



HAL
open science

Recyclage du CO₂: Une alternative à la pétrochimie pour la synthèse de molécules azotées

Enguerrand Blondiaux

► **To cite this version:**

Enguerrand Blondiaux. Recyclage du CO₂: Une alternative à la pétrochimie pour la synthèse de molécules azotées. Catalyse. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112151 . tel-01212452

HAL Id: tel-01212452

<https://theses.hal.science/tel-01212452>

Submitted on 6 Oct 2015

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.



UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 470 :
CHIMIE DE PARIS SUD

Laboratoire de Chimie Moléculaire et Catalyse pour l'Énergie

THÈSE DE DOCTORAT

CHIMIE

par

Enguerrand BLONDIAUX

**Recyclage du CO₂ : une alternative à la pétrochimie pour la
synthèse de molécules azotées**

Date de soutenance : 15/09/2015

Composition du jury :

Directeur de thèse :

Thibault CANTAT

Ingénieur de recherche (CEA Saclay)

Rapporteurs :

Gilles ALCARAZ
Nicolas MÉZAILLES

Directeur de recherche CNRS (Univ. de Toulouse)
Directeur de recherche CNRS (Univ. de Toulouse)

Examineurs :

Frédéric BANSE
Thibault CANTAT
Aïcha EL KHAMLI

Professeur (Université Paris-Sud)
Ingénieur de recherche (CEA Saclay)
Ingénieur (ADEME)

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 470 :
CHIMIE DE PARIS SUD

Laboratoire de Chimie Moléculaire et Catalyse pour l'Énergie

THÈSE DE DOCTORAT

CHIMIE

par

Enguerrand BLONDIAUX

Recyclage du CO₂ : une alternative à la pétrochimie pour la
synthèse de molécules azotées

Avant-propos

Considérations générales

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués dans le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Catalyse pour l'Énergie (LCMCE) sur le centre CEA de Saclay (France) sous la direction du Dr Thibault Cantat. La lecture du chapitre 1 n'est pas indispensable pour comprendre les chapitres 2, 3 et 4. Les chapitres 3 et 4 découlent du chapitre 2. Ils peuvent être lus indépendamment mais sont étroitement connectés.

Les références bibliographiques sont numérotées sur l'ensemble du document et sont regroupées à la fin de celui-ci.

Les composés chimiques sont numérotés indépendamment entre chaque partie.

Le texte adopte les rectifications orthographiques du français de 1990 d'après les recommandations du *Journal Officiel*.

Dans l'ensemble du document, les rendements des réactions sont appréciés de la façon suivante :

- >95 % = excellent
- 90–94 % = très bon
- 70–89 % = bon
- 50–69 % = moyen
- 30–49 % = faible
- <30 % = très faible

Sur l'ensemble des figures, l'atome de carbone provenant du CO₂ est indiqué en gras et les atomes d'oxygène provenant du CO₂ sont indiqués en rouge.

Listes des acronymes, abréviations et notations

Acronymes et abréviations

- BDE : énergie de dissociation de liaison, de l'anglais bond dissociation energy
- cat : catalyseur
- conv. : conversion
- CPG/SM : chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse
- DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité, de l'anglais density functional theory
- DRX : diffraction des rayons X
- FFF : Fédération française de football
- FLP : paire de Lewis frustrée, de l'anglais frustrated Lewis pair
- NBO : orbitales naturelles de liaison, de l'anglais natural bond orbital
- ORTEP : Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot, nom d'un logiciel d'illustration de structures cristallographiques
- Rdt : rendement
- RMN : résonance magnétique nucléaire ; s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, quint : quintuplet, sept : septuplet, m : multiplet, l : large.
- TOF : fréquence de rotation, de l'anglais turnover frequency
- TON : nombre de rotation, de l'anglais turnover number
- TS : état de transition, de l'anglais transition state
- éq : équivalent

Produits chimiques

- BBN : 9-borabicyclo-[3.3.1]-nonyle
- Bn : benzyle
- Bu : butyle
- BV : base de Verkade
- CaH₂ : hydrure de calcium
- CatBH : catécholborane
- CO₂ : dioxyde de carbone
- CH₂Cl₂ : dichlorométhane
- CH₃CN : acétonitrile
- Cy : cyclohexyle
- DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
- DBN : 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène
- DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
- DMAP : 4-diméthylaminopyridine
- DMF : diméthylformamide
- DMSO : diméthylsulfoxyde
- dppBz : 1,2-Bis(diphénylphosphino)benzène
- dppe : 1,2-di(diphénylphosphino)éthane
- Et : éthyle

- IMes : *N,N'*-di(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène
- *i*Pr : isopropyle
- IPr : *N,N'*-di(2,6-diisopropylphényl)imidazol-2-ylidène
- ItBu : *N,N'*-di-tert-butylimidazol-2-ylidène
- Me : méthyle
- MeOBBN : *B*-méthoxy-9-borabicyclo-[3.3.1]-nonane
- Mes : mésityle
- MeTBD : 7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène
- NEt₃ : triéthylamine
- PCy₃ : tricyclohexylphosphine
- PinBH : pinacolborane
- PMHS : polyméthylhydrosiloxane
- PS : Proton-sponge®, nom commercial du 1,8-di(diméthylamino)naphthalène
- PyO : pyridine *N*-oxyde
- TEMPO : (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy
- TBD : 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène
- tBu : tert-butyle
- THF : tétrahydrofurane
- TMDS : tétraméthylsiloxane
- Tmm : triméthylèneméthane
- 9-BBN-H : 9-borabicyclo[3.3.1]nonane
- 9-BBN-I : B-iodo-9-borabicyclo[3.3.1]nonane
- PP₃ : tri[2-(diphénylphosphino)éthyl]phosphine

Notations et unités

- D : Debye
- F : Farad
- Gt : gigatonne, soit un milliard de tonnes
- h : heure
- Hz : hertz
- J : constante de couplage
- kcal : kilocalorie
- kg : kilogramme
- L : litre
- min : minute
- mmol : millimole
- mol : mole
- Mt : million de tonne
- N : nucléophilie d'après l'échelle de Mayr
- ppm : partie par million
- t : tonne
- Å : ångström
- °C : degré Celsius
- δ : déplacement chimique
- ΔG : variation d'enthalpie libre
- ΔH : variation d'enthalpie
- € : euro

Table des matières

AVANT-PROPOS	5
CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES	5
LISTES DES ACRONYMES, ABRÉVIATIONS ET NOTATIONS	6
TABLE DES MATIÈRES	7
INTRODUCTION	9
CHAPITRE 1 : LE DIOXYDE DE CARBONE, D'UN GAZ À EFFET DE SERRE VERS UNE RESSOURCE	11
1. LE DIOXYDE DE CARBONE	13
2. PROBLÉMATIQUES SOCIOÉCONOMIQUES LIÉES AU CO ₂	20
3. UTILISATIONS DU CO ₂	29
4. PRODUCTION DU CO ₂	32
CHAPITRE 2 : UNE APPROCHE DIAGONALE POUR LE RECYCLAGE DU CO₂	35
1. RECYCLAGE ET VALORISATION CHIMIQUE DU CO ₂	37
2. CONTRAINTES LIÉES À LA VALORISATION CHIMIQUE DU CO ₂	48
3. PRÉSENTATION DU SUJET DE THÈSE	66
CHAPITRE 3 : HYDROSILYLATION ORGANOCATALYTIQUE DU CO₂ EN MOLÉCULES AZOTÉES	69
1. BASES DE VERKADE POUR LA RÉDUCTION VERTICALE DU CO ₂	71
2. RÉDUCTION DU CO ₂ EN FORMAMIDES ET EN FORMAMIDINES	76
3. RÉDUCTION DES AMIDES EN AMINES POUR LA VALORISATION DU CO ₂	88
4. RÉDUCTION DU CO ₂ EN MÉTHYLAMINES	99
5. RÉDUCTION DU CO ₂ EN AMINALS	112
6. RÉDUCTION DU CO ₂ PAR HYDROSILYLATION : BOUCLER LA BOUCLE	124

CHAPITRE 4 : HYDROBORATION ORGANOCATALYTIQUE DU CO₂ EN MOLÉCULES AZOTÉES	127
1. RÉDUCTION DU CO ₂ EN MÉTHANOL.....	129
2. RÉDUCTION DU CO ₂ EN MÉTHYLAMINES.....	152
3. ÉTAT DE L'ART SUR LA RÉDUCTION DU CO ₂ EN MÉTHYLAMINES	173
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	183
1. CONCLUSIONS	183
2. PERSPECTIVES	185
PARTIE EXPÉRIMENTALE	189
1. GÉNÉRALITÉS	191
2. PROCÉDURES DU CHAPITRE 3 : HYDROSILYLATION DU CO ₂	192
3. PROCÉDURES DU CHAPITRE 4 : HYDROBORATION DU CO ₂	214
RÉFÉRENCES.....	253
ANNEXES	265
1. BIBLIOGRAPHIE.....	265
2. ARTICLES RELATIFS À CETTE THÈSE	265
3. CONGRÈS ET CONFÉRENCES.....	266
4. REMERCIEMENTS	267

Introduction

La concentration du dioxyde de carbone dans l'atmosphère a atteint en février 2015 le seuil symbolique des 400 ppm, contre moins de 280 ppm en 1850 avant la révolution industrielle. Ce gaz à effet de serre est en grande partie responsable des dérèglements climatiques observés depuis des décennies et il est donc urgent de rechercher des technologies efficaces permettant de réduire ses émissions. Parmi les solutions proposées figure la fabrication de consommables chimiques à partir du CO₂.

En effet, les ressources carbonées fossiles comme le pétrole, le charbon ou le gaz naturel servent de matières premières pour 95 % des consommables chimiques organiques. L'amenuisement des ressources pétrolières et l'accumulation du CO₂ résultant de leur utilisation posent donc un problème écologique, énergétique et de disponibilité en matières premières pour l'industrie chimique.

Dans ce contexte, il convient donc de proposer de nouvelles voies de synthèse des consommables chimiques à partir du CO₂, de manière à construire une industrie durable basée sur l'utilisation de ressources carbonées renouvelables. Contourner la pétrochimie et valoriser au maximum son déchet carboné, le CO₂, pour fabriquer des produits chimiques sans vocation énergétique représente donc un enjeu scientifique de premier plan. En effet, le recyclage du CO₂ présente le double avantage d'économiser des ressources fossiles tout en évitant une augmentation des émissions de ce gaz à effet de serre par leur utilisation.

En suivant cette approche, ces travaux de thèse s'intéressent à la production de molécules azotées (engrais, solvants, réactifs azotés) en alternative à la pétrochimie, à partir du CO₂ comme source de carbone et d'amines comme source d'azote. Cette thèse s'articule autour du contexte et

des problématiques liées au recyclage du CO₂ (Chapitre 1), de l'état de l'art sur la fabrication de produits chimiques à partir du CO₂ et des stratégies mises en places pour le faire (Chapitre 2), de la synthèse de molécules azotées variées par hydrosilylation (Chapitre 3) et de la synthèse du méthanol et de méthylamines, des molécules de bases de l'industrie chimique, par hydroboration (Chapitre 4).

Chapitre 1 : Le dioxyde de carbone, d'un gaz à effet de serre vers une ressource

TABLE DES MATIÈRES

1. LE DIOXYDE DE CARBONE	13
1.1. HISTORIQUE DU CO ₂	13
1.1.1. <i>Un gaz connu de longue date</i>	13
1.1.2. <i>Découverte et premières utilisations</i>	13
1.1.3. <i>L'eau gazeuse</i>	14
1.1.4. <i>L'acide carbonique : gaz puis liquide puis solide</i>	15
1.1.5. <i>Industrialisation</i>	15
1.2. OCCURRENCE DU CO ₂ DANS LA NATURE.....	18
1.2.1. <i>Lithosphère</i>	18
1.2.2. <i>Atmosphère</i>	18
1.2.3. <i>Hydrosphère</i>	18
1.2.4. <i>Biosphère</i>	19
1.2.5. <i>Cycle du CO₂</i>	19
2. PROBLÉMATIQUES SOCIOÉCONOMIQUES LIÉES AU CO₂	20
2.1. ÉMISSIONS DE CO ₂	20
2.2. EFFETS DE L'ACCUMULATION DANS L'ATMOSPHÈRE	25
2.3. TECHNOLOGIE POUR LA RÉDUCTION DES ÉMISSIONS DE CO ₂	26

2.3.1. <i>Problématique</i>	26
2.3.2. <i>Amélioration des énergies carbonées</i>	26
2.3.3. <i>Énergies alternatives</i>	27
2.3.4. <i>Stockage du CO₂</i>	27
2.3.5. <i>Recyclage du CO₂</i>	28
3. UTILISATIONS DU CO₂	29
3.1. UTILISATIONS SANS TRANSFORMATION DU CO ₂	29
3.1.1. <i>Industrie alimentaire</i>	29
3.1.2. <i>Usages divers</i>	29
3.1.3. <i>Récupération améliorée du pétrole</i>	30
3.2. UTILISATION AVEC TRANSFORMATION DU CO ₂	30
4. PRODUCTION DU CO₂	32
4.1. SOURCES DE CO ₂ PUR	32
4.2. À PARTIR DES USINES D'AMMONIAC ET D'HYDROGÈNE	32
4.3. À PARTIR DES GAZ DE COMBUSTION.....	32
4.4. ÉCONOMIE DU CO ₂	33

1. Le dioxyde de carbone

1.1. Historique du CO₂

1.1.1. Un gaz connu de longue date

L'existence du dioxyde de carbone (CO₂) est connue depuis des temps très anciens. En effet, dans son œuvre *Histoire naturelle* publiée vers l'an 77, le naturaliste grec Pline l'Ancien fait mention de la présence de gaz mortels à l'intérieur de cavernes, comme la Grotte du Chien près de Naples, qui s'avèreront être du CO₂^[1]. Durant la Grèce antique, certains lieux ont aussi attiré l'attention à cause d'eau frémissante bulleuse sortant des profondeurs de la Terre, que l'on sait maintenant être de l'eau contenant du dioxyde de carbone. Cette eau formait naturellement de l'acide carbonique, qui dissolvait dans celle-ci des sels minéraux provenant des roches de la croûte terrestre, donnant ainsi naissance à de l'eau minérale. Des pouvoirs de guérison furent rapidement attribués à ces eaux, amenant les Grecs à y ériger à proximité des temples dédiés à Asclépios, le dieu de la médecine, créant les prémices des cures thermales. Ces croyances furent peu à peu abandonnées après la chute de l'Empire romain au V^e siècle ap. J.-C., puis réintroduites progressivement par les alchimistes au Moyen Âge^[2].

1.1.2. Découverte et premières utilisations

Avec la scission progressive entre alchimie, art sacré et profane, et chimie, science expérimentale, à partir du début du XVII^e siècle, de plus en plus de scientifiques essayent d'analyser la composition de ces eaux gazeuses. Vers 1610, le chimiste, alchimiste et médecin Jean-Baptiste Van Helmont (1579-1644) découvre l'existence des gaz. Il observe qu'en brûlant du charbon de bois en vase clos, la masse des cendres résultantes est inférieure à celle initiale du charbon. Il en déduit que la masse manquante, dans les faits le dioxyde de carbone, est une substance invisible qu'il nomme *spiritus sylvestre* (esprit sauvage en latin). Il retrouve ensuite cette même substance dans l'air, et dans l'eau gazeuse^[2]. À la suite de ces travaux, le chimiste irlandais Robert Boyle (1627-1691) soumet en 1662 sa loi des gaz, qui relie la pression et le volume d'un gaz à température constante, basée sur des expériences sur l'eau gazeuse. Quelques décennies plus tard, le médecin néerlandais Herman Boerhaave (1668-1738) émet l'hypothèse que ces gaz peuvent prendre part à des réactions chimiques.

Cette hypothèse sera démontrée pour la première fois en 1754 dans la thèse de Joseph Black (1728-1799), médecin et chimiste écossais. Il démontre que la chaux vive (oxyde de calcium, CaO) est

capable d'absorber le dioxyde de carbone pour former de la craie (carbonate de calcium, CaCO_3), et que ce procédé est réversible quand la craie est chauffée. À cause de cette notion nouvelle qu'un gaz peut être contenu dans un solide, il nomme le CO_2 « air fixé ». Il démontre ainsi que le dioxyde de carbone est une entité à part entière, et on lui attribuera bien après sa mort la paternité de la découverte du CO_2 ^[3]. En 1772, le philosophe et chimiste anglais Joseph Priestley, qui vivait à proximité d'une brasserie, s'intéresse à ce gaz et publie un ouvrage intitulé *Impregnating Water with Fixed Air* dans lequel il décrit un processus consistant à verser de l'acide sulfurique sur de la craie afin de produire du dioxyde de carbone, qu'il piège ensuite dans un bol d'eau, inventant le premier procédé de fabrication d'eau gazeuse^[1-2]. Dans le même temps, le chimiste suédois Torbern Bergman, souffrant de crachements de sang et de tremblement, constate que des cures d'eau gazeuse ont un effet bénéfique sur sa maladie. Il cherche alors lui aussi à recréer cette eau et publie ses travaux en 1773 dans un ouvrage intitulé *The Chemical Investigation of Spring Water in and around Uppsala*^[2].

1.1.3. L'eau gazeuse

Les travaux de Bergman permettent alors à l'un de ses élèves, Johan Gottlieb Gahn, d'établir en 1776 la première usine de production d'eau gazeuse, la Nya Mineralvattenfabriken, à Falun en Suède. Au Royaume-Uni, la première usine ouvre à Manchester en 1781^[2]. Puis, en 1783, l'horloger allemand Johann Jacob Schweppe fonde la sienne à Genève, l'eau étant destinée à être vendue aux médecins pour la prescrire à leurs patients. Le produit peine à décoller, avant que Schweppe ne s'associe avec un ingénieur de Genève, Nicolas Paul, et un pharmacien, Henri Albert Gosse, ce dernier lui apportant la reconnaissance du monde médical nécessaire à la vente de son produit^[4]. Ils fondent à Londres en 1790 une usine de production d'eau gazeuse, mais la concurrence est rude. À la suite de la déclaration de guerre de la France à l'Angleterre du 1^{er} février 1793 lors de la Guerre de la Première Coalition, Paul et Gosse quittent le groupe. Schweppe commercialise alors son eau sous trois catégories : simple, double ou triple puissance. Cette dernière reçoit le nom commercial de *Tooth Lotion of Soda*, et le terme soda entre ainsi en vigueur dans le langage courant, attesté dès 1798 sur une publicité sous le nom *Soda Water*. L'eau de Schweppe est depuis toujours commercialisée sous le nom bien connu de Schweppes, désormais dans plus de 180 pays à travers le monde^[4]. Conçus à la base comme des médicaments, les sodas deviennent ensuite avec la révolution industrielle des boissons, dont les plus connus restent les américains Coca-Cola, créé en 1886 par John Pemberton pour soigner son addiction à la morphine, et Pepsi Cola, créé en 1893 sous le nom Brad's Drink pour soigner la dyspepsie et les troubles digestifs^[2].

1.1.4. L'acide carbonique : gaz puis liquide puis solide

Entretemps, en 1782, le chimiste français Antoine Lavoisier réalise une avancée d'envergure dans l'histoire du dioxyde de carbone. Il met en évidence le fait que ce gaz est le produit de la combustion du carbone avec le dioxygène, et démontre que l'air fixé est en réalité composé exclusivement de carbone (entre 23,5 et 28,9 % en masse) et d'oxygène (entre 71,1 et 76,5 % en masse). Lavoisier appelle alors ce gaz acide carbonique^[1]. Il prendra ensuite le nom de dioxyde de carbone, l'acide carbonique désignant alors le composé H_2CO_3 qui se forme par ajout de CO_2 dans l'eau.

Le dioxyde de carbone est ensuite liquéfié pour la première fois en 1823 par les chimistes britanniques Humphry Davy et Michael Faraday, puis l'inventeur français Adrien Jean-Pierre Thilorier réalise l'expérience à plus grande échelle, en dépit du décès de son assistant dans une explosion en cours d'expérience^[2]. Continuant ses travaux, il décrit plus tard la première solidification du dioxyde de carbone (glace carbonique) à l'Académie française le 12 octobre 1835 : « J'ai eu l'honneur, dans la dernière séance, d'entretenir l'Académie des phénomènes qui accompagnent la liquéfaction du gaz acide carbonique ; je lui annonce aujourd'hui le fait important pour la science, de la solidification de ce gaz. »^[5]. Le physicien autrichien Johann August Natterer (1821-1900) devient dans les années 1840 le premier scientifique à obtenir des quantités significatives d'acide carbonique en utilisant une pompe à air récemment mise au point par J. Schembor.

1.1.5. Industrialisation

Se basant sur ces travaux, l'industrie du CO_2 se développe à grande échelle dans la deuxième moitié du XIXe siècle, principalement en Allemagne. W. Raydt met au point la fabrication industrielle du CO_2 en 1878, amenant la fondation de l'entreprise Schütz and Maschinenfabrik Sürth. Les procédés modernes permettent désormais d'extraire le CO_2 des eaux gazeuses naturelles et de le stocker, pour ensuite le réintroduire dans l'eau, pour la production de sodas par exemple. Il est aussi possible de fabriquer le CO_2 par fermentation dans les brasseries, 25 litres de mout permettant de produire environ 300 litres de gaz^[2].

Raydt, sur une idée de Federich Alfred Krupp, réalise une avancée importante dans l'industrialisation du CO_2 , ouvrant en 1884 à Berlin la première usine de production de dioxyde de carbone liquide, permettant un transport plus facile de la production. Le CO_2 liquide est alors exporté jusqu'aux États-Unis, qui finissent par développer eux-mêmes la technologie par l'intermédiaire de Jacob Baur, aboutissant à la création de l'entreprise Liquid Carbonic Acid Manufacturing Company en

1888. Cette entreprise, détenue par le géant américain du gaz Praxair, est toujours aujourd'hui le leader mondial du marché. La première usine de production de CO₂ solide ouvre quant à elle à Montréal au Canada en 1924, le CO₂ étant obtenue par l'extraction de gaz industriels ou dans des fours à chaux. Elle est suivie de peu par la Dry Ice Co., fondée au États-Unis en 1925, qui produit alors 150 tonnes par an, pour plus de 11 000 tonnes par jour dès 1937. Le CO₂ solide sert alors principalement pour la distribution de crèmes glacées et pour le transport de produits surgelés. Par compression, le Suisse Carba produit de la glace carbonique dès 1925, le procédé se répandant dans toute l'Europe dans les années 1930^[2].

À la même période se développent les extincteurs à base de mousse de bicarbonate de sodium et de sulfate d'aluminium, puis, dans les années 1960, la première usine de production de CO₂ supercritique est créée à Krasnodar en Russie, celui-ci se présentant comme une phase aussi dense qu'un liquide mais avec des propriétés de transport proches de celles d'un gaz^[2]. Enfin, la dernière grande avancée dans l'histoire du dioxyde de carbone a eu lieu en 2006, avec la fondation en Islande par la compagnie Carbon Recycling International de la première usine capable de capter le CO₂ issu de rejets industriels et de le convertir en méthanol, un carburant liquide^[6].

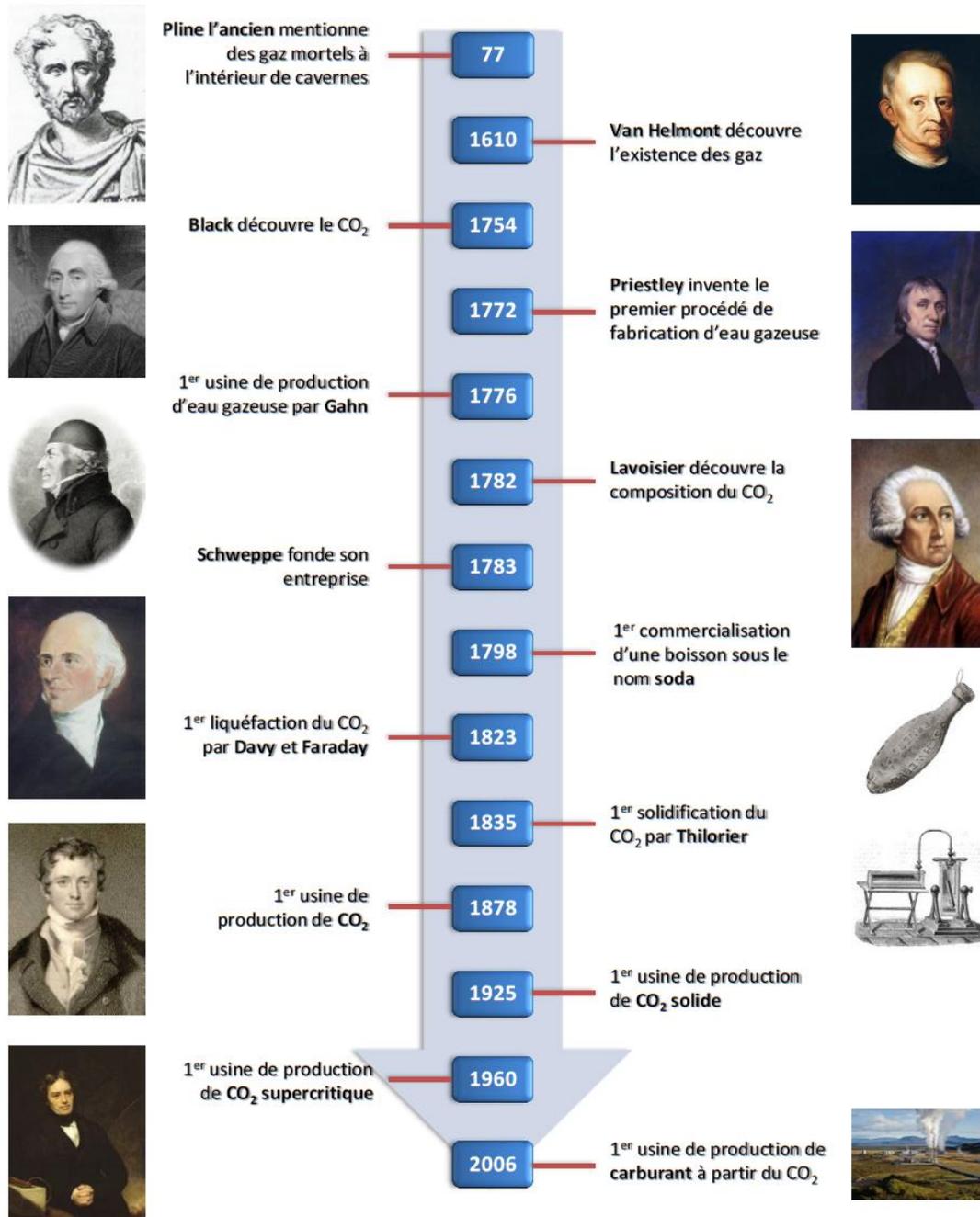


Figure 1 : Historique du CO₂

1.2. Occurrence du CO₂ dans la nature

1.2.1. Lithosphère

Le dioxyde de carbone est naturellement présent sur Terre en grande quantité. Dans la lithosphère, l'enveloppe rigide terrestre, on estime qu'il y a environ 55 millions de milliards de tonnes de CO₂ emprisonnés dans la croûte terrestre sous forme de chaux (carbonate de calcium), de dolomite (carbonate de calcium et de magnésium de formule CaMg(CO₃)₂), de carbonates d'autres métaux mais aussi de roches magmatiques. De ce fait, la Terre rejette constamment du CO₂ par l'intermédiaire des volcans, les roches magmatiques en fusion libérant un mélange de vapeur d'eau, de dihydrogène et de dioxyde de carbone. À cela s'ajoute le CO₂ contenu dans les eaux gazeuses naturelles^[1].

1.2.2. Atmosphère

L'atmosphère contient aussi naturellement du dioxyde de carbone, à environ un peu moins de 0,04 % de son volume total, ce qui en fait le quatrième gaz le plus abondant de l'atmosphère après le diazote (78,08 %), le dioxygène (20,95 %) et l'argon (0,93 %), les traces restantes comprenant une multitude de gaz dont par exemple le méthane, l'ozone ou le krypton^[7]. Cependant, le taux de CO₂ dans l'atmosphère avant la révolution industrielle du XIXe siècle était à un niveau stable de 0,03 % depuis des dizaines de milliers d'années. Moins de deux cents ans d'activité industrielle humaine ont fait grimper ce taux de plus de 30 %. L'atmosphère contient désormais environ 2750 milliards de tonnes de CO₂, alors que son niveau normal (celui d'avant la révolution industrielle) devrait être à environ 1700 milliards de tonnes. Le CO₂ est naturellement rejeté dans l'atmosphère par les volcans, les puits, les sources d'eau gazeuse, la combustion des matériaux carbonatés, la respiration des plantes et des animaux et la décomposition des matériaux organiques. Ces rejets sont contrebalancés par la photosynthèse, l'érosion des roches, ou encore la chimiosynthèse de certaines bactéries^[1, 8].

1.2.3. Hydrosphère

L'hydrosphère, qui comprend les océans, les mers et toutes les autres sources d'eau sur Terre, est capable de retenir environ un volume de CO₂ pour deux mille volumes d'eau, ce qui représente environ 140 000 milliards de tonnes de CO₂ stockables. Ce dioxyde de carbone existe sous forme de carbonates, d'hydrogénocarbonates, d'acide carbonique et de dioxyde de carbone lui-même. Un équilibre dynamique existe au niveau des hydrogénocarbonates labiles, les parties froides des océans absorbant le CO₂ et les parties chaudes le rejetant^[1].

1.2.4. Biosphère

Enfin, le dioxyde de carbone joue un rôle clé dans la biosphère par le phénomène de photosynthèse (Figure 2). Les feuilles des plantes absorbent du CO₂ et de l'eau et les convertissent avec l'énergie solaire et la chlorophylle en glucose. La plante convertit alors ce glucose en sucre et en amidon. L'ensemble des animaux ingurgitent ensuite plus ou moins directement ce glucose produit par les plantes, et l'utilise pour produire son énergie, rejetant du CO₂ et de l'eau dans le procédé inverse de la photosynthèse. Par l'intermédiaire du dioxyde de carbone, le carbone est ainsi continuellement échangé entre les plantes et les animaux^[1].

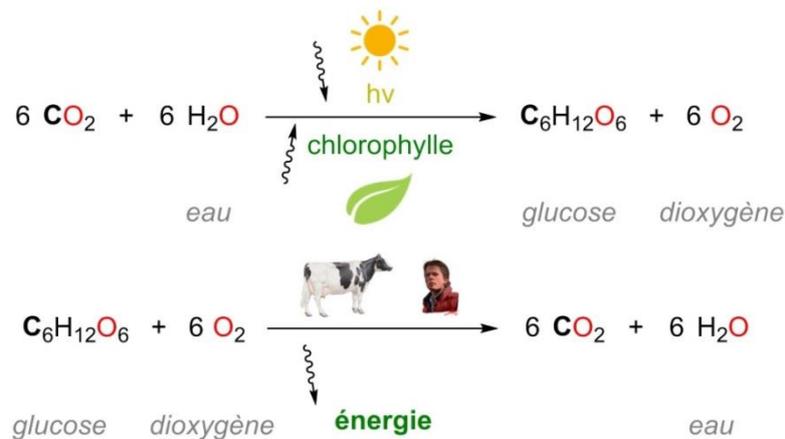


Figure 2 : Photosynthèse des plantes et respiration des plantes et des animaux

1.2.5. Cycle du CO₂

Le cycle du carbone sur Terre implique des échanges de plusieurs milliards de tonnes de CO₂ par an. Il est donc normal qu'il y ait du CO₂ dans l'atmosphère. Sans compter l'activité humaine, le bilan carbone de la Terre est en défaut (Tableau 1). Les plantes absorbent et rejettent chaque année environ 120 à 130 Gt(CO₂)¹ tandis que les échanges au niveau des océans impliquent un peu moins de 100 Gt(CO₂). Dans l'ensemble, la Terre est donc capable d'absorber annuellement environ 16 Gt(CO₂). Depuis des millénaires, la Terre stocke donc ce CO₂, sous forme d'hydrocarbures. Depuis les années 1850, cet équilibre est contrebalancé par l'activité humaine, qui émet 30 Gt(CO₂).an⁻¹ par l'industrie et la déforestation principalement, amenant sur Terre un bilan carbone positif anormal de 14 Gt(CO₂).an⁻¹. Alors que la Terre fait circuler naturellement environ 220 Gt(CO₂).an⁻¹, les quelques 30 Gt(CO₂).an⁻¹ émis par l'Homme suffisent donc à créer un déséquilibre. La problématique sur les émissions de CO₂ se situe alors sur cet excédent de 14 Gt(CO₂).an⁻¹ que la Terre ne peut pas absorber.

¹ Un Gt (gigatonne) représente un milliard de tonnes

Tableau 1 : Estimations des flux entrants et sortants du cycle du CO₂ sur Terre

	CO ₂ entrant en Gt(CO ₂)	CO ₂ sortant en Gt(CO ₂)
Biosphère		
Respiration des plantes	+60	
Photosynthèse des plantes		-130
Décomposition des plantes et animaux	+60	
Revégétation des plantes		-1
Hydrosphère		
Diffusion entre les océans et l'atmosphère	+90	-95
Bilan partiel avant activité humaine		-16
Activité humaine		
Industrie et déforestation	+30	
Bilan		+14

2. Problématiques socioéconomiques liées au CO₂

2.1. Émissions de CO₂

Le dioxyde de carbone est l'une des causes majeures du réchauffement climatique, étant donné qu'il s'agit d'un gaz à effet de serre qui représente à lui seul 77 % des émissions de ce type (hors vapeurs d'eau). Les autres gaz sont le méthane (14 %), l'oxyde nitreux (8 %) et d'autres gaz dont les gaz fluorés (1 %) (Figure 3).

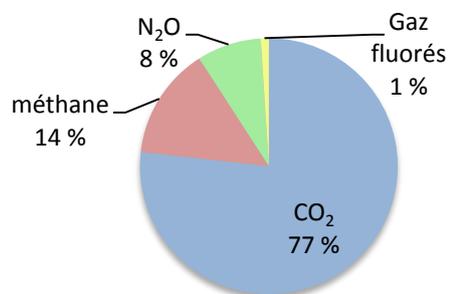


Figure 3 : Part des gaz à effet de serre

L'accumulation du CO₂ dans l'atmosphère ne cesse d'augmenter depuis la deuxième moitié du XVIII^e siècle, coïncidant avec la période de révolution industrielle. Le taux de CO₂ a ainsi grimpé d'un niveau normal de 278 ppm (partie par million)² en 1850 à 387 ppm en 2009^[9], pour atteindre le seuil symbolique des 400 ppm en mai 2013^[10]. L'origine de cette augmentation est l'utilisation massive des ressources carbonées non renouvelables (charbon, pétrole, gaz naturel, gaz de schiste,

² Un ppm de CO₂ représente une molécule de CO₂ dans un million de molécules contenues dans l'air, soit un pourcentage de 0,0001 %. 278 ppm représentent donc 0,0278 % soit environ 0,03 %.

etc.) par l'homme depuis 150 ans, qui rejettent du CO₂ après combustion (Figure 4). Les carburants provenant de ces ressources carbonées représentent aujourd'hui une part très majoritaire de 85 % de l'énergie utilisée dans le monde^[9]. Les 15 % restants incluent principalement l'énergie nucléaire et une part très minoritaire d'énergies renouvelables, comme l'énergie solaire, l'énergie marine, l'énergie éolienne ou la valorisation de la biomasse. Néanmoins, les carburants issus de ressources carbonées non renouvelables continuent et vont continuer à être largement utilisés dans les prochaines décennies, ce qui va aboutir à une augmentation encore plus importante des émissions de CO₂, et donc à une augmentation encore plus importante du réchauffement climatique.

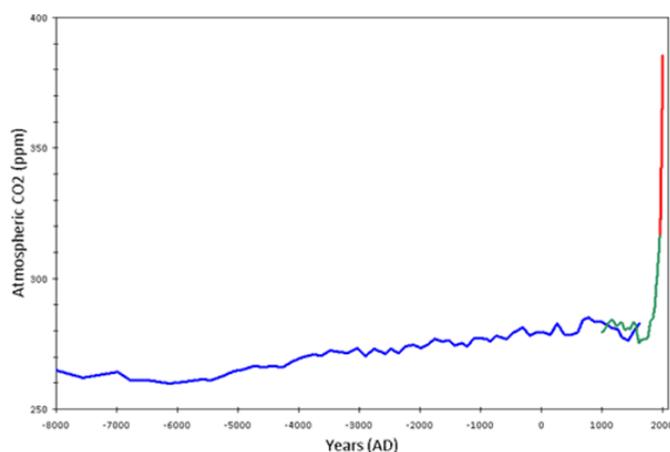
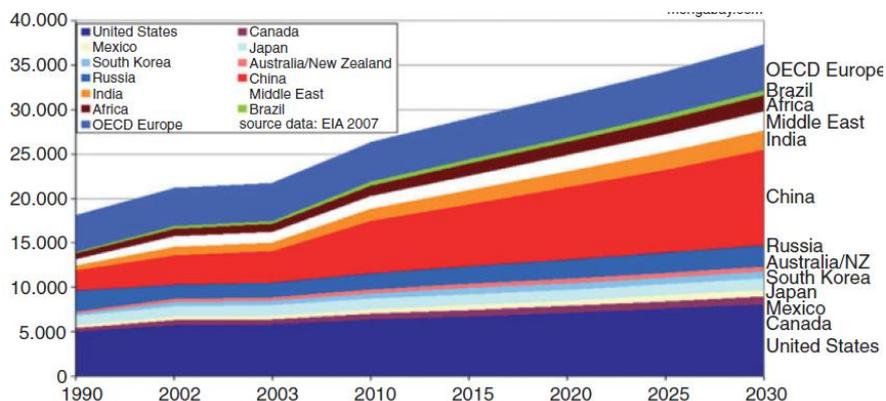


Figure 4 : Évolution du taux de CO₂ atmosphérique sur ces 10000 dernières années

L'attitude de l'ensemble des pays du monde reste très inégale sur les émissions de CO₂. Ainsi, la Chine et l'Inde, dont l'économie émergente nécessite de plus en plus de ressources carbonées, devraient voir leurs émissions de CO₂ doubler d'ici 2030. Les pays de l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE), regroupant les pays d'Europe, d'Amérique du Nord, le Japon, la Corée du Sud, l'Australie et la Nouvelle-Zélande, tablent sur une augmentation de 0,7 % par an de leurs émissions, alors que cette augmentation se situe aux alentours des 2,5 % pour les pays non-membres de l'OCDE. Ainsi, en 2009, la Chine est devenue le premier pays émetteurs de CO₂, dépassant les États-Unis^[9].

Au total, l'ensemble des pays du monde rejette annuellement (valeur en 2015) environ 31 Gt(CO₂).an⁻¹ (Figure 5). La Chine est donc le plus gros émetteur, avec 8,3 Gt(CO₂).an⁻¹, devant les États-Unis (5,4), l'Inde (2,0), la Russie (1,7) et le Japon (1,2), l'ensemble des pays de l'Union Européenne rejetant 3,7 Gt CO₂ par an (Figure 6). Parmi les vingt pays émettant le plus, on retrouve naturellement les pays développés de l'OCDE, mais aussi les Nouveaux Pays Industrialisée (NPI), ayant démarrés leurs croissances dans les années 1960 (Chine, Inde, Afrique du Sud, Mexique,

Indonésie, Brésil). Il est à noter que 71 % des émissions mondiales sont effectués par seulement six pays ou groupe de pays, à savoir la Chine, les États-Unis, l'Union Européenne, l'Inde, la Russie et le Japon^[11].



Les prévisions datent de 2005 et sont déjà nettement sous-estimées par rapport aux valeurs enregistrées en 2015

Figure 5 : Évolution et prévisions de l'évolution des émissions de CO₂ par pays entre 1990 et 2030

Il est cependant nécessaire de nuancer ces données par pays, chaque pays ne comptant pas le même nombre d'habitants. Ainsi, le diagramme des émissions par habitant en fonction de chaque pays pour l'année 2007 donne un classement complètement différent (Figure 7). Le Qatar arrive de loin en tête de ce classement avec le nombre très élevé de 55 tonnes de CO₂ émis par habitant et par an. Si l'ensemble des habitants de la planète émettait autant de CO₂ que les Qataris, environ 385 Gt(CO₂).an-1 seraient émis, soit plus de douze fois que ce qui est rejeté actuellement. Parmi les douze pays en tête de ce classement se trouvent six pays de la péninsule arabe dont l'économie est majoritairement basée sur l'exploitation du pétrole, d'où cette valeur élevée par habitants (Qatar, Koweït, Émirats Arabes Unis, Bahreïn, Oman et Arabie Saoudite). On retrouve aussi trois des plus gros émetteurs en globalité qui le restent par habitant, qui peuvent donc être considérés comme les plus importants émetteurs de CO₂ (États-Unis, Canada et Australie). Sont aussi présents le Luxembourg et deux petits pays dont l'économie repose à l'image des pays de la péninsule arabe quasiment exclusivement sur l'exploitation des hydrocarbures, à savoir le Brunei, et Trinité-et-Tobago, premier exportateur mondial de méthanol et d'ammoniac. Alors que les habitants de ces douze premiers pays rejettent tous plus de 15 t CO₂/habitant/an, la Chine n'est encore qu'à 4,9 t CO₂/habitant/an, au niveau de l'Azerbaïdjan et du Suriname et l'Inde à 1,4 t CO₂/habitant/an, comme l'Albanie et l'Angola^[11], mais leurs émissions décollent.

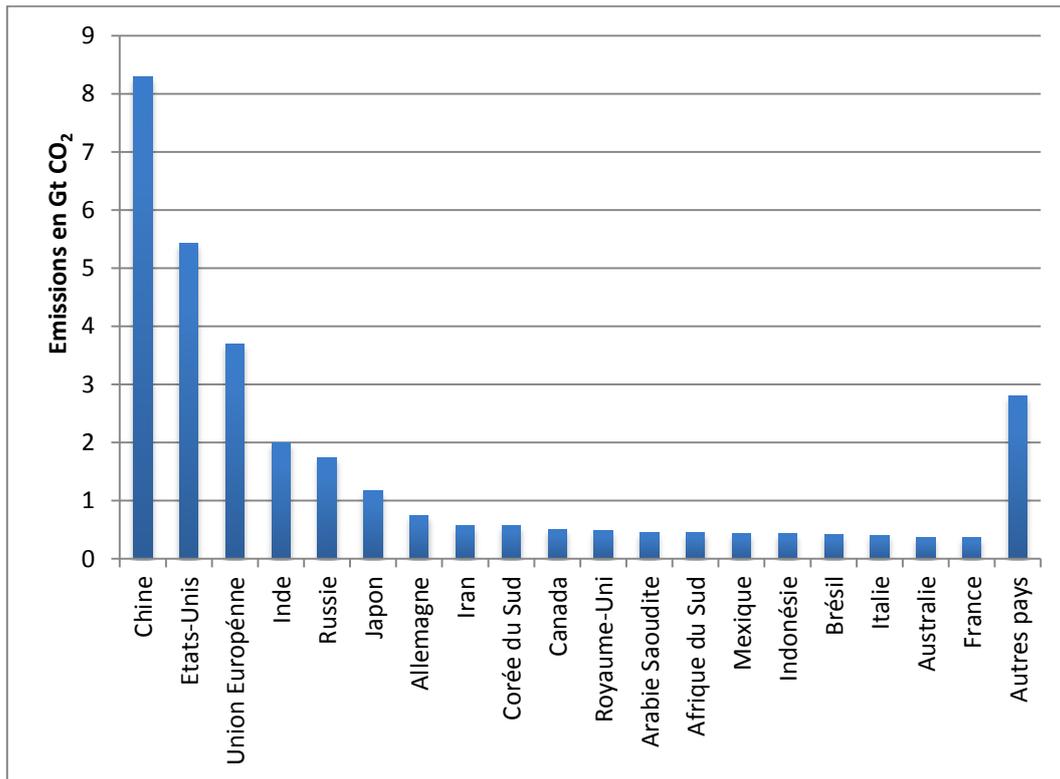


Figure 6 : Émissions totales de CO₂ par pays en 2007

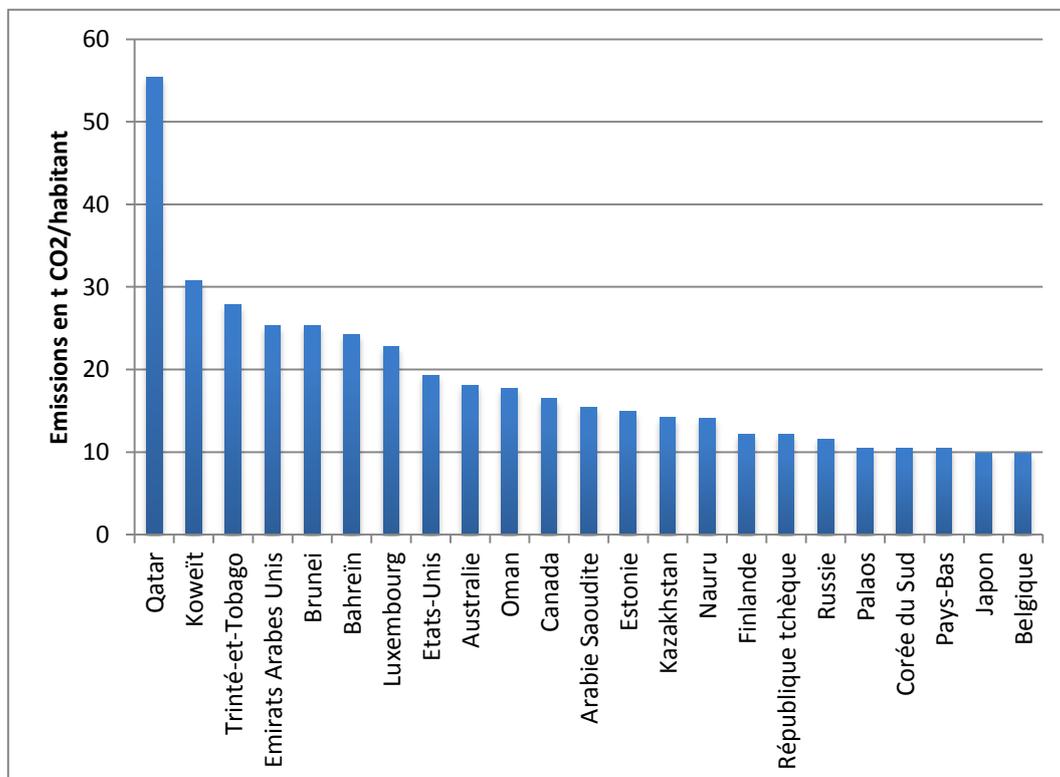
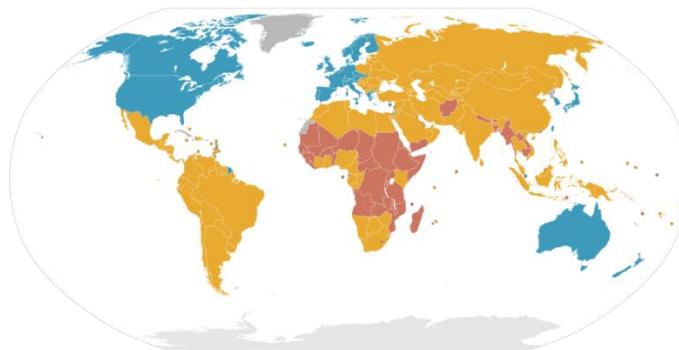


Figure 7 : Émissions de CO₂ par habitant et par pays en 2007

La majorité des Pays Développés à Économie de Marché (PDEM) tendent tout de même à vouloir réduire leurs émissions de gaz à effet de serre et donc de CO₂ en se tournant progressivement vers l'utilisation d'énergies renouvelables. Cependant, en dépit de ces efforts consentis, les nouveaux pays industrialisés mais aussi les pays émergents (Moyen-Orient, Asie centrale, Afrique du Nord, Amérique du Sud, Europe de l'Est) vont avoir besoin de plus en plus de ressources dans les prochaines décennies pour développer et consolider leur industrie. Leur transition énergétique ne pourra alors intervenir qu'après plusieurs décennies, suivant le même processus que celui entamé actuellement par les pays développés. À l'inverse, les pays les moins avancés (PMA), situés essentiellement en Afrique subsaharienne, n'ont pas encore effectué leur révolution industrielle. Leurs besoins en ressources carbonées pourraient donc exploser d'ici plusieurs décennies, s'accompagnant d'émissions exponentielles de CO₂ (Figure 8 et Figure 9).



Les pays en bleu sont les pays développés qui émettent le plus de CO₂ mais dont les rejets sont stables. Les pays en jaune sont les nouveaux pays industrialisés et les pays émergents dont les émissions en CO₂ augmentent fortement. Les pays en rouge sont les pays les moins avancés qui rejettent très peu de CO₂, mais qui n'ont pas encore fait leur transition industrielle.

Figure 8 : Carte du monde en fonction du développement des pays

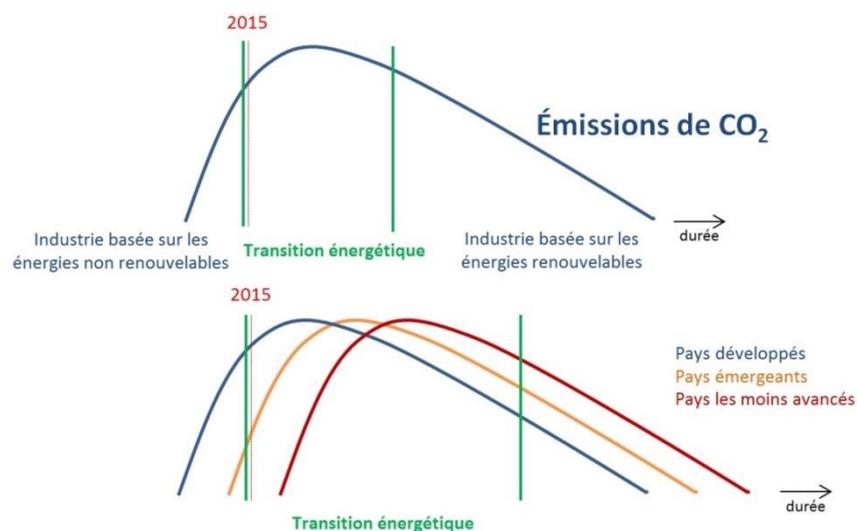


Figure 9 : Schéma des émissions de CO₂ en fonction de la transition énergétique

2.2. Effets de l'accumulation dans l'atmosphère

Le CO₂ continue aujourd'hui de s'accumuler massivement dans l'atmosphère, provoquant de sérieuses inquiétudes quant à son influence sur les changements climatiques observés depuis les années 1950. Ce gaz à effet de serre, rejeté inévitablement dans l'atmosphère en tant que déchet à cause de la production d'énergie et de son utilisation dans les transports et l'industrie notamment, implique directement une lente augmentation de la température à la surface de la Terre, d'après le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC)^[12].

Cette augmentation de la température s'accompagne d'une dilatation de l'eau et donc d'une augmentation du volume des mers et des océans. Cette montée du niveau des océans est particulièrement préoccupante dans les îles du Pacifique, où l'altitude maximale de nombreuses îles ne dépasse guère les quelques mètres. Les habitants de ces îles seront ainsi contraints de migrer dans les prochaines décennies. Ce constat a fait rentrer dans le langage courant au début des années 2000 le terme de réfugié écologique. Cependant, ce statut n'a pour l'instant aucune valeur juridique, mais l'ONU est en train d'étudier la possibilité d'en créer un, à l'image de celui de réfugié politique entré en vigueur dans le droit international en 1951. Les premiers réfugiés écologiques sont les habitants des îles Carteret, atoll de 2500 habitants pour une superficie de 0,6 km² en Papouasie-Nouvelle-Guinée. L'atoll, culminant à 1,5 mètre d'altitude, a vu le niveau de l'océan augmenter de dix centimètres en vingt ans. Cette augmentation, qui peut paraître faible, est malheureusement suffisante pour inonder les plantations d'eau salée, tuant les récoltes, et pour noyer les cocotiers sur les côtes, base de leur alimentation. Le gouvernement Papouasien finance et organise le rapatriement de la population depuis 2005 dans la ville de Buka^[13]. Dans le même registre, les Tuvalu, état de 12 200 habitants tentent de négocier avec le gouvernement néo-zélandais leur accueil par la Nouvelle-Zélande.

Cependant, arrêter d'émettre du CO₂ ne changerait pas la situation du jour au lendemain. Même si on coupait maintenant nos émissions de CO₂, cela prendrait des siècles pour retrouver une situation stable, qui ne serait même pas celle datant d'avant la révolution industrielle. Il est estimé qu'il faudrait entre 100 et 300 ans pour que le taux de CO₂ dans l'atmosphère se stabilise et quelques siècles pour que la température se maintienne. L'augmentation du niveau de la mer à cause de l'expansion thermique continuerait pendant plusieurs siècles à cause de l'augmentation de la température. Celle à cause de la fonte des glaces continuerait pendant plusieurs millénaires. Ce scénario est alarmant ; il va sans dire que celui dans lequel les émissions ne baissent pas est bien plus

sombre. Il est donc indispensable de faire baisser les émissions de CO₂ et plusieurs options sont envisageables^[9].

2.3. Technologie pour la réduction des émissions de CO₂

2.3.1. Problématique

Les carburants à base de ressources fossiles vont continuer à représenter environ 85 % de l'énergie mondiale jusqu'au moins 2030. Il est donc clairement inenvisageable de vouloir simplement arrêter d'utiliser du pétrole et du gaz naturel pour couper les émissions de CO₂. Il est nécessaire d'une part de trouver des technologies efficaces pour remplacer à terme ces carburants à base de ressources fossiles, tout en trouvant d'autre part des solutions pour contrôler les émissions de CO₂ dans l'atmosphère. Aujourd'hui, ces problématiques sont au centre de l'attention de nombreux scientifiques et industriels. Par conséquent, plusieurs options sont proposées. Néanmoins, il faut bien comprendre qu'aucune des solutions prises indépendamment des autres ne permettra de résoudre seule le problème à plus ou moins long terme. Ces solutions sont à prendre en globalité, chacune devant être pensée en fonction des autres.

2.3.2. Amélioration des énergies carbonées

La solution la plus simple est de diminuer la consommation d'énergie. La deuxième est d'améliorer l'efficacité des procédés existants de fabrication d'énergie. C'est-à-dire, à niveau de ressources initiales égales, obtenir de meilleurs résultats sur la quantité d'énergie produite. Ainsi, il devient possible, tout en maintenant une production d'énergie constante, d'utiliser moins de ressources et donc de diminuer la quantité de CO₂ émise. Il est envisageable de faire passer cette efficacité de 32 % à 50 %. Une autre solution est le basculement des carburants utilisés, du charbon vers le pétrole et le gaz. En effet, pour un kilowatt-heure d'énergie électrique produit à partir de ces trois sources, le charbon rejette 1 kg de CO₂, contre 0,75 kg pour le pétrole et 0,5 kg pour le gaz^[9]. Malgré cela, la consommation mondiale de charbon explose, ayant doublé en 30 ans, principalement à cause de la Chine, à environ 180 tonnes par seconde. D'ici 2016 ou 2017, la consommation mondiale de charbon dépassera celle du pétrole. Environ 60 % des émissions de CO₂ sont dues à la combustion du charbon, alors que cette ressource représente 40 % de l'énergie mondiale. Alors qu'il reste pour environ 50 ans de réserve de pétrole selon la plupart des estimations, les réserves de charbon sont estimées pour au moins 150 ans^[14]. Le basculement du charbon vers le pétrole et le gaz paraît donc difficilement envisageable, davantage d'un point de vue sociétal que technique.

2.3.3. Énergies alternatives

La diminution des 85 % d'énergie utilisés venant de ressources fossiles peut aussi s'accompagner de l'augmentation des 15 % restants. La part de l'énergie nucléaire pourrait être augmentée. Cependant, cette technologie reste réservée aux pays développés. Par rapport aux autres sources d'énergie, l'énergie nucléaire civile nécessite en effet des investissements initiaux très importants, mais le coût d'exploitation est ensuite plus faible, rendant la technologie rentable à long terme. Ainsi, la France a fait le choix du nucléaire et est de loin le pays qui dépend le plus de cette énergie, avec une part de 75 % de la production d'énergie totale. Seuls deux autres pays dépassent les 50 %, la Slovaquie et la Belgique, et il n'y a que douze pays dont l'énergie dépend à plus de 30 % du nucléaire^[15]. Cependant, il existe un débat politique fort sur le nucléaire, avec des différences de politiques nettes entre les pays. La question du traitement des déchets nucléaires et de fin de vie des centrales n'est pas pleinement résolue. L'énergie nucléaire a de plus mauvaise presse auprès de l'opinion publique, principalement à cause des catastrophes de Tchernobyl de 1986 et de Fukushima de 2011.

L'utilisation des énergies pérennes (solaire, éolien, hydraulique, géothermal, etc.) et renouvelables (biomasse) représente une solution d'avenir. Elles sont de plus en plus explorées et utilisées, mais leur exploitation dépend largement de la situation géographique du pays et reste au stade des prémices.

2.3.4. Stockage du CO₂

Une autre solution est la séquestration géologique du dioxyde de carbone (en anglais *Carbon Capture and Storage*, CCS). Le captage consiste à séparer le CO₂ des autres gaz présents dans les fumées d'installations industrielles fortement émettrices, le comprimer pour en diminuer le volume puis le transporter par bateau ou par canalisation pour l'injecter via un puits d'injection dans le sous-sol terrestre ou marin, où il est stocké (Figure 10). Pour espérer un effet significatif pour le climat, il faudrait enfouir environ 3,5 milliards de tonnes par an, soit l'équivalent de 29 milliards de barils de pétrole, ce qui représente la production annuelle. Cette technologie présente l'avantage de pouvoir théoriquement faire réduire massivement et de façon pérenne les émissions de CO₂. À contrario, la technologie présente des coûts élevés, principalement à cause du transport en amont, et la baisse du CO₂ atmosphérique reste incertaine. Elle est de plus très énergivore, les capacités réelles de stockage ne sont pas connues et les risques et impacts environnementaux sont encore à maîtriser^[16]. Plusieurs pilotes ont été installés dans le monde et ont donné des résultats mitigés. D'un point de vue politique en Union Européenne, aucune incitation au déploiement de CCS n'est prévu

d'ici 2020, date à laquelle la Commission Européenne prévoit que 3 % des centrales thermiques au charbon soient équipées d'installation CCS^[17].

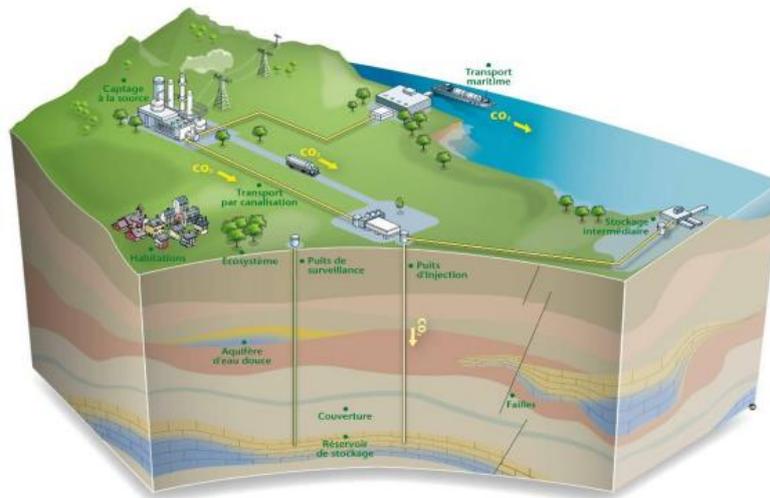


Figure 10 : Installation de séquestration géologique du CO₂

2.3.5. Recyclage du CO₂

La dernière solution envisagée est le recyclage du CO₂. Il s'agit de fabriquer des produits chimiques comme des engrais, des pesticides, des petites molécules de l'industrie chimiques, des matériaux, etc. à partir de l'atome de carbone du CO₂. L'atome de carbone est alors transféré dans un autre produit et donc recyclé. Cette solution, étudiée dans cette thèse (voir chapitre 2), a l'avantage non négligeable d'être la seule qui puisse amener de la valeur ajoutée en transformant ce déchet. Le recyclage du CO₂ permet donc pleinement d'entrer dans la conception du développement durable, celui-ci faisant intervenir les critères écologique, économique et social (Figure 11).

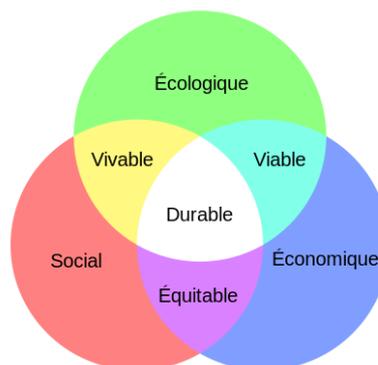


Figure 11 : Conception du développement durable

3. Utilisations du CO₂

Le dioxyde de carbone est utilisé dans plusieurs applications industrielles qui peuvent être classées en deux catégories : les utilisations sans transformation du CO₂ et les utilisations avec transformation du CO₂. Pour cette dernière, il est transformé en d'autres produits chimiques organiques ou inorganiques. On peut alors parler de recyclage du CO₂.

3.1. Utilisations sans transformation du CO₂

3.1.1. Industrie alimentaire

Le dioxyde de carbone sert d'additif alimentaire pour la production de boissons gazeuses. Ainsi, les sodas et les eaux gazeuses non naturelles sont fabriqués par injection de CO₂ dans de l'eau, lequel se retrouve sous forme d'acide carbonique. Le CO₂ du champagne ou de la bière est lui obtenu par fermentation de bactéries dans les cuves ou les futs de préparation. Toutes les bulles des boissons gazeuses sont donc du CO₂³. Du CO₂ gazeux est aussi parfois injecté dans les emballages de viande fraîche et de légumes pour ses propriétés antibactériennes et antioxydantes, tandis que le CO₂ solide (glace carbonique) est utilisé pour le transport des produits alimentaires.

Le dioxyde de carbone employé dans l'industrie alimentaire est strictement réglementé par les agences de sécurité alimentaires, sa pureté devant être le plus proche possible de 100 %. L'ensemble de ce marché représente un volume de CO₂ utilisé très faible, seulement 5,3 Mt(CO₂) des 180 Mt(CO₂) exploités chaque année, soit un peu moins de 3 %.

3.1.2. Usages divers

En plus de l'industrie alimentaire, il est aussi mis à profit directement dans d'autres domaines d'application. Les propriétés antibactériennes du CO₂ sont utilisées pour la conservation des céréales et le traitement des eaux. Il est aussi utilisé comme gaz de séchage pour le nettoyage à sec ou comme gaz de poussée dans les tireuses à bière des brasseries. Enfin, le CO₂ sert à la fabrication d'extincteurs à CO₂. Il est stocké dans une bonbonne sous forme liquide à 70-80 bar. Le marché du CO₂ utilisé sans transformation est globalement assez faible, puisque l'ensemble du CO₂ exploité dans l'industrie alimentaire et les autres usages précédemment mentionnés ne couvre que 18 Mt(CO₂).an⁻¹, pour un marché ne brassant que deux milliards de dollars.

³ À l'exception toutefois de la bière Guinness, regazéifiée au diazote, ce qui explique que ses bulles, plus légères, descendent au lieu de monter.

3.1.3. Récupération améliorée du pétrole

La récupération améliorée du pétrole (généralement retrouvé sous le terme anglais EOR pour *Enhanced Oil Recovery*) constitue la dernière application du CO₂ sans transformation de celui-ci (Figure 12). Cette technique sert à augmenter la productivité des champs pétrolifères, par injection de CO₂ comme gaz de poussée. Sans cette technique, il est possible d'extraire entre 20 et 40 % d'un puits de pétrole, contre 30 à 60 % par EOR^[18]. Cette technique ne nécessite pas d'utiliser du CO₂ d'une grande pureté. La quasi-totalité de la petite centaine de sites qui disposent de cette technique se situe aux États-Unis. Le marché du CO₂ utilisé pour la récupération améliorée du pétrole couvre 50 Mt(CO₂).an⁻¹.

