597 (w), 512 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₃INO₃: 357.9940, found: 357.9943 (+ 0.8 ppm).

Compound (E)-116: (E)-3-(2-methyl-3-(4-(trifluoromethyl)phenyl)acryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (0.86 g, 67% yield, on 4.3 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

Rf: 0.15 (PE:EtOAc ; 8:2).

Mp: 108 – 109 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.58 (m, 4H), 6.91 (m, 1H), 4.49 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.10 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.17 (s, 3H).

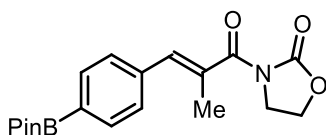
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 171.7, 153.0, 139.1, 133.9, 133.3, 130.1, 129.6 (3C), 125.4 (q, *J* = 3.8 Hz), 124.1 (q, *J* = 272.0 Hz), 62.5, 43.2, 15.6.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): - 63.2.

IR (neat): ν 2993 (w), 2923 (w), 1789 (m), 1772 (w), 1676 (m), 1615 (w), 1476 (w), 1386 (w), 1324 (s), 1311 (m), 1221 (m), 1201 (m), 1163 (m), 1111 (vs), 1068 (s), 1013 (m), 918 (m), 834 (m), 758 (m), 697 (w), 595 (w), 517 (w) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₁₃F₃NO₃: 300.0848, found: 300.0845 (- 1.0 ppm).

Compound (E)-117: (E)-3-(2-methyl-3-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)acryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (0.95 g, 64% yield, on 4.2 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

Rf: 0.20 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 111 – 112 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.81 (d, 2H, *J* = 7.7 Hz), 7.40 (d, 2H, *J* = 7.7 Hz), 6.94 (m, 1H), 4.44 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.05 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.16 (s, 3H), 1.34 (s, 12H).

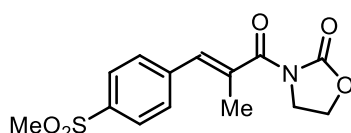
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.1, 153.1, 138.3, 135.6, 134.8 (2C), 132.2, 128.8 (2C), 84.0 (2C), 62.5, 43.4, 24.9 (4C), 15.6. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 23.5.

IR (neat): ν 2982 (w), 2933 (w), 1789 (s), 1687 (s), 1515 (w), 1484 (w), 1390 (m), 1351 (vs), 1314 (vs), 1270 (m), 1209 (s), 1142 (vs), 1108 (m), 1088 (s), 1046 (m), 1014 (s), 965 (w), 877 (m), 858 (s), 756 (m), 690 (m), 656 (vs), 516 (w) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₉H₂₅BNO₅: 358.1826, found: 358.1837 (+ 3.1 ppm).

Compound (E)-118: (E)-3-(2-methyl-3-(4-(methylsulfonyl)phenyl)acryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (1.11 g, 78% yield, on 4.6 mmol scale) without any purification.

Rf: 0.04 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 152 – 153 °C.

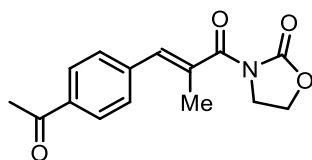
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.96 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 7.58 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 6.89 (m, 1H), 4.51 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.11 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 3.08 (s, 3H), 2.17 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 171.4, 153.0, 141.2, 139.6, 135.1, 132.3, 130.1 (2C), 127.5 (2C), 62.6, 44.6, 43.1, 15.7.

IR (neat): ν 2995 (w), 2919 (w), 1781 (m), 1672 (m), 1319 (m), 1295 (s), 1192 (m), 1146 (vs), 1104 (m), 756 (m), 767 (s), 619 (m), 535 (vs) cm^{-1} .

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO}_5\text{S}$: 310.0749, found: 310.0762 (+ 4.2 ppm).

Compound (E)-119: (E)-3-(3-(4-acetylphenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a beige solid (0.64 g, 44% yield, on 5.4 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 70:30).

Rf: 0.11 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 103 – 104 °C.

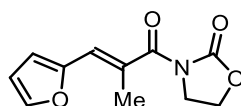
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.97 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.49 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 6.92 (m, 1H), 4.50 (t, 2H, $J = 7.9$ Hz), 4.10 (t, 2H, $J = 7.9$ Hz), 2.62 (s, 3H), 2.19 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 197.8, 171.7, 153.0, 140.3, 136.2, 133.8, 133.7, 129.6 (2C), 128.4 (2C), 62.5, 43.2, 26.7, 15.7.

IR (neat): ν 3338 (w), 2978 (w), 2918 (w), 2873 (w), 1784 (s), 1673 (vs), 1598 (m), 1473 (w), 1415 (w), 1382 (w), 1361 (w), 1320 (s), 1268 (s), 1203 (vs), 1111 (s), 1041 (m), 1012 (m), 955 (w), 916 (m), 829 (m), 758 (s), 661 (s), 593 (m) cm^{-1} .

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_4$: 274.1079, found: 274.1092 (+ 4.7 ppm).

Compound (E)-120: (E)-3-(3-(furan-2-yl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a beige solid (1.29 g, 89% yield, on 6.6 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 1:1).

Rf: 0.34 (PE:EtOAc ; 6:4).

Mp: 115 – 116 °C.

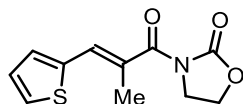
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.52 (m, 1H), 6.89 (m, 1H), 6.59 (d, 1H, $J = 3.1$ Hz), 6.50 (m, 1H), 4.47 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.07 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.26 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 171.7, 153.2, 151.6, 144.0, 127.8, 124.9, 114.5, 112.1, 62.5, 43.6, 16.0.

IR (neat): ν 3148 (w), 2921 (w), 1772 (vs), 1668 (vs), 1475 (w), 1375 (m), 1358 (s), 1309 (s), 1239 (m), 1210 (m), 1186 (vs), 1104 (m), 1026 (s), 946 (m), 898 (w), 748 (s), 718 (m), 696 (m), 593 (m) cm^{-1} .

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_4$: 222.0766, found: 222.0773 (+ 3.2 ppm).

Compound (E)-121: (E)-3-(2-methyl-3-(thiophen-2-yl)acryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a beige solid (0.85 g, 61% yield, on 5.9 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

Rf: 0.22 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 117 – 118 °C.

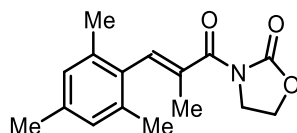
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.50 (d, 1H, J = 4.7 Hz), 7.29 (m, 2H), 7.11 (m, 1H), 4.48 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 4.08 (t, 2H, J = 7.9 Hz), 2.26 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 171.8, 153.2, 138.9, 131.5, 130.7, 129.2, 127.7, 127.4, 62.5, 43.7, 16.3.

IR (neat): ν 3102 (w), 2981 (br), 2917 (w), 1777 (m), 1763 (m), 1670 (s), 1384 (m), 1298 (vs), 1207 (vs), 1016 (m), 910 (m), 760 (m), 718 (vs), 701 (vs), 578 (m) cm^{-1} .

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{S}$: 238.0538, found: 238.0541 (+ 1.3 ppm).

Compound (E)-122: (E)-3-(3-mesityl-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (0.97 g, 73% yield, on 4.9 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

Rf: 0.48 (PE:EtOAc ; 6:4).

Mp: 90 – 91 °C.

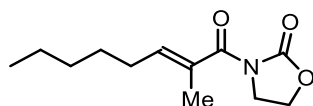
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 6.88 (m, 3H), 4.48 (t, 2H, J = 7.7 Hz), 4.10 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 2.29 (s, 3H), 2.22 (s, 6H), 1.76 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 171.5, 153.1, 137.1, 136.1, 135.5, 133.7, 131.4, 128.1 (3C), 62.4, 43.4, 21.0, 19.9 (2C), 14.7.

IR (neat): ν 2963 (w), 2920 (w), 2856 (w), 1784 (vs), 1679 (vs), 1478 (w), 1381 (m), 1344 (m), 1300 (s), 1240 (w), 1217 (m), 1197 (s), 1099 (m), 1033 (w), 1004 (s), 928 (w), 856 (m), 758 (s), 731 (w), 665 (m), 560 (w) cm^{-1} .

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NO}_3$: 274.1443, found: 274.1446 (+ 1.1 ppm).

Compound (E)-123: (E)-3-(2-methyloct-2-enoyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a colorless oil (1.00 g, 69% yield, on 6.4 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 8:2).

Rf: 0.35 (PE:EtOAc ; 7:3).

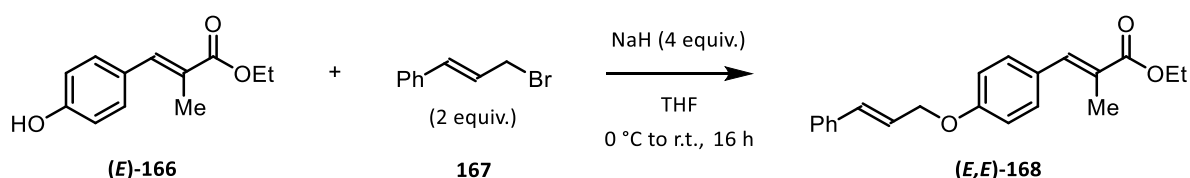
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 6.10 (t, 1H, J = 7.4 Hz), 4.42 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 4.02 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 2.18 (m, 2H), 1.90 (s, 3H), 1.49 – 1.40 (m, 2H), 1.33 – 1.31 (m, 4H), 0.89 (t, 3H, J = 6.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.0, 153.2, 140.3, 129.9, 62.3, 43.5, 31.5, 28.4, 28.1, 22.5, 14.1, 13.6.

IR (neat): ν 2957 (w), 2929 (w), 2861 (w), 1780 (vs), 1678 (s), 1478 (w), 1383 (s), 1360 (m), 1308 (s), 1194 (vs), 1099 (m), 1037 (m), 1009 (m), 759 (m), 670 (w) cm^{-1} .

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}_3$: 226.1443, found: 226.1439 (- 1.8 ppm).

4. Synthesis and characterization of oxazolidinone (E,E)-170



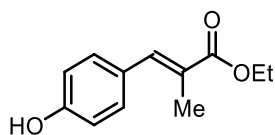
Ethyl (E)-3-(4-(cinnamyloxy)phenyl)-2-methylacrylate (**(E,E)-168**) was prepared according to the reported method.¹⁹⁰

In an oven-dried flask was dissolved NaH (60 % in mineral oil, 1.55 g, 38.8 mmol, 4 equiv.) in THF (40 mL). Then, (**(E)-166**) (prepared from procedure **B**, 2.00 g, 9.7 mmol, 1 equiv.) was portion-wised added at 0 °C and the reaction mixture was stirred for 30 min. Then, a solution of cinnamyl bromide **167** (3.82 g, 19.4 mmol, 2 equiv.) in THF (10 mL) was added. The reaction mixture was allowed to warm to r.t. and stirred overnight. The reaction mixture was quenched at 0 °C with saturated aqueous NH_4Cl solution (30 mL) and the aqueous layer was extracted

¹⁹⁰ Chan, Y.-C.; Yeung, Y.-Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3483–3487.

with EtOAc (3 x 40 mL). The combined organic layers were washed with brine (40 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated under vacuum.

Compound (E)-166: ethyl (*E*)-3-(4-hydroxyphenyl)-2-methylacrylate



Prepared according to general procedure **B** and obtained as a white solid (1.12 g, 34% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 95:5).

Rf: 0.28 (PE:EtOAc ; 8:2).

Mp: 89 – 90 °C.

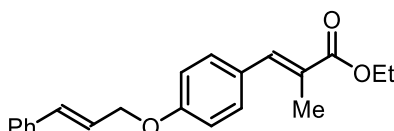
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.63 (m, 1H), 7.34 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 6.86 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 4.88 (s, 1H), 4.27 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.13 (d, 3H, *J* = 1.1 Hz), 1.35 (t, 3H, *J* = 7.2 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 170.1, 156.7, 139.5, 131.8 (2C), 128.1, 125.7, 115.6 (2C), 61.3, 14.4, 14.1.

IR (neat): ν 3224 (br), 2979 (w), 1676 (m), 1606 (m), 1585 (m), 1510 (s), 1369 (m), 1271 (s), 1233 (vs), 1207 (vs), 1173 (s), 1134 (s), 1003 (m), 829 (m), 526 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₂H₁₅O₃: 207.1021, found: 207.1024 (+ 1.4 ppm).

Compound (E,E)-168: ethyl (*E*)-3-(4-(cinnamyloxy)phenyl)-2-methylacrylate



Obtained as a beige solid (1.85 g, 59% yield) after column chromatography (PE:EtOAc ; from 100:0 to 94:6).

Rf: 0.19 (PE:EtOAc ; 95:5).

Mp: 56 – 57 °C.

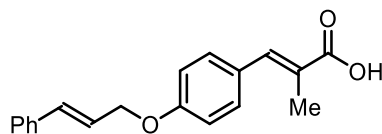
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.65 (s, 1H), 7.44 – 7.32 (m, 7H), 6.99 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 6.75 (d, 1H, *J* = 16.2 Hz), 6.43 (dt, 1H, *J* = 11.6 & 5.4 Hz), 4.74 (d, 2H, *J* = 5.5 Hz), 4.27 (q, 2H, *J* = 7.0 Hz), 2.14 (s, 3H), 1.35 (t, 3H, *J* = 7.0 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 169.1, 158.8, 138.5, 136.4, 133.4, 131.6 (2C), 128.8, 128.7 (2C), 128.1, 126.7 (2C), 126.6, 124.1, 114.7 (2C), 68.7, 60.9, 14.5, 14.2.

IR (neat): ν 2983 (br), 2862 (w), 1705 (m), 1603 (m), 1509 (m), 1251 (vs), 1201 (s), 1177 (vs), 1109 (m), 967 (m), 839 (s), 744 (s), 692 (s), 535 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₂₁H₂₃O₃: 323.1647, found: 323.1650 (+ 0.9 ppm).

Compound (E,E)-169: (E)-3-(4-(cinnamyloxy)phenyl)-2-methylacrylic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a beige solid (0.99 g, 73% yield, on 4.7 mmol scale).

Mp: 151 – 152 °C.

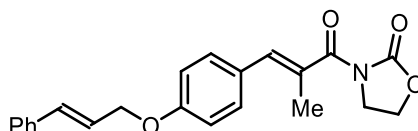
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.87 (br s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.46 – 7.30 (m, 7H), 7.01 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 6.76 (d, 1H, *J* = 16.1 Hz), 6.43 (dt, 1H, *J* = 16.1 & 5.8 Hz), 4.75 (d, 2H, *J* = 5.8 Hz), 2.17 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 174.5, 159.2, 141.0, 136.4, 133.5, 132.0 (2C), 128.8 (2C), 128.5, 128.2, 126.7 (2C), 125.3, 124.1, 114.9 (2C), 68.8, 13.9.

IR (neat): ν 3028 (w), 2906 (br), 2856 (w), 2521 (br), 2104 (br), 1908 (w), 1683 (s), 1603 (s), 1509 (m), 1425 (m), 1383 (m), 1296 (s), 1246 (vs), 1180 (s), 1131 (s), 1013 (m), 998 (m), 962 (vs), 911 (m), 840 (s), 812 (m), 740 (s), 690 (vs), 589 (m), 537 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₉H₁₇O₃: 293.1178, found: 293.1187 (+ 3.1 ppm).

Compound (E,E)-170: 3-((E)-3-(4-(cinnamyloxy)phenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a beige solid (0.21 g, 19% yield, on 3.1 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

R_f: 0.23 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 144 – 145 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.44 – 7.29 (m, 7H), 6.99 – 6.96 (m, 3H), 6.75 (d, 1H, *J* = 16.0 Hz), 6.42 (dt, 1H, *J* = 16.0 & 5.8 Hz), 4.73 (d, 2H, *J* = 5.5 Hz), 4.46 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.07 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.20 (s, 3H).

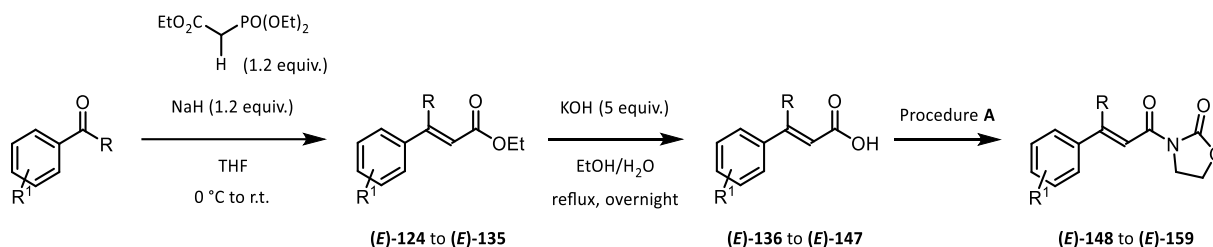
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.5, 158.8, 153.2, 136.6, 136.4, 133.4, 131.5 (2C), 129.2, 128.7 (2C), 128.5, 128.1, 126.7 (2C), 124.2, 114.8 (2C), 68.8, 62.4, 43.6, 15.8.

IR (neat): ν 2993 (w), 2924 (w), 2867 (w), 1781 (vs), 1674 (vs), 1629 (w), 1602 (m), 1509 (m), 1476 (w), 1385 (s), 1319 (s), 1307 (s), 1244 (vs), 1223 (vs), 1205 (vs), 1189 (vs), 1112 (m), 1042

(m), 1006 (vs), 962 (s), 942 (w), 914 (w), 834 (m), 762 (vs), 748 (m), 696 (m), 652 (w), 569 (m), 535 (m) cm^{-1} .

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NO}_4$: 364.1549, found: 364.1551 (+ 0.5 ppm).

iii. Synthesis of β,β -disubstituted derivatives

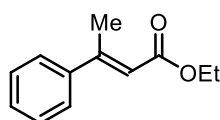


General Procedure D for the preparation of β,β -disubstituted esters

In an oven-dried flask was dissolved NaH (60 % in mineral oil, 19.2 mmol, 1.2 equiv.) in THF (30 mL). Then, triethylphosphonoacetate (19.2 mmol, 1.2 equiv.) was added dropwise at $0\text{ }^\circ\text{C}$ and the reaction mixture was stirred for 30 min. Then a solution of the corresponding ketone (16 mmol, 1 equiv.) in THF (6 mL) was added. The reaction mixture was allowed to warm to r.t. and stirred overnight. The reaction mixture was quenched with saturated aqueous NH_4Cl solution (30 mL) and the aqueous layer was extracted with EtOAc (3 x 40 mL). The combined organic layers were washed with brine (40 mL), dried over Na_2SO_4 and concentrated under vacuum to afford the corresponding ester.

1. Characterization of esters

Compound (E)-124: ethyl (E)-3-phenylbut-2-enoate



Prepared according to general procedure **D** and obtained as a slightly yellow oil (1.71 g, 56% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 98:2).

R_f: 0.44 (PE:EtOAc ; 95:5).

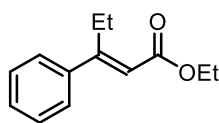
¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.49 – 7.47 (m, 2H), 7.38 – 7.37 (m, 3H), 6.14 (m, 1H), 4.22 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.59 (s, 3H), 1.33 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 166.9, 155.6, 142.3, 129.1, 128.6 (2C), 126.4 (2C), 117.3, 59.9, 18.0, 14.4.

IR (neat): ν 2981 (w, br), 1709 (s), 1626 (m), 1271 (m), 1154 (vs), 1041 (m), 764 (m), 692 (m) cm^{-1} .

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for $[\text{M}]^+$ $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$: 190.0994, found: 190.0994 (+ 0.3 ppm).

Compound (E)-125: ethyl (*E*)-3-phenylpent-2-enoate



Prepared according to general procedure **D** and obtained as a slightly yellow oil (1.46 g, 45% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 97:3).

Rf: 0.51 (PE:EtOAc ; 95:5).

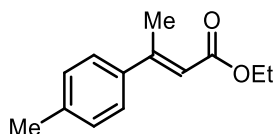
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.45 – 7.36 (m, 5H), 6.02 (m, 1H), 4.22 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 3.11 (q, 2H, *J* = 7.5 Hz), 1.32 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz), 1.08 (t, 3H, *J* = 7.5 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 166.5, 162.1, 141.2, 128.9, 128.6 (2C), 126.8 (2C), 116.9, 59.9, 24.4, 14.4, 13.6.

IR (neat): ν 3058 (w), 2976 (w), 2937 (w), 2976 (w), 1710 (s), 1623 (m), 1576 (w), 1446 (w), 1367 (w), 1349 (w), 1289 (m), 1238 (w), 1154 (vs), 1042 (m), 874 (m), 770 (s), 695 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₇O₂: 205.1229, found: 205.1225 (- 2.0 ppm).

Compound (E)-126: ethyl (*E*)-3-(*p*-tolyl)but-2-enoate



Prepared according to general procedure **D** and obtained as a yellow oil (1.53 g, 47% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 98:2).

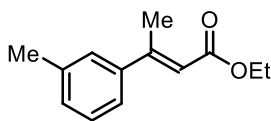
Rf: 0.40 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.40 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 7.19 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 6.13 (m, 1H), 4.22 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.57 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 1.32 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 167.0, 155.4, 139.3, 139.2, 129.2 (2C), 126.3 (2C), 116.3, 59.8, 21.2, 17.8, 14.4.

IR (neat): ν 3034 (w), 2980 (w), 1908 (w), 1710 (s), 1626 (m), 1570 (w), 1513 (w), 1443 (w), 1366 (w), 1341 (w), 1274 (m), 1154 (vs), 1042 (m), 873 (w), 814 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₇O₂: 205.1229, found: 205.1226 (- 1.5 ppm).

Compound (E)-127: ethyl (*E*)-3-(*m*-tolyl)but-2-enoate

Prepared according to general procedure **D** and obtained as a yellow oil (2.01 g, 62% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 99:1).

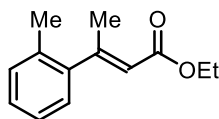
Rf: 0.36 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.33 – 7.29 (m, 3H), 7.22 – 7.28 (m, 1H), 6.17 (m, 1H), 4.26 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.61 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 1.36 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 167.0, 155.8, 142.4, 138.2, 129.8, 128.5, 127.1, 123.5, 117.1, 59.9, 21.5, 18.1, 14.4.

IR (neat): ν 2980 (w), 1709 (s), 1626 (m), 1444 (w), 1366 (w), 1340 (m), 1285 (m), 1199 (m), 1153 (vs), 1095 (w), 1042 (m), 870 (m), 785 (s), 695 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₇O₂: 205.1229, found: 205.1222 (- 3.4 ppm).

Compound (E)-128: ethyl (*E*)-3-(*o*-tolyl)but-2-enoate

Prepared according to general procedure **D** and obtained as a colorless oil (0.95 g, 29% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.37 (PE:EtOAc ; 95:5).

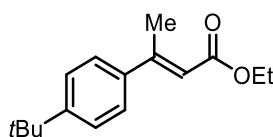
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.22 – 7.06 (m, 4H), 5.77 (q, 1H, *J* = 1.4 Hz), 4.22 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.45 (d, 3H, *J* = 1.4 Hz), 2.30 (s, 3H), 1.32 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 166.7, 158.3, 144.0, 133.9, 130.5, 127.8, 127.2, 125.8, 119.5, 59.9, 20.9, 19.8, 14.4.

IR (neat): ν 3064 (w), 2981 (w), 1713 (s), 1640 (m), 1486 (w), 1446 (w), 1366 (w), 1338 (w), 1262 (m), 1159 (vs), 1040 (m), 877 (w), 760 (m), 727 (m), 454 (w) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₇O₂: 205.1229, found: 205.1233 (+ 2.0 ppm).

Compound (E)-129: ethyl (*E*)-3-(4-(*tert*-butyl)phenyl)but-2-enoate



Prepared according to general procedure **D** and obtained as a colorless oil (1.12 g, 28% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.58 (PE:EtOAc ; 95:5).

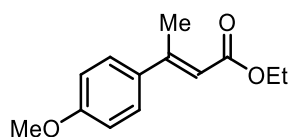
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.46 – 7.38 (m, 4H), 6.15 (m, 1H), 4.22 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.58 (d, 3H, *J* = 1.1 Hz), 1.35 – 1.33 (m, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 167.2, 155.5, 152.5, 139.3, 126.2 (2C), 125.6 (2C), 116.5, 59.9, 34.8, 31.4 (3C), 17.9, 14.5.

IR (neat): ν 2963 (m), 2905 (w), 2870 (w), 1711 (s), 1626 (m), 1510 (w), 1462 (w), 1444 (w), 1365 (m), 1341 (m), 1269 (m), 1158 (vs), 1114 (s), 1043 (m), 875 (w), 831 (s), 578 (w) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₁₆H₂₂O₂: 246.1620, found: 246.1616 (- 1.5 ppm).

Compound (E)-130: ethyl (*E*)-3-(4-methoxyphenyl)but-2-enoate



Prepared according to general procedure **D** and obtained as a slightly yellow oil (1.48 g, 42% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 97:3).

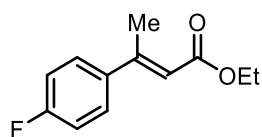
Rf: 0.46 (PE:EtOAc ; 9:1).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.46 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 6.90 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 6.11 (m, 1H), 4.21 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 3.84 (s, 3H), 2.57 (s, 3H), 1.32 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 167.1, 160.5, 154.9, 134.3, 127.7 (2C), 115.3, 113.9 (2C), 59.7, 55.3, 17.6, 14.4.

IR (neat): ν 2991 (w), 2956 (w), 2838 (w), 1706 (m), 1602 (w), 1512 (m), 1440 (w), 1366 (w), 1343 (w), 1249 (m), 1151 (vs), 1030 (s), 870 (w), 828 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₇O₃: 221.1178, found: 221.1175 (- 1.4 ppm).

Compound (E)-131: ethyl (E)-3-(4-fluorophenyl)but-2-enoate

Prepared according to general procedure **D** and obtained as a colorless oil (2.29 g, 69% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.31 (PE:EtOAc ; 95:5).

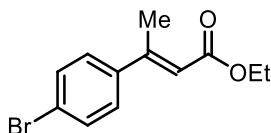
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.47 (dd, 2H, *J* = 8.9 & 5.3 Hz), 7.06 (m, 2H), 6.10 (q, 1H, *J* = 1.1 Hz), 4.22 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.56 (d, 3H, *J* = 1.2 Hz), 1.32 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 166.7, 163.2 (d, *J* = 249.0 Hz), 154.2, 138.2 (d, *J* = 3.3 Hz), 128.1 (d, 2C, *J* = 8.1 Hz), 117.1, 115.5 (d, 2C, *J* = 21.5 Hz), 59.9, 17.9, 14.4.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 113.1.

IR (neat): ν 2982 (w), 1709 (s), 1630 (m), 1601 (m), 1509 (m), 1443 (w), 1367 (w), 1342 (w), 1272 (m), 1233 (m), 1157 (vs), 1042 (s), 876 (w), 832 (vs), 557 (w), 500 (w), 451 (w) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₂H₁₄FO₂: 209.0978, found: 209.0979 (+ 0.5 ppm).

Compound (E)-132: ethyl (E)-3-(4-bromophenyl)but-2-enoate

Prepared according to general procedure **D** and obtained as a colorless oil (1.15 g, 27% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.62 (PE:EtOAc ; 95:5).

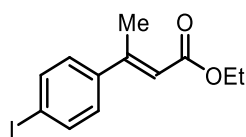
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.51 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.35 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 6.12 (q, 1H, *J* = 1.0 Hz), 4.22 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.55 (d, 3H, *J* = 0.9 Hz), 1.32 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 166.8, 154.2, 141.2, 131.8 (2C), 128.0 (2C), 123.4, 117.7, 60.1, 17.9, 14.5.

IR (neat): ν 2980 (w), 2903 (w), 1710 (s), 1627 (m), 1586 (w), 1487 (w), 1440 (w), 1401 (w), 1366 (w), 1341 (m), 1273 (m), 1159 (vs), 1080 (s), 1041 (m), 1007 (s), 876 (w), 821 (s), 747 (w), 554 (w) cm⁻¹.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₁₂H₁₃BrO₂: 268.0099, found: 268.0100 (+ 0.3 ppm).

Compound (E)-133: ethyl (*E*)-3-(4-iodophenyl)but-2-enoate



Prepared according to general procedure **D** and obtained as an orange oil (1.36 g, 27% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.30 (PE:EtOAc ; 95:5).

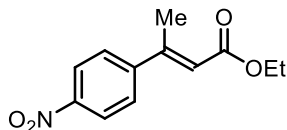
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.71 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.21 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 6.12 (m, 1H), 4.22 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.54 (s, 3H), 1.32 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 166.5, 154.1, 141.5, 137.6 (2C), 128.0 (2C), 117.5, 95.1, 59.9, 17.7, 14.4.