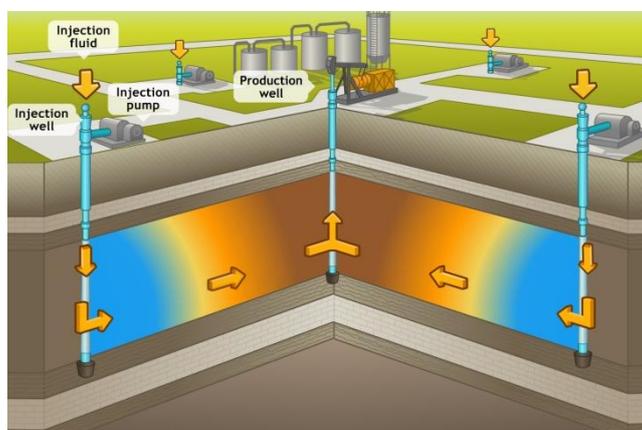


Figure 12 : Récupération améliorée du pétrole (en anglais EOR)

3.2. Utilisation avec transformation du CO₂

La nécessité de réduire les impacts de l'industrie chimique sur le changement climatique amène celle-ci à rechercher des sources d'énergies et des matières premières alternatives pour la fabrication de ses produits. Ainsi, le CO₂ a été envisagé comme source de carbone pour les fabriquer. Cependant, cette molécule est très stable. Il en résulte qu'elle est très peu réactive et que sa conversion en produits chimiques est un défi d'envergure.

Les premières recherches académiques intensives sur la valorisation chimique du CO₂ datent de la fin des années 1970 mais n'ont pas été soutenues par l'industrie, les problématiques environnementales n'étant pas une priorité à cette époque^[19]. Un intérêt marqué pour cette stratégie a finalement repris dans les années 1990 et connaît un essor depuis les années 2000. Si l'essentiel des recherches restent actuellement au stade académique, quelques procédés industriels existent tout de même et commercialisent des produits chimiques fabriqués à partir de CO₂. Ceux-ci

sont présentés dans le Chapitre 2. D'autre part, plusieurs entreprises ont actuellement des procédés au stade de pré-développement industriel qui devraient donc être opérationnels à moyen terme^[20].

Lors d'une valorisation chimique du CO₂, il faut bien comprendre que la quantité de CO₂ utilisé n'est pas égale à la quantité de CO₂ recyclé. En effet, au bout d'un certain temps plus ou moins long, le nouveau produit formé à partir du CO₂ reformera de nouveau du CO₂. Le cout énergétique du procédé est aussi à prendre en compte et doit être le plus bas possible. L'aspect le plus important dans le recyclage du CO₂ réside dans l'introduction de technologies innovantes qui réduisent l'utilisation de matières premières et d'énergies carbonées, favorisant ainsi un meilleur bilan carbone. Bien que le recyclage CO₂ puisse fournir des technologies viables, il ne sera toutefois pas capable à lui seul de réduire significativement les émissions de CO₂. En effet, le marché potentiel de fabrication de produits chimiques à partir du CO₂ est au maximum d'environ 2 Gt(CO₂).an⁻¹ et ne représente que 7 % des 30 Gt(CO₂) émis annuellement.

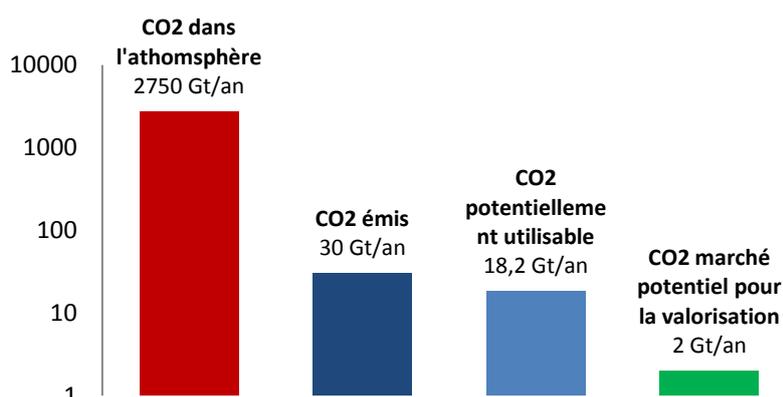


Figure 13 : Marché potentiel du recyclage du CO₂ par rapport aux émissions

La réduction des émissions de CO₂ passe donc d'abord par le remplacement progressif des énergies carbonées (pétrole, gaz naturel, ...) par des énergies renouvelables (éolien, solaire, ...), la valorisation chimique et le stockage du CO₂ apparaissant comme des solutions de soutien, toutefois indispensables au vue des quantités énormes de CO₂ mises en jeu. Les technologies existantes et les contraintes liées à la valorisation chimique du CO₂ sont présentées dans le Chapitre 2.

4. Production du CO₂

4.1. Sources de CO₂ pur

Il faut bien comprendre que pour utiliser industriellement du CO₂, notamment pour le recycler, il est généralement nécessaire de disposer de CO₂ ayant une pureté supérieure à 99 %. Le CO₂ ne peut pas être prélevé directement dans l'atmosphère, car sa concentration n'y dépasse pas les 0,04 %. Une autre source est donc privilégiée. La majeure partie du CO₂ produit destiné à être commercialisé est en fait généré comme sous-produit de l'industrie de production d'ammoniac et de dihydrogène. Une autre technique, moins utilisée, consiste à concentrer les gaz de combustion en sortie des cheminées industrielles pour produire du CO₂ moins pur, à environ 90 %.

4.2. À partir des usines d'ammoniac et d'hydrogène

Le procédé de synthèse d'ammoniac à partir de gaz naturel consiste en une première étape de désulfurisation, où les composés soufrés sont transformés en sulfure de zinc (ZnS) (Figure 14). Par ajout de vapeur puis d'air, deux vaporeformages sont effectués pour transformer le méthane en un mélange de dihydrogène, de dioxygène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. La réaction du gaz à l'eau convertit ensuite la majorité du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et en dihydrogène. Seuls le dihydrogène et le diazote étant nécessaires pour la synthèse de l'ammoniac, le dioxyde de carbone, de grande pureté, est enlevé par absorption dans une solution basique sous pression puis retrouvé par relargage et stocké pour être commercialisé^[1].

4.3. À partir des gaz de combustion

En sortie d'usine, les gaz de combustion contiennent entre 10 et 18 % de CO₂. Il existe des procédés pour séparer et stocker le CO₂ des autres gaz (Figure 14). Les gaz de combustions sont refroidis puis lavés à travers un épurateur à eau où ils sont passés dans une solution de carbonates ou d'amines qui piègent le CO₂. Contrairement au procédé utilisé dans les usines d'ammoniac, le CO₂ obtenu ici n'a une pureté que de 90 %. Il contient notamment une part non négligeable d'oxydes d'azote (NO_x) et d'oxydes de soufre (SO_x). Cependant, cette pureté s'avère suffisante pour que le produit soit utilisé dans la technique de récupération améliorée du pétrole^[1].

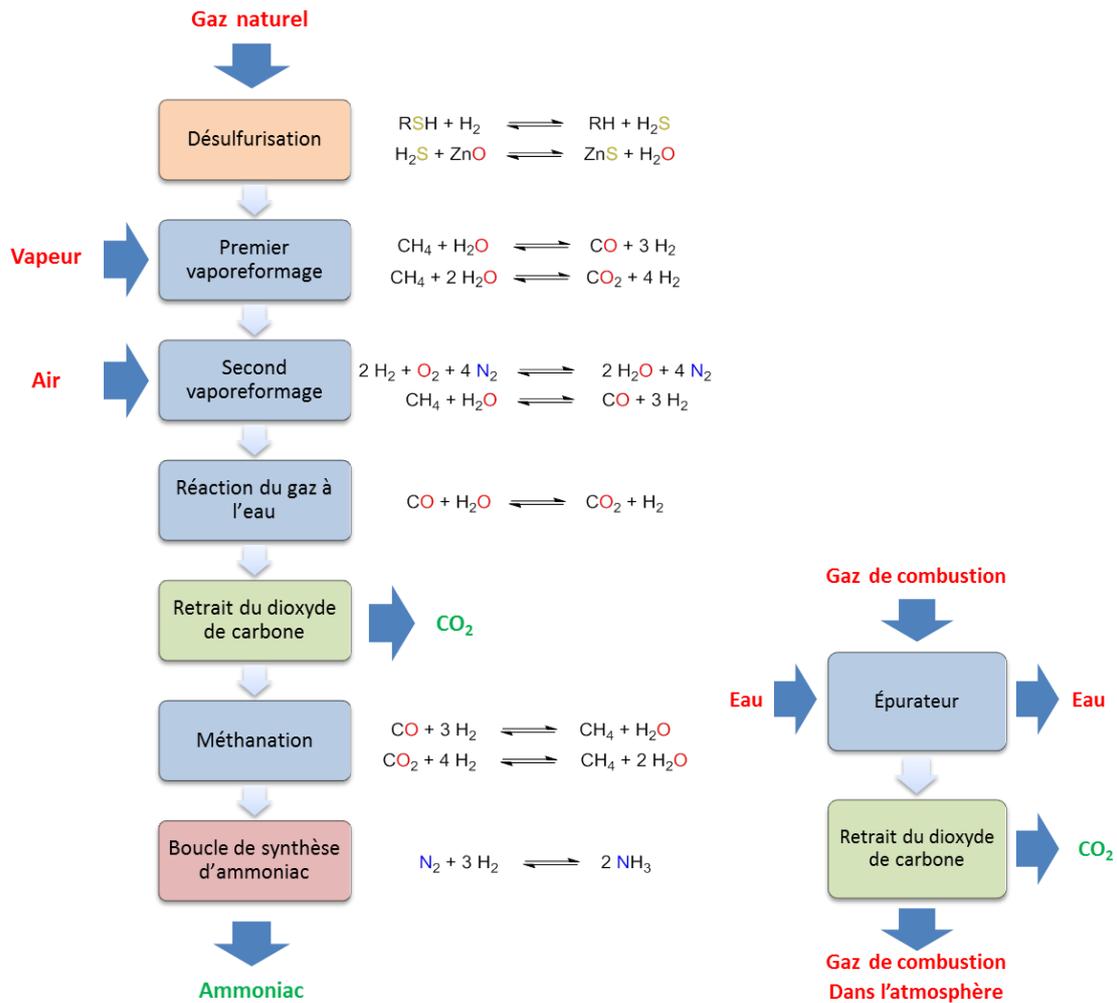


Figure 14 : Procédés de récupération de CO₂ pur

4.4. Économie du CO₂

Le CO₂ pur commercialisé n'est pas cher, entre 15 et 20€/t^[9]. Environ 180 Mt de CO₂ sont utilisées chaque année, soit seulement environ 0,6 % des 30 Gt CO₂ émis. Ces 180 Mt sont largement couvertes par la production de CO₂ pur issu des usines d'ammoniac et d'hydrogène. La question de la source de CO₂ utilisé pour le recycler n'est donc pas pertinente.

Parmi ces 180 Mt, environ 61 % sont utilisés pour fabriquer de l'urée et du méthanol ou pour la fabrication de CO₂ liquide et solide (voir Chapitre 2). L'urée a un prix de vente compris entre 250 et 350 €/t tandis que le méthanol, dont la production a doublé en dix ans, a vu son prix de vente grimper à environ 300 à 400 €/t^[21]. Un peu moins du tiers restant (28 %) sert à la technique de récupération améliorée du pétrole. Enfin, le reste, qui représente un pourcentage de CO₂ utilisé assez faible, sert pour la fabrication de sodas et d'eaux gazeuses (3 %) et divers usages (8 %) (Tableau 2).

Tableau 2 : Quantités de CO₂ utilisées industriellement

Usage	Quantité (Mt CO ₂ /an)	Pourcentage	Pureté du CO ₂
Utilisation sans transformation			
Récupération améliorée du pétrole	50	28 %	90-99 %
Usage non chimique (extincteurs, etc.)	15	8 %	>99,9 %
Boissons	5	3 %	>99,9 %
Utilisation avec transformation			
Synthèse de produits chimiques	110	61 %	>99 %
Total	180	100 %	

Étant donné les volumes relativement faibles mis en jeu, le recyclage du CO₂ en produits chimiques variés permet donc d'aller vers des applications de niche à petits volumes et à haute valeur ajoutée.

Chapitre 2 : Une approche diagonale pour le recyclage du CO₂

TABLE DES MATIÈRES

1. RECYCLAGE ET VALORISATION CHIMIQUE DU CO₂	37
1.1. CONCEPT DE L'APPROCHE DIAGONALE.....	37
1.2. UTILISATIONS HORIZONTALES.....	38
1.2.1. Introduction	38
1.2.2. Synthèse de l'urée	38
1.2.3. Synthèse de carbonates	39
1.3. RÉDUCTIONS VERTICALES	40
1.4. RÉACTIONS DIAGONALES	41
1.4.1. Concept de l'approche diagonale.....	41
1.4.2. Liaisons C-C à partir du CO ₂	42
1.4.3. Liaisons C-N à partir du CO ₂	43
1.4.4. Preuve de concept de l'approche diagonale	45
2. CONTRAINTES LIÉES À LA VALORISATION CHIMIQUE DU CO₂	48
2.1. CONTRAINTES THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE	48
2.2. RÉDUCTEURS CHIMIQUES POUR LA RÉDUCTION DU CO ₂	49
2.2.1. Introduction	49
2.2.2. Dihydrogène.....	50

2.2.3.	<i>Hydrosilanes</i>	51
2.2.4.	<i>Hydroboranes</i>	53
2.3.	ORGANOCATALYSEURS POUR LA RÉDUCTION DU CO ₂	55
2.3.1.	<i>Développement de l'organocatalyse</i>	55
2.3.2.	<i>Bases de Lewis azotées</i>	59
2.3.3.	<i>Bases de Lewis phosphorées</i>	61
2.3.4.	<i>Carbènes N-hétérocycliques</i>	62
2.3.5.	<i>Réactivité des organocatalyseurs</i>	63
3.	PRÉSENTATION DU SUJET DE THÈSE	66
3.1.	OBJECTIFS	66
3.2.	STRATÉGIE	68

1. Recyclage et valorisation chimique du CO₂

1.1. Concept de l'approche diagonale

Le recyclage du CO₂, aussi appelé valorisation chimique du CO₂, consiste à l'utiliser comme source de carbone pour fabriquer des produits chimiques. Si la quasi-totalité des réactions mises au point restent pour l'instant au stade académique, quelques applications industrielles existent. L'état de l'art de la transformation chimique du CO₂ peut être résumé sur la Figure 15. Celle-ci résume les composés qu'il est possible de synthétiser à partir du CO₂, et ceux qu'il est possible d'envisager de synthétiser.

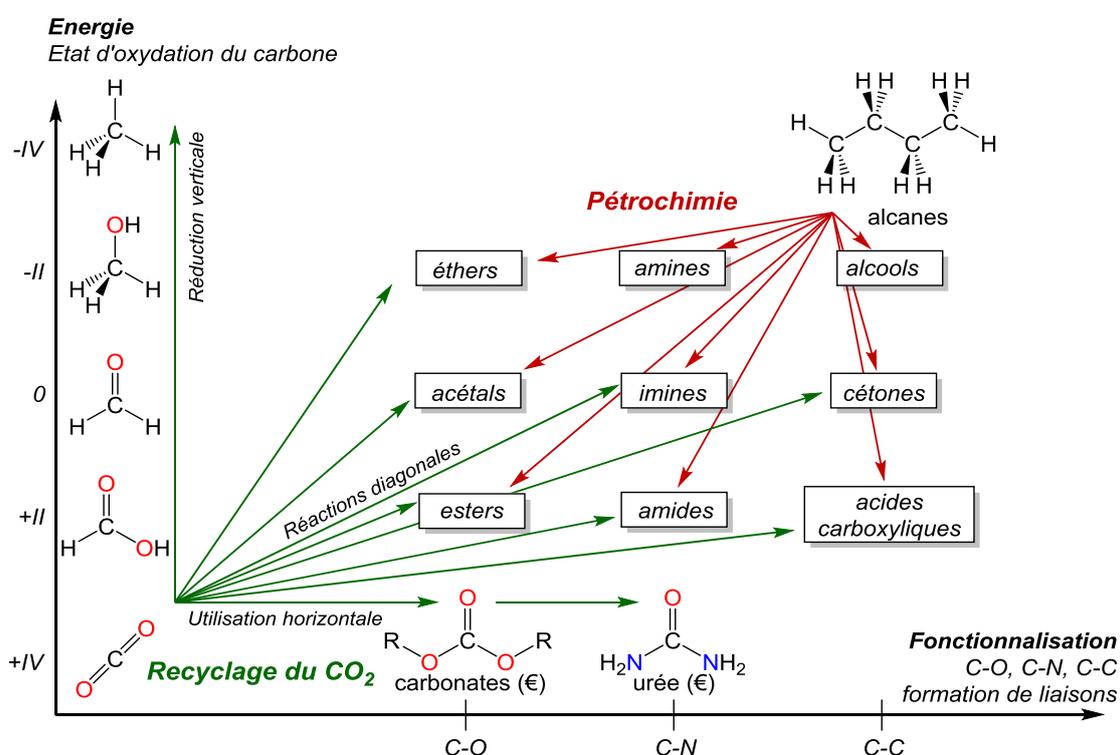


Figure 15 : Approche diagonale pour la valorisation chimique du CO₂

Sur l'axe des ordonnées se trouve « l'énergie de la molécule », qui est principalement gouvernée par le degré d'oxydation de l'atome de carbone issu du CO₂. Il se situe entre +IV pour le dioxyde de carbone, entièrement oxydé, et -IV pour le méthane, entièrement désoxygéné. L'axe des abscisses représente la fonctionnalisation de la molécule, c'est-à-dire les liaisons C-O, C-N ou encore C-C qu'il est possible de former autour de l'atome de carbone du CO₂. Le CO₂ se trouve donc en bas à gauche de ce graphique, à cause de son degré d'oxydation de +IV de sa non-fonctionnalisation. À l'opposé, en haut à droite, se situent les hydrocarbures, avec leurs liaisons C-C et leurs degrés d'oxydation de -II pour les carbones centraux et -III pour les carbones terminaux. L'ensemble des

fonctions organiques classiquement produites industriellement à partir des hydrocarbures se trouve alors au milieu de ce graphique, avec des différentes liaisons C–O, C–N ou C–C et avec des degrés d'oxydation variant de +III (par exemple les acides carboxyliques pour la liaison C–C) à –II (par exemple les éthers pour la liaison C–O). La valorisation du CO₂ peut alors être faite selon trois approches : horizontale, verticale ou diagonale.

1.2. Utilisations horizontales

1.2.1. Introduction

L'approche horizontale consiste à créer des liaisons autour de l'atome de carbone du CO₂ mais sans le réduire. Elle permet la synthèse de carbonates (liaisons C–O) et de l'urée (liaisons C–N). Ces deux classes de composés sont actuellement les deux seules synthétisées industriellement à haut tonnage à partir du CO₂. Par cette voie, environ 120 Mt d'urée sont produites chaque année, contre 220 000 tonnes pour les carbonates. Le marché de la synthèse des carbonates par cette voie reste donc assez faible, contrairement à celui de l'urée. Dans cette approche, il n'y a pas de réduction de l'atome de carbone. Les produits sont donc « au même niveau énergétique que le CO₂ », ce qui rend leur synthèse plus aisée car il est moins nécessaire d'ajouter de réactifs chimiques permettant d'apporter de l'énergie au système. L'approche horizontale présente toutefois l'inconvénient de n'envisager qu'un nombre restreint de produits accessibles par cette approche.

1.2.2. Synthèse de l'urée

Le CO₂ est majoritairement employé pour la synthèse de l'urée à partir de l'ammoniac (NH₃), obtenu par le procédé Haber-Bosch (Figure 16), mis au point par le chimiste allemand Fritz Haber en 1909 et ensuite industrialisé par l'entreprise BASF sous la responsabilité de l'ingénieur Carl Bosch⁴. Dans ce procédé, l'ammoniac est synthétisé par réaction entre le dihydrogène et le diazote. Il est

⁴ Fritz Haber (1868-1934) obtient le prix Nobel de chimie en 1918 pour ses travaux sur la synthèse de l'ammoniac. Il est aussi considéré comme le père des armes chimiques, ayant travaillé sur le dichlore et autres gaz toxiques largement utilisés pendant la Première Guerre mondiale. Il supervise les premiers essais d'attaques allemandes au chlore (gaz moutarde) en janvier 1915. Le 22 avril 1915, il est aussi présent au premier jour de la Deuxième bataille d'Ypres en Belgique où les Allemands expérimentent pour la première fois l'utilisation massive du gaz moutarde, causant des milliers de morts chez les Alliés. Devant ses actions, Clara Immerwahr, épouse de Fritz Haber et également chimiste, réprouvant ce dévoiement de la science, se suicide le 2 mai au retour de son mari. D'origine juive, Fritz Haber est écarté de son poste de scientifique en 1933 par les Nazis. Il meurt en exil en Angleterre l'année suivante.

Carl Bosch (1874-1940) devient en 1931 colauréat du prix Nobel de chimie en reconnaissance de ses contributions à l'invention et au développement de méthodes chimiques à haute pression.

ensuite utilisé en tant que tel ou pour synthétiser d'autres produits, comme par exemple des nitrates, des nitrites, ou, en présence de CO₂, de l'urée d'après le procédé Bosch-Meiser^[22].

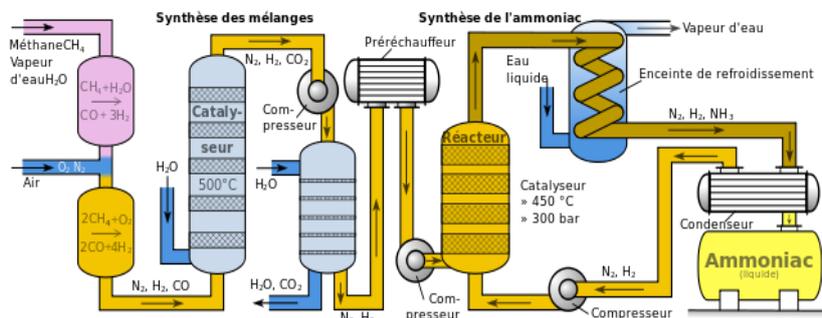


Figure 16 : Fonctionnement du procédé de synthèse de l'ammoniac d'après le procédé Haber-Bosch

Parmi les 140 Mt d'ammoniac produites chaque année, une fraction importante (environ les deux tiers) est donc combinée avec du CO₂ pour la synthèse de l'urée. Pour cette synthèse, un ratio moléculaire de 3:1 en NH₃:CO₂ est adopté, à une pression de 140 bar. Un équilibre rapide se forme entre l'ammoniac et le dioxyde de carbone pour former un carbamate, lequel est ensuite lentement transformé en urée (Figure 17)^[22]. Environ 120 Mt d'urée sont ainsi produites chaque année^[23]. L'urée sert surtout d'engrais, mais aussi de précurseur de synthèse pour la fabrication de plastiques thermodurcissables ou encore d'additifs alimentaires. Cette exploitation du CO₂ représente la majorité de l'utilisation annuelle totale du CO₂, que ce soit avec ou sans transformation de celui-ci^[22].

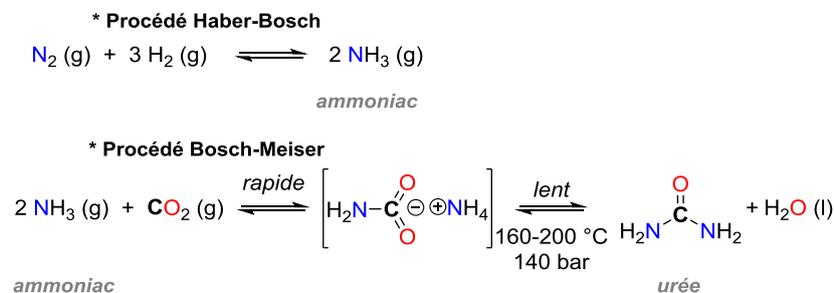


Figure 17 : Utilisation horizontale du CO₂ pour la synthèse de l'urée d'après le procédé Bosch-Meiser

1.2.3. Synthèse de carbonates

Une fraction beaucoup moins importante de CO₂ est utilisée industriellement pour la synthèse de carbonates cycliques et linéaires. Les carbonates sont synthétisés par réaction entre un époxyde et le dioxyde de carbone (Figure 18). Les carbonates cycliques servent par exemple de solvant pour les accumulateurs lithium-ion, tandis que les carbonates linéaires (polycarbonates) sont des plastiques. Le plus synthétisé d'entre eux est le polycarbonate de bisphénol A, dont le recourt en tant que plastique alimentaire a été particulièrement controversé ces dernières années. La synthèse

de carbonates à partir du CO₂ représente un marché assez faible avec une production de 220 000 t.an⁻¹[12].

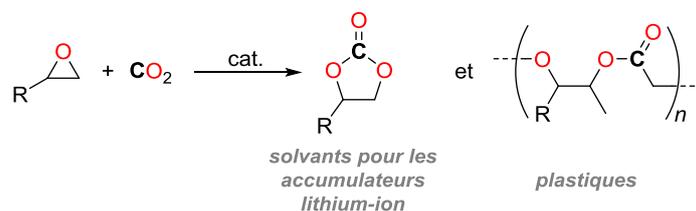


Figure 18 : Utilisation horizontale du CO₂ pour la synthèse de carbonates cycliques et de polycarbonates

1.3. Réductions verticales

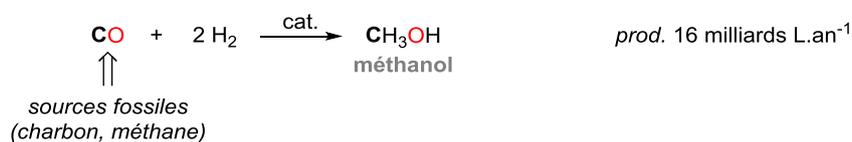
En l'absence de fonctionnalisation, il est possible de réduire directement le CO₂ par ajout de liaisons C–H, vers ses quatre produits de réduction dans une approche dite verticale : l'acide formique (C^{II}), le formaldéhyde (C⁰), le méthanol (C^{-I}) et le méthane (C^{-IV}). Cette voie est particulièrement étudiée en recherche académique et industrielle, car l'acide formique et le méthanol présentent un potentiel très intéressant pour le stockage de l'hydrogène, qui est très utilisé en industrie comme réactif dans des réactions de base de la chimie (99 %) ou comme vecteur énergétique (1 %). En effet, ces deux produits sont liquides et permettent de stocker respectivement 53 kg et 99 kg de dihydrogène par litre, contre seulement 90 mg pour le dihydrogène sous forme gazeuse, dont les conditionnements en bouteilles pressurisées sont de plus coûteux en énergie.

D'autre part, le méthanol peut être employé comme carburant de substitution à l'essence et est régulièrement cité comme étant un carburant d'avenir. La capacité du méthanol à servir de carburant est connue depuis les années 1940. Dans les années 1980, la Californie a lancé un programme pour la production de 500 voitures roulant avec un carburant composé de 85 % de méthanol. En 2009, l'Union Européenne a rendu une directive permettant d'ajouter jusqu'à 3 % de méthanol dans l'essence^[24]. Les carburants contenant du méthanol sont aujourd'hui principalement exploités pour leur capacité à augmenter la puissance des moteurs et trouvent par exemple des applications aux États-Unis dans les courses de *monster truck* et de *dragster*, après avoir été utilisés pendant la Seconde Guerre mondiale lorsque les avions de chasse passaient en mode combat.

L'économie du méthanol a connu un élan d'envergure en 2011 avec l'ouverture en Islande par la société Carbon Recycling International (CRI) de la première usine de production de méthanol renouvelable. Il est produit à partir du CO₂, obtenu par traitement des gaz émis par une centrale électrique géothermique, et de H₂, produit par électrolyse de l'eau. Ce méthanol est donc produit par recyclage de déchets carbonés alors que le procédé industriel classique de synthèse du méthanol fait

intervenir du CO comme source de carbone, produit à partir de matières fossiles, charbon ou méthane (Figure 19)^[25]. Le méthanol renouvelable de CRI est commercialisé sous le nom Vulcanol® pour une production en 2014 de 5,5 millions de litres par an, contre environ 16 milliard de litres par an avec le procédé classique^[25]. Depuis 2012, l'Union Européenne considère par ses directives sur les énergies renouvelables que le Vulcanol® est bien un carburant renouvelable (contrairement au méthanol produit à partir du CO). Il peut par conséquent être utilisé comme tel et est donc comptabilisé parmi la part d'énergie renouvelable que chaque pays de l'UE s'est engagé à respecter d'après la directive 2009/28/EC (23 % d'ici l'horizon 2020 pour la France par exemple, contre environ 12 % en 2015)^[24]. La production de méthanol renouvelable est une solution qui répond pleinement aux contraintes environnementales et économiques du développement durable.

*** Procédé industriel habituel du méthanol**



*** Procédé industriel du méthanol renouvelable**

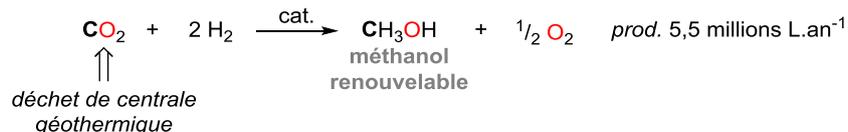


Figure 19 : Procédés simplifiés de synthèse de méthanol

1.4. Réactions diagonales

1.4.1. Concept de l'approche diagonale

Les approches horizontale et verticale ne permettent d'atteindre qu'un nombre limité de produits, quatre pour l'approche verticale et deux familles de composés pour l'approche horizontale. Pour atteindre l'ensemble des familles de composés chimiques à partir du CO₂, il est nécessaire à la fois de le réduire et de le fonctionnaliser, en réalisant ainsi des réactions dites diagonales. Actuellement, toutes ces familles sont produites industriellement par la pétrochimie par oxydation successives des hydrocarbures. Les produits synthétisés ont ainsi un niveau énergétique plus bas que leur produit de départ. Il y a donc une « perte d'énergie » au cours de ces procédés. Chaque année, environ 15 % des hydrocarbures sont utilisés pour fabriquer la quasi-totalité des produits chimiques organiques, les 85 % restant l'étant directement pour la production de carburants. Le principal déchet carboné final de tous ces produits est le CO₂. Il est alors possible d'envisager de faire le chemin inverse, c'est-à-dire de se servir de ce déchet, le CO₂, pour fabriquer ces produits au lieu de

les faire par la pétrochimie. La synthèse de pétrole à partir du CO₂ est une « réaction de rêve » en chimie. Cependant, outre le défi scientifique insurmontable à l'échelle actuelle des connaissances scientifiques, sa production hypothétique à partir du CO₂ ne serait absolument pas viable économiquement vis-à-vis de l'extraction du pétrole naturel. À l'inverse, la production de produits chimiques divers à partir du CO₂ est une approche très intéressante car elle permet d'envisager la synthèse de dizaines de milliers de produits chimiques différents, tout en se plaçant sur des applications de niche à faibles tonnages et donc à des produits à haute valeur ajoutée. Ces voies de synthèses seraient alors capables de concurrencer économiquement celles issues de la pétrochimie tout en recyclant le CO₂, qui est peu cher, abondant et non toxique.

Les exemples de fonctionnalisations réductrices du CO₂ dans la littérature sont relativement nombreux mais peu variés, et presque uniquement au niveau académique. De nombreux efforts ont notamment été menés sur l'insertion du CO₂ dans des liaisons C–H pour la synthèse d'acides carboxyliques et de lactones. D'autre part, la synthèse du DMF à partir de la diméthylamine, du CO₂ et de H₂ a été particulièrement étudiée entre les années 1970 et 1990 (Figure 20).

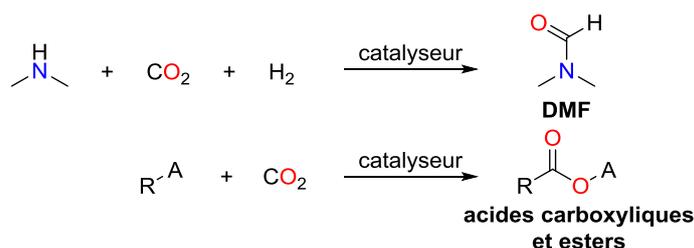


Figure 20 : Fonctionnalisation réductrice du CO₂ en DMF (liaison C–N) et en acides carboxyliques (liaison C–C)

1.4.2. Liaisons C–C à partir du CO₂

La formation de liaisons C–C à partir du CO₂ est connue depuis les années 1860-1880 et la découverte de la réaction de Kolbe-Schmitt (Figure 21). Cette réaction est l'un des très rares exemples d'application industrielle du CO₂. Elle permet de produire de l'acide salicylique, un précurseur de synthèse de l'aspirine, à partir du phénol et du CO₂^[26].

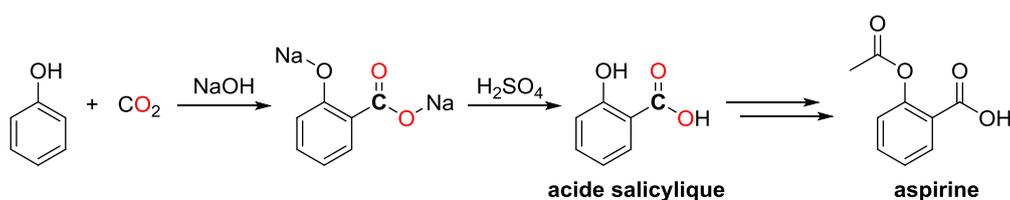
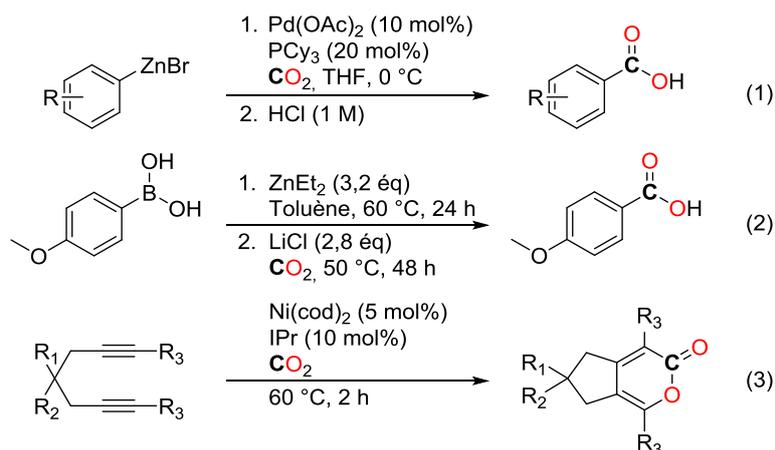


Figure 21 : Réaction de Kolbe-Schmitt pour la synthèse de l'acide salicylique à partir du CO₂

Depuis quelques dizaines d'années, de nombreuses recherches académiques ont été effectuées pour la formation de liaisons C–C à partir de CO₂ et d'alcènes, d'alcyne, de diènes, de composés organozinciques, d'esters boroniques, d'halogénures aromatiques ou encore d'arènes. Ces réactions nécessitent l'emploi de catalyseurs à base de métaux de transition et permettent principalement la synthèse d'acides carboxyliques et d'esters cycliques, comme sur les exemples présentés sur la Figure 22^[27].



(1) À partir de réactifs organozingués par Dong et al. en 2008 (2) À partir d'acides boroniques par Kondo et al. en 2009 (3) À partir de dialcyne par Saegusa et al. en 1990

Figure 22 : Synthèse d'acides carboxyliques à partir du CO₂ et de divers réactifs

En dépit de l'important développement de ces méthodes, la fixation du CO₂ dans des liaisons C–C par des métaux de transition reste un défi important. La plupart des réactions existantes sont limitées à un faible nombre de molécules et sont réalisées dans des conditions difficiles (temps de réaction longs, charges catalytiques importantes), les rendant non applicables à plus large échelle. En effet, celles-ci nécessitent la plupart du temps l'emploi d'une quantité stœchiométrique de réactifs organométalliques et de catalyseurs à base de métaux de transition coûteux et sensibles à l'air et à l'humidité. Toutes ces contraintes font que ce domaine de recherche offre encore de nombreuses possibilités d'améliorations. Le laboratoire effectue notamment lui aussi des recherches pour la synthèse de liaisons C–C à partir du CO₂ par voie organométallique, qui font l'objet des travaux de thèses de Xavier Frogneux et de Joëlle Char.

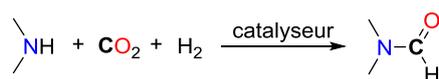
1.4.3. Liaisons C–N à partir du CO₂

La fonctionnalisation réductrice du CO₂ en composés azotés a été largement étudiée dans le cadre de la synthèse de formamides (C^{II}) au cours du XX^e siècle (Tableau 3). Cette réaction a été proposée pour la première fois en 1935 avec un catalyseur hétérogène à base de nickel de Raney et

de dihydrogène comme réducteur^[28]. Quelques exemples de formylation d'amines primaires et secondaires sont proposés dans ces travaux, mais avec des rendements faibles et des conditions réactionnelles dures, jusqu'à 160 bar de H₂ et une température de 250 °C.

Ce résultat a ouvert la voie aux premières contributions mettant en jeu des catalyseurs homogènes pour cette réaction dans les années 1970. La synthèse du DMF à partir de la diméthylamine, du CO₂ et de H₂ a ainsi été proposée avec différents catalyseurs à base de métaux de transition (Cu, Ir, Pd, Pt, Ru, Mo, Fe et Co) et divers additifs. Tous ces systèmes nécessitent des pressions élevées en CO₂ et en H₂. Les meilleures activités (TON > 370 000) sont observées avec des catalyseurs à base de ruthénium demandant une pression de 130 bar de CO₂ et de plus de 80 bar de H₂, pour une température de 100 °C (entrées 5 et 6). Parmi ces travaux, aucun système n'a pu être étendu à la synthèse d'autres formamides. L'ensemble de ces catalyseurs et des TONs associés est présenté dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Réduction diagonale du CO₂ en DMF



Entrée	Année	Catalyseur	CO ₂ (bar)	H ₂ (bar)	T (°C)	TON
1 ^[29]	1970	(PPh ₃) ₃ CuCl	27	27	125	900
2 ^[29]	1970	(PPh ₃) ₂ (CO)IrCl	27	27	125	1 200
3 ^[30]	1977	PdCl ₂	40	80	170	34
4 ^[31]	1988	([Pt2(μ-dppm) ₃])	12	94	75	1 460
5 ^[32]	1994	RuCl ₂ [P(CH ₃) ₃] ₄	130	80	100	370 000
6 ^[33]	1997	RuCl ₂ (dppe) ₂	130	85	100	740 000
7 ^[34]	2001	[Mo]	25	35	110	115
8 ^[35]	2010	Cu/ZnO	60	60	140	70
9 ^[36]	2010	Fe(BF ₄) ₂ .6H ₂ O/PP ₃	30	60	100	727
10 ^[37]	2012	Co(BF ₄) ₂ .6H ₂ O/PP ₃	30	60	100	1 300
11 ^[38]	2012	Fe(BF ₄) ₂ .6H ₂ O/PPAr ₃	30	70	100	5 100

En parallèle de ces travaux pour optimiser les catalyseurs pour cette réaction, des efforts ont été faits pour élargir le spectre d'amines pouvant être formylées à partir de CO₂ et H₂. En 1989, Süss-Fink *et al.* ont ainsi développé un système à base de Ru (entre 2 et 10 mol% de Na[HRu₃(CO)₁₁]) permettant de convertir quelques amines alicycliques en leurs formamides correspondants pour des pressions de 60 bar en CO₂ et H₂, à 140 °C (Figure 23)^[39].

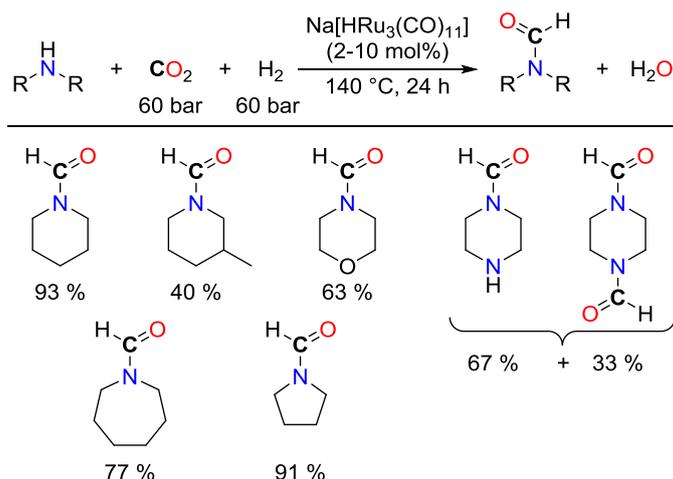


Figure 23 : Synthèse de formamides aliphatiques à partir de CO₂ et de H₂ par Süss-Fink et al. en 1989

Cependant, ce système n'a pas pu être appliqué aux amines aromatiques à cause leur faible basicité, comme les anilines par exemple. Ce problème a été contourné en 2003 par Jessop *et al.* en ajoutant une quantité stœchiométrique de base (2 équivalents de DBU), permettant d'obtenir à partir de l'aniline 85 % de formanilide (Figure 24)^[40]. Il s'agit du premier exemple de formylation d'amine aromatique à partir du CO₂.

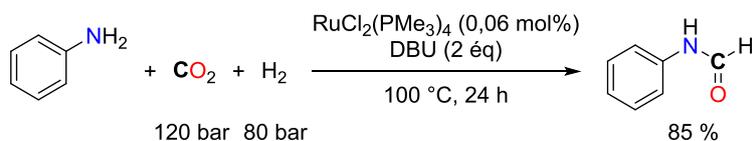


Figure 24 : Synthèse d'un formamide aromatique à partir de CO₂ et de H₂ par Jessop et al. en 2003

Toutes ces premières méthodes pour la synthèse de formamides à partir de CO₂ et d'une amine souffrent de plusieurs problèmes. En premier lieu, le faible nombre d'amines qu'il est effectivement possible de formuler avec ces procédés. Il s'agit pour la majorité des cas de la diméthylamine, avec des protocoles qui ont été étendus à quelques exemples de dialkylamines et un exemple d'amine aromatique. D'autre part, toutes les réactions opèrent avec des pressions élevées en CO₂ et en H₂ et les meilleures activités sont observées avec des catalyseurs à base de métaux nobles et coûteux comme le ruthénium. Ces limitations ont encouragé le laboratoire dans lequel ont été effectués ces travaux de thèse à développer le concept de l'approche diagonale en cherchant des réducteurs alternatifs à H₂ et des catalyseurs performants moins chers, moins difficiles à activer et néanmoins capables de promouvoir la formylation des liaisons C–N.

1.4.4. Preuve de concept de l'approche diagonale

La preuve de concept de l'approche diagonale a été développée dans le laboratoire en 2012 dans la thèse de Christophe Gomes avec un système permettant la synthèse de formamides à partir

du CO₂ et d'une amine sous des conditions plus douces que celles mettant en jeu H₂ et des catalyseurs à base de métaux de transition^[41]. La réaction est effectuée avec une quantité stœchiométrique de phénylsilane (PhSiH₃) comme réducteur, qui permet d'utiliser un organocatalyseur, le TBD (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène) à 5 mol% pour promouvoir la réaction. Ce système tolère la synthèse de formamides à la fois à partir d'amines aliphatiques et aromatiques. Les quelques exemples donnent toutefois des rendements assez faibles, autour des 50 % (Figure 25).

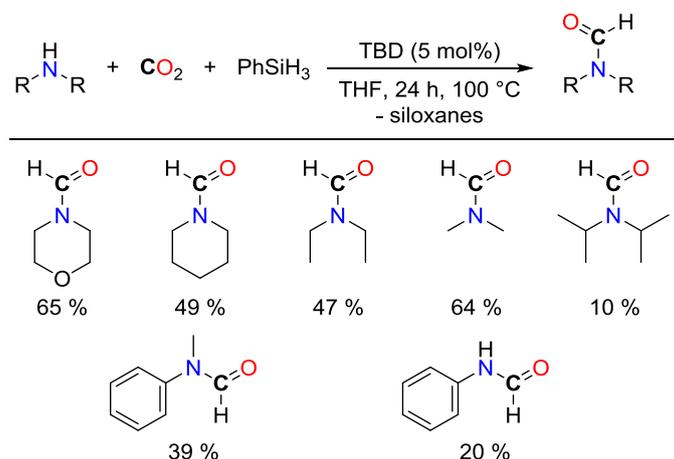


Figure 25 : Synthèse de formamides à partir de CO₂ et de PhSiH₃ par Cantat et al. en 2012

Le TBD en présence de CO₂ forme un adduit TBD-CO₂^[42]. Une étude mécanistique menée avec une quantité stœchiométrique de réactif a alors montré que par ajout d'une amine, le carbamate stabilisé par l'ion guanidinium est formé, lequel est réduit en présence de phénylsilane en formamidine (Figure 26). L'étude complète du mécanisme mis en jeu avec une quantité catalytique de TBD est actuellement à l'étude au laboratoire d'accueil et fait notamment l'objet d'une thèse menée par Niklas von Wolff.

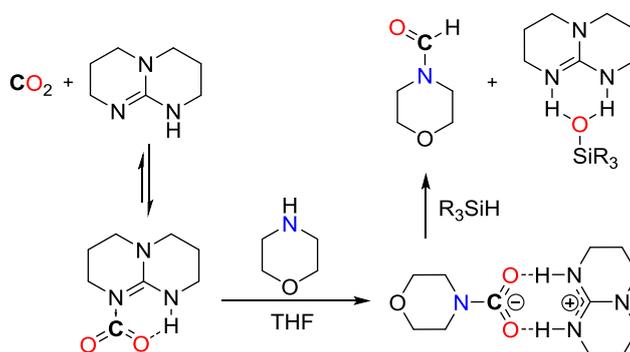


Figure 26 : Mécanisme de la réduction du CO₂ en formamides en présence d'une quantité stœchiométrique de TBD

Peu après, ce système catalytique de première génération a été amélioré par l'utilisation de carbènes *N*-hétérocycliques comme catalyseurs de deuxième génération^[43], inspiré par les travaux de

Zhang, Ying *et al.*, qui ont montré en 2009 que les carbènes *N*-hétérocycliques étaient capables de promouvoir la réduction du CO₂ en méthanol en présence de Ph₂SiH₂ (voir 2.3.4). En présence de 5 mol% d'IPr, un plus large spectre d'amines a pu être formylé avec de très bons rendements, à la fois pour des amines aliphatiques et aromatiques, mais également pour des imines, des hydrazines et des hydrazones. Ce système, qui opère à température ambiante, à une activité environ 2000 fois supérieure à celle du TBD à 20 °C (Figure 27). De plus, le choix de l'hydrosilane étant indépendant de celui de l'amine, la réaction a pu être effectuée à la fois avec du phénylsilane mais aussi avec du PMHS, un réducteur attractif bien moins cher que PhSiH₃, pour quelques exemples (voir 2.2.3).

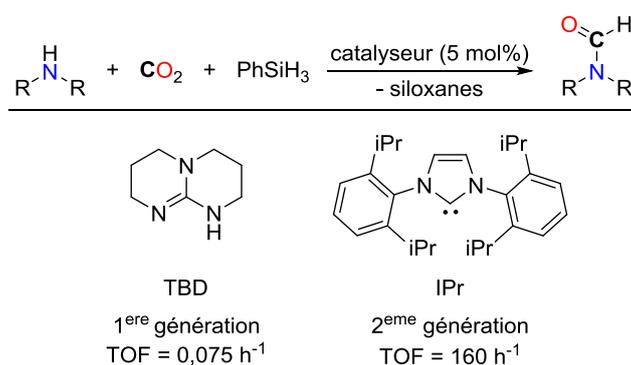


Figure 27 : Organocatalyseurs utilisés pour l'hydrosilylation du CO₂ en formamides

Ces travaux se sont poursuivis par la synthèse de méthylamines (liaisons N-CH₃) en utilisant le CO₂ comme agent de méthylation. Cette réduction à six électrons permet d'obtenir des composés azotés à leur état d'oxydation minimal de -II. Cette réaction avait été proposée pour la première fois en 1997 par Baiker *et al.* en microréacteurs avec un mélange gazeux de NH₃, de CO₂ et de H₂ en présence de Cu/Al₂O₃ comme catalyseur hétérogène^[44] (Figure 28). À une température de 240-280 °C, la monométhylamine (MA) est obtenue avec un rendement de 79 %, avec la diméthylamine (DMA) et la triméthylamine (TMA) en sous-produits.

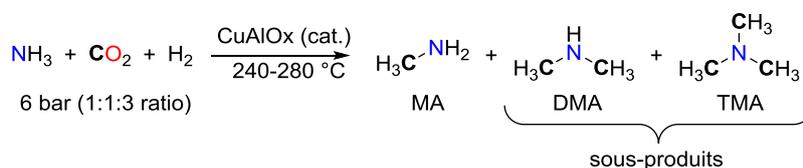


Figure 28 : Synthèse de méthylamines à partir de CO₂ et de H₂ par Baiker *et al.* en 1997

La méthylation des amines par le CO₂ a alors été reprise par le laboratoire d'accueil en 2013 dans le but de proposer des systèmes efficaces et variés pour cette réaction^[45]. Celle-ci a été développée pour la première fois en catalyse homogène à l'aide d'un catalyseur à base de zinc (IPrZnCl₂) et de phénylsilane, avec une température de 100 °C et une durée de 24 h (Figure 29). Dans cette réaction, le formamide est formé à partir de l'amine, puis est réduit en méthylamine, le zinc

étant un métal connu pour être efficace dans la réduction des fonctions carbonyles^[46]. Ce système de méthylation des amines, applicable à diverses amines primaires aromatiques et amines aliphatiques, présente toutefois des rendements assez faibles, entre 10 et 60 %, avec seulement quatre exemples allant au-delà de 70 %. Il ouvre cependant le chemin vers la recherche de méthodes efficaces permettant de promouvoir cette réaction au fort potentiel, ce qui est l'un des objectifs principaux de ces travaux de thèse.

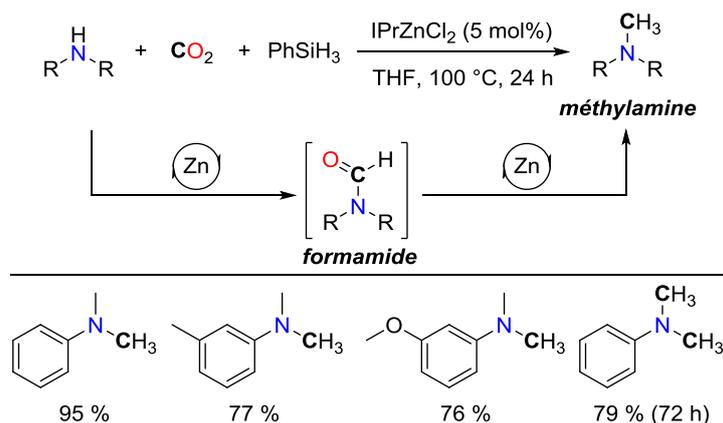


Figure 29 : Synthèse de méthylamines à partir de CO₂ et de PhSiH₃ par Cantat et al. en 2013

2. Contraintes liées à la valorisation chimique du CO₂

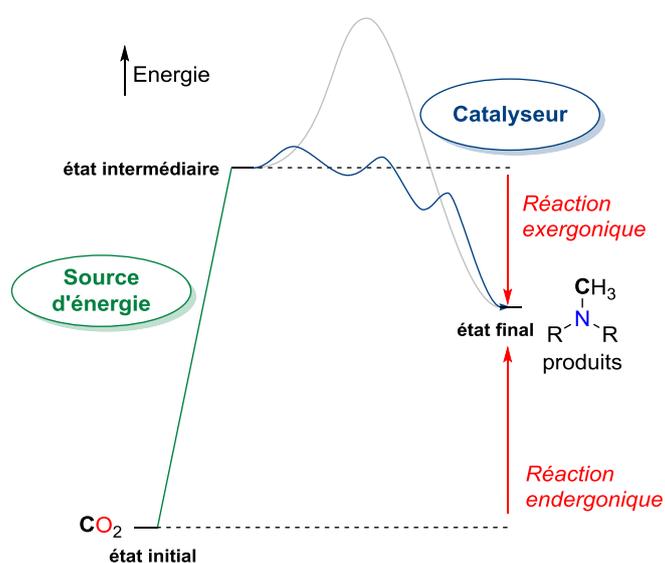
2.1. Contraintes thermodynamique et cinétique

La valorisation du CO₂ en produits chimiques selon l'approche diagonale se heurte principalement à deux défis : un défi thermodynamique et un défi cinétique (Figure 30).

Le défi thermodynamique est dû au fait que les produits visés ont un niveau énergétique plus élevé que celui du CO₂. La réaction est donc endergonique ($\Delta G > 0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et par conséquent non favorable. Il est donc nécessaire d'amener une source d'énergie au système pour l'amener à un état intermédiaire plus haut en énergie que l'état final, pour rendre la réaction exergonique ($\Delta G < 0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et donc thermodynamiquement favorable (schématisé en vert sur la Figure 30). Cette source d'énergie doit être choisie de façon à conserver le meilleur bilan carbone possible dans la réaction. La quantité de CO₂ effectivement recyclé est directement liée à l'énergie dépensée pour la fabriquer. Utiliser une source d'énergie qui demande elle-même une énergie importante pour être fabriquée viendrait déséquilibrer le bilan carbone et annuler l'effet positif du recyclage du CO₂. D'autre part, la source d'énergie doit être logiquement la moins polluante et la moins chère possible, pour ne pas annihiler la question du recyclage du CO₂ par l'emploi d'énergies n'ayant pas elle-même

les propriétés inhérentes au CO₂. La source d'énergie doit donc être douce, c'est-à-dire facilement activable d'un point de vue thermodynamique, peu chère, non toxique et néanmoins réactive vis-à-vis du CO₂. Son choix est donc déterminant dans la valorisation du CO₂ en produits chimiques.

Le deuxième défi est la question de la cinétique de la réaction. Pour arriver à son état final en énergie, le système passe par des états intermédiaires qui peuvent être hauts en énergie (schématisé en gris sur la Figure 30). Il est donc nécessaire d'abaisser ces niveaux énergétiques pour favoriser la cinétique de la réaction par l'emploi de catalyseurs (schématisé en bleu sur la Figure 30). Ceux-ci sont spécifiques à la réaction visée. Dans l'idéal, ils doivent répondre aux mêmes contraintes de coût et de toxicité que les sources d'énergies.



Ce mécanisme schématisé d'une réduction fonctionnalisante du CO₂ en molécule azotée met en évidence les deux besoins principaux pour ce type de réaction, à savoir une source d'énergie adéquate et un catalyseur efficace.

Figure 30 : Mécanisme schématisé d'une réduction du CO₂

2.2. Réducteurs chimiques pour la réduction du CO₂

2.2.1. Introduction

Les sources d'énergies envisageables pour la réduction du CO₂ sont variées. Elles peuvent être physiques, comme l'emploi de la lumière pour la photochimie ou d'électricité pour l'électrochimie. Les sources physiques ont été surtout étudiées en recherche académique pour la réduction verticale du CO₂ en méthanol^[47] et ne seront pas discutées ci-après. Le second type de source d'énergie, envisagé pour ces travaux de thèse, est de type chimique, par l'emploi de réactifs chimiques comme des hydrures, capables d'apporter des électrons au système par leurs atomes d'hydrogène. Les hydrures classiquement utilisés en industrie sont des sels d'aluminium et de bore

comme LiAlH₄ et NaBH₄. Ces composés présentent néanmoins de nombreux inconvénients. Ce sont des réducteurs forts ; leur production est donc coûteuse en énergie. Ils sont très peu sélectifs, génèrent des déchets métalliques et sont toxiques. De plus, LiAlH₄ réagit violemment avec l'eau. L'industrie cherche donc à les remplacer par des sources d'hydrogène plus douces et plus sélectives comme le dihydrogène, les hydrosilanes ou les hydroboranes par exemples. Ces trois types de réducteurs chimiques seront donc envisagés pour ces travaux de thèse.

2.2.2. Dihydrogène

Le dihydrogène (H₂) est une molécule de base de l'industrie chimique. Il est produit à environ 50 millions de tonnes par an et sert majoritairement pour la synthèse de l'ammoniac par le procédé Haber-Bosch (50 %), le raffinage des hydrocarbures (37 %) et la synthèse du méthanol (12 %). Il est fabriqué industriellement à partir du gaz naturel et des hydrocarbures, mais il est particulièrement intéressant car il peut aussi être fabriqué alternativement par électrolyse de l'eau, rendant cette source d'énergie décarbonée et renouvelable. Néanmoins, cette production décarbonée de H₂ ne représente aujourd'hui que 4 % du H₂ produit. De nombreuses recherches sont effectuées pour augmenter les rendements de production de H₂ à partir de l'eau et augmenter sa part de production parmi l'ensemble de l'hydrogène produit. La production efficace de H₂ renouvelable est un objectif primordial en matière de transition énergétique qui émerge depuis quelques dizaines d'années. À ce propos, il est amusant de lire les propos que fait tenir Jules Verne, visionnaire, dans son roman *L'île mystérieuse* paru en 1875, au personnage de Cyrus Smith : « Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir. ».

H₂ étant une molécule non polaire, elle a une énergie de dissociation de liaison élevée (en anglais *bond dissociation energy*, BDE) de 435,8 kJ.mol⁻¹^[48]. Elle est donc peu réactive et difficilement activable. Des catalyseurs à base de métaux nobles comme le ruthénium doivent alors généralement être employés pour activer cette molécule. En réduction verticale du CO₂, le dihydrogène a notamment été employé dans la synthèse du méthanol, associé à divers métaux de transition, avec des recherches poussées ces dernières années à la fois en catalyse homogène et hétérogène^[49] (Figure 31) et pour la synthèse du DMF (voir section 1.4.3).

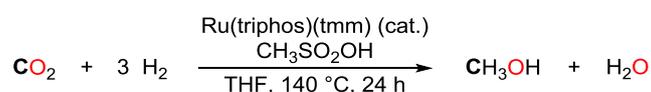


Figure 31 : Réduction verticale du CO₂ en méthanol par hydrogénation par Leitner et al. en 2012

2.2.3. Hydrosilanes

Les hydrosilanes sont des composés présentant des liaisons Si–H. Cette liaison est polarisée à cause de la différence d'électronégativité entre le silicium et l'hydrogène (1,90 contre 2,20 selon l'échelle de Pauling), donnant un caractère hydrure à l'hydrogène. Ils sont plus facilement activables que H₂ grâce à leur BDE plus faible (293,3 kJ.mol⁻¹ pour une liaison Si–H et par exemple 379 kJ.mol⁻¹ pour Ph₂SiH₂^[48]). Leur diversité est aussi un avantage qui permet de moduler leur caractère hydrure en fonction du besoin de la réaction. Il existe en effet quelques dizaines d'hydrosilanes commerciaux, classables selon qu'ils sont aromatiques ou aliphatiques, tertiaires, secondaires ou primaires, ou encore qu'ils sont des hydrosiloxanes (liaisons O–Si–H). Le prix et la réactivité des hydrosilanes peuvent varier considérablement de l'un à l'autre, typiquement entre 40 et 2000 € par mole d'hydrure pour des petits échantillons commerciaux (Tableau 4).

Parmi eux, les hydrosiloxanes comme le polyméthylhydrosiloxane (PMHS) et le tétraméthylidisiloxane (TMDS) sont des réducteurs attractifs car ce sont des sous-produits de l'industrie du silicium. Ils coutent par conséquent environ dix à vingt fois moins chers que les autres hydrosilanes. À échelle industrielle, le PMHS coute seulement environ 3€.kg⁻¹. De plus, les hydrosiloxanes sont non toxiques, très peu sensibles à l'eau et à l'air, contrairement aux autres hydrosilanes, sensibles à l'eau pour la plupart. Cependant, en dépit de toutes ces qualités, ils ont tendance à être beaucoup moins réactifs que les autres hydrosilanes, rendant leur utilisation en tant que réducteur et plus particulièrement en réduction du CO₂ encore difficile. Mettre au point des réactions de réduction du CO₂ efficaces en utilisant le PMHS est l'un des objectifs de cette thèse.

Il n'existe pas de mesure de réactivité des hydrosilanes. Néanmoins, en 2012, Mayr *et al.* ont établi une échelle de nucléophilie pour les liaisons Si–H de quelques hydrosilanes^[50]. Il en résulte que les hydrosilanes primaires sont moins nucléophiles que les secondaires et que les tertiaires (N = 0,06 pour PhSiH₃ (primaire) ; 2,13 pour PhMeSiH₂ (secondaire) ; 3,58 pour Et₃SiH (tertiaire) par exemple). Les caractères nucléophiles et électrophiles étant des paramètres gouvernant la réactivité des hydrosilanes, il est possible de donner comme échelle de réactivité : hydrosilanes primaires > hydrosilanes secondaires > hydrosilanes tertiaires > hydrosiloxanes (Figure 32). Cette tendance est aussi généralement observée expérimentalement mais est à prendre avec du recul, des hydrosilanes d'une même famille pouvant avoir des réactivités différentes (selon qu'ils sont aromatiques ou aliphatiques par exemple) et la seule valeur de nucléophilie/électrophilie d'un hydrosilane ne permet pas de justifier de sa réactivité. Les déchets des réactions issus de l'utilisation des hydrosilanes en réduction du CO₂ sont des siloxanes (liaisons Si–O–Si, l'atome d'oxygène venant du CO₂) ramifiés ou

cycliques. Les siloxanes cycliques s'appellent des cyclométhicones et trouvent quelques applications dans l'industrie des cosmétiques^[51].

Tableau 4 : Prix en euro d'hydrosilanes commerciaux

Hydrosilane	Formule	Prix (€/molH)	Hydrosilane	Formule	Prix (€/molH)
Primaire			Tertiaire		
phénylsilane	PhSiH ₃	567	diméthylphénylsilane	PhMe ₂ SiH	853
butylsilane	BuSiH ₃	385	diméthyléthylsilane	Me ₂ EtSiH	1729
hexylsilane	HexSiH ₃	448	diéthylméthylsilane	Et ₂ MeSiH	1366
octadécylsilane	C ₁₈ H ₃₇ SiH	474	triéthylsilane	Et ₃ SiH	433
Secondaire			triphénylsilane	Ph ₃ SiH	1125
diphénylsilane	Ph ₂ SiH ₂	809	triméthoxysilane	(MeO) ₃ SiH	726
diéthylsilane	Et ₂ SiH ₂	412	methyldiéthoxysilane	Me(EtO) ₂ SiH	675
méthylphénylsilane	MePhSiH ₂	374	triéthoxysilane	(EtO) ₃ SiH	826
ditertbutylsilane	tBu ₂ SiH ₂	1152	Hydrosiloxanes		
benzylphénylsilane	BnPhSiH ₂	236000	TMDS	(Me ₂ SiH) ₂ O	127
Diphénylsilane-d ₂	Ph ₂ SiD ₂	18956	PMHS	(CH ₃ OSiH) _n	47

Les prix sont rapportés au nombre de liaisons Si-H contenue dans celui-ci (noté €/molH) et sont calculés d'après ceux du fournisseur Sigma-Aldrich en février 2015 pour des échantillons d'une taille similaire comprise entre 5 et 25 g.