IR (neat): ν 2078 (w), 2897 (w), 1904 (w), 1708 (s), 1626 (m), 1581 (w), 1483 (w), 1441 (w), 1398 (w), 1365 (w), 1340 (w), 1273 (m), 1158 (vs), 1078 (m), 1041 (w), 1002 (s), 875 (w), 817 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₂H₁₄I₂O₂: 317.0039, found: 317.0053 (+ 4.4 ppm).

Compound (E)-134: ethyl (*E*)-3-(4-nitrophenyl)but-2-enoate



Prepared according to general procedure **D** and obtained as a white solid (1.72 g, 45% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 98:2).

Rf: 0.21 (PE:EtOAc ; 95:5).

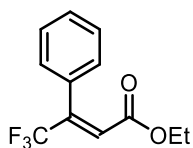
Mp: 73 – 74 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.24 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.62 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 6.19 (m, 1H), 4.25 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.59 (s, 3H), 1.34 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 166.2, 152.7, 148.6, 147.9, 127.3 (2C), 123.8 (2C), 120.2, 60.3, 17.9, 14.3.

IR (neat): ν 3118 (w), 2983 (w), 2903 (w), 2229 (w), 1712 (s), 1633 (m), 1596 (m), 1516 (s), 1443 (w), 1342 (vs), 1274 (m), 1235 (m), 1163 (vs), 1108 (m), 1041 (s), 849 (vs), 757 (m), 692 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₂H₁₄NO₄: 236.0923, found: 236.0918 (- 2.1 ppm).

Compound (E)-135: ethyl (*E*)-4,4,4-trifluoro-3-phenylbut-2-enoate

Prepared according to general procedure **D** and obtained as a colorless oil (1.46 g, 37% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.32 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.44 – 7.38 (m, 3H), 7.32 – 7.29 (m, 2H), 6.63 (d, 1H, *J* = 1.1 Hz), 4.06 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 1.07 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

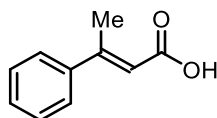
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 164.3, 142.5 (d, *J* = 30.8 Hz), 131.2, 129.4, 128.8 (2C), 128.3 (2C), 124.7 (q, *J* = 5.5 Hz), 122.7 (q, *J* = 274.8 Hz), 61.2, 13.8.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 68.1.

IR (neat): ν 3064 (w), 2987 (w), 1727 (m), 1446 (w), 1282 (s), 1255 (s), 1174 (s), 1127 (vs), 1027 (m), 901 (w), 697 (s), 658 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₂H₁₂F₃O₂: 245.0789, found: 245.0793 (+ 1.6 ppm).

2. Characterization of acids

Compound (E)-136: (*E*)-3-phenylbut-2-enoic acid

Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (0.72 g, 83% yield, on 5.4 mmol scale).

Mp: 91 – 92 °C.

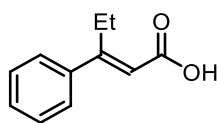
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 12.18 (br s, 1H), 7.54 – 7.51 (m, 2H), 7.43 – 7.41 (m, 3H), 6.21 (m, 1H), 2.64 (d, 3H, *J* = 1.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.8, 158.7, 142.1, 129.5, 128.7 (2C), 126.5 (2C), 116.6, 18.4.

IR (neat): ν 3963 (w), 2911 (br), 2675 (br), 2596 (br), 2537 (br), 1674 (s), 1617 (s), 1575 (m), 1496 (w), 1448 (w), 1409 (m), 1340 (m), 1283 (s), 1221 (vs), 1074 (w), 910 (m), 865 (vs), 763 (vs), 719 (s), 694 (vs), 683 (vs), 594 (m), 478 (m), 441 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₀H₉O₂: 161.0603, found: 161.0599 (- 2.5 ppm).

Compound (E)-137: (*E*)-3-phenylpent-2-enoic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (1.43 g, 99% yield, on 8.2 mmol scale).

Mp: 95 – 96 °C.

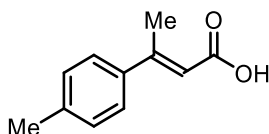
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.97 (br s, 1H), 7.47 – 7.39 (m, 5H), 6.06 (m, 1H), 3.13 (q, 2H, *J* = 7.4 Hz), 1.09 (t, 3H, *J* = 7.4 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 167.3, 160.2, 140.3, 129.0, 128.7 (2C), 126.6 (2C), 117.4, 23.2, 13.6.

IR (neat): ν 2973 (w), 2933 (br), 2873 (w), 2558 (br), 1682 (s), 1612 (s), 1575 (m), 1413 (m), 1292 (m), 1243 (m), 1212 (vs), 932 (m), 885 (m), 771 (m), 751 (m), 693 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₁H₁₁O₂: 175.0759, found: 175.0752 (- 4.0 ppm).

Compound (E)-138: (*E*)-3-(*p*-tolyl)but-2-enoic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (0.90 g, 89% yield, on 5.8 mmol scale).

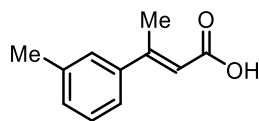
Mp: 128 – 129 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.42 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 7.21 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 6.18 (m, 1H), 2.60 (s, 3H), 2.39 (s, 3H). Proton of carboxylic acid was not observed.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.1, 158.4, 139.6, 139.0, 129.3 (2C), 126.3 (2C), 115.4, 21.2, 18.2.

IR (neat): ν 2915 (br), 2675 (w), 2595 (br), 2188 (w), 1684 (s), 1616 (vs), 1605 (vs), 1568 (m), 1513 (w), 1440 (m), 1370 (w), 1343 (m), 1280 (vs), 1224 (s), 1205 (vs), 1130 (m), 1075 (w), 1018 (w), 925 (m), 868 (m), 811 (vs), 685 (s), 558 (w) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₁H₁₁O₂: 175.0759, found: 175.0769 (+ 5.7 ppm).

Compound (E)-139: (*E*)-3-(*m*-tolyl)but-2-enoic acid

Prepared according to general procedure **C** and obtained as a beige solid (1.43 g, 91% yield, on 8.9 mmol scale).

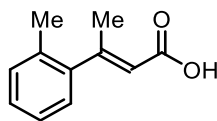
Mp: 106 – 107 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 11.45 (br s, 1H), 7.32 (m, 3H), 7.23 (m, 1H), 6.18 (m, 1H), 2.61 (s, 3H), 2.41 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.7, 158.9, 142.2, 138.3, 130.2, 128.6, 127.2, 123.7, 116.4, 21.6, 18.5.

IR (neat): ν 2921 (br), 2552 (br), 1679 (s), 1616 (m), 1422 (w), 1373 (w), 1341 (w), 1286 (m), 1220 (vs), 1187 (m), 1174 (m), 933 (m), 858 (m), 867 (m), 787 (vs), 694 (s), 459 (m), 430 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₁H₁₁O₂: 175.0759, found: 175.0754 (- 2.9 ppm).

Compound (E)-140: (*E*)-3-(*o*-tolyl)but-2-enoic acid

Prepared according to general procedure **C** and obtained as an orange oil (0.89 g, 90% yield, on 5.6 mmol scale).

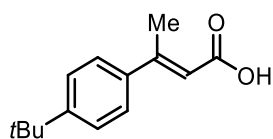
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 11.27 (br s, 1H), 7.24 – 7.17 (m, 3H), 7.10 – 7.08 (m, 1H), 5.82 (m, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.31 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.0, 161.6, 143.8, 133.9, 130.6, 128.1, 127.1, 125.9, 118.9, 21.3, 19.9.

IR (neat): ν 3017 (br), 2925 (br), 2546 (br), 1686 (vs), 1633 (s), 1486 (w), 1409 (m), 1336 (w), 1291 (m), 1267 (m), 1211 (s), 879 (m), 759 (s), 726 (m), 689 (m), 605 (w), 458 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₁H₁₁O₂: 175.0759, found: 175.0756 (- 1.7 ppm).

Compound (E)-141: (*E*)-3-(4-(*tert*-butyl)phenyl)but-2-enoic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (0.74 g, 99% yield, on 3.4 mmol scale).

Mp: 132 – 133 °C.

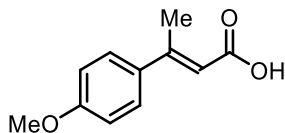
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 11.41 (br s, 1H), 7.49 – 7.41 (m, 4H), 6.20 (m, 1H), 2.62 (d, 3H, *J* = 1.0 Hz), 1.35 (s, 9H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.6, 158.5, 152.9, 139.1, 126.3 (2C), 125.7 (2C), 115.8, 34.8, 31.3 (3C), 18.2.

IR (neat): ν 2953 (m), 2872 (w), 2531 (br), 1682 (s), 1614 (s), 1512 (w), 1396 (w), 1364 (w), 1339 (w), 1268 (m), 1215 (vs), 1201 (vs), 1113 (m), 1013 (w), 930 (m), 872 (m), 833 (vs), 820 (s), 718 (w), 654 (w), 575 (m), 522 (m), 484 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₄H₁₇O₂: 217.1229, found: 217.1227 (- 0.9 ppm).

Compound (E)-142: (*E*)-3-(4-methoxyphenyl)but-2-enoic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (0.94 g, 91% yield, on 5.4 mmol scale).

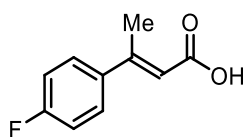
Mp: 157 – 158 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.48 (br s, 1H), 7.49 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 6.92 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz), 6.16 (m, 1H), 3.85 (s, 3H), 2.59 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.6, 160.9, 158.0, 134.2, 128.0 (2C), 114.6, 114.0 (2C), 55.5, 18.1.

IR (neat): ν 2943 (br), 2842 (w), 2536 (br), 1682 (m), 1587 (s), 1515 (m), 1440 (m), 1376 (w), 1348 (m), 1286 (m), 1257 (m), 1215 (s), 1188 (vs), 1081 (w), 1027 (m), 928 (m), 862 (m), 822 (vs), 759 (m), 489 (s), 455 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₁H₁₁O₃: 191.0708, found: 191.0704 (- 2.1 ppm).

Compound (E)-143: (*E*)-3-(4-fluorophenyl)but-2-enoic acid

Prepared according to general procedure **C** and obtained as a brown solid (1.66 g, 93% yield, on 9.9 mmol scale).

Mp: 138 – 139 °C.

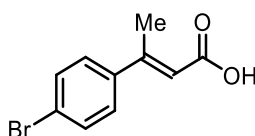
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 11.05 (br s, 1H), 7.51 – 7.47 (m, 2H), 7.11 – 7.06 (m, 2H), 6.14 (m, 1H), 2.59 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.5, 163.6 (d, *J* = 250.3 Hz), 157.5, 138.1 (d, *J* = 3.0 Hz), 128.4 (d, 2C, *J* = 8.4 Hz), 116.4, 115.7 (d, 2C, *J* = 21.6 Hz), 18.4.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -112.3.

IR (neat): ν 2917 (br), 2593 (br), 1685 (m), 1616 (m), 1600 (m), 1592 (m), 1509 (s), 1440 (w), 1340 (w), 1281 (m), 1214 (s), 1166 (s), 1011 (w), 903 (m), 869 (m), 829 (vs), 763 (m), 739 (w), 685 (w), 556 (w), 463 (s), 424 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₀H₈FO₂: 179.0508, found: 179.0504 (- 2.2 ppm).

Compound (E)-144: (*E*)-3-(4-bromophenyl)but-2-enoic acid

Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (0.72 g, 88% yield, on 3.4 mmol scale).

Mp: 140 – 141 °C.

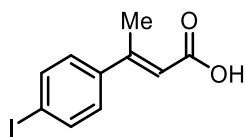
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.91 (br s, 1H), 7.53 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.36 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 6.15 (m, 1H), 2.57 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.2, 157.3, 140.9, 131.9 (2C), 128.1 (2C), 123.8, 116.9, 18.3.

IR (neat): ν 2925 (br), 2848 (br), 2539 (br), 1676 (s), 1618 (s), 1488 (w), 1434 (w), 1400 (w), 1343 (w), 1296 (m), 1213 (s), 1080 (m), 1005 (m), 914 (m), 875 (m), 819 (vs), 717 (m), 507 (m), 461 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₀H₈BrO₂: 238.9708, found: 238.9713 (+ 2.1 ppm).

Compound (E)-145: (E)-3-(4-iodophenyl)but-2-enoic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a beige solid (0.78 g, 91% yield, on 2.9 mmol scale).

Mp: 139 – 140 °C.

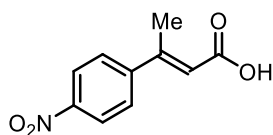
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.85 (br s, 1H), 7.76 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 7.25 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 6.18 (m, 1H), 2.59 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.2, 157.5, 141.5, 137.9 (2C), 128.3 (2C), 116.9, 95.7, 18.2.

IR (neat): ν 2923 (br), 2534 (br), 1680 (s), 1618 (m), 1578 (w), 1484 (w), 1389 (w), 1338 (w), 1279 (m), 1212 (s), 1078 (w), 1002 (m), 907 (w), 871 (w), 815 (vs), 713 (m), 494 (m), 449 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₀H₈I₂O₂: 286.9569, found: 286.9569 (+ 0.0 ppm).

Compound (E)-146: (E)-3-(4-nitrophenyl)but-2-enoic acid



Prepared according to general procedure **C** and obtained as a beige solid (0.98 g, 91% yield, on 5.2 mmol scale).

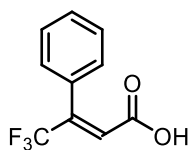
Mp: 150 – 151 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.73 (br s, 1H), 8.26 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz), 7.64 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 6.22 (q, 1H, *J* = 1.2 Hz), 2.62 (d, 3H, *J* = 1.2 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 171.6, 156.1, 148.3, 127.5 (2C), 126.8, 124.0 (2C), 119.3, 18.5.

IR (neat): ν 3082 (br), 2981 (br), 2928 (br), 1700 (m), 1597 (m), 1514 (s), 1411 (w), 1343 (vs), 1261 (m), 1192 (m), 1109 (m), 1013 (w), 925 (w), 854 (s), 755 (w), 692 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₀H₈NO₄: 206.0453, found: 206.0454 (+ 0.5 ppm).

Compound (E)-147: (E)-4,4,4-trifluoro-3-phenylbut-2-enoic acid

Prepared according to general procedure **C** and obtained as a white solid (1.08 g, 85% yield, on 5.9 mmol scale).

Mp: 96 – 97 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.86 (br s, 1H), 7.42 – 7.29 (m, 4H), 6.58 (m, 1H).

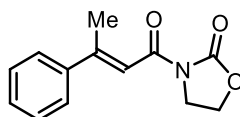
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 169.5, 145.0, 130.5, 129.8, 128.6 (2C), 128.4 (2C), 123.4 (q, *J* = 5.5 Hz), 122.4 (q, *J* = 275.4 Hz).

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 68.2.

IR (neat): ν 2851 (br), 2552 (br), 1717 (m), 1699 (m), 1648 (w), 1439 (w), 1419 (w), 1282 (m), 1257 (m), 1240 (s), 1178 (vs), 1137 (vs), 914 (m), 699 (s), 657 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₁₀H₆F₃O₂: 215.0320, found: 215.0319 (- 0.5 ppm).

3. Characterization of oxazolidinones

Compound (E)-148: (E)-3-(3-phenylbut-2-enoyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **A** and obtained as a yellow solid (0.54 g, 53% yield, on 4.4 mmol scale) after recrystallization in a mixture DCM:PE.

Mp: 139 – 140 °C (DCM:PE)

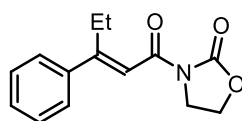
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.60 – 7.56 (m, 2H), 7.43 – 7.38 (m, 4H), 4.45 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 4.12 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.58 (d, 3H, *J* = 1.1 Hz)

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.4, 156.8, 153.6, 142.2, 129.4, 128.6 (2C), 126.6 (2C), 116.4, 62.0, 42.7, 18.8

IR (neat): ν 2993 (w), 2920 (w), 1764 (s), 1667 (s), 1609 (m), 1480 (w), 1449 (w), 1383 (m), 1359 (s), 1287 (m), 1209 (vs), 1116 (s), 1042 (s), 942 (m), 869 (m), 755 (vs), 703 (vs), 690 (vs), 560 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₄NO₃: 232.0974, found: 232.0964 (- 4.3 ppm).

Compound (E)-149: (E)-3-(3-phenylpent-2-enoyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (1.07 g, 77% yield, on 5.7 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 8:2).

Rf: 0.23 (PE:EtOAc ; 8:2).

Mp: 62 – 63 °C.

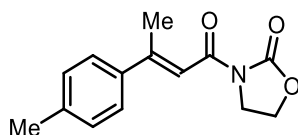
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.56 – 7.53 (m, 2H), 7.40 – 7.38 (m, 3H), 7.31 (s, 1H), 4.44 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 4.12 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.07 (q, 2H, *J* = 7.4 Hz), 1.12 (t, 3H, *J* = 7.4 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.0, 163.3, 153.6, 141.0, 129.3, 128.6 (2C), 127.0 (2C), 115.9, 61.9, 42.8, 25.1, 13.7.

IR (neat): ν 3106 (w), 2978 (w), 2921 (w), 2885 (w), 1767 (s), 1669 (s), 1604 (s), 1471 (w), 1382 (s), 1359 (m), 1292 (m), 1200 (vs), 1112 (m), 1069 (m), 1041 (s), 932 (w), 875 (w), 772 (vs), 756 (vs), 703 (vs), 689 (vs), 561 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₁₆NO₃: 246.1130, found: 246.1136 (+ 2.4 ppm).

Compound (E)-150: (E)-3-(3-(*p*-tolyl)but-2-enoyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (0.53 g, 48% yield, on 4.5 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 75:25).

Rf: 0.39 (PE:EtOAc ; 7:3).

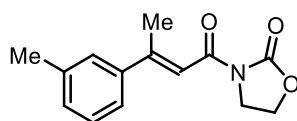
Mp: 100 – 101 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.49 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.43 (m, 1H), 7.20 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 4.44 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 4.12 (t, 2H, *J* = 7.9 Hz), 2.57 (d, 3H, *J* = 0.9 Hz), 2.38 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.6, 157.1, 153.7, 139.7, 139.3, 129.4 (2C), 126.7 (2C), 115.5, 62.0, 42.9, 21.4, 18.8.

IR (neat): ν 2985 (w), 2922 (w), 1760 (vs), 1675 (s), 1605 (m), 1511 (w), 1477 (w), 1385 (s), 1359 (s), 1289 (m), 1223 (m), 1191 (vs), 1108 (m), 1038 (s), 944 (m), 824 (s), 760 (m), 675 (m), 485 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₁₆NO₃: 246.1130, found: 246.1139 (+ 3.7 ppm).

Compound (E)-151: (E)-3-(3-(*m*-tolyl)but-2-enoyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (0.76 g, 46% yield, on 6.8 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 85:15).

Rf: 0.5 (PE:EtOAc ; 7:3).

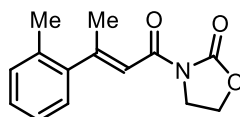
Mp: 68 – 69 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.30 – 7.27 (m, 3H), 7.21 – 7.15 (m, 1H), 7.11 – 7.08 (m, 1H), 4.32 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 4.00 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.47 (s, 3H), 2.29 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.5, 157.3, 153.7, 142.3, 138.2, 130.2, 128.5, 127.4, 123.9, 116.2, 62.0, 42.8, 21.6, 19.0.

IR (neat): ν 2985 (br), 2918 (w), 1762 (vs), 1672 (s), 1614 (m), 1473 (w), 1438 (w), 1379 (m), 1358 (s), 1293 (m), 1242 (m), 1211 (vs), 1112 (m), 1045 (s), 957 (w), 866 (m), 788 (vs), 757 (s), 691 (vs), 571 (m), 456 (w), 418 (w) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₁₆NO₃: 246.1130, found: 246.1137 (+ 2.8 ppm).

Compound (E)-152: (E)-3-(3-(*o*-tolyl)but-2-enoyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **A** and obtained as an orange oil (0.78 g, 66% yield, on 4.8 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 8:2).

Rf: 0.44 (PE:EtOAc ; 7:3).

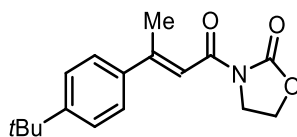
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.22 – 7.11 (m, 5H), 7.03 (m, 1H), 4.41 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz), 4.10 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz), 2.47 (d, 3H, *J* = 1.3 Hz), 2.33 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.3, 160.0, 153.4, 144.0, 134.1, 130.6, 127.9, 127.3, 125.8, 118.7, 62.0, 42.7, 21.9, 20.0.

IR (neat): ν 2989 (w), 2925 (w), 1760 (vs), 1675 (s), 1605 (m), 1511 (w), 1476 (w), 1385 (s), 1355 (s), 1289 (m), 1223 (m), 1191 (vs), 1115 (m), 1041 (s), 949 (m), 824 (s), 760 (m), 675 (m), 485 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₁₆NO₃: 246.1130, found: 246.1136 (+ 2.4 ppm).

Compound (E)-153: (E)-3-(3-(4-(*tert*-butyl)phenyl)but-2-enoyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (0.60 g, 84% yield, on 2.9 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 9:1 to 8:2).

Rf: 0.50 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 111 – 112 °C.

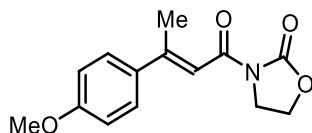
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.55 – 7.52 (m, 2H), 7.45 – 7.40 (m, 3H), 4.42 (t, 2H, *J* = 7.9 Hz), 4.11 (t, 2H, *J* = 7.9 Hz), 2.58 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.6, 157.0, 153.7, 152.8, 139.2, 126.5 (2C), 125.6 (2C), 115.6, 62.0, 42.8, 34.8, 31.3 (3C), 18.7.

IR (neat): ν 2962 (w), 2870 (w), 1762 (vs), 1667 (vs), 1601 (s), 1475 (m), 1438 (m), 1382 (s), 1359 (s), 1288 (m), 1196 (vs), 1121 (s), 1055 (s), 943 (m), 832 (vs), 760 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₇H₂₂NO₃: 288.1600, found: 288.1613 (+ 4.5 ppm).

Compound (E)-154: (E)-3-(3-(4-methoxyphenyl)but-2-enoyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a yellow solid (0.74 g, 69% yield, on 4.1 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

Rf: 0.27 (PE:EtOAc ; 7:3).

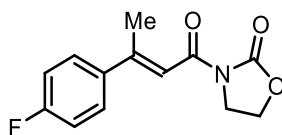
Mp: 135 – 136 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.55 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.41 (m, 1H), 6.90 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 4.40 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 4.08 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.82 (s, 3H), 2.56 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.6, 160.8, 156.5, 153.7, 134.3, 128.2 (2C), 114.4, 114.0 (2C), 61.9, 55.4, 42.8, 18.6.

IR (neat): ν 2915 (w), 2981 (w), 2844 (w), 1771 (s), 1707 (w), 1660 (m), 1600 (s), 1474 (w), 1438 (w), 1384 (m), 1358 (m), 1297 (m), 1240 (m), 1216 (vs), 1179 (vs), 1115 (m), 1045 (m), 1022 (s), 945 (m), 828 (vs), 752 (m), 701 (m), 548 (m), 501 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₁₆NO₄: 246.1130, found: 246.1136 (+ 2.4 ppm).

Compound (E)-155: (E)-3-(3-(4-fluorophenyl)but-2-enoyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (1.09 g, 66% yield, on 6.6 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 9:1 to 8:2).

Rf: 0.37 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 121 – 122 °C.

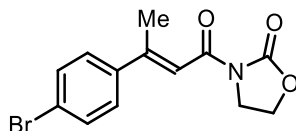
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.57 – 7.52 (m, 2H), 7.36 (m, 1H), 7.09 – 7.03 (m, 2H), 4.43 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 4.10 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.54 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.4, 163.5 (d, *J* = 249.2 Hz), 155.5, 153.7, 138.2 (d, *J* = 3.3 Hz), 128.6 (d, 2C, *J* = 8.4 Hz), 116.3, 115.6 (d, 2C, *J* = 21.5 Hz), 62.0, 42.8, 18.9.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 112.4.

IR (neat): ν 2977 (w), 2925 (w), 1770 (s), 1666 (m), 1602 (m), 1509 (m), 1476 (w), 1382 (m), 1359 (s), 1284 (m), 1222 (vs), 1200 (vs), 1159 (s), 1110 (m), 1043 (s), 944 (m), 833 (vs), 747 (m), 677 (m), 524 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₃FNO₃: 250.0879, found: 250.0881 (+ 0.8 ppm).

Compound (E)-156: (E)-3-(3-(4-bromophenyl)but-2-enoyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (0.53 g, 66% yield, on 2.6 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 80:20 to 75:25).

Rf: 0.34 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 119 – 120 °C.

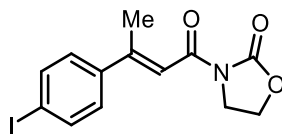
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.52 – 7.41 (m, 4H), 7.38 (m, 1H), 4.43 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 4.10 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.53 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.3, 155.3, 153.7, 141.1, 131.8 (2C), 128.3 (2C), 123.7, 116.8, 62.1, 42.8, 18.7.

IR (neat): ν 3098 (w), 2973 (br), 2925 (w), 1769 (vs), 1666 (m), 1612 (m), 1488 (w), 1435 (w), 1381 (s), 1359 (s), 1286 (m), 1197 (vs), 1112 (s), 1042 (vs), 1006 (s), 944 (m), 874 (w), 820 (vs), 753 (m), 711 (s), 601 (m), 559 (w) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₃BrNO₃: 310.0079, found: 310.0074 (- 1.6 ppm).

Compound (E)-157: (E)-3-(3-(4-iodophenyl)but-2-enoyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a beige solid (0.59 g, 69% yield, on 2.4 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 80:20 to 75:25).

Rf: 0.33 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 148 – 149 °C.

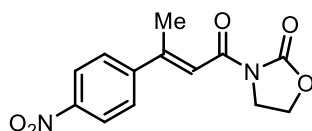
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.73 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.39 (m, 1H), 7.30 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 4.45 (t, 2H, *J* = 8.1 Hz), 4.11 (t, 2H, *J* = 8.1 Hz), 2.53 (d, 3H, *J* = 1.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.1, 155.1, 153.5, 141.5, 137.7 (2C), 128.2 (2C), 116.7, 95.5, 62.0, 42.7, 18.5.

IR (neat): ν 2991 (w), 2919 (br), 1754 (vs), 1665 (s), 1608 (m), 1480 (w), 1436 (w), 1392 (s), 1361 (vs), 1294 (m), 1220 (vs), 1120 (m), 1043 (s), 1003 (s), 944 (m), 884 (w), 817 (vs), 758 (s), 715 (s), 699 (m), 621 (w), 594 (m), 560 (w), 500 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₃INO₃: 357.9940, found: 357.9940 (+ 0.0 ppm).

Compound (E)-158: (E)-3-(3-(4-nitrophenyl)but-2-enoyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a yellow solid (0.62 g, 55% yield, on 4.1 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

Rf: 0.21 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 136 – 137 °C.

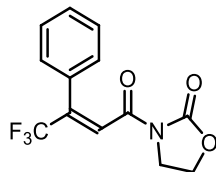
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.11 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.59 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.30 (m, 1H), 4.38 (t, 2H, *J* = 7.9 Hz), 4.03 (t, 2H, *J* = 7.9 Hz), 2.44 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 164.8, 153.6, 152.9, 148.4, 147.9, 127.5 (2C), 123.8 (2C), 119.5, 62.2, 42.6, 18.5.

IR (neat): ν 2926 (w), 2256 (w), 1769 (m), 1676 (m), 1627 (w), 1596 (w), 1516 (s), 1477 (w), 1388 (m), 1344 (vs), 1290 (m), 1217 (s), 1110 (m), 1040 (m), 908 (s), 850 (m), 727 (vs), 698 (s), 684 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M]⁻ C₁₃H₁₂N₂O₅: 276.0746, found: 276.0738 (- 2.9 ppm).

Compound (E)-159: (E)-3-(4,4,4-trifluoro-3-phenylbut-2-enoyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **A** and obtained as a white solid (0.78 g, 71% yield, on 3.8 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3).

Rf: 0.28 (PE:EtOAc ; 7:3).

Mp: 139 – 140 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.43 – 7.38 (m, 4H), 7.32 – 7.30 (m, 2H), 4.36 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.88 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz).

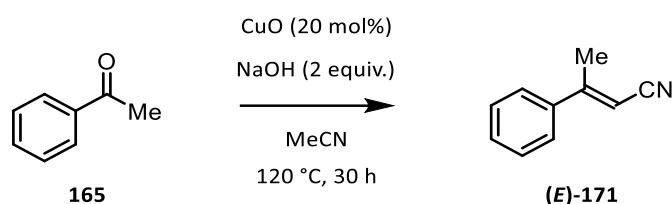
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 163.3, 153.1, 141.0 (q, *J* = 31.1 Hz), 131.1, 129.5, 128.8 (2C), 128.4 (2C), 125.0 (q, *J* = 5.8 Hz), 122.5 (q, *J* = 274.5 Hz), 62.6, 42.2.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 67.9.