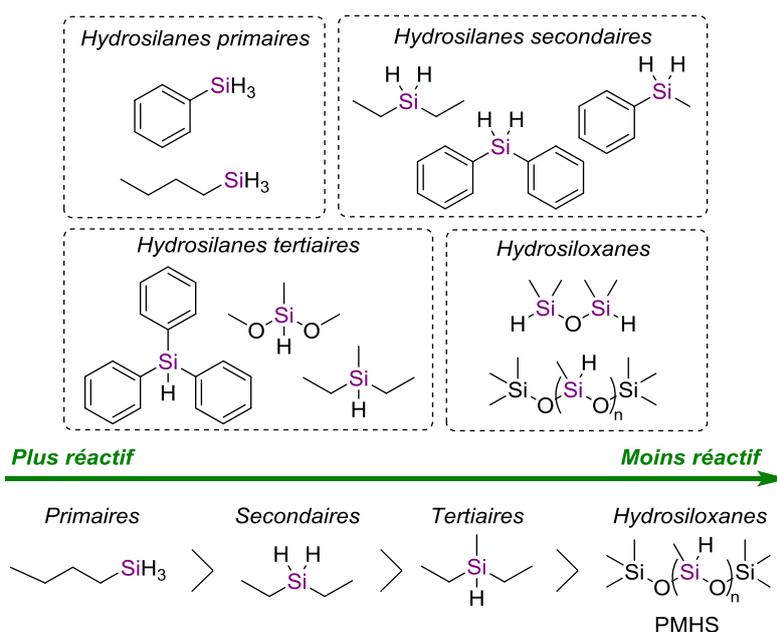


Figure 32 : Familles d'hydrosilanes et d'hydrosiloxanes et échelle de réactivité générale en activation nucléophile

Les hydrosilanes ont été employés dans la réduction verticale du CO₂ (Figure 33) pour la première fois en 1981 par Hirai *et al.*. En présence de 1 mol% du complexe RuCl₂(PPh₃)₃, de diéthylméthylsilane et de 30 bar de CO₂, 14 % du formoxysilane (C^{III}) correspondant sont obtenus après 20 h à 100 °C. Depuis cette date, plusieurs catalyseurs ont été proposés pour promouvoir cette même réaction, menant principalement à des formoxysilanes (C^{III}) ou à des méthoxysilanes (C^{II}). En choisissant la plupart du temps des hydrosilanes tertiaires comme le triéthylsilane, des métaux de

Tableau 5 : Prix en euro d'hydroboranes commerciaux

Hydroborane	Formule	Prix (€/molH)	Hydroborane	Formule	Prix (€/molH)
9-BBN	BBN-H	2184	Borane-ammoniac	BH ₃ ·NH ₃	294
Catécholborane	catBH	1072	Borane-soufre	BH ₃ ·SMe ₂	115
Pinacolborane	pinBH	1247	Borane-THF	BH ₃ ·THF	124
Borohydrure de Na	NaBH ₄	22	Borane-phosphine	BH ₃ ·PHtBu ₂	4295

Les prix sont rapportés au nombre de liaisons B-H contenue dans celui-ci (noté €/molH) et sont calculés d'après ceux du fournisseur Sigma-Aldrich en février 2015 pour des échantillons d'une taille similaire comprise entre 5 et 25 g.

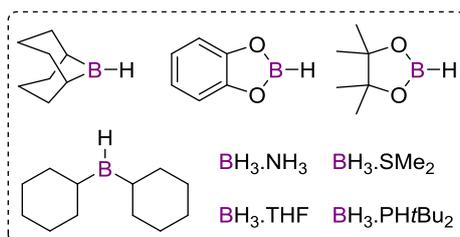
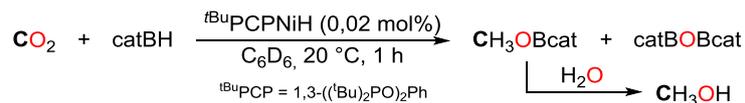


Figure 35 : Exemples d'hydroboranes

Les hydroboranes secondaires sont globalement deux fois plus chers que les hydrosilanes mais sont un peu plus facile à activer avec une BDE de 342,2 kJ.mol⁻¹ pour une liaison B-H^[48]. Ce sont généralement des réducteurs un peu plus puissants que les hydrosilanes. Il n'existe pas de valeur de nucléophilie calculée pour les hydroboranes. À l'image du TMS et le PMHS pour les hydrosilanes, certains complexes de borane présentent des prix attractifs, aux alentours des 120 €/molH par exemple pour BH₃·SMe₂ et BH₃·THF. Cependant, les hydroboranes présentent l'inconvénient d'être moins sélectifs que les hydrosilanes, surtout les complexes de BH₃. Ils sont en effet capables de réduire de nombreuses fonctions organiques (cétones, amides, nitro, cyano ou encore sulfones), parfois sans catalyseur^[61]. Par exemple, en l'absence de catalyseur, un hydrosilane ne peut pas réduire une cétone alors qu'un hydroborane comme le 9-BBN-H peut la réduire en alcool^[61c, 62]. De plus, une grande partie des hydroboranes sont sensibles à l'eau, en particulier les complexes de borane, qui sont eux de plus inflammables.

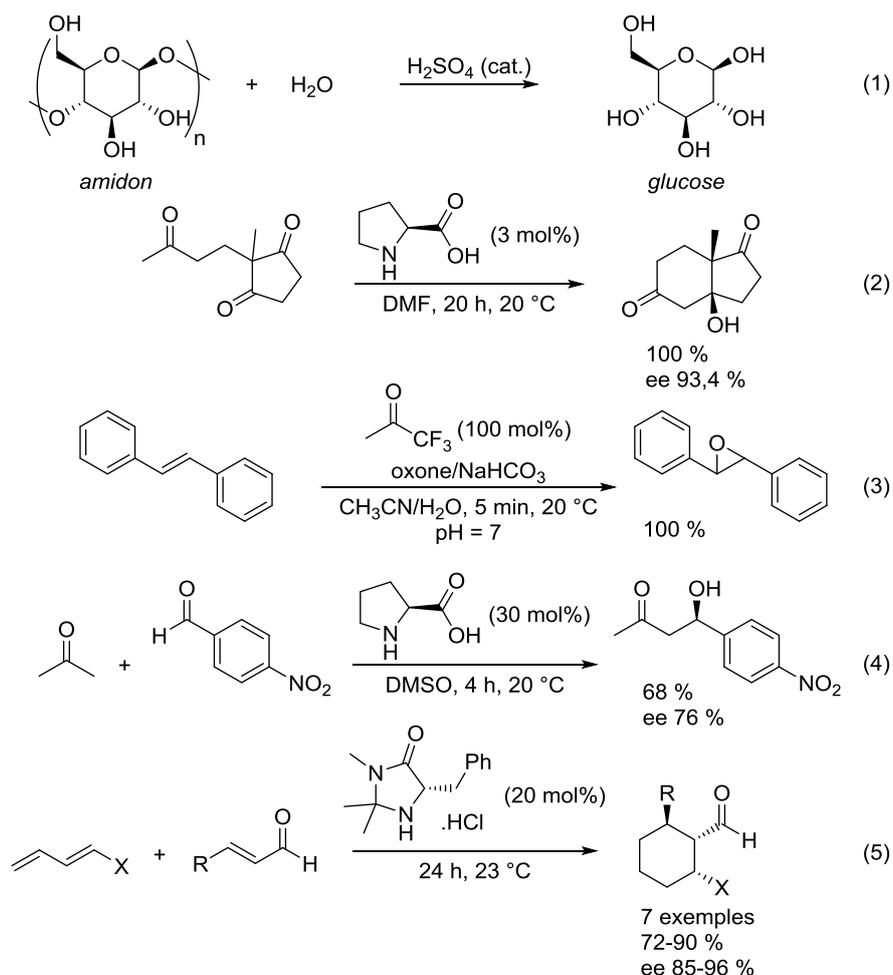
Les hydroboranes ont été utilisés de longue date pour la réduction catalytique de diverses fonctions organiques^[63]. Alors que les premiers exemples d'hydrogénation et d'hydrosilylation du CO₂ datent respectivement des années 1930 et des années 1980, le premier exemple d'hydroboration du CO₂ ne date curieusement que de 2010, date à laquelle Guan *et al.* ont rapporté l'hydroboration du CO₂ en méthanol catalysée par un complexe à base de nickel (Figure 36)^[64]. Cette réaction a ensuite été très peu développée jusqu'en 2013^[65], et l'application des hydroboranes suivant le concept de l'approche diagonale n'a pas encore été envisagée.

Figure 36 : Réduction verticale du CO₂ en méthanol par hydroboration par Guan et al. en 2010

2.3. Organocatalyseurs pour la réduction du CO₂

2.3.1. Développement de l'organocatalyse

Le deuxième défi lié à la valorisation chimique du CO₂ est le défi cinétique, qui se traduit par la recherche de catalyseurs efficaces et sélectifs vis-à-vis de la réaction. Ils permettent de modifier considérablement la vitesse de la réaction chimique et sont soit à base de métaux de transition (catalyse homogène ou catalyse hétérogène), soit sans métaux (organocatalyse). Le terme catalyse est introduit par le savant suédois Jöns Jacob Berzelius dès 1835. Si les premiers catalyseurs mis au point en chimie étaient généralement des molécules organiques simples, comme pour l'hydrolyse de l'amidon catalysée par des acides (Figure 37, équation 1), l'utilisation de catalyseurs à base de métaux a pris rapidement le pas sur l'organocatalyse, à tel point que celle-ci tomba pratiquement dans l'oubli. Entre 1968 et 1997, quelques rares exemples de réactions catalysées par des molécules organiques sont rapportées, mais l'accent n'est porté ni sur ce concept ni sur ses avantages (Figure 37, éq. 2)^[66]. Ces réactions ne sont pas vues ainsi comme étant connectées les unes aux autres par une même approche de catalyse. De plus, entre 1960 et 1998, aucune revue n'est publiée sur l'utilisation d'organocatalyseurs. Cette tendance évolue à la fin des années 1990 avec les travaux de Shi *et al.*, Denmark *et al.* et Yang *et al.* sur le recourt à des cétones énantiopures pour l'époxydation sélective d'alcènes simples^[67] (Figure 37, équation 3). Ces travaux sont suivis par ceux de Jacobsen *et al.* et de Corey *et al.*, qui montrent les premiers exemples de liaisons hydrogène avec des organocatalyseurs appliqués à la réaction de Strecker^[68]. Le concept d'organocatalyse comme domaine de recherche intrinsèque apparaît finalement en 2000 (Figure 37, éq. 4) grâce aux travaux de List *et al.* et de MacMillan *et al.*^[69]. Le concept de l'organocatalyse naît alors au travers de trois points : ses avantages vis-à-vis des catalyseurs métalliques, les modes d'activation des catalyseurs, et bien sur la création du mot organocatalyse, qui rentre alors dans le vocabulaire de la chimie 165 ans après la création du mot catalyse.



(1) Hydrolyse de l'amidon en glucose au début du XX^e siècle (2) Réaction de cyclisation catalysée par la proline par Parrish et al. en 1974 (3) Époxydation d'alcènes par Yang et al. en 1996 (4) Réaction d'aldolisation par List et al. en 2000 (5) Réaction de Diels-Alder par MacMillan et al. en 2000.

Figure 37 : Exemples de réactions organocatalysées

Depuis cette date, le domaine a été considérablement exploré. Le nombre de publications mentionnant l'organocatalyse a grandement augmenté en passant de quatre en 2000 à environ 1600 par an depuis 2012 (Figure 38). De nombreuses revues ont été consacrées à l'organocatalyse ces dix dernières années. Elles se concentrent sur divers aspects de ce nouveau domaine de la chimie, dont le contexte et le concept de l'organocatalyse^[70], son application dans des réactions énantiosélectives^[71], les différentes classes d'organocatalyseurs (chalcogénures^[72], carbènes^[73], prolins^[74], sulfones^[75], guanidines^[76], phosphines^[77], bases de Verkade^[78]), les types de réaction (polymérisation par ouverture de cycle^[79], réactions de Mannich^[80], de cyclisation^[81] et de Baylis-Hillman^[82], fonctionnalisation des indoles^[83], des acides carboxyliques^[84] et des aldéhydes^[85], synthèses d'indolinones^[86], de glucides^[87] et de liaisons C-C^[88]) ou encore le mode d'activation et la réactivité des organocatalyseurs^[89].

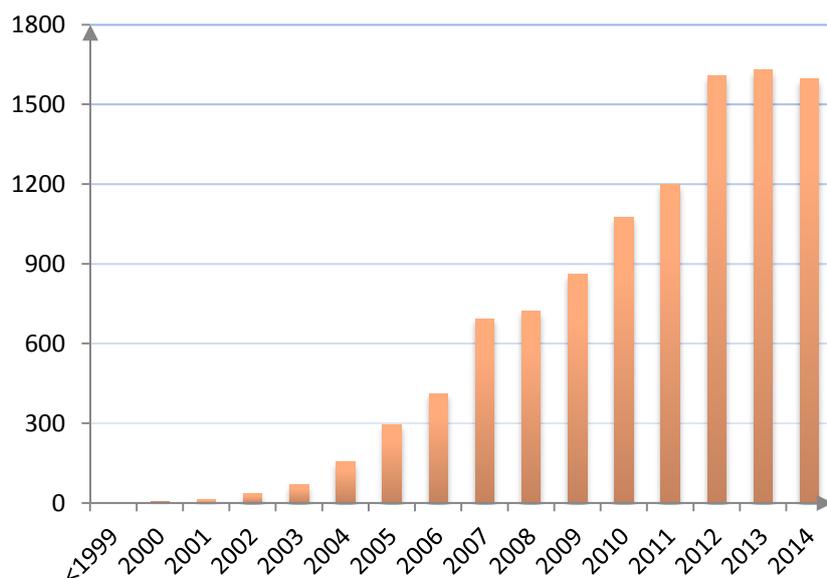


Figure 38 : Évolution de l'occurrence des publications traitant de l'organocatalyse depuis 1999

L'augmentation rapide des recherches sur les organocatalyseurs est due au fait qu'ils présentent de nombreux avantages par rapport aux catalyseurs à base de métaux de transition. La communauté scientifique reconnaît ses avantages en termes d'économie d'argent, de temps, d'énergie et d'absence de déchets métalliques. En effet, les molécules organiques sont souvent stables à l'air et non sensibles à l'humidité, contrairement à la majorité des catalyseurs à base de métaux. De plus, de nombreux organocatalyseurs sont commerciaux et directement utilisables, à l'inverse des catalyseurs à base de métaux qui doivent être synthétisés au préalable en laboratoire. À l'inverse, un défaut majeur de l'organocatalyse est que les activités sont généralement moins importantes que celles des catalyseurs à base de métaux. De plus, les synthèses d'organocatalyseurs peuvent être aussi polluantes que celles de catalyseurs métalliques.

Si l'organocatalyse est actuellement surtout étudiée au niveau académique, des applications dans la synthèse de molécules énantiopures à visée pharmaceutique émergent, pour la production par exemples de médicaments contre la malaria, la maladie d'Alzheimer, les tumeurs, ou encore de divers agents antiviraux^[90].

En 2008, MacMillan, l'un des pionniers dans le domaine de l'organocatalyse, identifie cinq modes d'activations pour les organocatalyseurs^[70b] (Figure 39). Le premier mode est la catalyse par énamine. Le catalyseur, typiquement la proline, sert à former une énamine avec un aldéhyde, qui réagit avec une fonction carbonyle ($X=Y$), elle-même engagée dans une réaction électrophile avec la partie acide carboxylique du catalyseur. Le deuxième mode est l'activation de fonctions carbonyles

par formation de liaisons hydrogènes à l'aide d'une base de Lewis, dont la nature peut être variée, permettant ensuite une addition nucléophile. Les troisième et quatrième modes sont assez similaires, avec une addition nucléophile sur le substrat activé d'une part par la formation d'un iminium, d'autre part par la formation de l'espèce radicalaire parente. Le cinquième mode est plus rare et consiste en une activation à l'aide d'un contre-ion comme le chlorure par exemple. Ces cinq modes d'activation permettent spécifiquement de faire différents exemples de réactions mentionnées sur la Figure 39.

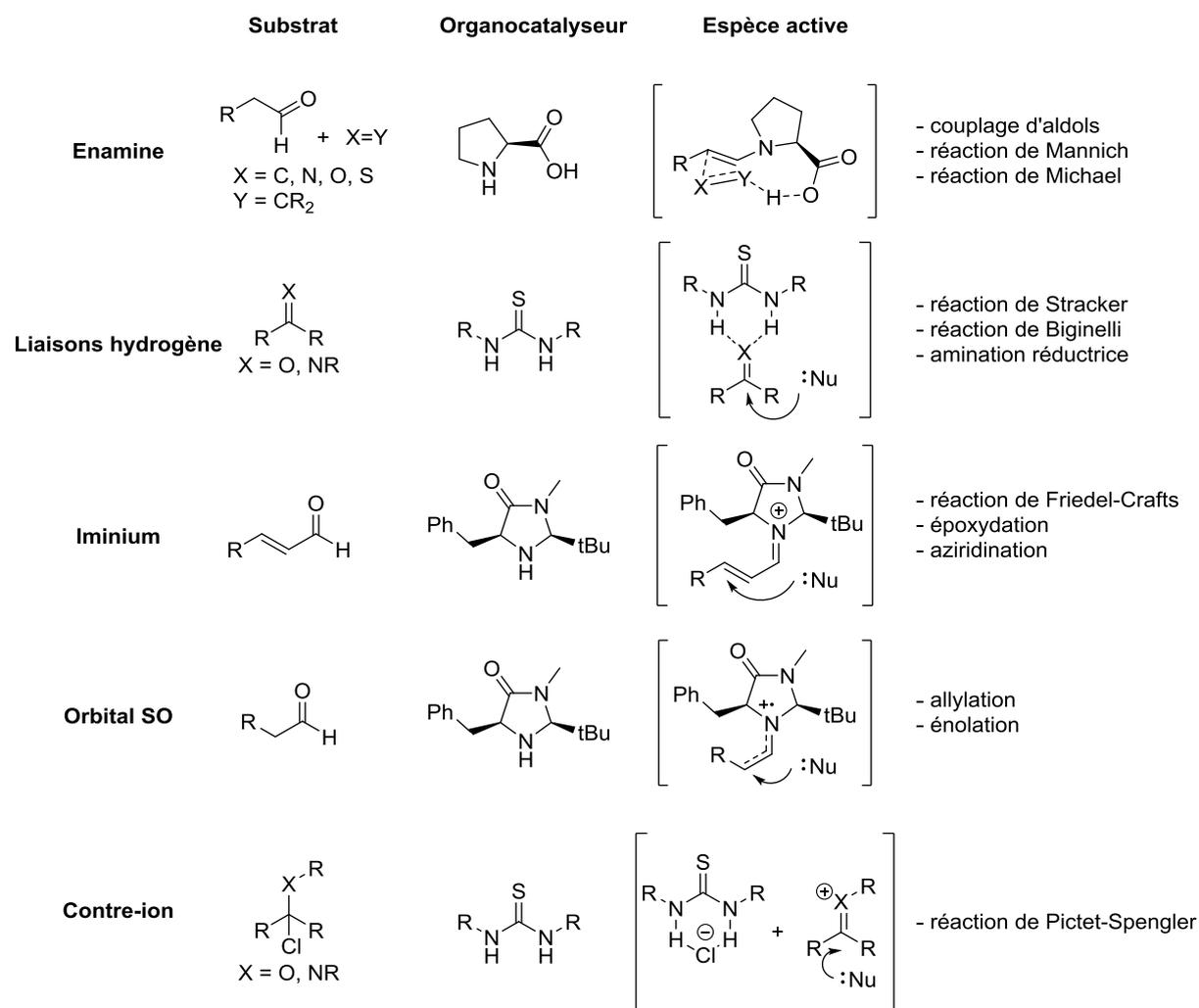


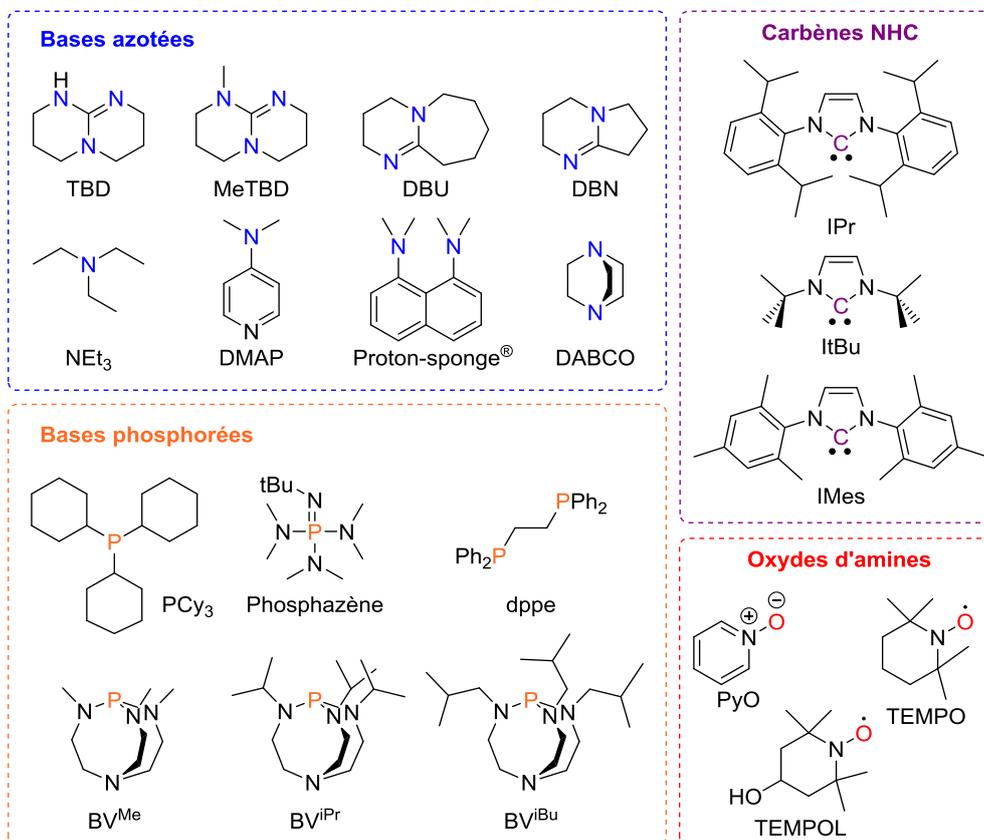
Figure 39 : Les cinq modes d'activation des organocatalyseurs répertoriés par MacMillan en 2008

Les organocatalyseurs peuvent aussi être catégorisés en fonctions de leur classe. Quelques exemples de classes d'organocatalyseurs sont présentés ci-après, parmi ceux qui seront utilisés au cours de ces travaux de thèse, avec le cas échéant, leurs applications déjà connues dans la réduction du CO₂ (Tableau 6).

Tableau 6 : Prix en euro de molécules commerciales pouvant servir d'organocatalyseurs

Organocatalyseur	Prix (€/mol)	Organocatalyseur	Prix (€/mol)
Amidines et guanidines		Bases phosphorées	
TBD	1007	PCy ₃	3275
MeTBD	7140	Phosphazène	5074
DBU	185	dpe	6693
DBN	658	BV ^{Me}	26600
Guanidine-Me ₄	512	BV ^{iPr}	25385
Autres bases azotées		BV ^{iBu}	32092
NEt ₃	31	PBu ₃	567
DMAP	472	Carbènes N-hétérocycliques	
Proton-sponge®	1007	IPr	34096
DABCO	103	ItBu	42939

Les prix sont calculés d'après ceux du fournisseur Sigma-Aldrich en février 2015 pour des échantillons d'une taille similaire comprise entre 1 et 10 g.



2.3.2. Bases de Lewis azotées

Différentes bases de Lewis azotées peuvent être utilisées comme organocatalyseurs pour leurs propriétés basiques et/ou nucléophiles. Parmi elles, les guanidines et les amidines sont des composés que l'on retrouve dans la nature, par exemple dans l'arginine, un des vingt acides aminés, et qui ont été employés efficacement dans diverses réactions organocatalytiques. Ce sont des bases fortes connues pour la stabilité de leur forme protonée, délocalisée respectivement sur trois et deux

atomes d'azote (Figure 40). Les guanidines classiquement utilisés sont le TBD (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène) et sa forme méthylée, le MeTBD (7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène), tandis que les amidines courantes sont le DBU (1,5-diazabicyclo[5.4.0]undéc-5-ène) et le DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène). Ces derniers sont commerciaux mais il est néanmoins possible de synthétiser de très nombreux guanidines et amidines différents, leurs voies de synthèse étant largement étudiées^[91].

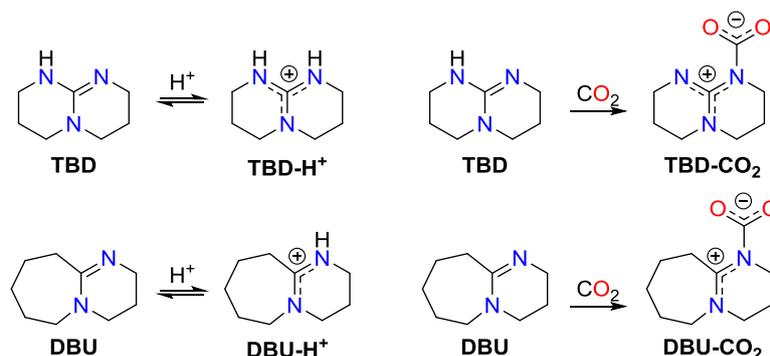
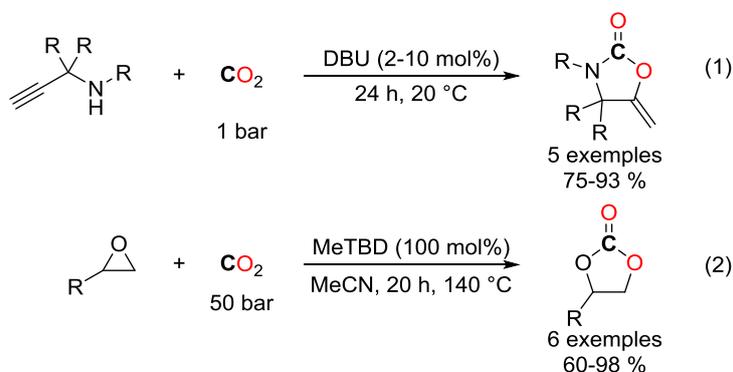


Figure 40 : Affinité du TBD et du DBU vis-à-vis d'un acide et du CO₂, mettant en évidence leur caractère de base forte et leur capacité à activer le CO₂

Les guanidines et amidines ont été initialement explorées pour leurs propriétés basiques, avant de l'être pour leurs caractères nucléophiles. Dans le domaine de la valorisation du CO₂, le TBD est le « catalyseur historique » du laboratoire d'accueil. En effet, en 2010, Villiers *et al.* ont montré que le TBD forme en présence de CO₂ un adduit stable TBD-CO₂^[42], comme cela avait été montré en 2004 pour le DBU^[92], justifiant de plus le caractère nucléophile des guanidines (Figure 40). Ces travaux ont été à la base du concept de l'approche diagonale développé en 2012, toujours avec le TBD comme catalyseur (voir 1.4.4). Les guanidines et les amidines ont aussi été employés dans diverses réactions horizontales de carboxylations, ne mettant donc pas en jeu de réduction du CO₂ (Figure 41)^[93].



(1) Rizzardi *et al.* en 1996 (2) Sartori *et al.* en 2003

Figure 41 : Réactions horizontales de carbonylation catalysées par des guanidines et des amidines

Enfin, différentes bases de Lewis azotés avec des pKa suffisamment élevés peuvent être envisagées comme organocatalyseurs, comme par exemple la DMAP (4-diméthylaminopyridine), la Proton-sponge[®], le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) ou simplement la triéthylamine. Ces bases n'ont pas encore été étudiées en réduction du CO₂.

2.3.3. Bases de Lewis phosphorées

Les phosphines trivalentes sont des réactifs largement employés en chimie organique. Elles le sont dans deux applications majeures ; en quantités stœchiométriques dans des réactions de Wittig ou de Mitsunobu par exemple, ou en ligands pour la synthèse de catalyseurs en chimie organométallique. Cependant, avec l'émergence de l'organocatalyse, elles ont aussi été proposées comme organocatalyseurs et ont trouvé quelques applications^[77].

Les phosphines classiques ont cependant des pKa peu élevés, leurs valeurs étant comprises entre 10 et 15. Ce problème a été contourné par Verkade *et al.* en 1989 avec la synthèse de bases phosphorées présentant des pKa supérieurs à 30. Ces proazaphosphatranes (liaisons P–N) sont stables et isolables, contrairement à leurs équivalents prophosphatranes (liaisons P–O), instables, qui se protonent rapidement pour former un cation stable. Dans les bases de Verkade (proazaphosphatranes), le doublet de l'atome d'azote peut alors enrichir le nuage électronique de l'atome de phosphore (sans liaison P–N) et ainsi augmenter considérablement son pKa jusqu'à une valeur de 32–35, contre seulement 8,2 pour la version non cyclique P(NEt₃)₃ (Figure 42).

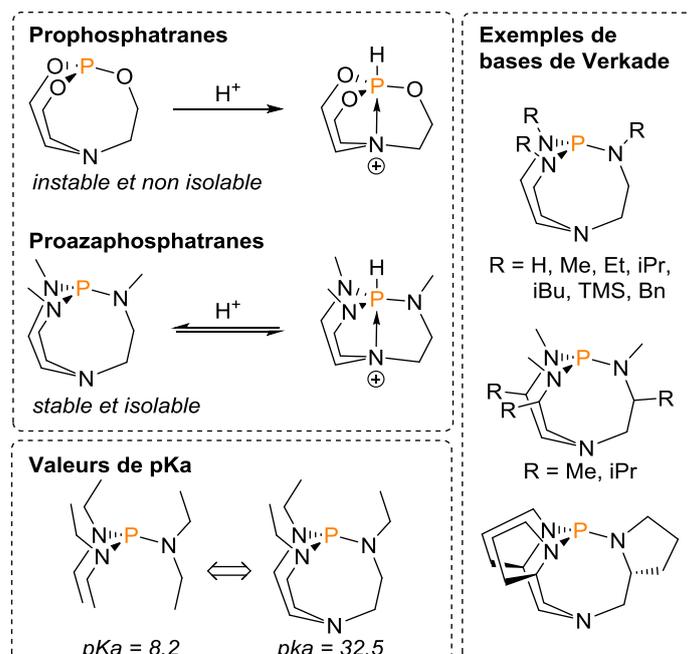
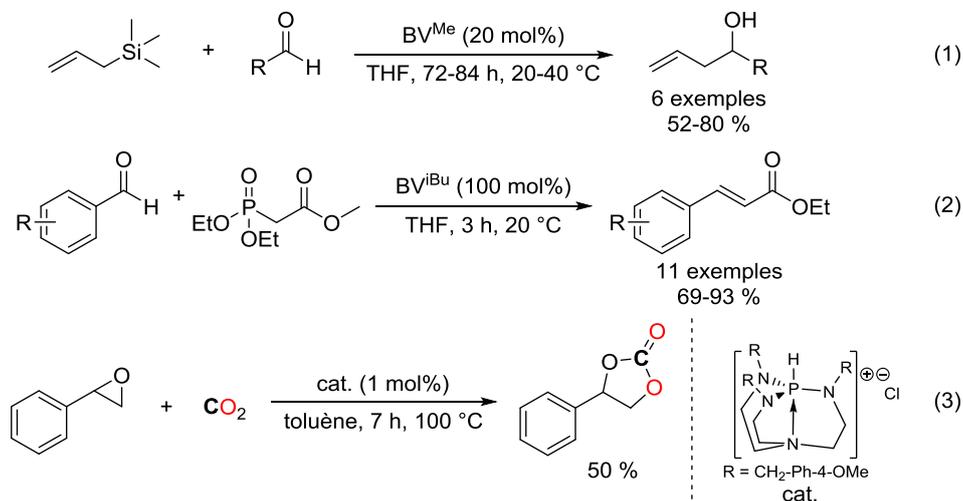


Figure 42 : Stabilité et pKa des bases de Verkade

Une vingtaine de bases de Verkade ont ainsi été synthétisées et rapportées dans la littérature. Trois d'entre elles sont même devenues commerciales, et ont été employées efficacement dans diverses réactions organocatalytiques, dont une réaction horizontale de synthèse de carbonates à partir du CO₂ par Martinez *et al.* en 2013^[78, 94] (Figure 43).



(1) Alkylation d'aldéhydes aromatiques par Verkade *et al.* en 2009 (2) Synthèse d'esters insaturés par Verkade *et al.* en 2010 (3) Réaction horizontale de conversion du CO₂ en carbonates par Martinez *et al.* en 2013.

Figure 43 : Exemples d'application des bases de Verkade en organocatalyse

2.3.4. Carbènes N-hétérocycliques

Les carbènes sont des composés neutres présentant un carbone divalent entouré par six électrons. Deux de ces électrons sont impliqués dans une liaison σ tandis que les quatre autres restent sur l'atome de carbone. Deux électrons occupent alors une orbitale σ , laissant vacant une orbitale p, ce qui confère un caractère à la fois électrophile et nucléophile aux carbènes. Les carbènes peuvent être stabilisés par des groupements donneurs en α , en général des amines encombrées formant un cycle. Ils prennent alors le nom de carbènes N-hétérocycliques.

Le premier carbène N-hétérocyclique stable isolé a été proposé par Arduengo *et al.* en 1991^[95]. Des centaines de carbènes différents en ensuite été synthétisés. Ils font preuve d'une réactivité riche et sont employés massivement comme ligands en chimie organométallique dans de nombreuses applications comme l'insertion dans des liaisons C-H, les couplages croisés ou encore la polymérisation^[96].

Zhang, Ying *et al.* ont montré en 2009 que le carbène IMes, utilisé directement comme organocatalyseur, est capable de promouvoir la réduction verticale du CO₂ en méthanol en présence de diphénylsilane, à température ambiante^[97] (Figure 44). Inspiré par ces travaux, le laboratoire a

étendu ces travaux à l'approche diagonale pour la synthèse de formamides, l'IPr s'étant avéré être le meilleur carbène pour cette réaction (voir 1.4.4).

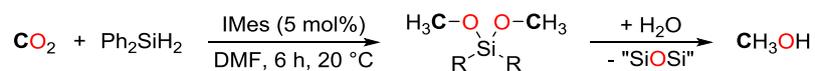
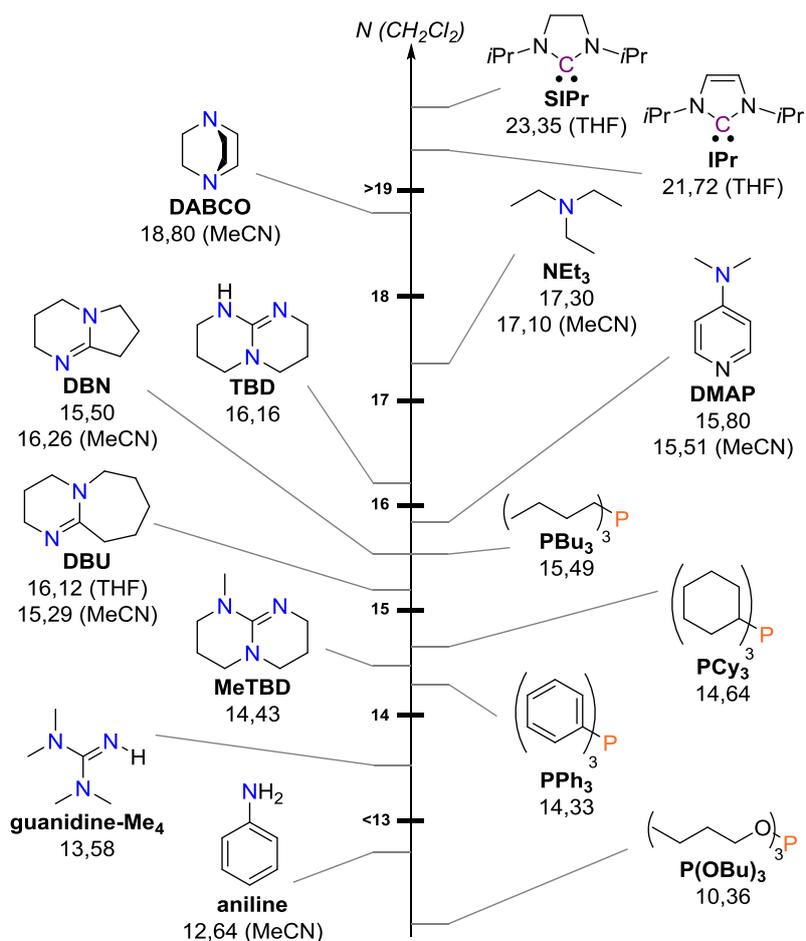


Figure 44 : Réduction verticale du CO₂ en méthanol par hydrosilylation catalysée par un carbène par Zhang et Ying et al. en 2009

2.3.5. Réactivité des organocatalyseurs

Les différences de réactivité entre les organocatalyseurs sont très variées et souvent spécifiques à la réaction donnée. Si une étude mécanistique poussée n'est pas toujours entreprise pour comprendre le mécanisme d'une réaction organocatalysée, de plus en plus de travaux sont menés pour comprendre ces mécanismes. Plusieurs propriétés des organocatalyseurs sont mises en jeu, en premier lieu leur capacité à former des liaisons avec les réactifs ou à les activer, mais aussi leurs propriétés physicochimiques comme la basicité et la nucléophilie, dont des échelles sont présentées sur la Figure 45 et la Figure 46. Les données sur les valeurs de pKa et de nucléophilie des bases ne sont pas très fournies.

Le calcul expérimental de la nucléophilie (N) ou de l'électrophilie (E) d'une molécule est une notion récente, développée depuis le début des années 2000 par Mayr *et al.*^[98]. Elle met en jeu des calculs de constantes de vitesse entre un nucléophile et un électrophile sur une réaction type. Toutes les valeurs de N calculées à ce jour vont de -5 à plus de 23. D'une manière générale, les nucléophilies des bases de Lewis azotées employées comme organocatalyseurs ont un N entre 13 et 19, plus élevé que les amines aromatiques et aliphatiques classiques qui ont généralement un N entre 10 et 15. Les phosphines aliphatiques sont un peu plus nucléophiles que les phosphines aromatiques à cause de la délocalisation du doublet du phosphore chez celles-ci. Leur nucléophilie est toutefois limitée, variant entre 10 et 16. Cependant, il n'existe pas pour l'instant de valeur calculée pour les bases de Verkade, mais il est très probable que leur nucléophilie dépasse allègrement les 16. Les carbènes sont quant à eux très nucléophiles, avec des N supérieurs à 20.



Échelle de nucléophilie de différentes classes de molécules pouvant servir d'organocatalyseurs dans le dichlorométhane. Certaines données sont dans le THF et/ou l'acétonitrile. Des variations minimales sont observées entre les solvants organiques. Il n'existe pas de données pour les bases de Verkade^[98-99].

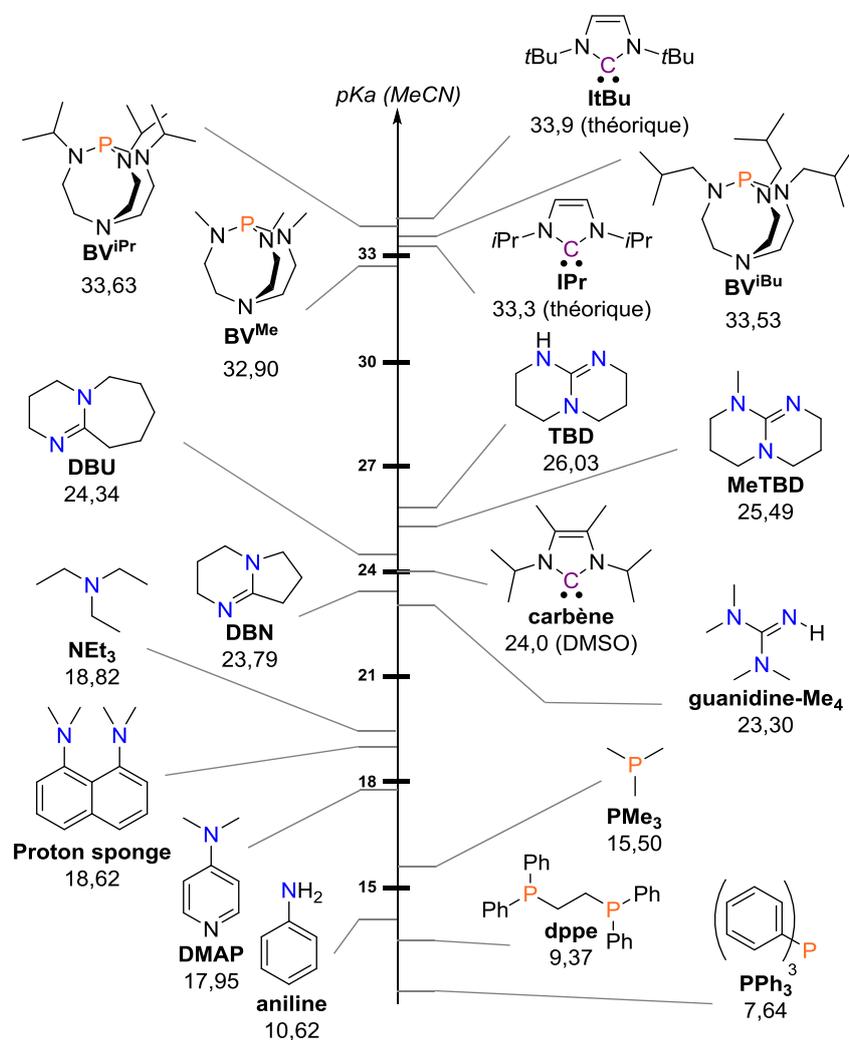
Figure 45 : Échelle de nucléophilie

Du côté des propriétés basiques, les amidines et les guanidines sont des bases fortes avec un pKa compris entre 23 et 27 dans l'acétonitrile. Étonnamment, il n'existe que très peu de données concernant le pKa des carbènes dans des solvants organiques. Le seul exemple expérimental existant donne un pKa de seulement 24 dans le DMSO, tandis qu'une étude théorique donne des valeurs de pKa dans l'acétonitrile entre 25 et 35^[99]. Les phosphines classiques ont un pKa peu élevé (<10), à l'exception des alkylphosphines dont le pKa peut monter à 15, et surtout des bases de Verkade qui présentent un pKa très élevé de 32–34, les rendant particulièrement intéressantes pour l'organocatalyse.

À l'état actuel des connaissances, il n'est pas possible de prédire quels organocatalyseurs sont susceptibles d'être actifs vis-à-vis d'une réaction donnée simplement en s'intéressant à ses propriétés physicochimiques. Par exemple, des bases de Lewis avec des basicités et/ou des nucléophilies éloignées peuvent tout à fait donner des rendements similaires sur une réaction

donnée. De plus, des organocatalyseurs avec des structures similaires, par exemple les guanidines TBD et MeTBD, ont un pKa très proche (26,03 et 25,49 dans MeCN) mais une nucléophilie assez différente (16,16 contre 14,43). Les valeurs de pKa et de nucléophilie des organocatalyseurs ne sont donc pas directement liées entre elles. De même, deux molécules de familles différentes peuvent avoir la même nucléophilie tout en présentant une différence de pKa très élevée. C'est le cas par exemple de l'amidine DBN et de l'alkylphosphine PBU₃, qui ont la même nucléophilie de 15,50 mais une différence de pKa de plus de huit (23,79 contre 15,50 pour l'alkylphosphine PMe₃).

Néanmoins, il peut être intéressant de regarder les valeurs de pKa et de nucléophilie à la suite d'un criblage d'organocatalyseur pour essayer de trouver une corrélation entre ces deux échelles et les activités des catalyseurs.



Des différences de pKa notoires peuvent être observées selon les solvants organiques. Il est à noter que les valeurs de pKa dans l'eau de ces molécules sont naturellement très différentes^[94h, 100].

Figure 46 : Échelle de pKa

3. Présentation du sujet de thèse

3.1. Objectifs

Ce projet de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux du laboratoire sur le recyclage du CO₂, entamés récemment en 2009. L'objectif est de mettre au point de nouvelles transformations organocatalytiques pour la valorisation du CO₂ en molécules azotées, actuellement produites par l'industrie pétrochimique. Suivant le concept de l'approche diagonale, la synthèse de molécules azotées à divers degrés d'oxydation est envisagée : les formamides et formamidines (C^{+II}), les aminaux (C⁰), dont la formation à partir du CO₂ n'est pas connue, et les méthylamines, dont la synthèse à partir du CO₂ a été faite pour la première fois par le laboratoire d'accueil en 2013, mais avec un procédé dont les rendements sont moyens et demandent à être améliorés (Figure 47).

Les objectifs s'articulent autour de trois utilisations :

- les bases phosphorées, en particulier les bases de Verkade, comme organocatalyseurs
- les hydroboranes comme réducteur
- le PMHS (polyméthylhydrosiloxane) comme réducteur

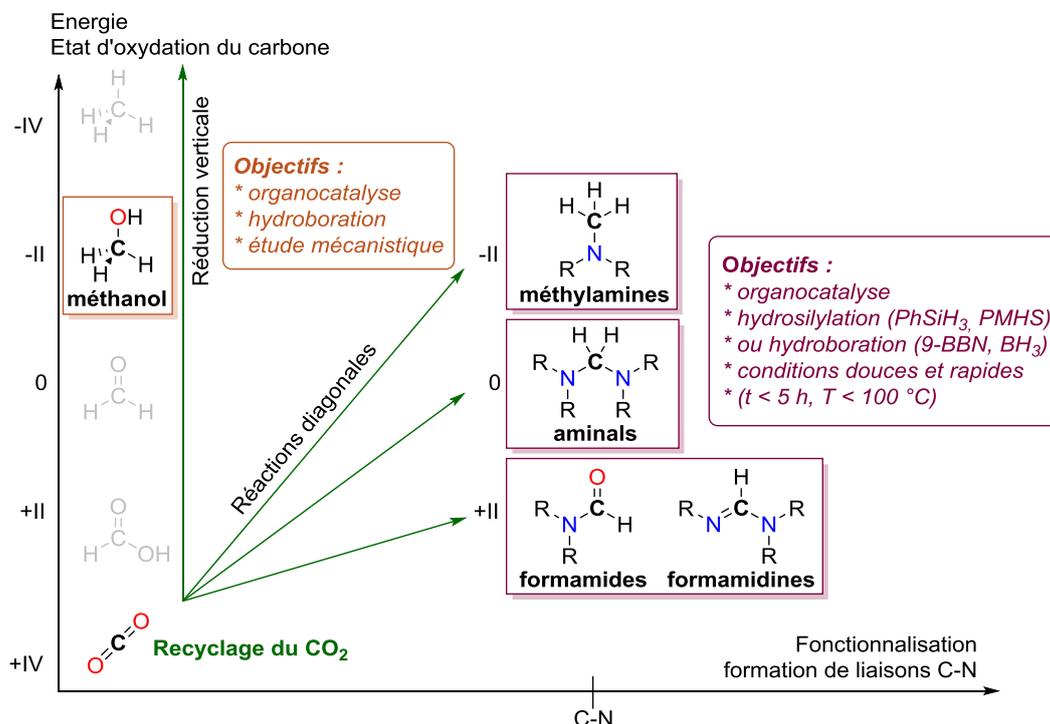
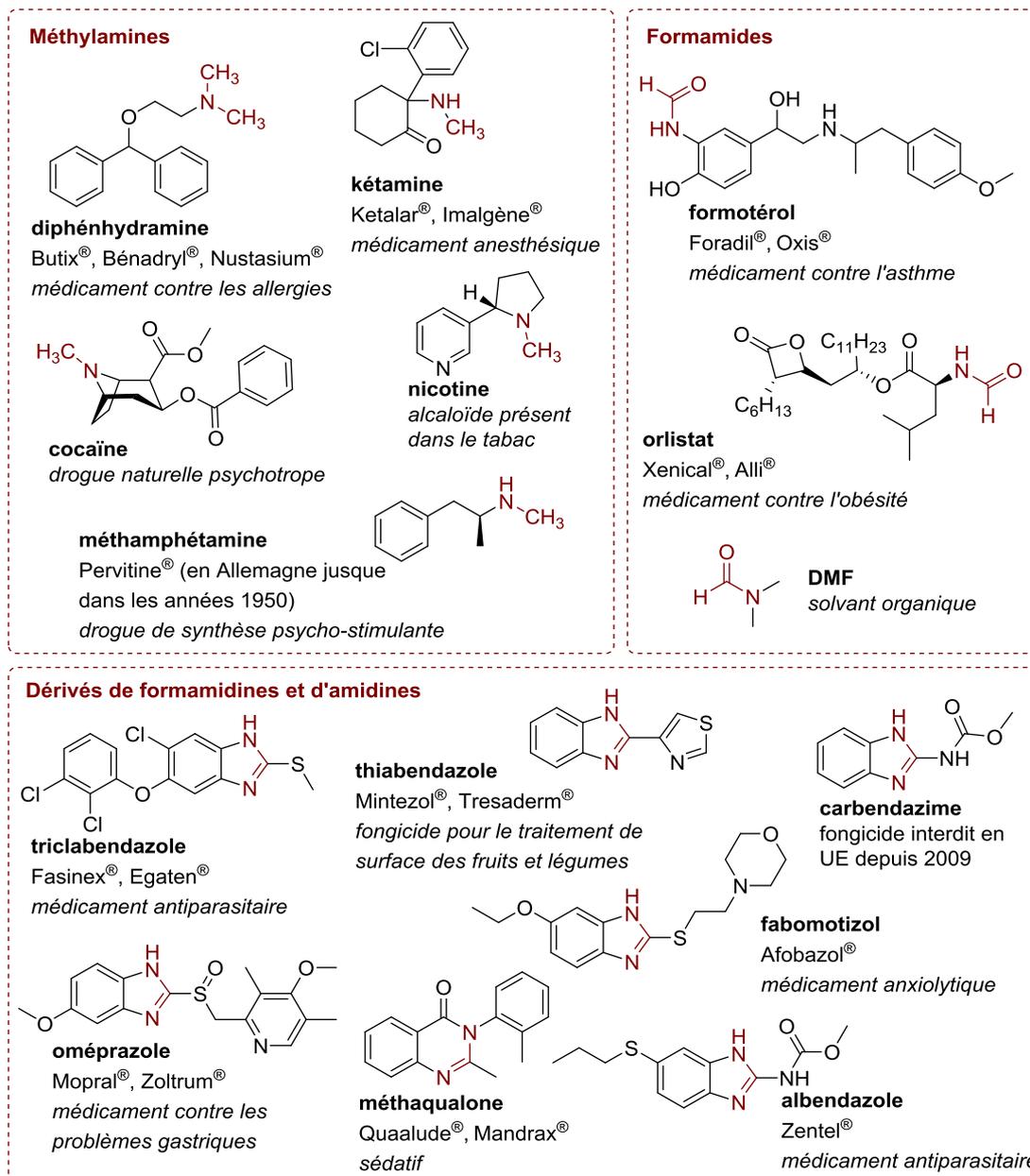


Figure 47 : Familles de molécules azotées visées par fonctionnalisation réductrice du CO₂ selon l'approche diagonale dans les travaux de cette thèse

Les formamides sont des composés qui peuvent se retrouver dans quelques médicaments, comme le formotérol, un médicament contre l'asthme. Le formamide le plus important est le DMF (diméthylformamide), un solvant couramment employé en industrie (Figure 48).



Les motifs sont en marron ; le cas échéant, les marques et leurs domaines d'applications sont donnés

Figure 48 : Exemples de molécules contenant des motifs formamides, formamidines ou méthylamines

Les formamidines sont des molécules actives connues pour avoir des propriétés fongicides. Elles ont donc été utilisées comme substance active dans la production de nombreux engrais et pesticides, mais aussi de médicaments ayant par exemple des propriétés antiparasitaire ou anxiolytique. Ainsi, des dérivés de formamidines et d'amidines comme l'oméprazole, l'albendazole

ou le tricyclabenzazole font partie de la liste des médicaments essentiels de l'Organisation Mondiale de la Santé. L'oméprazole est même l'un des médicaments les plus prescrits au monde (Figure 48).

Les méthylamines sont des molécules très utilisées dans l'industrie. Ce sont des réactifs de base de la chimie de l'azote, exploités comme intermédiaires pour la synthèse de molécules complexes comme des gommés, plastiques et fibres synthétiques, ou bien directement comme bases, solvants, herbicides, engrais ou agents de formulation. Par exemple, la diméthylamine est un herbicide puissant et un agent de vulcanisation pour le caoutchouc. Les méthylamines se retrouvent aussi dans la nature, par exemple dans la nicotine, responsable de la dépendance au tabac (Figure 48). Industriellement, les méthylamines sont fabriquées à partir du méthanol^[101].

3.2. Stratégie

La stratégie pour accéder aux produits visés selon l'approche diagonale se fera en deux parties, en fonction du réducteur utilisé.

En premier lieu, les bases de Verkade seront employées pour montrer leur capacité à catalyser la réduction verticale du CO₂ par hydrosilylation. Par la suite, ces organocatalyseurs serviront à promouvoir la réduction du CO₂ vers les produits azotés visés, formamides, formamidines, puis méthylamines. Le but est alors de faire fonctionner ces systèmes catalytiques avec le PMHS comme hydrosilane, un sous-produit non toxique et peu coûteux de l'industrie du silicium.

En second lieu, l'hydroboration verticale organocatalytique du CO₂, jamais rapportée, sera envisagée avec diverses classes d'organocatalyseurs, afin de jauger le potentiel des hydroboranes en réduction du CO₂. Ces résultats seront alors étendus à l'approche diagonale pour la synthèse organocatalytique de méthylamines, toujours dans le souci de proposer des voies de synthèse rapides et efficaces pour cette nouvelle transformation.

Cette stratégie permettra alors d'étendre le nombre de systèmes catalytiques et de produits chimiques disponibles pour la valorisation chimique du CO₂ (Figure 47).

Chapitre 3 : Hydrosilylation organocatalytique du CO₂ en molécules azotées

TABLE DES MATIÈRES

1. BASES DE VERKADE POUR LA RÉDUCTION VERTICALE DU CO₂	71
1.1. CONTEXTE.....	71
1.2. RÉDUCTION DU CO ₂ EN MÉTHOXYLANES.....	72
2. RÉDUCTION DU CO₂ EN FORMAMIDES ET EN FORMAMIDINES	76
2.1. ORGANOCATALYSEURS POUR LA RÉDUCTION DU CO ₂ EN MOLÉCULES AZOTÉES.....	76
2.2. BASES DE VERKADE POUR LA SYNTHÈSE DE FORMAMIDES.....	76
2.3. BASES DE VERKADE POUR LA SYNTHÈSE DE FORMAMIDINES.....	79
2.4. LIMITATIONS DE L'APPROCHE POUR ACCÈDER AUX PLUS BAS DEGRÉS DE RÉDUCTION DU CO ₂	84
3. RÉDUCTION DES AMIDES EN AMINES POUR LA VALORISATION DU CO₂	88
3.1. UNE RÉDUCTION DIFFICILE	88
3.2. RÉDUCTION DES FONCTIONS CARBONYLES CATALYSÉE PAR LES ACIDES DE LEWIS	91
3.3. RÉDUCTION DES AMIDES EN AMINES CATALYSÉE PAR B(C ₆ F ₅) ₃	92
3.3.1. Réduction des amides secondaires	92
3.3.2. Réduction des amides tertiaires.....	96
3.3.3. Réduction des amides primaires	98
4. RÉDUCTION DU CO₂ EN MÉTHYLAMINES	99

4.1.	DEUX ORGANOCATALYSEURS : UN ACIDE ET UNE BASE DE LEWIS.....	99
4.2.	SYNTHÈSE DE MÉTHYLAMINES À PARTIR DU CO ₂ ET DE PMHS.....	104
4.3.	SYNTHÈSE DE MÉTHYLAMINES SANS ACIDE DE LEWIS.....	109
5.	RÉDUCTION DU CO₂ EN AMINALS.....	112
5.1.	DEGRÉ D'OXYDATION MANQUANT	112
5.2.	SYNTHÈSE D'AMINALS SYMÉTRIQUES	115
5.3.	SYNTHÈSE D'AMINALS DISSYMÉTRIQUES	118
5.4.	MÉCANISME.....	120
5.5.	SYNTHÈSE DE LIAISONS C–C.....	122
5.6.	L'AMINAL, UN INTERMÉDIAIRE DE LA MÉTHYLATION DES AMINES.....	123
6.	RÉDUCTION DU CO₂ PAR HYDROSILYLATION : BOUCLER LA BOUCLE	124

1. Bases de Verkade pour la réduction verticale du CO₂

1.1. Contexte

L'hydrosilylation verticale du CO₂ permet d'accéder aux dérivés réduits aux quatre degrés d'oxydation du carbone (+II, 0, -II et -IV) ; trois sous forme silylée, les formoxysilanes (C^{+II}), les bis(silyl)acétals (C⁰), les méthoxysilanes (C^{-II}) et la forme totalement désoxygénée, le méthane (C^{-IV}) (Figure 49). Des méthodes efficaces pour accéder aux formoxysilanes, généralement basées sur l'activation des hydrosilanes par des catalyseurs à base de métaux de transition, ont été proposées depuis les années 1980^[52a, 52b, 52e, 53e, 60c, 102]. L'accès aux autres degrés reste plus difficile et les exemples sont par conséquent plus rares. Plus récemment, la réduction totale du CO₂ jusqu'au méthane a aussi été rapportée^[53f, 54, 56, 103]. Cependant, contrôler la réduction pour s'arrêter aux produits partiellement réduits (bis(silyl)acétals et méthoxysilanes) reste encore difficile.

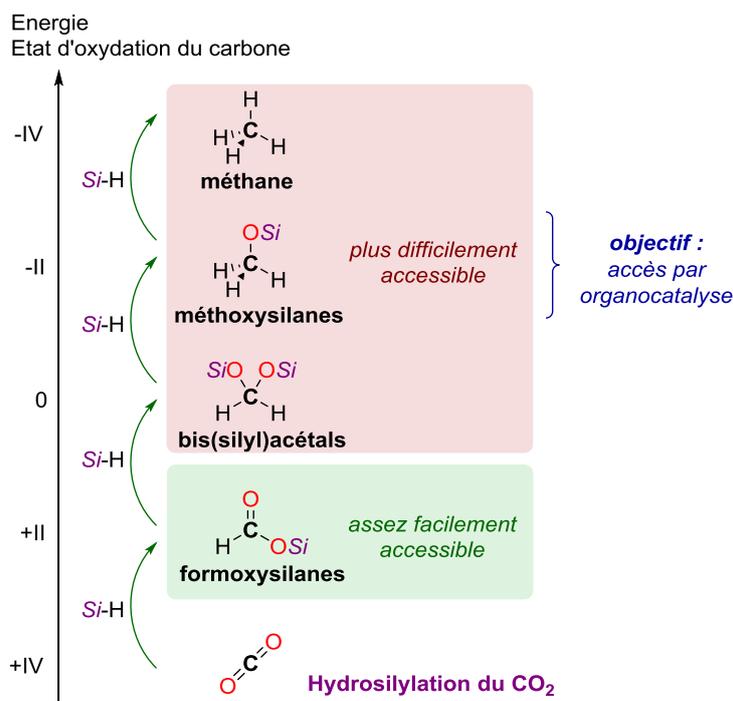
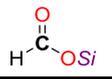
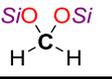
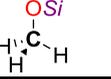
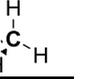


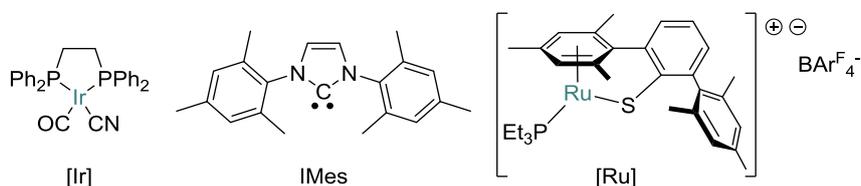
Figure 49 : Réduction verticale du CO₂ par hydrosilylation

Quelques groupes se sont intéressés à la réduction du CO₂ en bis(silyl)acétal^[55, 57, 104] et en méthoxysilane^[53d, 97, 105]. Le premier exemple d'hydrosilylation du CO₂ en méthoxysilane, rapporté par Eisenberg *et al.*, date de 1989.^[53d] (Tableau 7, entrée 1). Le complexe Ir(CN)(CO)dppe ajouté en quantité catalytique à 6 mol% par rapport à l'hydrosilane, Me₃SiH, catalyse la réduction du CO₂ en formoxysilane, bis(silyl)acétal et méthoxysilane. Ces trois produits sont observés simultanément au cours de la réaction et caractérisés par RMN ¹H. La réaction est très lente, avec un rendement de

17 % en méthoxysilanes après 14 jours, calculé par rapport à la consommation de Me₃SiH. Le formoxsilane et le bis(silyl)acétal ne sont pas quantifiés. En 2009, Zhang, Ying *et al.* ont montré que le carbène *N*-hétérocyclique IMes pouvait aussi catalyser cette réaction, en donnant 90 % de méthoxysilane après 24 h à 20 °C avec un large excès de CO₂ par rapport à l'hydrosilane, Ph₂SiH₂^[97] (entrée 2). Enfin, Oestreich *et al.* ont développé un catalyseur à base de ruthénium qui permet d'atteindre un rendement en bis(silyl)acétals de 93 % après 11 h à 80 °C^[105] (entrée 3). En augmentant la température de réaction à 150 °C, les bis(silyl)acétals se réduisent alors très lentement en méthoxysilanes, obtenus avec un rendement de 97 % après 20 jours (entrée 4). La sélectivité de ce système est donc gérée par un contrôle thermodynamique.

Tableau 7 : État de l'art de la réduction verticale du CO₂ par hydrosilylation
$$\text{CO}_2 + \text{R}_3\text{SiH} \xrightarrow[\text{- R}_3\text{SiOSiH}_2\text{R}_3]{\text{catalyseur}} \text{R}_3\text{Si-O-C(=O)-H} + \text{R}_3\text{Si-O-C(H)(O-SiR}_3)_2 + \text{R}_3\text{Si-O-CH}_3 + \text{CH}_4$$

Entrée	Catalyseur (mol%)	Hydrosilane	Temps	T (°C)				
1 ^[53d]	[Ir] (6)	Me ₃ SiH	14 jours	40	non précisé	17 %	0 %	
2 ^[97]	IMes	Ph ₂ SiH ₂	24 h	20	0 %	0 %	90 %	
3 ^[105]	[Ru] (4)	EtMe ₂ SiH	11 h	80	7 %	93 %	0 %	
4 ^[105]	[Ru] (1)	EtMe ₂ SiH	20 jours	150	0 %	3 %	97 %	



1.2. Réduction du CO₂ en méthoxysilanes

Les exemples d'hydrosilylation du CO₂ en dérivés du méthanol sont donc rares et un seul organocatalyseur, l'IMes, a jusqu'ici été proposé pour cette réaction. Pour développer des réductions organocatalytiques du CO₂ par hydrosilylation selon l'approche diagonale, nous avons entrepris dans un premier temps des essais de réduction verticale dans de telles conditions. Le choix de la classe d'organocatalyseurs s'est porté initialement sur les bases de Verkade. Elles ont un pKa élevé proche de 33, du même ordre de grandeur que celui théorique des carbènes *N*-hétérocycliques (voir Figure 50 et Chapitre 2) et apparaissent donc comme des candidates potentielles pour catalyser l'hydrosilylation du CO₂.

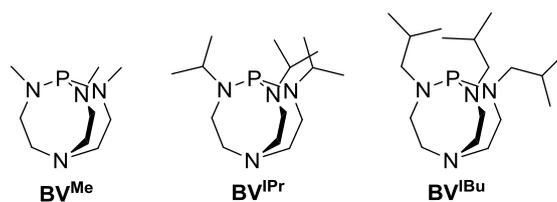
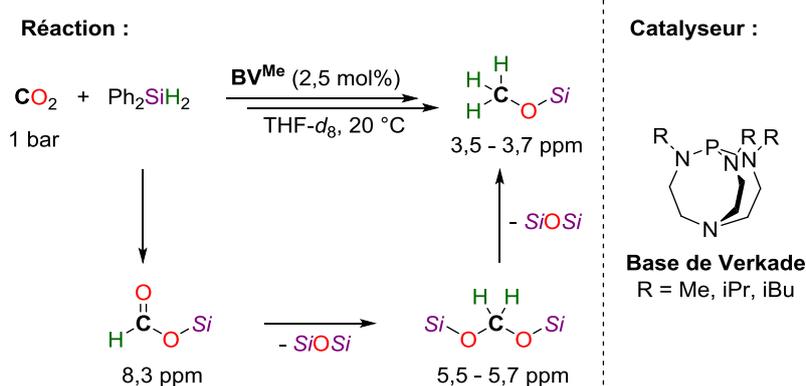


Figure 50 : Bases de Verkade commerciales utilisées dans cette étude

Pour vérifier le potentiel catalytique des bases de Verkade en hydrosilylation, 0,240 mmol de Ph₂SiH₂, un hydrosilane secondaire, est introduit dans un tube RMN de 2,5 mL avec 2,5 mol% de la base de Verkade portant des groupements méthyles sur les trois atomes d'azote (BV^{Me}), calculés par rapport au nombre de moles de liaisons Si–H de l'hydrosilane, dans du THF–d₈ comme solvant. Le milieu réactionnel est mis sous 1 bar de CO₂. Dans ces conditions, le CO₂ est introduit en léger défaut par rapport à l'hydrosilane. En effet, environ 0,12 mmol de CO₂ est introduit au total dans le milieu réactionnel contre 0,480 mmol de liaisons Si–H, soit quatre équivalents, alors que trois sont théoriquement nécessaires pour former un méthoxysilane.

L'évolution des produits formés au cours de la réaction est alors suivie par RMN ¹H (Figure 51). La présence de deux atomes d'hydrogène sur l'atome de silicium de l'hydrosilane fait que de nombreux produits de réduction différents peuvent se former. D'après les données de la littérature^[105], les formoxysilanes sont caractérisés en RMN ¹H par la présence de singulets ayant des déplacements chimiques d'environ 8 ppm, contre environ 5 ppm pour les bis(silyl)acétals et 3–4 ppm pour les méthoxysilanes, également caractérisés par la présence de singulets.

Figure 51 : Réduction verticale du CO₂ catalysée par la BV^{Me}

Dix minutes après l'ajout de CO₂ dans le milieu réactionnel, un singulet ayant un déplacement chimique de 8,3 ppm est détecté en RMN ¹H. Il s'agit donc d'un formoxysilane. Il ne s'accumule cependant pas dans le milieu et est rapidement réduit en bis(silyl)acétals, observés après 30 minutes de réaction et caractérisés par leurs déplacements chimiques compris entre 5,5 et

5,7 ppm en RMN ¹H. Leur quantité est maximale après 1 h 45 de réaction. Ils sont alors lentement réduits en méthoxysilanes, caractérisés par leurs déplacements chimiques compris entre 3,5 et 3,7 ppm en RMN ¹H. Après 7 h de réaction, le milieu réactionnel est composé d'une proportion de 75 % de méthoxysilanes et de 25 % de bis(silyl)acétals non encore réduits en méthoxysilanes. Après 22 h 30 de réaction, la proportion entre les deux groupes de composés n'évolue plus de manière significative, avec 81 % de méthoxysilanes pour 19 % de bis(silyl)acétals (Figure 52 et Tableau 8). Un méthoxysilane est alors majoritairement présent dans le milieu réactionnel, caractérisé par un déplacement chimique de 3,59 ppm. En fin de réaction, une analyse du milieu réactionnel par CPG/SM permet de détecter la présence d'un produit majoritaire de masse molaire 244 g.mol⁻¹, identifié comme le diméthoxysilane (Ph₂Si(OCH₃)₂)^[106], qui est donc le méthoxysilane majoritairement observé par RMN ¹H.

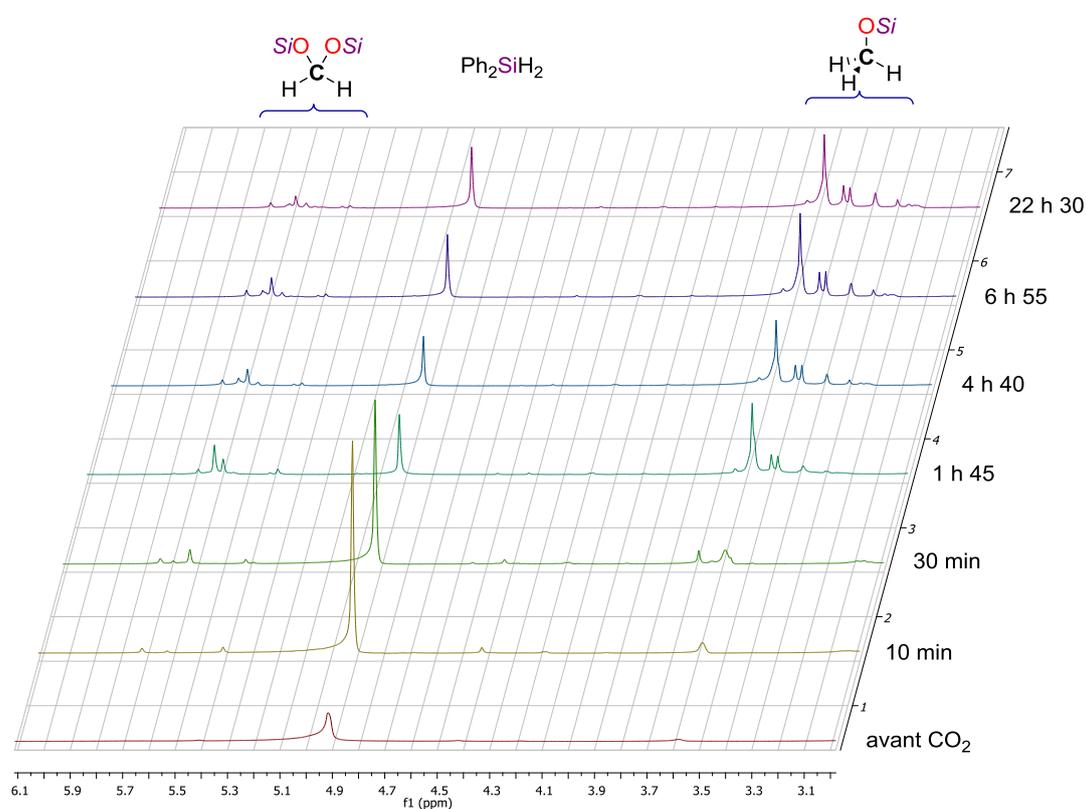


Figure 52 : Suivi de la réaction par RMN ¹H (entrées 1 et 2 du Tableau 8)

Les mêmes produits de réduction sont observés lorsque l'expérience est reproduite avec les bases de Verkade portant des groupements isopropyles et isobutyles sur les trois atomes d'azote (BV^{iPr} et BV^{iBu}). Lorsque l'expérience est réalisée dans le CH₃CN-*d*₃ en présence d'une quantité catalytique de BV^{Me}, les mêmes produits sont aussi observés avec une cinétique globale plus lente, avec dans le milieu réactionnel 67 % de méthoxysilanes et 33 % de bis(silyl)acétals après 24 h de

réaction. Les bases de Verkade catalysent donc l'hydrosilylation du CO₂ jusqu'aux méthoxysilanes dans le THF et l'acétonitrile, mais pas sélectivement puisque le rendement en ce dernier ne dépasse pas 81 % (Tableau 8). Ces résultats sont finalement assez proches de ceux rapportés par Zhang, Ying *et al.* en présence d'une quantité catalytique d'IMes, mais dépassent les performances des deux catalyseurs à base d'iridium et de ruthénium rapportés pour cette réaction. En effet, lorsque la réaction est catalysée par BV^{Me}, le TOF est de 0,9 h⁻¹, contre 0,008 h⁻¹ et 0,2 h⁻¹ pour les systèmes à base d'iridium et de ruthénium respectivement.

Tableau 8 : Réduction verticale du CO₂ catalysée par une base de Verkade
$$\text{CO}_2 + \text{R}_3\text{SiH} \xrightarrow[\text{- R}_3\text{SiOSiR}_3]{\text{BV}^{\text{Me}} (2,5 \text{ mol}\%), 20 \text{ }^\circ\text{C}} \text{Si-O-C(=O)-H} + \text{Si-O-C(H)}_2\text{-O-Si} + \text{Si-O-CH}_3$$

Entrée	Hydrosilane	Solvant	Temps (h)	T (°C)			
1	Ph ₂ SiH ₂	THF	7	20	0	25	75
2	Ph ₂ SiH ₂	THF	24	20	0	19	81
3	Ph ₂ SiH ₂	CH ₃ CN	24	20	0	19	81
4	PMHS	THF	18	20	100	0	0

Conditions réactionnelles : BV^{Me} (0,012 mmol), R₃SiH (0,240 mmol), CO₂ (1 bar dans un tube RMN de 2,5 mL). Distributions des produits déterminées par RMN ¹H.

Le PMHS est généralement moins réactif que le Ph₂SiH₂ en hydrosilylation. Lorsque l'hydrosilylation du CO₂ catalysée par BV^{Me} est effectuée avec du PMHS, le CO₂ est lentement réduit en formoxysilane, caractérisé par RMN ¹H après 24 h à 20 °C. Il s'agit du seul produit de réduction détecté, et la réaction n'évolue plus ensuite. Le PMHS n'est pas assez réactif pour réduire le formoxysilane en bis(silyl)acétal. De plus, la BV^{Me} devient instable sous ces conditions après 24 h. En effet, les signaux RMN du catalyseur diminuent et deviennent plus larges, et un dépôt blanchâtre se forme au fond du tube RMN, ce qui pourrait aussi expliquer que la réduction s'arrête. Néanmoins, même si le PMHS n'a pas permis d'obtenir de méthoxysilanes, il s'agit d'un exemple rare de réduction verticale du CO₂ en présence de PMHS. Seuls deux exemples ont été rapportés par Baba *et al.* pour la réduction du CO₂ en formoxysilane, en présence de PMHS, avec des catalyseurs à base de cuivre (Cu(OAc)₂·H₂O, sans ligand d'une part et avec un ligand diphosphine d'autre part) et avec une température plus importante de 60–100 °C^[60b, 60c].

Les bases de Verkade sont donc des organocatalyseurs efficaces en hydrosilylation du CO₂, parmi les catalyseurs les plus actifs rapportés jusqu'à présent. Avec le PMHS comme réducteur, la réduction s'opère jusqu'au formoxysilane (C^{+II}, réduction à deux électrons), et jusqu'au méthoxysilane avec PhSiH₃ (C^{-II}, réduction à six électrons). Selon le concept de l'approche diagonale,

des produits azotés possédant ces mêmes degrés d'oxydation (C^{II} et C^{III}) sont donc à priori accessibles par hydrosilylation en utilisant une quantité catalytique de base de Verkade.

2. Réduction du CO₂ en formamides et en formamidines

2.1. Organocatalyseurs pour la réduction du CO₂ en molécules azotées

La synthèse de molécules azotées à partir de CO₂ et d'amines selon l'approche diagonale a été développée initialement au laboratoire d'accueil pour la réduction du CO₂ en formamides par hydrosilylation (voir Chapitre 2). Le premier catalyseur utilisé était le TBD, actif à 100 °C, donnant toutefois des rendements assez faibles^[41]. La réaction a ensuite été améliorée par l'utilisation d'une quantité catalytique du carbène *N*-hétérocyclique IPr, actif à température ambiante et sur une gamme de substrats plus large. Sur quelques amines, ce catalyseur s'est même montré efficace en utilisant le PMHS au lieu de PhSiH₃^[43] (Figure 53).

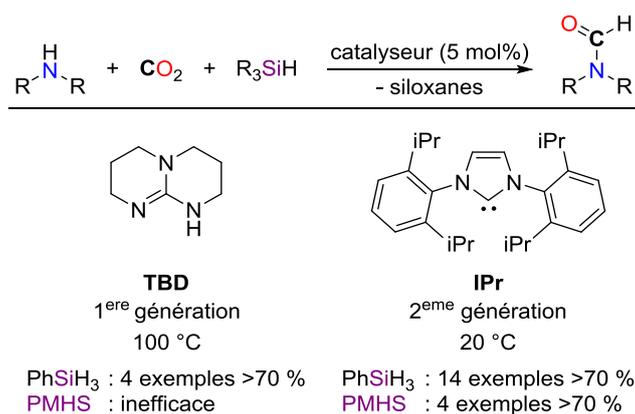


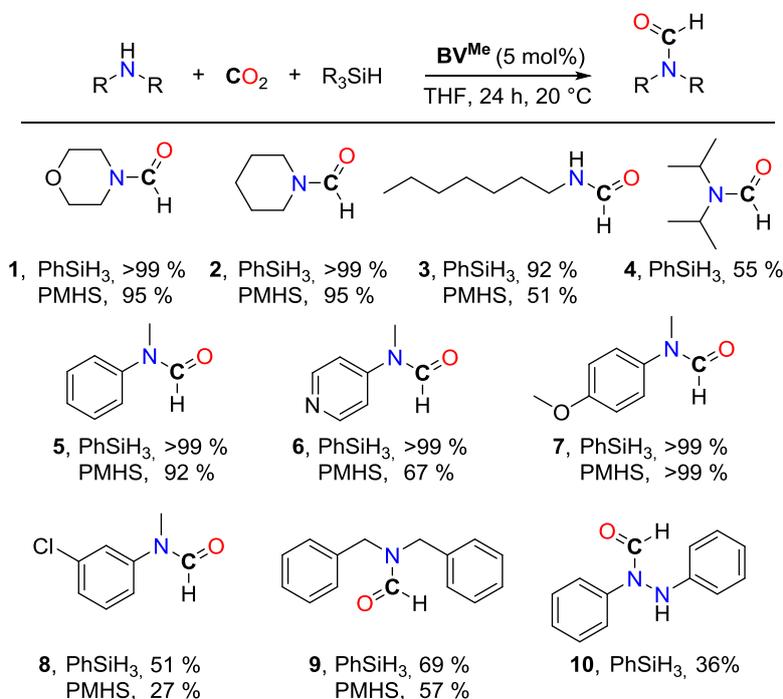
Figure 53 : Systèmes pour la réduction du CO₂ en formamides développés par le laboratoire

2.2. Bases de Verkade pour la synthèse de formamides

Afin de juger du potentiel des bases de Verkade pour catalyser la formation de liaisons C–N à partir du CO₂, une réaction de formylation des amines par le CO₂ est testée. Le but n'est alors pas d'optimiser les conditions opératoires pour avoir les meilleurs rendements possibles en formamides, mais de pouvoir rapidement comparer l'activité des bases de Verkade par rapport au TBD et à l'IPr et de tester leur activité potentielle avec le PMHS. Les conditions opératoires mises au point précédemment par le laboratoire avec l'IPr comme catalyseur sont alors reprises.

En tubes de Schlenk de 16 mL, 5 mol% de BV^{Me} sont introduits par rapport à l'amine (0,50 mmol, 1 éq), l'hydrosilane (3 éq. « Si–H » de PhSiH₃ ou de PMHS) et du CO₂ (1 bar) dans le THF-

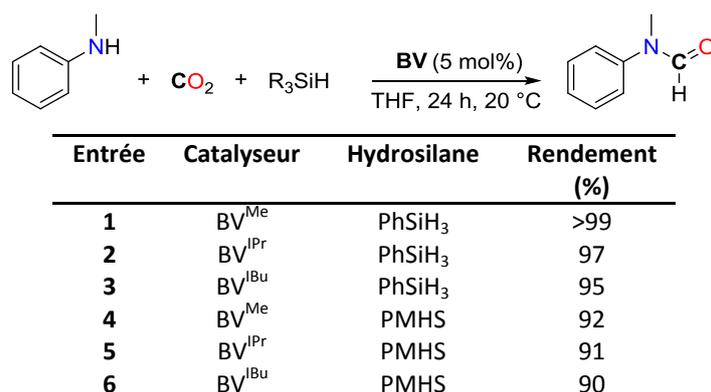
d₈. Le milieu réactionnel est agité à 20 °C pendant 24 h. Le formamide est caractérisé en RMN ¹H par la présence d'un singulet ayant un déplacement chimique d'environ 8 ppm (R₂NCOH) et son rendement est calculé à l'aide d'un étalon interne (mésitylène). Les rendements obtenus sont donnés dans la Figure 54. Toutes les amines testées ont réagi avec PhSiH₃, avec des rendements allant de 51 à 99 %. La réaction est efficace aussi bien pour des amines aliphatiques (**1**, **2** et **3**) que pour des amines aromatiques (**5**, **6**, **7** et **8**). La diisopropylamine ne donne que 55 % de **4** en raison de son encombrement stérique. Il est de plus à noter qu'à partir de l'heptylamine (**3**), une amine primaire, l'amine bisformylée n'est pas obtenue. Le formamide étant beaucoup moins nucléophile que l'amine de départ, la formylation de l'atome d'azote du formamide est alors nettement défavorisée. La 1,2-diphénylhydrazine s'est montrée quant à elle moins réactive, donnant seulement 36 % de *N,N'*-diphénylformohydrazide (**10**).



Conditions réactionnelles : substrat (0,50 mmol), BV^{Me} (0,025 mmol), R₃SiH (3 éq. « Si-H »), CO₂ (1 bar dans une fiole de Schlenk ≈ 1,5 éq), THF, 24 h, 20 °C. Rendements déterminés par RMN ¹H et/ou par CPG/SM en utilisant du mésitylène comme étalon interne.

Figure 54 : Réduction du CO₂ en formamides catalysée par la BV^{Me}

Les amines les plus réactives ont alors été testées avec le PMHS comme réducteur. Les rendements restent excellents pour les amines aliphatiques secondaires **1** et **2** (95 %) et s'avère plus faible pour l'amine aliphatique primaire **3** (51 %). Ils sont plus disparates pour les amines aromatiques, avec par exemple 27 % pour **8**, mais >99 % pour **7**. Enfin, des résultats similaires sont observés avec les trois bases de Verkade (BV^{Me}, BV^{iPr} et BV^{iBu}) avec comme substrat l'aniline (Tableau 9).

Tableau 9 : Réduction du CO₂ en N-formylformamide

Tous ces résultats peuvent s'expliquer notamment par la nucléophilie des amines, dont une valeur élevée semble favoriser la réaction. Ainsi, pour les dérivés d'aniline portant des groupements en position méta ou para, la nucléophilie de l'amine est directement liée au caractère donneur ou attracteur de ce groupement, qui se juge par les paramètres de Hammett σ . Ces paramètres ont été calculés par Louis Hammett dans les années 1930 pour une douzaine de groupements. Les valeurs vont de $-0,660$ (très donneur) à $+1,000$ (très attracteur) (Figure 55). Dans le cas de l'aniline, un groupement donneur va donc théoriquement augmenter la nucléophilie de l'amine et améliorer le rendement. C'est effectivement ce qu'on observe expérimentalement. Ainsi, avec le PMHS, le rendement est de 92 % pour l'aniline ($\sigma = 0$). Il augmente à >99 % avec un groupement 4-OMe ($\sigma = -0,268$, donneur) et chute à 27 % pour un groupement 3-Cl ($\sigma = +0,373$, attracteur) (Figure 55).

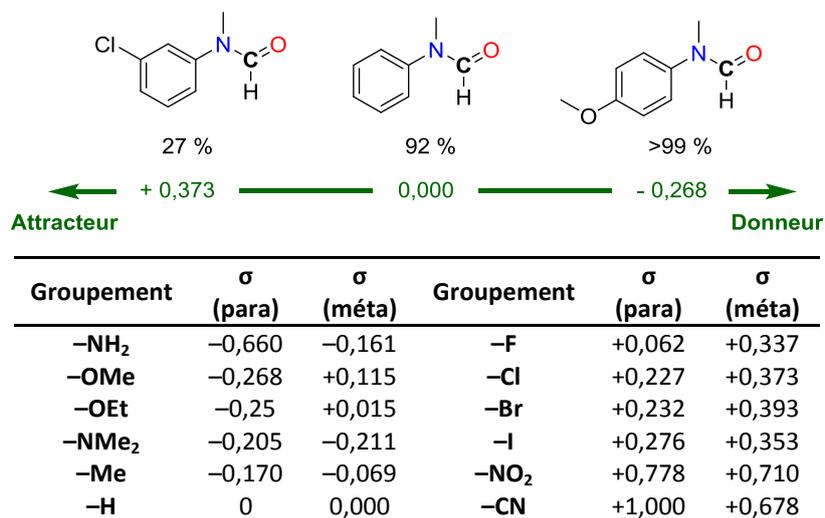


Figure 55 : Réactions avec le PMHS à partir d'anilines substitués et tableau des valeurs des constantes de Hammett

Les amines aliphatiques ont usuellement une nucléophilie élevée (typiquement $N = 15,65$ pour la morpholine (**1**) et $17,35$ pour la pipéridine (**2**) dans le CH₃CN, contre $12,64$ pour l'aniline (**5**) selon l'échelle de Mayr^[107]), d'où les excellents rendements obtenus pour ces molécules, y compris

avec le PMHS. Ainsi, dans le cas de la morpholine, **1** est même obtenu quantitativement après seulement 1 h de réaction.

Comme la morpholine est un substrat très réactif pour cette transformation, elle est choisie pour calculer une valeur de TOF pour chaque catalyseur (TBD, IPr et BV^{Me}) à 20 °C et ainsi comparer directement leurs activités sur cette réaction. Le laboratoire avait ainsi déjà calculé un TOF de 0,075 h⁻¹ pour le TBD et de 160 h⁻¹ pour l'IPr avec la morpholine. Avec BV^{Me}, la réaction est effectuée avec 2 mol% de catalyseur à 20 °C. Elle est arrêtée au bout de 12 minutes et donne un rendement de 90 %, ce qui correspond à un TOF de 225 h⁻¹.

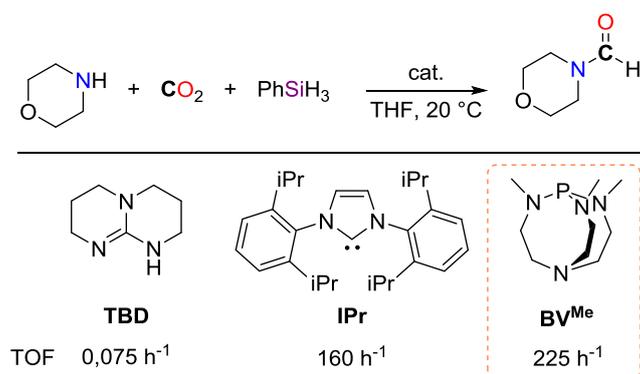


Figure 56 : TOF pour la morpholine à 20°C avec le PhSiH₃ pour le TBD, l'IPr et la BV^{Me}

Les bases de Verkade se sont donc avérées être des catalyseurs efficaces pour la réduction du CO₂ en formamides, que ce soit avec PhSiH₃ ou le PMHS. Dans l'ensemble, l'utilisation de la BV^{Me} donne des rendements légèrement supérieurs à ceux obtenus avec l'IPr. Les bases de Verkade apparaissent donc comme des organocatalyseurs de choix pour la réduction du CO₂ en formamides. L'étendue de leur application est donc explorée.

2.3. Bases de Verkade pour la synthèse de formamidines

La deuxième voie de transformation du CO₂ en composés azotés mise au point précédemment au laboratoire est la synthèse de formamidines^[108] (liaisons RN=CH–NR₂), une classe de composés fréquemment rencontrée dans les engrais ou les pesticides par exemple. La réaction dérive directement de la synthèse précédente des formamides, en utilisant cette fois une *o*-phénylènediamine. Ainsi, après la formylation de la première amine en présence de 5 mol% de catalyseur (IPr ou BV^{Me}) et de PMHS comme réducteur, deux options se présentent (Figure 57) :

- La formylation de la deuxième amine, ce qui mène à un produit bisformylé non souhaité étant donné qu'il ne peut pas donner ensuite de formamidine (équation 1)

- La condensation de la deuxième amine sur le formamide, qui mène alors à la formamidine visée (équation 2)

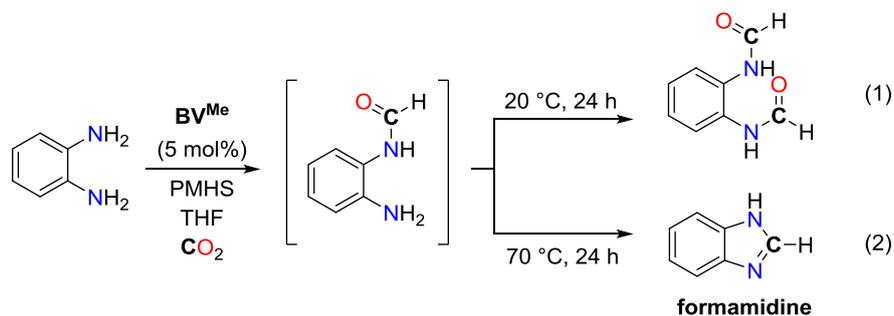
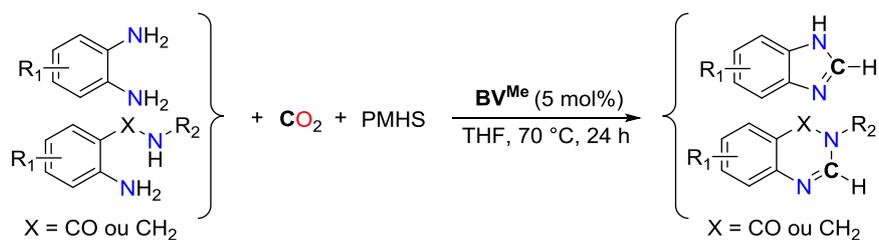


Figure 57 : Stratégie pour la réduction du CO₂ en formamidine

Cette deuxième étape de condensation n'est pas catalytique et est connue pour être favorisée à haute température^[109]. Ainsi, à partir de la diamine, effectuer la réaction à 20 °C mène préférentiellement au bisformamide (équation 1), tandis qu'à 70 °C, la formamidine est majoritairement obtenue (équation 2), car la cinétique de la condensation devient plus rapide que celle de la formylation à cette température.

En suivant cette stratégie, trois séries de produits ont été synthétisées en reprenant les conditions opératoires pour la réduction du CO₂ en formamides, mais en effectuant cette fois les réactions à 70 °C (Tableau 10).

En partant d'*o*-phénylènediamines, des dérivés du benzimidazole ont été synthétisés, formant un cycle à cinq atomes. Le CO₂ est de plus totalement désoxygéné. Le benzimidazole (**12**) est obtenu avec un excellent rendement de 95 % (entrée 1). Lorsqu'un groupement phényle est introduit sur une des deux amines (**13**), le rendement diminue mais reste bon, avec 75 % de la formamidine correspondante (**14**, entrée 2). Contrairement à la synthèse des formamides, placer des groupements attracteurs ou donneurs sur le noyau aromatique n'a qu'une influence modeste sur le rendement. En effet, avec des groupements attracteurs -Cl en positions 4 et 5, le rendement est de 63 % (**18**, entrées 4), tandis qu'avec des groupements donneurs -Me en positions 4 et 5, le rendement est de 86 % (**16**, entrée 3). Dans un premier temps, la formylation de la première amine est favorisée par un groupement donneur ; dans un deuxième temps, la condensation est beaucoup moins influencée, car la nucléophilie de la deuxième amine est augmentée par un groupement donneur tandis que l'électrophilie du formamide l'est par un groupement attracteur (Figure 58). Une influence positive sur la nucléophilie de l'amine en formylation devient donc négative sur l'électrophilie du carbonyle sur la condensation.

Tableau 10 : Réduction du CO₂ en dérivés de benzimidazole, de quinazoline et de dihydroquinazoline.


Entrée	Substrat	Produit	Rendement (%)
Synthèse de dérivés du benzimidazole			
1			95
2			75
3			86
4			63
Synthèse de dérivés de la quinazolinone			
5			90
6			79
Synthèse de dérivés de la dihydroquinazoline			
7			24
8			40

Conditions réactionnelles : substrat (0,50 mmol), BV^{Me} (0,025 mmol), PMHS (1,5 mmol, 3 éq. « Si-H »), CO₂ (1 bar dans une fiole de Schlenk ≈ 1,5 éq), THF, 24 h, 70 °C. Rendements déterminés par CPG/SM en utilisant du mésitylène comme étalon interne.

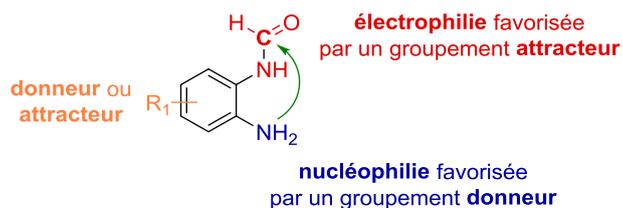


Figure 58 : Influence d'un groupement donneur ou attracteur sur l'étape de condensation

Des dérivés de la quinazolinone ont aussi été synthétisés. Pour cela, au lieu de partir d'une diamine, la réaction est effectuée à partir de dérivés de l'antranilamide. À partir de l'antranilamide (**19**), la 4-quinazolinone (**20**) est obtenue avec un très bon rendement de 90 % (entrée 5). Avec un groupement phényle sur l'amide (**21**), un bon rendement de 79 % (**22**) est aussi obtenu (entrée 6). Ce type de squelette est aussi important en chimie médicinale, entrant dans la composition de médicaments de type somnifère ou sédatif, en particulier avec un groupement aromatique sur l'amide^[110]. Pour ces composés, le mécanisme de la réaction est le suivant. Comme l'atome d'azote d'une amine est de manière générale bien plus nucléophile que celui d'un amide, l'amine est d'abord formylée, puis l'atome d'azote de l'amide est suffisamment nucléophile pour effectuer lentement la condensation pour arriver au produit final (Figure 59).

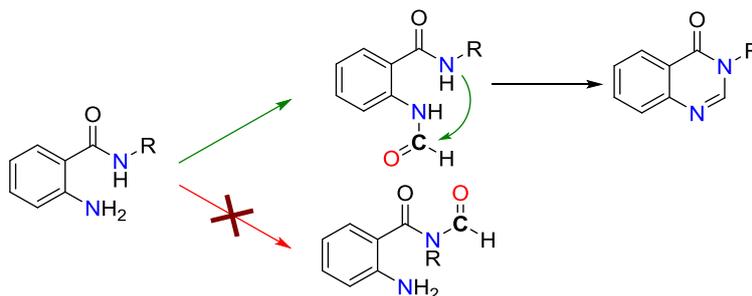
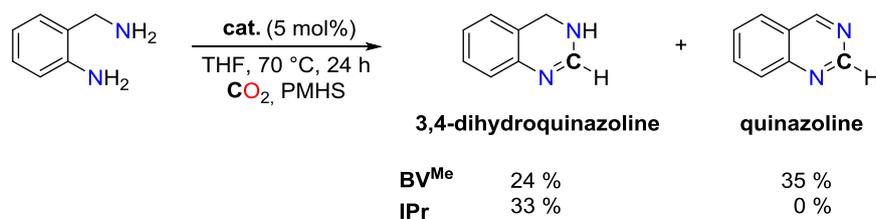
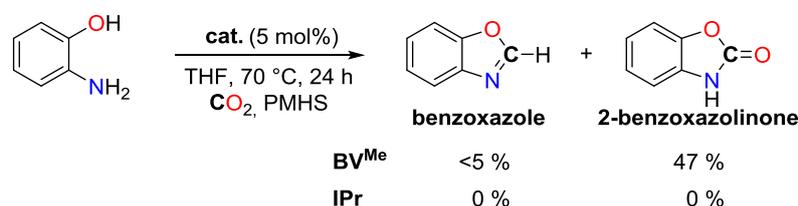


Figure 59 : Voies mécanistiques à partir de dérivés d'antranilamides

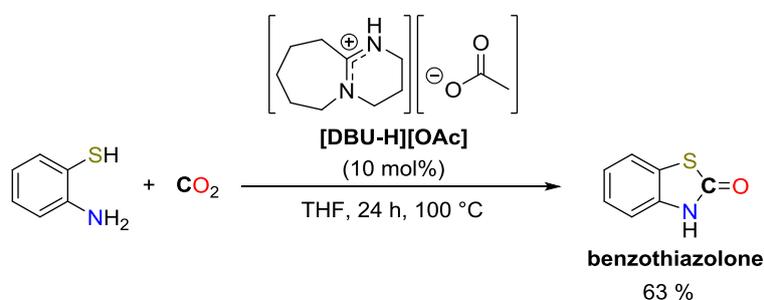
Enfin, des dérivés de dihydroquinazolines ont été obtenus. Les rendements sont toutefois faibles, avec 24 % (**24**) et 40 % (**26**) à partir des deux substrats testés, **23** et **25** (entrées 7 et 8). Ces résultats sont plus surprenants, car aucune contrainte évidente ne transparait par rapport à la synthèse des dérivés de benzimidazoles. D'autre part, 35 % de quinazoline sont aussi observés à partir de la 2-aminobenzylamine (entrée 7), alors qu'elle ne l'était pas avec l'IPr comme catalyseur^[109] (Figure 60). Ce résultat suggère qu'une déshydrogénation partielle de la 3,4-dihydroquinazoline s'opère sous l'influence de la base de Verkade, favorisée par une réaromatisation du substrat.


 Figure 60 : Réduction du CO₂ à partir du 2-aminobenzylamine

Étant donné que l'étape de condensation est indépendante de celle de formylation, le groupement amine responsable de la condensation peut être théoriquement remplacé par un autre nucléophile, un alcool par exemple. La synthèse du benzoxazole a donc été entreprise à partir du 2-aminophénol (Figure 61). Avec l'IPr aucune conversion du substrat n'est observée. Avec la BV^{Me}, le benzoxazole est bien observé, mais en quantité très faible (<5 %). Cependant, un autre produit est formé avec un rendement de 47 %, identifié par CPG/SM comme le carbamate correspondant, la 2-benzoxazolinone. Dans ce produit, l'atome de carbone provenant du CO₂ est toujours à un degré d'oxydation C^{+IV}. Le système BV^{Me}/PMHS n'est alors pas capable de réduire ce carbamate en benzoxazole. Si le produit visé n'a pas pu être obtenu, l'obtention du carbamate montre quand même le potentiel supérieur des bases de Verkade par rapport à l'IPr en fonctionnalisation d'amines ou d'alcools avec le CO₂ et constitue un résultat préliminaire important pour cette approche.


 Figure 61 : Fonctionnalisation du 2-aminophénol avec le CO₂

La fonctionnalisation réductrice d'aminoalcools et d'aminothiols à partir du CO₂ constituerait une perspective de ces travaux. Ainsi, Liu *et al.* ont rapporté en 2013 la synthèse de la benzothiazolone à partir du CO₂^[111] (Figure 62).


 Figure 62 : Réduction du CO₂ à partir du 2-aminothiophénol par Liu *et al.*

Cependant, la réduction du CO₂ en molécules soufrées n'a jamais été décrite, typiquement pour la formation du benzothiazole. Ce squelette se rencontre notamment dans deux médicaments contre les maladies neurodégénératives, le Pramipexole et le Riluzole (Figure 63).



Figure 63 : Molécules actives dérivées du benzothiazole

Au cours de l'avancée de cette thèse, la réduction du CO₂ en formamidine par hydrogénation a été rapportée par Liu *et al.*^[112]. L'emploi de H₂ nécessite des conditions plus dures, à savoir un catalyseur à base de ruthénium (RuCl₂(dppe)₂), une pression de 15 bar de CO₂ et de 15 bar de H₂, et un temps de réaction de 40 h. Les rendements obtenus sont cependant pour la plupart très bon (78–95 %), avec une bonne chimiosélectivité vis-à-vis des groupements carbonyles et nitros (Figure 64).

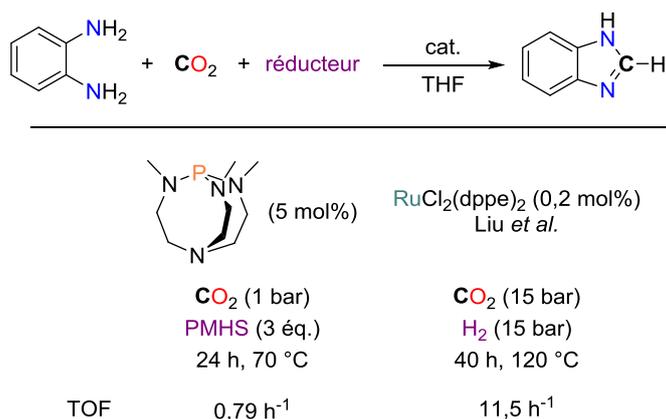


Figure 64 : Systèmes de réduction du CO₂ en formamidines par hydrosilylation et par hydrogénation

Les bases de Verkade sont des organocatalyseurs capables de promouvoir la fonctionnalisation réductrice à deux électrons du CO₂ en formamides et en formamidines. La réduction du CO₂ catalysée par les bases de Verkade en hydrosilylation pour accéder à des molécules azotées de plus haut degré de réduction est alors envisagée, mais cette approche se heurte à plusieurs contraintes.

2.4. Limitations de l'approche pour accéder aux plus bas degrés de réduction du CO₂

Plusieurs organocatalyseurs sont capables de promouvoir la réduction du CO₂ en formamides, dont les bases de Verkade, le carbène *N*-hétérocyclique IPr et le TBD. À partir du formamide, on peut alors envisager de réduire le groupement carbonyle dans une réduction à 4

électrons pour arriver à une méthylamine, de degré C^{-II} (liaison N-CH₃). La méthylation d'amines par le CO₂ a été développée au laboratoire d'accueil avec un catalyseur à base de zinc^[45] (voir Chapitre 2). L'objectif est alors d'effectuer cette même réaction par organocatalyse (Figure 65).

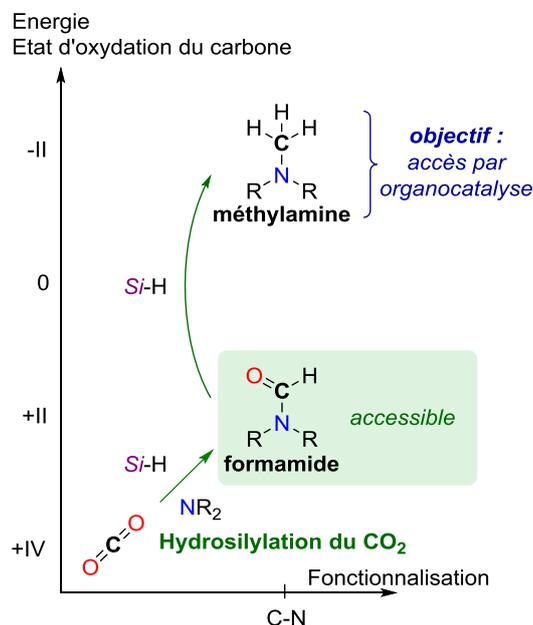
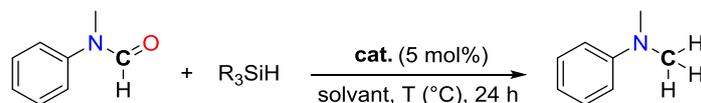


Figure 65 : Approche diagonale pour la réduction du CO₂ en méthylamines par hydrosilylation

Pour effectuer la réduction catalytique du CO₂ en méthylamine par hydrosilylation, il est donc nécessaire de disposer d'un organocatalyseur capable de réduire le formamide en méthylamine. Avec 5 mol% de base de Verkade, d'IPr ou de TBD, seules des traces de *N,N*-diméthylaniline sont observées à partir du *N*-méthylformanilide, que ce soit en présence de PhSiH₃, de TMDS ou de PMHS comme réducteur, à 20 °C ou même à 100 °C, dans le THF ou dans l'acétonitrile (Tableau 11).

Tableau 11 : Réduction organocatalytique du *N*-méthylformanilide par hydrosilylation



Entrée	Catalyseur	Hydrosilane	Solvant	T (°C)	Rendement (%)
1	BV ^{Me}	PhSiH ₃	THF	20/100	<5
2	BV ^{Me}	TMDS	THF	20/100	<5
3	BV ^{Me}	PMHS	THF	20/100	<5
4	BV ^{Me}	PhSiH ₃	CH ₃ CN	20/100	<5
5	BV ^{IPr}	PhSiH ₃	THF	20/100	<5
6	BV ^{tBu}	PhSiH ₃	THF	20/100	<5
7	IPr	PhSiH ₃	THF	20/100	<5
8	IPr	PhSiH ₃	CH ₃ CN	20/100	<5
9	TBD	PhSiH ₃	THF	20/100	<5
10	TBD	PhSiH ₃	CH ₃ CN	20/100	<5

Ni les bases de Verkade, ni l'IPr ni le TBD ne permettent alors d'accéder aux méthylamines dans ces conditions.

L'utilisation de bases de Lewis comme organocatalyseurs en hydrosilylation limite donc l'approche pour accéder aux méthylamines. Il faut donc rechercher des organocatalyseurs qui puissent réduire les formamides en méthylamines, ce qui revient à réduire des amides en amines. L'idée est alors d'utiliser des acides de Lewis pour catalyser cette transformation. En effet, de par leur lacune électronique, ils peuvent potentiellement activer le groupement carbonyle de l'amide par la formation d'une liaison dative (ou liaison covalente de coordination) entre l'oxygène et l'atome porteur de la lacune électronique (Figure 66). L'atome de carbone de l'amide devient ainsi plus électrophile et peut donc être théoriquement plus facilement hydrosilylé. D'autre part, des acides de Lewis comme le B(C₆F₅)₃ peuvent aussi activer les hydrosilanes en formant un anion par une liaison avec l'atome d'hydrogène de l'hydrosilane^[113] (Figure 66). Cet atome d'hydrogène activé devient ainsi plus nucléophile et peut plus facilement réduire le groupement carbonyle. Enfin, ces deux modes d'activation pourraient fonctionner de manière concomitante, facilitant davantage la réduction de l'amide.

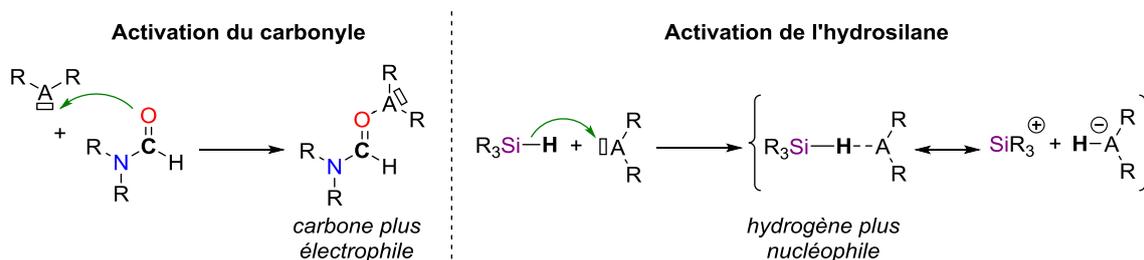


Figure 66 : Activation d'un carbonyle et d'un hydrosilane par un acide de Lewis

La stratégie de réduction organocatalytique du CO₂ en méthylamine par hydrosilylation consiste alors à utiliser deux catalyseurs : une base de Lewis, pour effectuer la fonctionnalisation de l'amine en formamide (typiquement une base de Verkade), en association avec un acide de Lewis, pour réduire ce formamide en méthylamine (Figure 67).

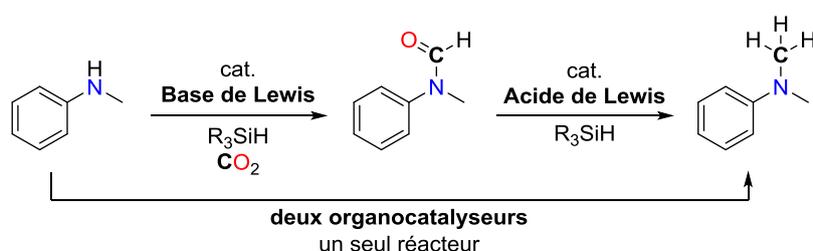


Figure 67 : Stratégie pour la réduction organocatalytique du CO₂ en méthylamines par hydrosilylation

Cette stratégie se heurte à plusieurs contraintes. Les deux étapes doivent pouvoir être réalisées dans les mêmes conditions opératoires (même hydrosilane et même solvant notamment) et les deux catalyseurs doivent être compatibles.

En effet, une base de Lewis (donneur d'électrons) et un acide de Lewis (accepteur d'électrons) forment facilement un adduit de Lewis, ce qui annihile ainsi la réactivité des deux molécules. Cet aspect, base de la chimie organique, a été développé par Gilbert Lewis dans les années 1920. Ce principe de Lewis a pourtant été bousculé au milieu des années 2000 avec le concept de paire de Lewis frustrée (en anglais *Frustrated Lewis Pair*, FLP) développé notamment par Stephan et Erker^[114]. Ils ont montré qu'un acide de Lewis et une base de Lewis pouvaient ne pas se lier en raison de gênes stériques entre les deux molécules. L'acide et la base de Lewis restent ainsi libres et peuvent activer de petites molécules comme H₂ et CO₂, ce qui a permis le développement de systèmes catalytiques novateurs dans des réactions d'hydrogénation. Par exemple, Erker *et al.* ont montré que Mes₂PCH₂CH₂B(C₆F₅)₂ pouvait agir comme une FLP intramoléculaire favorisant l'hydrogénation d'énamines en amines^[115] (Figure 68).

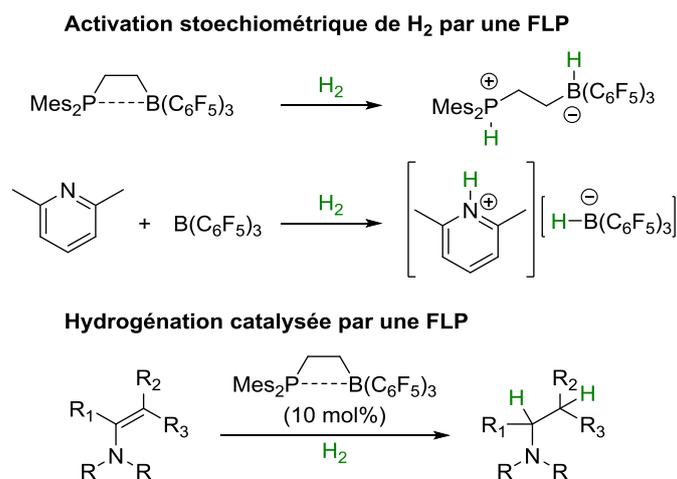
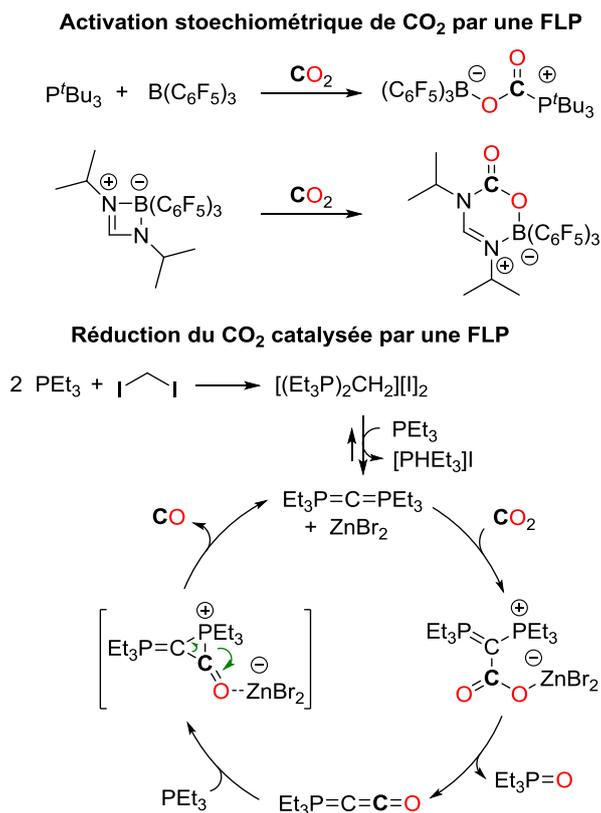


Figure 68 : Paires de Lewis frustrées (FLP) pour l'activation de H₂

Des FLP de type phosphore/bore intermoléculaire^[116] et azote/bore intramoléculaire^[117] ont aussi été décrites pour l'activation stœchiométrique du CO₂ (Figure 69). Néanmoins, l'exploration de ce domaine est encore très récente et les exemples de réduction du CO₂ catalysée par des FLP sont encore très rares. Par exemple, en mélangeant du PEt₃ et du CO₂ avec une quantité catalytique de CH₂I₂ et ZnBr₂, Stephan *et al.* ont montré en 2013 que la phosphine s'oxyde, puis libère du CO (C^{II}). Le mécanisme proposé montre la formation d'une FLP phosphore/zinc^[118] (Figure 69).


 Figure 69 : Paires de Lewis frustrées (FLP) pour l'activation de CO₂

La réduction du CO₂ catalysée par une FLP est donc un domaine particulièrement novateur qui n'a pas été encore appliqué au concept de l'approche diagonale. Afin de mettre au point la stratégie mentionnée précédemment pour la synthèse de méthylamines en utilisant les bases de Verkade, il faut donc dans un premier temps trouver un acide de Lewis capable de réduire les amides en amines, puis s'assurer qu'il forme bien une FLP avec les bases de Verkade.

3. Réduction des amides en amines pour la valorisation du CO₂

3.1. Une réduction difficile

La réduction des fonctions carbonyles (molécules contenant une double liaison C=O) est une réaction de base en chimie organique. Dans l'industrie pharmaceutique, la synthèse de composés complexes susceptibles de servir de molécules actives lors de l'élaboration d'un médicament nécessite régulièrement de réduire sélectivement une ou plusieurs fonctions carbonyles, les plus répandues étant les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques et les esters. La méthode de réduction doit alors être applicable industriellement, c'est-à-dire être transposable à grande échelle^[119]. Par exemple, Pfizer a développé en 2003 une méthode de réduction permettant

d'obtenir à grande échelle (>100 kg) l'hémiaminal **B** à partir de la succinimide **A**, précurseur de synthèse de la pagoclone, un médicament contre l'anxiété (Figure 70)^[120].

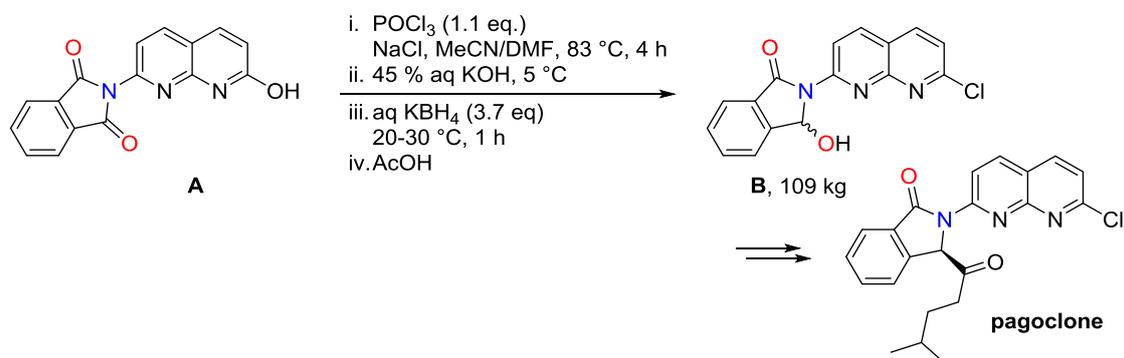


Figure 70 : Voie industrielle de synthèse de la pagoclone faisant intervenir la réduction d'une fonction carbonyle

Les différentes fonctions carbonyles peuvent être réduites plus ou moins facilement (Figure 71). Les fonctions aldéhydes, cétones et esters sont plus faciles à réduire que les amides, eux-mêmes plus facile à réduire que les carbamate, les urées ou encore les imides^[121].

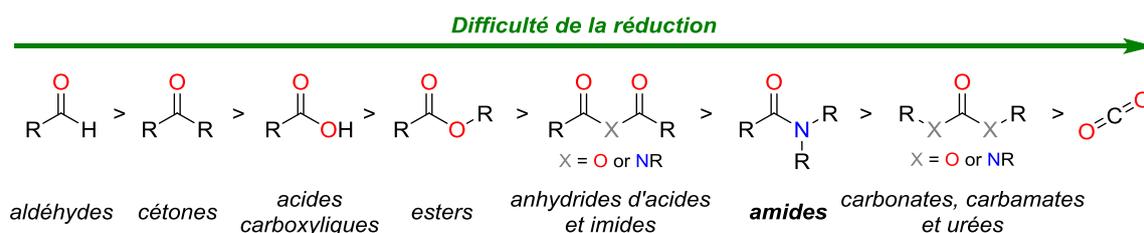


Figure 71 : Ordre de difficulté de réduction des fonctions carbonyles généralement observé

La majorité des réductions industrielles des amides en amines utilisent comme réducteur des quantités stœchiométriques d'hydrures de bore ou d'aluminium, comme NaBH₄ et LiAlH₄^[122]. En dépit de leur efficacité, ces réactifs usuels sont connus pour présenter de nombreux inconvénients, comme leur faible sélectivité vis-à-vis des autres fonctions organiques, leurs méthodes de purification ou encore leur toxicité et celle de leurs sous-produits^[122-123]. En réponse à ces problèmes, des systèmes catalytiques incluant d'autres réducteurs plus intéressants comme le dihydrogène ont été mis au point pour la réduction des amides en amines^[124].

D'un autre côté, les hydrosilanes ont aussi été proposés comme réducteur pour cette réaction. La réduction des fonctions carbonyles par hydrosilylation a largement été étudiée depuis plusieurs décennies, y compris pour les fonctions les plus difficiles à réduire, comme les urées par exemple^[121]. Ces dernières années, l'hydrosilylation des amides en amines a été décrites avec de nombreux catalyseurs à base de métaux de transition ; au Rh^[125], puis avec Ir^[126], Ru^[126a, 127], Mo^[128], Mn^[126a], Os^[126a], Pt^[126a, 129], Pd^[126a], Re^[126a], mais aussi avec des métaux moins toxiques et plus

abondants tels que Ti^[130], Fe^[131], Zn^[132], Cu^[133] et Co^[134], des métaux pauvres comme In^[135] et des métaux alcalins comme Cs^[136]. Tous ces systèmes sont résumés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Comparaison entre différents systèmes d'hydrosilylation des amides en amines catalysés par des complexes métalliques

Entrée	Année	Catalyseur	Taux cat. (mol%)	Silane	Amide	T (°C)	t (h)
1 ^[125]	1998	RhH(CO)(PPh ₃) ₃	0,1	Ph ₂ SiH ₂	3	20	1-48
2 ^[126b]	2012	(POCOP)Ir(H) ₂ (acétone) ⁺	1	Et ₂ SiH ₂	3	60	0,1-15
3 ^[127a, 127d]	2007	(μ ₃ ,η ² ,η ³ ,η ⁵ -acénaphthylène)Ru ₃ (CO) ₇	1	PhMe ₂ SiH	3	20	1-20
4 ^[127e]	2013	Ru ₃ (CO) ₁₂	3	PMHS	2	40-60	6-12
5 ^[128]	2007	MoO ₂ Cl ₂	1	TMDS	3,2,1	50-70	24
6 ^[135]	2008	MoO ₂ Cl ₂	10	PhSiH ₃	2, 3	110	20
7 ^[129]	2009	InBr ₃	5	Et ₃ SiH	3	60	20
8 ^[130b]	2011	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	0,1-2	TMDS	3,2	25-75	5
9 ^[131a]	2009	Ti(OiPr) ₄	100	PMHS	3,2,1	100	24
10 ^[132a, 132b]	2011	Fe ₃ (CO) ₁₂	2-10	PMHS	3	100	24
11 ^[133]	2012	Zn(OAc) ₂	10	(EtO) ₂ SiMeH	3	65	20-30
12 ^[134]	2013	Zn(OTf) ₂	20	TMDS	2	100	24-72
13 ^[136]	2013	Cu(OTf) ₂	10	TMDS	2	65-100	24
		CO ₂ (CO) ₈	0,5	PMHS	3	100	3
		Cs ₂ CO ₃	1-5	PhSiH ₃	3	25-80	12-48

La colonne amide indique les classes d'amides réductibles par ces procédés (3, tertiaire ; 2, secondaire ; 1, primaire).

Seuls deux systèmes, catalysés par des complexes de ruthénium et de titane, permettent de réduire les trois classes d'amides (entrées 4 et 8). En effet, les amides tertiaires sont plus faciles à réduire que les amides secondaires^[132b, 137] (Figure 72). Les amides primaires sont encore plus difficiles à réduire, car ils peuvent être déshydratés par hydrosilylation pour former des nitriles au lieu d'être réduits en amines^[138].

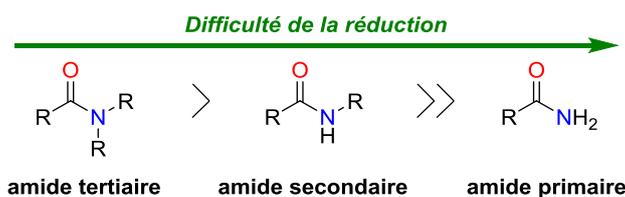
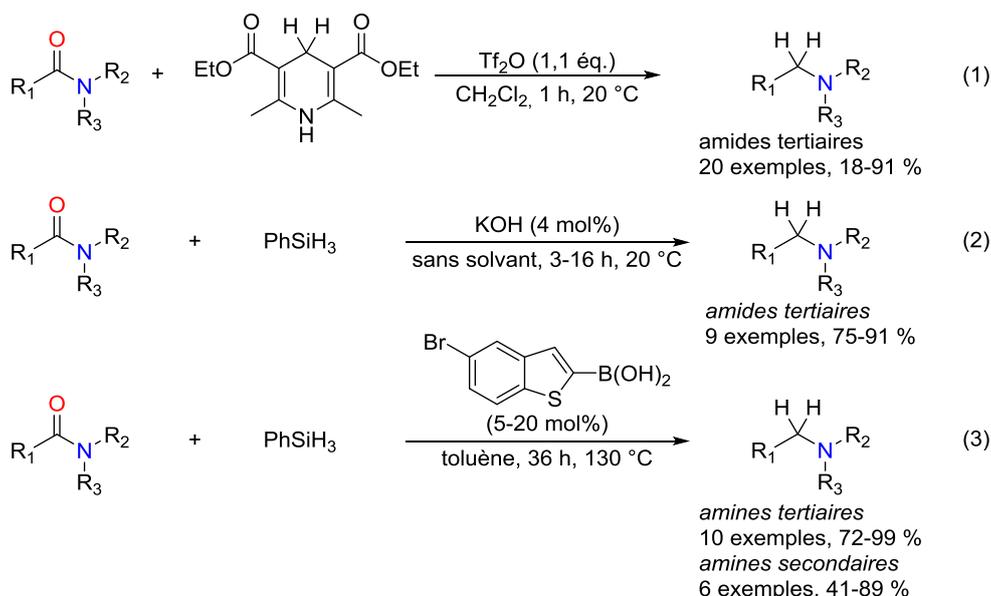


Figure 72 : Ordre de difficulté de réduction des amides

De ce fait, la plupart des systèmes ne permettent de réduire que les amides tertiaires, voire secondaires et très rarement les primaires (entrées 4 et 8). La plupart du temps, une température de réaction supérieure à 60 °C est requise ainsi que des temps de réaction dépassant les 12 h. Cependant, plusieurs systèmes se sont avérés suffisamment réactifs pour permettre l'utilisation du TMDS ou du PMHS comme hydrosilane, associé à des métaux de transition peu coûteux (entrées 9–12).

Les méthodes de réduction des amides en amines sans métaux sont assez limitées. En 2008, Charrette *et al.* ont rapporté un système anhydride triflique / ester de Hantzsch pour la réduction des amides tertiaires^[139], complété en 2010 par un système similaire pour les amides secondaires (Figure 73, équation 1)^[140]. Dans le même temps, Huang *et al.* ont décrit un système Tf₂O/NaBH₄^[141]. Cependant, aucun de ces systèmes n'est catalytique, nécessitant tous trois des quantités stœchiométriques d'additif. Des bases simples comme KOH ou KOtBu ont également été proposées comme organocatalyseurs pour l'hydrosilylation des amides tertiaires (Figure 73, équation 2)^[142]. En 2013, Beller *et al.* ont montré que des acides boroniques pouvaient aussi catalyser la réaction^[143]. Cette réduction est toutefois réalisée avec des conditions assez dures (110-130 °C, 5-30 mol% de catalyseur et 36 h de réaction) et est peu active en réduction des amides secondaires. Néanmoins, cette réaction montre qu'il est possible de réduire des amides par voie organocatalytique à l'aide d'un acide de Lewis (Figure 73, équation 3).



(1) Avec une quantité stœchiométrique de Tf₂O par Charrette *et al.* en 2008 (2) Avec une quantité catalytique de KOH par Nolan *et al.* en 2013 (3) Avec une quantité catalytique d'acide boronique par Beller *et al.* en 2013.

Figure 73 : Réductions des amides en amines sans métaux

3.2. Réduction des fonctions carbonyles catalysée par les acides de Lewis

Les acides de Lewis, et en particulier les boranes électro-déficients comme le tris(pentafluorophenyl)borane (B(C₆F₅)₃, Figure 74), ont un potentiel important en réduction de fonctions carbonyles par organocatalyse. Le B(C₆F₅)₃ a été synthétisé pour la première fois en 1963, mais a ensuite été peu considéré. Trente ans plus tard, en 1996, Piers *et al.* ont rapporté qu'il peut être utilisé pour l'hydrosilylation des aldéhydes aromatiques, des cétones et des esters^[144],

démontrant sa capacité à promouvoir la réduction des fonctions carbonyles (Figure 74). Depuis, la réactivité du B(C₆F₅)₃ a été étendue à l'hydrosilylation et à l'hydrogénation de nombreuses fonctions comme les alcools, les éthers, les acides carboxyliques, les imines, les énones ou encore les oléfines^[113]. Malgré les développements importants menés ces dernières années sur la réactivité du B(C₆F₅)₃, l'hydrosilylation des amides en amines n'a pas été étudiée, bien que la réduction du phenylacétamide suggère qu'il pourrait être un catalyseur efficace pour cette réduction^[145]. L'emploi de B(C₆F₅)₃ pour catalyser la réduction des amides en amines a donc été considéré, afin d'envisager son application future en réduction du CO₂ en méthylamines.

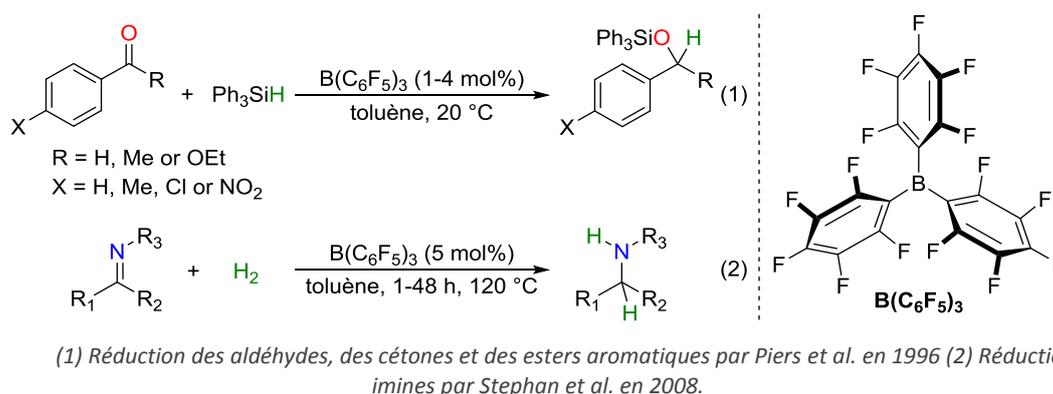


Figure 74 : Exemples de réduction avec B(C₆F₅)₃

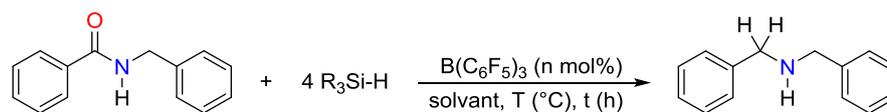
3.3. Réduction des amides en amines catalysée par B(C₆F₅)₃

Dans un premier temps, la réaction est testée sur des amides secondaires, puis tertiaires et enfin primaires, le système ayant été optimisé à partir d'un amide secondaire.