IR (neat): ν 3104 (w), 2988 (w), 2925 (w), 1794 (m), 1775 (m), 1684 (s), 1473 (w), 1392 (m), 1363 (w), 1311 (m), 1269 (s), 1222 (m), 1171 (vs), 1120 (vs), 1039 (vs), 960 (m), 881 (m), 780 (w), 754 (s), 703 (s), 672 (m), 631 (s), 511 (w) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₁₁F₃NO₃: 286.0691, found: 286.0686 (- 1.6 ppm).

4. Synthesis and characterization of acrylonitrile (E)-171



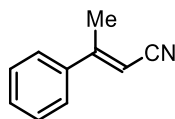
(E)-3-phenylbut-2-enitrile (**(E)-171**) was prepared according to the reported method.¹⁹¹

An oven-dried schlenk tube was charged with CuO (191 mg, 0.0024 mmol, 0.2 equiv.) and NaOH (960 mg, 24 mmol, 2 equiv.). Then, acetophenone **165** (1.4 mL, 12 mmol, 1 equiv.) and dried acetonitrile (24 mL) were added. The reaction mixture was stirred and heated at 120 °C for 30 h under Ar atmosphere. After completion of the reaction, the reaction mixture was cooled down to room temperature and then washed with a saturated aqueous NH₄Cl solution

¹⁹¹ Su, L.; Sun, K.; Pan, N.; Liu, L.; Sun, M.; Dong, J.; Zhou, Y.; Yin, S.-F. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3399–3402.

(75 mL) and extracted with EtOAc (3 x 100 mL). The combined organic layers were washed with brine (50 mL), dried over anhydrous Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*.

Compound (E)-171: (*E*)-3-phenylbut-2-enenitrile



Obtained as an orange oil (0.21 g, 12% yield) after column chromatography on silica gel (PE :EtOAc from 100:0 to 95:5). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.¹⁹¹

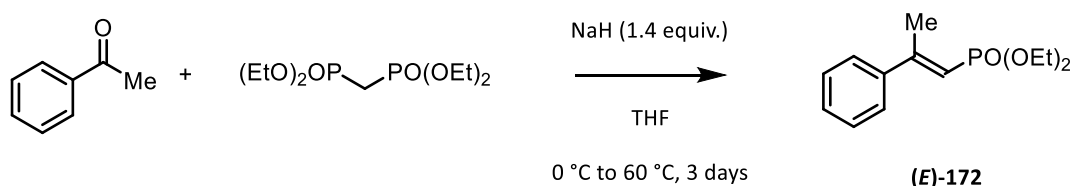
Rf: 0.57 (PE:EtOAc ; 9:1).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.49 – 7.41 (m, 5H), 5.63 (m, 1H), 2.48 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 159.9, 138.4, 130.4, 129.0 (2C), 126.0 (2C), 117.8, 95.7, 20.4.

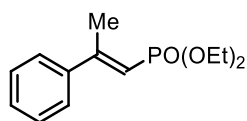
IR (neat): ν 3063 (w), 2981 (w), 2213 (s), 1608 (m), 1575 (w), 1496 (w), 1446 (m), 1381 (m), 1333 (w), 1261 (w), 1159 (w), 1079 (w), 1027 (w), 921 (w), 826 (m), 754 (vs), 690 (vs), 636 (w), 552 (m) cm⁻¹.

5. Synthesis and characterization of phosphonate (*E*)-172



Diethyl (*E*)-(2-phenylprop-1-en-1-yl)phosphonate (**(E)-172**) was prepared according to the reported method.⁷⁴

In a oven-dried schlenk flask under an argon atmosphere, sodium hydride (60% in mineral oil, 355 mg, 8.89 mmol, 1.4 equiv.) was dissolved in dry THF (60 mL) at 0 °C. Tetraalkyl methylenediphosphonate (2.0 mL, 8.07 mmol, 1.27 equiv.) was added dropwise and the solution was stirred under an argon atmosphere at 0 °C for 1 h. Acetophenone (0.74 mL, 6.35 mmol, 1 equiv.) was added via syringe and the solution was heated at 60 °C and stirred for 3 days. Then, the mixture was cooled to room temperature, water (50 mL) and EtOAc (60 mL) were added. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with EtOAc (3 x 50 mL). The combined organic layers were washed with brine (50 mL), dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent was removed *in vacuo*.

Compound (E)-172: diethyl (*E*)-(2-phenylprop-1-en-1-yl)phosphonate

Obtained as a colorless oil (0.64 g, 40% yield) after column chromatography on silica gel (PE :EtOAc ; 6:4).

Rf: 0.25 (PE:EtOAc ; 6:4).

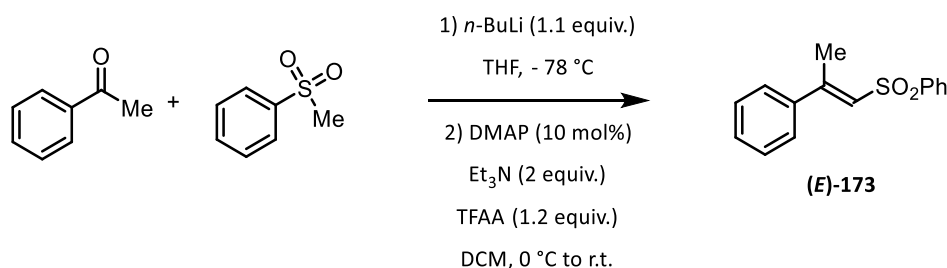
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.50 – 7.36 (m, 5H), 5.91 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 4.14 (dq, 4H, *J* = 7.9 & 7.1 Hz), 2.51 (d, 3H, *J* = 2.7 Hz), 1.36 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 158.2 (d, *J* = 8.2 Hz), 141.8 (d, *J* = 23.7 Hz), 129.2, 128.5 (2C), 126.0 (2C), 113.5 (d, *J* = 190.3 Hz), 61.5 (d, 2C, *J* = 5.6 Hz), 19.3 (d, *J* = 7.0 Hz), 16.4 (d, 2C, *J* = 6.5 Hz).

³¹P{¹H} NMR (121 MHz, CDCl₃): δ 18.3.

IR (neat): ν 3464 (br), 2982 (w), 1712 (w), 1609 (m), 1575 (w), 1445 (m), 1392 (w), 1245 (s), 1164 (m), 1050 (s), 1024 (vs), 958 (s), 835 (s), 790 (m), 753 (s), 695 (m), 612 (m), 531 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₃H₂₀PO₃: 255.1150, found: 255.1150 (+ 0.0 ppm).

6. Synthesis and characterization of sulfone (*E*)-173

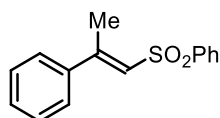
(*E*)-((2-phenylprop-1-en-1-yl)sulfonyl)benzene (**(E)-173**) was prepared according to the reported method.¹⁹²

In an oven-dried 250 mL round-bottom flask was charged methyl phenyl sulfone (1.72 g, 11 mmol, 1.1 equiv.). Dry THF was added (60 mL) under an argon atmosphere and the reaction mixture was cooled to -78 °C. Then, *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 4.4 mL, 1.1 equiv.) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 30 min and acetophenone (1.17 mL, 10 mmol, 1 equiv.) was added dropwise at -78 °C. The reaction mixture was stirred for 1 h at -78 °C, and the mixture was quenched with a saturated aqueous NH₄Cl solution (30 mL). Aqueous layer was extracted with EtOAc (3 x 40 mL) and the combined organic layers were washed with brine (50 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude residue and DMAP (122 mg,

¹⁹² Yan, Q.; Xiao, G.; Wang, Y.; Zi, G.; Zhang, Z.; Hou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1749–1756.

1 mmol, 10 mol%) were dissolved in dry DCM (30 mL) and cooled to 0 °C. Distilled Triethylamine (2.7 mL, 20 mmol, 2 equiv.) and TFAA (1.67 mL, 12 mmol, 1.2 equiv.) were added. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. Then, a saturated aqueous NH₄Cl solution (20 mL) was added. The aqueous layer was extracted with DCM (3 x 30 mL). The combined organic layers were washed with brine (50 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*.

Compound (E)-173: (E)-((2-phenylprop-1-en-1-yl)sulfonyl)benzene



Obtained as a white solid (1.55 g, 60% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc from 100:0 to 93:7).

Rf: 0.12 (PE:EtOAc ; 95:5).

Mp: 83 – 84 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.00 – 7.97 (m, 2H), 7.66 – 7.54 (m, 3H), 7.43 – 7.33 (m, 5H), 6.62 (m, 1H), 2.54 (d, 3H, *J* = 1.0 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 153.6, 142.2, 140.1, 133.3, 130.0, 129.3 (2C), 128.8 (2C), 127.5, 127.3 (2C), 126.4 (2C), 17.3.

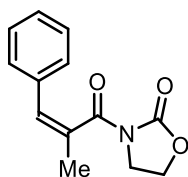
IR (neat): ν 3060 (w), 1607 (w), 1572 (w), 1446 (w), 1303 (m), 1147 (s), 1086 (m), 847 (m), 802 (m), 759 (s), 750 (s), 714 (m), 683 (s), 624 (s), 572 (s), 555 (m), 539 (vs), 449 (w) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API) m/z: calcd for [M]⁻ C₁₅H₁₄SO₂: 258.0715, found: 258.0714 (- 0.4 ppm).

b. Isomerization of cinnamate derivatives

i. General procedure E for isomerization

An oven-dried microwave tube equipped with a magnetic stir bar was charged with Cu(OAc)₂ (2.7 mg, 0.015 mmol, 0.05 equiv.) and *rac*-BINAP (9.3 mg, 0.015 mmol, 0.05 equiv.) in a glovebox and sealed with a septum. Then, the corresponding unsaturated compound (0.3 mmol, 1 equiv.) was added and the tube was evacuated and back-filled with argon 3 times. Then, dry EtOAc (1 mL) was added by syringe and the reaction mixture was stirred for 17 h (unless otherwise stated) under visible light irradiation (400-500 nm). Then, the residual catalyst was removed by filtration through a short plug of silica and silica was rinsed with Et₂O and the solution was concentrated *in vacuo*. The yield was determined by mass recovery based on NMR-purity and the *E*-/*Z*-isomer ratio was determined by GC-FID analysis (unless otherwise stated).

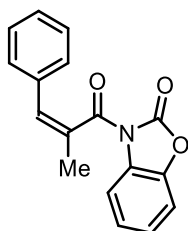
ii. Characterization of (Z)- α,β -disubstituted derivatives**Compound (Z)-52:** (Z)-3-(2-methyl-3-phenylacryloyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **E** and obtained as a white solid (67 mg, quant. yield, Z/E = 85:15 in THF determined by ^1H NMR and 89:11 in EtOAc) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

Rf: 0.24 (PE:EtOAc ; 7:3).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.31 – 7.24 (m, 3H), 7.20 – 7.17 (m, 2H), 6.61 (m, 1H), 4.17 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz), 3.92 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.16 (d, 3H, $J = 1.1$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 171.2, 152.0, 136.2, 132.0, 130.6, 128.4 (2C), 127.7, 127.6 (2C), 62.3, 42.6, 21.0.

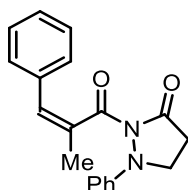
Compound (Z)-53: (Z)-3-(2-methyl-3-phenylacryloyl)benzo[d]oxazol-2(3H)-one

Prepared according to general procedure **E** and obtained as a beige solid (85 mg, quant. yield, Z/E = 83:17 in THF and 87:13 in EtOAc determined by ^1H NMR) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.03 – 8.0 (m, 1H), 7.24 – 7.11 (m, 8H), 6.76 (q, 1H, $J = 1.5$ Hz), 2.26 (d, 3H, $J = 1.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 169.9, 149.8, 142.4, 135.4, 132.6, 131.0, 129.9, 128.5 (2C), 128.0, 127.6 (2C), 125.4, 124.8, 115.2, 109.9, 20.9.

Compound (Z)-54: (Z)-2-(2-methyl-3-phenylacryloyl)-1-phenylpyrazolidin-3-one

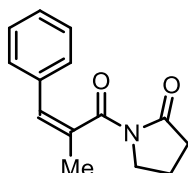


Prepared according to general procedure E and obtained as a yellow oil (91 mg, quant. yield, Z/E = 80:20 in THF and 81:19 in EtOAc determined by ^1H NMR) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.33 – 7.32 (m, 6H), 7.00 (m, 2H), 6.79 – 6.76 (m, 2H), 6.55 (m, 1H), 3.92 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz), 2.66 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz), 2.16 (d, 3H, $J = 1.0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 172.6, 168.6, 149.5, 130.2, 129.9, 129.7, 129.3 (2C), 128.5 (2C), 128.0 (2C), 127.7, 123.9, 117.4 (2C), 53.9, 30.7, 21.2.

Compound (Z)-55: (Z)-1-(2-methyl-3-phenylacryloyl)pyrrolidin-2-one

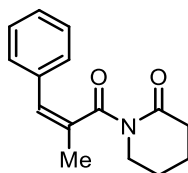


Prepared according to general procedure E and obtained as a colorless solid (68 mg, quant. yield, Z/E = 54:46 in THF and 82:18 in EtOAc determined by ^1H NMR) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.43–7.35 (m, 1H), 7.24 – 7.13 (m, 4H), 6.51 (m, 1H), 3.71 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.29 (t, 2H, $J = 8.0$ Hz), 2.13 (d, 3H, $J = 1.4$ Hz), 1.88 – 1.78 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 174.0, 171.8, 136.5, 133.7, 129.0, 128.3 (2C), 127.5 (2C), 127.4, 45.3, 32.8, 21.0, 17.5.

Compound (Z)-56: (Z)-1-(2-methyl-3-phenylacryloyl)piperidin-2-one

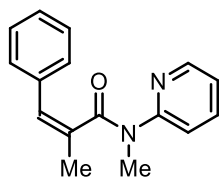


Prepared according to general procedure E and obtained as a yellow solid (73 mg, quant. yield, Z/E = 87:13 determined by ^1H NMR) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.43 – 7.20 (m, 3H), 7.09 (d, 2H, $J = 6.8$ Hz), 6.38 (s, 1H), 3.54 (m, 2H), 2.16 (d, 3H, $J = 1.2$ Hz), 1.99 (m, 2H), 1.46 (m, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 174.9, 173.1, 137.0, 136.0, 128.3 (2C), 127.5 (2C), 127.2, 126.3, 44.7, 34.0, 21.9, 21.0, 20.7.

Compound (Z)-57: (Z)-N,2-dimethyl-3-phenyl-N-(pyridin-2-yl)acrylamide

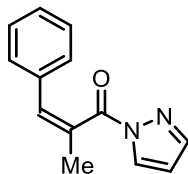


Prepared according to general procedure E and obtained as a colorless oil (75 mg, quant. yield, Z/E = 83:17 determined by ^1H NMR) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.31 – 8.26 (m, 1H), 7.47 – 7.38 (m, 1H), 7.30 – 7.03 (m, 7H), 6.34 – 6.09 (m, 1H), 3.29 (s, 3H), 2.15 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 161.5, 154.3, 147.8, 137.1, 136.2, 133.6, 128.9, 128.2, 127.6 (2C), 127.4 (2C), 121.1, 120.3, 34.7, 22.3.

Compound (Z)-58: (Z)-2-methyl-3-phenyl-1-(1H-pyrazol-1-yl)prop-2-en-1-one

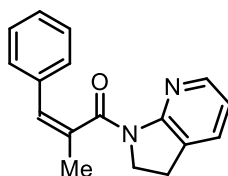


Prepared according to general procedure E and obtained as a colorless oil (63 mg, quant. yield, Z/E = 76:24 determined by ^1H NMR) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.22 (d, 1H, $J = 2.6$ Hz), 7.66 (m, 1H), 7.20 – 7.12 (m, 5H), 6.80 (m, 1H), 6.41 (s, 1H), 2.29 (d, 3H, $J = 1.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 169.8, 145.0, 135.5, 132.9, 131.0, 128.9, 128.5 (2C), 127.9, 127.7 (2C), 110.0, 22.3.

Compound (Z)-59: (Z)-1-(2,3-dihydro-1H-pyrrolo[2,3-b]pyridin-1-yl)-2-methyl-3-phenylprop-2-en-1-one

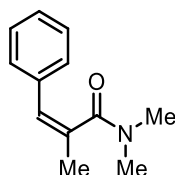


Prepared according to general procedure E and obtained as a white solid (79 mg, quant. yield, Z/E = 78:22 determined by ^1H NMR) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, benzene- d_6): δ 7.91 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz), 7.31 (d, 2H, $J = 7.3$ Hz), 7.01 – 6.96 (m, 2H), 6.90 – 6.87 (m, 1H), 6.49 (dd, 1H, $J = 7.2$ & 1.2 Hz), 6.40 (m, 1H), 6.21 (dd, 1H, $J = 7.4$ & 5.1 Hz), 3.78 (m, 2H), 2.34 (d, 3H, $J = 1.3$ Hz), 1.99 (t, 2H, $J = 8.3$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 170.1, 146.6, 134.7, 132.9 (2C), 129.4, 128.2, 128.1, 127.3 (2C), 126.9, 125.6, 118.5, 46.0, 24.7, 21.7.

Compound (Z)-60: (Z)-N,N,2-trimethyl-3-phenylacrylamide

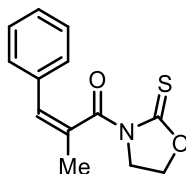


Prepared according to general procedure E and obtained as an orange oil (56 mg, quant. yield, Z/E = 54:46 determined by ^1H NMR) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.32 – 7.19 (m, 5H), 6.38 (m, 1H), 2.95 (s, 3H), 2.72 (s, 3H), 2.09 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 172.3, 136.2, 133.0, 128.4 (2C), 127.8, 127.5 (2C), 127.5, 37.2, 34.3, 22.0.

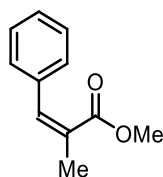
Compound (Z)-61: (Z)-2-methyl-3-phenyl-1-(2-thioxooxazolidin-3-yl)prop-2-en-1-one



Prepared according to general procedure E and obtained as a colorless oil (74 mg, quant. yield, Z/E = 66:34 determined by ^1H NMR) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.29 – 7.23 (m, 3H), 7.18 – 7.15 (m, 2H), 6.59 (m, 1H), 4.13 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 3.98 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz), 2.21 (d, 3H, $J = 1.4$ Hz).

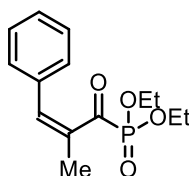
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 184.4, 172.0, 136.5, 132.3, 131.7, 128.3 (2C), 127.8, 127.4 (2C), 67.0, 47.0, 21.1.

Compound (Z)-62: methyl (Z)-2-methyl-3-phenylacrylate

Prepared according to general procedure E and obtained as a slightly yellow oil (52 mg, quant. yield, Z/E = 34:66 in THF and 71:29 in EtOAc determined by ^1H NMR) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.36 – 7.23 (m, 5H), 6.72 (m, 1H), 3.66 (s, 3H), 2.11 (d, 3H, $J = 1.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 170.2, 134.7, 129.7, 128.5, 128.2 (2C), 128.1 (2C), 127.7, 51.7, 21.6.

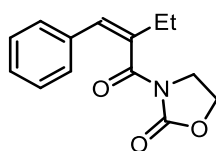
Compound (Z)-63: diethyl (Z)-(2-methyl-3-phenylacryloyl)phosphonate

Prepared according to general procedure E and obtained as a slightly yellow oil (84 mg, quant. yield, Z/E = 72:28 determined by ^1H NMR) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.35 – 7.30 (m, 3H), 7.24 – 7.22 (m, 2H), 6.82 (m, 1H), 4.11 – 3.93 (m, 4H), 2.16 (s, 3H), 1.23 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 174.2 (d, $J = 13.3$ Hz), 141.2, 137.5, 135.9 (d, $J = 28.9$ Hz), 130.0, 128.8 (d, $J = 2.8$ Hz), 128.5 (d, 2C, $J = 2.0$ Hz), 128.2 (2C), 21.6, 13.9.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, CDCl_3): δ 22.7.

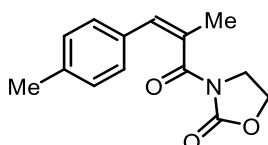
iii. Characterization of (Z)- α,β -disubstituted oxazolidinones**Compound (Z)-104:** (Z)-3-(2-benzylidenebutanoyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure E and obtained as a yellow oil (74 mg, quant. yield, Z/E = 78:22) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.35 – 7.24 (m, 3H), 7.19 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz), 6.60 (m, 1H), 4.14 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz), 3.91 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz), 2.51 (q, 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.21 (t, 3H, $J = 7.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 171.1, 151.9, 137.8, 136.3, 134.1, 128.8, 128.4 (2C), 127.6 (2C), 62.1, 42.6, 27.9, 12.0.

Compound (Z)-105: (Z)-3-(2-methyl-3-(p-tolyl)acryloyl)oxazolidin-2-one

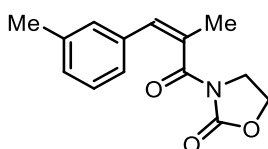


Prepared according to general procedure E and obtained as a white solid (73 mg, quant. yield, Z/E = 93:7) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.08 (m, 4H), 6.57 (m, 1H), 4.21 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 3.95 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.32 (s, 3H), 2.14 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 171.3, 152.0, 137.5, 133.2, 131.0, 130.5, 129.1 (2C), 127.4 (2C), 62.2, 42.6, 21.2, 21.0.

Compound (Z)-106: (Z)-3-(2-methyl-3-(m-tolyl)acryloyl)oxazolidin-2-one

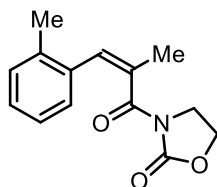


Prepared according to general procedure E and obtained as a yellow oil (73 mg, quant. yield, Z/E = 85:15) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.17 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.05 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz), 6.98 (m, 2H), 6.58 (m, 1H), 4.19 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz), 3.93 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.31 (s, 3H), 2.15 (d, 3H, $J = 1.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 171.2, 152.0, 138.0, 136.1, 131.6, 130.7, 128.5, 128.4, 128.3, 124.4, 62.2, 42.6, 21.4, 21.0.

Compound (Z)-107: (Z)-3-(2-methyl-3-(o-tolyl)acryloyl)oxazolidin-2-one

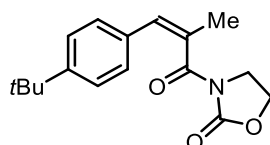


Prepared according to general procedure E and obtained as a colorless oil (73 mg, quant. yield, Z/E = 71:29) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.17 – 7.15 (m, 2H), 7.08 – 7.04 (m, 2H), 6.71 (m, 1H), 4.03 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz), 3.79 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.30 (s, 3H), 2.18 (d, 3H, $J = 1.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 171.1, 152.2, 136.8, 135.7, 132.4, 130.3, 130.2, 127.9, 127.6, 125.4, 62.3, 42.6, 20.6, 19.7.

Compound (Z)-108: (Z)-3-(3-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one

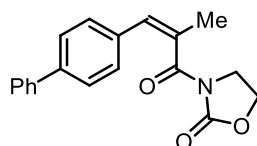


Prepared according to general procedure **E** and obtained as a white solid (86 mg, quant. yield, *Z/E* = 90:10) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.30 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.11 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 6.58 (m, 1H), 4.18 (t, 2H, *J* = 7.9 Hz), 3.95 (t, 2H, *J* = 7.9 Hz), 2.14 (s, 3H), 1.30 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 171.3, 152.0, 150.8, 133.2, 131.0, 130.5, 127.3 (2C), 125.3 (2C), 62.2, 42.6, 34.6, 31.3, 21.1.

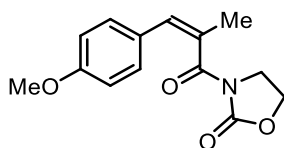
Compound (Z)-109: (Z)-3-(3-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure **E** and obtained as a white solid (50 mg, 54% yield, *Z/E* = 73:27 determined by ^1H NMR) after filtration over a plug of silica (Et_2O). Due to solubility issues, the product was not characterized on ^{13}C NMR.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.84 (m, 1H), 7.57 (m, 7H), 6.89 (m, 1H), 6.64 (m, 1H), 4.22 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz) 3.98 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.21 (s, 3H).

Compound (Z)-110: (Z)-3-(3-(4-methoxyphenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one

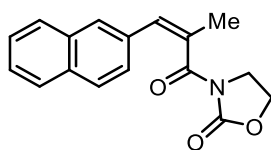


Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a beige solid (73 mg, 93% yield, *Z/E* = 93:7) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.12 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 6.82 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 6.55 (m, 1H), 4.23 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 3.96 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 3.80 (s, 3H), 2.13 (s, 3H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 171.4, 159.2, 152.0, 130.2, 130.0, 128.8 (2C), 128.7, 113.9 (2C), 62.2, 55.3, 42.6, 21.0.

Compound (Z)-111: (Z)-3-(2-methyl-3-(naphthalen-2-yl)acryloyl)oxazolidin-2-one

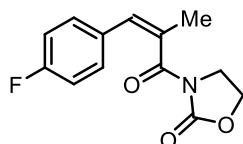


Prepared according to general procedure E and obtained as a beige solid (49 mg, 58% yield, Z/E = 77:23 determined by ^1H NMR) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.81 – 7.74 (m, 2H), 7.66 (m, 1H), 7.48 – 7.45 (m, 2H), 7.31 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz), 6.77 (m, 1H), 4.08 (m, 2H), 3.93 (t, 2H, $J = 8.0$ Hz), 2.21 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 171.2, 152.0, 133.7, 133.3, 132.7, 132.3, 130.6, 128.1, 128.1, 127.7, 126.8, 126.4, 126.3, 125.4, 62.2, 42.6, 21.1.

Compound (Z)-112: (Z)-3-(3-(4-fluorophenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one



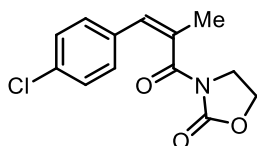
Prepared according to general procedure E and obtained as a colorless oil (74 mg, quant. yield, Z/E = 90:10) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.16 (dd, 2H, $J = 8.5$ & 5.5 Hz), 6.98 (dd, 2H, $J = 8.7$ Hz), 6.56 (m, 1H), 4.25 (t, 2H, $J = 7.9$ Hz), 3.95 (t, 2H, $J = 7.9$ Hz), 2.14 (d, 3H, $J = 1.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 171.0, 162.2 (d, $J = 247.4$ Hz), 152.0, 132.3 (d, $J = 3.4$ Hz), 132.1 (d, $J = 1.4$ Hz), 129.4, 129.3 (d, 2C, $J = 7.9$ Hz), 115.4 (d, 2C, $J = 21.5$ Hz), 62.2, 42.5, 21.0.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): - 114.4.

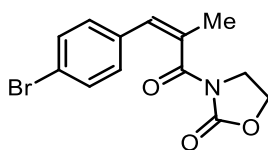
Compound (Z)-113: (Z)-3-(3-(4-chlorophenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure E for 24 h and obtained as a beige solid (76 mg, 96% yield, Z/E = 92:8) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.24 (m, 2H), 7.12 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 6.54 (m, 1H), 4.27 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 3.95 (t, 2H, $J = 7.9$ Hz), 2.14 (s, 3H).

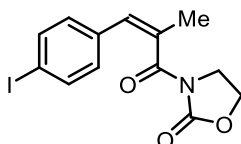
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 170.8, 151.9, 134.6, 133.5, 132.8, 129.1, 128.9 (2C), 128.7 (2C), 62.3, 42.4, 21.1.

Compound (Z)-114: (Z)-3-(3-(4-bromophenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a white solid (90 mg, 97% yield, *Z/E* = 90:10) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.41 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.06 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 6.52 (m, 1H), 4.27 (t, 2H, *J* = 7.9 Hz), 3.95 (t, 2H, *J* = 7.9 Hz), 2.14 (s, 3H).

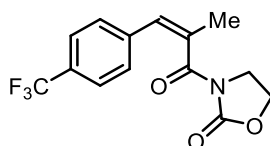
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 170.8, 151.9, 135.1, 132.9, 131.6 (2C), 129.2 (2C), 129.2, 121.7, 62.3, 42.4, 21.2.

Compound (Z)-115: (Z)-3-(3-(4-iodophenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **E** and obtained as a white solid (96 mg, 90% yield, *Z/E* = 95:5) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.61 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 6.93 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 6.50 (m, 1H), 4.27 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 3.95 (t, 2H, *J* = 7.9 Hz), 2.13 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 170.8, 151.9, 137.6 (2C), 135.6, 132.9, 129.4 (2C), 129.3, 93.3, 62.3, 42.4, 21.2.

Compound (Z)-116: (Z)-3-(2-methyl-3-(4-(trifluoromethyl)phenyl)acryloyl)oxazolidin-2-one

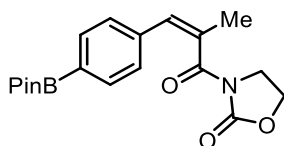
Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a white solid (89 mg, quant. yield, *Z/E* = 88:12) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.54 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.30 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 6.61 (m, 1H), 4.27 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 3.96 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 2.17 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 170.5, 152.0, 139.8, 134.4, 129.4, 128.9, 127.9 (3C), 125.4 (q, *J* = 3.7 Hz), 124.1 (q, *J* = 272.0 Hz), 62.3, 42.4, 21.3.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 63.1.

Compound (Z)-117: (Z)-3-(2-methyl-3-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)acryloyl)oxazolidin-2-one



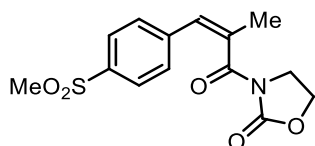
Prepared according to general procedure E and obtained as a white solid (85 mg, 79% yield, Z/E = 95:5) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.72 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.18 (d, 2H, J = 7.9 Hz), 6.61 (m, 1H), 4.19 (t, 2H, J = 8.0 Hz), 3.93 (t, 2H, J = 7.9 Hz), 2.16 (d, 3H, J = 1.5 Hz), 1.34 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 171.1, 152.0, 138.9, 134.9 (2C), 132.6, 130.4, 126.8 (2C), 84.0 (2C), 62.3, 42.5, 25.0 (4C), 21.2. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 31.2.

Compound (Z)-118: (Z)-3-(2-methyl-3-(4-(methylsulfonyl)phenyl)acryloyl)oxazolidin-2-one

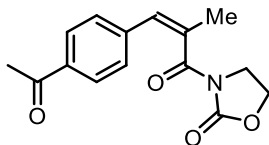


Prepared according to general procedure E and obtained as a yellow solid (75 mg, 81% yield, Z/E = 98:2) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.86 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.38 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 6.60 (m, 1H), 4.33 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 3.99 (t, 2H, J = 8.0 Hz), 3.06 (s, 3H), 2.19 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 170.3, 152.0, 141.7, 139.3, 135.7, 128.5 (2C), 128.2, 127.7 (2C), 62.4, 44.5, 42.3, 21.5.

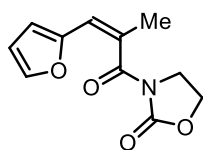
Compound (Z)-119: (Z)-3-(3-(4-acetylphenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure E and obtained as a colorless oil (72 mg, 88% yield, Z/E = 40:60) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.89 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.28 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 6.61 (m, 1H), 4.28 (t, 2H, J = 7.9 Hz), 3.99 (t, 2H, J = 7.9 Hz), 2.59 (s, 3H), 2.18 (m, 3H).

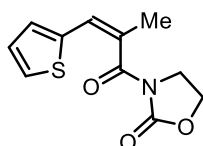
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 197.7, 171.3, 150.5, 140.9, 136.1, 134.3, 129.3 (2C), 128.6 (2C), 127.7, 62.3, 42.4, 26.7, 21.4.

Compound (Z)-120: (Z)-3-(3-(furan-2-yl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **E** and obtained as an orange oil (66 mg, quant. yield, *Z/E* = 60:40) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.28 (m, 1H), 6.34 (m, 1H), 6.23 (d, 2H, *J* = 3.4 Hz), 4.46 (t, 2H, *J* = 7.9 Hz), 4.16 (t, 2H, *J* = 7.9 Hz), 2.13 (s, 3H).

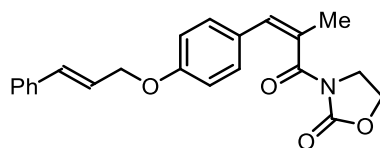
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 170.4, 152.5, 150.8, 142.7, 128.6, 125.1, 117.2, 110.0, 62.6, 42.5, 21.1.

Compound (Z)-121: (Z)-3-(2-methyl-3-(thiophen-2-yl)acryloyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **E** and obtained as a beige solid (70 mg, quant. yield, *Z/E* = 76:24) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.19 (d, 1H, *J* = 4.5 Hz), 6.98 – 6.91 (m, 2H), 6.61 (m, 1H), 4.43 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 4.12 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 2.14 (s, 3H).

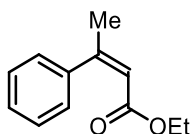
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 170.7, 152.1, 138.3, 130.0, 127.9, 127.3, 125.7, 122.6, 62.4, 42.5, 21.2.

Compound (E,Z)-170: 3-((Z)-3-(4-(cinnamyloxy)phenyl)-2-methylacryloyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **E** and obtained as a beige solid (45 mg, 83% yield, on 0.15 mmol scale, *Z/E* = 63:37 determined by ¹H NMR) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.41 – 7.34 (m, 5H), 7.12 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 6.87 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 6.72 (d, 1H, *J* = 16.1 Hz), 6.55 (m, 1H), 6.39 (dt, 1H, *J* = 15.9 & 5.8 Hz), 4.69 (d, 2H, *J* = 5.8 Hz), 4.53 (m, 2H), 4.17 (m, 2H), 2.13 (d, 3H, *J* = 1.2 Hz)

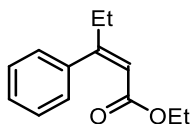
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 171.5, 158.3, 154.1, 136.6, 133.4, 131.5, 130.4, 130.3, 129.0 (2C), 128.7 (2C), 128.1, 126.7 (2C), 124.3, 114.8 (2C), 68.7, 62.2, 42.7, 29.8.

iv. Characterization of (Z)- β,β -disubstituted ethyl esters**Compound (Z)-124:** ethyl (Z)-3-phenylbut-2-enoate

Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a colorless oil (61 mg, 96% yield, *Z/E* = 97:3) after filtration over a plug of silica (Et₂O). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.⁶⁸

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.40 – 7.35 (m, 3H), 7.27 – 7.24 (m, 2H), 5.96 (q, 1H, *J* = 1.4 Hz), 4.05 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.23 (d, 3H, *J* = 1.4 Hz), 1.13 (d, 3H, *J* = 7.1 Hz).

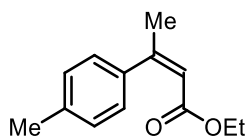
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 166.1, 155.5, 141.0, 128.0 (2C), 127.8, 126.9 (2C), 117.9, 59.9, 27.3, 14.1.

Compound (Z)-125: ethyl (Z)-3-phenylpent-2-enoate

Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a colorless oil (61 mg, quant. yield, *Z/E* = 38:62) after filtration over a plug of silica (Et₂O). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.⁶⁸

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.33 – 7.30 (m, 3H), 7.16 (d, 2H, *J* = 7.1 Hz), 5.87 (m, 1H), 3.99 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.47 (q, 2H, *J* = 7.3 Hz), 1.06 (m, 6H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 166.3, 161.2, 140.6, 127.9 (2C), 127.6, 127.1 (2C), 116.4, 59.9, 33.5, 14.1, 12.2.

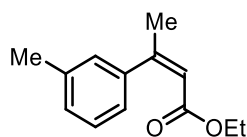
Compound (Z)-126: ethyl (Z)-3-(*p*-tolyl)but-2-enoate

Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a colorless oil (61 mg, quant. yield, *Z/E* = 93:7) after filtration over a plug of silica (Et₂O). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.⁶⁸

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.14 (m, 4H), 5.89 (q, 1H, *J* = 1.1 Hz), 4.02 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.36 (s, 3H), 2.17 (d, 3H, *J* = 1.0 Hz), 1.12 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 166.1, 155.6, 137.8, 137.7, 128.7 (2C), 126.9 (2C), 117.4, 59.8, 27.2, 21.4, 14.1.

Compound (Z)-127: ethyl (Z)-3-(*m*-tolyl)but-2-enoate

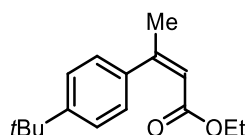


Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a colorless oil (61 mg, quant. yield, *Z/E* = 57:43) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.27 – 7.25 (m, 1H), 7.17 – 7.14 (m, 1H), 7.05 – 7.03 (m, 2H), 5.93 (m, 1H), 4.05 (q, 2H, J = 7.1 Hz), 2.40 (s, 3H), 2.20 (d, 3H, J = 0.8 Hz), 1.13 (t, 3H, J = 7.1 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 166.1, 155.6, 140.9, 137.5, 128.6, 127.9, 127.5, 124.0, 117.7, 59.8, 27.3, 21.5, 14.1.

Compound (Z)-129: ethyl (Z)-3-(3-(*tert*-butyl)phenyl)but-2-enoate

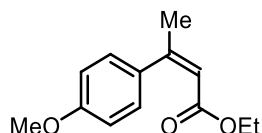


Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a colorless oil (71 mg, 96% yield, *Z/E* = 92:8) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.38 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.19 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 5.91 (m, 1H), 4.03 (q, 2H, J = 7.1 Hz), 2.19 (d, 3H, J = 1.2 Hz), 1.35 (s, 9H), 1.09 (t, 3H, J = 7.1 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 166.2, 155.4, 150.8, 137.7, 126.8 (2C), 124.8 (2C), 117.5, 59.8, 34.7, 31.4 (3C), 27.2, 14.0.

Compound (Z)-130: ethyl (Z)-3-(4-methoxyphenyl)but-2-enoate

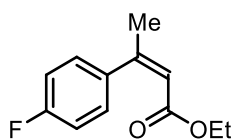


Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a colorless oil (61 mg, 93% yield, *Z/E* = 67:33) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.20 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 6.88 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 5.88 (q, 1H, J = 1.3 Hz), 4.04 (q, 2H, J = 7.1 Hz), 3.82 (s, 3H), 2.17 (d, 3H, J = 1.3 Hz), 1.14 (t, 3H, J = 7.1 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 166.2, 159.5, 155.0, 132.7, 128.6 (2C), 117.1, 113.3 (2C), 59.8, 55.3, 27.2, 14.2.

Compound (Z)-131: ethyl (Z)-3-(4-fluorophenyl)but-2-enoate



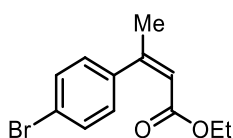
Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a colorless oil (62 mg, quant. yield, *Z/E* = 31:69) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.19 (dd, 2H, *J* = 8.6 & 5.4 Hz), 7.05 (dd, 2H, *J* = 8.6 Hz), 5.91 (q, 1H, *J* = 1.1 Hz), 4.02 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.16 (d, 3H, *J* = 1.2 Hz), 1.12 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.9, 162.5 (d, *J* = 246.7 Hz), 154.4, 136.6 (d, *J* = 3.5 Hz), 128.8 (d, 2C, *J* = 8.1 Hz), 118.2, 114.9 (d, 2C, *J* = 21.5 Hz), 59.9, 27.3, 14.1.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): - 114.7.

Compound (Z)-132: ethyl (Z)-3-(4-bromophenyl)but-2-enoate

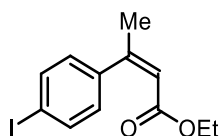


Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a colorless oil (81 mg, quant. yield, *Z/E* = 95:5) after filtration over a plug of silica (Et₂O). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.⁶⁸

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.48 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.09 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 5.93 (m, 1H), 4.02 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.16 (d, 3H, *J* = 1.3 Hz), 1.13 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz)

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.7, 154.3, 139.8, 131.2 (2C), 128.7 (2C), 121.9, 118.3, 60.0, 27.1, 14.1.

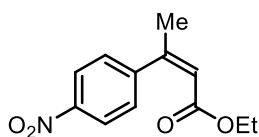
Compound (Z)-133: ethyl (Z)-3-(4-iodophenyl)but-2-enoate



Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a colorless oil (93 mg, 98% yield, *Z/E* = 91:9) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.68 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 6.96 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 5.92 (q, 1H, *J* = 1.0 Hz), 4.02 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.15 (d, 3H, *J* = 1.0 Hz), 1.13 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

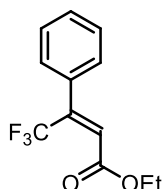
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.7, 154.4, 140.4, 137.1 (2C), 128.9 (2C), 118.3, 93.6, 60.0, 27.1, 14.1.

Compound (Z)-134: ethyl (Z)-3-(4-nitrophenyl)but-2-enoate

Prepared according to general procedure E for 24 h and obtained as an orange oil (70 mg, quant. yield, Z/E = 64:36) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.21 (d, 2H, J = 8.6 Hz), 7.35 (d, 2H, J = 8.6 Hz), 6.00 (m, 1H), 4.00 (q, 2H, J = 7.1 Hz), 2.19 (d, 3H, J = 0.7 Hz), 1.11 (t, 3H, J = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.2, 153.4, 148.7, 148.1, 127.9 (2C), 123.4 (2C), 119.4, 60.2, 26.9, 14.1.

Compound (Z)-135: ethyl (Z)-4,4,4-trifluoro-3-phenylbut-2-enoate

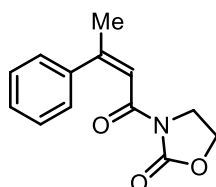
Prepared according to general procedure E for 24 h and obtained as a colorless oil (73 mg, quant. yield, Z/E = 29:71) after filtration over a plug of silica (Et₂O). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.⁶⁸

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.41 (m, 5H), 6.36 (m, 1H), 4.32 (q, 2H, J = 7.1 Hz), 1.36 (t, 3H, J = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 164.8, 143.1, 137.9 (q, J = 31.8 Hz), 133.7, 129.7 (2C), 127.9 (2C), 127.7 (q, J = 3.5 Hz), 122.4 (q, J = 275.8 Hz), 61.9, 14.1.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 60.6.

v. Characterization of (Z)-β,β-disubstituted oxazolidinones

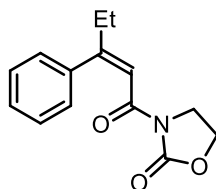
Compound (Z)-148: (Z)-3-(3-phenylbut-2-enoyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure E for 24 h and obtained as a white solid (69 mg, quant. yield, Z/E = 91:9) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.37 – 7.32 (m, 3H), 7.23 – 7.20 (m, 2H), 7.00 (q, 1H, *J* = 1.2 Hz), 4.35 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.93 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.26 (d, 3H, *J* = 1.3 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 164.6, 157.2, 153.6, 141.3, 128.1 (2C), 127.9, 126.7 (2C), 117.0, 62.1, 42.6, 27.7.

Compound (Z)-149: (Z)-3-(3-phenylpent-2-enyl)oxazolidin-2-one

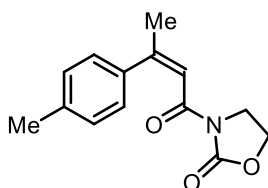


Prepared according to general procedure E for 24 h and obtained as a yellow solid (73 mg, quant. yield, *Z/E* = 97:3) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.35 (m, 3H), 7.17 (d, 2H, *J* = 7.0 Hz), 6.99 (m, 1H), 4.34 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.92 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.54 (q, 2H, *J* = 7.3 Hz), 1.11 (t, 3H, *J* = 7.3 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 164.8, 162.7, 153.6, 140.8, 128.0 (2C), 127.7, 126.9 (2C), 115.8, 62.0, 42.6, 33.8, 12.1.

Compound (Z)-150: (Z)-3-(3-(*p*-tolyl)but-2-enyl)oxazolidin-2-one

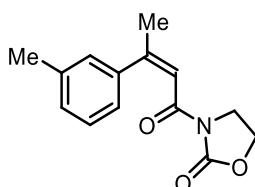


Prepared according to general procedure E for 24 h and obtained as a colorless oil (73 mg, quant. yield, *Z/E* = 90:10) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.18 – 7.11 (m, 4H), 6.97 (m, 1H), 4.33 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.92 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.36 (s, 3H), 2.25 (d, 3H, *J* = 1.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 164.6, 157.4, 153.6, 138.2, 137.8, 128.8 (2C), 126.7 (2C), 116.7, 62.0, 42.6, 27.7, 21.3.

Compound (Z)-151: (Z)-3-(3-(*m*-tolyl)but-2-enyl)oxazolidin-2-one

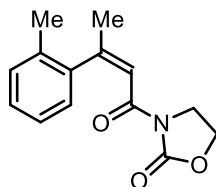


Prepared according to general procedure E for 24 h and obtained as a colorless oil (74 mg, quant. yield, *Z/E* = 92:8) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.18 – 7.13 (m, 1H), 7.05 – 7.03 (m, 1H), 6.93 – 6.88 (m, 3H), 4.24 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.82 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.27 (s, 3H), 2.15 (d, 3H, *J* = 1.3 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 164.6, 157.5, 153.6, 141.3, 137.7, 128.7, 128.0, 127.1, 123.8, 116.9, 62.0, 42.6, 27.7, 21.5.

Compound (Z)-152: (Z)-3-(3-(*o*-tolyl)but-2-enyl)oxazolidin-2-one

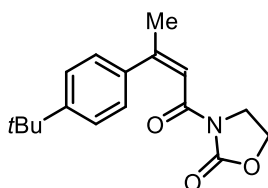


Prepared according to general procedure E for 24 h and obtained as an orange oil (73 mg, quant. yield, *Z/E* = 57:43) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.21 – 7.19 (m, 3H), 7.03 (m, 1H), 6.98 – 6.96 (m, 1H), 4.34 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.89 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.23 (s, 3H), 2.21 (d, 3H, *J* = 1.3 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 163.8, 158.7, 153.7, 141.7, 133.4, 129.8, 127.3, 125.7, 125.5, 117.3, 62.0, 42.6, 27.7, 19.2.

Compound (Z)-153: (Z)-3-(3-(3-(*tert*-butyl)phenyl)but-2-enyl)oxazolidin-2-one

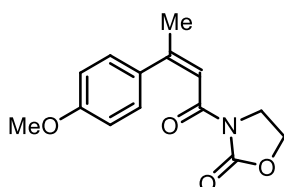


Prepared according to general procedure E for 24 h and obtained as a white solid (86 mg, quant. yield, *Z/E* = 85:15) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.37 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.18 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 6.96 (m, 1H), 4.32 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.93 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.25 (d, 3H, *J* = 1.2 Hz), 1.33 (s, 9H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 164.7, 157.1, 153.6, 151.0, 137.9, 126.7 (2C), 125.0 (2C), 116.6, 62.0, 42.7, 34.7, 31.4 (3C), 27.7.

Compound (Z)-154: (Z)-3-(3-(4-methoxyphenyl)but-2-enyl)oxazolidin-2-one

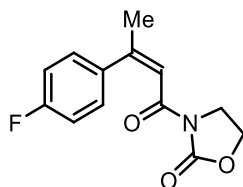


Prepared according to general procedure E for 24 h and obtained as a yellow solid (78 mg, quant. yield, *Z/E* = 85:15) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.19 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 6.92 – 6.86 (m, 3H), 4.34 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.93 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.80 (s, 3H), 2.24 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 164.8, 159.5, 156.8, 153.6, 133.0, 128.5 (2C), 116.4, 113.4 (2C), 62.0, 55.2, 42.6, 27.6.

Compound (Z)-155: (Z)-3-(3-(4-fluorophenyl)but-2-enoyl)oxazolidin-2-one



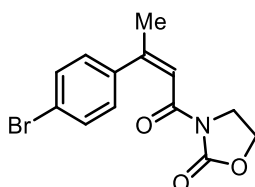
Prepared according to general procedure E for 24 h and obtained as a colorless oil (75 mg, quant. yield, *Z/E* = 81:19) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.21 – 7.16 (m, 2H), 7.06 – 7.00 (m, 3H), 4.35 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.92 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.23 (d, 3H, *J* = 1.2 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 164.5, 162.4 (d, *J* = 246.9 Hz), 156.1, 153.5, 137.0 (d, *J* = 3.6 Hz), 128.7 (d, 2C, *J* = 8.1 Hz), 117.3, 115.1 (d, 2C, *J* = 21.5 Hz), 62.1, 42.6, 27.7.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): - 114.4.

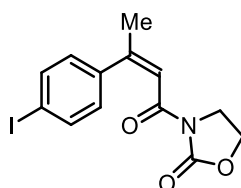
Compound (Z)-156: (Z)-3-(3-(4-bromophenyl)but-2-enoyl)oxazolidin-2-one



Prepared according to general procedure E for 24 h and obtained as a beige solid (93 mg, quant. yield, *Z/E* = 91:9) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.47 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.08 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.03 (m, 1H), 4.35 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.92 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.22 (d, 3H, *J* = 1.2 Hz).

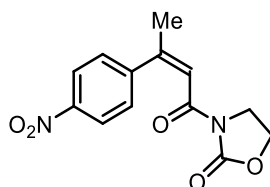
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 164.3, 155.9, 153.5, 140.1, 131.3 (2C), 128.5 (2C), 122.0, 117.5, 62.1, 42.5, 27.5.

Compound (Z)-157: (Z)-3-(3-(4-iodophenyl)but-2-enyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a colorless oil (92 mg, 86% yield, *Z/E* = 88:12) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.68 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.03 (m, 1H), 6.97 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 4.37 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.93 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.23 (d, 3H, *J* = 1.2 Hz).

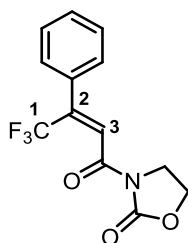
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 164.2, 156.0, 153.5, 140.7, 137.2 (2C), 128.6 (2C), 117.4, 93.7, 62.1, 42.5, 27.5.

Compound (Z)-158: (Z)-3-(3-(4-nitrophenyl)but-2-enyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a beige solid (83 mg, quant. yield, *Z/E* = 61:39) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.09 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.23 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.06 (m, 1H), 4.29 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 3.81 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 2.15 (d, 3H, *J* = 1.2 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 163.9, 155.1, 153.5, 148.6, 147.2, 127.6 (2C), 123.6 (2C), 118.4, 62.2, 42.5, 27.3.

Compound (Z)-159: (Z)-3-(4,4,4-trifluoro-3-phenylbut-2-enyl)oxazolidin-2-one

Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a white solid (78 mg, 91% yield, *Z/E* = 33:67) after filtration over a plug of silica (Et₂O).

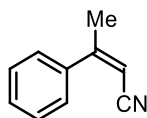
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.53 – 7.51 (m, 2H), 7.43 – 7.41 (m, 3H), 6.81 (m, 1H), 4.50 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 4.09 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 163.9, 153.5, 133.6, 129.7 (2C), 128.8 (2C), 127.9, 63.0, 42.0.
Due to very low conversion, carbons **1**, **2** and **3** were not detected on NMR spectra even after prolonged analysis.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ - 60.4.

vi. Characterization of (Z)-171, (Z)-172 and (Z)-173

Compound (Z)-171: (Z)-3-phenylbut-2-enenitrile

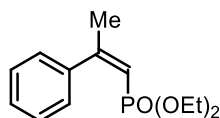


Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a colorless oil (43 mg, quant. yield, Z/E = 79:21) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.57 – 7.54 (m, 2H), 7.46 – 7.42 (m, 3H), 5.41 (q, 1H, J = 1.3 Hz), 2.29 (d, 3H, J = 1.3 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 161.1, 129.9, 128.9, 128.7 (2C), 127.1 (2C), 125.9, 95.5, 24.7.

Compound (Z)-172: diethyl (Z)-(2-phenylprop-1-en-1-yl)phosphonate

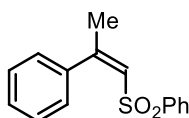


Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a colorless oil (76 mg, quant. yield, Z/E = 14:86) after filtration over a plug of silica (Et_2O). Due to very low conversion, it was impossible to correctly characterize the Z-isomer on ^{13}C NMR on the crude reaction mixture.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.49 – 7.35 (m, 5H), 5.74 (d, 1H, J = 17.3 Hz), 4.14 (dq, 4H, J = 8.5 Hz), 2.24 (m, 3H), 1.08 (t, 6H, J = 7.0 Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, CDCl_3): δ 16.2.

Compound (Z)-173: (Z)-((2-phenylprop-1-en-1-yl)sulfonyl)benzene



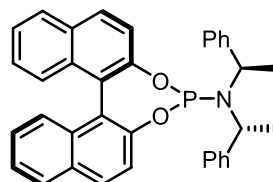
Prepared according to general procedure **E** for 24 h and obtained as a white solid (77 mg, quant. yield, Z/E = 12:88) after filtration over a plug of silica (Et_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.50 – 7.45 (m, 3H), 7.33 – 7.27 (m, 5H), 7.10 – 7.07 (m, 2H), 6.57 (m, 1H), 2.15 (d, 3H, J = 1.4 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 154.7, 144.1, 137.5, 132.8, 129.1, 128.7 (2C), 128.5, 128.0 (2C), 127.6 (2C), 127.3 (2C), 27.8.

c. Miscellaneous

Hartwig: N,N-bis((R)-1-phenylethyl)dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepin-4-amine



Hartwig

Prepared according to the reported procedure,¹⁹³ and obtained as a white solid (0.53 g, 50% yield, on 2.02 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:DCM ; 8:2). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.¹⁹³

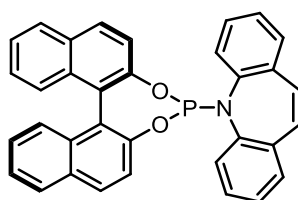
Rf: 0.11 (PE:DCM ; 8:2).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.00 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 7.88 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz), 7.58 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz), 7.43 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz), 7.41 – 7.34 (m, 3H), 7.28 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 7.25 – 7.17 (m, 2H), 7.16 – 7.03 (m, 10H), 4.41 (m, 2H), 1.72 (d, 6H, $J = 7.0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 150.1, 150.0, 149.5, 142.8, 132.8, 132.7, 131.5, 130.4, 130.1, 129.5, 128.3, 128.1, 127.9, 127.7, 127.1, 127.1, 52.2, 52.2, 21.9.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 145.5.

Carreira: 5-(dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepin-4-yl)-5H-dibenzo[b,f]azepine



Carreira

Prepared according to the reported procedure,¹⁹⁴ and obtained as a white solid (1.40 g, 69% yield, on 4 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:Toluene ; 2:1). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.¹⁹⁴

Rf: 0.33 (PE:Toluene ; 2:1).

¹⁹³ Smith, C. R.; Mans, D. J.; RajanBabu, T. V. *Org. Synth.* **2008**, *85*, 238–247.

¹⁹⁴ Hamilton, J. Y.; Sarlah, D.; Carreira, E. M. *Org. Synth.* **2015**, *92* (1–12), 20.

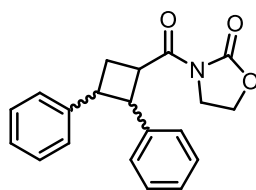
Mp: 249 – 250 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.03 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 7.95 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 7.76 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 7.62 (d, 1H, *J* = 8.7 Hz), 7.48 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 7.46 – 7.38 (m, 2H), 7.36 – 7.21 (m, 9H), 7.20 – 7.12 (m, 1H), 7.05 – 6.94 (m, 3H), 6.91 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 6.58 (t, 1H, *J* = 7.8 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 150.0 (d, *J* = 8.0 Hz), 148.7 (d, *J* = 1.0 Hz), 143.0 (d, *J* = 24.2 Hz), 142.6, 136.6 (d, *J* = 4.0 Hz), 135.3, 133.0 (d, *J* = 1.9 Hz), 132.3 (d, *J* = 1.4 Hz), 131.7, 131.6, 131.5, 130.5, 130.2, 129.3, 129.2 (d, *J* = 2.0 Hz), 129.1, 129.1, 129.0, 128.6, 128.5, 128.4, 127.9, 127.2, 126.9, 126.8 (d, *J* = 1.5 Hz), 126.3, 126.2, 125.8, 124.9, 124.4 (d, *J* = 4.9 Hz), 124.4, 122.3, 121.5, 121.3 (d, *J* = 3.0 Hz).

³¹P{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 137.8

Compound 175: 3-(2,3-diphenylcyclobutane-1-carbonyl)oxazolidin-2-one



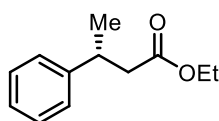
An oven-dried microwave tube equipped with a magnetic stir bar was charged with Cu(OAc)₂ (2.7 mg, 0.015 mmol, 0.05 equiv.) and *rac*-BINAP (9.3 mg, 0.015 mmol, 0.05 equiv.) in a glovebox and sealed with a septum. Then, 3-cinnamoyloxazolidin-2-one (65.1 mg, 0.3 mmol, 1 equiv.) was added and the tube was evacuated and back-filled with argon 3 times. Then, dry THF (1 mL) was added by syringe followed by addition of styrene (0.34 mL, 3 mmol, 10 equiv.) and the reaction mixture was stirred for 17 h under visible light irradiation (400-500 nm). Then, the residual catalyst was removed by filtration through a short plug of silica and silica was rinsed with Et₂O and the solution was concentrated *in vacuo*.

175 (major diastereoisomer) was obtained as a colorless oil (29 mg, 30% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 8:2).