3.3.1. Réduction des amides secondaires

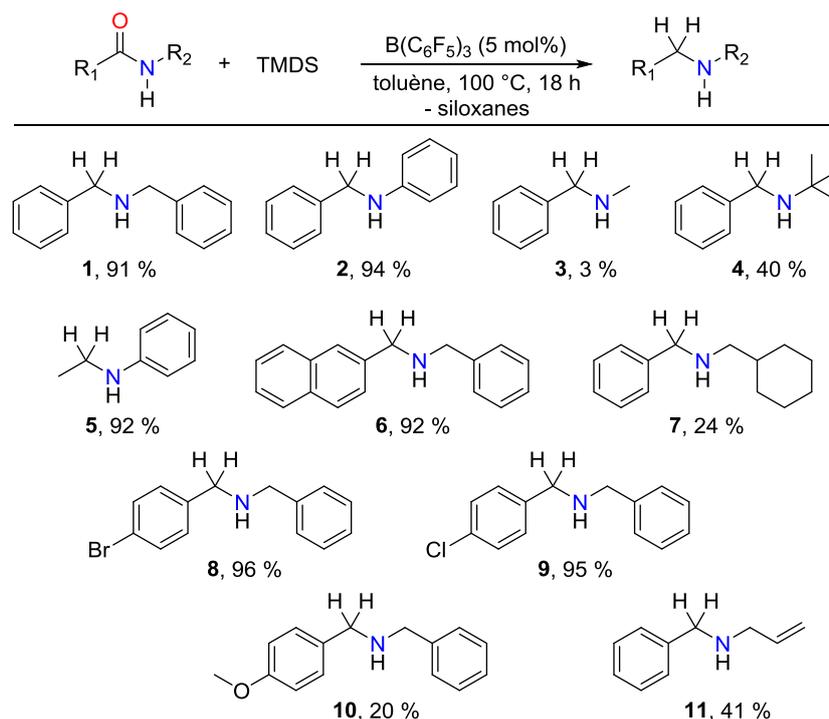
La capacité du B(C₆F₅)₃ à catalyser l'hydrosilylation des amides en amines a été testée sur la *N*-benzylbenzamide, un amide secondaire (Tableau 13). Avec une charge catalytique de 20 mol% de B(C₆F₅)₃, la *N*-benzylbenzamide est effectivement réduite quantitativement en dibenzylamine en présence de 1,3 équivalent de phénylsilane après 18 h de réaction à 100 °C (Tableau 13, entrée 2), tandis que l'amide n'est pas réduit sans catalyseur (entrée 1). Une diminution du taux catalytique à respectivement 5, 2 et 1 mol%, conduit à des rendements respectifs en dibenzylamine de 92, 87 et 53 % (entrée 3–5). Ce taux catalytique satisfaisant de 5 mol% a donc été conservé pour tester l'influence de la température et du temps de réaction. La température du milieu réactionnel joue un rôle important puisque le rendement s'effondre à 14 % avec une température de 80 °C (entrée 7).

Tableau 13 : Optimisation des conditions réactionnelles pour la réduction de la N-benzylbenzamide



Entrée	Hydrosilane X ₃ SiH (n éq.)	Charge (mol%)	Solvant	Temp. (°C)	Temps (h)	Rendement (%)
1	PhSiH ₃ (1,3)	0	Toluène	100	18	0
2	PhSiH ₃ (1,3)	20	Toluène	100	18	>99
3	PhSiH ₃ (1,3)	5	Toluène	100	18	92
4	PhSiH ₃ (1,3)	2	Toluène	100	18	87
5	PhSiH ₃ (1,3)	1	Toluène	100	18	53
6	PhSiH ₃ (1,3)	5	Toluène	100	5	62
7	PhSiH ₃ (1,3)	5	Toluène	80	18	14
8	PhSiH ₃ (1,3)	2	CH ₂ Cl ₂	100	18	12
9	PhSiH ₃ (1,3)	2	CH ₃ CN	100	18	3
10	PMHS (4)	5	Toluène	100	18	76
11	TMDS (2)	5	Toluène	100	18	91

Conditions réactionnelles : substrat (0,10 mmol), TMDS = Me₂HSiOSiHMe₂ et PMHS = tert-butyle-(MeHSiO)_n-tert-butyle, rendements déterminés par CPG/SM en utilisant du mésitylène comme étalon interne.



Conditions réactionnelles : substrat (0,10 mmol), B(C₆F₅)₃ (0,025 mmol), TMDS (1,5 mmol, 3 éq. « Si-H »), toluène (0,30 mL), 18 h, 100 °C. Rendements déterminés par CPG/SM en utilisant du mésitylène comme étalon interne. Dans tous les cas, l'amine et l'amide de départ sont les seuls produits détectés.

 Figure 75 : Réduction des amides secondaires en amines par le système B(C₆F₅)₃/TMDS

D'autre part, un temps de réaction d'environ 18 h est nécessaire pour avoir une conversion totale, car le rendement n'est que de 62 % après 5 h avec 5 mol% de catalyseur (entrée 6).

Parmi les solvants testés, le meilleur résultat est obtenu dans le toluène, des rendements inférieurs à 15 % étant obtenus avec le dichlorométhane ou l'acétonitrile (entrées 8 et 9). Des rendements respectifs de 76 et 91 % sont obtenus avec le PMHS et TMDS, ces deux réducteurs étant donc aussi actifs dans cette réduction (entrées 10 et 11).

Ce système B(C₆F₅)₃/TMDS a donc été conservé et appliqué à divers amides secondaires afin de tester la robustesse de ce procédé (Figure 75). Deux paramètres principaux ont été testés, l'influence des groupements portés par l'atome d'azote et l'influence de ceux portés par le groupement carbonyle.

L'influence du groupement porté par l'atome d'azote est d'abord étudiée. La substitution du groupement benzyle par un groupement phényle sur l'atome d'azote maintient un très bon rendement de 94 % (**2**). Par contre, le remplacer par des groupements aliphatiques fait chuter le rendement à 3–40 % pour les trois exemples testés (**3**, **4** et **7**), car l'électrophilie de l'atome de carbone du groupement carbonyle est augmentée par les effets mésomères attracteurs des groupements aromatiques, mais diminuée par les effets inductifs donneurs des groupements aliphatiques (Figure 76).

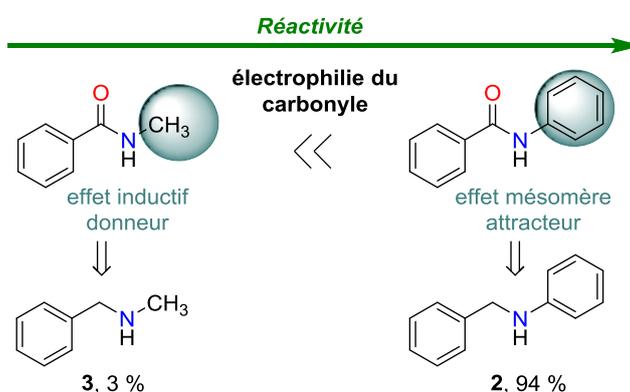


Figure 76 : Réactivité en fonction du groupement porté par l'atome d'azote

À l'inverse, remplacer le groupement phényle attaché au carbonyle par un groupement naphthalène (mésomère attracteur) ou par un groupement méthyle (inductif donneur) conserve un bon rendement (92 % pour **5** et **6**). Différents groupements placés en position *para* sur le noyau aromatique du carbonyle du *N*-benzylbenzamide donnent des résultats différents en fonction du caractère donneur ou attracteur du groupement ajouté (Figure 77). Des groupements halogènes (–Br et –Cl), attracteurs, donnent des rendements supérieurs à 95 % (**8** et **9**) tandis qu'un méthoxy (donneur) donne un rendement faible de seulement 20 % (**10**).

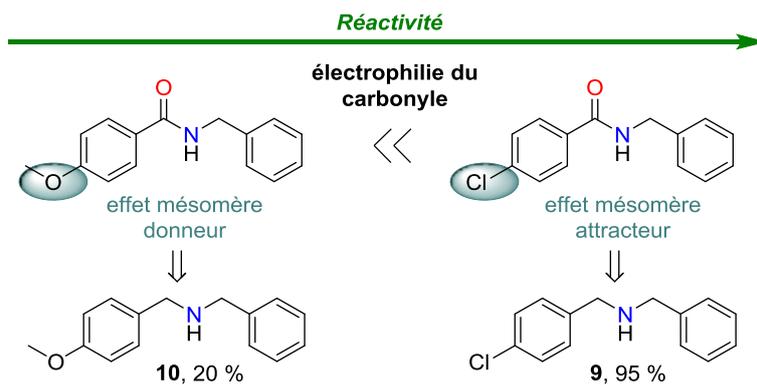


Figure 77 : Réactivité en fonction du groupement porté par l'atome d'azote

Ce résultat est en accord avec le mécanisme de réduction des groupements carbonyles proposé par Piers *et al.* dans lequel le carbonyle est activé par coordination d'un cation silylium sur l'atome d'oxygène, tandis que l'espèce active du réducteur est l'anion $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$. L'addition de l'anion sur le carbonyle activé est alors favorisée par la présence de groupements attracteurs sur l'amide pour affaiblir la liaison amide-SiR₃. Le mécanisme de réduction des fonctions carbonyles par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ peut être transposé aux amides et est proposé sur la Figure 78.

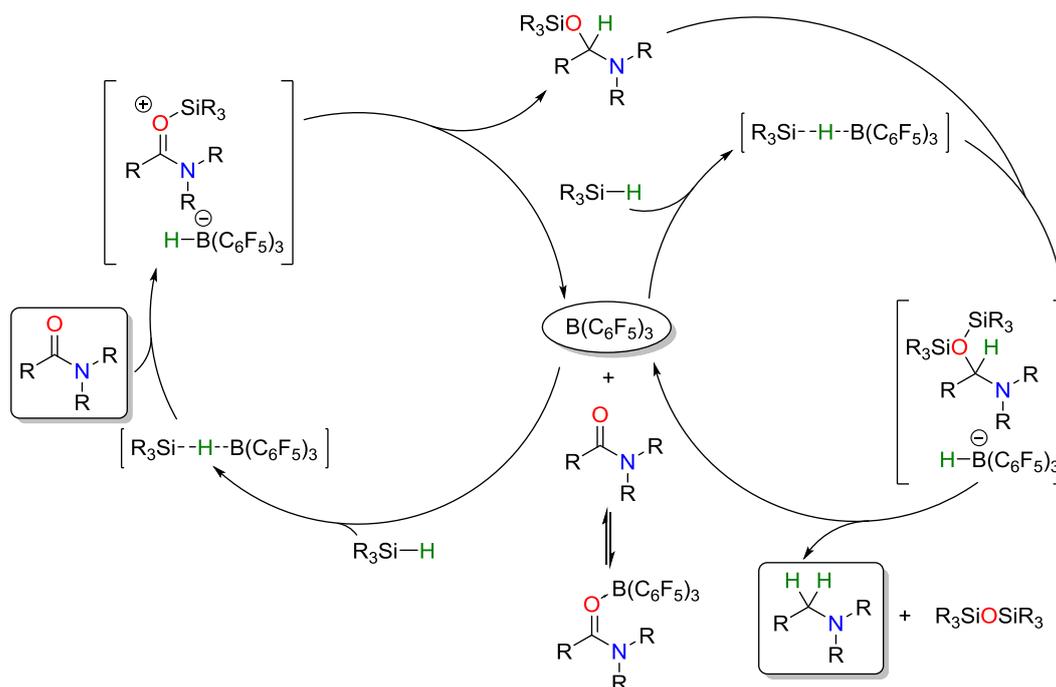


Figure 78 : Mécanisme de réduction des amides par hydrosilylation en présence de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

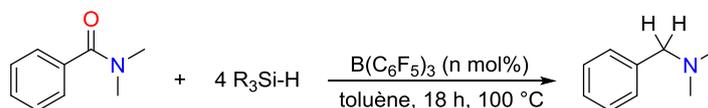
Enfin, les alcènes non conjugués ne sont pas réduits, **11** étant obtenu avec un rendement de 41 % (conversion de l'amide de 41 %), alors qu'il est possible de réduire des alcènes conjugués par hydrosilylation et par hydrogénation catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[113].

3.3.2. Réduction des amides tertiaires

Les amides tertiaires sont habituellement plus réactifs que les amides secondaires. Des réducteurs moins réactifs et moins chers que ceux employés pour les amides secondaires peuvent donc être choisis.

Cette tendance se retrouve avec ce système de réduction au B(C₆F₅)₃. En effet, la réduction du *N,N*-diméthylbenzamide est quantitative après 18 h à 100 °C pour 1 mol% de catalyseur avec le phénylsilane, 2 mol% avec le TMDS et 5 mol% avec le PMHS, le moins réactif et le moins cher parmi ces trois hydrosilanes (Tableau 14). Le système B(C₆F₅)₃/PMHS a été conservé et appliqué à divers amides tertiaires (Figure 79).

Tableau 14 : Optimisation des conditions réactionnelles pour la réduction de la *N,N*-dibenzylaniline avec le B(C₆F₅)₃ par hydrosilylation



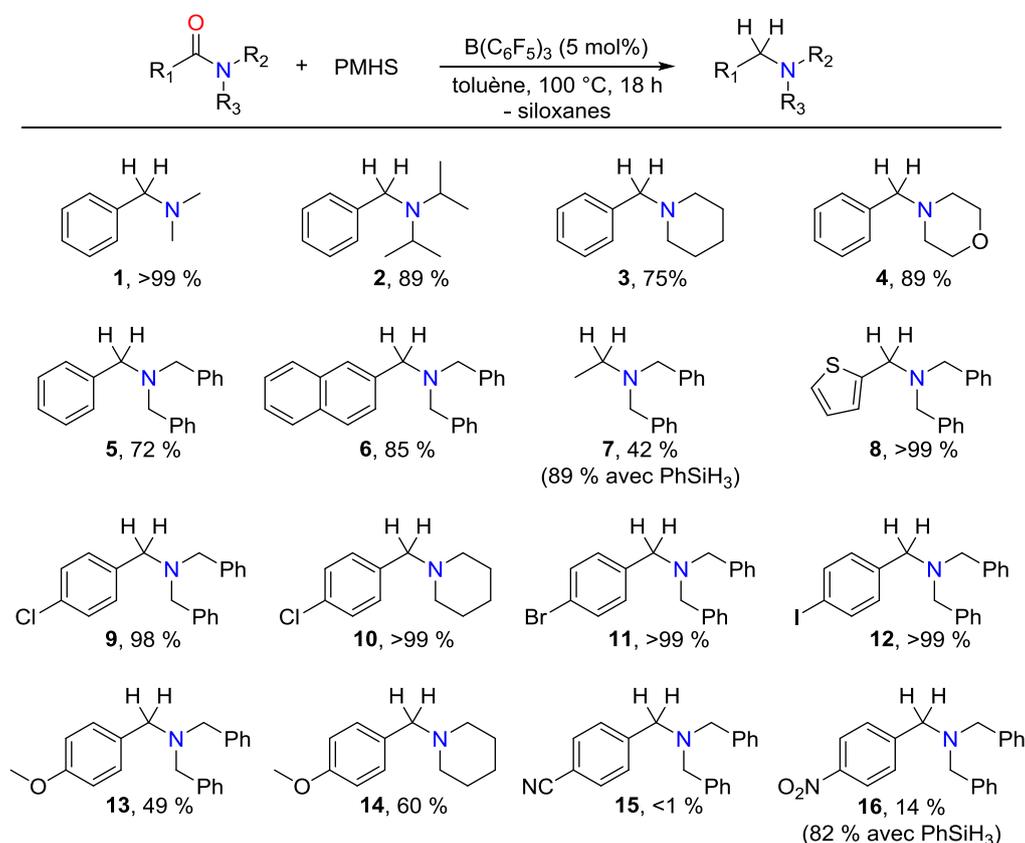
Entrée	Hydrosilane X ₃ SiH (n éq.)	Charge (mol%)	Rendement (%)
1	PhSiH ₃ (1,3)	2	92
2	PhSiH ₃ (1,3)	1	>99
3	PhSiH ₃ (1,3)	0,5	2
4	TMDS (2)	2	>99
5	PMHS (4)	2	68
6	PMHS (4)	5	>99

Conditions réactionnelles : substrat (0,10 mmol), rendements déterminés par CPG/SM en utilisant du mésitylène comme étalon interne.

Malgré l'utilisation du PMHS, le système est efficace pour la réduction de nombreux amides tertiaires. Divers amides possédant des groupements aromatiques ou aliphatiques sur l'atome d'azote sont réduits avec des rendements variant de 72 % à 99 % (**1** à **6** et **8**). **7** n'est obtenu avec un rendement que de 42 %. Néanmoins, 89 % de l'amine **7** sont obtenus lorsque PhSiH₃, plus réactif, est utilisé.

Les mêmes observations qu'avec les amides secondaires sont à noter quant à l'introduction de groupements donneurs ou attracteurs sur un groupement aromatique porté par le carbonyle. Avec des groupements attracteur -Cl, -Br et -I, les amines **9** à **11** sont obtenues avec des rendements quantitatifs. Avec un groupement donneur -OMe, le rendement chute à 49 % et 60 % respectivement pour **13** et **14**.

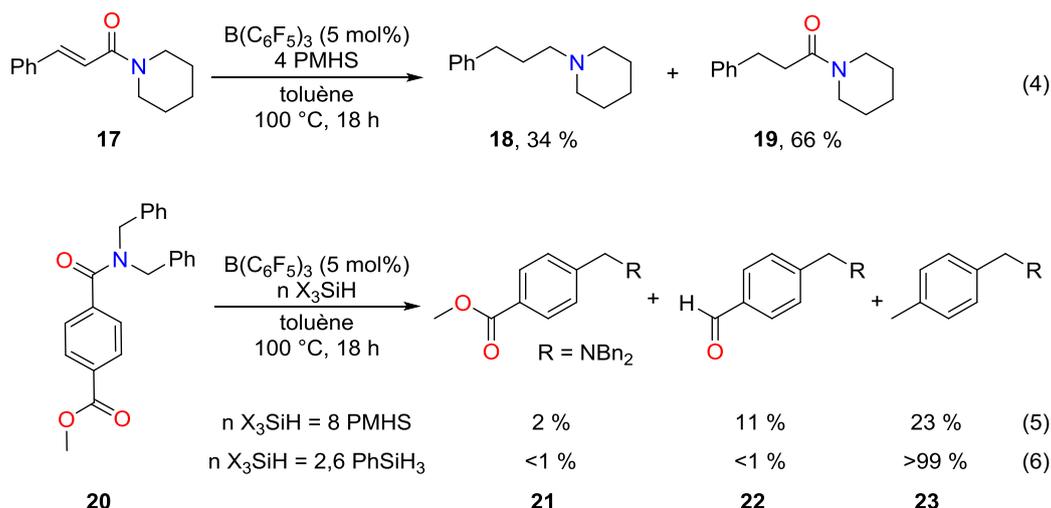
Le système tolère la présence d'un groupement nitro, qui n'est pas réduit, **16** étant obtenu avec un rendement de 82 % avec PhSiH₃ contre 14 % avec le PMHS. Enfin, la présence d'un groupement cyano annihile la réactivité (**15**), probablement parce que celui-ci, bon ligand, se lie fortement par son atome d'azote avec l'atome de bore du catalyseur, désactivant celui-ci.



Conditions réactionnelles : substrat (0,10 mmol), B(C₆F₅)₃ (0,025 mmol), PMHS (0,30 mmol, 3 éq. « Si-H »), toluène (0,30 mL), 18 h, 100 °C. Rendements déterminés par CPG/SM en utilisant du mésitylène comme étalon interne. Dans tous les cas, l'amine et l'amide de départ sont les seuls produits détectés.

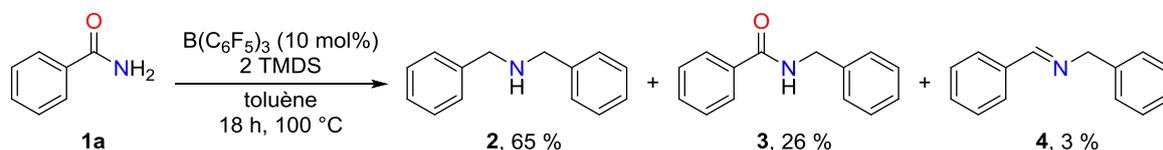
Figure 79 : Réduction des amides tertiaires en amines par le système B(C₆F₅)₃/PMHS

B(C₆F₅)₃ étant connu pour catalyser la réduction des énonés et des acides carboxyliques^[146], les réductions des amides tertiaires **17** et **20** conduisent logiquement à un mélange de produits (Figure 80). Pour **17**, la double liaison C=C est entièrement réduite mais pas l'amide. **17** donne alors un mélange de l'amide **19** (66 %) et de l'amine **18** (34 %). Pour **20**, porteur d'un ester et d'un amide, la conversion n'est que de 36 % en présence de PMHS, vers la formation des trois produits **21**, **22** et **23**. Avec PhSiH₃, le produit de réduction totale **23** peut néanmoins être obtenu quantitativement. Le système B(C₆F₅)₃/hydrosilane n'est donc pas sélectif entre les esters et les amides.

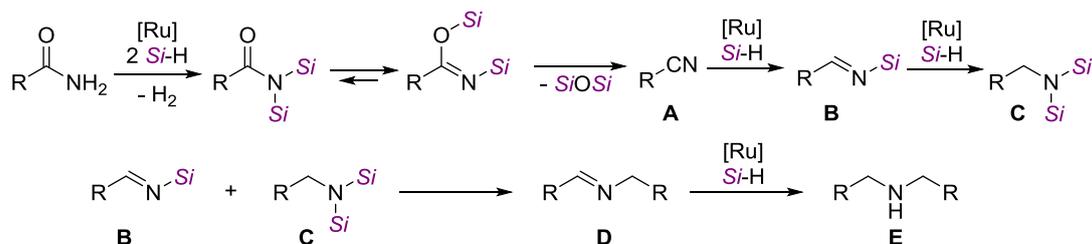

 Figure 80 : Réduction d'une énone/amide et d'un acide carboxylique/amide par le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

3.3.3. Réduction des amides primaires

Le système de réduction précédant a ensuite été appliqué aux amides primaires, qui sont des composés beaucoup plus difficiles à réduire que les amides tertiaires et secondaires. En présence de 10 mol% de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ et de deux équivalents de TMDS, la réduction du benzamide **1a** ne donne pas la benzylamine mais un mélange de trois composés issus de couplages intermoléculaires : la dibenzylamine (**2**, 65 %), la *N*-benzylbenzamide (**3**, 26 %) et la *N*-benzyl-phénylméthanimine (**4**, 3 %).


 Figure 81 : Réduction du benzamide par le système $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{TMDS}$

Le couplage d'amides primaires en amines secondaires avait déjà été rapporté en 2013 par Darcel *et al.* avec un catalyseur à base de ruthénium ($\text{RuCl}_2(\text{mésitylène})_2$) actif à 100 °C avec PhSiH_3 ^[147] (Figure 82). Les auteurs suggèrent que l'amide primaire est réduit en nitrile (**A**) puis en *N*-silylimine (**B**) et en amine primaire disilylée (**C**). **B** et **C** sont alors couplés pour former l'imine **D**, qui est réduite en amine secondaire **E** (Figure 82).


 Figure 82 : Réduction des amides primaires en amines secondaires par Darcel *et al.*

Ce mécanisme permet alors de justifier la formation de **2** et de **4** à partir de **1a**. La formation de **3** peut s'expliquer par une réaction de transamidation entre le benzamide et la benzamine. Cette réaction a été rapportée en présence de quantités catalytiques de divers complexes métalliques ou d'organocatalyseurs^[148], y compris le borane B(OH)₃^[148a], cette réaction étant de plus connue pour s'effectuer lentement sans catalyseur dans le toluène à 100 °C^[148c] (Figure 83).

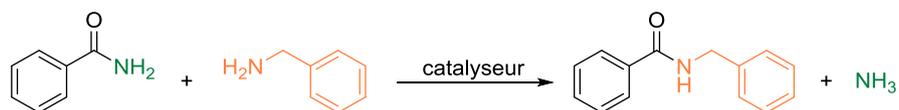
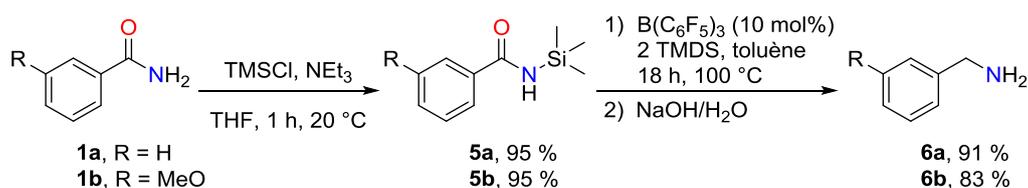


Figure 83 : Réaction de transamidation

Ce problème de réduction du benzamide a été contourné en silylant préalablement **1a** avec du chlorotriméthylsilane (TMSCl) pour former **5a**, avant d'effectuer sa réduction par le système B(C₆F₅)₃/TMDS dans les mêmes conditions que celles appliquées pour les amides secondaires (Figure 84). Après hydrolyse, l'amine primaire souhaitée est alors obtenue avec un très bon rendement de 91 % (**6a**). Avec la même méthode, la 3-méthoxybenzylamine (**6b**) est obtenue avec un rendement de 83 %.

Figure 84 : Réduction des amides primaires en amines par le système B(C₆F₅)₃/PMHS

B(C₆F₅)₃ est un catalyseur efficace pour la réduction des amides tertiaires et secondaires en amines avec le TMDS ou le PMHS comme réducteur. Ce catalyseur peut donc être envisagé pour la méthylation d'amines par le CO₂ selon la stratégie définie en section 2.4.

4. Réduction du CO₂ en méthylamines

4.1. Deux organocatalyseurs : un acide et une base de Lewis

La réduction du CO₂ en méthylamines selon la stratégie définie en section 2.4 est testée sur la pipéridine avec la BV^{Me} comme base de Lewis, B(C₆F₅)₃ comme acide de Lewis et PhSiH₃ comme réducteur. Les réactions sont effectuées en tubes de Schlenk de 16 mL avec environ 1,5 équivalent de CO₂ par rapport à la pipéridine (Figure 85).

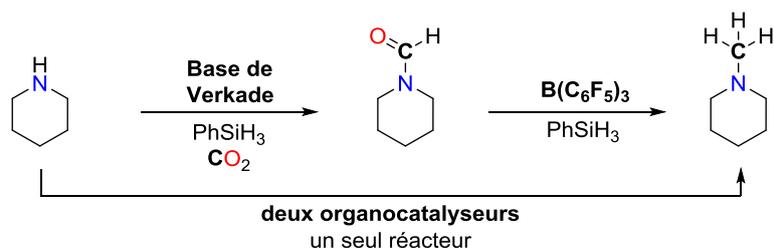


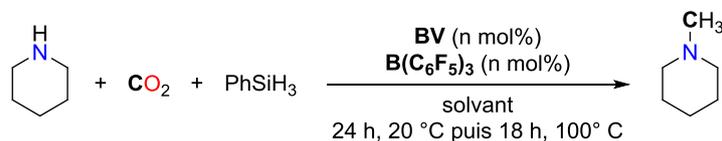
Figure 85 : Stratégie pour la réduction du CO₂ en *N*-méthylpipéridine par hydrosilylation

Le milieu réactionnel est d'abord agité à température ambiante pendant 24 h pour effectuer la formylation de la pipéridine, puis il est chauffé à 100 °C pendant 18 h pour réduire le *N*-formylpipéridine en *N*-méthylpipéridine (Tableau 15). Avec 5 mol% de BV^{Me} et 5 mol% de B(C₆F₅)₃ dans le THF-*d*₈, 17 % de *N*-méthylpipéridine sont obtenus sous ces conditions, avec 81 % de la *N*-formylpipéridine non réduite (entrée 2). Le rendement en méthylamine est très faible, mais l'obtention de celle-ci montre que la stratégie est prometteuse, puisque dans les mêmes conditions mais sans B(C₆F₅)₃, la réaction ne donne que la *N*-formylpipéridine (entrée 1). La BV^{Me} est alors remplacée par la BV^{IPr} et la BV^{IBu}, mais des rendements similaires sont obtenus, respectivement 19 % et 22 % (entrées 3 et 4).

Un problème pourrait alors être la présence de CO₂ pendant la réduction du formamide en méthylamine, puisque le système de réduction des amides en amines catalysé par B(C₆F₅)₃ n'a pas été optimisé sous atmosphère de CO₂. Pour le vérifier, le milieu réactionnel est rempli par de l'argon avant d'être chauffé à 100 °C pour réduire la *N*-formylpipéridine. Ces conditions ne changent rien, 14 % de la méthylamine étant observés après chauffage contre 17 % sous CO₂ (entrées 5 et 2). Enfin, effectuer la réaction dans le toluène-*d*₈ favorise légèrement la réaction, avec 37 % de la *N*-méthylpipéridine formée (entrée 6). Cela s'explique par le fait que le THF est un solvant légèrement meilleur que le toluène en formylation, mais que ce dernier est nettement plus efficace en réduction des amides, d'où un meilleur rendement global dans le toluène.

La pertinence de l'utilisation de paires de Lewis frustrées peut alors être remise en cause devant ces faibles rendements. Les réactions sont alors effectuées soit avec un excès de base de Verkade, soit avec un excès de B(C₆F₅)₃. Si les bases de Verkade et B(C₆F₅)₃ forment un adduit, seul le formamide devrait donc être observé avec un excès de base de Verkade. Ce n'est pourtant pas ce qui est observé, car dans ces conditions, entre 22 et 38 % de méthylamine sont tout de même observés, avec BV^{Me} ou BV^{IBu}, dans le THF ou le toluène (entrées 7 à 10). B(C₆F₅)₃ est donc encore actif dans le milieu, sinon la méthylamine ne serait pas observée. À l'inverse, avec un excès de B(C₆F₅)₃, aucune réaction ne se passe dans le THF, mais dans le toluène, 70 % de formamide et 30 % de méthylamine

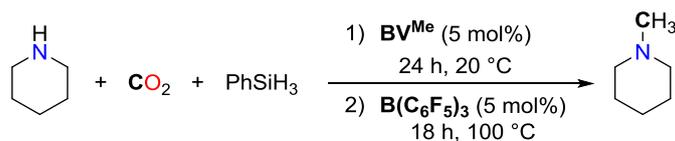
sont obtenus (5 mol% de BV^{Me} et 7,5 mol% de B(C₆F₅)₃), ce qui montre bien que l'activité de la base de Verkade, même en défaut, n'est pas annihilée par B(C₆F₅)₃, sinon le formamide ne serait pas observé (entrées 11 et 12).

Tableau 15 : Réduction du CO₂ en *N*-méthylpipéridine en une seule étape

Entrée	Base	Mol%	Acide	Mol%	Solvant	CO ₂ sur la 2 ^{ème} étape	N-COH (%)	N-CH ₃ (%)
1	BV ^{Me}	5	–	–	THF- <i>d</i> ₈	–	>99	<1
2	BV ^{Me}	5	B(C ₆ F ₅) ₃	5	THF- <i>d</i> ₈	Oui	81	17
3	BV ^{IPr}	5	B(C ₆ F ₅) ₃	5	THF- <i>d</i> ₈	Oui	79	19
4	BV ^{IBu}	5	B(C ₆ F ₅) ₃	5	THF- <i>d</i> ₈	Oui	70	22
5	BV ^{Me}	5	B(C ₆ F ₅) ₃	5	THF- <i>d</i> ₈	Non	15	14
6	BV ^{Me}	5	B(C ₆ F ₅) ₃	5	toluène- <i>d</i> ₈	Oui	33	37
7	BV ^{Me}	5	B(C ₆ F ₅) ₃	2	THF- <i>d</i> ₈	Oui	66	22
8	BV ^{Me}	10	B(C ₆ F ₅) ₃	5	THF- <i>d</i> ₈	Oui	77	22
9	BV ^{IBu}	10	B(C ₆ F ₅) ₃	5	THF- <i>d</i> ₈	Oui	82	18
10	BV ^{Me}	5	B(C ₆ F ₅) ₃	2,5	toluène- <i>d</i> ₈	Oui	62	38
11	BV ^{Me}	5	B(C ₆ F ₅) ₃	10	THF- <i>d</i> ₈	Oui	0	0
12	BV ^{Me}	5	B(C ₆ F ₅) ₃	7,5	toluène- <i>d</i> ₈	Oui	70	30

Pour toutes ces réactions, une très bonne conversion de la pipéridine est dans l'ensemble observée, quelque soit la quantité de base de Verkade par rapport à celle de B(C₆F₅)₃. Malheureusement, le formamide est alors obtenu comme produit majoritaire à la place de la méthylamine visée. Les facteurs empêchant la réaction de s'effectuer correctement n'apparaissent pas clairement. Pour comprendre le fonctionnement de cette réaction, celle-ci est alors effectuée par une méthode d'ajout en séquentiel.

En présence de 5 mol% de BV^{Me} à 20 °C, la pipéridine est ainsi convertie en *N*-formylpipéridine avec un rendement quantitatif (voir 2.2 et Tableau 16, entrée 1). Le milieu réactionnel est alors rempli d'argon, puis 5 mol% de B(C₆F₅)₃ sont introduits dans le milieu réactionnel. Après 18 h à 100 °C, la *N*-méthylaniline est alors bien obtenue avec un excellent rendement de 96 % (entrée 1). Les conditions opératoires sont les mêmes que celles de l'entrée 2 du Tableau 15 (rendement de 17 %), sauf que la réaction est effectuée en séquentiel. Avec cette méthode, la *N,N*-diméthylaniline est obtenue quantitativement dans le toluène à partir de la *N*-méthylaniline (entrées 2 et 3).

Tableau 16 : Réduction du CO₂ en *N*-méthylpipéridine par une méthode d'ajouts en séquentiel

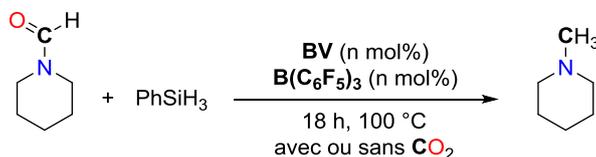
Entrée	Substrat	Base	Mol %	Acide	Mol %	Solvant	CO ₂ sur la 2 ^{ème} étape	N-COH (%)	N-CH ₃ (%)
1	pipéridine	BV ^{Me}	5	+ B(C ₆ F ₅) ₃	5	THF- <i>d</i> ₈	Non	<1	96
2	<i>N</i> -méthylaniline	BV ^{Me}	5	+ B(C ₆ F ₅) ₃	5	THF- <i>d</i> ₈	Non	50	50
3	<i>N</i> -méthylaniline	BV ^{Me}	5	+ B(C ₆ F ₅) ₃	5	toluène- <i>d</i> ₈	Non	<1	>99

Deux différences apparaissent entre les méthodes d'ajout en tandem et en séquentiel. Premièrement, en séquentiel, la BV^{Me} n'est pas au contact du B(C₆F₅)₃ pendant l'étape de formylation. On pourrait donc supposer que la B(C₆F₅)₃ inhibe l'activité de la BV^{Me}. Cet aspect n'a pas réellement d'influence sur le rendement, puisque quand les deux catalyseurs sont introduits initialement, la conversion de la pipéridine est presque toujours excellente, >90 % pour la majorité des cas testés. Ce paramètre ne permet donc pas d'expliquer la différence entre les deux méthodes. Secondement, en séquentiel, il n'y a plus de CO₂ lors de la réduction du formamide en méthylamine, puisque celui-ci est enlevé avant d'ajouter B(C₆F₅)₃. Comme B(C₆F₅)₃ est ajouté en boîte à gants sous milieu inerte, cette réduction s'effectue alors sous argon, en présence des 5 mol% de la BV^{Me}, toujours dans le milieu réactionnel. De cette manière, la réduction s'effectue alors sans problème, alors qu'elle se fait très difficilement lorsque la deuxième étape est faite sous CO₂.

La présence de CO₂ lors de la réduction du formamide en méthylamine pourrait alors perturber la réaction. Pour le vérifier, la réduction de la *N*-formylpipéridine est directement entreprise sous différentes conditions, avec ou sans CO₂ dans le milieu réactionnel (Tableau 17). Avec uniquement B(C₆F₅)₃ comme catalyseur à 5 mol%, la réduction opère sans problème (rendement de >99 %) sous atmosphère de CO₂ ou d'argon, dans le THF ou le toluène (entrées 1 à 4), ce qui montre que B(C₆F₅)₃ seul est bien compatible avec la présence de CO₂ et est bien capable de réduire le formamide. Quand la réaction est effectuée avec 5 mol% de B(C₆F₅)₃ et 5 mol% de BV^{Me} introduits initialement ensemble, les résultats sont disparates. Dans le THF, le rendement n'est plus que de 6 % sous CO₂ et de 18 % sous argon (entrées 5 et 6). L'influence du CO₂ est alors négligeable.

Finalement, cette dernière réaction est effectuée dans le toluène et donne une réduction quantitative de la *N*-formylpipéridine, alors que sous CO₂, le rendement n'est que de 5 % (entrées 7 et 8). Un deuxième essai sous CO₂ a donné un meilleur rendement de 40 % (entrée 9). La reproductibilité de la réaction semble donc assez limitée. Il apparaît néanmoins que la présence de

CO₂ dans le milieu réactionnel joue un rôle dans la réduction du formamide quand les deux organocatalyseurs sont présents.

Tableau 17 : Influence du CO₂ sur la réduction de la N-formylpipéridine

Entrée	Base	Mol%	Acide	Mol%	Solvant	CO ₂ sur la 2 ^{ème} étape	N-COH (%)	N-CH ₃ (%)
1	–	–	B(C ₆ F ₅) ₃	5	THF- <i>d</i> ₈	Non	<1	>99
2	–	–	B(C ₆ F ₅) ₃	5	THF- <i>d</i> ₈	Oui	<1	>99
3	–	–	B(C ₆ F ₅) ₃	5	toluène- <i>d</i> ₈	Non	<1	>99
4	–	–	B(C ₆ F ₅) ₃	5	toluène- <i>d</i> ₈	Oui	<1	>99
5	BV ^{Me}	5	B(C ₆ F ₅) ₃	5	THF- <i>d</i> ₈	Non	74	18
6	BV ^{Me}	5	B(C ₆ F ₅) ₃	5	THF- <i>d</i> ₈	Oui	87	6
7	BV ^{Me}	5	B(C ₆ F ₅) ₃	5	toluène- <i>d</i> ₈	Non	<1	>99
8	BV ^{Me}	5	B(C ₆ F ₅) ₃	5	toluène- <i>d</i> ₈	Oui	95	5
9	BV ^{Me}	5	B(C ₆ F ₅) ₃	5	toluène- <i>d</i> ₈	Oui	60	40

Des conclusions rationnelles sur cette étude sont assez difficiles à tirer. Il semble qu'il y ait des problèmes de compatibilité entre les deux organocatalyseurs et le CO₂, davantage que le fait que les bases de Verkade et le B(C₆F₅)₃ ne soient pas compatibles. Étant donné que le problème rencontré se situe au niveau de la réduction du formamide en méthylamine, on peut alors supposer qu'il y a un problème de stabilité et/ou d'activité du B(C₆F₅)₃ lorsque celui-ci est en présence de BV^{Me} et de CO₂. Sous ces conditions, on peut supposer que le B(C₆F₅)₃ se dégrade et qu'il ne peut donc plus effectuer la réduction du formamide en méthylamine, pour une raison qui n'a pas pu être élucidée. En séquentiel, lorsqu'il n'est qu'au contact de la BV^{Me} et non du CO₂ lors de l'étape de réduction du formamide, le problème disparaît et la méthylamine est obtenue quantitativement. La stratégie initiale de réduire le CO₂ en méthylamine par hydrosilylation par des paires de Lewis frustrées en une seule étape semble donc compromise et est abandonnée.

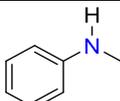
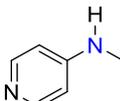
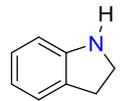
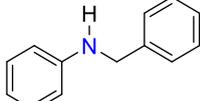
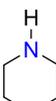
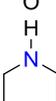
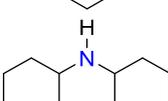
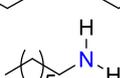
Toutefois, en séquentiel, d'excellents rendements en méthylamine ont été obtenus. Si cette approche contourne l'objectif initial car elle est faite en deux étapes, elle reste tout de même effectuée dans un seul réacteur sans traitement entre les deux étapes. Surtout, il s'agit d'une première méthode de réduction du CO₂ en méthylamines par organocatalyse, ce qui est l'un des objectifs de cette thèse.

4.2. Synthèse de méthylamines à partir du CO₂ et de PMHS

L'intérêt majeur de la méthode développée pour la réduction du CO₂ en méthylamines par hydrosilylation réside dans la possibilité d'utiliser le PMHS comme réducteur. En effet, le PMHS est efficace pour l'étape de formylation (voir 2.2) mais aussi pour celle de réduction du formamide en méthylamine (voir 3.3.1).

Tableau 18 : Réduction du CO₂ en méthylamine par hydrosilylation catalysée par BV^{Me}/B(C₆F₅)₃

$$\text{R}'\text{-}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-R} + \text{CO}_2 + \text{PhSiH}_3 \xrightarrow[\sim 1,5 \text{ éq}]{\begin{array}{l} 1) \text{ BV}^{\text{Me}} (5 \text{ mol}\%) \\ \text{toluène, 16 h, 20 }^\circ\text{C} \\ 2) \text{ B(C}_6\text{F}_5)_3 (5 \text{ mol}\%) \\ \text{toluène, 8 h, 100 }^\circ\text{C} \end{array}} \text{R}'\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}\text{-R}$$

Entrée	Substrat	Conversion (%)	N-COH (%)	N-CH ₃ (%)
1		>99	<1	>99
2		>99	30	70
3		84	<1	84
4		8	1	7
5		>99	5	95
6		96	<1	96
7		61	<1	61
8		92	90	2

Conditions réactionnelles : substrat (0,50 mmol), BV^{Me} (0,025 mmol), B(C₆F₅)₃ (0,025 mmol), PhSiH₃ (1,0 mmol, 6 éq. « Si-H »), CO₂ (1 bar dans un tube de Schlenk ≈ 1,5 éq), toluène, 24 h, 20-100 °C. Rendements déterminés par RMN ¹H en utilisant du mésitylène comme étalon interne.

Afin de connaître les contraintes et limitations de cette méthode liées au type d'amine et à l'hydrosilane utilisés, plusieurs amines ont été testées en méthylation par cette méthode, d'abord avec le PhSiH₃, puis avec le PMHS lorsque les rendements obtenus avec le PhSiH₃ étaient

satisfaisants. Pour cela, la formylation est d'abord effectuée en tube de Schlenk dans le toluène avec 5 mol% de BV^{Me} ; après 16 h, 5 mol% de B(C₆F₅)₃ sont ajoutés sous argon puis le milieu réactionnel est agité pendant 8 h à 100 °C. Pour chaque réaction, la méthylamine et le formamide sont quantifiés par RMN ¹H (Tableau 18).

En présence de PhSiH₃, la *N*-méthylaniline est convertie quantitativement en *N,N*-diméthylaniline (entrée 1). La 4-(méthylamino)pyridine est aussi converti quantitativement, mais un rendement en 4-(diméthylamino)pyridine de 70 % est obtenu, avec 30 % du formamide correspondant, ce qui montre que celui-ci est alors moins réactif que son analogue phényle (entrée 2). Avec l'indoline (entrée 3), la conversion n'est pas totale, mais la réduction du formamide est complète comme avec la *N*-méthylaniline, donnant un bon rendement de 84 %. La *N*-benzylaniline est très peu réactive, seuls 7 % de *N*-méthyl-*N*-benzylaniline étant observés (entrée 4). Cela est probablement dû à la nucléophilie relativement faible de ce composé.

En partant d'amines aliphatiques, d'excellents rendements ont aussi été obtenus, 95 % en *N*-méthylmorpholine et 96 % en *N*-méthylpipéridine, avec des traces de formamides (entrées 5 et 6). La dicyclohexylamine est moins nucléophile et donne un rendement plus faible de 61 %, sans formamide observé (entrée 7). Une amine primaire est aussi testée, l'heptylamine (entrée 8) ; la conversion est très bonne, 92 %, mais la réduction du formamide s'avère très difficile et ne donne que 2 % de *N*-méthylheptylamine. Cela s'explique par le fait que le formamide intermédiaire est un amide secondaire, qui est plus difficile à réduire que les amides tertiaires (cas de la morpholine et de la pipéridine notamment) (voir 3.3 et Figure 86).

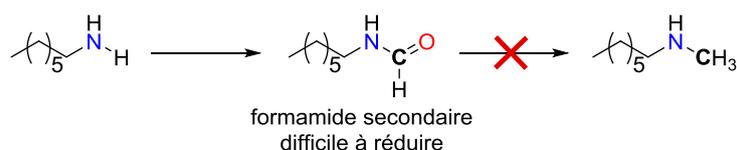
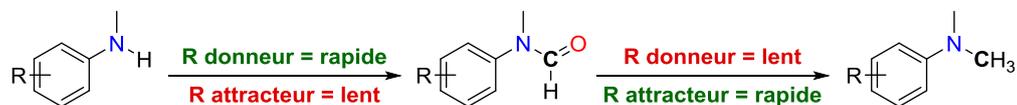


Figure 86 : Contraintes liées à la réduction d'une amine aliphatique primaire

Enfin, des dérivés d'aniline avec différents substituants donneurs ou attracteurs en position méta ou para ont été testés (Tableau 19). En fonction des groupements, des tendances de réactivité peuvent à priori être envisagées avant d'effectuer les réactions. En effet, avec un groupement donneur, la formylation est favorisée, mais dans ce cas, la réduction du formamide est lente (Figure 87). Avec un groupement donneur, on peut donc s'attendre à une bonne conversion de l'amine, mais à un rendement plus faible en méthylamine, obtenu avec une quantité non négligeable de formamide. À l'inverse, avec un groupement attracteur, la formylation est défavorisée, mais dans ce cas, la réduction du formamide est rapide. Avec un groupement attracteur, on peut donc s'attendre à

une conversion de l'amine plutôt moyenne, mais à un rendement en méthylamine équivalent à la conversion de l'amine, puisque le formamide n'est alors observé qu'en très faible quantité (Figure 87).

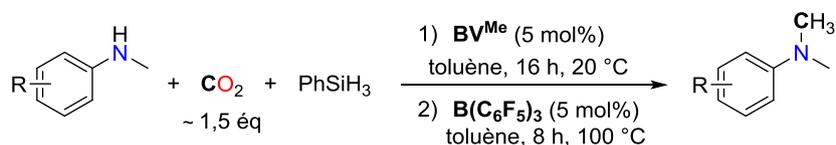


théoriquement : donneur = conversion très bonne de l'amine, beaucoup de formamide
 attracteur = conversion moyenne, très peu de formamide

Figure 87 : Activités attendues des dérivés d'aniline en fonction du substituant

Huit dérivés d'aniline ont été testés en présence de PhSiH₃ (Tableau 19) : trois groupements donneurs (fond vert, 4-Me, 4-OMe et 3-Me) et cinq attracteurs (fond bleu, 4-Cl, 4-CN, 3-OMe, 3-Cl et 3-F). Les rendements en méthylamines vont de très faible à excellent (22–99 %). Les effets attendus liés aux groupements attracteurs ou donneurs n'apparaissent toutefois pas nettement. Les conversions des substrats sont globalement toutes bonnes, entre 73 % et >99 %. Comme PhSiH₃ reste un réducteur assez réactif pour cette réaction, que ce soit pour l'étape de formylation ou pour l'étape de réduction du formamide, il apparaît donc trop peu discriminant pour jauger des effets positifs ou négatifs des groupements attracteurs/donneurs.

Tableau 19 : Réduction du CO₂ en méthylamine par hydrosilylation catalysée par BV^{Me}/B(C₆F₅)₃ pour des dérivés d'aniline

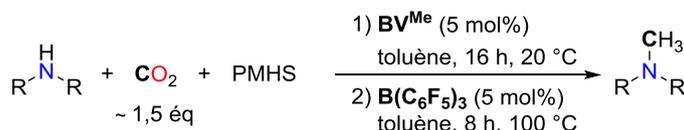


Entrée	Substrat	σ	Conversion (%)	N-COH (%)	N-CH ₃ (%)	
1		Me	-0,170	86	25	61
2		OMe	-0,268	>99	0	>99
3		Cl	+0,227	91	9	82
4		CN	+1,000	98	25	73
5		Me	-0,069	78	56	22
6		OMe	+0,115	95	<1	95
7		Cl	+0,373	73	26	47
8		F	+0,337	94	25	79

Conditions réactionnelles : voir Tableau 18. Les groupements donneurs sont sur fond vert et les groupements attracteurs sont sur fond bleu.

À l'inverse, en présence de groupements donneurs et attracteurs, utiliser le PMHS à la place du PhSiH₃ permet de voir bien plus nettement ces effets, que ce soit en formylation (voir 2.2) ou en réduction du formamide. Le PMHS est en effet beaucoup moins réactif que PhSiH₃ et donc plus discriminant quant à ces deux réactions. La réduction du CO₂ en méthylamine est alors entreprise

avec le PMHS à la place de PhSiH₃ avec des groupements attracteurs ou donneurs sur des dérivés d'aniline. Cette fois-ci, les effets attendus sont plus nets (Tableau 20). Avec un groupement donneur (fond vert), la conversion est quantitative (>99 % pour le 4-OMe et le 4-Me, entrées 1 et 2) tandis qu'avec un groupement attracteur, elle est effectivement plus faible (44–91 %, entrées 3 à 6). La réduction du formamide est alors favorisée par un groupement attracteur. En effet, avec les composés 4-Cl, 3-Cl et 3-F, le formamide n'est quasiment pas observé (0–2 %, entrées 4 à 6). À l'inverse, avec le groupement donneur 4-OMe, la réduction du formamide est plus difficile, 16 % n'étant pas réduits avec le 4-OMe (entrée 1) et même 57 % avec le 4-Me (entrée 2). En particulier, les groupements 3-OMe et 4-OMe ne sont pas clivés en alcools. Ces résultats de réduction du CO₂ en méthylamine avec le PMHS sont donc cohérents par rapport aux effets attendus des groupements donneurs et attracteurs, et donnent des rendements en méthylamines compris entre 43 % et 87 %.

Tableau 20 : Réduction du CO₂ en méthylamine par le PMHS

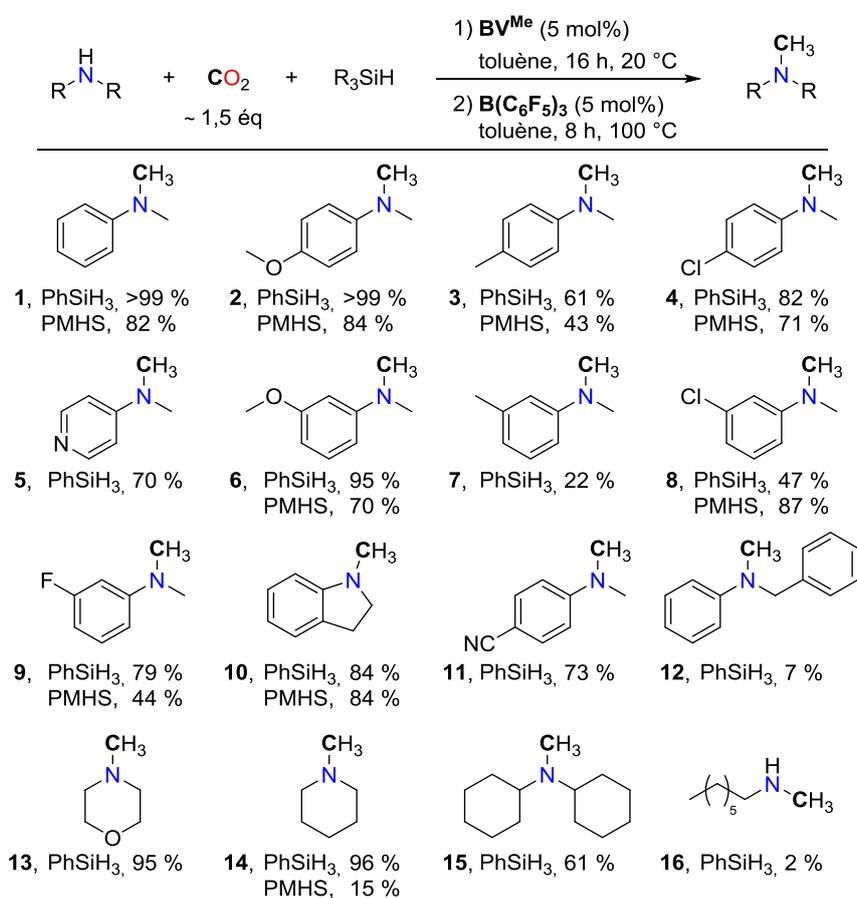
Entrée	Substrat	R	σ	Conversion (%)	N-COH (%)	N-CH ₃ (%)
1		4-OMe	-0,268	>99	16	84
2		4-Me	-0,170	>99	57	43
3		3-OMe	+0,115	91	21	70
4		4-Cl	+0,227	71	0	71
5		3-F	+0,337	44	0	44
6		3-Cl	+0,373	89	2	87
7		-	-	89	5	84
8		-	-	95	80	15

Conditions réactionnelles : substrat (0,50 mmol), BV^{Me} (0,025 mmol), B(C₆F₅)₃ (0,025 mmol), PMHS (3,0 mmol, 6 éq. « Si-H »), CO₂ (1 bar dans un tube de Schlenk ≈ 1,5 éq), toluène (0,5 mL), 24 h, 20-100 °C. Rendements déterminés par RMN ¹H en utilisant du mésitylène comme étalon interne.

L'indoline a également été testée sous ces conditions et donne un bon rendement de 84 % (entrée 7). Enfin, une amine aliphatique telle que la pipéridine a été engagée dans les conditions de la réaction. L'efficacité de la réaction s'est avérée difficile à cause du PMHS. En effet, les résidus de siloxanes du PMHS forment généralement des blocs solides quand les milieux réactionnels sont chauffés au-dessus de 60–80 °C. Ceux-ci ne se dissolvent pas et peuvent gêner le déroulement de la réaction et son analyse en emprisonnant le solvant et les réactifs. Ce constat est observé avec la

pipéridine, le milieu réactionnel étant « à sec » à l'issue de la réaction. Celle-ci est alors effectuée avec un large excès de toluène (2 mL au lieu de 0,5 mL) mais ne donne que 15 % de *N*-méthylpipéridine (entrée 8).

Ces conditions opératoires sont donc efficaces à la fois pour les amines aliphatiques et aromatiques avec le PhSiH₃ comme réducteur. Avec le PMHS, les résultats sont moins bons, mais la réaction reste faisable sur les amines aromatiques. Parmi les substrats testés avec le PMHS, cinq ont donné de bons rendements (>70 %), ce qui représente le premier système de réduction du CO₂ en méthylamine par le PMHS. L'ensemble des rendements obtenus avec ce système de réduction du CO₂ en méthylamines sont résumés dans la Figure 88.



Conditions réactionnelles : substrat (0,50 mmol), BV^{Me} (0,025 mmol), B(C₆F₅)₃ (0,025 mmol), hydrosilane (6 éq. « Si-H »), CO₂ (1 bar dans un tube de Schlenk ≈ 1,5 éq), toluène, 42 h, 20-100 °C. Rendements déterminés par RMN¹H en utilisant du mésitylène comme étalon interne.

Figure 88 : Résumé des réductions du CO₂ en méthylamine par hydrosilylation catalysée par BV^{Me}/B(C₆F₅)₃

4.3. Synthèse de méthylamines sans acide de Lewis

Dans le système précédent de réduction du CO₂ en méthylamines, le solvant joue un rôle important puisqu'il doit être compatible avec les deux étapes de la réaction. Le toluène, est peu polaire (moment dipolaire de 0,36 D) et possède une constante diélectrique faible de 2,4 F.m⁻¹. Il peut alors être intéressant d'effectuer la réaction avec un solvant ayant des caractéristiques totalement différentes afin de mettre en évidence une éventuelle influence du solvant sur le rendement et/ou le mécanisme de la réaction. L'acétonitrile, polaire (moment dipolaire de 3,92 D) avec une constante diélectrique élevée de 37 F.m⁻¹ est alors choisi comme solvant (Tableau 21).

Tableau 21 : Caractéristiques physicochimiques du toluène et de l'acétonitrile

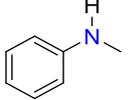
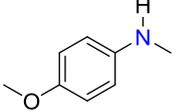
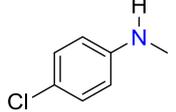
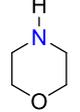
Solvant	Moment dipolaire (d en D)	Constante diélectrique (ε en F.m ⁻¹)
Toluène	0,36	2,4
Acétonitrile	3,92	37

La réaction est alors effectuée avec la *N*-méthylaniline comme précédemment. En tube de Schlenk de 16 mL, l'amine est d'abord mélangée avec PhSiH₃ et 5 mol% de BV^{Me} dans l'acétonitrile pour former le formamide, avant d'ajouter B(C₆F₅)₃. Cependant, le résultat observé avant l'ajout de B(C₆F₅)₃ n'est pas celui qui était attendu (Tableau 22).

Tableau 22 : Réduction du CO₂ en méthylamine par hydrosilylation catalysée par BV^{Me}

$$R_1-NH-R_2 + CO_2 + PhSiH_3 \xrightarrow[CH_3CN, 16 h, 100^\circ C]{BV^{Me} (5 mol\%)} R_1-N(CH_3)-R_2$$

~ 7,5 éq

Entrée	Substrat	Conversion (%)	N-COH (%)	N-CH ₃ (%)
1		86	4	82
2		>99	20	80
3		91	21	70
4		>99	84	16

Conditions réactionnelles : substrat (0,10 mmol), BV^{Me} (0,025 mmol), PhSiH₃ (1,0 mmol, 6 éq. « Si-H »), CO₂ (1 bar dans une fiole de Schlenk ≈ 7,5 éq), CD₃CN (0,5 mL), 16 h, 100 °C. Rendements déterminés par RMN ¹H en utilisant du mésitylène comme étalon interne.

La *N*-méthylaniline est convertie à 86 %, mais ne donne pas le formamide. Elle est directement transformée en méthylamine avec un bon rendement de 82 % alors qu'aucun acide de Lewis n'a été ajouté dans le milieu réactionnel, avec 4 % du formamide (entrée 1). Ce résultat est très positif, puisque la méthylamine est directement obtenue par hydrosilylation avec un seul organocatalyseur, mais la formation de la méthylamine ne s'explique pas pour l'instant. En effet, il a été montré que les bases de Verkade, l'IPr et le TBD ne peuvent pas réduire le formamide en méthylamine sous ces conditions (à 100 °C dans l'acétonitrile) (voir Tableau 11 page 85). Le formamide n'est donc pas ici un intermédiaire mais un sous-produit de la réaction. La formation de la méthylamine passe donc par une autre voie, par un ou plusieurs intermédiaires azotés, pour l'instant non identifiés, qui n'ont pas été détectés en RMN ¹H et en CPG/SM (Figure 89).

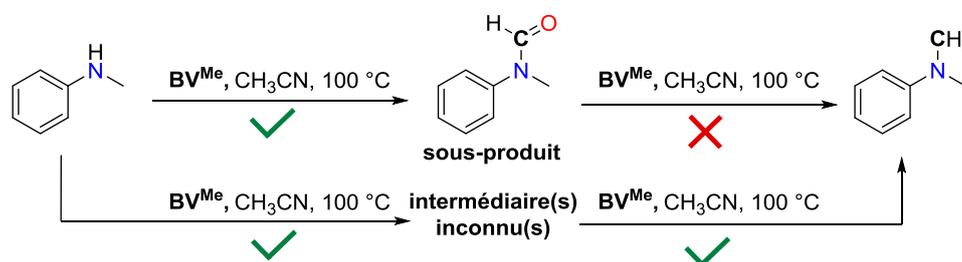


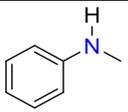
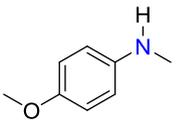
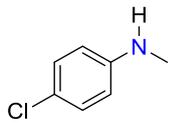
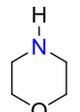
Figure 89 : Chemin mécanistique envisagé pour le système BV^{Me} dans CH₃CN

Deux autres anilines ont été testées (4-MeO et 4-Cl) et donnent aussi directement la méthylamine correspondante avec de bons rendements de 70 et 80 %, avec respectivement 21 et 20 % du formamide correspondant (entrées 2 et 3, Tableau 22). Ce système n'est cependant pas applicable aux amines aliphatiques. À partir de la morpholine, seuls 16 % de la *N*-méthylmorpholine sont obtenus. La conversion est toutefois totale, mais donne 84 % du formamide en sous-produit (entrée 4, Tableau 22).

La réaction est alors testée avec le PMHS sur les quatre mêmes substrats (Tableau 23). La conversion est alors beaucoup plus faible pour les amines aromatiques, 39 % pour l'aniline et 60 % pour le 4-méthoxy-*N*-méthylaniline et même 0 % pour le 4-chloro-*N*-méthylaniline (entrées 1-3), mais reste quantitative pour la morpholine (entrée 4). Pour les trois substrats réactifs, le formamide est obtenu en proportion plus importante qu'avec PhSiH₃, ce qui montre que choisir le PMHS diminue grandement la sélectivité de la réaction, qui s'oriente préférentiellement vers la formation du formamide plutôt que vers celle de la méthylamine via le ou les intermédiaires encore non identifiés. Il en résulte des rendements en méthylamines faibles, entre 18 et 41 %.

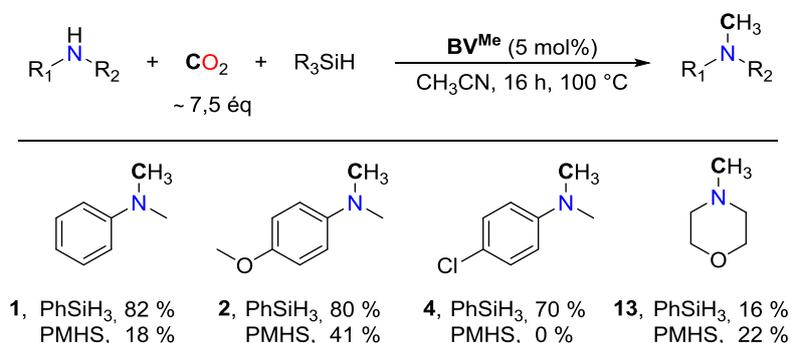
Tableau 23 : Réduction du CO₂ en méthylamine par hydrosilylation catalysée par BV^{Me}

$$\begin{array}{c}
 \text{R}_1\text{-}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-}\text{R}_2 + \text{CO}_2 + \text{PMHS} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN, 16 h, 100 }^\circ\text{C}]{\text{BV}^{\text{Me}} (5 \text{ mol}\%)} \text{R}_1\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}\text{-}\text{R}_2 \\
 \sim 7,5 \text{ \u00e9q}
 \end{array}$$

Entr\u00e9e	Substrat	Conversion (%)	N-COH (%)	N-CH ₃ (%)
1		39	21	18
2		60	19	41
3		0	0	0
4		>99	78	22

Conditions r\u00e9actionnelles : substrat (0,10 mmol), BV^{Me} (0,050 mmol), PMHS (6,0 mmol, 6 \u00e9q. « Si-H »), CO₂ (1 bar dans une fiole de Schlenk, \u2248 7,5 \u00e9q), CH₃CN (0,5 mL), 16 h, 100 \u00b0C. Rendements d\u00e9termin\u00e9s par RMN ¹H en utilisant du m\u00e9sityl\u00e8ne comme \u00e9talon interne.

Ce syst\u00e8me inattendu de r\u00e9duction organocatalytique du CO₂ dans l'ac\u00e9tonitrile sans acide de Lewis montre ses limites par rapport au syst\u00e8me \u00e0 deux catalyseurs BV^{Me}/B(C₆F₅)₃. La formation du formamide, qui est une r\u00e9action parall\u00e8le ne menant pas \u00e0 la m\u00e9thylamine, est in\u00e9vitable et a donn\u00e9 au moins 20 % de rendement, soit autant de substrat inutilement consomm\u00e9. Ce syst\u00e8me est de plus peu efficace pour les amines aliphatiques et pour toutes les amines avec le PMHS comme r\u00e9ducteur. L'ensemble des rendements obtenus (Tableau 22 et Tableau 23) est r\u00e9sum\u00e9 sur la Figure 90.



Conditions r\u00e9actionnelles : substrat (0,10 mmol), BV^{Me} (0,005 mmol), hydrosilane (6 \u00e9q. « Si-H »), CO₂ (1 bar dans un tube de Schlenk \u2248 7,5 \u00e9q), CH₃CN, 16 h, 100 \u00b0C. Rendements d\u00e9termin\u00e9s par RMN ¹H en utilisant du m\u00e9sityl\u00e8ne comme \u00e9talon interne.