Rf: 0.45 (PE:EtOAc ; 7:3)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.30 – 7.21 (m, 10H), 4.42 (td, 2H, *J* = 3.0 & 8.3 Hz), 4.28 (m, 1H), 4.14 (m, 1H), 4.04 (m, 2H), 3.65 (m, 1H), 2.91 (m, 1H), 2.20 (m, 1H).

Compound 177: ethyl (*R*)-3-phenylbutanoate



An oven-dried microwave tube equipped with a magnetic stir bar was charged with Cu(OAc)₂ (2.7 mg, 0.015 mmol, 0.05 equiv.), (*R*)-*p*-tol-BINAP (20.3 mg, 0.015 mmol, 0.05 equiv.) and sodium *tert*-butoxide (1.4 mg, 0.015 mmol, 0.05 equiv.) in a glovebox and sealed with a

septum. Then, dry Toluene (0.7 mL) was added by syringe and the reaction mixture was stirred for 20 min. After this time, PMHS (72 μ L, 1.2 mmol, 4 equiv.) was added by syringe. After 5 min, a solution of ethyl (*E*)-3-phenylbut-2-enoate (**E**-124 (57 mg, 0.3 mmol, 1 equiv.) in dry toluene (0.7 mL) was added and the reaction mixture was stirred for 24 h at r.t. Then, EtOH (0.2 mL) was added and the solution was diluted with Et₂O. The organic layer was washed with water, brine et the combined organic layers were dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*.

177 was obtained as a colorless oil (40 mg, 70% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 97:3). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.¹³⁵

Rf: 0.54 (PE:EtOAc ; 9:1).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.32 – 7.17 (m, 5H), 4.08 (q, 2H, *J* = 7.0 Hz), 3.34 – 3.32 (m, 1H), 2.65 – 2.49 (m, 2H), 1.30 (d, 3H, *J* = 6.0 Hz), 1.18 (t, 3H, *J* = 6.0 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 172.5, 145.9, 128.6 (2C), 126.9 (2C), 126.5, 60.3, 43.1, 36.6, 21.9, 14.3.

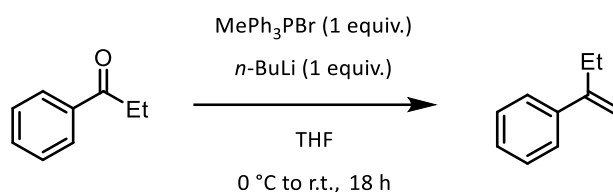
Enantiomeric excess: 95%, determined by chiral HPLC analysis with a Chiralpak IB column (*n*-heptane:*i*PrOH, 99.5:0.5, 15 °C, 1 mL/min, 210 nm), *t*_{r1} 6.8 min (major) *t*_{r2} 18.0 min (minor).

4. Chapter 2: Photocatalyzed $E \rightarrow Z$ Contra-Thermodynamic Isomerization of Vinylboranes with Binaphthol

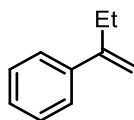
a. Synthesis and characterization of starting materials

i. Synthesis of β -substituted boronates

1. Synthesis and characterization of alkene **206**



Compound 206: but-1-en-2-ylbenzene



Prepared according to the reported procedure,⁷² and obtained as a colorless oil (1.64 g, 77% yield, on 16 mmol scale) after column chromatography on silica gel (100% pentane). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.⁷²

Rf: 0.88 (pentane).

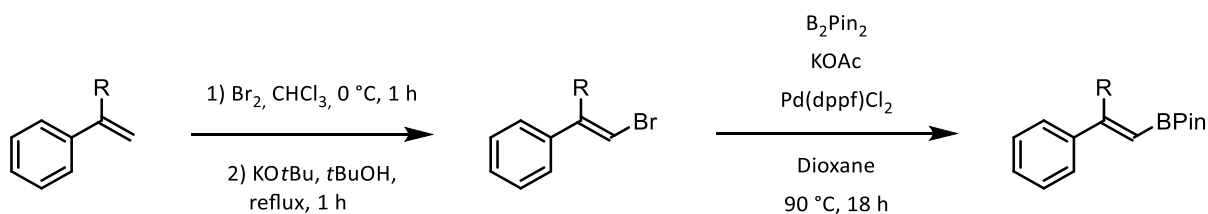
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.45 – 7.42 (m, 2H), 7.37 – 7.26 (m, 3H), 5.29 (m, 1H), 5.08 (q, 1H, $J = 1.4$ Hz), 2.54 (q, 2H, $J = 7.4$ Hz), 1.12 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 150.2, 141.7, 128.4 (2C), 127.4, 126.1 (2C), 111.1, 28.2, 13.1.

IR (neat): ν 3082 (w), 2967 (m), 1628 (w), 1495 (m), 892 (s), 775 (vs), 699 (vs) cm^{-1} .

HRMS (EI^+) m/z : calcd for $[\text{M}]^+$ $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$: 132.0939, found: 132.0931 (- 6.0 ppm).

2. Synthesis and characterization of vinylboranes (**E**)-**209** and (**E**)-**210**



These compounds were prepared according to the reported method.⁷²

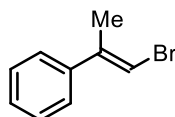
Synthesis of β -bromostyrenes

An oven-dried 100 mL round bottom flask was charged with styrene (20 mmol, 1 equiv.) and anhydrous CHCl_3 (30 mL) under argon atmosphere. The reaction mixture was cooled to 0 °C (ice bath) and bromine (24 mmol, 1.2 equiv.) was added dropwise. The reaction mixture was allowed to warm to r.t. and stirred for 1 h. An aqueous saturated solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ was added and after separation, organic layer was dried over Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure. To the crude residue was added anhydrous *t*BuOH (65 mL) and KOtBu (30 mmol, 1.5 equiv.). The reaction mixture was stirred at reflux for 1 h (oil bath). The reaction mixture was cooled to r.t. and water was added followed by Et_2O . The aqueous layer was extracted 3 times with Et_2O (3 x 30 mL). The combined organic layers were washed with brine, dried over Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure.

Synthesis of α -substituted styrene boronic acid pinacol ester compounds

An oven-dried 250 mL round bottom flask was charged with β -bromostyrene (13.90 mmol, 1 equiv.), B_2Pin_2 (15.30 mmol, 1.1 equiv.) and KOAc (41.70 mmol, 3 equiv.) under argon atmosphere. Then, anhydrous dioxane (65 mL) was added followed by $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.695 mmol, 0.05 equiv.). The reaction mixture was stirred overnight at 90 °C (oil bath). The reaction was cooled to r.t. and concentrated under reduced pressure. Et_2O (50 mL) was added and the residue was filtered through a plug of Celite eluting with Et_2O (50 mL). The filtrate was washed with water, brine, dried of MgSO_4 and concentrated under reduced pressure.

Compound (E)-207: (*E*)-(1-bromoprop-1-en-2-yl)benzene



Obtained as a colorless oil (2.74 g, 69% yield) after column chromatography on silica gel (100% petroleum ether). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.⁷²

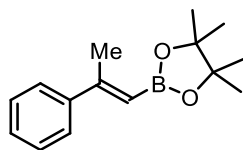
Rf: 0.71 (PE)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.34 (m, 5H), 6.46 (m, 1H), 2.24 (m, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 141.6, 141.0, 128.6 (2C), 127.9, 126.1 (2C), 105.5, 19.7.

IR (neat): ν 3059 (br), 1724 (m), 1683 (m), 1598 (m), 1493 (m), 1443 (m), 1219 (m), 1027 (m), 750 (vs), 716 (s), 693 (vs), 573 (s) cm^{-1} .

HRMS (EI^+) m/z : calcd for $[\text{M}]^+$ $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}$: 195.9887, found: 195.9886 (- 0.6 ppm).

Compound (E)-209: (*E*)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-phenylprop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane

Obtained as a colorless oil (2.65 g, 74% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.⁷²

Rf: 0.75 (PE:EtOAc ; 9:1).

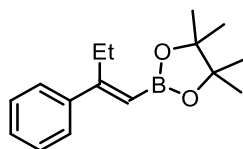
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.52 – 7.49 (m, 2H), 7.36 – 7.28 (m, 3H), 5.76 (m, 1H), 2.42 (m, 3H), 1.32 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 157.9, 143.9, 128.3 (2C), 128.0, 125.9 (2C), 83.0 (2C), 25.0 (4C), 20.2. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 30.4.

IR (neat): ν 2978 (w), 1618 (s), 1447 (m), 1353 (vs), 1320 (s), 1292 (s), 1208 (s), 1142 (vs), 979 (s), 849 (s), 758 (vs), 693 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₅H₂₂BO₂: 245.1713, found: 245.1707 (- 2.4 ppm).

Compound (E)-210: (*E*)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-phenylbut-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane

Prepared from the corresponding crude β-bromostyrene and obtained as a colorless oil (189 mg, 20% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.⁷²

Rf: 0.48 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.47 – 7.44 (m, 2H), 7.35 – 7.29 (m, 3H), 5.61 (s, 1H), 2.91 (q, 2H, *J* = 7.5 Hz), 1.31 (s, 12H), 1.02 (t, 3H, *J* = 7.5 Hz).

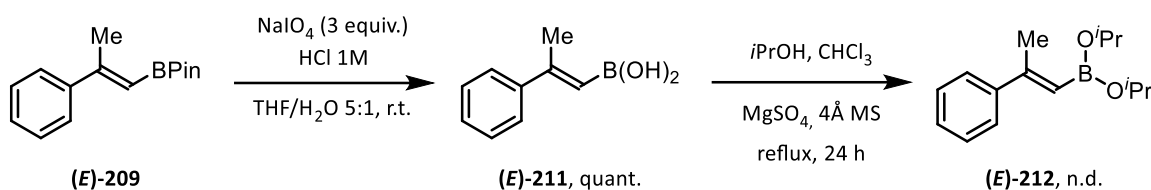
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 165.1, 143.2, 128.3 (2C), 127.8, 126.5 (2C), 83.0 (2C), 26.8, 25.0 (4C), 14.9. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 30.0.

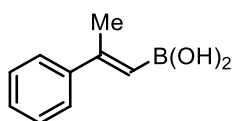
IR (neat): ν 2977 (m), 2934 (w), 2875 (w), 1689 (w), 1615 (m), 1575 (w), 1446 (m), 1372 (m), 1357 (s), 1326 (s), 1272 (m), 1246 (m), 1206 (m), 1142 (vs), 1030 (w), 1009 (m), 969 (m), 883 (m), 849 (s), 764 (s), 696 (vs), 672 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) *m/z*: calcd for [M+H]⁺ C₁₆H₂₄BO₂: 259.1869, found: 259.1878 (+ 3.5 ppm).

3. Synthesis and characterization of boronic acid (E)-211 and boronate (E)-212



Compound (E)-211: (E)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-phenylbut-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane



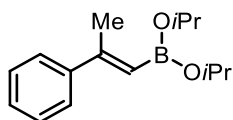
Prepared according to the reported procedure,¹⁹⁵ and obtained as a colorless oil (566 mg, quant. yield, on 3.5 mmol scale). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.⁷²

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.60 – 7.57 (m, 2H), 7.41 – 7.34 (m, 3H), 5.93 (m, 1H), 2.61 (m, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 161.5, 144.2, 128.5, 128.4 (2C), 126.2 (2C), 20.0. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 28.2.

Compound (E)-212: (E)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-phenylbut-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane

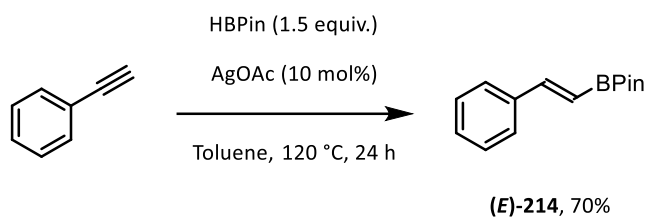


Prepared according to the reported procedure on 3.5 mmol scale,¹⁹⁶ and obtained as a colorless oil.

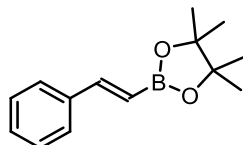
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.49 – 7.47 (m, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 3H), 5.85 (s, 1H), 4.49 (m, 2H), 2.29 (s, 3H), 1.22 (d, 12H, *J* = 6.1 Hz).

¹⁹⁵ Park, Y.; Yun, J. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8779–8782.

¹⁹⁶ Barbato, K. S.; Luan, Y.; Ramella, D.; Panek, J. S.; Schaus, S. E. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5812–5815.

4. Synthesis and characterization of (*E*)-214

Compound (*E*)-214: (*E*)-4,4,5,5-tetramethyl-2-styryl-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to the reported method,¹⁹⁷ and obtained as a slightly yellow oil (1.61 g, 70% yield, on 10 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.44 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.49 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz), 7.41 (d, 1H, *J* = 18.9 Hz), 7.34 – 7.26 (m, 3H), 6.18 (d, 1H, *J* = 18.4 Hz), 1.32 (s, 12H).

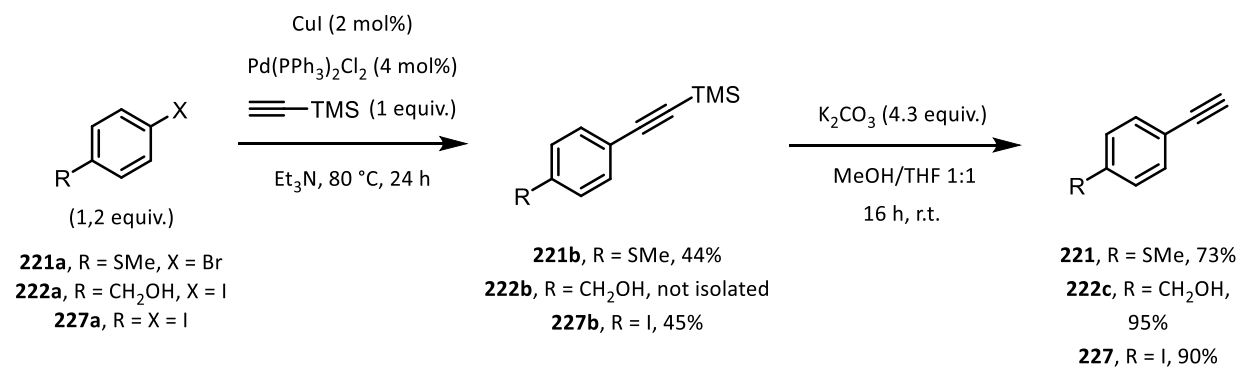
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 149.7, 137.6, 129.0, 128.7 (2C), 127.2 (2C), 83.5 (2C), 24.9 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 30.8.

IR (neat): ν 2978 (w), 2927 (w), 1623 (s), 1350 (s), 1321 (m), 1209 (s), 1141 (vs), 747 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₄H₂₀BO₂: 231.1560, found: 231.1560 (+ 1.7 ppm).

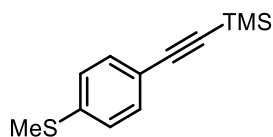
5. Synthesis and characterization of alkynes 221, 222c and 227



¹⁹⁷ Ma, Y.; Reddy, B. R. P.; Bi, X. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9860–9863.

These compounds were prepared according to the reported method.¹⁹⁸

Compound 221b: ((4-(methylthio)phenyl)ethynyl)trimethylsilane



Obtained as a yellow oil (970 mg, 44% yield, on 10 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 100:0 to 98:2).

Rf: 0.23 (PE).

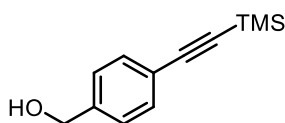
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.37 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.16 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 2.48 (s, 3H), 0.25 (s, 9H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 139.7, 132.4 (2C), 125.8 (2C), 119.5, 105.0, 94.3, 15.4, 0.1.

IR (neat): ν 2958 (w), 2922 (w), 2155 (m), 1591 (w), 1489 (m), 1439 (w), 1320 (w), 1249 (m), 1092 (m), 1015 (w), 838 (vs), 816 (vs), 758 (s), 678 (s), 533 (m) cm⁻¹.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₁₂H₁₆SSi: 220.0742, found: 220.0747 (+ 2.4 ppm).

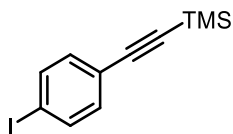
Compound 222b: (4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)methanol



Obtained as a crude yellow solid directly used for the next step. The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.¹⁹⁹

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.45 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.28 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 4.67 (d, 2H, *J* = 5.6 Hz), 1.89 (m, 1H), 0.25 (s, 9H).

Compound 227b: ((4-iodophenyl)ethynyl)trimethylsilane



Obtained as a white solid (540 mg, 45% yield, on 4.8 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE).

Rf: 0.50 (PE).

¹⁹⁸ Feng, L.; Hu, T.; Zhang, S.; Xiong, H.-Y.; Zhang, G. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9487–9492.

¹⁹⁹ Hiraoka, S.; Hirata, K.; Shionoya, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3814–3818.

Mp: 70 – 71 °C.

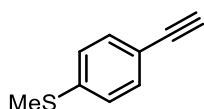
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.64 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.19 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 0.25 (s, 9H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 137.5 (2C), 133.6 (2C), 122.7, 104.1, 96.0, 94.6, 0.0.

IR (neat): ν 2957 (w), 2157 (m), 1472 (m), 1246 (m), 1005 (m), 842 (vs), 816 (vs), 758 (vs), 657 (vs), 530 (vs) cm⁻¹.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₁₁H₁₃Si: 299.9831, found: 299.9837 (+ 2.1 ppm).

Compound 221: (4-ethynylphenyl)(methyl)sulfane



Obtained as a colorless oil (432 mg, 73% yield, on 4 mmol scale). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.¹⁹⁸

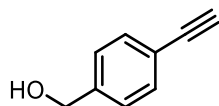
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.41 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.18 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 3.07 (s, 1H), 2.49 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 140.2, 132.5 (2C), 125.9 (2C), 118.4, 83.6, 77.3, 15.4.

IR (neat): ν 3284 (m), 2920 (w), 2105 (w), 1899 (w), 1593 (m), 1489 (s), 1398 (m), 1088 (s), 1015 (m), 817 (vs), 609 (s), 527 (vs) cm⁻¹.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₉H₈S: 148.0347, found: 148.0347 (+ 0.5 ppm).

Compound 222c: (4-ethynylphenyl)methanol



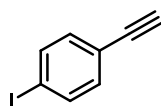
Obtained as a colorless oil (1.26 g, 95% yield, on 10 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 7:3 to 6:4). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.²⁰⁰

Rf: 0.17 (PE:DCM ; 8:2).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.44 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.24 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 4.59 (d, 2H, *J* = 5.8 Hz), 3.07 (s, 1H), 2.53 (m, 1H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 141.9, 132.5 (2C), 127.0 (2C), 121.5, 83.8, 77.5, 64.9.

²⁰⁰ Percec, V.; Rudick, J. G.; Peterca, M.; Wagner, M.; Obata, M.; Mitchell, C. M.; Cho, W.-D.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15257–15264.

Compound 227: 1-ethynyl-4-iodobenzene

Obtained as a white solid (410 mg, 90% yield, on 2 mmol scale). The spectroscopic data were consistent with those reported in the literature.¹⁹⁸

Mp: 69 – 70 °C.

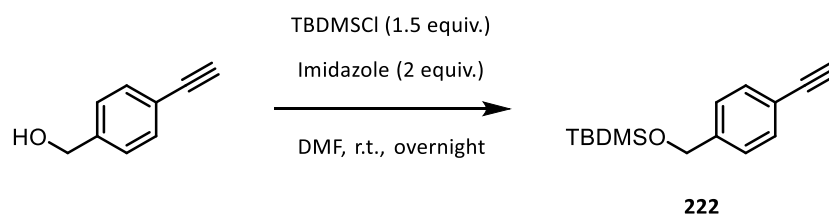
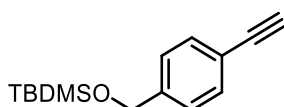
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.67 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.22 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 3.14 (s, 1H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 137.7 (2C), 133.7 (2C), 121.7, 95.0, 82.8, 78.8.

IR (neat): ν 3263 (s), 1902 (w), 1579 (m), 1479 (m), 1466 (m), 1388 (m), 1058 (m), 1005 (s), 815 (vs), 642 (s), 630 (s), 523 (vs) cm⁻¹.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₈H₅I: 227.9436, found: 227.9440 (+ 1.8 ppm).

6. Synthesis and characterization of alkyne 222

**Compound 222:** ((4-ethynylbenzyl)oxy)tert-butyldimethylsilane

Prepared according to the reported method,²⁰¹ and obtained as a colorless oil (1.30 g, quant. Yield, on 5.3 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 95:5).

R_f: 0.68 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.47 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.28 (m, 2H), 4.74 (s, 2H), 3.05 (s, 1H), 0.95 (s, 9H), 0.10 (s, 6H).

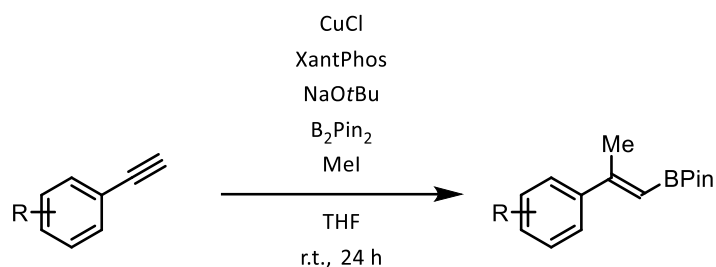
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 142.5, 132.2 (2C), 126.0 (2C), 120.7, 83.9, 76.9, 64.7, 26.1 (3C), 18.5, -5.1 (2C).

IR (neat): ν 3299 (w), 2955 (m), 2930 (m), 2886 (w), 2857 (m), 2110 (w), 1507 (w), 1472 (w), 1463 (w), 1253 (m), 1208 (w), 1087 (s), 1019 (w), 1006 (w), 834 (vs), 817 (vs), 775 (vs) cm⁻¹.

²⁰¹ Mykhailiuk, Tp.-S. K.; Afonin, S.; Ulrich, A. S.; Komarov, I. V. *Synthesis* **2008**, 11, 1757–1760.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₁₅H₂₂OSi: 246.1440, found: 246.1438 (- 0.6 ppm).

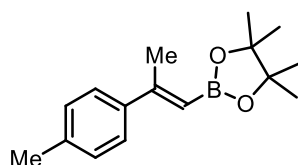
7. Synthesis and characterization of boronates (E)-232 to (E)-248



General procedure F for the synthesis of β -substituted boronates⁷²

An oven-dried schlenk flask was charged with CuCl (39 mg, 0.4 mmol, 0.1 equiv.), XantPhos (231 mg, 0.4 mmol, 0.1 equiv.) and B₂Pin₂ (1.12 g, 4.4 mmol, 1.1 equiv.). Then, distilled THF (35 mL) was added under argon atmosphere and the reaction mixture was stirred for 10 min at r.t. Then, a solution of NaOtBu (423 mg, 4.4 mmol, 1.1 equiv.) in distilled THF (15 mL) was added dropwise (reaction mixture became brown). After stirring for 5 min at r.t., the corresponding alkyne (4 mmol, 1 equiv.) was added followed by MeI (16 mmol, 4 equiv.). [Solid alkynes were dissolved in minimum amount of distilled THF]. The reaction mixture was stirred at r.t. for 24 h. Then, Et₂O and water were added and organics were extracted with Et₂O, washed with brine, dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under reduced pressure.

Compound (E)-232: (E)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(p-tolyl)prop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure F and obtained as a pale-yellow oil (530 mg, 51% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 98:2). These data were consistent with those reported in the literature.²⁰²

Rf: 0.51 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.42 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 7.14 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 5.75 (m, 1H), 2.40 (m, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.32 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 157.8, 141.0, 138.0, 129.0 (2C), 125.9 (2C), 83.0 (2C), 25.0 (4C), 21.3, 20.2. The carbon bearing boron was not observed.

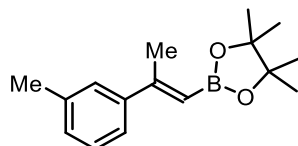
¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 30.1.

²⁰² Wang, C.; Wu, C.; Ge, S. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7585–7589.

IR (neat): ν 2978 (m), 2923 (w), 1617 (m), 1512 (w), 1445 (m), 1350 (s), 1321 (s), 1202 (m), 1142 (vs), 978 (m), 850 (m), 811 (s) cm^{-1} .

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BO}_2$: 259.1869, found: 259.1862 (- 2.7 ppm).

Compound (E)-233: (*E*)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(*m*-tolyl)prop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a pale-yellow oil (290 mg, 28% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1). These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

Rf: 0.54 (PE:EtOAc ; 95:5)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.32 – 7.29 (m, 2H), 7.24 – 7.19 (m, 1H), 7.12 – 7.09 (m, 1H), 5.75 (m, 1H), 2.40 (m, 3H), 2.36 (s, 3H), 1.32 (s, 12H).

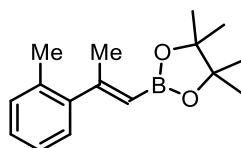
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 158.1, 144.0, 137.8, 128.8, 128.2, 126.8, 123.1, 83.1 (2C), 25.0 (4C), 21.6, 20.3. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 29.9.

IR (neat): ν 2978 (m), 2925 (w), 1620 (m), 1445 (w), 1348 (vs), 1322 (s), 1229 (m), 1142 (vs), 979 (m), 858 (m), 781 (m) cm^{-1} .

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BO}_2$: 259.1869, found: 259.1866 (- 1.2 ppm).

Compound (E)-234: (*E*)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(*o*-tolyl)prop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a pale-yellow oil (292 mg, 28% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.65 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.16 – 7.08 (m, 4H), 5.25 (m, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.28 (m, 3H), 1.32 (s, 12H).

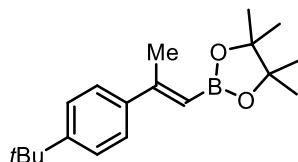
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 161.2, 146.9, 133.7, 130.3, 127.1, 126.9, 125.6, 83.0 (2C), 25.1 (4C), 23.1, 20.0. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 30.6.

IR (neat): ν 2975 (w), 2927 (w), 1631 (m), 1485 (m), 1348 (m), 1296 (s), 1208 (s), 1141 (s), 831 (s) cm^{-1} .

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BO}_2$: 259.1869, found: 259.1881 (+ 4.6 ppm).

Compound (E)-235: (*E*)-2-(2-(4-(*tert*-butyl)phenyl)prop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a pale-yellow oil (267 mg, 22% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1). These data were consistent with those reported in the literature.²⁰²

Rf: 0.56 (PE:EtOAc ; 95:5)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.48 – 7.45 (m, 2H), 7.36 – 7.34 (m, 2H), 5.76 (m, 1H), 2.41 (m, 3H), 1.33 (s, 9H), 1.32 (s, 12H).

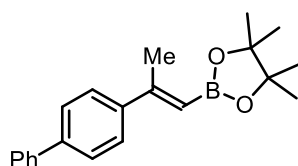
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 157.7, 151.1, 140.9, 125.7 (2C), 125.2 (2C), 83.0 (2C), 34.7, 31.4 (3C), 25.0 (4C), 20.1. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 30.1.

IR (neat): ν 2965 (m), 2869 (w), 1617 (m), 1509 (w), 1446 (w), 1349 (s), 1294 (m), 1269 (m), 1210 (m), 1143 (vs), 980 (m), 850 (m), 827 (s) cm^{-1} .

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{BO}_2$: 301.2339, found: 301.2340 (+ 0.3 ppm).

Compound (E)-236: (*E*)-2-(2-([1,1'-biphenyl]-4-yl)prop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a pale-yellow oil (220 mg, 17% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.50 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.60 – 7.57 (m, 5H), 7.46 – 7.35 (m, 4H), 5.84 (m, 1H), 2.45 (m, 3H), 1.33 (s, 12H).

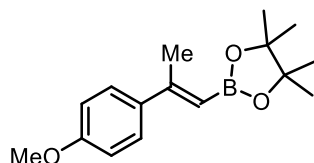
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 157.3, 142.7, 140.8, 140.8, 132.7, 128.9 (2C), 127.1 (2C), 127.0 (2C), 126.4 (2C), 83.1 (2C), 25.0 (4C), 20.2. The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 29.9.

IR (neat): ν 3274 (w), 2977 (w), 2932 (w), 1682 (w), 1616 (m), 1485 (m), 1447 (m), 1351 (s), 1326 (s), 1290 (m), 1272 (m), 1206 (m), 1142 (vs), 1072 (m), 1006 (m), 981 (m), 876 (w), 829 (vs), 763 (vs), 696 (vs) cm^{-1} .

HRMS (TOF-API⁺) m/z : calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+ \text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{BO}_2$: 321.2026, found: 321.2033 (+ 2.2 ppm).

Compound (E)-237: (*E*)-2-(2-(4-methoxyphenyl)prop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a pale-yellow oil (390 mg, 36% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 98:2). These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

Rf: 0.47 (PE:EtOAc ; 95:5)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.48 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 6.86 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 5.71 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.40 (d, 3H, $J = 0.8$ Hz), 1.32 (s, 12H).

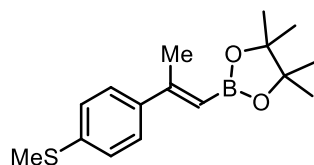
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 159.7, 157.2, 136.3, 127.2 (2C), 113.6 (2C), 83.0 (2C), 55.4, 25.0 (4C), 20.1. The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 30.9.

IR (neat): ν 2975 (m), 2927 (w), 1615 (m), 1602 (s), 1450 (s), 1355 (s), 1248 (s), 1231 (m), 1141 (vs), 1027 (m), 830 (s), 805 (s) cm^{-1} .

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z : calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+ \text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BO}_3$: 274.1855, found: 274.1821 (+ 0.7 ppm).

Compound (E)-238: (*E*)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(4-(methylthio)phenyl)prop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a colorless oil (85 mg, 12% yield, on 2.5 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.46 (PE:EtOAc ; 95:5).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.45 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 7.20 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 5.77 (m, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.40 (d, 3H, $J = 0.5$ Hz), 1.32 (s, 12H).

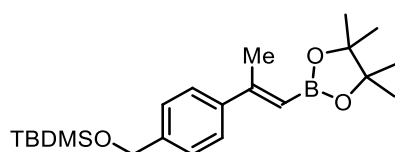
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 157.0, 140.5, 138.5, 126.3 (2C), 126.1 (2C), 83.0 (2C), 25.0 (4C), 20.0, 15.7. The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 30.0.

IR (neat): ν 2978 (m), 2923 (w), 1679 (w), 1610 (m), 1590 (m), 1550 (w), 1490 (m), 1443 (m), 1404 (m), 1352 (vs), 1320 (vs), 1291 (s), 1207 (m), 1140 (vs), 1096 (s), 980 (m), 848 (m), 812 (vs) cm^{-1} .

HRMS (TOF-API⁺) m/z : calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BO}_2\text{S}$: 291.1590, found: 291.1595 (+ 1.7 ppm).

Compound (E)-239: (*E*)-tert-butyl dimethyl(4-(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)prop-1-en-2-yl)phenoxy)silane



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a colorless oil (742 mg, 48% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.48 (PE:EtOAc ; 95:5).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.48 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.28 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 5.76 (m, 1H), 4.74 (s, 2H), 2.41 (d, 3H, $J = 0.8$ Hz), 1.32 (s, 12H), 0.95 (s, 9H), 0.10 (s, 6H).

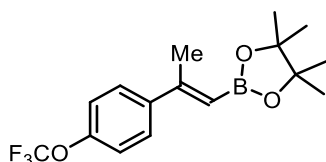
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 157.7, 142.5, 141.4, 126.0 (2C), 125.9 (2C), 83.1 (2C), 64.9, 26.1 (3C), 25.0 (4C), 20.2, 18.6, -5.1 (2C). The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 28.3.

IR (neat): ν 2956 (w), 2931 (w), 2859 (w), 1688 (m), 1610 (w), 1436 (s), 1371 (m), 1299 (m), 1253 (s), 1148 (s), 1087 (m), 953 (m), 831 (vs), 784 (s), 677 (m) cm^{-1} .

HRMS (EI⁺) m/z : calcd for $[\text{M}]^+$ $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{BO}_3\text{Si}$: 388.2605, found: 388.2623 (+ 4.6 ppm).

Compound (E)-240: (*E*)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(4-(trifluoromethoxy)phenyl)prop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a colorless oil (254 mg, 19% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1). These data were consistent with those reported in the literature.²⁰²

Rf: 0.54 (PE:EtOAc ; 95:5)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.51 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz), 7.18 – 7.15 (m, 2H), 5.74 (m, 1H), 2.40 (d, 3H, *J* = 0.9 Hz), 1.32 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 156.3, 147.9, 142.6, 127.3 (2C), 120.6 (q, *J* = 257.5 Hz), 120.6 (2C), 83.2 (2C), 25.0 (4C), 20.2. The carbon bearing boron was not observed.

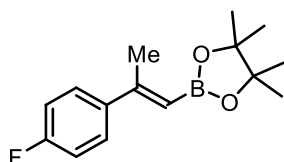
¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 58.3.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 30.1.

IR (neat): ν 2981 (w), 2934 (w), 1623 (m), 1508 (mz), 1447 (w), 1417 (w), 1352 (m), 1326 (m), 1251 (vs), 1206 (vs), 1141 (vs), 1069 (m), 980 (m), 848 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₆H₂₁BF₃O₃: 329.1536, found: 329.1551 (+ 4.6 ppm).

Compound (E)-241: (*E*)-2-(2-(4-fluorophenyl)prop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a pale-yellow oil (230 mg, 22% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1). These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

Rf: 0.44 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.47 (dd, 2H, *J* = 8.9 Hz & 5.4 Hz), 7.01 (t, 2H, *J* = 8.7 Hz), 5.70 (m, 1H), 2.39 (m, 3H), 1.32 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 162.8 (q, *J* = 247.2 Hz), 156.6, 140.0, 127.6 (d, 2C, *J* = 8.1 Hz), 115.1 (d, 2C, *J* = 21.3 Hz), 83.1 (2C), 25.0 (4C), 20.3. The carbon bearing boron was not observed.

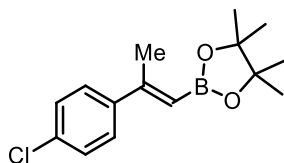
¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 115.1.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 29.7.

IR (neat): ν 2979 (m), 2934 (w), 1621 (m), 1601 (m), 1508 (s), 1350 (s), 1323 (s), 1207 (s), 1141 (vs), 980 (m), 829 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₅H₂₁BFO₂: 263.1619, found: 263.1627 (+ 3.0 ppm).

Compound (E)-242: (*E*)-2-(2-(4-chlorophenyl)prop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a yellow oil (258 mg, 23% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.44 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.43 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.29 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 5.74 (m, 1H), 2.38 (d, 3H, *J* = 0.9 Hz), 1.32 (s, 12H).

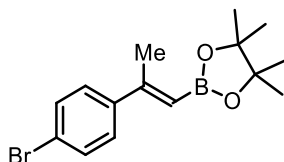
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 156.5, 142.3, 133.9, 128.4 (2C), 127.3 (2C), 83.2 (2C), 25.0 (4C), 20.1. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 30.1.

IR (neat): ν 2978 (m), 2932 (w), 1620 (m), 1489 (m), 1445 (w), 1405 (m), 1353 (s), 1323 (s), 1292 (m), 1208 (m), 1142 (vs), 1093 (s), 1011 (m), 980 (m), 849 (m), 819 (vs) cm⁻¹.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₁₅H₂₀BClO₂: 278.1245, found: 278.1236 (- 3.0 ppm).

Compound (E)-243: (*E*)-2-(2-(4-bromophenyl)prop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a pale-yellow oil (212 mg, 16% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1). These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

Rf: 0.53 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.45 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.36 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 5.74 (m, 1H), 2.38 (d, 3H, *J* = 0.9 Hz), 1.32 (s, 12H).

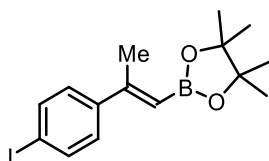
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 156.5, 142.8, 131.4 (2C), 127.6 (2C), 122.1, 83.2 (2C), 25.0 (4C), 20.1. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 29.4.

IR (neat): ν 2978 (m), 2934 (w), 1620 (m), 1485 (m), 1445 (w), 1351 (s), 1323 (s), 1209 (m), 1141 (vs), 1076 (s), 1007 (s), 979 (m), 849 (m), 816 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₁₅H₂₁BBrO₂: 323.0818, found: 323.0820 (+ 3.0 ppm).

Compound (E)-244: (E)-2-(2-(4-iodophenyl)prop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a pale-yellow oil (145 mg, 24% yield, on 1.6 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.40 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.65 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.23 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 5.74 (m, 1H), 2.37 (d, 3H, *J* = 0.9 Hz), 1.32 (s, 12H).

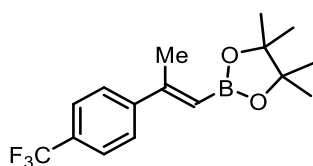
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 156.6, 143.4, 137.4 (2C), 127.8 (2C), 93.8, 83.2 (2C), 25.0 (4C), 20.0. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 30.7.

IR (neat): ν 2977 (m), 2930 (w), 1618 (m), 1581 (w), 1555 (w), 1482 (m), 1444 (m), 1351 (vs), 1322 (s), 1208 (m), 1141 (vs), 1072 (m), 1003 (s), 879 (m), 849 (m), 813 (vs) cm⁻¹.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₁₅H₂₀BIO₂: 370.0601, found: 370.0605 (+ 1.2 ppm).

Compound (E)-245: (E)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(4-(trifluoromethyl)phenyl)prop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a pale-yellow oil (157 mg, 13% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1). These data were consistent with those reported in the literature.²⁰²

Rf: 0.45 (PE:EtOAc ; 95:5).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.58 (s, 4H), 5.80 (m, 1H), 2.41 (d, 3H, *J* = 0.9 Hz), 1.33 (s, 12H).

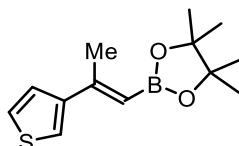
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 156.3, 147.5, 130.0 (q, *J* = 32.8 Hz), 126.3 (2C), 125.3 (q, 2C, *J* = 3.5 Hz), 124.8 (q, *J* = 272.2 Hz), 83.3 (2C), 25.0 (4C), 20.2. The carbon bearing boron was not observed.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 63.0.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 29.9.

IR (neat): ν 2981 (w), 2934 (w), 1626 (m), 1415 (w), 1352 (m), 1319 (vs), 1212 (m), 1164 (s), 1122 (vs), 1066 (vs), 1015 (m), 835 (m) cm^{-1} .

Compound (E)-246: (E)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(thiophen-3-yl)prop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a yellow oil (326 mg, 32% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 99:1).

Rf: 0.47 (PE:EtOAc ; 95:5)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.34 – 7.33 (m, 2H), 7.26 – 7.24 (m, 1H), 5.79 (m, 1H), 2.39 (d, 3H, $J = 0.9$ Hz), 1.31 (s, 12H).

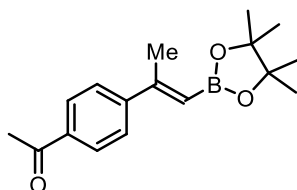
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 151.9, 146.9, 125.7, 125.5, 122.1, 83.1 (2C), 25.0 (4C), 20.0. The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 30.3.

IR (neat): ν 2978 (m), 2934 (w), 1677 (w), 1614 (s), 1445 (m), 1372 (s), 1330 (vs), 1268 (s), 1141 (vs), 979 (s), 865 (s), 849 (s), 778 (vs) cm^{-1} .

HRMS (TOF-API⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+ \text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BO}_2\text{S}$: 251.1277, found: 251.1288 (+ 4.4 ppm).

Compound (E)-247: (E)-1-(4-(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)prop-1-en-2-yl)phenyl)ethan-1-one



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a colorless oil (87 mg, 11% yield, on 2.8 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 95:5).

Rf: 0.38 (PE:EtOAc ; 9:1).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.92 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 7.57 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 5.84 (m, 1H), 2.61 (s, 3H), 2.42 (d, 3H, $J = 0.9$ Hz), 1.33 (s, 12H).

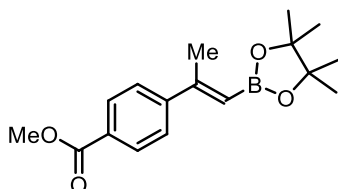
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 197.8, 156.5, 148.5, 136.5, 128.5 (2C), 126.1 (2C), 83.3 (2C), 26.8, 25.0 (4C), 20.1. The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 29.9.

IR (neat): ν 2978 (m), 2933 (w), 1680 (s), 1612 (m), 1448 (w), 1350 (vs), 1323 (s), 1264 (vs), 1206 (m), 1141 (vs), 979 (m), 957 (m), 848 (m), 826 (vs) cm^{-1} .

HRMS (EI^+) m/z : calcd for $[\text{M}]^+ \text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BO}_3$: 286.1740, found: 286.1745 (+ 0.5 ppm).

Compound (E)-248: methyl (*E*)-4-(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)prop-1-en-2-yl)benzoate



Prepared according to general procedure **F** and obtained as a colorless oil (225 mg, 19% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 98:2).

Rf: 0.24 (PE:EtOAc ; 95:5).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.99 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 7.55 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 5.83 (m, 1H), 3.92 (s, 3H), 2.42 (d, 3H, $J = 0.9$ Hz), 1.32 (s, 12H).

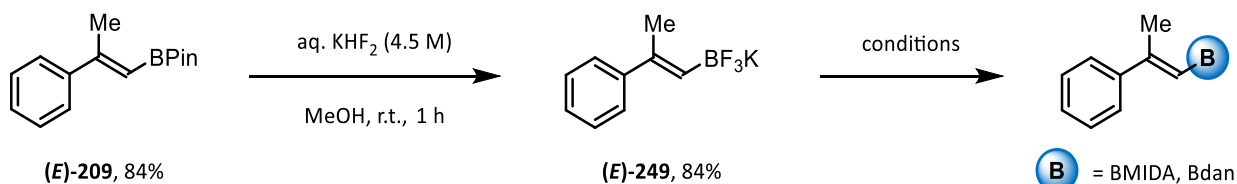
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 167.0, 156.6, 148.4, 129.6 (2C), 128.3, 125.9 (2C), 83.3 (2C), 52.2, 25.0 (4C), 20.1. The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 29.8.

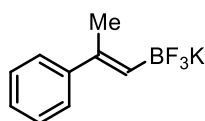
IR (neat): ν 2978 (m), 1717 (s), 1615 (m), 1435 (m), 1353 (m), 1323 (m), 1273 (vs), 1191 (m), 1144 (s), 1108 (vs), 1014 (m), 981 (m), 958 (m), 884 (m), 848 (s), 770 (vs) cm^{-1} .

HRMS (TOF-API $^+$) m/z : calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+ \text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{BO}_4$: 303.1768, found: 303.1776 (+ 2.6 ppm).

8. Synthesis and characterization of boronates (E)-249, (E)-250 and (E)-251



Compound (E)-249: (*E*)-trifluoro(2-phenylprop-1-en-1-yl)-l4-borane, potassium salt



Prepared according to the reported method,⁷² and obtained as a white solid (733 mg, 84% yield, on 3.9 mmol scale).

Mp: not determined, it became brown from 240 °C

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 7.34 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz), 7.24 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz), 7.11 (t, 1H, *J* = 7.2 Hz), 5.72 (q, 1H, *J* = 5.1 Hz), 2.02 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 146.0, 138.3, 127.8 (2C), 125.5, 124.8 (2C), 18.4. The carbon bearing boron was not observed.

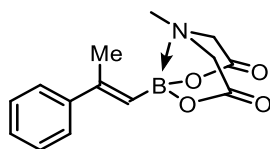
¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, DMSO-*d*₆): δ - 132.3 (m).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.7.

IR (neat): ν 2973 (w), 1613 (m), 1443 (w), 1332 (m), 1235 (w), 1135 (m), 1099 (s), 926 (vs), 752 (s), 736 (s), 696 (s), 549 (m) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-K]⁻ C₉H₉BF₃: 185.0749, found: 185.0751 (+ 1.1 ppm).

Compound (E)-250: (*E*)-(2-phenylprop-1-en-1-yl)boronic acid, MIDA ester



Prepared according to the reported method,²⁰³ and obtained as a white solid (15 mg, 6% yield, on 0.89 mmol scale) after recrystallization in a mixture EtOAc:PE. These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

Mp: 159 – 160 °C (EtOAc:PE).

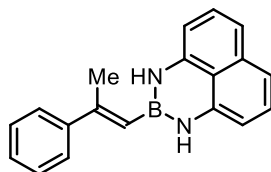
¹H NMR (300 MHz, Acetone-*d*₆): δ 7.51 – 7.48 (m, 2H), 7.35 – 7.23 (m, 3H), 5.75 (q, 1H, *J* = 1.0 Hz), 4.18 (d, 2H, *J* = 26.1 Hz), 4.18 (d, 2H, *J* = 59.7 Hz), 3.12 (s, 3H), 2.24 (d, 3H, *J* = 1.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, Acetone-*d*₆): δ 169.1 (2C), 150.7, 145.8, 128.9 (2C), 128.0, 126.5 (2C), 62.5 (2C), 47.1, 19.1. The carbon bearing boron was not observed.

HRMS (EI⁺) m/z: calcd for [M]⁺ C₁₄H₁₆BNO₄: 273.1172, found: 273.1180 (+ 2.7 ppm).

²⁰³ Churches, Q. I.; Hooper, J. F.; Hutton, C. A. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5428–5435.

Compound (E)-251: (*E*)-2-(2-phenylprop-1-en-1-yl)-2,3-dihydro-1H-naphtho[1,8-de][1,3,2]diazaborinine, Bdan



Prepared according to the reported method,²⁰³ and obtained as a light blue solid (95 mg, 37% yield, on 0.89 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 98:2). These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

Rf: 0.32 (PE:EtOAc ; 95:5).

Mp: 118 – 119 °C.

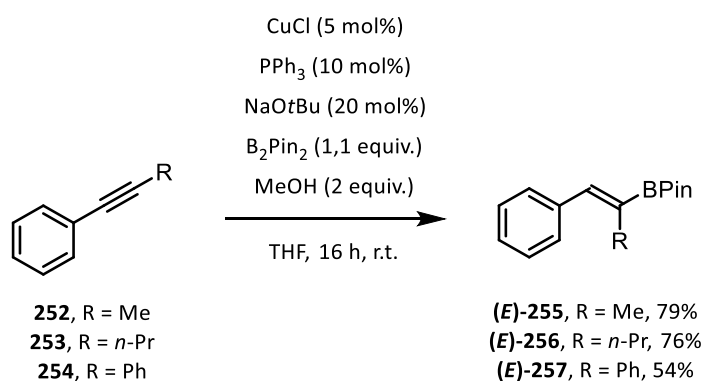
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.52 – 7.49 (m, 2H), 7.40 – 7.30 (m, 3H), 7.13 (dd, 2H, *J* = 8.3 Hz & 7.3 Hz), 7.04 (dd, 2H, *J* = 8.3 Hz & 0.9 Hz), 6.35 (dd, 2H, *J* = 7.2 Hz & 1.0 Hz), 5.92 (m, 1H), 5.75 (s, 2H), 2.35 (d, 3H, *J* = 0.8 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 150.9, 144.0, 141.3 (2C), 136.5, 128.4 (2C), 127.8, 127.7 (2C), 125.8 (2C), 119.8, 117.8 (2C), 105.9 (2C), 20.8. The carbon bearing boron was not observed.

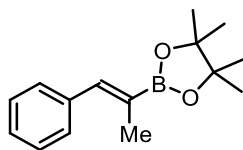
¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 28.5.

HRMS (EI⁺) *m/z*: calcd for [M]⁺ C₁₉H₁₇BN₂: 284.1485, found: 284.1495 (+ 3.6 ppm).

ii. Synthesis of α-substituted boronates



Compound (E)-255: (Z)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(1-phenylprop-1-en-2-yl)-1,3,2-dioxaborolane



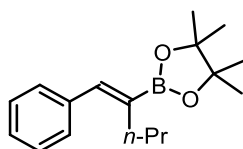
Prepared according to the reported method,²⁰⁴ and obtained as a colorless oil (2.50 g, 79% yield, on 12.9 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:DCM ; 8:2). These data were consistent with those reported in the literature.²⁰⁵

Rf: 0.26 (PE:DCM ; 8:2).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.40 – 7.30 (m, 5H), 7.24 (s, 1H), 2.00 (d, 3H, *J* = 1.8 Hz), 1.32 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 142.5, 138.0, 129.5 (2C), 128.2 (2C), 127.2, 83.6 (2C), 25.0 (4C), 16.1. The carbon bearing boron was not observed.

Compound (E)-256: (Z)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(1-phenylpent-1-en-2-yl)-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to the reported method,²⁰⁴ and obtained as a colorless oil (2.24 g, 79% yield, on 10.4 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:DCM ; 8:2). These data were consistent with those reported in the literature.²⁰⁶

Rf: 0.28 (PE:DCM ; 8:2).

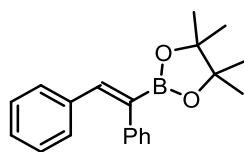
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.37 – 7.28 (m, 4H), 7.27 – 7.19 (m, 2H), 2.35 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 1.58 – 1.43 (m, 2H), 1.30 (s, 12H), 0.92 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 141.8, 137.9, 128.9 (2C), 128.0 (2C), 126.9, 83.2 (2C), 31.5, 24.7 (4C), 23.2, 14.2. The carbon bearing boron was not observed.

²⁰⁴ Yan, Q.; Shen, X.; Zi, G.; Hou, G. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5961–5964.

²⁰⁵ Kim, H. R.; Jung, I. G.; Yoo, K.; Jang, K.; Lee, E. S.; Yun, J.; Son, S. U. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 758–760.

²⁰⁶ Yuan, W.; Ma, S. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 7266–7268.

Compound (E)-257: (Z)-2-(1,2-diphenylvinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane

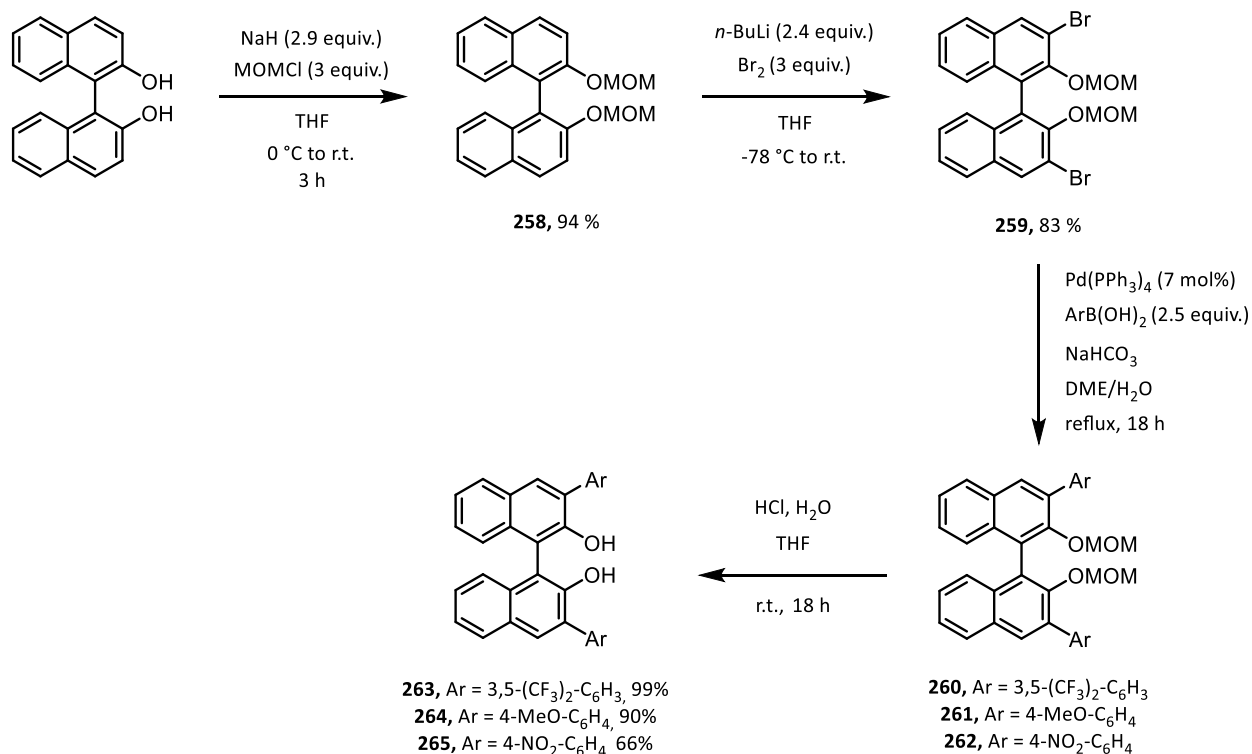
Prepared according to the reported method,²⁰⁴ and obtained as a white solid (1.38 g, 54% yield, on 8.4 mmol scale) after column chromatography on silica gel (PE:DCM ; 8:2). These data were consistent with those reported in the literature.²⁰⁷

Rf: 0.27 (PE:DCM ; 8:2).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.37 (s, 1H), 7.34 – 7.03 (m, 10H), 1.31 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 143.4, 140.7, 137.2, 130.2 (2C), 129.1 (2C), 128.5, 128.1 (2C), 127.8 (2C), 126.5, 84.0, 25.0. The carbon bearing boron was not observed.

iii. Synthesis of binaphthols

1. Synthesis and characterization of **263**, **264** and **265**

²⁰⁷ Kim, H. R.; Yun, J. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2943–2945.

Synthesis of *rac*-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthalene (258)

In an oven-dried round bottom flask was dissolved *rac*-BINOL (10.0 g, 34.9 mmol, 1 equiv.) in distilled THF (100 mL) under argon atmosphere. Then, NaH (60 % in mineral oil, 4.0 g, 100 mmol, 2.9 equiv.) was added in portion at 0 °C. [More THF could be added to obtain a solution]. The solution was allowed to warm to r.t. and stirred for 15 min. The reaction mixture was again cooled down to 0 °C and MOMCl (8.0 mL, 105 mmol, 3 equiv.) was added dropwise. The mixture was stirred at r.t. for 3 h. Then, an aqueous saturated solution of NH₄Cl (60 mL) was added at 0 °C to quench the reaction. The aqueous layer was extracted with EtOAc (3 x 50 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered and concentrated under reduced pressure.

Synthesis of *rac*-3,3'-dibromo-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthalene (259)

In an oven-dried round bottom flask was dissolved *rac*-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthalene **258** (3.0 g, 8 mmol, 1 equiv.) in distilled THF (30 mL) under argon atmosphere. The reaction mixture was cooled down to -78 °C and *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 7.69 mL, 2.4 equiv.) was added dropwise. The mixture was allowed to warm to 0 °C, stirred for 1 h and then cooled to -78 °C again. Bromine (1.23 mL, 24 mmol, 3 equiv.) was added dropwise and the reaction mixture was allowed to warm to r.t. and stirred overnight. Then, an aqueous saturated solution of Na₂S₂O₃ was added. The aqueous layer was extracted with EtOAc (3 x 30 mL). The combined organic layers were washed with brine, dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under reduced pressure.

Synthesis of *rac*-3,3'-bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthalene (260)

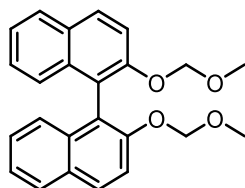
In an oven-dried round bottom schlenk flask were charged Pd(PPh₃)₄ (455 mg, 0.394 mmol, 0.07 equiv.) and *rac*-3,3'-dibromo-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthalene **259** (3.0 g, 5.63 mmol, 1 equiv.) under argon atmosphere. Then 1,2-dimethoxyethane (28 mL) was added and the reaction mixture was stirred at r.t. for 30 min. Then, (3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)boronic acid (3.63 g, 14.09 mmol, 2.5 equiv.) was added followed by an aqueous solution of NaHCO₃ (3.16 g in 40 mL water). The reaction mixture was stirred at reflux overnight (oil bath). Then, EtOAc (30 mL) was added and after separation, organic layer was washed with brine, dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under reduced pressure.

Synthesis of *rac*-3,3'-bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-diol (263)

To a solution of *rac*-3,3'-bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthalene **260** (3.0 g, 3.76 mmol, 1 equiv.) in dioxane (30 mL) was added an aqueous solution of HCl 6N (6 mL) at r.t. The reaction mixture was stirred for 3 h at 90 °C (oil bath). Then, the mixture was cooled down to r.t. and concentrated under reduced pressure. The residue was diluted with DCM (50 mL) and washed with an aqueous saturated solution of

NaHCO₃ (50 mL), water and brine. The organic layer was dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under reduced pressure.

Compound 258: *rac*-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthalene



Prepared according to the reported method,²⁰⁸ and obtained as a white solid (12.3 g, 94% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 95:5 to 90:10).

Rf: 0.22 (PE:EtOAc ; 9:1).

Mp: 92 – 93 °C.

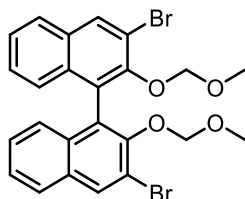
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.96 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 7.88 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.58 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 7.38 – 7.33 (m, 2H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 7.16 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 5.09 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz), 4.98 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz), 3.15 (s, 6H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 152.7, 134.1, 130.0, 129.5, 128.0, 126.4, 125.6, 124.2, 121.4, 117.3, 95.2, 55.9.

IR (neat): ν 3059 (w), 2905 (br), 1621 (w), 1590 (w), 1504 (m), 1237 (s), 1196 (m), 1146 (s), 1089 (m), 1028 (vs), 1007 (vs), 922 (m), 893 (m), 810 (s), 744 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+NH₄]⁺ C₂₄H₂₆NO₄: 392.1862, found: 392.1853 (- 2.3 ppm).