 Figure 90 : R\u00e9duction du CO₂ en m\u00e9thylamine par hydrosilylation catalys\u00e9e par BV^{Me} dans CH₃CN

En parallèle à ces travaux, Dyson *et al.* ont rapporté un système pour la réduction du CO₂ en méthylamines basé sur l'utilisation d'une quantité catalytique de carbènes *N*-hétérocycliques, le plus efficace étant l'IMes (5 mol%), en présence d'un large excès de CO₂ dans le DMF^[149] (Figure 91). Les contraintes de ce système IMes/DMF/PH₂SiH₂ semblent être les mêmes que celles du système BV^{Me}/CH₃CN/PhSiH₃. Les rendements sont majoritairement compris entre 70 et 80 %, un temps de réaction long est nécessaire (24-48 h), le choix d'un solvant très polaire est important et enfin, seules des amines aromatiques sont efficacement méthylées. Malheureusement, les auteurs ne proposent pas de mécanisme et ne mentionnent pas si d'autres produits sont détectés mis à part l'amine et la méthylamine, que ce soient des formamides ou d'autres produits azotés.

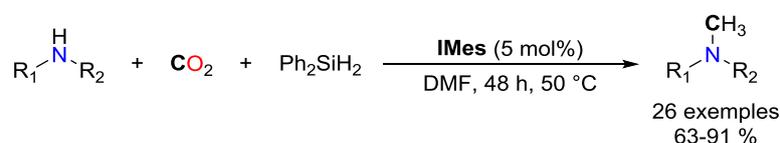


Figure 91 : Réduction du CO₂ en méthylamines par Dyson *et al.*

Le système catalytique BV^{Me}/B(C₆F₅)₃ dans le toluène s'est donc montré dans l'ensemble le plus efficace et son schéma mécanistique a été bien compris. Le schéma mécanistique du deuxième système catalytique, BV^{Me} dans l'acétonitrile, n'a toutefois pas été compris, et celui-ci reste à étudier.

5. Réduction du CO₂ en amins

5.1. Degré d'oxydation manquant

Les deux systèmes de méthylation des amines catalysés par des bases de Verkade mis au point précédemment ont été optimisés avec des quantités plus ou moins importantes de CO₂ par rapport à l'amine, sans que l'influence de la quantité de CO₂ ajoutée n'ait été réellement étudiée. Ainsi, dans le cas de la méthylation des amines en une seule étape dans l'acétonitrile, les réactions sont effectuées dans des tubes de Schlenk d'environ 16 mL avec 0,1 mmol d'amine, ce qui correspond approximativement à 7,5 équivalents de CO₂ par rapport à l'amine d'après la loi des gaz parfaits, le CO₂ étant alors introduit avec un large excès (Tableau 24). Néanmoins, le seul volume du réacteur ne permet pas de connaître précisément la quantité de CO₂ introduite car le solvant occupe un certain volume, du CO₂ est aussi absorbé par le solvant en fonction de la solubilité du CO₂ dans celui-ci, et du CO₂ peut aussi être piégé directement par les amines, surtout aliphatiques, pour former le carbamate correspondant. La quantité de CO₂ calculée dans une fiole de Schlenk est donc certainement minorée.

Il apparaît qu'en dessous d'une quantité d'environ 0,5 mmol d'amine dans un tube de Schlenk de 16 mL, le CO₂ est en large excès (pour fixer une mole de CO₂ sur une mole de liaison N–H) et qu'il est introduit seulement en léger excès entre 0,5 mmol et 0,7 mmol. Au delà de 0,9 mmol d'amine, il est en défaut (Tableau 24).

Tableau 24 : Nombre approximatif d'équivalents calculés de CO₂ en fonction de la quantité d'amine dans une fiole de Schlenk de 16 mL sous 1 bar de CO₂

 tube de Schlenk de 16 mL	Amine (mmol)	CO ₂ (équivalents)	Ratio calculé
	0,1	≈ 7,5	Large excès
	0,3	≈ 2,5	
	0,5	≈ 1,5	Léger excès
	0,7	≈ 1,1	
	0,9	≈ 0,8	Défaut

Avec le procédé de méthylation en fiole de Schlenk sur 0,1 mmol d'amine (BV^{Me} dans CH₃CN), la 4-chloro-*N,N*-diméthylaniline est obtenue avec un rendement de 70 % (voir 4 et Figure 92). Cependant, lorsque la réaction est effectuée avec 0,5 mmol d'amine, soit environ 1,5 équivalent de CO₂, la méthylamine n'est plus obtenue qu'avec un rendement de 31 %, avec un deuxième produit notamment caractérisé en RMN ¹H par deux singulets ayant des déplacements chimiques de 2,86 ppm et 4,73 ppm dans le CD₃CN, avec un ratio 1H/3H. Ce deuxième produit se forme donc à priori uniquement à cause du changement de quantité de CO₂.

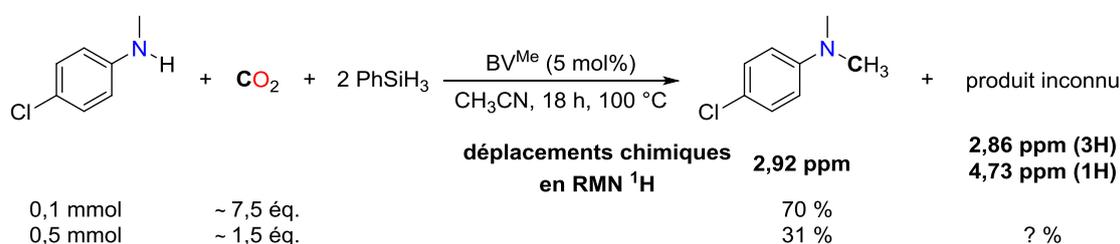


Figure 92 : Réduction du 4-chloro-*N*-méthylaniline en fonction de la quantité de CO₂

D'autre part, le produit formé est aussi caractérisé en RMN ¹³C DEPT par la présence d'un carbone secondaire ayant un déplacement chimique de 70,51 ppm, montrant la formation d'un carbone méthylénique. Les deux atomes d'hydrogène de ce carbone méthylénique correspondent donc en RMN ¹H au singulet ayant le déplacement chimique de 4,73 ppm. Comme ce pic est un singulet, ce carbone méthylénique est soit lié à deux carbones quaternaires, soit à deux hétéroatomes, laissant supposer la formation d'un aminal (liaisons R₂N–CH₂–NR₂). Cette hypothèse est confirmée par la réduction de l'urée correspondante en aminal en présence de LiAlH₄, qui résulte en RMN ¹H des mêmes singulets à 4,73 ppm et 2,86 ppm (Figure 93). Le produit inconnu obtenu est donc bien un aminal et son rendement est alors calculé à 60 %.

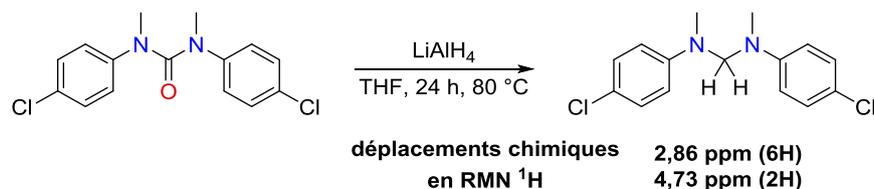


Figure 93 : Réduction de l'urée en aminor

Ce résultat suggère que le ratio de quantité CO₂/amine joue un rôle très important dans la distribution des produits azotés obtenus. Avec un large excès de CO₂, la méthylamine est majoritairement obtenue tandis que l'aminol est obtenu avec un faible excès de CO₂. Cela montre que l'aminol est un intermédiaire vraisemblable entre l'amine et la méthylamine pour le système BV^{Me} dans CH₃CN, et que le fait d'utiliser un large excès de CO₂ déplace la réaction vers la formation de la méthylamine.

Il apparaît dès lors, en choisissant judicieusement les conditions de réactions, de synthétiser sélectivement des aminols à partir d'amines et de CO₂ en essayant d'empêcher la formation de la méthylamine.

De manière générale, les aminols se composent d'un enchaînement de liaisons N-CR₂-N. Ils sont généralement préparés à partir d'aldéhydes, de cétones ou de paraformaldéhyde comme source de carbone^[150], leur synthèse à partir de CO₂ n'étant pas connue. Les aminols restent peu courants ; néanmoins, quelques exemples de molécules actives contenant ce groupement existent, comme la Physostigmine ou l'Aquamox (Figure 94).

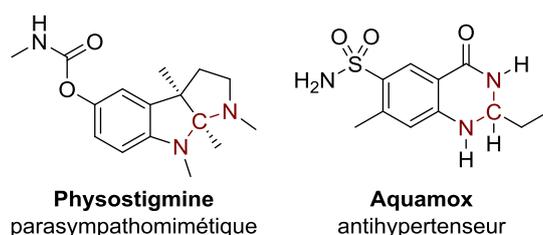


Figure 94 : Exemples de molécules actives contenant un aminol

L'atome de carbone des groupements aminols n'est pas systématiquement au même degré d'oxydation. Il peut être C^{II} (comme le Physostigmine), C^I (comme l'Aquamox) ou C⁰, comme dans le cas présenté sur la Figure 93. Il s'agit donc dans ce dernier cas d'une réduction du CO₂ à quatre électrons.

La réduction du CO₂ en composés C⁰ est particulièrement difficile. La grande majorité des produits de réduction du CO₂ donnent des produits C^{II} (acide formique, formamides, formamidines) ou C^I (méthanol, méthylamines) (voir Chapitre 2). En hydroboration ou en hydrosilylation, les

composés C⁰ sont plus électrophiles que les composés C^{+II} et donc facilement réductibles en C^{-II}. En conséquence, très peu d'exemples de réduction du CO₂ en composés C⁰ ont été rapportés dans la littérature. Par hydrosilylation, la réduction du CO₂ par le triéthylsilane en bis(silyl)acétal a été présentée par Berke *et al.* (catalyseur à base de Re)^[55], Piers *et al.* (à base de Sc)^[104] et Oestreich *et al.* (à base de Ru)^[105]. Dans ces trois cas, le bis(silyl)acétal est observé comme produit majoritaire car la cinétique de sa réduction en méthoxysilane est très lente. D'autre part, en effectuant la même réaction par hydroboration, Bontemps et Sabo-Etienne *et al.* ont pu piéger le formaldéhyde avec la 2,6-diisopropylaniline pour donner l'imine correspondante, le carbone de l'imine étant de degré C⁰^[151].

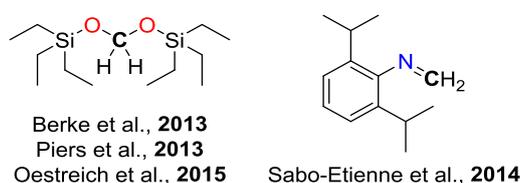


Figure 95 : Produits de réduction du CO₂ en composé C⁰

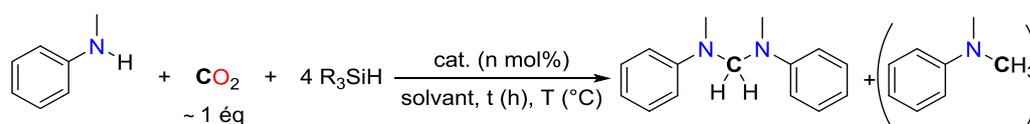
Seuls deux exemples de molécules au degré C⁰ obtenues à partir du CO₂ ont donc été rapportés jusqu'à présent. La synthèse sélective d'aminals à partir du CO₂ permettrait donc d'élargir cette gamme de molécules.

5.2. Synthèse d'aminals symétriques

Afin d'accéder sélectivement aux aminals au lieu des méthylamines, il est possible de jouer sur deux paramètres principaux, la quantité de CO₂ et le choix du catalyseur. Comme un ratio amine/CO₂ proche de 1/1 semble favoriser la formation de l'aminal, la réaction est effectuée en tube RMN de 2,5 mL avec une quantité d'amine telle que ce ratio 1/1 soit respecté. Avec 2 équivalents de PhSiH₃ et 10 mol% de BV^{Me} dans CH₃CN à 80 °C, la *N*-méthylaniline est convertie en aminal correspondant avec un bon rendement de 71 % après 2 h 30 de réaction, la formation de l'aminal étant suivie par RMN ¹H. La quantité d'aminal n'évolue plus par la suite (entrée 2, Tableau 25).

Afin d'augmenter la conversion de l'amine, d'autres organocatalyseurs, carbènes et bases azotées, sont essayés à la place de la base de Verkade. Les carbènes IPr et ItBu donnent des résultats similaires, avec encore environ 10–30 % de l'amine qui n'est pas convertie. Cependant, si 79 % de l'aminal sont obtenus avec l'IPr (entrée 4, Tableau 25), ce rendement tombe à 52 % pour l'ItBu (entrée 3, Tableau 25), où 18 % de la méthylamine sont en plus détectés. L'ItBu n'est donc pas sélectif vers l'aminal et favorise la formation non souhaitée de la méthylamine. Le TBD et le DBU

donnent les meilleurs sélectivités, avec 93 % de l'aminal et 7 % de la méthylamine après 2 h 30, ces rendements n'évoluant plus ensuite (entrées 7 et 8, Tableau 25). Le TBD est conservé comme catalyseur car c'est un solide et est donc plus facile à peser que le DBU, liquide. Le taux catalytique peut être abaissé efficacement à 1 mol% de TBD, l'aminal étant ainsi obtenu avec un très bon rendement de 92 % après 7 h (entrées 9 et 10, Tableau 25). Le rendement diminue à 80 % lorsque Ph₂SiH₂ est choisi comme réducteur à la place de PhSiH₃, tandis que l'aminal n'est pas formé avec Et₃SiH, (EtO)₃SiH, le TMDS et le PMHS (entrées 11 à 15, Tableau 25). Il est donc nécessaire d'utiliser PhSiH₃ pour effectuer la réaction. La polarité du solvant joue aussi un rôle primordial : dans le THF ou le toluène, la réaction est inefficace, avec une conversion <5 % (entrées 16 et 17, Tableau 25). Enfin, dans l'acétonitrile, la réaction peut se faire à 20 °C mais avec une cinétique très lente. Seuls 26 % de l'aminal sont observés après 19 h avec 49 % de *N*-méthylformanilide comme sous-produit (entrée 18, Tableau 25), alors que sa formation n'a pas été observée dans les autres cas. Les conditions de l'entrée 9 sont donc conservées, à savoir 5 mol% de TBD dans le CH₃CN à 80 °C en présence de PhSiH₃, avec un ratio amine/CO₂ de 1/1.

Tableau 25 : Optimisation des conditions réactionnelles de réduction du CO₂ en aminal

Entrée	Catalyseur	Charge (mol%)	Réducteur	Solvant	Temp. (°C)	Temps (h)	Rendement aminal (%)	Rendement méthyl. (%)
1	–	–	PhSiH ₃	CH ₃ CN	80	2,5	0	0
2	BV ^{Me}	10	PhSiH ₃	CH ₃ CN	80	2,5	71	0
3	ItBu	10	PhSiH ₃	CH ₃ CN	80	2,5	52	18
4	IPr	10	PhSiH ₃	CH ₃ CN	80	4,5	79	<5
5	MeTBD	10	PhSiH ₃	CH ₃ CN	80	4,5	78	<5
6	NEt ₃	10	PhSiH ₃	CH ₃ CN	80	24	22	0
7	DBU	10	PhSiH ₃	CH ₃ CN	80	2,5	93	7
8	TBD	10	PhSiH ₃	CH ₃ CN	80	2,5	93	7
9	TBD	5	PhSiH ₃	CH ₃ CN	80	3,0	91	<5
10	TBD	1	PhSiH ₃	CH ₃ CN	80	7,0	92	<5
11	TBD	5	Ph ₂ SiH ₂	CH ₃ CN	80	5,5	80	<5
12	TBD	5	Et ₃ SiH	CH ₃ CN	80	24	0	0
13	TBD	5	(EtO) ₃ SiH	CH ₃ CN	80	24	0	0
14	TBD	5	TMDS	CH ₃ CN	80	24	0	0
15	TBD	5	PMHS	CH ₃ CN	80	24	0	0
16	TBD	5	PhSiH ₃	THF	80	48	7	0
17	TBD	5	PhSiH ₃	Toluène	80	48	5	0
18	TBD	5	PhSiH ₃	CH ₃ CN	20	19	26	0

Conditions de réactions : tube RMN de 2,5 mL, catalyseur (0,0050 mmol), amine (0,10 mmol), hydrosilane (6 éq. « Si–H »), CH₃CN (0,30 mL), CO₂ (1 bar). Rendements déterminés par RMN ¹H en utilisant du Ph₂CH₂ comme étalon interne.

Une grande variété d'aminals différents peut être obtenue avec ce procédé (Figure 97). À partir de dérivés de *N*-méthylanilines contenant des groupements attracteurs ou donneurs (–OMe, –Me, –Cl et –F), les aminals contenant ces groupements en position *mé*ta sont obtenus avec des rendements de 76–93 % (**2** à **5**) et 55–98 % en position *para* (**6** à **9**) après 4 h. Avec un temps de réaction plus long, la proportion d'aminal reste stable, à l'exception du composé 4–OMe (**7**) qui évolue lentement en méthylamine. Aucun lien logique ne transparait entre la valeur du rendement et le caractère donneur/attracteur de l'amine. Néanmoins, la présence d'halogènes semble favoriser la réaction, où de très bons rendements >90 % sont observés. En particulier, l'aminal 4–Cl (**8**) est purifié par chromatographie sur colonne de silice et isolé avec un rendement de 84 %, justifiant aussi l'intérêt synthétique de la méthode.

D'autres substituants en position *para* donnent de bons rendements, 68 % pour le très attracteur 4–CF₃ (**10**) après 3 h (99 % après 24 h) et respectivement 95 % et 98 % pour les aminals 4–CN (**11**) et 4–Ac (**12**), dont les groupements nitrile et cétone ne sont pas réduits, montrant la bonne chimiosélectivité de la méthode. En particulier, l'aminal 4–Ac cristallise en fin de réaction dans le milieu réactionnel à température ambiante. Les cristaux ont permis de déterminer une structure par DRX, confirmant la conservation de la cétone (Figure 96).

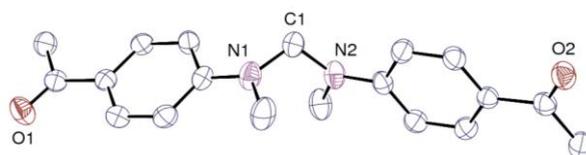
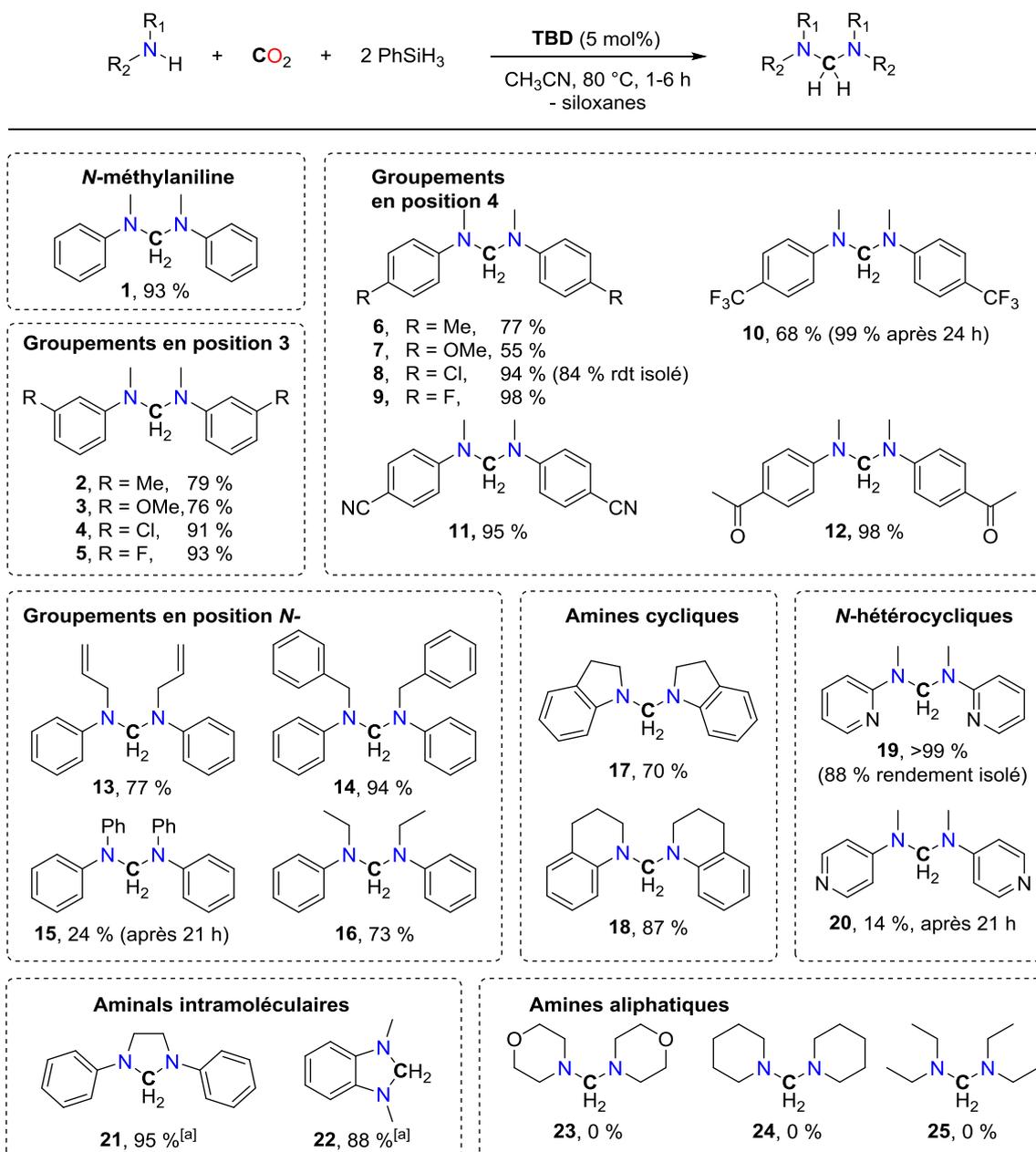


Figure 96 : Vue ORTEP de l'aminal 4–Ac obtenu en fin de réaction

Le groupement porté par l'atome d'azote joue également un rôle sur le rendement en aminal. Des rendements de 73–94 % sont observés pour les composés *N*-allyl (**13**), *N*-Bn (**14**) et *N*-Et (**16**) après 6 h, mais seulement de 24 % pour le *N*-Ph (**15**), qui est beaucoup moins nucléophile. Avec des amines cycliques, la réaction reste efficace pour **17** (70 %) et **18** (87 %), tandis que des amines *N*-hétérocycliques ont donné des résultats très différents. Le rendement est quantitatif après 2 h à partir de la 2-(méthylaminopyridine) (**19**), mais chute à seulement 14 % après 21 h pour la 4-(méthylaminopyridine) (**20**).

De très bons rendements sont obtenus à partir de diamines, 95 % pour **21** et 88 % pour **22**, la proximité des deux amines favorisant nettement la formation de l'aminal par voie intramoléculaire. Enfin, le système ne peut malheureusement pas être appliqué aux amines aliphatiques. À partir de la morpholine, de la pipéridine et de la diéthylamine, les aminals **23** à **25** ne sont pas obtenus,

certainement à cause de la plus grande nucléophilie des amines aliphatiques, qui favorise la formation non désirée du formamide, à environ 50 % (voir 5.4 ci-après).



Conditions de réactions : tube RMN de 2,5 mL, TBD (0,0050 mmol), amine (0,10 mmol, sauf ^[a] 0,050 mmol), PhSiH₃ (0,20 mmol), CH₃CN (0,30 mL), CO₂ (1 bar). Rendements déterminés par RMN ¹H en utilisant du Ph₂CH₂ comme étalon interne.

Figure 97 : Réduction en CO₂ en aminals symétriques

5.3. Synthèse d'aminals dissymétriques

Jusqu'à présent, seuls des aminals symétriques ont été présentés. Pourtant, le couplage de deux amines différentes (A et B) peut théoriquement mener à la formation de trois aminals : l'aminale

dissymétrique (A-CH₂-B) et les deux aminals symétriques (A-CH₂-A et B-CH₂-B), dont le ratio dépend à priori des propriétés de chaque amine (Figure 98).

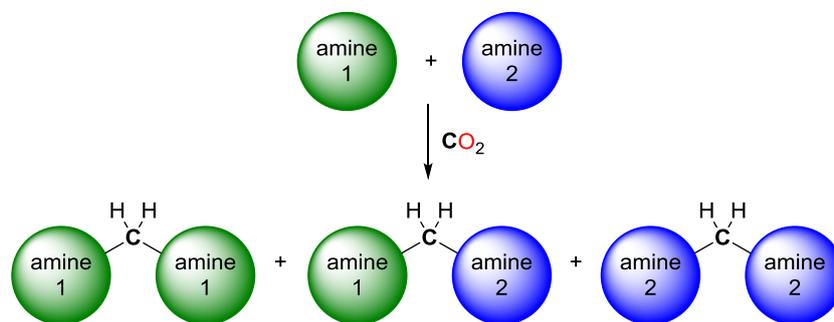
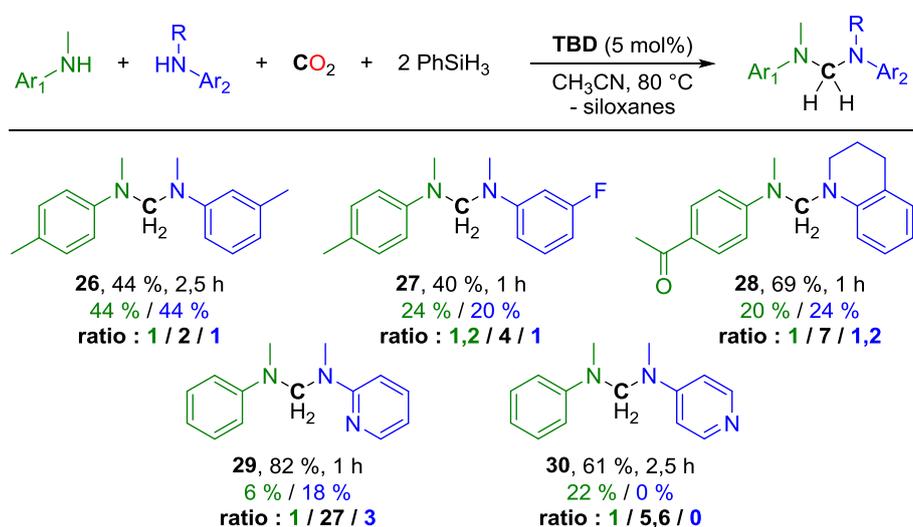


Figure 98 : Schéma des trois aminals formables à partir de deux amines

Pour chaque couple d'amine testé, le résultat est calculé et donné sous deux formes : le rendement de chaque aminal (indépendant des deux autres et compris entre 0 et 100 %) et le ratio molaire des trois aminals, dont le moins abondant est arbitrairement fixé à 1 (voir Partie expérimentale, section 2.6.2).

Lorsque deux dérivés d'aniline avec des propriétés électroniques similaires sont introduits, (3-Me et 4-Me), on obtient une distribution statistique entre les trois aminals, avec le même rendement de 44 % pour chaque aminal (**26**, **2** et **6**) et un ratio de 1/2/1 en accord avec le triangle de Pascal. Cela montre bien que l'amine 1 a autant de propension à former un aminal avec elle-même qu'avec l'amine 2 (Figure 99).



Conditions de réactions : tube RMN de 2,5 mL, TBD (0,0050 mmol), amine 1 (0,050 mmol), amine 2 (0,050 mmol), PhSiH₃ (0,20 mmol), CH₃CN (0,30 mL), CO₂ (1 bar). Rendements déterminés par RMN ¹H en utilisant du Ph₂CH₂ comme étalon interne. Voir partie expérimentale pour plus de détails sur le calcul des rendements.

Figure 99 : Réduction du CO₂ en aminals dissymétriques

Cependant, comme supposé, des amines possédant des propriétés différentes donnent majoritairement le couplage hétérogène avec des rendements moyens à bons de 40–82 % (**27** à **30**). Les deux produits de couplage homogène sont obtenus en sous-produits, en quantité de 3 à 27 fois moins importante que l'aminal dissymétrique. Avec cette méthode, des aminals dissymétriques peuvent donc être formés avec des rendements aussi bons que ceux obtenus avec des aminals symétriques (Figure 99).

5.4. Mécanisme

La synthèse d'un aminal à partir d'une amine et de CO₂ amène à la formation de deux liaisons C–N et de deux liaisons C–H. Les voies envisagées sont présentées sur la Figure 100.

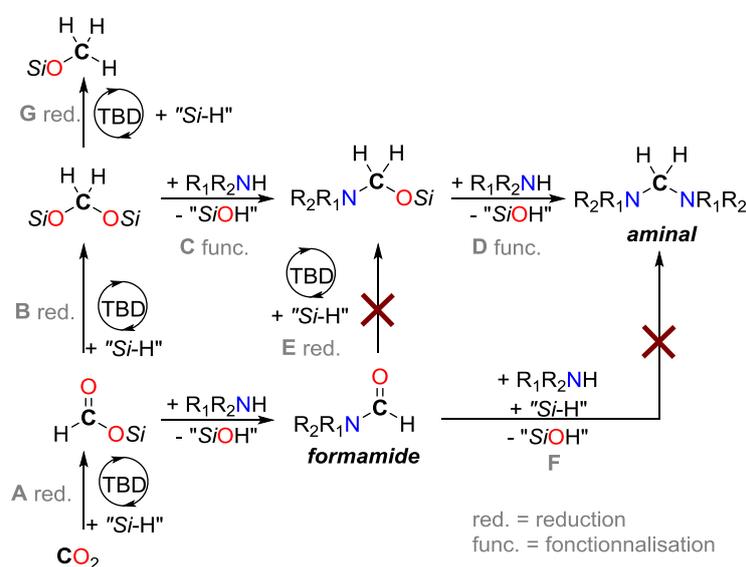


Figure 100 : Voies envisageables pour le mécanisme de réduction du CO₂ en aminals

L'ensemble des résultats compilés par le laboratoire au cours de ces trois dernières années montre que dans les conditions de réaction de formation de l'aminal (TBD, PhSiH₃, CH₃CN, 80 °C), il est possible de former un formamide. À partir du *N*-méthylformanilide, l'aminal n'est pas observé en RMN ¹H, que ce soit avec (voie F, Figure 101) ou sans *N*-méthylaniline (voie E sous Ar ou CO₂, Figure 101). La formation du formamide apparaît donc une réaction parallèle non désirée qui ne peut pas mener à l'aminal, comme cela avait été suggéré auparavant.

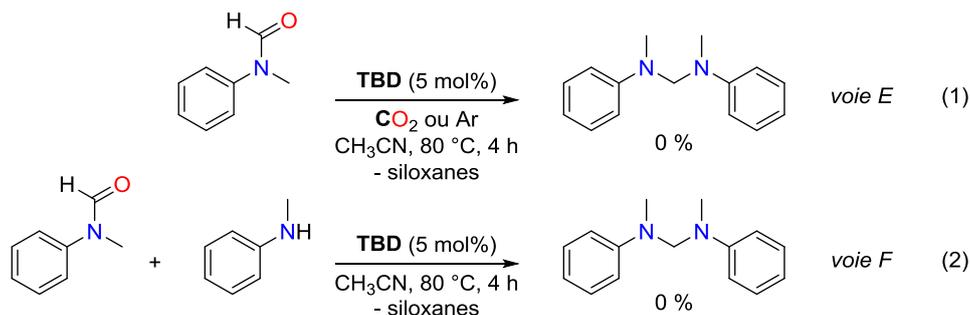


Figure 101 : Essais de synthèse d'aminal à partir du formamide

L'autre réaction envisageable est la réduction verticale du CO₂ vers ses trois produits de réaction (le méthane n'est pas atteint) catalysée par le TBD (voies A, B et G, Figure 101). Comme une voie possible d'accès aux aminals consiste en la condensation d'amines sur du paraformaldéhyde (degré d'oxydation C⁰)^[150f] (Figure 102), on peut envisager qu'avec le CO₂, les amines se condensent aussi sur le produit de réduction C⁰, à savoir le bis(silyl)acétal.

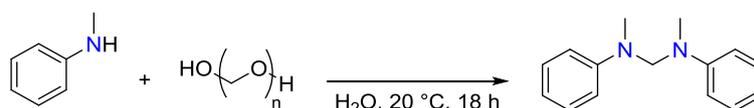
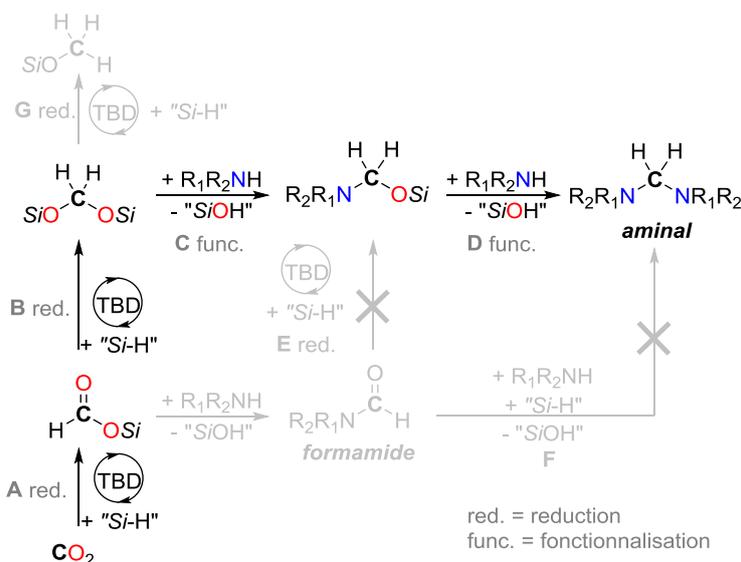


Figure 102 : Méthode de synthèse d'aminal à partir du paraformaldéhyde par Beifuss et al

Le mécanisme proposé consiste donc en la réduction du CO₂ vers le bis(silyl)acétal (voies A et B), suivie par la substitution des deux groupements –OSi par deux additions nucléophiles successives de l'amine (voies C et D) (Figure 103).


 Figure 103 : Voie proposée pour le mécanisme de réduction du CO₂ en aminals

Il apparaît alors que les amines doivent être judicieusement choisies. En effet, si l'amine est trop nucléophile, le formamide est formé préférentiellement (cas des amines aliphatiques) ; si

l'amine n'est pas assez nucléophile, la réduction du bis(silyl)acétal (voie G) s'opère avant sa fonctionnalisation (voie C), comme avec la diphénylamine par exemple, pour laquelle l'aminol correspondant n'est observé qu'à 24 % après 21 h, en compagnie d'une quantité importante de méthoxysilanes. Ce mécanisme explique aussi la formation des aminols asymétriques. Comme le bis(silyl)acétal est plus électrophile que l'aminosilylacétal, l'amine la plus nucléophile des deux s'additionne rapidement pour former l'aminosilylacétal, menant vers la formation majoritaire de l'aminol asymétrique.

5.5. Synthèse de liaisons C–C

En corrélation avec ce mécanisme, on peut alors envisager de remplacer les amines par d'autres nucléophiles comme des carbones nucléophiles, par exemple des malonates, pour former des liaisons C–C à partir du CO₂. En gardant les mêmes conditions opératoires que pour la synthèse des aminols à partir d'amines, le diéthylmalonate est converti en **31** avec un rendement de 58 % (Figure 104).

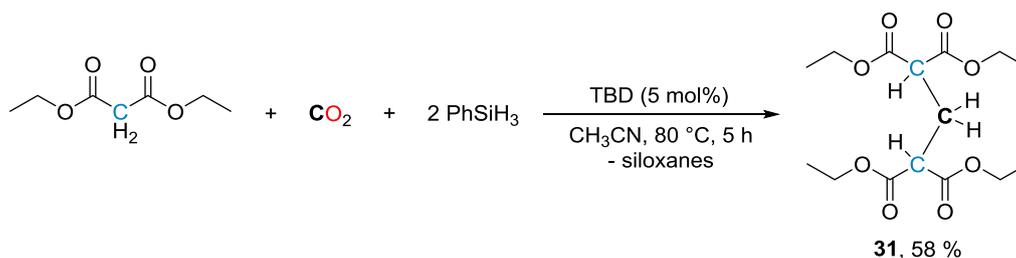


Figure 104 : Synthèse de liaisons C–C à partir du diéthylmalonate et du CO₂

Ce résultat préliminaire montre la faisabilité de l'approche, l'ajout d'une quantité stœchiométrique de base n'étant pas nécessaire pour former un anion à partir du malonate. Il s'agit d'un premier exemple d'une réaction catalytique permettant de former deux liaisons C–C sur l'atome de carbone du CO₂.

La mise au point de réactions catalytiques permettant la formations de liaisons C–C à partir du CO₂ reste encore difficile. Ainsi, le premier système de méthylation de carbones nucléophiles (indoles, pyrroles et arènes) à partir du CO₂ n'a été rapporté qu'en 2014 par Beller *et al.* par hydrogénation en présence d'un catalyseur à base de ruthénium^[152] (Figure 105). S'il s'agit d'un premier pas important pour la méthylation des carbones à partir du CO₂, néanmoins, seuls quatre des exemples proposés ont un rendement >70 %. La recherche de méthodes efficaces pour cette réaction reste donc un objectif.

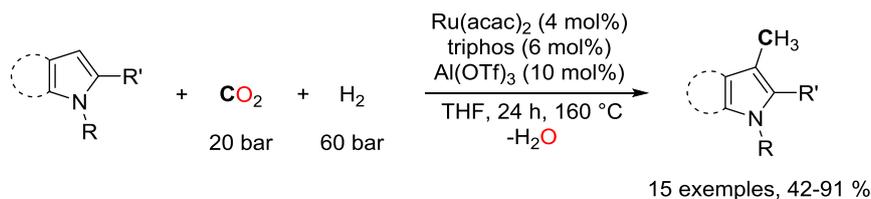
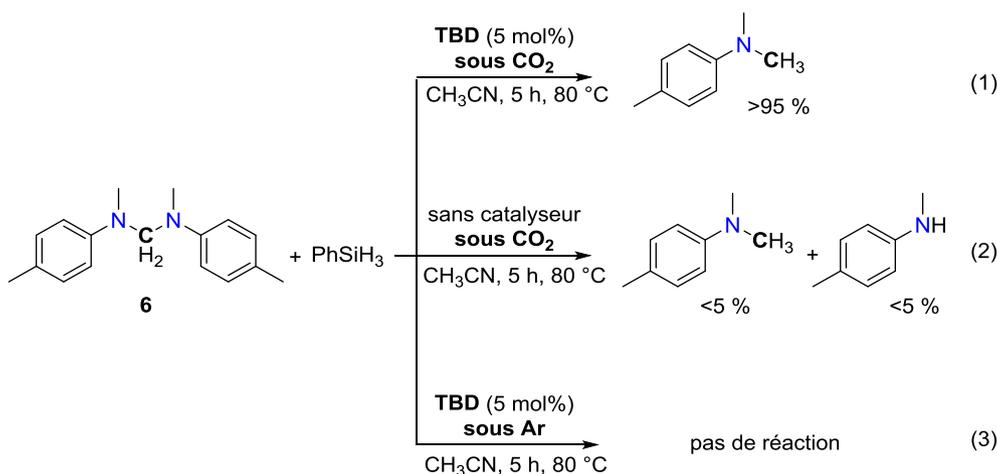


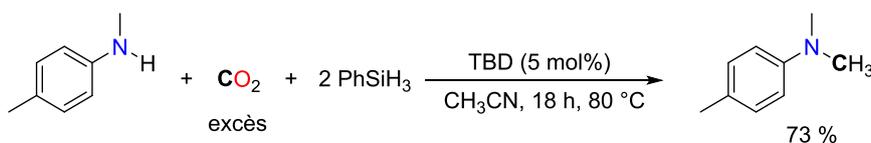
Figure 105 : Méthylation de carbones nucléophiles par Beller et al.

5.6. L'aminal, un intermédiaire de la méthylation des amines

La synthèse des aminals à partir du CO₂ découle du postulat qu'ils sont un intermédiaire potentiel de la réaction de la méthylation, la formation de la méthylamine étant favorisée par la présence d'un excès de CO₂. Pour justifier cette hypothèse, l'aminal **6** isolé est mis à réagir avec PhSiH₃, du TBD et du CO₂. La *N,N*-diméthylaniline est alors obtenue avec un rendement de >95 % (équation 1, Figure 106). La formation de cette méthylamine est due à la fois au CO₂ et au TBD, puisque sans catalyseur, seules des traces de méthylamine sont observées (équation 2, Figure 106), tandis qu'aucune réaction n'a lieu en présence de TBD seul et sous argon (équation 3, Figure 106).


 Figure 106 : Réduction de l'aminal en méthylamines, rôle du catalyseur et du CO₂

Ainsi, avec un excès de CO₂, il est possible de former en présence de 5 mol% de TBD dans CH₃CN directement la méthylamine à partir de l'amine, via la formation de l'aminal (Figure 107). Ce mécanisme est donc aussi celui qui s'opère avec les bases de Verkade dans l'acétonitrile (voir 4). Comme le TBD, la BV^{Me} catalyse la réduction du CO₂ en aminal puis de l'aminal en méthylamine.


 Figure 107 : Réduction du CO₂ en méthylamine catalysée par le TBD

En conclusion, la synthèse de méthylamines par hydrosilylation peut donc se faire selon deux voies concurrentes (Figure 108) : la voie A en passant par le formamide et la voie B en passant par l'aminal. Telle ou telle voie est privilégiée selon le type d'amine et surtout selon la polarité du solvant. Un solvant très polaire comme l'acétonitrile ou le DMF favorise la formation de l'aminal au détriment de celle du formamide. Le choix de l'organocatalyseur n'a en fait que peu d'influence sur la voie empruntée.

La voie B (BV^{Me} dans le CH₃CN) n'est efficace qu'avec des amines aromatiques et ne permet pas l'emploi du PMHS. La voie A (BV^{Me}/B(C₆F₅)₃ dans le THF) permet de lever ces contraintes en permettant la difficile méthylation des amines aliphatiques et l'emploi efficace du PMHS comme réducteur pour les amines aromatiques.

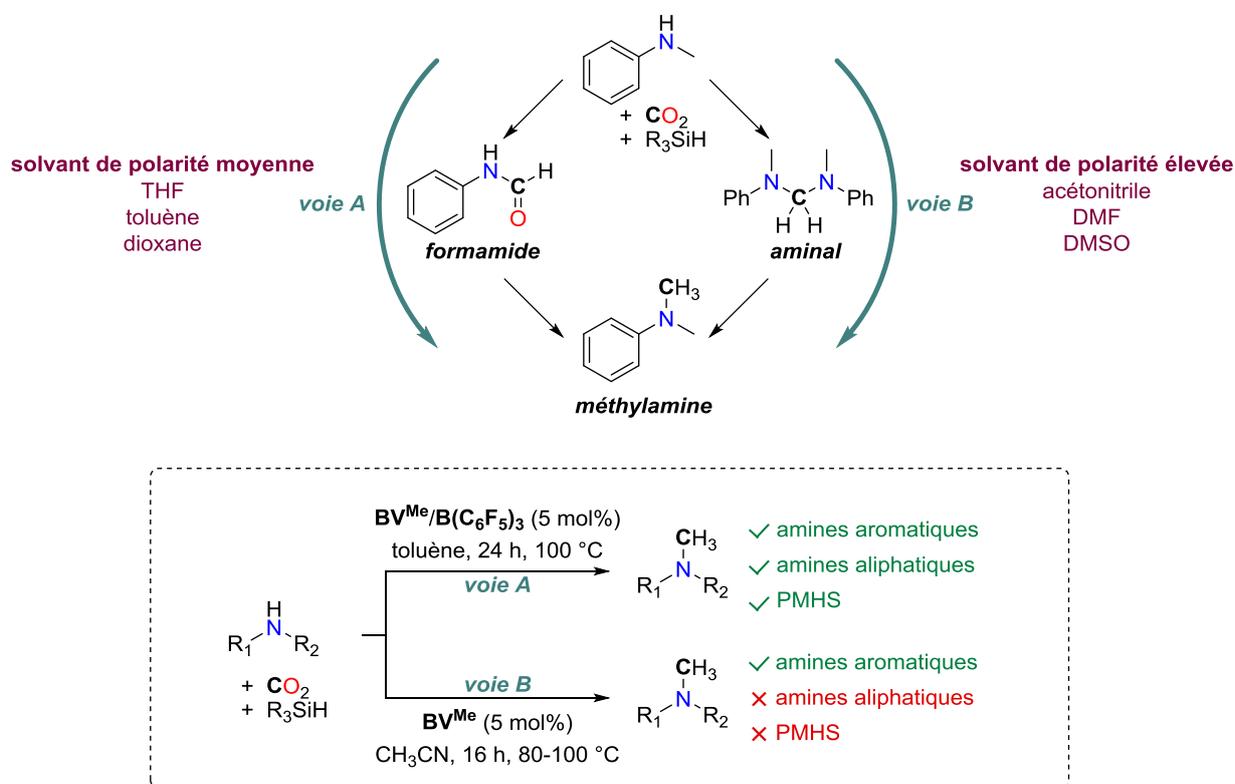
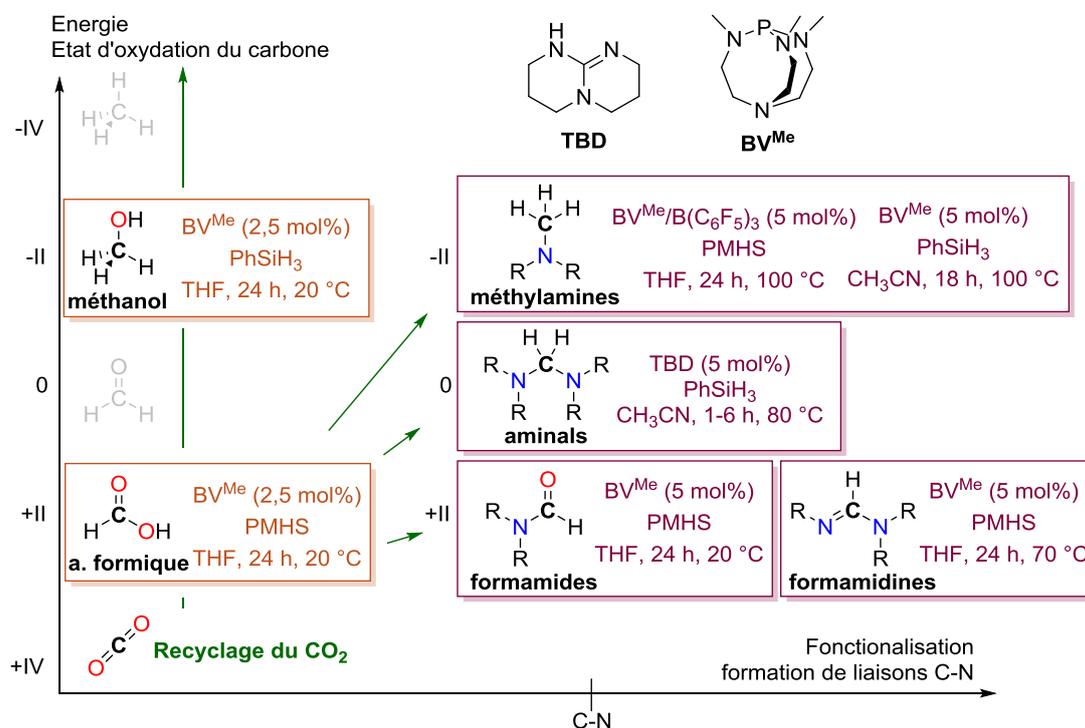


Figure 108 : Voies d'accès à la méthylamine lors de la réduction du CO₂ et contraintes liées à celles-ci

6. Réduction du CO₂ par hydrosilylation : boucler la boucle

Au cours de ces travaux de thèse portant sur la réduction du CO₂ par hydrosilylation, quatre types de composés azotés ont été synthétisés. Ceux-ci possèdent divers degrés d'oxydation : les formamides et les formamidines (C^{II}), les aminals (C⁰) et les méthylamines (C^{-II}). À cela s'ajoutent les

produits de réduction verticale, à savoir l'acide formique (C^{+II}) et le méthanol (C^{-II}). Les méthodes pour accéder à ces composés sont résumées sur la Figure 109.



Il est intéressant de constater que dans la nature, ces classes de molécules azotées sont intimement liées. En effet, certaines bactéries fabriquent de l'acide acétique à partir de CO₂ et de H₂ via des réactions biochimiques d'acétogénèse selon la voie de Wood-Ljungdahl, assistée par une coenzyme aminée qui forme ces quatre composés azotés^[153]. Le groupe acétyle a une grande importance dans le métabolisme des lipides et des glucides chez les bactéries.

On estime qu'environ 10⁹ tonnes d'acide acétique sont fabriquées annuellement par les bactéries selon la voie de Wood-Ljungdahl. Cette dernière opère selon deux branches, dont l'une fabrique un groupement méthyle et l'autre un carbonyle (Figure 110).

La branche du méthyle, mise à jour par Lars Ljungdahl, repose sur la transformation d'une molécule de CO₂ en formiate (HCOO⁻) par une enzyme (la formiate déshydrogénase NADP-dépendante). Le formiate est ensuite condensé sur la coenzyme aminée (A), l'acide tétrahydrofolate (noté ATHF), sous l'action d'une autre enzyme (la formiate-tétrahydrofolate ligase) pour former du 10-formyltétrahydrofolate (B), un formamide (C^{+II}). La même enzyme le transforme ensuite en 5,10-méthényltétrahydrofolate (C), une formamidine (C^{+II}), puis en 5,10-méthylènetétrahydrofolate (D),

un aminal (C⁰), et enfin en 5-méthyltétrahydrofolate (E), une méthylamine (C^{-II}). Le groupement méthyle est alors transféré à l'atome de cobalt d'une méthylcobalamine, une autre coenzyme^[153].

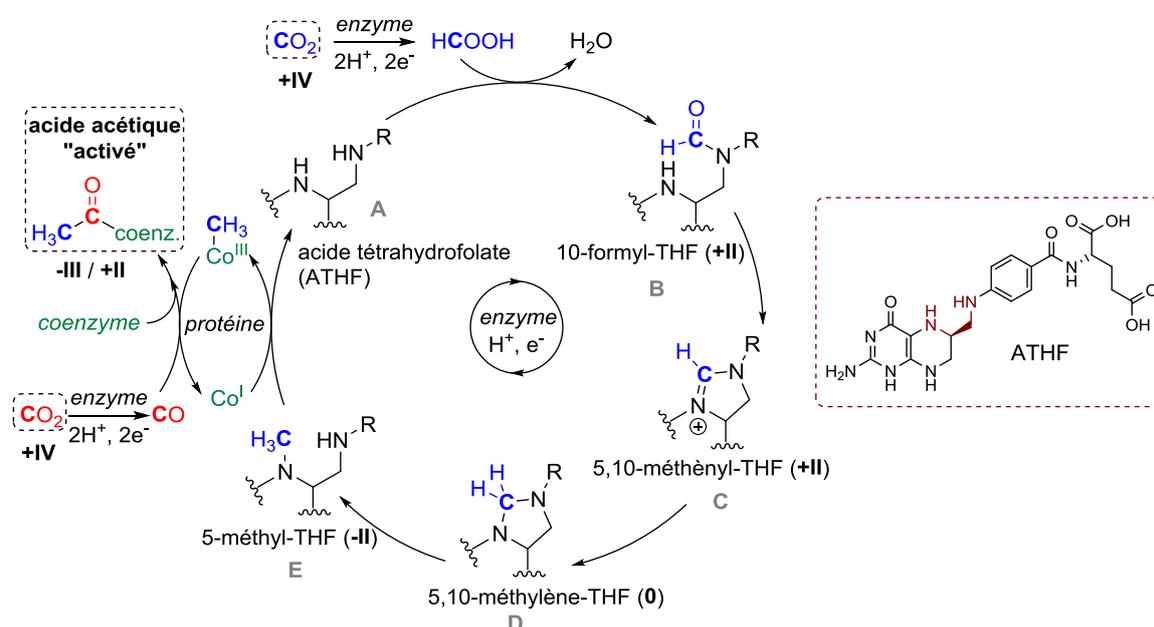


Figure 110 : Voie de Wood-Ljungdahl effectuée par certaines bactéries pour l'acétogénèse

Dans la branche du carbonyle, élucidée par Harland Wood, le CO₂ est réduit en CO par une enzyme (la CO déshydrogénase). Le CO et le CH₃ sont alors combinés par une nouvelle coenzyme (l'acétyl-CoA synthase), pour former de l'acide acétique « activé » (lié à la coenzyme)^[153].

Il est intéressant de constater que nous avons pu reconstituer en laboratoire tous les intermédiaires de la branche du méthyle et ainsi recréer efficacement ce que fait sans difficulté la nature.

Si les principaux types de molécules azotées ont pu être synthétisés à partir du CO₂ par hydrosilylation dans ces travaux de thèse, une dernière classe de molécules azotées pourrait aussi être formée à partir du CO₂ en continuité de ces travaux. Il s'agit des imines (liaison R-N=CH₂), des composés où le carbone est au degré d'oxydation C⁰, dont un exemple de synthèse à partir du CO₂ à d'ores et déjà été rapporté par hydroboration^[151].

Chapitre 4 : Hydroboration organocatalytique du CO₂ en molécules azotées

TABLE DES MATIÈRES

1. RÉDUCTION DU CO₂ EN MÉTHANOL	129
1.1. CONTEXTE.....	129
1.2. ORGANOCATALYSEURS POUR LA RÉDUCTION DU CO ₂ EN MÉTHANOL.....	131
1.3. INVESTIGATIONS MÉCANISTIQUES.....	137
1.3.1. <i>Synthèse de paires de Lewis frustrées.....</i>	<i>137</i>
1.3.2. <i>Aspects théoriques des mécanismes de la réaction</i>	<i>143</i>
1.3.2.1. Activation du CO ₂ par le TBD	143
1.3.2.2. Activation de l'hydroborane par le MeTBD	144
1.3.2.3. Comparaison entre les deux voies d'activation	147
1.4. COMPARAISON ENTRE LES SYSTÈMES D'HYDROBORATION VERTICALE DU CO ₂	148
2. RÉDUCTION DU CO₂ EN MÉTHYLAMINES	152
2.1. RÉDUCTION ORGANOCATALYTIQUE DU CO ₂ EN MÉTHYLAMINES	152
2.1.1. <i>Contexte et stratégie.....</i>	<i>152</i>
2.1.2. <i>Choix de l'organocatalyseur.....</i>	<i>153</i>
2.1.3. <i>Méthylation des amines secondaires.....</i>	<i>156</i>
2.1.4. <i>Méthylation des amines primaires.....</i>	<i>157</i>
2.1.5. <i>Méthylation d'autres groupements azotés.....</i>	<i>161</i>

2.1.6.	<i>Méthylation des groupements nitro</i>	163
2.1.7.	<i>Activité maximale du catalyseur</i>	164
2.2.	MÉCANISME DE LA RÉACTION.....	165
2.3.	MONTÉE EN ÉCHELLE.....	167
2.4.	MÉTHYLATION DES AMINES AVEC BH ₃	168
2.5.	SYNTHÈSE DE TRACEURS ISOTOPIQUES PAR MÉTHYLATION DES AMINES	169
3.	ÉTAT DE L'ART SUR LA RÉDUCTION DU CO₂ EN MÉTHYLAMINES	173
3.1.	CONTEXTE.....	173
3.2.	MÉTHYLATION PAR HYDROSILYLATION	175
3.2.1.	<i>Catalyseurs à base de métaux</i>	175
3.2.2.	<i>Organocatalyseurs</i>	175
3.3.	MÉTHYLATION PAR HYDROGÉNATION	176
3.3.1.	<i>Catalyseurs homogènes</i>	176
3.3.2.	<i>Catalyseurs hétérogènes</i>	177
3.4.	MÉTHYLATION PAR HYDROBORATION	177
3.5.	COMPARAISON ENTRE LES DIFFÉRENTS SYSTÈMES	177
3.5.1.	<i>Mécanismes</i>	177
3.5.2.	<i>Réactivité des amines</i>	180
3.5.3.	<i>Activités des systèmes</i>	181

1. Réduction du CO₂ en méthanol

1.1. Contexte

Les hydrosilanes se sont avérés être des réducteurs efficaces pour la réduction verticale du CO₂ jusqu'au méthanol mais aussi en réduction diagonale pour la synthèse de diverses molécules azotées (voir Chapitre 3). D'un autre côté, les hydroboranes sont des réducteurs qui présentent aussi un potentiel intéressant pour la réduction du CO₂ (voir Chapitre 2 et Figure 111). Cependant, ils ont été très peu étudiés jusqu'à présent pour cette approche et leur réactivité en réduction du CO₂ reste largement inexplorée.

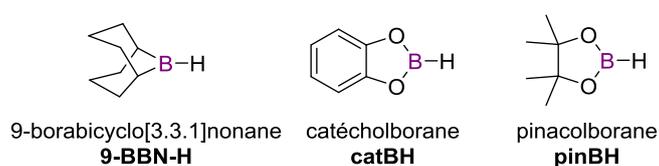


Figure 111 : Exemples d'hydroboranes

La réduction verticale et catalytique du CO₂ en méthanol par hydroboration a été découverte en 2010 par Guan *et al.* en utilisant un complexe de nickel(II) supporté par des ligands pinceurs phosphorés^[64a] (Figure 112). En utilisant du catécholborane (catBH) comme hydroborane avec 0,02 mol% de catalyseur, le méthoxyborane (CH₃OBR₂) est obtenu avec un TON de 495, basé sur la consommation des liaisons B–H, en 1 h, soit un TOF de 495 h⁻¹. Après hydrolyse du méthoxyborane avec un large excès d'eau, une solution de méthanol dans C₆D₆ est obtenue avec un rendement de 61 % par rapport au catBH.

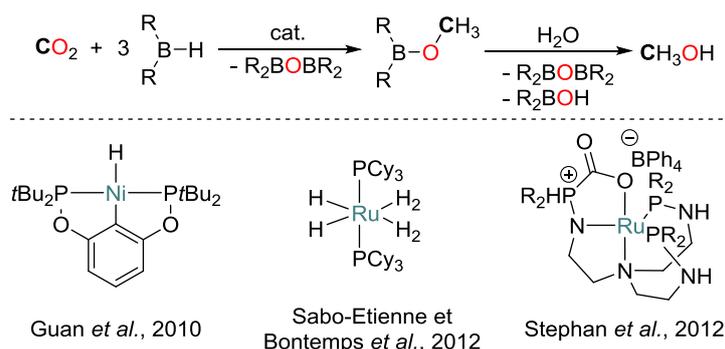
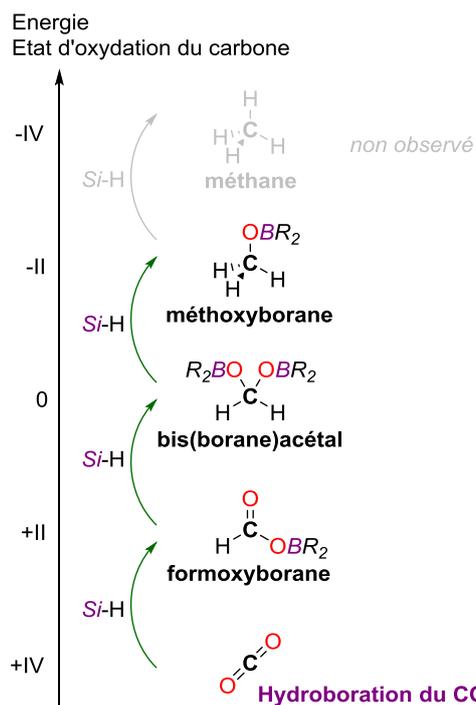
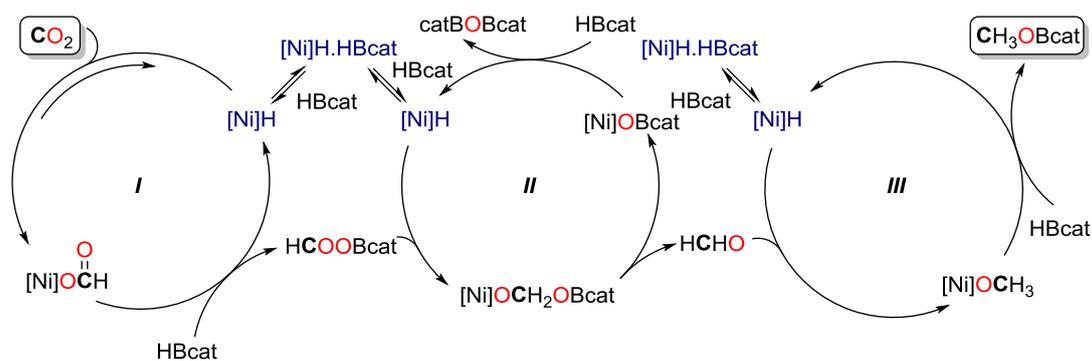


Figure 112 : Premiers catalyseurs pour l'hydroboration du CO₂ en méthanol

Les produits obtenus sont alors du même type que ceux constatés par hydrosilylation. Le CO₂ est d'abord réduit en formoxyborane (C^{+II}), puis en bis(borane)acétal (C⁰) et enfin en méthoxyborane (C^{-II}), la réduction jusqu'au méthane n'étant pas observée (Figure 113).


 Figure 113 : Réduction verticale du CO₂ par hydrosilylation

Les auteurs suggèrent que le cycle catalytique repose sur l'insertion du CO₂ dans la liaison Ni–H du catalyseur^[64, 154] (Figure 114). En présence de catBH, cet intermédiaire relargue le catalyseur et le formoxyborane (HCOOBcat), qui s'insère à son tour dans la liaison Ni–H du catalyseur pour former du formaldéhyde, lequel rentre dans un troisième cycle catalytique pour former de la même manière le méthoxyborane.


 Figure 114 : Mécanisme de l'hydroboration du CO₂ en méthanol catalysée par le complexe à base de nickel de Guan et al

En 2012, Sabo-Etienne et Bontemps *et al.* ont montré qu'un polyhydrure de ruthénium pouvait promouvoir la même réaction en présence de pinacolborane^[65a] (pinBH) (Figure 112 et Figure 115). Les auteurs identifient et quantifient au bout de 30 minutes de réaction les trois produits de réductions : le formoxyborane (C^{+II}, 13 %), le bis(borane)acétal (C⁰, 5 %) et le méthoxyborane (C^{-II}, 39 %). À cela s'ajoutent le sous-produit de réaction (pinBOBpin) et aussi un produit C₂ qui résulte

d'un couplage rare de deux molécules de CO₂ par une liaison C–O, avec une proportion de 21 %. Après une vingtaine de jours, les produits intermédiaires C^{+II}, C⁰ et C₂ sont peu à peu convertis en méthoxyborane, qui devient le seul produit détecté avec le sous-produit (pinBOBpin), avec une proportion de 39 %, soit le seul produit carboné issu de la conversion du CO₂. Peu après, Stephan *et al.* ont eux-aussi employé un complexe ruthénium-tris(aminophosphine) pour l'hydroboration du CO₂ (Figure 112), avec toutefois des activités beaucoup plus faibles que le système de Sabo-Etienne et Bontemps *et al.*^[65b].

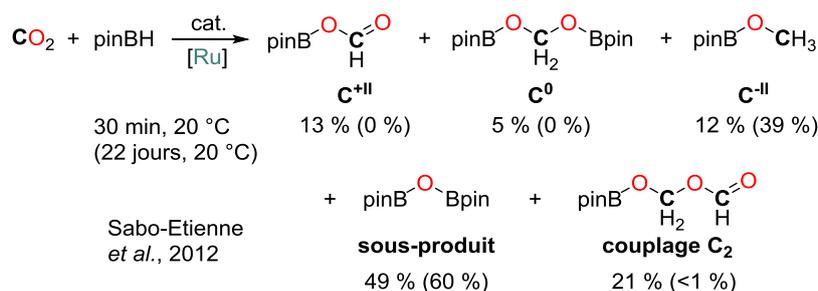


Figure 115 : Hydroboration du CO₂ en méthanol catalysée par le complexe à base de ruthénium de Sabo-Etienne *et al.*

Depuis la découverte de l'hydroboration catalytique du CO₂ en méthanol, seuls trois systèmes à base de métaux de transition, nickel ou ruthénium, ont donc été proposés pour cette réaction⁵. Étant donné que des organocatalyseurs comme les bases de Verkade (voir Chapitre 3) ou l'IMes^[97] (carbène *N*-hétérocyclique) sont capables de promouvoir cette même réaction par hydrosilylation, on peut supposer que des organocatalyseurs peuvent aussi être employés efficacement en réduction verticale du CO₂.