Compound 259: *rac*-3,3'-dibromo-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthalene



Prepared according to the reported method,²⁰⁹ and obtained as a white solid (3.5 g, 83% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 95:5).

Rf: 0.48 (PE:EtOAc ; 9:1).

Mp: 122 – 123 °C.

²⁰⁸ Hong, T.; Zhang, Z.; Sun, Y.; Tao, J.-J.; Tang, J.-D.; Xie, C.; Wang, M.; Chen, F.; Xie, S.-S.; Li, S.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10244–10249.

²⁰⁹ Clarkson, G. C.; Docherty, G.; North, C. L.; Woodward, G.; Wills, M. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8079–8087.

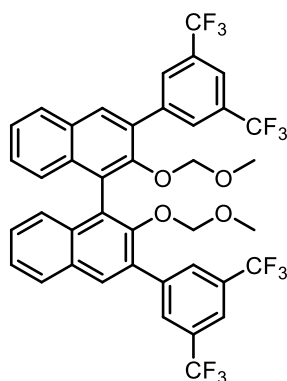
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (s, 2H), 7.81 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 7.45 (ddd, 2H, *J* = 8.1 Hz & 6.8 Hz & 1.2 Hz), 7.31 (ddd, 2H, *J* = 8.2 Hz & 6.8 Hz & 1.2 Hz), 7.19 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 4.83 (m, 4H), 2.57 (s, 6H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 150.2, 133.2, 133.1, 131.6, 127.5, 127.0 (2C), 126.7, 126.2, 117.5, 99.3, 56.4.

IR (neat): ν 3059 (w), 2929 (br), 1494 (w), 1449 (w), 1420 (w), 1387 (m), 1350 (m), 1235 (s), 1196 (m), 1157 (vs), 1085 (m), 1001 (vs), 959 (vs), 897 (vs), 744 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+NH₄]⁺ C₂₄H₂₄Br₂NO₄: 550.0052, found: 550.0043 (- 1.6 ppm).

Compound 260: *rac*-3,3'-bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-bi naphthalene



Prepared according to the reported method,²¹⁰ and obtained as a yellow solid (3.9 g, 87% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 98:2).

Rf: 0.50 (PE:EtOAc ; 95:5).

Mp: 167 – 168 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.23 (s, 4H), 8.02 – 7.92 (m, 6H), 7.50 (t, 2H, *J* = 7.4 Hz), 7.37 (t, 2H, *J* = 7.3 Hz), 7.30 (m, 2H), 4.42 (d, 2H, *J* = 6.0 Hz), 4.36 (d, 2H, *J* = 6.0 Hz), 2.49 (s, 6H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 151.4, 141.3, 134.3, 132.9, 131.9 (q, *J* = 33.2 Hz), 131.3, 130.9, 130.1, 128.4, 127.7, 126.6, 126.4, 126.1, 123.6 (q, *J* = 272.7 Hz), 121.2, 99.3, 56.4.

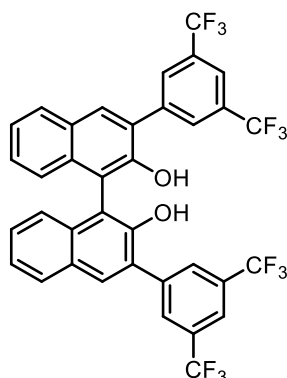
¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 62.3.

IR (neat): ν 2946 (br), 1618 (w), 1471 (w), 1376 (s), 1276 (vs), 1247 (m), 1122 (vs), 1086 (s), 1034 (m), 966 (vs), 894 (vs), 845 (m), 753 (m), 706 (s), 681 (s) cm⁻¹.

²¹⁰ Mechsner, B.; Henßen, B.; Pietruszka, J. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 7674–7681.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-MOM]⁻ C₃₈H₂₁F₁₂O₃: 753.1299, found: 753.1301 (+ 0.3 ppm).

Compound 263: *rac*-3,3'-bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-diol



Prepared according to the reported method,²¹¹ and obtained as a pale-yellow solid (2.8 g, 99% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 100:0 to 98:2).

Rf: 0.68 (PE:EtOAc ; 9:1)

Mp: 250 – 251 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.25 (m, 4H), 8.14 (m, 2H), 8.02 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 7.93 (m, 2H), 7.52 – 7.41 (m, 4H), 7.25 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 5.38 (s, 2H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 150.1, 139.7, 133.5, 132.4, 131.7 (q, *J* = 33.4 Hz), 130.0, 129.6, 129.0, 128.8, 127.9, 125.3, 124.2, 123.6 (q, *J* = 272.7 Hz), 121.5, 112.0.

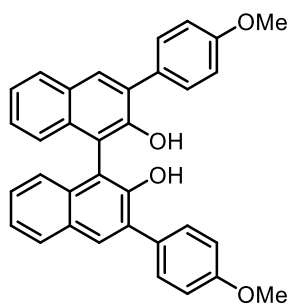
¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 63.2.

IR (neat): ν 3512 (w), 1620 (w), 1378 (m), 1277 (vs), 1235 (m), 1165 (vs), 1118 (vs), 1036 (m), 989 (m), 896 (s), 845 (m), 754 (m), 702 (s), 683 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for [M-H]⁻ C₃₆H₁₇F₁₂O₂: 709.1037, found: 709.1040 (+ 0.4 ppm).

²¹¹ Narute, S.; Parnes, R.; Toste, F. D.; Pappo, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16553–16560.

Compound 264: *rac*-3,3'-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-diol



Prepared according to same procedures as **263** and obtained as a beige solid (300 mg, 90% yield, on 0.68 mmol) without any purification.

Mp: 235 – 236 °C.

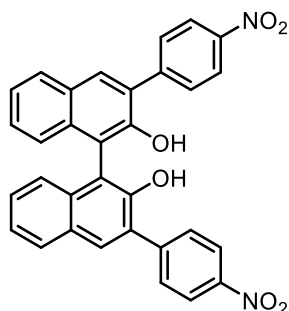
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.00 (s, 2H), 7.92 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz), 7.70 – 7.67 (m, 4H), 7.42 – 7.28 (m, 6H), 7.22 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 7.05 – 7.02 (m, 4H), 3.88 (s, 6H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 159.4, 150.4, 132.9, 131.0, 130.9 (2C), 130.4, 129.9, 129.6, 128.4, 127.2, 124.4, 124.3, 114.0 (2C), 112.5, 55.4.

IR (neat): ν 3498 (w), 1608 (m), 1513 (vs), 1430 (m), 1410 (m), 1296 (m), 1243 (vs), 1176 (vs), 1032 (s), 830 (vs), 752 (vs), 741 (vs) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₃₄H₂₇O₄: 499.1909, found: 499.1892 (- 3.4 ppm).

Compound 265: *rac*-3,3'-bis(4-nitrophenyl)-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-diol



Prepared according to same procedures as **263** and obtained as a pale-yellow solid (145 mg, 66% yield, on 0.42 mmol) without any purification.

Mp: not determined – decomposition.

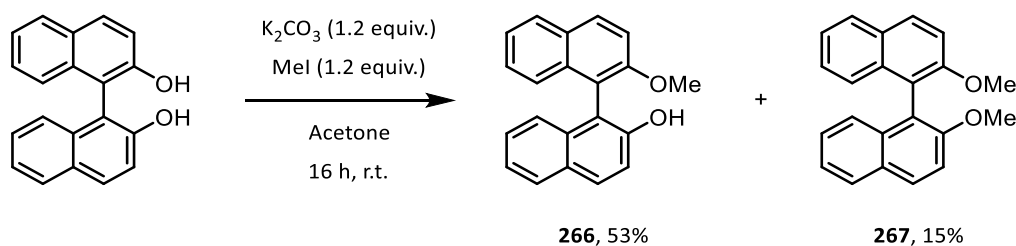
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.36 – 8.33 (m, 4H), 8.12 (s, 2H), 8.00 – 7.93 (m, 6H), 7.50 – 7.39 (m, 6H), 7.23 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 150.1, 147.1, 144.5, 133.5, 132.3, 130.6 (2C), 129.4, 128.9, 128.6, 128.5, 125.0, 124.1, 123.5 (2C), 112.2.

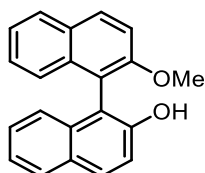
IR (neat): ν 3488 (br), 1595 (m), 1514 (s), 1438 (w), 1401 (w), 1342 (vs), 1108 (m), 1054 (w), 851 (s), 749 (s), 709 (s) cm^{-1} .

HRMS (TOF-ESI⁻) m/z: calcd for $[\text{M}-\text{H}]^-$ $\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_6$: 527.1243, found: 527.1265 (+ 4.2 ppm).

2. Synthesis and characterization of 266 and 267



Compound 266: *rac*-2'-methoxy-[1,1'-binaphthalen]-2-ol



Prepared according to the reported method,²¹² and obtained as a beige solid (790 mg, 53% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 95:5 to 90:10). These data were consistent with those reported in the literature.²¹²

Rf: 0.13 (PE:EtOAc ; 95:5).

Mp: 156 – 157 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.07 (d, 1H, J = 9.1 Hz), 7.93 – 7.90 (m, 2H), 7.87 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 7.50 (d, 1H, J = 9.1 Hz), 7.41 – 7.28 (m, 4H), 7.25 – 7.20 (m, 1H), 7.18 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 7.05 (d, 1H, J = 9.0 Hz), 4.91 (s, 1H), 3.82 (s, 3H).

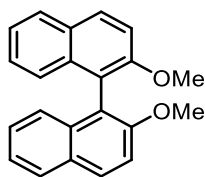
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 156.1, 151.3, 134.1, 133.9, 131.1, 129.9, 129.5, 129.2, 128.2 (2C), 127.4, 126.5, 125.0, 124.9, 124.3, 123.3, 117.6, 115.4, 115.1, 113.9, 56.7.

IR (neat): ν 3481 (w), 3387 (br), 2958 (br), 1619 (m), 1591 (m), 1507 (m), 1462 (m), 1379 (m), 1264 (vs), 1206 (s), 1147 (s), 1081 (s), 809 (vs), 746 (s) cm^{-1} .

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2$: 301.1229, found: 301.1226 (- 1.0 ppm).

²¹² Qu, S.; Greenhalgh, M. D.; Smith, A. D. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2816–2823.

Compound 267: *rac*-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthalene



Prepared according to the reported method,²¹² and obtained as a white solid (240 mg, 15% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; from 95:5 to 90:10). These data were consistent with those reported in the literature.²¹³

Rf: 0.31 (PE:EtOAc ; 95:5).

Mp: 201 – 202 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.98 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 7.87 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.47 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 7.32 (ddd, 2H, *J* = 8.1 Hz & 6.1 Hz & 1.3 Hz), 7.21 (ddd, 2H, *J* = 8.1 Hz & 6.7 Hz & 1.3 Hz), 7.11 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 3.78 (s, 6H).

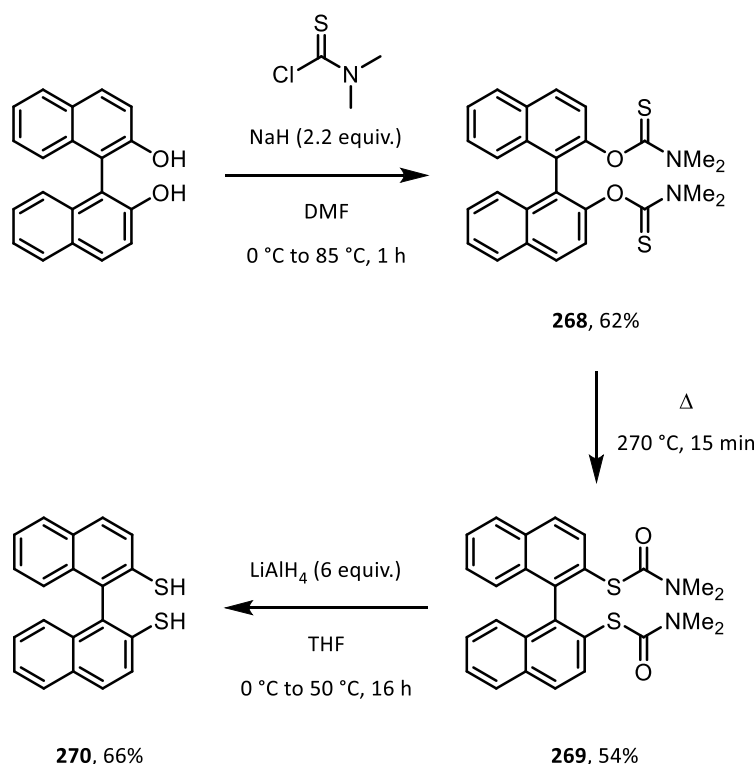
¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 155.1, 134.1, 129.5, 129.3, 128.1, 126.4, 125.4, 123.6, 119.7, 114.4, 57.0.

IR (neat): ν 2928 (w), 2837 (w), 1591 (m), 1506 (m), 1462 (m), 1355 (w), 1249 (vs), 1091 (s), 1065 (s), 897 (m), 810 (vs), 746 (vs), 437 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₂₂H₁₉O₂: 315.1385, found: 315.1391 (+ 1.9 ppm).

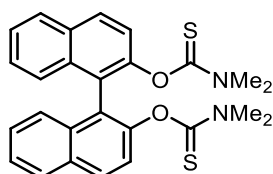
²¹³ Wongma, K. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 1533–1540.

3. Synthesis and characterization of 270



These compounds were prepared according to the reported method.²¹⁴

Compound 268: *rac*-O,O'-([1,1'-binaphthalene]-2,2'-diyl) bis(dimethylcarbamothioate)



Obtained as a white solid (2.0 g, 62% yield) after recrystallization in a mixture DCM:PE.

Mp: 212 – 213 °C (DCM:PE).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.97 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz), 7.91 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.63 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz), 7.48 – 7.43 (m, 4H), 7.32 (m, 2H), 3.09 (s, 6H), 2.52 (s, 6H).

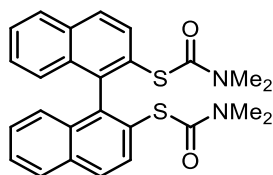
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 186.2, 149.5, 133.4, 131.5, 128.3, 127.8, 126.8, 126.4, 125.8, 124.0, 123.8, 42.8, 38.1.

IR (neat): ν 2934 (w), 1512 (s), 1392 (m), 1342 (m), 1285 (m), 1208 (vs), 1169 (s), 1128 (vs), 1115 (vs), 817 (vs), 755 (vs) cm^{-1} .

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+ \text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: 461.1357, found: 461.1344 (- 2.8 ppm).

²¹⁴ Hatano, M.; Maki, T.; Moriyama, K.; Arinobe, M.; Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16858–16860.

Compound 269: *rac*-S,S'-([1,1'-binaphthalene]-2,2'-diyl) bis(dimethylcarbamothioate)



Obtained as a white solid (296 mg, 66% yield) after column chromatography on silica gel (PE:EtOAc ; 1:1).

Rf: 0.30 (PE:EtOAc ; 1:1).

Mp: 246 – 247 °C.

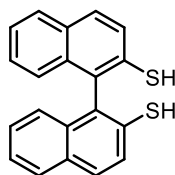
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.98 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.92 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.80 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.49 – 7.44 (m, 2H), 7.27 – 7.21 (m, 2H), 7.09 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 2.82 – 2.74 (br, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 166.3, 141.0, 133.3, 133.3, 133.3, 128.5, 128.3, 127.9, 127.0, 126.7, 126.5, 37.0.

IR (neat): ν 2928 (br), 1657 (vs), 1357 (s), 1255 (m), 1091 (vs), 906 (s), 807 (s), 750 (m), 687 (s) cm⁻¹.

HRMS (TOF-ESI⁺) m/z: calcd for [M+H]⁺ C₂₆H₂₅N₂O₂S₂: 461.1357, found: 461.1342 (- 3.3 ppm).

Compound 270: *rac*-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-dithiol



Obtained as a white solid (166 mg, 54% yield) without any purification. These data were consistent with those reported in the literature.²¹⁴

Mp: 136 – 137 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.91 (d, 2H, *J* = 2.6 Hz), 7.88 (d, 2H, *J* = 3.0 Hz), 7.58 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.43 (ddd, 2H, *J* = 8.1 Hz & 6.9 Hz & 1.2 Hz), 7.32 – 7.28 (m, 2H), 7.02 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 3.27 (s, 2H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 132.7, 132.0, 131.9, 131.5, 129.2, 128.4, 127.5, 127.3, 125.6, 125.0.

IR (neat): ν 3051 (w), 2562 (w), 1615 (w), 1583 (m), 1500 (s), 1316 (m), 1119 (m), 905 (s), 853 (s), 807 (vs), 727 (vs) cm⁻¹.

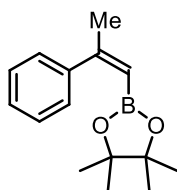
b. Isomerization of vinylboranes

i. General procedure G for isomerization

An oven-dried microwave tube equipped with a magnetic stir bar was charged with *rac*-3,3'-bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-diol **263** (5.3 mg, 0.0075 mmol, 0.05 equiv.) and the corresponding boronic acid pinacol ester derivative (0.15 mmol, 1.0 equiv.). The tube was sealed, evacuated and back-filled with argon 3 times. Then, MeCN (1 mL) was added by syringe and the reaction mixture was stirred for 24 h (unless otherwise stated) under visible light irradiation (405 nm). Then, the residual catalyst was removed by filtration through a short plug of silica with a layer of K₂CO₃ and silica was rinsed with Et₂O (5 mL). Then, the filtrate was concentrated *in vacuo*. The yield was determined by mass recovery based on NMR-purity and the *E*/*Z*-isomer ratio was determined by GC-FID analysis (unless otherwise stated).

ii. Characterization of (*Z*)-vinylboranes

Compound (Z)-209: (*Z*)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-phenylprop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane



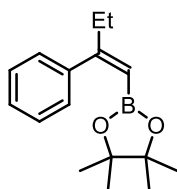
Prepared according to general procedure **G** and obtained as a colorless oil (36 mg, quant. yield, *Z*/*E* = 95:5). These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.33 – 7.27 (m, 5H), 5.48 (q, 1H, *J* = 1.3 Hz), 2.22 (d, 3H, *J* = 1.4 Hz), 1.16 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 157.8, 143.3, 127.7 (2C), 127.5 (2C), 83.1 (2C), 27.8, 24.7 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 29.9.

Compound (Z)-210: (*Z*)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-phenylbut-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane



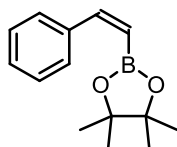
Prepared according to general procedure **G** and obtained as a pale-yellow oil (39 mg, quant. yield, *Z*/*E* = 96:4). These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.28 – 7.26 (m, 5H), 5.45 (t, 1H, $J = 1.3$ Hz), 2.49 (qd, 2H, $J = 7.4$ Hz; 1.3 Hz), 1.12 (s, 12H), 1.04 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 163.8, 143.3, 128.0 (2C), 127.7 (2C), 127.3, 83.1 (2C), 33.5, 24.7 (4C), 12.7. The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 29.4.

Compound (Z)-214: (Z)-4,4,5,5-tetramethyl-2-styryl-1,3,2-dioxaborolane



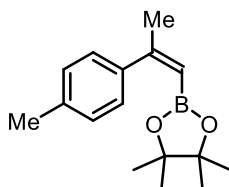
Prepared according to general procedure **G** and obtained as a pale-yellow oil (34 mg, quant. yield, $Z/E = 65:35$). These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.56 – 7.53 (m, 2H), 7.32 – 7.28 (m, 3H), 7.26 (m, 1H), 5.60 (d, 1H, $J = 14.9$ Hz), 1.30 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 148.3, 138.6, 128.7 (2C), 128.1, 128.1 (2C), 83.6 (2C), 24.9 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 30.2.

Compound (Z)-232: (Z)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(*p*-tolyl)prop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane

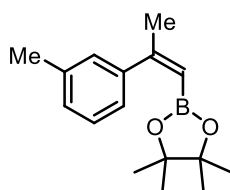


Prepared according to general procedure **G** and obtained as a colorless oil (39 mg, quant. yield, $Z/E = 93:7$).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.23 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.09 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 5.44 (m, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.20 (m, 3H), 1.17 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 157.5, 140.2, 137.3, 128.4 (2C), 127.7 (2C), 83.1 (2C), 27.8, 24.7 (4C), 21.3. The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 29.9.

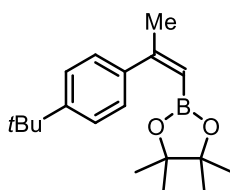
Compound (Z)-233: (Z)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(*m*-tolyl)prop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane

Prepared according to general procedure **G** and obtained as a pale-yellow oil (39 mg, quant. yield, *Z/E* = 91:9). These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.18 – 7.10 (m, 4H), 5.46 (m, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.21 (d, 3H, *J* = 1.4 Hz), 1.16 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 157.8, 143.2, 137.0, 128.6, 128.3, 127.7, 124.7, 83.0 (2C), 27.8, 24.8 (4C), 21.5. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 29.9.

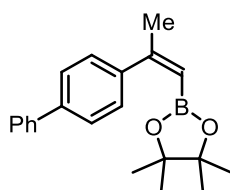
Compound (Z)-235: (Z)-2-(2-(4-(*tert*-butyl)phenyl)prop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane

Prepared according to general procedure **G** and obtained as a pale-yellow oil (45 mg, quant. yield, *Z/E* = 90:10).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.32 – 7.24 (m, 4H), 5.44 (q, 1H, *J* = 1.3 Hz), 2.22 (d, 3H, *J* = 1.4 Hz), 1.33 (s, 9H), 1.16 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 157.4, 150.6, 140.3, 127.4 (2C), 124.6 (2C), 83.0 (2C), 34.6, 31.5 (3C), 27.6, 24.8 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 30.2.

Compound (Z)-236: (Z)-2-(2-([1,1'-biphenyl]-4-yl)prop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane

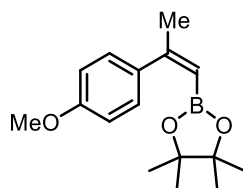
Prepared according to general procedure **G** and obtained as a pale-yellow oil (44 mg, 92% yield, *Z/E* = 96:4).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.64 – 7.61 (m, 4H), 7.55 – 7.52 (m, 2H), 7.43 – 7.39 (m, 3H), 5.52 (m, 1H), 2.26 (d, 3H, $J = 1.3$ Hz), 1.18 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 157.2, 142.2, 141.2, 140.4, 132.7, 128.9 (2C), 128.2 (2C), 127.2 (2C), 126.4 (2C), 83.2 (2C), 27.8, 24.8 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 29.5.

Compound (Z)-237: (Z)-2-(2-(4-methoxyphenyl)prop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane



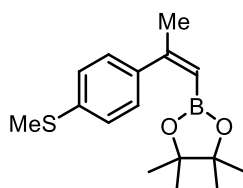
Prepared according to general procedure **G** and obtained as a pale-yellow oil (41 mg, quant. yield, $Z/E = 91:9$). [This compound is sensible when exposed to temperature > 40 °C]. These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.28 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 6.82 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 5.41 (q, 1H, $J = 1.2$ Hz), 3.82 (s, 3H), 2.20 (d, 3H, $J = 1.3$ Hz), 1.18 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 159.3, 157.2, 135.6, 129.0 (2C), 113.0 (2C), 83.0 (2C), 55.4, 27.8, 24.8 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 30.3.

Compound (Z)-238: (Z)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(4-(methylthio)phenyl)prop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane



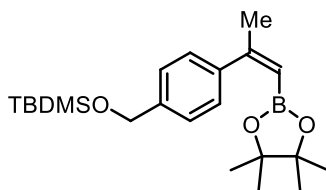
Prepared according to general procedure **G** and obtained as a colorless oil (43 mg, quant. yield, $Z/E = 90:10$).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.27 – 7.25 (m, 2H), 7.20 – 7.17 (m, 2H), 5.46 (m, 1H), 2.49 (s, 3H), 2.20 (d, 3H, $J = 1.3$ Hz), 1.17 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 157.0, 140.0, 137.7, 128.3 (2C), 126.0 (2C), 83.1 (2C), 27.7, 24.8 (4C), 16.1. The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 29.6.

Compound (Z)-239: (Z)-(4-(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)prop-1-en-2-yl)phenoxy)tert-butyl dimethylsilane



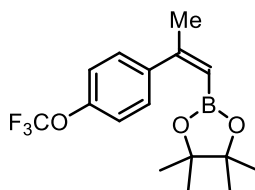
Prepared according to general procedure **G** and obtained as a pale-yellow oil (56 mg, 97% yield, *Z/E* = 95:5).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.30 – 7.22 (m, 4H), 5.46 (m, 1H), 4.75 (s, 2H), 2.21 (d, 3H, $J = 1.4$ Hz), 1.16 (s, 12H), 0.94 (s, 9H), 0.10 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 157.6, 140.8, 137.7, 127.6 (2C), 125.5 (2C), 83.1 (2C), 65.1, 26.1 (3C), 26.0, 24.7 (4C), 18.5, -5.1 (2C). The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 28.6.

Compound (Z)-240: (Z)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(4-(trifluoromethoxy)phenyl)prop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **G** and obtained as a pale-yellow oil (49 mg, quant. yield, *Z/E* = 92:8).

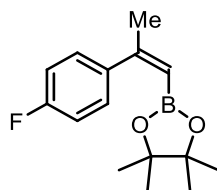
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.32 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 7.15 – 7.12 (m, 2H), 5.51 (m, 1H), 2.20 (d, 3H, $J = 1.4$ Hz), 1.14 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 156.7, 148.7, 142.2, 129.1 (2C), 120.7 (q, $J = 256.7$ Hz), 120.2 (2C), 83.2 (2C), 27.9, 24.7 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ - 58.4.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 30.2.

Compound (Z)-241: (Z)-2-(2-(4-fluorophenyl)prop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **G** and obtained as a pale-yellow oil (38 mg, 98% yield, *Z/E* = 94:6). These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

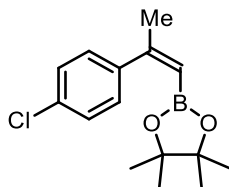
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.30 – 7.26 (m, 2H), 7.00 – 6.93 (m, 2H), 5.47 (m, 1H), 2.19 (d, 3H, *J* = 1.4 Hz), 1.16 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 162.5 (d, *J* = 245.5 Hz), 156.9, 139.2 (d, *J* = 3.3 Hz), 129.4 (d, 2C, *J* = 8.0 Hz), 114.4 (d, 2C, *J* = 21.3 Hz), 83.1 (2C), 28.0, 24.7 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CDCl₃): δ - 115.9.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 29.8.

Compound (Z)-242: (Z)-2-(2-(4-chlorophenyl)prop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane



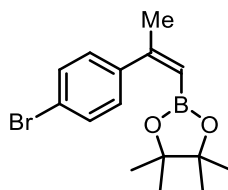
Prepared according to general procedure **G** and obtained as a pale-yellow oil (42 mg, quant. yield, *Z/E* = 93:7).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.25 (s, 4H), 5.49 (q, 1H, *J* = 1.2 Hz), 2.19 (d, 3H, *J* = 1.4 Hz), 1.16 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 156.6, 141.6, 133.3, 129.1 (2C), 127.8 (2C), 83.2 (2C), 27.9, 24.7 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 30.3.

Compound (Z)-243: (Z)-2-(2-(4-bromophenyl)prop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane



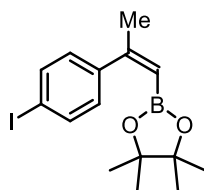
Prepared according to general procedure **G** and obtained as a pale-yellow oil (48 mg, quant. yield, *Z/E* = 94:6). These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.41 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.18 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 5.49 (m, 1H), 2.19 (d, 3H, *J* = 1.4 Hz), 1.16 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 156.6, 142.1, 130.8 (2C), 129.5 (2C), 121.5, 83.2 (2C), 27.8, 24.7 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 30.1.

Compound (Z)-244: (Z)-2-(2-(4-iodophenyl)prop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane



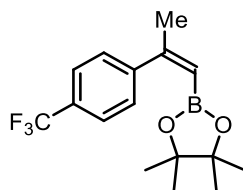
Prepared according to general procedure **G** and obtained as a yellow oil (53 mg, 95% yield, *Z/E* = 92:8).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.61 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.06 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 5.49 (m, 1H), 2.18 (d, 3H, *J* = 1.2 Hz), 1.16 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 179.7, 156.6, 136.7 (2C), 129.7 (2C), 93.1, 83.2 (2C), 27.7, 24.7 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 30.8.

Compound (Z)-245: (Z)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(4-(trifluoromethyl)phenyl)prop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane



Prepared according to general procedure **G** and obtained as a pale-yellow oil (45 mg, 96% yield, *Z/E* = 95:5).

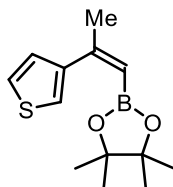
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.56 – 7.53 (m, 2H), 7.41 – 7.39 (m, 2H), 5.57 (m, 1H), 2.22 (d, 3H, $J = 1.4$ Hz), 1.14 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 156.6, 147.8, 129.5 (q, $J = 32.2$ Hz), 128.1 (2C), 124.6 (q, 2C, $J = 3.7$ Hz), 124.4 (q, $J = 266.7$ Hz), 83.3 (2C), 27.8, 24.7 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CDCl_3): δ - 63.2.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 29.7.

Compound (Z)-246: (Z)-4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(thiophen-3-yl)prop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane



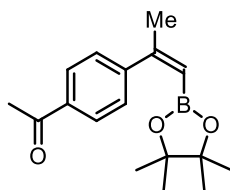
Prepared according to general procedure **G** and obtained as a dark oil (37 mg, quant. yield, *Z/E* = 63:37).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.36 (m, 1H), 7.28 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 5.41 (q, 1H, $J = 1.3$ Hz), 2.22 (d, 3H, $J = 1.3$ Hz), 1.24 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 151.6, 128.1, 125.7, 124.3, 123.3, 83.3 (2C), 25.0, 24.9 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 29.9.

Compound (Z)-247: (Z)-1-(4-(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)prop-1-en-2-yl)phenyl)ethan-1-one



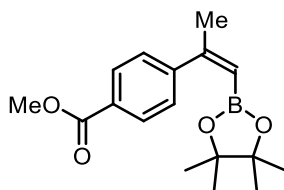
Prepared according to general procedure **G** and obtained as a pale-yellow oil (43 mg, quant. yield, Z/E = 87:13).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.89 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.39 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 5.57 (m, 1H), 2.62 (s, 3H), 2.22 (d, 3H, $J = 1.3$ Hz), 1.15 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 198.0, 156.7, 148.2, 136.1, 128.0 (2C), 127.9 (2C), 83.2 (2C), 27.7, 26.8, 24.7 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 29.7.

Compound (Z)-248: methyl (Z)-4-(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)prop-1-en-2-yl)benzoate



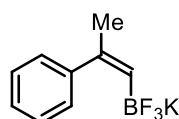
Prepared according to general procedure **G** and obtained as a colorless oil (41 mg, 91% yield, Z/E = 92:8).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.96 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.37 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 5.56 (m, 1H), 3.93 (s, 3H), 2.22 (d, 3H, $J = 1.4$ Hz), 1.14 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 167.3, 156.8, 148.1, 129.1 (2C), 128.3, 127.8 (2C), 83.3 (2C), 52.2, 27.7, 24.7 (4C). The carbon bearing boron was not observed.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3): δ 30.2.

Compound (Z)-249: (Z)-trifluoro(2-phenylprop-1-en-1-yl)-l4-borane, potassium salt



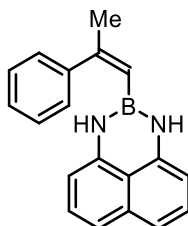
Prepared according to general procedure **G** and obtained as a beige solid (34 mg, quant. yield, Z/E = 40:60 determined by $^1\text{H NMR}$). These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 7.45 – 7.42 (m, 2H), 7.17 – 7.12 (m, 2H), 7.08 – 7.05 (m, 1H), 5.36 (m, 1H), 1.97 (m, 3H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ 144.5, 138.4, 127.8 (2C), 126.8 (2C), 125.1, 28.0. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, DMSO-d₆): δ 1.8.

Compound (Z)-251: (Z)-2-(2-phenylprop-1-en-1-yl)-2,3-dihydro-1H-naphtho[1,8-de][1,3,2]diazaborinine



Prepared according to general procedure **G** and obtained as a pale-yellow oil (42 mg, quant. yield, *Z/E* = 44:56 determined by ¹H NMR). These data were consistent with those reported in the literature.⁷²

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.40 – 7.38 (m, 3H), 7.33 – 7.31 (m, 2H), 7.04 – 6.91 (m, 4H), 5.98 (dd, 2H, *J* = 7.2 Hz & 1.0 Hz), 5.54 (m, 1H), 5.16 (s, 2H), 2.25 (d, 3H, *J* = 1.4 Hz).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 156.6, 143.6, 141.3 (2C), 136.4, 128.5 (2C), 127.8, 127.6 (2C), 127.5 (2C), 119.5, 117.2 (2C), 105.5 (2C), 29.2. The carbon bearing boron was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): δ 27.5.

Bibliographie

- 1 World History Encyclopedia <https://www.worldhistory.org/> (accessed May 3, 2021).
- 2 Albini, A. *Photochemistry: Past, Present and Future*; **2015**.
- 3 Reusch, W. Photochemistry
<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/photchem.htm> (accessed May 3, 2021).
- 4 Büchi, G.; Goldman, I. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4741–4748.
- 5 Roth, H. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1193–1207.
- 6 Zhou, Q.; Zou, Y.; Lu, L.; Xiao, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1586–1604.
- 7 Yoon, T. P.; Ischay, M. A.; Du, J. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 527–532.
- 8 Xuan, J.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828–6838.
- 9 Reckenthäler, M.; Griesbeck, A. G. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2727–2744.
- 10 Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- 11 Shaw, M. H.; Twilton, J.; MacMillan, D. W. C. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898–6926.
- 12 Marzo, L.; Pagire, S. K.; Reiser, O.; König, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10034–10072.
- 13 Hedstrand, D. M.; Kruizinga, W. H.; Kellogg, R. M. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1255–1258.
- 14 Van Bergen, T. J.; Hedstrand, D. M.; Kruizinga, W. H.; Kellogg, R. M. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4953–4962.
- 15 Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 546–548.
- 16 Narayanam, J. M. R.; Tucker, J. W.; Stephenson, C. R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8756–8757.
- 17 Cano-Yelo, H.; Deronzier, A. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5517–5520.
- 18 Condie, A. G.; González-Gómez, J. C.; Stephenson, C. R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1464–1465.
- 19 Barton, H. R.; Csiba, M. A.; Jaazberenyi, C. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2869–2872.
- 20 Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2008**, *322*, 77–80.
- 21 Strieth-Kalthoff, F.; James, M. J.; Teders, M.; Pitzer, L.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190–7202.
- 22 Ikezawa, H.; Kutal, C.; Yasufuku, K.; Yamazaki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1589–1594.

- ²³ Zhao, J.; Brosmer, J. L.; Tang, Q.; Yang, Z.; Houk, K. N.; Diaconescu, P. L.; Kwon, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9807–9810.
- ²⁴ Brachet, E.; Ghosh, T.; Ghosh, I.; König, B. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 987–992.
- ²⁵ Córdova, A.; Sundén, H.; Engqvist, M.; Ibrahim, I.; Casas, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8914–8915.
- ²⁶ Clennan, E. L.; Pace, A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6665–6691.
- ²⁷ Förster, Th. *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55–75.
- ²⁸ Şener, M.; Strümpfer, J.; Hsin, J.; Chandler, D.; Scheuring, S.; Hunter, C. N.; Schulten, K. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 518–531.
- ²⁹ Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836–850.
- ³⁰ Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.
- ³¹ Eliel, E. L.; Wilen, S. H.; Mander, L. N. *Stereochemistry of Organic Compounds*, New York : Wiley.; **1994**.
- ³² Benson, S. W.; Bose, A. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1385–1387.
- ³³ Erdogan, G.; Grotjahn, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10354–10355.
- ³⁴ Larsen, C. R.; Grotjahn, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10357–10360.
- ³⁵ Kapat, A.; Sperger, T.; Guven, S.; Schoenebeck, F. *Science* **2019**, *363*, 391–396.
- ³⁶ (i) Terry, E. M.; Eichelberger, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 1402–1412. (ii) Meek, J. S. *J. Chem. Educ.* **1975**, *52*, 541–543.
- ³⁷ Dickinson, R. G.; Lotzkar, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 472–475.
- ³⁸ Fitzpatrick, J. D.; Orchin, M. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1177–1179.
- ³⁹ (i) Yu, J.; Gaunt, M. J.; Spencer, J. B. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4627–4629. (ii) Bai, X.-F.; Xu, L.-W.; Zheng, L.-S.; Jiang, J.-X.; Lai, G.-Q.; Shang, J.-Y. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 8174–8179. (iii) Tokmic, K.; Fout, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13700–13705.
- ⁴⁰ Molloy, J. J.; Morack, T.; Gilmour, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13654–13664.
- ⁴¹ Gunasekera, S. P.; Gunasekera, M.; Longley, R. E.; Schulte, G. K. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4912–4915.
- ⁴² Istvan, E. S. *Science* **2001**, *292*, 1160–1164.
- ⁴³ Thirsk, C.; Whiting, A. *J. Chem. Soc. Perkin 1* **2002**, *8*, 999–1023.
- ⁴⁴ Dugave, C.; Demange, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2475–2532.
- ⁴⁵ Herzig, J.; Faltis, F. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1923**, *431*, 40–70.

- ⁴⁶ Karrer, P.; Helfenstein, A.; Widmer, R.; van Itallie, Th. B. *Helv. Chim. Acta* **1929**, *12*, 741–756.
- ⁴⁷ Alder, A.; Jamil, M.; Marzorati, M.; Bruno, M.; Vermathen, M.; Bigler, P.; Ghisla, S.; Bouwmeester, H.; Beyer, P.; Al-Babili, S. *Science* **2012**, *335*, 1348–1351.
- ⁴⁸ Ogba, O. M.; Warner, N. C.; O’Leary, D. J.; Grubbs, R. H. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 4510–4544.
- ⁴⁹ Dubuis, R.; Lindlar, H. *Org. Synth.* **1966**, *46*, 89–91.
- ⁵⁰ Corey, E. J.; Winter, R. A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2677–2678.
- ⁵¹ Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–927.
- ⁵² Blakemore, P. R. *J. Chem. Soc. Perkin 1* **2002**, *23*, 2563–2585.
- ⁵³ Peterson, D. J. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780–784.
- ⁵⁴ Hammond, G. S.; Saltiel, J.; Lamola, A. A.; Turro, N. J.; Bradshaw, J. S.; Cowan, D. O.; Counsell, R. C.; Vogt, V.; Dalton, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3197–3217.
- ⁵⁵ Lewis, G. N.; Magel, T. T.; Lipkin, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2973–2980.
- ⁵⁶ Lewis, G. N.; Calvin, M. *Chem. Rev.* **1939**, *25*, 273–328.
- ⁵⁷ Wyman, G. M. *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 625–657.
- ⁵⁸ Schulte-Frohlinde, D.; Blume, H.; Güsten, H. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2486–2491.
- ⁵⁹ (i) Hammond, G. S.; Leermakers, P. A.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2396–2397. (ii) Hammond, G. S.; Saltiel, Jack. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2516–2517. (iii) Liu, R. S. H.; Hammond, G. S. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4536–4545.
- ⁶⁰ (i) Arai, T.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K. *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 261–264. (ii) Arai, T.; Tokumaru, K. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 23–39.
- ⁶¹ Ishigami, T.; Nakazato, K.; Uehara, M.; Endo, T. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 863–866.
- ⁶² (i) Teng, P. P.; Weitz, E.; Lewis, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5518–5519. (ii) Lewis, F. D.; Weitz, E. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 188–194. (iii) Lewis, F. D.; Bassani, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7523–7524.
- ⁶³ (i) Padwa, A.; Albrecht, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4849–4857. (ii) Ramamurthy, V.; Liu, R. S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2935–2942. (iii) Waldeck, D. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–436. (iv) Osawa, M.; Hoshino, M.; Wakatsuki, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3472–3474.
- ⁶⁴ Nguyen, J. D.; D’Amato, E. M.; Narayanam, J. M. R.; Stephenson, C. R. J. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 854–859.

- 65 Singh, K.; Staig, S. J.; Weaver, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5275–5278.
- 66 Lin, Q.-Y.; Xu, X.-H.; Qing, F.-L. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10434–10446.
- 67 Fabry, D. C.; Ronge, M. A.; Rueping, M. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5350–5354.
- 68 Metternich, J. B.; Gilmour, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11254–11257.
- 69 Metternich, J. B.; Gilmour, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1040–1045.
- 70 Metternich, J. B.; Sagebiel, S.; Lückener, A.; Lamping, S.; Ravoo, B. J.; Gilmour, R. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4228–4233.
- 71 Becker, M. R.; Morack, T.; Robertson, J.; Metternich, J. B.; Mück-Lichtenfeld, C.; Daniliuc, C.; Burley, G. A.; Gilmour, R. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131198.
- 72 Molloy, J. J.; Metternich, J. B.; Daniliuc, C. G.; Watson, A. J. B.; Gilmour, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3168–3172.
- 73 Faßbender, S. I.; Molloy, J. J.; Mück-Lichtenfeld, C.; Gilmour, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18619–18626.
- 74 Onneken, C.; Bussmann, K.; Gilmour, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 330–334.
- 75 Singh, A.; Fennell, C. J.; Weaver, J. D. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6796–6802.
- 76 Jirásek, M.; Straková, K.; Neveselý, T.; Svobodová, E.; Rottnerová, Z.; Cibulka, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2139–2146.
- 77 Cai, W.; Fan, H.; Ding, D.; Zhang, Y.; Wang, W. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12918–12921.
- 78 Zhan, K.; Li, Y. *Catalysts* **2017**, *7*, 337–345.
- 79 Huang, Y.-M.; Wang, S.-M.; Leng, J.; Moku, B.; Zhao, C.; Alharbi, N. S.; Qin, H.-L. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 4597–4603.
- 80 Zhang, H.; Xu, Q.; Yu, L.; Yu, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 1472–1477.
- 81 Livingstone, K.; Tenberge, M.; Pape, F.; Daniliuc, C. G.; Jamieson, C.; Gilmour, R. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9677–9680.
- 82 Naskar, S.; Roy Chowdhury, S.; Mondal, S.; Maiti, D. K.; Mishra, S.; Das, I. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1578–1582.
- 83 Swift, E. C.; Shekhar, S.; Kotecki, B. J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5363–5368.
- 84 Molloy, J. J.; Schäfer, M.; Wienhold, M.; Morack, T.; Daniliuc, C. G.; Gilmour, R. *Science* **2020**, *369*, 302–306.
- 85 Evans, D. A.; Britton, T. C.; Dorow, R. L.; Dellaria, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6395–6397.

- 86 Evans, D. A.; Britton, T. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6881–6883.
- 87 Drusan, M.; Galeštoková, Z.; Šebesta, R. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 9881–9888.
- 88 Zhang, Z.; Collum, D. B. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7595–7601.
- 89 Deyrup, J. A.; Betkouski, M. F. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3561–3562.
- 90 Gilbert N., L. *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, New York : Wiley.; **1924**; Vol. 43.
- 91 Calloway, N. O. *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 327–392.
- 92 Vermeeren, P.; Hamlin, T. A.; Fernández, I.; Bickelhaupt, F. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6201–6206.
- 93 Lewis, F. D.; Oxman, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7345–7347.
- 94 Lewis, F. D.; Oxman, J. D.; Gibson, L. L.; Hampsch, H. L.; Quillen, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3005–3015.
- 95 Lewis, F. D.; Howard, D. K.; Oxman, J. D.; Uthagrove, A. L.; Quillen, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5964–5968.
- 96 Lewis, F. D.; Elbert, J. E.; Uthagrove, A. L.; Hale, P. D. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 553–561.
- 97 Childs, R. F.; Duffey, B.; Mika-Gibala, A. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4352–4358.
- 98 Bach, T.; Bergmann, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11525–11526.
- 99 Guo, H.; Herdtweck, E.; Bach, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7782–7785.
- 100 Maturi, M. M.; Bach, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7661–7664.
- 101 Alonso, R.; Bach, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4368–4371.
- 102 Tröster, A.; Alonso, R.; Bauer, A.; Bach, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7808–7811.
- 103 Brenninger, C.; Jolliffe, J. D.; Bach, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14338–14349.
- 104 Bach, T.; Bergmann, H.; Harms, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2302–2304.
- 105 Müller, C.; Bauer, A.; Bach, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6640–6642.
- 106 Maturi, M. M.; Wenninger, M.; Alonso, R.; Bauer, A.; Pöthig, A.; Riedle, E.; Bach, T. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7461–7472.
- 107 Müller, C.; Bauer, A.; Maturi, M. M.; Cuquerella, M. C.; Miranda, M. A.; Bach, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16689–16697.
- 108 Huang, X.; Li, X.; Xie, X.; Harms, K.; Riedel, R.; Meggers, E. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 2245–2252.

- 109 Miller, Z. D.; Lee, B. J.; Yoon, T. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11891–11895.
- 110 Ma, J.; Schäfers, F.; Daniliuc, C.; Bergander, K.; Strassert, C. A.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9639–9645.
- 111 Evano, G.; Blanchard, N.; Toumi, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3054–3131.
- 112 Nicholls, T. P.; Bissember, A. C. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 150883.
- 113 Reed, N. L.; Lutovsky, G. A.; Yoon, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6065–6070.
- 114 Ando, K. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8411–8416.
- 115 Bressin, R. K.; Driscoll, J. L.; Wang, Y.; Koide, K. *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 274–277.
- 116 Katritzky, A. R.; Feng, D.; Lang, H. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 715–720.
- 117 Hojoh, K.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2184–2187.
- 118 Mueller, A. J.; Jennings, M. P. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5327–5329.
- 119 Fañanás-Mastral, M.; Vitale, R.; Pérez, M.; Feringa, B. L. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4209–4212.
- 120 Pedro, F. M.; Santos, A. M.; Baratta, W.; Kühn, F. E. *Organometallics* **2007**, *26*, 302–309.
- 121 Kojima, S.; Arimura, J.; Kajiyama, K. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1138–1139.
- 122 Minozzi, C.; Caron, A.; Grenier-Petel, J.-C.; Santandrea, J.; Collins, S. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5477–5481.
- 123 Pitzer, L.; Schäfers, F.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8572–8576.
- 124 Bent, D. V.; Schulte-Frohlinde, D. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 451–454.
- 125 Buzzetti, L.; Crisenza, G. E. M.; Melchiorre, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3730–3747.
- 126 Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 641–653.
- 127 Arceo, E.; Jurberg, I. D.; Álvarez-Fernández, A.; Melchiorre, P. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 750–756.
- 128 Brimiouille, R.; Bach, T. *Science* **2013**, *342*, 840–843.
- 129 Demas, J. N.; Bowman, W. D.; Zalewski, E. F.; Velapoldi, R. A. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2766–2771.
- 130 Metternich, J. B.; Artiukhin, D. G.; Holland, M. C.; von Bremen-Kühne, M.; Neugebauer, J.; Gilmour, R. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 9955–9977.

- 131 Evans, D. A.; Ennis, M. D.; Mathre, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737–1739.
- 132 Evans, D. A.; Ellman, J. A.; Dorow, L. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1123–1126.
- 133 Evans, D. A.; Sjogren, E. B.; Bartroli, J.; Dow, R. L. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4957–4960.
- 134 Evans, D. A.; Bender, S. L. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 799–802.
- 135 Poutrel, P.; Ivanova, M. V.; Pannecoucke, X.; Jubault, P.; Poisson, T. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15262–15266.
- 136 Appella, D. H.; Moritani, Y.; Shintani, R.; Ferreira, E. M.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9473–9474.
- 137 Yang, X.; Kalita, S. J.; Maheshuni, S.; Huang, Y.-Y. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *392*, 35–48.
- 138 Petasis, N. A.; Akritopoulou, I. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 583–586.
- 139 Han, F.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5270–5298.
- 140 Cherney, A. H.; Kadunce, N. T.; Reisman, S. E. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9587–9652.
- 141 Leonori, D.; Aggarwal, V. K. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3174–3183.
- 142 Lachance, H.; Lu, X.; Gravel, M.; Hall, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10160–10161.
- 143 Lee, K.; Zhugralin, A. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253–7255.
- 144 O'Brien, J. M.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7712–7715.
- 145 Nguyen, T.; Chen, P.-A.; Setthakarn, K.; May, J. *Molecules* **2018**, *23*, 2317–2353.
- 146 Candeias, N. R.; Montalbano, F.; Cal, P. M. S. D.; Gois, P. M. P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6169–6193.
- 147 Petasis, N. A.; Zavialov, I. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11798–11799.
- 148 Kennedy, J. W. J.; Hall, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11586–11587.
- 149 Ishiyama, T.; Ahiko, T.; Miyaura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12414–12415.
- 150 Wada, R.; Oisaki, K.; Kanai, M.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8910–8911.
- 151 Jain, P.; Antilla, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11884–11886.
- 152 Chong, J. M.; Shen, L.; Taylor, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1822–1823.
- 153 Wu, T. R.; Chong, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3244–3245.
- 154 Wu, T. R.; Chong, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4908–4909.
- 155 Turner, H. M.; Patel, J.; Niljianskul, N.; Chong, J. M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5796–5799.

- 156 Lou, S.; Moquist, P. N.; Schaus, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12660–12661.
- 157 Barnett, D. S.; Moquist, P. N.; Schaus, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8679–8682.
- 158 Bishop, J. A.; Lou, S.; Schaus, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4337–4340.
- 159 Lou, S.; Schaus, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6922–6923.
- 160 Barnett, D. S.; Schaus, S. E. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4020–4023.
- 161 Lundy, B. J.; Jansone-Popova, S.; May, J. A. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4958–4961.
- 162 Zhang, Y.; Li, N.; Qu, B.; Ma, S.; Lee, H.; Gonnella, N. C.; Gao, J.; Li, W.; Tan, Z.; Reeves, J. T.; Wang, J.; Lorenz, J. C.; Li, G.; Reeves, D. C.; Premasiri, A.; Grinberg, N.; Haddad, N.; Lu, B. Z.; Song, J. J.; Senanayake, C. H. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1710–1713.
- 163 Alam, R.; Vollgraff, T.; Eriksson, L.; Szabó, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11262–11265.
- 164 Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412–443.
- 165 Armstrong, R.; Aggarwal, V. *Synthesis* **2017**, *49*, 3323–3336.
- 166 Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- 167 Namirembe, S.; Morken, J. P. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3464–3474.
- 168 Fyfe, J. W. B.; Watson, A. J. B. *Chem* **2017**, *3*, 31–55.
- 169 Carreras, J.; Caballero, A.; Pérez, P. J. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 329–343.
- 170 Xu, L.; Zhang, S.; Li, P. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8848–8858.
- 171 Duret, G.; Quinlan, R.; Bisseret, P.; Blanchard, N. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5366–5382.
- 172 Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15–34.
- 173 Burgess, K.; Ohlmeyer, M. J. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- 174 Kiesewetter, E. T.; O'Brien, R. V.; Yu, E. C.; Meek, S. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6026–6029.
- 175 Wang, C.; Tobrman, T.; Xu, Z.; Negishi, E. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4092–4095.
- 176 Ohmura, T.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4990–4991.
- 177 Hu, T.-J.; Zhang, G.; Chen, Y.-H.; Feng, C.-G.; Lin, G.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2897–2900.
- 178 Jang, W. J.; Lee, W. L.; Moon, J. H.; Lee, J. Y.; Yun, J. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1390–1393.
- 179 Knapp, D. M.; Gillis, E. P.; Burke, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6961–6963.
- 180 Noguchi, H.; Hojo, K.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 758–759.

- 181 Hammett, L. P. *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 125–136.
- 182 Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96–103.
- 183 Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801–2803.
- 184 Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063–7064.
- 185 Brégent, T.; Bouillon, J.-P.; Poisson, T. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7688–7693.
- 186 Brégent, T.; Bouillon, J.-P.; Poisson, T. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 13966–13970.
- 187 Cismesia, M. A.; Yoon, T. P. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5426–5434.
- 188 Palomo, C.; Oiarbide, M.; Dias, F.; López, R.; Linden, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3307–3310.
- 189 Weise, C. F.; Lauridsen, V. H.; Jørgensen, K. A. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3537–3546.
- 190 Chan, Y.-C.; Yeung, Y.-Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3483–3487.
- 191 Su, L.; Sun, K.; Pan, N.; Liu, L.; Sun, M.; Dong, J.; Zhou, Y.; Yin, S.-F. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3399–3402.
- 192 Yan, Q.; Xiao, G.; Wang, Y.; Zi, G.; Zhang, Z.; Hou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1749–1756.
- 193 Smith, C. R.; Mans, D. J.; RajanBabu, T. V. *Org. Synth.* **2008**, *85*, 238–247.
- 194 Hamilton, J. Y.; Sarlah, D.; Carreira, E. M. *Org. Synth.* **2015**, *92* (1–12), 20.
- 195 Park, Y.; Yun, J. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8779–8782.
- 196 Barbato, K. S.; Luan, Y.; Ramella, D.; Panek, J. S.; Schaus, S. E. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5812–5815.
- 197 Ma, Y.; Reddy, B. R. P.; Bi, X. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9860–9863.
- 198 Feng, L.; Hu, T.; Zhang, S.; Xiong, H.-Y.; Zhang, G. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9487–9492.
- 199 Hiraoka, S.; Hirata, K.; Shionoya, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3814–3818.
- 200 Percec, V.; Rudick, J. G.; Peterca, M.; Wagner, M.; Obata, M.; Mitchell, C. M.; Cho, W.-D.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15257–15264.
- 201 Mykhailiuk, T. S. K.; Afonin, S.; Ulrich, A. S.; Komarov, I. V. *Synthesis* **2008**, *11*, 1757–1760.
- 202 Wang, C.; Wu, C.; Ge, S. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7585–7589.
- 203 Churches, Q. I.; Hooper, J. F.; Hutton, C. A. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5428–5435.

- ²⁰⁴ Yan, Q.; Shen, X.; Zi, G.; Hou, G. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5961–5964.
- ²⁰⁵ Kim, H. R.; Jung, I. G.; Yoo, K.; Jang, K.; Lee, E. S.; Yun, J.; Son, S. U. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 758–760.
- ²⁰⁶ Yuan, W.; Ma, S. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 7266–7268.
- ²⁰⁷ Kim, H. R.; Yun, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2943–2945.
- ²⁰⁸ Hong, T.; Zhang, Z.; Sun, Y.; Tao, J.-J.; Tang, J.-D.; Xie, C.; Wang, M.; Chen, F.; Xie, S.-S.; Li, S.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10244–10249.
- ²⁰⁹ Clarkson, G. C.; Docherty, G.; North, C. L.; Woodward, G.; Wills, M. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8079–8087.
- ²¹⁰ Mechsner, B.; Henßen, B.; Pietruszka, J. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 7674–7681.
- ²¹¹ Narute, S.; Parnes, R.; Toste, F. D.; Pappo, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16553–16560.
- ²¹² Qu, S.; Greenhalgh, M. D.; Smith, A. D. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2816–2823.
- ²¹³ Wongma, K. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 1533–1540.
- ²¹⁴ Hatano, M.; Maki, T.; Moriyama, K.; Arinobe, M.; Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16858–16860.

Développement de nouvelles méthodologies photocatalysées d'isomérisation $E \rightarrow Z$ d'oléfines trisubstituées.

Mots clés : Photochimie – Isomérisation – Alcènes – Cuivre – Bore – Binaphtol

Résumé :

L'utilisation de la lumière UV-visible pour promouvoir une réaction est de plus en plus populaire. Par comparaison aux processus thermiques, la photochimie se base sur l'excitation sélective d'un composé par absorption de la lumière qui conduit à des réactions initiées par le rayonnement. Parmi ces transformations photochimiques, l'isomérisation $E \rightarrow Z$ d'oléfines révèle un intérêt tout particulier. Les travaux présentés dans ce manuscrit abordent de nouvelles méthodologies d'accès aux isomères (Z). Tout d'abord, l'utilisation d'un complexe de cuivre permet, par formation d'un chromophore intermédiaire, d'accéder à des dérivés cinnamiques de configuration (Z). Par la suite, la coordination d'un binaphtol sur un vinylborane permet de former un chromophore qui, après irradiation, donne accès aux isomères (Z) correspondants. Enfin, la dernière partie est dédiée aux perspectives envisagées au laboratoire pour le développement de nouvelles méthodologies basé sur ces travaux.

Development of new photocatalyzed $E \rightarrow Z$ *contra*-thermodynamic isomerization of trisubstituted olefins.

Keywords : Photochemistry – Isomerization – Alkenes – Copper – Boron – Binaphthol

Abstract :

The use of UV-visible light to promote a reaction is nowadays a popular approach. In comparison to the thermal processes, photochemistry relies on the selective excitation of a compound by absorption of light which leads to reactions initiated by radiation. Among these photochemical transformations, the $E \rightarrow Z$ isomerization of olefins is of particular interest. The work presented in this manuscript discusses new methodologies to access (Z) isomers. First, the use of a copper complex allows, by formation of a transient chromophore species, to access (Z)-cinnamates derivatives. Subsequently, the coordination of a binaphthol on vinylboranes favor the formation of a chromophore which, after irradiation, gives access to the corresponding (Z) isomers. Finally, the last part is dedicated to the perspectives considered in the laboratory for the development of new methodologies based on this work.