1.2. Organocatalyseurs pour la réduction du CO₂ en méthanol

Afin de tester l'hydroboration du CO₂ par voie organocatalytique, le 9-borabicyclo[3.3.1]borane (9-BBN) est choisi arbitrairement dans un premier temps comme hydroborane. Les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour la réduction verticale du CO₂ par hydrosilylation (voir Chapitre 3) sont reprises. Les manipulations sont effectuées en tubes RMN scellés par des bouchons J. Young à température ambiante dans le THF comme solvant. Le taux catalytique est fixé à 2,5 mol% ; il est calculé par rapport au nombre de moles de liaisons B–H introduites dans la réaction, ce qui correspond aussi au nombre de moles d'hydroboranes dans le cas du 9-BBN. La quantité d'hydroborane est calculée pour être en léger excès par rapport au CO₂, qui

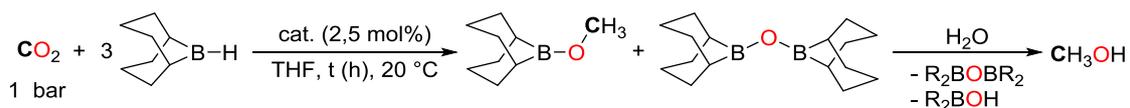
⁵ Les travaux rapportés par la communauté scientifique entre le début de ces travaux de thèse et la rédaction de cette thèse sont discutés en fin de section.

est donc le réactif limitant (0,48 mmol d'hydroborane pour environ 0,12 mmol de CO₂, soit un excès de 25 % en hydroborane, trois équivalents étant nécessaires pour former le méthanol). Ainsi, en cas d'activité catalytique, le CO₂ est potentiellement entièrement consommé pour former le méthoxyborane avec un rendement de 100 %, seule la vitesse de la réaction et non son rendement permettant alors de mesurer l'efficacité du catalyseur. Des suivis cinétiques sont alors effectués pour déterminer le temps à partir duquel le rendement dépasse les 90 %. Pour ce temps donné, le TON est calculé ainsi que le TOF associé à ce temps de réaction. L'efficacité du catalyseur dans cette réaction est alors directement liée à cette valeur de TOF. Plus elle est élevée, plus le catalyseur est efficace. Différentes classes d'organocatalyseurs sont alors testées en hydroboration du CO₂ (Tableau 26).

Sans ajout de catalyseur dans le milieu réactionnel, le CO₂ est lentement réduit, avec un rendement en méthoxyborane de 20 % après 10 jours à 20 °C (entrée 1, Tableau 26). Cela montre que le 9-BBN est un réducteur plus fort que le Ph₂SiH₂, car aucune réduction du CO₂ n'est observée par hydrosilylation sans catalyseur.

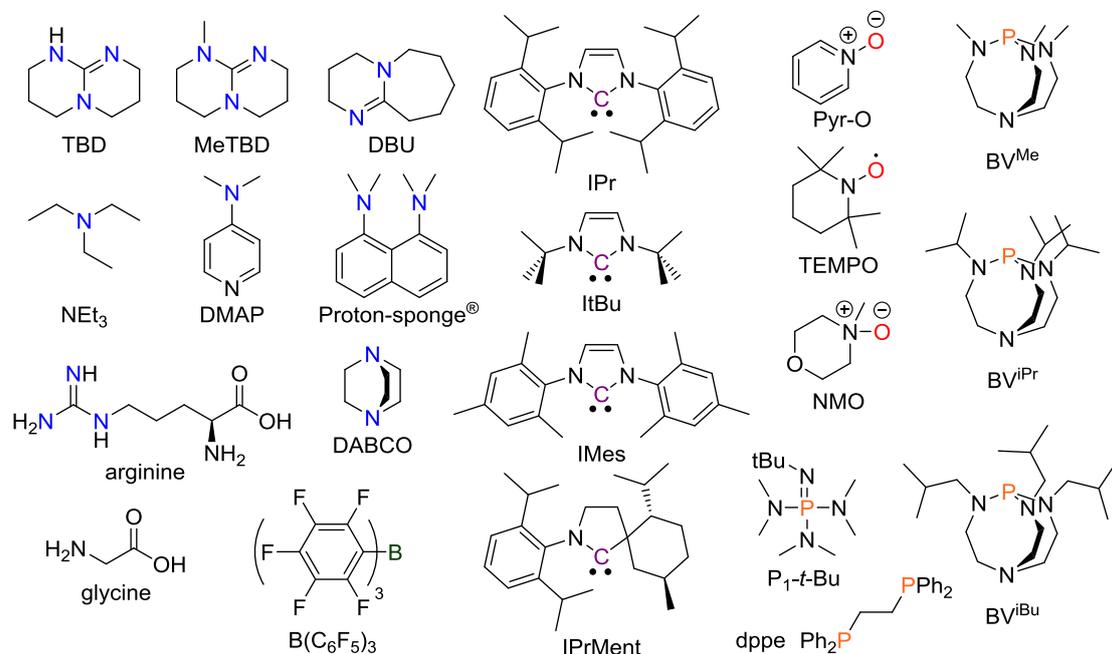
Neuf bases azotées ont été testées et six se sont montrées efficaces : le TBD, le MeTBD, le DBU, la DMAP, NEt₃ et l'arginine. Elles donnent des TOF proches compris entre 0,9 et 3,3 h⁻¹ (entrées 2–5, 8 et 9). Une différence notable est observée entre le TBD et le MeTBD, où la cinétique de réduction du CO₂ est environ quatre fois plus rapide avec le MeTBD. Les propriétés physicochimiques de ces deux molécules sont très proches, mais leurs structures diffèrent d'une liaison N–H contre une liaison N–CH₃. La L-arginine, l'un des vingt-deux acides aminés naturels, catalyse la réaction (TOF = 0,96 h⁻¹), au contraire de la glycine, un autre acide aminé (entrées 9–10). Les structures de ces deux acides aminés diffèrent par la présence d'un groupement guanidine sur l'arginine. L'activité de ce catalyseur est donc due à ce groupement guanidine sur l'arginine, à l'image des deux autres guanidines testés, TBD et MeTBD. Aucun exemple de réduction du CO₂ catalysée par un acide aminé n'a été jusqu'à présent rapporté. Les deux autres bases azotées testées, Proton-sponge® et DABCO, ne catalysent pas la réaction.

Des carbènes *N*-hétérocycliques (IPrMent, IPr, ItBu et IMes) peuvent aussi promouvoir la réaction, avec des activités plus disparates (entrées 11–14). Parmi les quatre carbènes testés, l'activité la plus faible est calculée pour IMes (TOF = 0,84 h⁻¹) et la plus élevée pour ItBu (TOF = 11 h⁻¹), ce qui est environ quatre fois plus que la meilleure base azotées testées (MeTBD). En particulier, l'IMes est aussi le seul organocatalyseur qui a été rapporté jusqu'à présent pour l'hydrosilylation du CO₂ en méthoxysilane^[97].

Tableau 26 : Réduction du CO₂ par le 9-BBN catalysée par différentes classes d'organocatalyseurs


Entrée	Catalyseur	t (h)	Rdt (%)	TON	TOF (h ⁻¹)	Entrée	Catalyseur	t (h)	Rdt (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
Sans catalyseur						Bases de Lewis phosphorées					
1	–	240	20	–	–	15	PPh ₂ Cl	>48	<5	–	–
Bases de Lewis azotées						16	dppe	24	92	23	0,96
2	TBD	27	90	26	0,93	17	PPh ₃	>48	<5	–	–
3	MeTBD	7,0	93	23	3,3	18	PPh ₃ O	>48	<5	–	–
4	DBU	7,0	91	22	3,2	19	P ₁ -t-Bu	24	92	23	0,96
5	DMAP	24	20	4,8	0,21	20	PCy ₃	4,9	94	20	4,2
6	Proton-s.	>48	<5	–	–	21	BV ^{Me}	1,0	93	26	26
7	DABCO	>48	<5	–	–	22	BV ^{iPr}	1,0	91	23	23
8	NEt ₃	28	98	28	0,99	23	BV ^{iBu}	1,0	98	20	20
9	L-arginine	24	95	23	0,96	Amines oxydes et radicaux					
10	glycine	>48	<5	–	–	24	Pyr-O	20	96	18	0,90
Carbènes N-hétérocycliques						25	NMO	>48	<5	–	–
11	IPrMent	4,0	91	28	6,8	26	TEMPO	>48	<5	–	–
12	IPr	20	94	27	1,4	Acides de Lewis					
13	ItBu	2,5	90	27	11	27	B(C ₆ F ₅) ₃	>48	<5	–	–
14	IMes	32	91	27	0,84	28	BBN-I	>48	<5	–	–

Conditions réactionnelles : tube RMN (2,5 mL) fermé par un bouchon J. Young ; 9-BBN (0,480 mmol, 1 éq.), catalyseur (0,012 mmol, 2,5 mol% par rapport au nombre de liaisons B-H), CO₂ (1 bar, ≈ 0,10–0,12 mmol), THF-d₈ (300 μL). Rendements déterminés par RMN ¹H en utilisant du Ph₂CH₂ comme étalon interne. Temps donnés pour atteindre un rendement d'au moins 90 %. TON et TOF calculés pour ce temps et ce rendement.



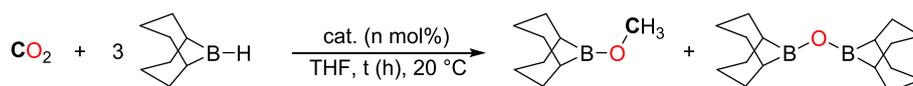
Des bases de Lewis phosphorées ont ensuite été testées (entrées 15–23). Parmi les deux bases contenant un phosphore pentavalent, PPh₃O et le phosphazène P₁-t-Bu, seul ce dernier catalyse la réaction (TOF = 0,96 h⁻¹). Les bases contenant un phosphore trivalent lié à un ou plusieurs

groupements alkyles sont aussi efficaces (dppe, PCy₃), au contraire du PPh₃ qui ne catalyse pas la réaction. Enfin, les trois bases de Verkade testées donnent les meilleures activités ; la réaction est complète au bout de seulement une heure pour les trois, correspondant à des TOF de 20-26 h⁻¹, soit entre deux et trente fois plus rapide que les autres catalyseurs (entrées 21-23). Enfin, parmi les amines oxydes, radicaux et acides de Lewis testés (entrées 24-28), la seule activité est obtenue pour l'oxyde de pyridine (Pyr-O), avec un TOF de 0,90 h⁻¹ (entrées 24).

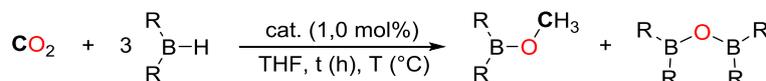
Il ne se dégage pas de tendance nette de réactivité en fonction du pKa ou de la nucléophilie des organocatalyseurs testés. Parmi ceux-ci, le DABCO est ainsi l'un des plus nucléophiles mais ne catalyse pas la réaction. Dans l'ensemble, les meilleures activités sont tout de même observées chez ceux ayant les pKa les plus élevés (bases de Verkade et carbènes *N*-hétérocycliques). Ce facteur n'est pas le seul à prendre en compte. Par exemple, la Proton-sponge® ne catalyse pas la réaction alors qu'elle a un pKa beaucoup plus élevé que la dppe, qui elle réduit le CO₂ par hydroboration.

Enfin, à la fin de la réaction, une simple hydrolyse du méthoxyborane avec trois équivalents d'eau permet d'obtenir quantitativement une solution de méthanol dans le THF. D'autre part, la réaction n'opère pas dans l'acétonitrile et est très lente dans le benzène, alors qu'en hydrosilylation, la BV^{Me} catalyse la réduction du CO₂ en méthoxyborane dans l'acétonitrile (voir Chapitre 3).

Les conditions opératoires ont ensuite été modulées pour améliorer les valeurs de TOF de cinq catalyseurs parmi les plus efficaces : TBD, MeTBD, DBU, BV^{Me} et ItBu (Tableau 27). Diminuer le taux catalytique et/ou augmenter la température permet d'améliorer sensiblement ces valeurs. Avec une température de réaction de 20 °C, les meilleurs TOF sont obtenus avec le MeTBD (33 h⁻¹ à 0,1 mol%, entrée 7) et la BV^{Me} (33-45 h⁻¹ entre 0,01 et 0,5 mol%, entrées 11-15). Ces performances sont meilleures que celles rapportés par des complexes à base de ruthénium^[65], mais restent bien en deçà de celles obtenues par le catalyseur à base de nickel de Guan *et al.*^[64a] (TOF de 495 h⁻¹). À 70 °C, le meilleur TOF est calculé avec 0,5 mol% de BV^{Me}, soit une valeur de 288 h⁻¹, la réaction étant complète au bout de seulement 20 minutes (entrée 16).

Tableau 27 : Variation de la quantité de catalyseur en réduction du CO₂ par le 9-BBN


Entrée	Catalyseur	Taux (mol%)	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	TBD	2,5	20	27	90	26	0,93
2		1,0	20	23	90	66	2,9
3		0,1	20	147	95	537	3,6
4		2,5	70	4,0	92	24	6,0
5	MeTBD	2,5	20	7,0	93	23	3,3
6		1,0	20	33	92	57	1,7
7		0,1	20	20	91	648	33
8	DBU	2,5	20	7,0	91	22	3,3
9		1,0	20	17	98	63	3,6
10		0,1	20	50	97	351	6,9
11	BV ^{Me}	2,5	20	1,0	93	26	26
12		1,0	20	2,6	95	60	23
13		0,5	20	2,6	95	120	45
14		0,1	20	19	95	672	36
15		0,01	20	192	96	6042	33
16		0,5	70	0,35	94	100	288
17	ItBu	2,5	20	2,5	90	27	11
18		2,5	70	0,17	98	36	213
19		0,5	70	0,67	98	162	243

 Tableau 28 : Réduction du CO₂ par différents hydroboranes


Entrée	Catalyseur	R ₂ BH	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	TBD	9-BBN	20	23	90	66	2,9
2		catBH	20/70	>48	<5	–	–
3		pinBH	20/70	>48	<5	–	–
4		BH ₃ ·NH ₃	20	>48	<5	–	–
5	MeTBD	9-BBN	20	33	92	57	1,7
6		catBH	20	168	98	54	0,33
7		pinBH	20/70	>48	<5	–	–
8	DBU	9-BBN	20	17	98	63	3,6
9		catBH	20/70	>48	<5	–	–
10		pinBH	20/70	>48	<5	–	–
11		BH ₃ ·NH ₃	20	>48	<5	–	–
12	BV ^{Me}	9-BBN	20	2,6	95	60	23
13		catBH	20/70	>48	<5	–	–
14		pinBH	20/70	>48	<5	–	–
15		BH ₃ ·SMe ₂	20	>48	<5	–	–
16		BH ₃ ·NH ₃	20	>48	<5	–	–
17	NEt ₃	catBH	20	>48	<5	–	–
18	DABCO	catBH	20	>48	<5	–	–
19	Proton-s.	catBH	20	>48	<5	–	–
20	DMAP	catBH	20	>48	<5	–	–

L'influence de la nature de l'hydroborane a ensuite été étudiée (Tableau 28). Changer le 9-BBN par le catBH, le pinBH ou des complexes de BH₃ n'a pas permis de réduire le CO₂ en méthoxyborane pour les organocatalyseurs testés, sauf pour le couple MeTBD/catBH où un TOF, toutefois faible, est calculé à 0,33 h⁻¹ (entrée 6, Tableau 28). Même à 70 °C, aucune activité n'est observée pour les autres couples organocatalyseur/hydroborane, y compris pour BV^{Me}, pourtant le meilleur organocatalyseur lorsque le 9-BBN est choisi comme réducteur.

L'évolution de la formation des produits de réductions de la réaction étant suivie par RMN ¹H, les intermédiaires de réaction ont pu être clairement identifiés et quantifiés. La Figure 116 montre la distribution des produits observés au cours du temps pour l'entrée 2 du

Tableau 26 (TBD à 2,5 mol%). Le CO₂ est d'abord réduit en formoxyborane (HCOOBBN, caractérisé par RMN ¹H par la présence d'un singulet à un déplacement chimique de 8,24 ppm dans le THF, en vert) puis en bis(borane)acétal (CH₂(OBBN)₂, δ = 5,54 ppm, en rouge) et enfin en méthoxyborane (H₃COBBN, δ = 3,70 ppm, en bleu).

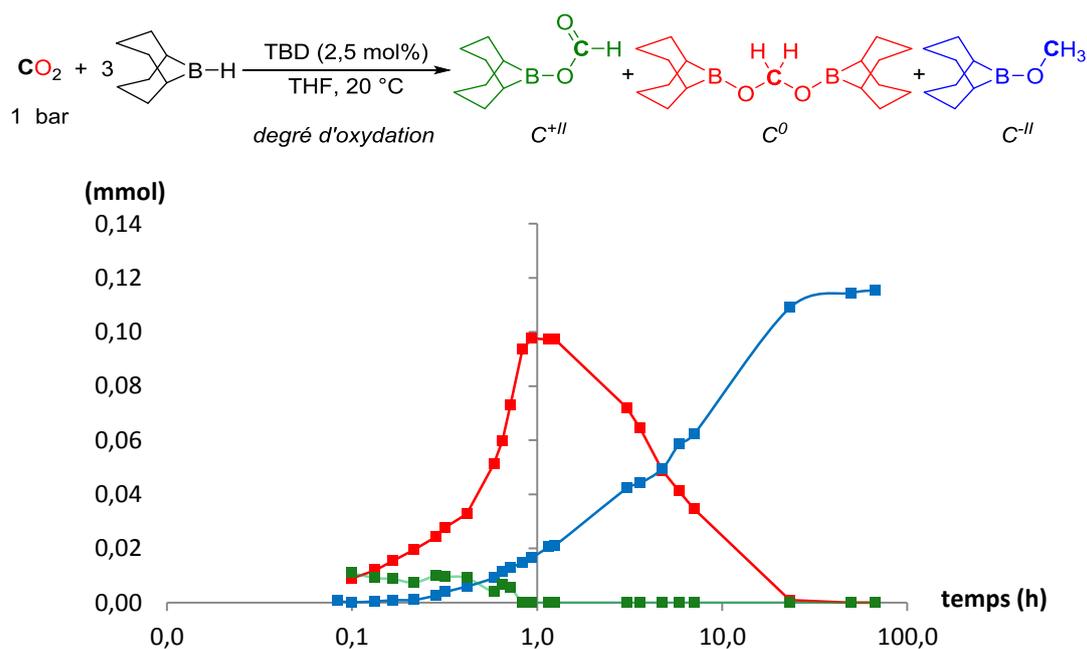


Figure 116 : Distribution des trois produits de réduction en fonction du temps en échelle logarithmique

La distribution de ces trois produits montre que le CO₂ est lentement consommé pour donner le formoxyborane. En effet, ce dernier s'accumule très peu dans le milieu, étant rapidement réduit en bis(borane)acétal. La cinétique de réduction du CO₂ en formoxyborane est donc plus lente que celle de réduction du formoxyborane en bis(borane)acétal. La quantité maximale de bis(borane)acétal est atteinte après 1 h. À ce moment-là, tout le CO₂ présent dans le milieu

réactionnel est réduit, et il n'y a plus de formoxyborane. Le bis(borane)acétal est alors lentement réduit en méthoxyborane en environ 24 h. La première étape de réduction du CO₂ en formoxyborane, lente, contrôle donc la cinétique de la réduction (Figure 117).

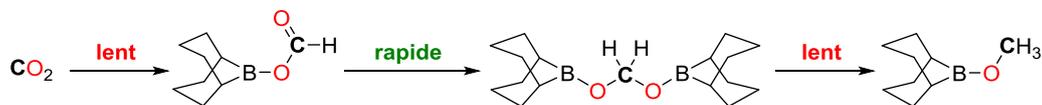


Figure 117 : Cinétiques des trois réductions

Ces mêmes allures de courbes sont observées avec tous les autres organocatalyseurs testés (courbes non représentées). De plus, ce profil est le même que celui qui est observé par hydrosilylation du CO₂ catalysée par BV^{Me}, où l'étape cinétiquement déterminante est la réduction du CO₂ en formoxysilane (voir Chapitre 3).

1.3. Investigations mécanistiques

Plusieurs organocatalyseurs se sont avérés être efficaces en hydroboration du CO₂. Notamment, des différences de réactivité notables sont observées entre les guanidines TBD et MeTBD. En choisissant le 9-BBN comme réducteur, la cinétique de réduction est quatre fois plus rapide avec le MeTBD qu'avec le TBD. De plus, le MeTBD s'est montré réactif vis-à-vis du catBH au contraire du TBD. Afin de comprendre le rôle de l'organocatalyseur dans cette réaction et d'expliquer ces différences entre TBD et MeTBD, une étude mécanistique a été menée.

1.3.1. Synthèse de paires de Lewis frustrées

À partir du TBD, des intermédiaires potentiels du cycle catalytique ont été synthétisés. Étant donné que le TBD forme en présence de CO₂ un adduit stable TBD-CO₂^[42] (Figure 118, chemin A), celui-ci a été choisi comme point de départ pour synthétiser des complexes entre le catalyseur, l'hydroborane et le CO₂.

En présence d'une quantité stœchiométrique de TBD sous atmosphère de CO₂, l'adduit TBD-CO₂ est formé après agitation dans le THF à 20 °C pendant 1 h. Après ajout d'un équivalent de 9-BBN, le CO₂ « activé » du TBD-CO₂ est réduit rapidement (1 h à 20 °C) pour former les produits de réduction formoxyborane (HCOOBBD) et bis(borane)acétal (H₂C(OBBD)₂), observés par RMN ¹H (chemin B, Figure 118).

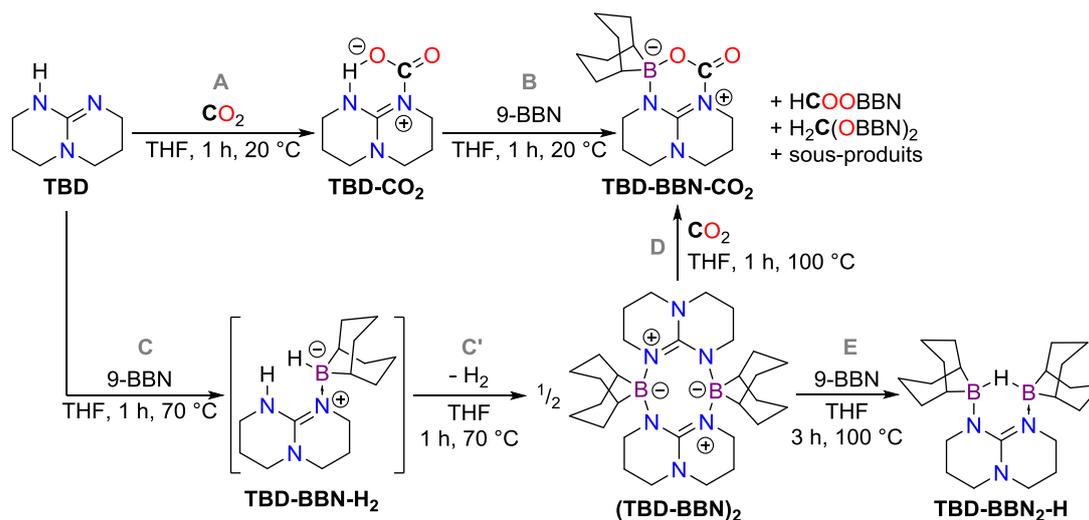


Figure 118 : Synthèse de paires de Lewis frustrées à partir du TBD, du BBN et du CO₂

À cela s'ajoutent des cristaux incolores qui apparaissent dans le milieu réactionnel. Une analyse de ces cristaux par diffraction des rayons X (DRX) montre la formation d'un complexe TBD-BBN-CO₂, qui résulte du remplacement de la liaison N-H par une liaison N-B (Figure 119). Alors que la formation du TBD-CO₂ est réversible, l'adduit TBD-BBN-CO₂ est stable, même après avoir été placé pendant 3 h sous pression réduite (0,1 mbar). Cependant, cette méthode n'a pas permis d'obtenir l'adduit TBD-BBN-CO₂ sous forme non cristalline.

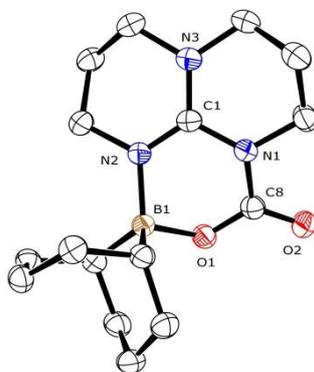


Figure 119 : Vue ORTEP du TBD-BBN-CO₂

Une seconde voie de synthèse du TBD-BBN-CO₂ est alors envisagée. Un équivalent de 9-BBN est directement mélangé avec un équivalent de TBD (chemin C, Figure 118). Après 1 h à 70 °C se forme du TBD-BBN-H₂, notamment caractérisé par RMN ¹H par la liaison N-H du TBD, qui possède un déplacement chimique de 6,29 ppm dans ce complexe (dans le THF-d₈) contre 2,50 ppm pour le TBD. Néanmoins, le composé n'est pas isolable, car il forme un adduit (TBD-BBN)₂ après la perte d'un équivalent de H₂ (observée par RMN ¹H) lorsque le milieu réactionnel est concentré sous pression réduite, avec un rendement de 75 % (chemin C', Figure 118). Des cristaux de (TBD-BBN)₂ ont alors été obtenus dans le THF par retour du milieu réactionnel à température ambiante (Figure 120).

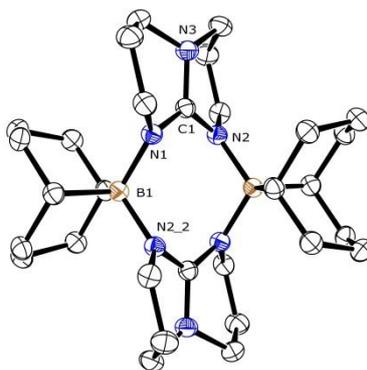


Figure 120 : Vue ORTEP du (TBD-BBN)₂

Cela montre que le TBD-BBN-H₂ est deshydrogéné pour former du TBD-BBN, qui dimérise dans le milieu réactionnel (Figure 121).

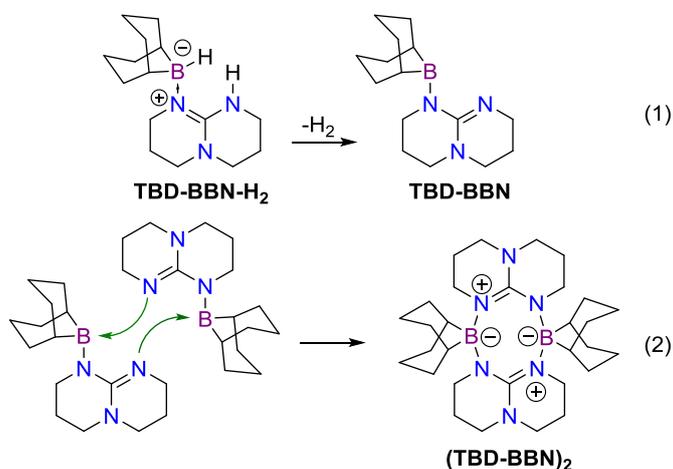


Figure 121 : Voie de formation du (TBD-BBN)₂

Le TBD-BBN-CO₂ peut alors être synthétisé à partir du (TBD-BBN)₂ et de CO₂, après 1 h d'agitation à 100 °C (chemin D, Figure 118). D'autre part, après ajout d'un équivalent de 9-BBN sur le (TBD-BBN)₂ et 3 h d'agitation à 100 °C, du TBD-BBN₂-H se forme, caractérisé par RMN ¹H, ¹³C, ¹¹B et par DRX (chemin E, Figure 118 et Figure 122).

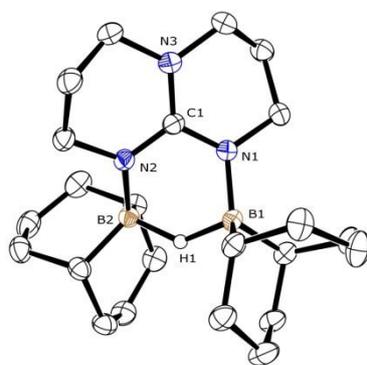


Figure 122 : Vue ORTEP du TBD-BBN₂-H

Ces résultats montrent que le TBD–BBN présente une réactivité caractéristique des paires de Lewis frustrées. En effet, l'atome d'azote libre du TBD joue le rôle de base de Lewis tandis que l'atome de bore joue celui d'acide de Lewis, ceux-ci ne pouvant pas former de liaison. Le TBD–BBN est donc une paire de Lewis frustrées N/B, qui peut activer le CO₂ pour former du TBD–BBN–CO₂ (Figure 123).

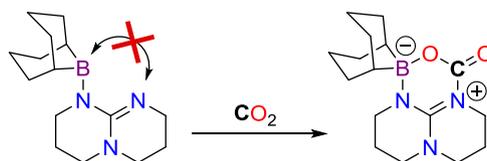
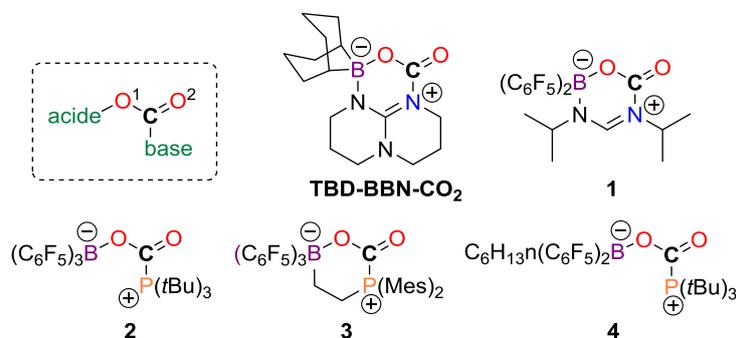


Figure 123 : Paire de Lewis frustrée N/B

Les données cristallographiques du TBD–BBN–CO₂ montrent que la liaison N–C est plus courte dans TBD–BBN–CO₂ que dans TBD–CO₂ et que les deux liaisons C–O ont une asymétrie plus prononcée chez TBD–BBN–CO₂. Ainsi, le caractère acide de Lewis du groupement BBN apporte une plus grande stabilité à la liaison N–C dans TBD–BBN–CO₂, comparativement à celle dans TBD–CO₂. Ces données cristallographiques ont ensuite été comparées avec celles d'autres FLP capables d'activer le CO₂ (Tableau 29).

Tableau 29 : Comparaison entre paires de Lewis frustrées activant le CO₂



Composé	Groupe	C–O ¹	C–O ²	C–base	O–acide	O ¹ –C–O ²
Paire de Lewis frustrées B/N						
TBD–BBN–CO ₂		1,299(3)	1,222(2)	1,410(3)	1,537(3)	123,9(2)
1 ^[117]	Stephan et al.	1,292(5)	1,208(5)	1,402(6)	1,493(5)	123,4(4)
Paire de Lewis frustrées B/P						
2 ^[116]	Stephan, Erker et al.	1,298(8)	1,2081(15)	1,8930(12)	1,5474(15)	127,55(11)
3 ^[116]	Stephan, Erker et al.	1,284(4)	1,209(4)	1,900(3)	1,550(4)	123,8(3)
4 ^[155]	Erker et al.	1,281(5)	1,208(5)	1,896(4)	1,579(5)	129,5(4)

Les données sont en Å.

Les deux FLP B/N (TBD–BBN–CO₂ et **1**) et les trois FLP B/P (**2**, **3** et **4**) présentent des longueurs de liaisons C–O¹ et C–O² très proches, environ 1,29 Å pour la première et 1,21 Å pour la deuxième. La différence est beaucoup plus marquée concernant la liaison entre le carbone du CO₂ et

la partie base de Lewis de la FLP (C-base). Pour les FLP B/N, elle est d'environ 1,41 Å, ce qui est plus que celles des FLP B/P, qui sont d'environ 1,90 Å. Ces valeurs correspondant aux ordres de grandeur des liaisons simples C–N et C–P respectivement^[156]. Pour ces cinq FLP, la liaison O–acide est plus grande que la liaison C–O¹. Enfin, les angles des liaisons O¹–C–O² sont d'environ 124° pour **TBD–BBN–CO₂**, **1** et **3**, contre environ 128° pour **2** et **4**. Cela est dû à la formation d'un cycle à six atomes pour **TBD–BBN–CO₂**, **1** et **3**, qui amène une contrainte à la molécule et diminue ainsi cet angle de liaison.

Le TBD–BBN peut aussi activer l'hydroborane pour former le TBD–BBN₂–H, avec un atome d'hydrogène pontant entre deux atomes de bore (Figure 124 et Figure 122).

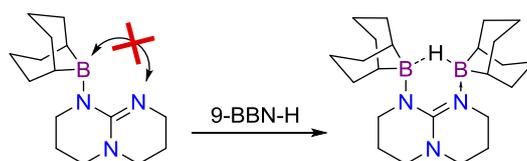


Figure 124 : Paire de Lewis frustrée N/B

Deux structures similaires avaient déjà été rapportées dans les années 1990^[157] (Tableau 30). Les longueurs des liaisons B–N du **TBD–BBN₂–H**, de **1** et de **2** sont très proches, aux alentours des 1,33 Å, tout comme les liaisons B–N des trois composés, d'environ 1,56 Å.

Tableau 30 : Comparaison entre composés portant une liaison B–H–B

Composé	H–B ¹	H–B ²	B–N ¹	B–N ²
TBD–BBN₂–H	1,33	1,33	1,555	1,550
1 ^[157a]	1,33	1,34	1,570	1,566
2 ^[157b]	1,38	1,33	1,577	1,585

Les données sont en Å.

Des calculs DFT ont ensuite été menés en collaboration avec Christophe Gomes, un autre doctorant du laboratoire, en utilisant la fonctionnelle M05-2X et en décrivant l'ensemble des atomes dans la base 6-31+G*, à l'exception de l'hydrure du BBN et du carbone du CO₂, décrits dans la base 6-31++G**, pour expliquer la formation de ces adduits entre le TBD, le 9-BBN et le CO₂ et comprendre leurs stabilités relatives. Ces calculs confirment que la formation du (TBD–BBN)₂ à partir du TBD, du 9-BBN et du CO₂ est nettement favorisée, avec une variation d'enthalpie libre (ΔG) estimée à –21,2 kcal.mol⁻¹, via la formation du TBD–BBN–H₂ et du TBD–BBN, ce dernier étant donc plus instable que son dimère (ΔG = +5,4 kcal.mol⁻¹) (Figure 125). Néanmoins, cette variation d'enthalpie est

suffisamment faible pour qu'une température expérimentale de 100 °C favorise sa dissociation en TBD-BBN. Ce dernier forme alors facilement en présence de CO₂ l'adduit TBD-BBN-CO₂ ($\Delta G = -8,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$), qui est légèrement plus stable que le (TBD-BBN)₂ ($\Delta G = -24,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport à l'état initial contre $\Delta G = -21,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). De la même manière, la formation de l'adduit TBD-BBN₂-H à partir du TBD-BBN et du 9-BBN est favorisée ($\Delta G = -4,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$), cet adduit étant légèrement moins stable que le (TBD-BBN)₂ ($\Delta G = -20,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport à l'état initial) (Figure 125).

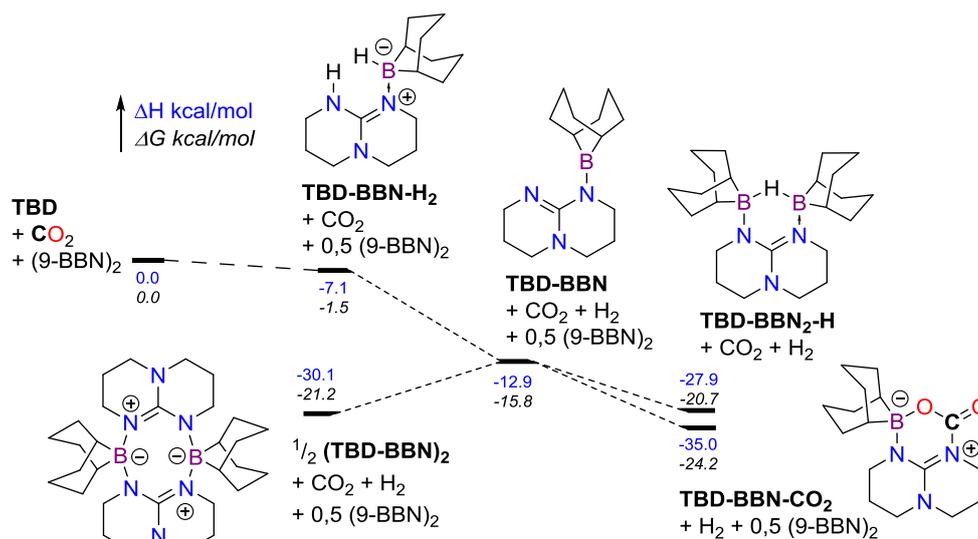
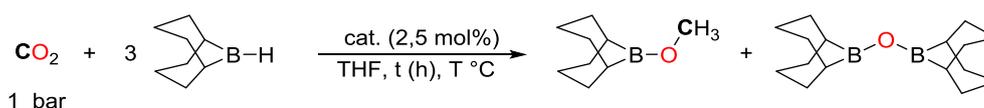


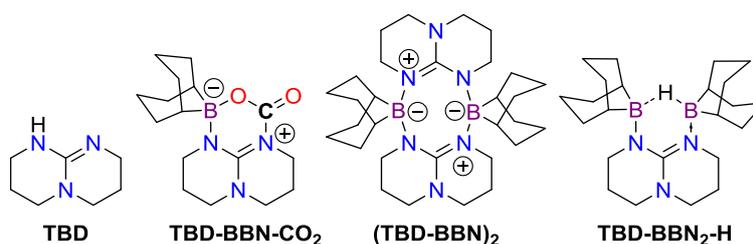
Figure 125 : Calculs DFT pour la formation des composés TBD-borane

Les adduits (TBD-BBN)₂, TBD-BBN₂-H et TBD-BBN-CO₂ ont alors été engagés directement comme catalyseur pour l'hydroboration du CO₂ (Tableau 31).

Avec un taux catalytique de 2,5 mol% de TBD-BBN-CO₂ par rapport au 9-BBN et à 20 °C, la même activité qu'avec le TBD est obtenue, avec un TOF de 0,93 h⁻¹ (entrée 2). Le (TBD-BBN)₂ et le TBD-BBN₂-H sont aussi actifs dans la réaction, mais avec des activités moindres. Ils ont respectivement des TOF de 0,11 h⁻¹ et 0,29 h⁻¹ à 20 °C (entrées 3-6). De plus, le TBD-BBN₂-H est identifié par RMN ¹H en fin de réaction lorsque le TBD ou le TBD-BBN-CO₂ est utilisé comme catalyseur, montrant qu'il s'agit d'une espèce catalytique dormante. L'ensemble de ces résultats suggère que ces paires de Lewis frustrées B/N entrent dans le cycle catalytique, en particulier l'adduit TBD-BBN-CO₂ puisqu'il montre le même profil de cinétique que le TBD en hydroboration du CO₂. Des calculs DFT ont donc été menés à partir de cet adduit pour identifier le mécanisme de l'hydroboration du CO₂ par le TBD.

Tableau 31 : Réduction du CO₂ par le 9-BBN catalysée par les adduits TBD-borane

Entrée	Catalyseur	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	TBD	20	27	90	26	0,93
2	TBD-BBN-CO ₂	20	27	91	26	0,93
3	(TBD-BBN) ₂	20	217	90	23	0,11
4	(TBD-BBN) ₂	70	180	92	20	0,11
5	TBD-BBN ₂ -H	20	84	93	24	0,29
6	TBD-BBN ₂ -H	70	47	90	18	0,38



1.3.2. Aspects théoriques des mécanismes de la réaction

1.3.2.1. Activation du CO₂ par le TBD

La réduction du CO₂ en méthoxyborane, effectuée à 20 °C, est contrôlée cinétiquement par la première étape de réduction en formoxyborane (Figure 117). L'énergie nécessaire à la réduction du CO₂ en formoxyborane a donc été calculée pour déterminer le niveau énergétique des états de transition (Figure 126).

Sans catalyseur, la réaction est exergonique ($\Delta G = -10,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et demande une énergie d'activation de $30,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (chemin gris, Figure 126). Étant donné que l'hydroboration du CO₂ se fait tout de même très lentement sans catalyseur, il s'agit du niveau énergétique maximum envisageable pour le chemin catalytique. À l'inverse, le TBD-BBN-CO₂ peut servir de base de Lewis pour coordonner une molécule de 9-BBN par la création d'une liaison O-B pour former **A** ($\Delta G = +6,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). L'atome d'hydrogène migre alors du bore au carbone, en passant par un état de transition (**B**) nécessitant une enthalpie libre de $27,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$, soit $2,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en dessous de celle sans catalyseur, justifiant l'influence de celui-ci. L'intermédiaire ainsi formé (**C**, $\Delta G = -4,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) fixe une nouvelle molécule de CO₂ pour former le TBD-BBN-CO₂ et le formoxyborane (HCOOBBN). Ce mécanisme montre que la FLP du TBD-BBN-CO₂ sert dans les faits à augmenter la nucléophilie de l'atome d'oxygène extérieur (charge de $-0,67$ pour TBD-BBN-CO₂ contre $-0,53$ pour le CO₂),

maintenant une bonne électrophilie à l'atome de carbone, suffisante pour transférer l'atome d'hydrogène de l'hydroborane.

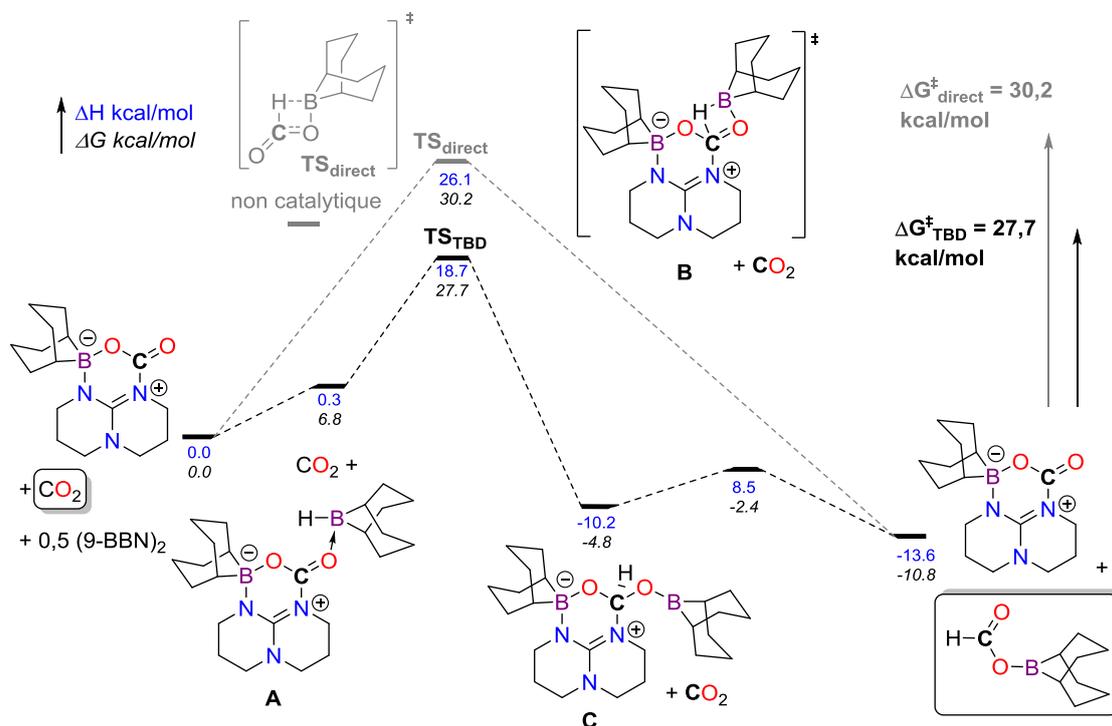


Figure 126 : Calculs DFT pour la réduction du CO₂ catalysée par le TBD

1.3.2.2. Activation de l'hydroborane par le MeTBD

Le mécanisme de la réduction du CO₂ par le MeTBD a ensuite été étudié pour comparer les modes d'activation entre le TBD et le MeTBD. Comme la liaison N–H du TBD est remplacée par une liaison N–C, il ne peut pas y avoir de formation d'adduit entre le MeTBD, le CO₂ et le 9-BBN. D'ailleurs, expérimentalement, le MeTBD ne forme pas d'adduit avec le CO₂ contrairement au TBD. Cependant, il en forme un avec le 9-BBN (MeTBD–BBN–H), caractérisé *in situ* par RMN ¹H et RMN ¹³C, lequel forme en présence de CO₂ un adduit MeTBD–BBN–OCOH en cinq minutes à température ambiante (Figure 127). Ce résultat suggère que ces deux adduits sont des intermédiaires possibles du cycle catalytique du MeTBD.

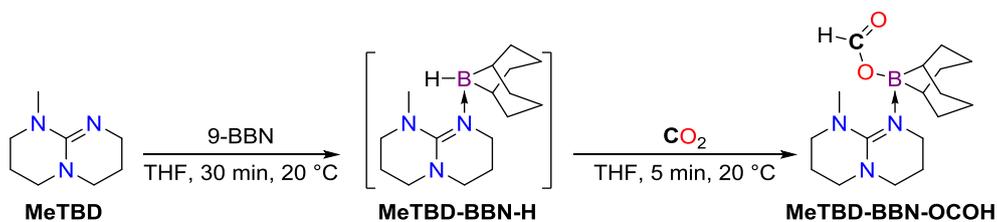


Figure 127 : Synthèse du MeTBD–BBN–OCOH à partir du MeTBD

Dans un premier temps, le même mode d'activation que pour le TBD a été calculé, soit une activation du CO₂ par le MeTBD, suivi du transfert de l'atome d'hydrogène de l'hydroborane au carbone du CO₂ activé (**D** et **E**, Figure 128). Contrairement au TBD–BBN–CO₂, le carbone de l'adduit ainsi calculé (**D**) devient moins électrophile (charge NBO de +0,99 contre +1,06 pour le TBD–BBN–CO₂). Il en résulte que le transfert de l'atome d'hydrogène demande une énergie plus importante, ce qui correspond à un état de transition possédant une enthalpie libre calculée à 40,6 kcal.mol⁻¹, soit plus de 10,4 kcal.mol⁻¹ au-dessus de celle de l'état de transition sans catalyseur. De ce fait, ce mécanisme n'est pas envisageable, ce qui est en accord avec l'absence de formation expérimentale de l'adduit MeTBD–CO₂.

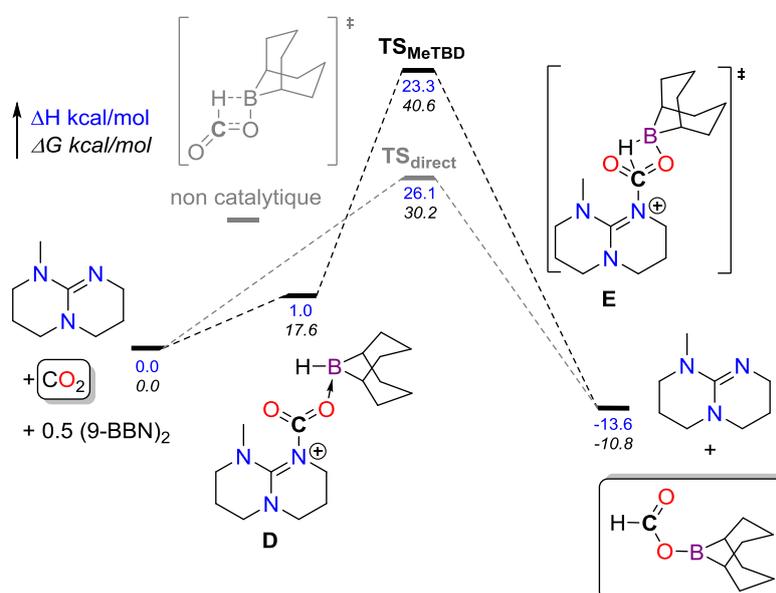


Figure 128 : Calculs DFT pour la réduction du CO₂ catalysée par le MeTBD selon une activation du CO₂

D'après les résultats de la Figure 127, une voie mécanistique alternative est donc envisageable, en passant d'abord par l'activation de l'hydroborane par le catalyseur au lieu de celle du CO₂ (Figure 129). Ainsi, les calculs DFT permettent de voir que la polarité de la liaison B–H est diminuée dans l'adduit MeTBD–BBN (**F**) : la charge NBO de l'hydrogène passe à –0,05 contre +0,16 dans le 9-BBN. Un caractère nucléophile est ainsi conféré à l'atome d'hydrogène, ce qui permet le transfert de cet atome d'hydrogène au CO₂ passant par l'état de transition **I** (Figure 129) ayant une énergie de 23,8 kcal.mol⁻¹, en dessous du niveau sans catalyseur, justifiant le rôle de ce dernier, pour former **G**, constitué d'un borénium (composé de type R₁R₂BL, où R sont des substituants et L un ligand) et d'un formiate. Ce dernier se lie alors à l'atome de bore par un de ses atomes d'oxygène pour former **H** (ΔG = –4,6 kcal.mol⁻¹). Par décooordination de la liaison dative N–B, le formoxyborane est formé en présence du MeTBD, fermant le cycle catalytique.

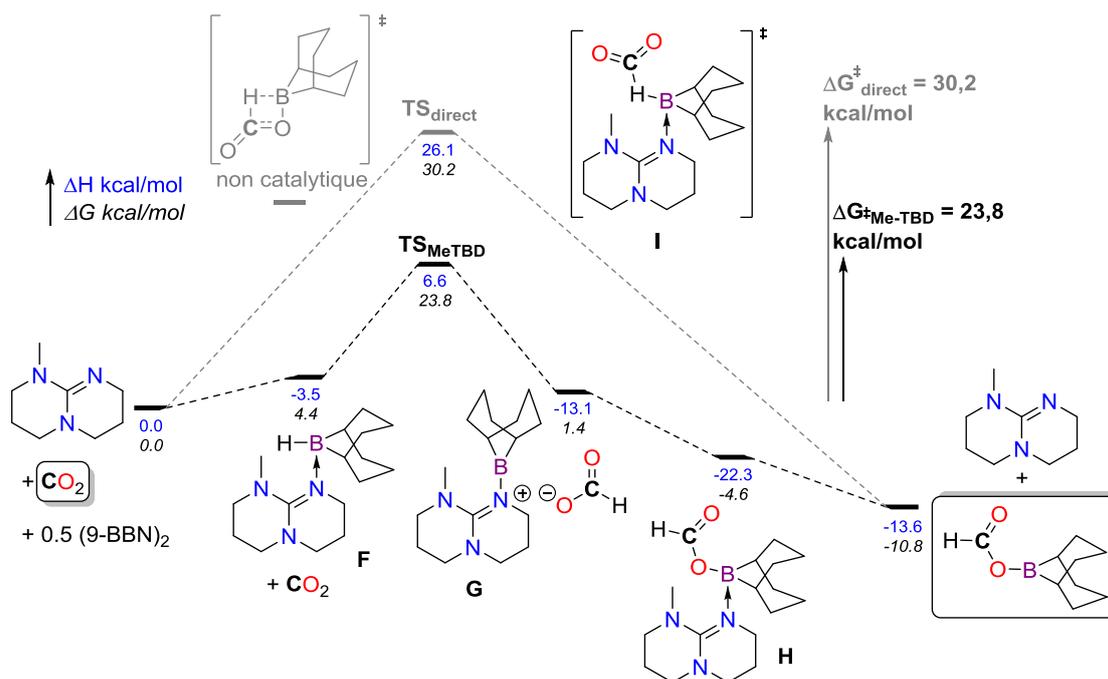
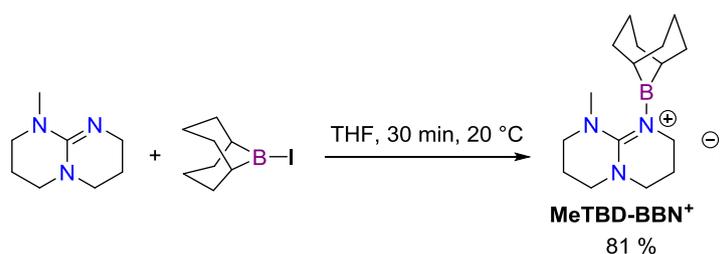


Figure 129 : Calculs DFT pour la réduction du CO₂ catalysée par le MeTBD selon une activation du 9-BBN

Ce mécanisme suggère que le borénium intermédiaire, le MeTBD–BBN⁺, pourrait être lui-même aussi actif en hydroboration du CO₂. Afin de valider cette hypothèse, un tel composé a été synthétisé à partir de MeTBD et de 9-BBN-I par agitation des deux composés pendant 30 min à 20 °C dans le THF (Tableau 32). Le produit est notamment caractérisé par RMN ¹¹B par la présence d'un seul pic à un déplacement chimique de 57,2 ppm. Cette valeur montre le caractère borénium du produit. En effet, le composé neutre BBN-NMe₂ possède un déplacement chimique de 47,2 ppm, soit un blindage moins important, donc une densité électronique plus faible autour de l'atome de bore, d'où le caractère borénium du MeTBD–BBN⁺.

Ce borénium a alors été testé comme organocatalyseur pour l'hydroboration du CO₂ et montre une meilleure activité que le MeTBD, avec un TOF de 4,8 h⁻¹ contre 3,3 h⁻¹ (Tableau 32). Il s'agit du premier exemple de réduction du CO₂ catalysée par un borénium. Néanmoins, comme les cinétiques de réduction du CO₂ catalysée par MeTBD et MeTBD–BBN⁺ sont différentes (1,6 fois plus lent avec le MeTBD), les deux réactions suivent a priori des mécanismes différents dans ce cas précis. Des calculs théoriques concernant le mode d'activation du borénium MeTBD–BBN⁺ n'ont toutefois pas été menés.

Tableau 32 : Réduction du CO₂ par le 9-BBN catalysée par le borénium MeTBD–BBN–I⁺

Entrée	Catalyseur	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	MeTBD	20	7,0	93	23	3,3
2	MeTBD–BBN ⁺	20	4,4	90	21	4,8

1.3.2.3. Comparaison entre les deux voies d'activation

Les calculs DFT précédents montrent que deux mécanismes différents peuvent intervenir avec deux organocatalyseurs ayant pourtant une structure et des propriétés physicochimiques très proches. Pour l'hydroboration du CO₂ en méthoxyboranes, le TBD et le MeTBD suivent deux chemins différents. Le TBD est converti en une FLP qui active le CO₂ et augmente la nucléophilie de l'atome d'oxygène. À l'inverse, le MeTBD active l'hydroborane en augmentant son caractère hydrure. Par leurs structures, il est probable que des organocatalyseurs comme le DBU et les bases de Verkade suivent cette même voie d'activation par activation de l'hydroborane. Ces calculs n'ont cependant pas été effectués.

Les deux cycles catalytiques passant par la formation de zwitterions, les calculs DFT ont été aussi fait en prenant en compte la polarité du milieu (*polarizable continuum model*, PCM) due au solvant, le THF (Figure 130). Ces calculs montrent que l'influence du solvant n'a que peu d'impact sur le mécanisme par activation du CO₂ par le TBD, car les intermédiaires ont tous des polarités proches. Ainsi, l'état de transition **A** passe à une enthalpie libre de 30,1 kcal.mol⁻¹ contre 30,8 kcal.mol⁻¹ pour **TS_{direct}** (chemin orange, Figure 130). À l'inverse, une nette différence apparaît avec l'activation de l'hydroborane par le MeTBD, car un solvant polaire favorise la tenue de la paire d'ion MeTBD–BBN⁺ et ⁻OCOH, intermédiaire de réaction. L'enthalpie libre de l'état de transition **TS_{MeTBD}** s'en trouve diminuée à 10,6 kcal.mol⁻¹ (chemin bleu, Figure 130).

Ces résultats permettent aussi de justifier la différence de réactivité du TBD et du MeTBD vis-à-vis du catBH (pas de réaction pour le TBD contre un TOF de 0,33 h⁻¹ pour le MeTBD). Le catBH étant moins acide que le 9-BBN, il est plus efficace selon un mécanisme mettant en jeu son activation par le MeTBD. Les calculs DFT montrent de plus qu'en utilisant le catBH, l'état de transition selon le mécanisme par activation du CO₂ possède une enthalpie libre de 33,4 kcal.mol⁻¹, soit au-dessus de

celle de l'état de transition sans catalyseur et donc non réalisable, alors que selon le mécanisme par activation de l'hydroborane, l'état de transition à une énergie libre de 16,5 kcal.mol⁻¹, soit en-dessous de celle de l'état de transition sans catalyseur et donc réalisable (Figure 130). Ces calculs DFT sont donc en adéquation avec les observations expérimentales sur la réactivité du catBH.

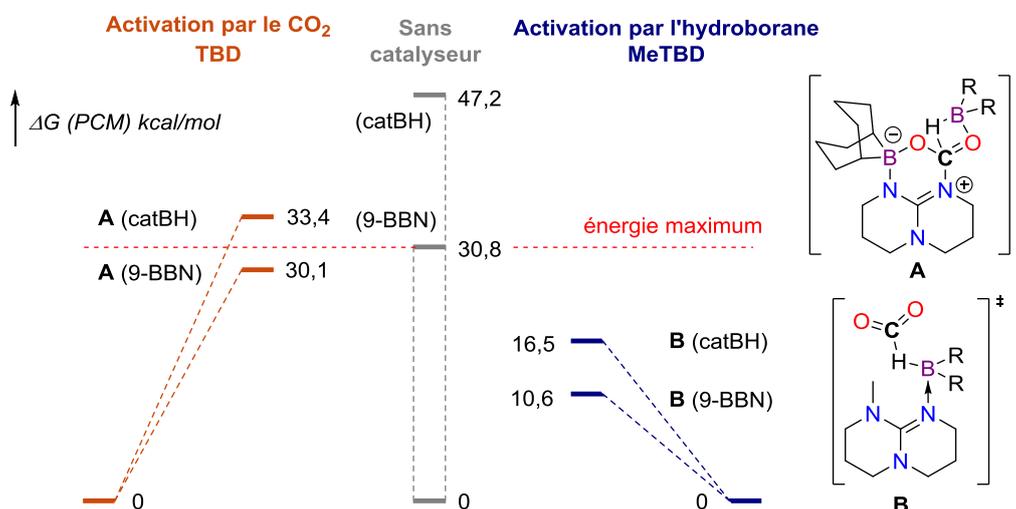


Figure 130 : Comparaison entre les deux voies d'activation déterminées pour l'hydroboration du CO₂ en méthanol

1.4. Comparaison entre les systèmes d'hydroboration verticale du CO₂

Depuis la découverte de l'hydroboration du CO₂ en 2010 et le début de ces travaux de thèse pour l'application de cette réaction en organocatalyse, la communauté scientifique s'est intéressée de près à cette nouvelle réaction et d'autres systèmes, avec des catalyseurs à base de métaux de transition ou avec des organocatalyseurs, ont été proposés pour promouvoir cette réaction. Ces travaux s'intéressent à plusieurs défis que soulève cette réaction : comprendre les mécanismes mis en jeu, isoler les intermédiaires de réduction (formoxyborane et acétalborane) ou les faire réagir *in situ* avec d'autres substrats, trouver de nouveaux catalyseurs et augmenter leurs activités, ou encore rechercher des catalyseurs qui permettent l'utilisation de BH₃.

Dans cette optique, Bontemps, Sabo-Etienne *et al.* ont poursuivi leur travaux mettant en jeu comme catalyseur un polyhydruure de ruthénium^[151, 158] (voir 1.1). Le mécanisme de la réaction a été étudié grâce notamment à l'identification de tous les intermédiaires de réaction grâce à du ¹³CO₂. D'autre part, par piégeage des intermédiaires grâce à une amine, la 2,6-bis(diisopropyl)aniline, suivi d'une hydrolyse, le produit de réduction C⁰, le formaldéhyde, a pu être obtenu avec un bon rendement de 74 % (Figure 131).

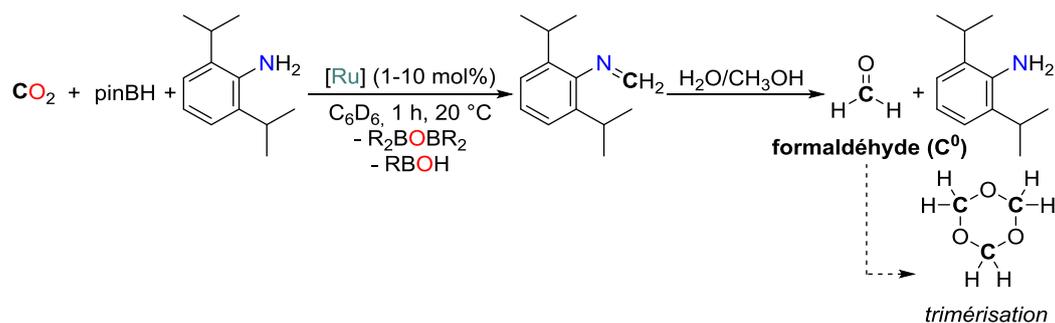


Figure 131 : Synthèse du formaldéhyde par hydroboration du CO₂ par Bontemps, Sabo-Etienne et al

Dans le même esprit, Shintani et Nozaki ont obtenu le produit de réduction C^{+II}, l'acide formique, grâce à un catalyseur à base de cuivre supporté par un ligand carbène *N*-hétérocyclique^[159] (Figure 132). Dans les faits, le CO₂ est réduit en formoxyborane et le complexe de cuivre n'est ensuite pas capable de catalyser la réduction vers les plus hauts degrés de réduction. Le formoxyborane ainsi formé est soit hydrolysé en milieu acide pour former l'acide formique (réaction 1, Figure 132), soit mis à réagir avec une amine pour former lentement un formamide après 45 h à 65 °C (réaction 2, Figure 132).

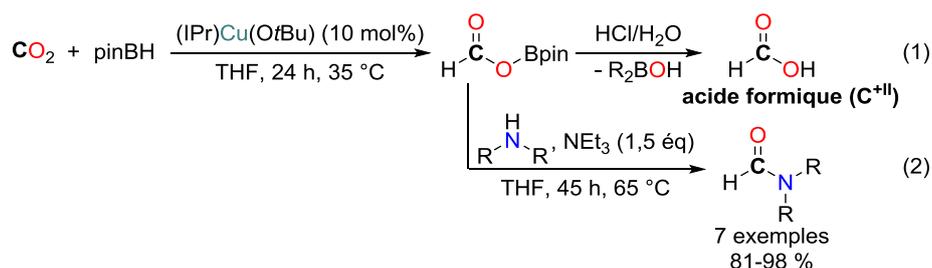


Figure 132 : Synthèse de l'acide formique par hydroboration du CO₂ par Shintani et Nozaki

Maron, Fontaine *et al.* se sont intéressés en 2013 à la synthèse d'une paire de Lewis frustrée phosphore/bore capable d'activer le CO₂ et de favoriser ainsi sa réduction par hydroboration^[160] (Figure 133). Avec 1 mol% de ce catalyseur par rapport à l'hydroborane, l'hydroboration du CO₂ est efficace à la fois avec le 9-BBN, le catBH, le pinBH et le BH₃·SMe₂ (réaction 2, Figure 133). Le mécanisme proposé passe par les insertions successives de l'hydroborane dans la liaison P–C de la paire de Lewis frustrée activant le CO₂ (réaction 1, Figure 133), amenant de cette manière en trois cycles les trois atomes d'hydrogène à l'atome de carbone^[161]. Une paire de Lewis frustrée similaire phosphore/aluminium a ensuite été rapportée pour cette réaction, avec des activités moindres que celle précédente^[162].

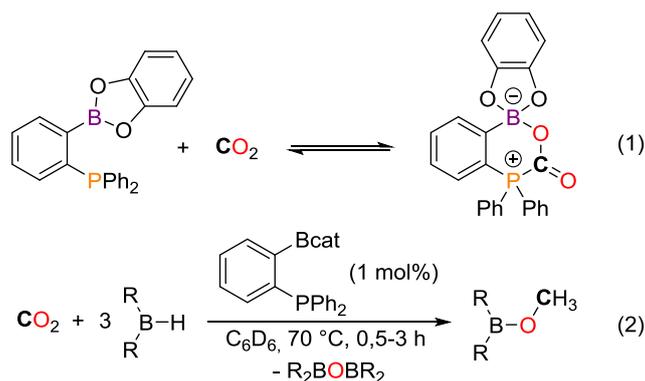


Figure 133 : Hydroboration du CO₂ catalysé par une paire de Lewis frustrée par Maron, Fontaine et al.

Enfin, Fontaine *et al.* se sont intéressés à trouver un organocatalyseur commercial permettant l'utilisation du BH₃·SMe₂ comme hydroborane^[163] (Figure 134). En effet, comme étudié dans cette thèse, des bases simples comme le TBD, le MeTBD, le DBU ou encore les bases de Verkade ne sont pas capables de promouvoir la réduction du CO₂ en présence de complexes de borane à température ambiante. Les auteurs montrent qu'en fait le DBU et le TBD ont une activité assez faible à 80 °C et que la Proton-sponge® peut être utilisée efficacement avec le BH₃·SMe₂ à 80 °C (TOF de 3,6 h⁻¹), alors que cette thèse montre que la Proton-sponge® ne peut être utilisée ni avec le 9-BBN ni avec le catBH à température ambiante. Le mécanisme proposé passe par l'activation de BH₃ par la Proton-sponge®, selon un mécanisme similaire à celui proposé pour l'hydroboration du CO₂ par le MeTBD (voir 1.3.2.2).

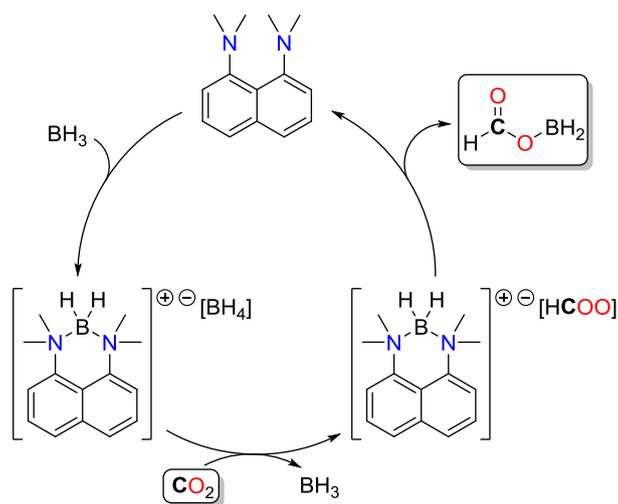
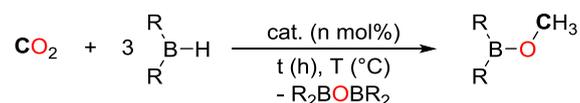


Figure 134 : Hydroboration du CO₂ catalysé par la Proton-sponge® par Fontaine et al

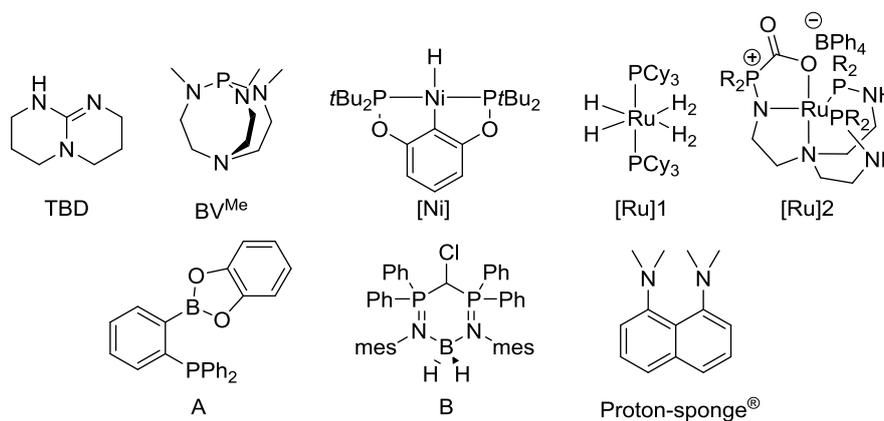
Enfin, d'autres groupes se sont intéressés ces dernières années à rechercher d'autres couples catalyseur/réducteur pour l'hydroboration du CO₂ vers le formoxyborane ou le méthoxyborane^[164].

Quelques systèmes sont comparés dans le Tableau 33 avec les valeurs de TON et de TOF rapportés par les auteurs ou calculées d'après les données fournies, dans des conditions de réactions similaires (réactions laissées sans rajout de catalyseur, d'hydroborane ou de CO₂ en cours de réaction, 1 bar de CO₂).

 Tableau 33 : Comparaison entre les activités rapportées pour l'hydroboration du CO₂


Entrée	Catal.	Taux (mol%)	R ₂ BH	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	TON	TOF (h ⁻¹)	Auteurs
1	TBD	2,5		20	27	90	26	0,93	
2		2,5		20	1,0	93	26	26	
3	BV ^{Me}	0,5	9-BBN	20	2,6	95	120	45	Cette thèse
4		0,01		20	192	96	6042	33	
5		0,5		70	0,40	94	100	288	
6	[Ni]	0,2	catH	20	1	nc	495	495	Guan <i>et al.</i> , 2010 ^[64a]
7	[Ru]1	10	pinBH	20	0,50	25	4,8	9,6	Sabo-E. <i>et al.</i> , 2012 ^[65a]
8	[Ru]2	1	pinBH	40	96	nc	9	0,09	Stephan <i>et al.</i> , 2012 ^[65b]
9		1	catBH	70	0,60	nc	86	143	
10		1	catBH	70	1,30	nc	92	56	
11	A	1	pinBH	70	2,9	nc	60	21	Fontaine <i>et al.</i> , 2013 ^[160a]
12		2	9-BBN	70	2,9	nc	34	12	
13		1	BH ₃ ·SMe ₂	70	1,1	nc	271	242	
14	B	10	BH ₃ ·SMe ₂	80	2	99	35	17	Mézaïlles <i>et al.</i> , 2015 ^[164b]
15		1	BH ₃ ·SMe ₂	80	2	99	313	157	
16	NaBH ₄	0,5	BH ₃ ·THF	20	12	87	174	15	Mizuta <i>et al.</i> , 2014 ^[164c]
17	P ^t Bu ₃	0,2	9-BBN	25	16	68	371	23	Stephan <i>et al.</i> , 2014 ^[164e]
18		0,02	9-BBN	60	32	98	5556	176	
19	Proton-s.	4	BH ₃ ·SMe ₂	80	21	99	75	3,6	Fontaine <i>et al.</i> , 2014 ^[163]

Nc indique que les valeurs ne sont pas précisées



Si ce tableau permet de dresser un ordre de réactivité général pour l'hydroboration du CO₂ en méthoxyborane, il est à prendre avec beaucoup de recul. En effet, chaque auteur ne donne pas de

façon précise la façon dont les TON et TOF ont été calculés. Dans tous les cas, ils sont calculés par rapport au nombre de liaisons B–H consommées. Le taux catalytique doit donc être calculé par rapport au nombre de liaison B–H introduites initialement (ce qui revient au nombre de moles pour le 9-BBN, le catBH et le pinBH, mais pour les complexes de BH₃ le taux catalytique doit donc être multiplié par trois). Ainsi, Fontaine *et al.* obtiennent des TOF élevés avec le BH₃·SMe₂, mais ils ne semblent pas avoir adapté les calculs de TON et TOF, qui devraient donc être trois fois plus faibles que ceux données par les auteurs (ce qui explique le TON d'environ 90 pour le catBH et le TON trois fois plus élevé de 270 pour le BH₃·SMe₂ alors qu'ils devraient être équivalents en fin de réaction). D'autre part, selon les rapports, le CO₂ est parfois mis en excès par rapport à l'hydroborane, parfois en défaut et parfois les données ne permettent pas de le savoir. Cela peut aussi influencer les valeurs calculées de TON et de TOF. Enfin, il n'est pas toujours précisé à quel moment de la réaction les TON/TOF ont été calculés (et donc pour quel rendement), alors que les TOF sont la plupart du temps plus élevés en début de réaction que vers la fin. Afin de pouvoir comparer de manière claire les activités de tous les systèmes proposés jusque-là, il faudrait pouvoir les tester en hydroboration avec les mêmes conditions (même quantité de liaisons B–H introduites, même quantité de CO₂ introduite, même température et même taux catalytique, TON et TOF calculés pour un même rendement donné) et comparer les TOF selon chaque hydroborane.

Néanmoins, malgré ce manque d'homogénéité entre les travaux rapportés qui empêche une comparaison précise, la tendance générale est que le catalyseur le plus actif reste le premier proposé, celui à base de nickel par Guan *et al.*, et que parmi les organocatalyseurs proposés, ceux à bases de phosphore, en particulier les bases de Verkade, donnent les meilleures activités.

2. Réduction du CO₂ en méthylamines

2.1. Réduction organocatalytique du CO₂ en méthylamines

2.1.1. Contexte et stratégie

Différents organocatalyseurs commerciaux (base de Lewis azotées, bases de Lewis phosphorées, carbènes *N*-hétérocycliques) capables de promouvoir la réduction à six électrons du CO₂ en méthanol par hydroboration ont pu être utilisés. Ils donnent des activités disparates, avec des TOF allant de 0,19 h⁻¹ à 26 h⁻¹ dans des conditions de réactions données identiques. Les méthylamines se situant au même degré d'oxydation que le méthanol (C^{-II}), la réaction de réduction du CO₂ en méthylamines par hydroboration a alors été envisagée.

Il s'agit alors d'essayer de lever les contraintes des deux méthodes mises au point précédemment pour la réduction du CO₂ en méthylamines par hydrosilylation (voir Chapitre 3) : temps de réaction longs, rendements souvent seulement bons à moyens, nécessité de deux organocatalyseurs pour la première méthode (BV^{Me}/B(C₆F₅)₃ dans le THF), inefficacité du procédé sur les amines aliphatiques pour la deuxième méthode (BV^{Me} dans l'acétonitrile) notamment. En passant par un intermédiaire formamide, la stratégie se heurte au fait que les bases de Lewis employées comme organocatalyseurs pour former le formamide ne peuvent pas ensuite le réduire par hydrosilylation (Figure 135, équation 1).

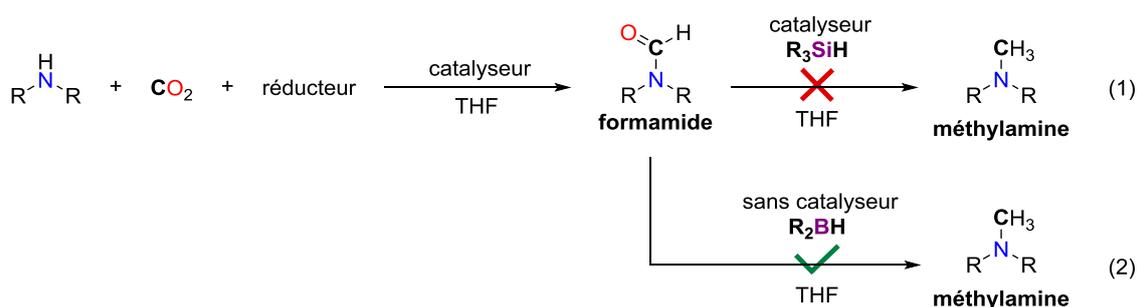


Figure 135 : Stratégies pour la réduction du CO₂ en méthylamine

Cet obstacle pourrait être levé par l'utilisation d'un hydroborane à la place d'un hydrosilane. En effet, ces réducteurs sont capables de réduire sans catalyseur les amides en amines, et donc les formamides en méthylamines. Ainsi, le *N*-méthylformanilide est réduit quantitativement en *N,N*-diméthylaniline par le 9-BBN et le catBH sans catalyseur après 1 h à 100 °C (Figure 136).

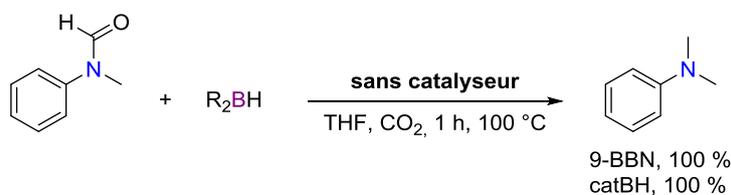


Figure 136 : Réducteur d'un formamide par hydroboration

La stratégie pour la réduction du CO₂ en méthylamine par hydroboration consiste alors à rechercher des organocatalyseurs capables de promouvoir la fonctionnalisation réductrice de l'amine et du CO₂ en formamide par hydroboration, lequel serait ensuite directement réduit par l'hydroborane en méthylamine (Figure 135, équation 2).

2.1.2. Choix de l'organocatalyseur

Afin de rechercher un organocatalyseur efficace pour cette réaction, les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour la réduction verticale du CO₂ sont d'abord reprises (9-BBN

comme réducteur, 1 bar de CO₂, THF comme solvant), avec en plus l'addition d'une amine, la diphenylamine. Deux réactions peuvent alors être envisagées dans le milieu : la réduction verticale du CO₂ en méthoxyborane, qui devient alors un sous-produit non désiré, et donc la fonctionnalisation de l'amine d'après l'approche diagonale.

En présence de 4 équivalents de 9-BBN, d'un équivalent de diphenylamine et de 1 mol% de TBD dans le THF, 5 % de méthyldiphenylamine sont observés après 36 h de réaction à 20 °C, ce qui apporte la preuve de concept de l'approche (Figure 137). Presque tout le 9-BBN est alors consommé vers la formation du méthoxyborane (CH₃OBBN), obtenu à 95 %.

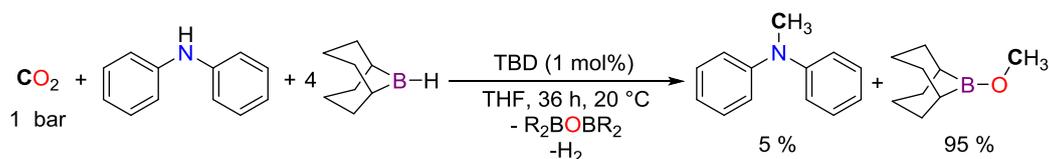


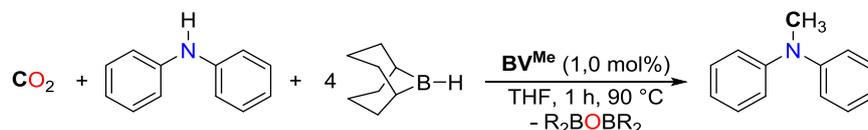
Figure 137 : Réduction du CO₂ en méthylamines catalysée par le TBD

Afin d'essayer de favoriser la fonctionnalisation de l'amine par rapport à la réduction verticale qui opère à 20 °C, une température plus élevée de 90 °C est choisie. Effectuer la même réaction mais à 90 °C donne alors un meilleur rendement de 59 % en méthyldiphenylamine, au bout de seulement 15 minutes de réaction. Aucune évolution des rendements n'est observée par la suite. Le 9-BBN non consommé pour la formation de la méthylamine donne de plus du méthoxyborane, montrant bien la compétition entre la réaction verticale et la réaction diagonale. Bien qu'encourageant, l'utilisation du TBD ne donne pas un rendement satisfaisant en méthylamine. Il faut alors trouver des organocatalyseurs capables d'être sélectifs vis-à-vis de la réaction diagonale.

Les différentes bases azotées, base phosphorées et carbènes *N*-hétérocycliques utilisés pour la synthèse du méthanol à partir du CO₂ ont alors été testés, dans les mêmes conditions que précédemment. Le temps de réaction est fixé à 1 h (Tableau 34). Sans catalyseur, la méthylamine n'est pas observée, montrant la nécessité d'un catalyseur (Tableau 34, entrée 1). Le MeTBD donne un rendement de 67 %, légèrement supérieur à celui du TBD (entrées 2 et 3). L'utilisation de carbènes *N*-hétérocycliques donne des rendements similaires, avec respectivement 52 % et 79 % pour l'IMes et l'IPr (entrées 4 et 5). L'utilisation de bases phosphorées simples comme PPh₃ ou P(NEt₂)₃ donne des rendements faibles, <45 %, (entrées 6 et 7), mais l'emploi des bases de Verkade permet d'obtenir des rendements supérieurs à 85 % (entrée 8–10). Le meilleur résultat est obtenu pour BV^{Me} et BV^{IPr}, qui permettent l'obtention du méthyldiphenylamine avec de très bons

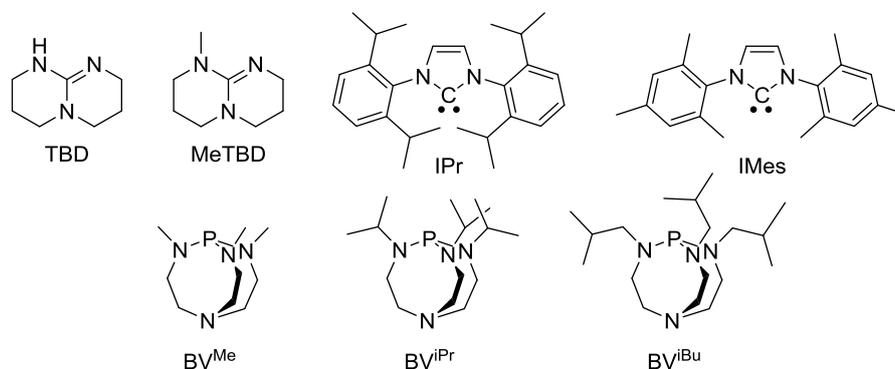
rendements de 91 % et 93 %. Ce système BV^{Me}/9-BBN est donc sélectif vers la méthylamine et est conservé pour étudier l'influence de différents paramètres.

Tableau 34 : Optimisation des conditions opératoires pour la méthylation des amines par hydroboration à partir du CO₂



Entrée	Catalyseur (mol%)	Hydroborane (éq.)	Temps (min)	Temp. (°C)	Solvant	Rendement (%)
Influence de l'organocatalyseur						
1	–	9-BBN (4)	15	90	THF	<1
2	TBD (1,0)	9-BBN (4)	15	90	THF	59
3	MeTBD (1,0)	9-BBN (4)	15	90	THF	67
4	IMes (1,0)	9-BBN (4)	15	90	THF	52
5	IPr (1,0)	9-BBN (4)	15	90	THF	79
6	PPh ₃ (1,0)	9-BBN (4)	15	90	THF	13
7	P(NEt ₂) ₃ (1,0)	9-BBN (4)	15	90	THF	43
8	BV ^{iBu} (1,0)	9-BBN (4)	15	90	THF	85
9	BV ^{iPr} (1,0)	9-BBN (4)	15	90	THF	93
10	BV ^{Me} (1,0)	9-BBN (4)	15	90	THF	91
Influence des paramètres						
11	BV ^{Me} (1,0)	catBH (4)	15	90	THF	<1
12	BV ^{Me} (1,0)	pinBH (4)	15	90	THF	<1
13	BV ^{Me} (1,0)	BH ₃ ·SMe ₂ (1,3)	15	90	THF	<1
14	BV ^{Me} (0,1)	9-BBN (4)	15	90	THF	70
15	BV ^{Me} (0,01)	9-BBN (4)	15	90	THF	4
16	BV ^{Me} (1,0)	9-BBN (3)	15	90	THF	61
17	BV ^{Me} (1,0)	9-BBN (4)	5	90	THF	65
18	BV ^{Me} (1,0)	9-BBN (4)	15	60	THF	57
19	BV ^{Me} (1,0)	9-BBN (4)	15	20	THF	6
20	BV ^{Me} (1,0)	9-BBN (4)	15	90	toluène	83
21	BV ^{Me} (1,0)	9-BBN (4)	15	90	pentane	50

Conditions de réaction : tube de Schlenk de 16 mL, diphénylamine (0,20 mmol), hydroborane (0,80 mmol), solvant (0,40 mL), CO₂ (1 bar, ≈ 7,5 éq). Rendements déterminés par CPG/SM en utilisant du mesitylène comme étalon interne après étalonnage et calculés par rapport à l'amine.



Changer l'hydroborane par le catBH, le pinBH ou le BH₃·SMe₂ ne permet pas d'obtenir le produit souhaité (entrée 11–13, Tableau 34). De plus, comme ces trois réducteurs ne sont pas

efficaces en réduction verticale catalysée par la BV^{Me}, les méthoxyboranes correspondants ne sont pas non plus observés à la fin de la réaction. Diminuer la charge catalytique diminue nettement le rendement, 70 % et 4 % de méthyldiphénylamine étant obtenus quand la BV^{Me} est introduite à 0,1 et 0,01 mol% respectivement (entrées 14 et 15). Le nombre d'équivalent d'hydroborane est aussi important puisque le rendement chute à 61 % lorsque 3 équivalents sont utilisés au lieu de 4 (entrée 16). De même, diminuer le temps de réaction à 5 minutes ne donne plus que 65 % de méthyldiphénylamine (entrée 17). Un temps de réaction d'au moins 15 minutes s'avère donc nécessaire. La température joue un rôle primordial, puisque qu'à 20 °C, la réaction diagonale ne se fait pas (6 %), le CO₂ et le 9-BBN étant consommé vers la formation du méthoxyborane. À 60 °C, le même problème est à noter, avec toutefois un meilleur rendement pour la réaction diagonale de 57 % (entrées 18 et 19). Enfin, changer le THF par le toluène donne un rendement similaire de 83 % tandis que le pentane ne permet d'obtenir que 50 % du produit souhaité, avec une conversion partielle de l'hydroborane (entrées 20 et 21). Les conditions optimales de l'entrée 10 (BV^{Me} 1 mol%, 4 éq. 9-BBN, THF, 90 °C, 1 bar de CO₂) ont alors été conservées et appliquées à diverses amines aromatiques et aliphatiques avec un temps de réaction de 1 h pour tester la robustesse du procédé.

2.1.3. Méthylation des amines secondaires

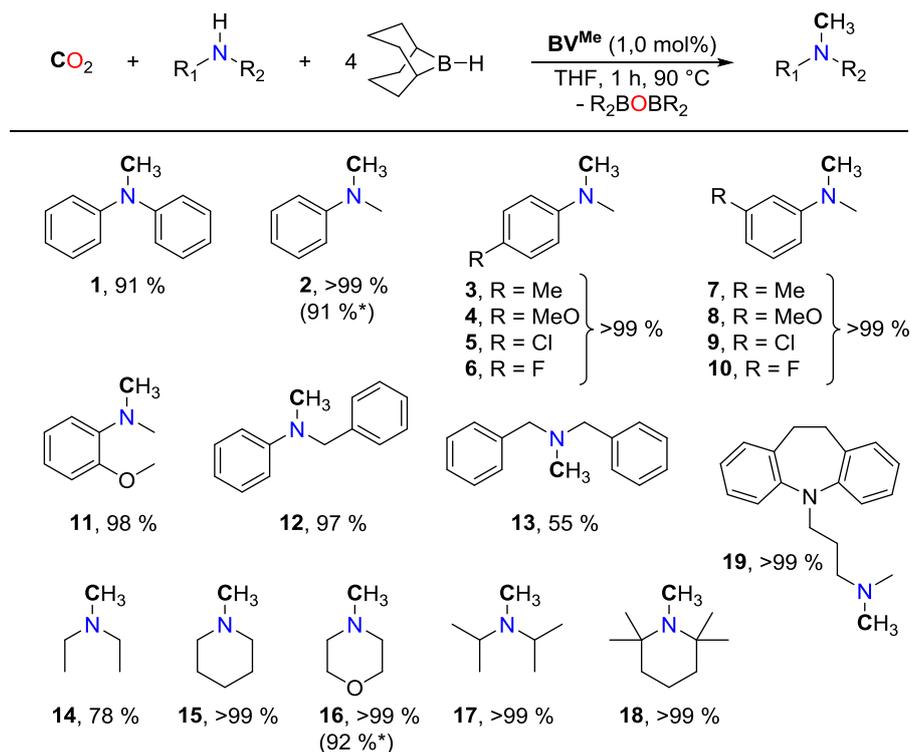
Des amines secondaires sont testées dans un premier temps (Figure 138). Pour toutes les amines testées, seuls trois produits sont observés en fin de réaction : l'amine, la méthylamine et des traces de méthoxyboranes. À chaque fois, la conversion de l'amine est égale au rendement en méthylamine et les formamides ne sont pas observés.

Des dérivés d'anilines secondaires avec différents substituants donneurs ou attracteurs sur le noyau aromatique en position *para* (**3** à **6**), *meta* (**7** à **10**) ou *ortho* (**11**) donnent à chaque fois un excellent rendement d'au moins 98 %, que ce soit pour le groupement le plus donneur (4-OMe, constante de Hammett σ de -0,27) ou le plus attracteur (3-Cl, constante de Hammett σ de +0,37). La présence de groupements attracteur ou donneur n'a donc pas d'influence notable sur le rendement de la réaction. La *N,N*-diméthylaniline (**2**) est de plus isolée après chromatographie sur gel de silice et donne un très bon rendement de 91 %.

De même, changer le méthyl de l'aniline de départ par un groupement benzyle donne aussi un excellent rendement de 97 % (**12**). La méthylation du benzylamine a été plus difficile, ne donnant que 55 % de méthylamine (**13**), suggérant que le procédé est plus difficilement transposable aux amines aliphatiques.

Il n'en est rien, car des amines secondaires aliphatiques peuvent aussi être méthylées avec d'excellents rendements suivant ce procédé. Des rendements de 78–99 % sont observés pour des petites molécules aliphatiques (**14** à **18**). Il est à noter que la réaction est même quantitative pour la 2,2,6,6-tétraméthylpiperidine, qui est pourtant une amine assez encombrée (**18**).

Enfin, une molécule plus complexe a été testée, la désipramine. Elle donne 99 % d'imipramine, une molécule active comme antidépresseur.

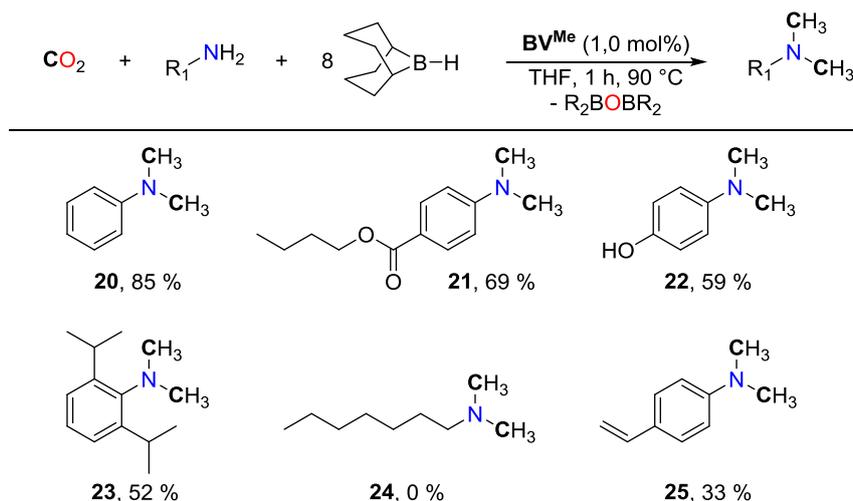


Conditions de réaction : tube de Schlenk de 16 mL, BV^{Me} (0,0020 mmol), amine (0,20 mmol), 9-BBN dimère (0,40 mmol, 4 éq. B-H), THF-d₈ (0,40 mL), CO₂ (1 bar). Rendements déterminés par RMN ¹H et/ou CPG/SM en utilisant du mésitylène comme étalon interne. Pour tous les exemples, la conversion de l'amine est égale au rendement de la méthylamine. * rendement isolé.

Figure 138 : Réduction du CO₂ en méthylamines à partir d'amines secondaires

2.1.4. Méthylation des amines primaires

Des amines primaires, plus difficiles à méthyler, ont ensuite été testées (Figure 139). D'autre part, des groupes fonctionnels ont été ajoutés sur ces amines primaires pour tester la chimiosélectivité du procédé vis-à-vis d'autres groupes fonctionnels, comme les esters et les alcènes. Les mêmes conditions opératoires que précédemment sont reprises (1 mol% de BV^{Me}, 1 h de réaction), mais avec 8 équivalents de 9-BBN au lieu de 4.



Conditions de réaction : tube de Schlenk de 16 mL, BV^{Me} (0,0020 mmol), amine (0,20 mmol), 9-BBN dimère (0,80 mmol, 8 éq. B-H), THF-d₈ (0,40 mL), CO₂ (1 bar). Rendements déterminés par RMN ¹H et/ou CPG/SM en utilisant du mésitylène comme étalon interne. Pour tous les exemples, la conversion de l'amine est égale au rendement de la diméthylamine.

Figure 139 : Réduction du CO₂ en méthylamines à partir d'amines primaires

En partant de l'aniline, la diméthylaniline est obtenue avec un bon rendement de 85 % (**20**). Il n'y a dans le milieu aucune trace de monométhylamine et de formamide. Les 15 % manquants sont simplement l'amine de départ qui n'a pas réagi. On peut alors supposer qu'une première méthylation a lieu pour former le *N*-méthylaniline, avant que la deuxième méthylation se fasse. La monométhylation a alors été entreprise.

Malheureusement, il n'est pas possible de monométyler l'aniline en diminuant la charge de 9-BBN à 3,5 équivalents. L'aniline est directement convertie en *N,N*-diméthylaniline avec un rendement de 94 % (il est calculé dans ce cas par rapport au 9-BBN, qui devient dans ces conditions le réactif limitant à la place de l'amine). Même des traces de monométhylation ne sont pas observées (Figure 141). La cinétique de conversion de la *N*-méthylaniline sous ces conditions est alors plus rapide que celle de l'aniline, ce qui justifie que l'aniline soit convertie jusqu'à l'amine diméthylée sans que l'amine monométhylée soit observée.

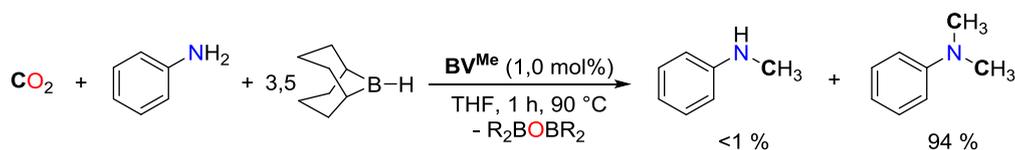


Figure 140 : Essai de monométylation d'une amine primaire

D'autres amines aromatiques primaires ont pu être diméthylées avec des rendements de 33–69 % et avec une bonne chimiosélectivité. La fonction ester de **21** n'est pas réduite, alors qu'il est généralement plus facile de réduire un amide qu'un ester. La diméthylaniline est obtenue avec un

bon rendement de 69 %, les 31 % restants étant l'amine de départ qui n'a pas réagi. Aucun produit éventuel de réduction de l'ester n'est observé, ce qui montre une excellente chimiosélectivité vis-à-vis de ces composés.

La présence d'un groupement hydroxyle (**22**) ne gêne pas la réaction, la méthylamine étant obtenue à 59 %, avec 41 % d'amine de départ. Le groupement hydroxyle reste intact dans le produit et le substrat qui n'a pas réagi. La conversion plus faible par rapport à celle de l'aniline peut en partie s'expliquer par le groupement hydroxyle qui peut former une liaison O–BR₂ avec l'hydroborane, qui est alors inutilement consommé. Cette liaison O–B est ensuite facilement clivable par hydrolyse en milieu acide ou directement par passage en CPG/SM.

Enfin, la double liaison C=C n'est pas réduite dans le cas de **25**, mais le rendement est faible (33 %). Le choix d'une amine primaire encombrée gêne la réaction, avec 52 % de méthylamine (**23**) contre 85 % dans la version non encombrée (**20**). L'heptylamine s'est montrée non réactive (**25**). Seul le méthoxyborane est observé, lequel consomme tout le 9-BBN du milieu réactionnel. Il est alors possible que les amines primaires aliphatiques ne soient pas suffisamment nucléophiles pour réagir, comparativement aux amines primaires aromatiques, qui ne posent aucun problème (Figure 139).

D'autre part, le 9-BBN est connu pour réduire lentement à température ambiante et sans catalyseur les cétones aromatiques en alkoxyboranes puis en alcool après hydrolyse^[61c]. La réduction de la 4-aminoacétophénone en présence de CO₂ et de 9-BBN devrait donc aboutir à la méthylation de la partie amine et à la réduction de la partie cétone en alkoxyborane (Figure 141). Ce n'est pourtant pas ce qui est observé. Si l'amine est bien méthylée, la cétone se réduit étonnamment en alcène et en alcane (Figure 141, équations 1 et 2). Avec 8 équivalents de 9-BBN (équation 1), un mélange de 4-vinyl-N,N-diméthylaniline (**25**, 36 %), du formamide correspondant (**26**, 35 %) et de 4-éthyl-N,N-diméthylaniline (**27**, 29 %) est obtenu. La présence du formamide est intéressante car celui-ci était postulé comme intermédiaire, mais n'avait pas été observé jusque-là. La présence des trois produits montre qu'une bonne partie du 9-BBN est consommé pour réduire la cétone. Il n'y en aurait alors plus assez pour réduire le formamide **26**. La proportion de 9-BBN est alors augmentée. Avec 12 équivalents de 9-BBN, le formamide est effectivement totalement réduit et les deux amines diméthylées sont obtenues en proportions similaires, 59 % pour l'alcène **25** et 41 % pour l'alcane **27** (équation 2).

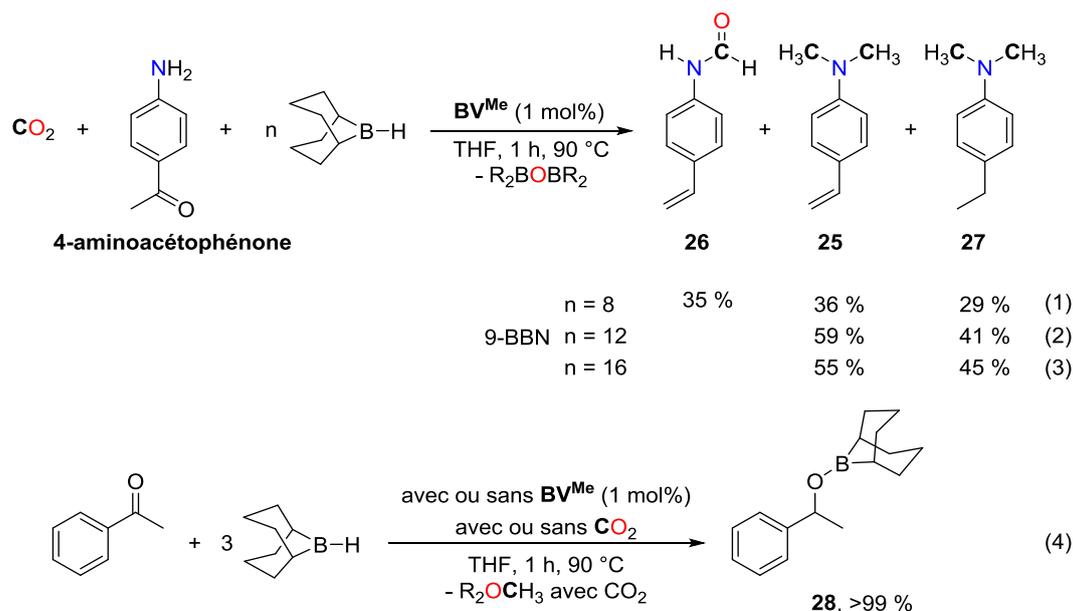


Figure 141 : Réduction du 4-aminoacétophénone et de l'acétophénone

Les doubles liaisons ne sont pas réduites sous ces conditions (**25**, Figure 139). **27** n'est donc pas issu de la réduction de **26**. Ce résultat est assez surprenant car il suggère qu'il est donc possible à la fois de désoxygéner et de déshydrater une cétone par le système BV^{Me}/9-BBN pour former en concurrence un alcène et un alcane, alors que l'alcool est attendu. Pourtant, la réduction de l'acétophénone avec ou sans catalyseur et avec ou sans CO₂ donne bien à chaque fois quantitativement l'alkoxyborane attendu, caractérisé *in situ* par RMN ¹H (équation 4). Il est donc possible que la présence d'un groupement amine en position *para* dans la 4-aminoacétophénone favorise soit la réduction concurrentielle de la cétone en alcène et en alcane, soit la réduction de la cétone en alcène puis en alcane. Pour vérifier ces deux hypothèses, la réaction est effectuée avec 16 équivalents de 9-BBN (équation 3). Sous ces conditions, des rendements similaires à ceux observés avec 12 équivalents de 9-BBN sont obtenus (55 % pour **26** et 45 % pour **27**).

Il semble donc qu'il y ait bien une concurrence entre la formation de l'alcène et celle de l'alcane et que le ratio ne peut pas être influencé par la quantité de 9-BBN. La réduction de l'alkoxyborane en alcane ou en alcène doit être gouvernée d'une certaine façon par le groupement amino en position *para*, mais la nature de cette influence n'a pas pu être démontrée. La formation de l'alcène devrait résulter d'une sorte de déshydratation intramoléculaire (Figure 142, chemin A) et celle de l'alcane de l'addition d'un équivalent de 9-BBN sur l'alkoxyborane, permettant la déshydrogénation (Figure 142, chemin B).

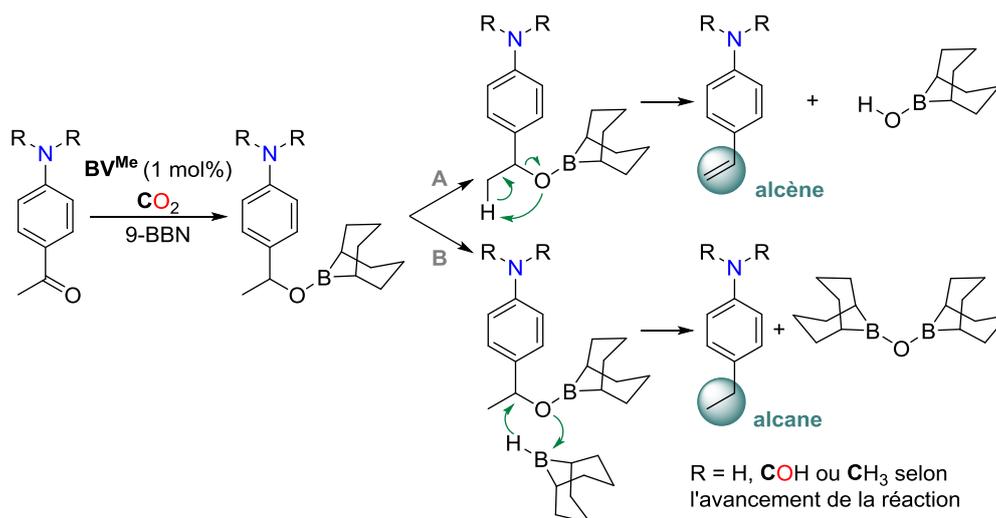
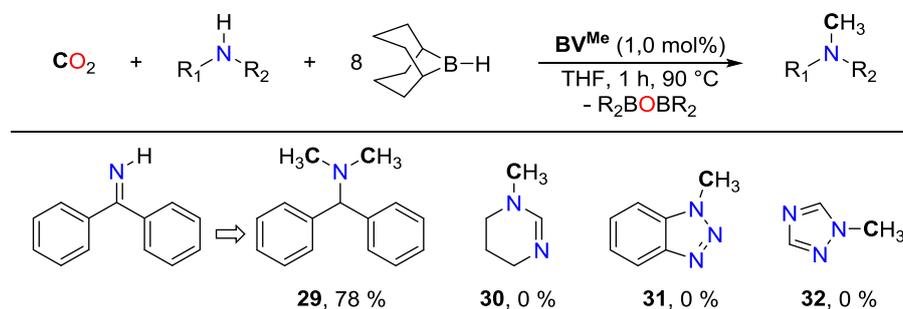


Figure 142 : Mécanismes proposés pour la formation des produits obtenus à partir de la réduction du 4-aminoacétophénone

2.1.5. Méthylation d'autres groupements azotés

Jusqu'à présent, la synthèse de méthylamines à partir du CO₂ a toujours été testée sur des amines. Cependant, la méthylation peut aussi être envisagée sur d'autres types de liaisons N–H suffisamment nucléophiles, comme des imines, des formamidines ou des *N*-hétérocycles (Figure 143).



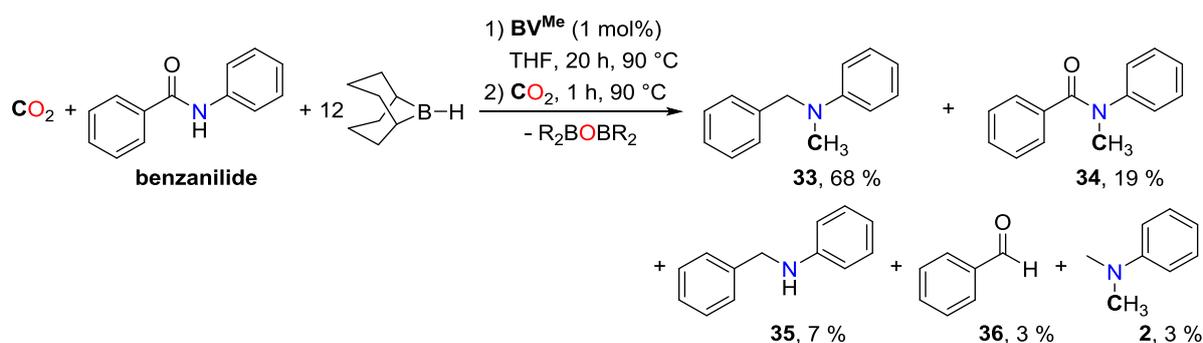
Conditions réactionnelles : tube de Schlenk de 16 mL, BV^{Me} (0,0020 mmol), composé azoté (0,20 mmol), 9-BBN dimère (0,80 mmol, 8 éq. B–H), THF-d₈ (0,40 mL), CO₂ (1 bar). Rendements déterminés par CPG/SM en utilisant du mésitylène comme étalon interne.

Figure 143 : Réduction du CO₂ en méthylamines à partir d'autres liaisons N–H

Le protocole est testé en premier lieu sur la benzophénone imine. L'imine n'est alors pas directement méthylée. Elle est d'abord réduite en amine primaire, puis donne la diméthylamine **29** avec un rendement de 78 %, caractérisée par RMN ¹H par un singulet à 4,06 ppm dans le THF-d₈ (1H), qui atteste de la réduction de l'imine en amine. Trois autres produits azotés ont ensuite été testés, la 1,4,5,6-tétrahydropyrimidine, le benzotriazole et le 1*H*-1,2,4-triazole, pour former leur produits azotés méthylés respectifs (**30**, **31** et **32**). Pour ces trois réactions, le milieu réactionnel devient blanc laiteux, alors que ceux de tous les autres substrats testés restent limpides. Les bruts réactionnels

n'ont pas pu être analysés par RMN ¹H, et les analyses par CPG/SM montrent la formation de plusieurs produits indéterminés, les rendements de **30**, **31** et **32** étant de 0 %. Le procédé n'a donc pas pu être transposé comme souhaité à ces autres groupements azotés.

La réaction est alors testée à partir d'un amide secondaire, le benzanilide (Figure 144). En effet, comme le 9-BBN réduit lentement les amides en amines sans catalyseur, on peut envisager de réduire l'amide dans un premier temps, puis d'ajouter du CO₂ pour former la méthylamine. Avec 12 équivalents de 9-BBN, la réaction est effectuée en deux étapes dans un seul récipient : d'abord la réduction de l'amide en amine (BV^{Me} à 1 mol%, 9-BBN, 20 h, 90 °C), puis ajout du CO₂ (1 h, 90 °C) pour obtenir la méthylamine. Cette procédure en deux étapes est rendue nécessaire par le fait que la réduction de l'amide en amine est assez lente. Ainsi, si le CO₂ est introduit initialement, il consomme rapidement le 9-BBN pour former le méthoxyborane, le réducteur n'étant plus alors en quantité suffisante pour former la méthylamine.



Conditions réactionnelles: tube de Schlenk de 16 mL, BV^{Me} (0,0020 mmol), amide (0,20 mmol), 9-BBN dimère (1,2 mmol, 12 éq. B-H), THF-d₈ (0,40 mL), CO₂ (1 bar). Rendements déterminés par CPG/SM en utilisant du mésitylène comme étalon interne.

Figure 144 : Réduction du CO₂ en méthylamines à partir d'un amide

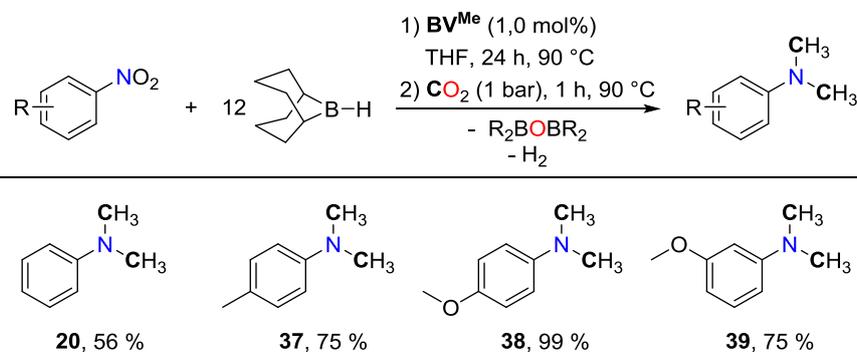
Dans ces conditions, on obtient bien l'amine attendue (**33**), avec un rendement moyen de 68 %. D'autres produits sont détectés, dont majoritairement le méthylamide **34** (19 %), qui provient de la méthylation directe de l'amide initial. Les autres produits sont l'amine **35** (7 %), qui n'a pas donc pas entièrement réagi en méthylation, et les produits **36** (3 %) et **2** (3 %), qui résultent d'une coupure partielle du benzanilide par le 9-BBN en **36** et en *N*-méthylaniline, laquelle est ensuite convertie en *N,N*-diméthylaniline (**2**). L'approche est donc transposable pour la réduction des amides en méthylamines.

2.1.6. Méthylation des groupements nitro

La lente réduction du nitrobenzène en aniline par le 9-BBN à température ambiante^[61c] suggère qu'il est possible d'aller plus loin dans la réduction du CO₂ en méthylamines. En partant d'un substrat contenant un groupement nitro (–NO₂), il serait donc possible de le réduire au préalable en amine primaire puis, après ajout de CO₂, en méthylamine (Figure 145). Le même procédé en deux étapes est alors repris (BV^{Me} à 1 mol%, 9-BBN, 24 h, 90 °C ; ajout du CO₂, 1 h, 90 °C).

Avec ce système, quatre diméthylamines aromatiques ont pu être obtenues avec des rendements allant de moyen à excellent de 56–99 %. Le cas de **38** est particulièrement notable car le produit souhaité est obtenu quantitativement alors qu'une réduction à 4 électrons (réduction du nitro) suivie de deux réductions à 6 électrons (méthylations) sont mises en jeu.

Le procédé est toutefois moins efficace qu'en partant directement de l'amine. Ainsi, 56 % de *N,N*-diméthylaniline (**20**) sont obtenus par cette méthode contre 85 % directement à partir de l'amine (Figure 139). Le procédé peut néanmoins être particulièrement intéressant en synthèse multi-étapes de méthylamines complexes, où il peut être préférable de garder sur les molécules intermédiaires un groupement nitro plutôt qu'un groupement amine, car celui-ci est beaucoup moins réactif, agissant alors comme une sorte de protection de l'amine avant sa méthylation par hydroboration.



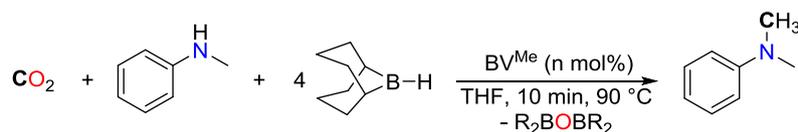
Conditions réactionnelles : tube de Schlenk de 16 mL, BV^{Me} (0,0020 mmol), amine (0,20 mmol), 9-BBN dimère (1,2 mmol, 12 éq. B–H), THF-d₈ (0,40 mL), CO₂ (1 bar). Rendements déterminés par RMN ¹H et/ou CPG/SM en utilisant du mésitylène comme étalon interne.

Figure 145 : Réduction du CO₂ en méthylamines à partir d'un nitro

2.1.7. Activité maximale du catalyseur

L'activité maximale de la BV^{Me} dans la réduction du CO₂ en méthylamines a ensuite été estimée en mesurant la valeur maximale du TOF, déterminée en utilisant un substrat simple, la *N*-méthylaniline (Tableau 35).

Tableau 35 : Détermination du TOF maximal de la réduction du CO₂ en méthylamine par hydroboration



Entrée	Cat. (n mol%)	Rdt (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	1,0	97	97	581
2	0,7	98	140	838
3	0,4	97	243	1455
4	0,3	97	323	1938
5	0,2	98	490	2934
6	0,1	63	630	3772
7	0,0	0	0	0

Conditions réactionnelles : tube de Schlenk de 16 mL, *N*-méthylaniline (0,20 mmol), 9-BBN dimère (0,4 mmol, 4 éq. B-H), THF (0,40 mL), CO₂ (1 bar). Rendements déterminés par CPG/SM en utilisant du mésitylène comme étalon interne.

Initialement, la *N,N*-diméthylaniline est obtenue quantitativement en 1 h avec 1 mol% de BV^{Me} (Figure 138), ce qui correspond à un TOF de 100 h⁻¹. Pour optimiser cette valeur de TOF, le temps de réaction est alors abaissé à 10 minutes et le taux catalytique progressivement diminué. Avec 1 mol%, le rendement est toujours excellent, avec 97 % de *N,N*-diméthylaniline obtenus, soit un meilleur TOF de 581 h⁻¹ (entrée 1). Le taux catalytique est descendu à 0,7 mol%, 0,4 mol%, 0,3 mol% et 0,2 mol%, pour lequel le rendement est toujours de 98 %, tandis qu'il chute à 63 % à 0,1 mol% (entrées 2–6). Cette valeur limite de 0,2 mol% est alors utilisée pour calculer l'activité maximale du catalyseur, ce qui correspond à un TOF de 2934 h⁻¹ pour un TON de 490.

Cette activité est directement comparée à celles des deux systèmes de réduction du CO₂ en méthylamines par hydrosilylation pour la *N*-méthylaniline (voir Chapitre 2). Avec le système BV^{Me}/B(C₆F₅)₃/THF, le TOF est de 0,83 h⁻¹ avec le PhSiH₃ et 0,70 h⁻¹ avec le PMHS (Tableau 36, entrées 1 et 2). Avec le système BV^{Me}/CH₃CN, le TOF est de 1,0 h⁻¹ avec le PhSiH₃, soit du même ordre de grandeur (entrée 3). Le système par hydroboration est donc environ 3000 à 4000 fois plus efficace que les deux systèmes par hydrosilylation. Il est donc plus particulièrement intéressant, d'autant plus qu'il est applicable aux amines aliphatiques et aromatiques, est applicable à d'autres groupements azotés et a une chimiosélectivité correcte.

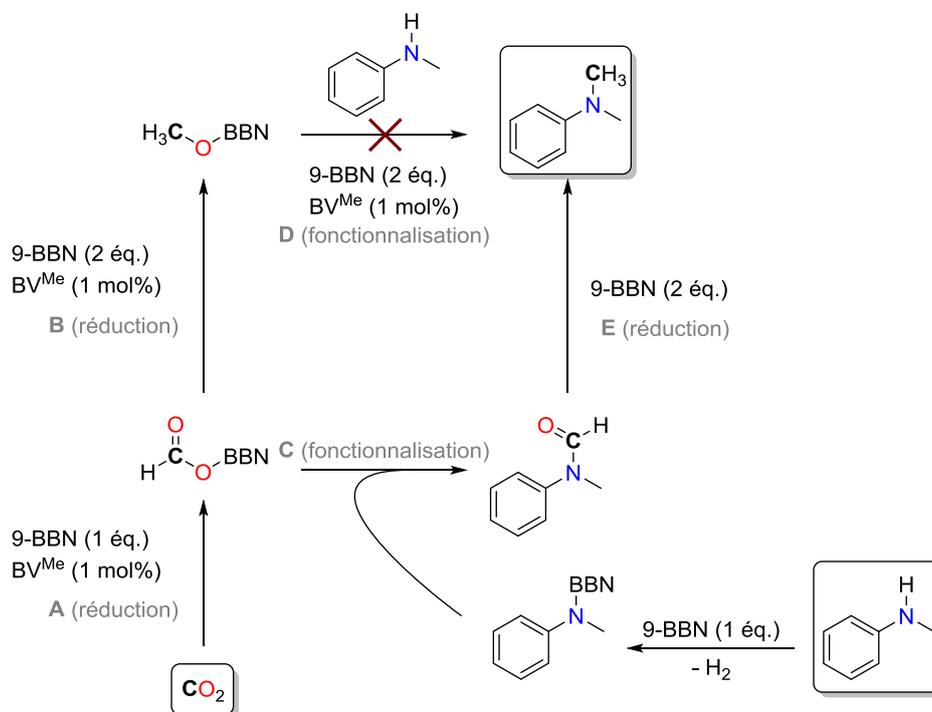
Tableau 36 : TOF des trois systèmes développés au cours de cette thèse

Entrée	Catalyseur (mol%)	Réducteur	Solvant	t (h)	T (°C)	Rendement (%)	TOF (h ⁻¹)
1	BV ^{Me} /B(C ₆ F ₅) ₃ (5)	PhSiH ₃	Toluène	24	100	100	0,83
2	BV ^{Me} /B(C ₆ F ₅) ₃ (5)	PMHS	Toluène	24	100	84	0,70
3	BV ^{Me} (5)	PhSiH ₃	CH ₃ CN	16	100	82	1,0
4	BV ^{Me} (0,2)	9-BBN	THF	0,17	90	98	2934

2.2. Mécanisme de la réaction

Le mécanisme de la réduction du CO₂ en méthylamines par hydroboration a ensuite été étudié. Différentes voies peuvent être envisagées ; elles sont représentées sur la Figure 146.

D'une part, les bases de Verkade sont un catalyseur très efficace pour la réduction verticale du CO₂ en méthoxyborane (voir 1.2). À 70 °C, la conversion du CO₂ en CH₃OBBN est complète au bout de seulement 20 minutes avec 0,5 mol% de BV^{Me}. Donc, dans les conditions de la méthylation (1 mol% de BV^{Me} et une température de 90 °C), la réduction verticale du CO₂ se fait aussi très rapidement (chemins A et B, Figure 146).


 Figure 146 : Mécanisme de la méthylation des amines par hydroboration à partir du CO₂

Un transfert du groupement méthyle du méthoxyborane (CH₃OBBN) sur l'amine pourrait alors être envisagé (chemin D, Figure 146), mais MeOBBN est un mauvais électrophile et la réaction ne se fait pas expérimentalement, que ce soit avec ou sans catalyseur et avec ou sans hydroborane.

La réduction du 4-aminoacétophénone (Figure 141) en formamide **26** avec 8 équivalents de 9-BBN suggère que des formamides sont formés au cours de la réaction. Une deuxième approche consiste alors à envisager l'addition nucléophile de l'amine sur un intermédiaire de la réduction verticale, typiquement le formoxyborane, qui est au même degré d'oxydation que les formamides (C^{III}).

Dans les faits, en présence de 9-BBN, les amines sont rapidement déshydrogénées pour former une liaison N–B, comme le montre la Figure 147 avec la *N*-méthylaniline, qui forme le composé **40**, caractérisé *in situ* par RMN ¹H. Quand le composé **40** est mis sous les conditions opératoires de la méthylation, la *N,N*-diméthylaniline (**2**) est alors obtenue quantitativement, montrant que le composé **40** est un intermédiaire (Figure 147).

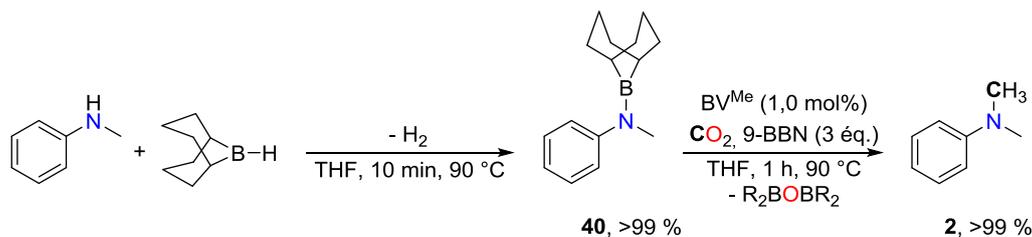


Figure 147 : Synthèse de l'intermédiaire N–B et réduction en méthylamine

Le chemin proposé pour accéder à la méthylamine est alors dans un premier temps la réduction du CO₂ en formoxyborane (HCOOBBN) (chemin A, Figure 146), qui sert alors d'électrophile pour la formation de la liaison N–C par addition nucléophile de l'amine préalablement borée (chemin C, Figure 146). Un formamide est alors formé. Il est ensuite réduit en méthylamine par le 9-BBN, cette dernière étape n'étant pas catalytique (chemin E, Figure 146). Il y a alors une compétition entre la réduction diagonale et la réduction verticale. Celle-ci doit se faire jusqu'au formoxyborane mais pas jusqu'au méthoxyborane. Il faut donc que l'étape C (fonctionnalisation de l'amine borée) soit plus rapide que l'étape B (réduction du formoxyborane en méthoxyborane).

Ce mécanisme est en adéquation avec les conditions d'optimisation de la réaction. En effet, une température élevée de 90 °C favorise l'addition nucléophile de l'amine borée (chemin C). C'est pourquoi à 20 °C, le méthoxyborane est le produit majoritairement obtenu, car l'addition nucléophile de l'amine borée ne se fait pas, entraînant la réduction non souhaitée du formoxyborane en

CH₃ avec le carbone nucléophile d'un hétérocycle^[166], et le troisième de le coupler avec un alcyne vrai^[167]. Ces trois méthodes permettent d'ajouter de nouveaux groupements fonctionnels sur la méthylamine, qui peuvent à leur tour être mis à réagir avec d'autres substrats.

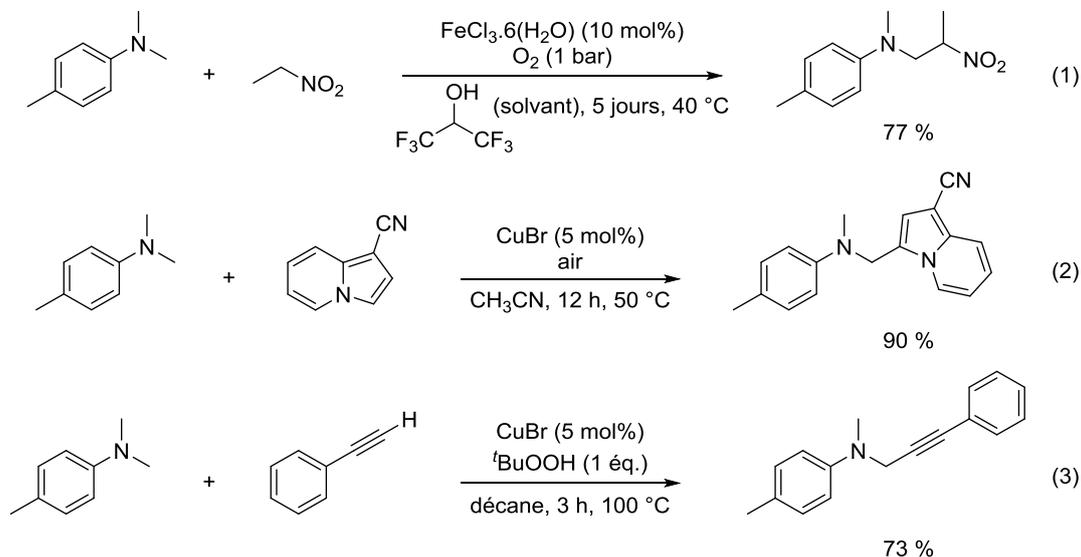


Figure 149 : Exemples de réactions à partir d'une méthylamine

2.4. Méthylation des amines avec BH₃

Le seul hydroborane qui s'est montré réactif en présence des bases de Verkade est le 9-BBN. Lors de la réaction, l'économie d'atome sur le réducteur n'est alors pas satisfaisante puisque les huit atomes de carbone du 9-BBN sont perdus (4,2 % des atomes utilisables dans le 9-BBN contre 23 % dans BH₃·SMe₂). Il serait donc intéressant de proposer un système efficace pour cette réaction avec un complexe de BH₃. Ceux-ci sont néanmoins plus réactifs et auront une moins bonne chimiosélectivité.

Au cours de ces travaux de thèse, Fontaine *et al.* ont rapporté que la Proton-sponge[®] est capable de promouvoir la réduction verticale du CO₂ par le BH₃·SMe₂ (voir 1.4). La Proton-sponge[®] pourrait donc permettre d'effectuer la réaction diagonale. Un essai de méthylation de la diphenylamine par le BH₃·THF en solution dans le THF catalysé par 5 mol% de Proton-sponge[®] a donc été entrepris (Figure 150). La manipulation est particulièrement aisée : le catalyseur et l'amine sont pesés, puis la solution commerciale de BH₃·THF est ajoutée et enfin le CO₂ est introduit. Avec ce système, il est effectivement possible de parvenir à la *N*-méthyldiphenylamine, mais avec un rendement faible de 35 %. Ce résultat montre toutefois qu'il est possible d'utiliser des complexes de borane pour la réduction du CO₂ en méthylamines et constitue un résultat préliminaire encourageant pour la mise au point d'un tel système.

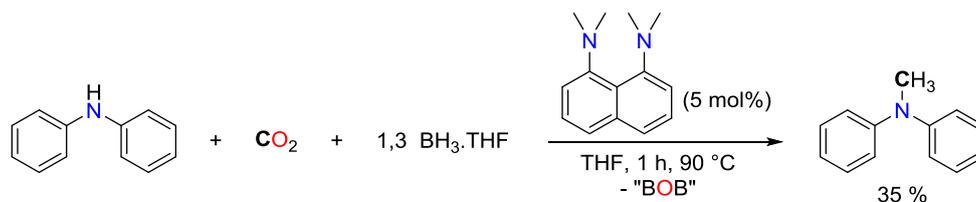


Figure 150 : Réduction du CO₂ en méthylamine catalysé par la Proton-sponge®

2.5. Synthèse de traceurs isotopiques par méthylation des amines

La réduction du CO₂ en méthylamines par hydroboration peut trouver une application dans la synthèse de traceurs isotopiques. Les traceurs isotopiques sont utilisés en biochimie et en chimie pour déterminer les interactions chimiques ayant lieu lors d'un métabolisme ou lors d'une réaction chimique. Ils possèdent par définition au moins un atome qui est remplacé par un isotope non majoritaire de cet atome, radioactif ou non, du ¹¹C, ¹³C ou ¹⁴C pour le carbone par exemple (occurrence du carbone : ¹²C 98,93 %, ¹³C 1,07 %, ¹⁴C traces ; ¹¹C artificiel). Ces traceurs isotopiques, qui ont exactement les mêmes propriétés chimiques que les molécules non marquées, ont des propriétés physiques différentes et sont ainsi très facilement observables et traçables par RMN ou par spectrométrie de masse dans un organisme ou un environnement. Par exemple, la RMN du carbone repose sur la détection des ¹³C. Une molécule organique normale ne contient que 1,07 % de ¹³C, contre 100 % lorsque les atomes sont tous des ¹³C, rendant la sensibilité des mesures beaucoup plus importante avec un traceur isotopique marqué ¹³C. Pour les autres atomes, l'iode 131 est par exemple couramment utilisé dans le milieu médical comme marqueur de la thyroïde et le phosphore 32 en biologie pour étudier le cycle du phosphore issu des engrais dans les plantes.

Grâce à son efficacité et à sa rapidité, la réaction de méthylation des amines par hydroboration avec du CO₂ marqué peut être envisagée comme une technique de choix pour la synthèse de traceurs isotopiques à base de carbone. L'intérêt de la méthode est avant tout pratique. En effet, une réaction de marquage isotopique par méthylation d'amine est classiquement faite avec du iodométhane marqué (¹³CH₃I) ou de l'acide formique marqué (H¹³COOH)^[168]. Mais dans les faits, l'iodométhane marqué est lui-même préparé à partir de CO₂ marqué à partir de deux procédés. Typiquement, du ¹³CO₂ est ajouté dans une solution de LiAlH₄ dans le THF pour former du ¹³CH₃OH, suivi d'un ajout d'acide iodhydrique pour former le ¹³CH₃I (Figure 151, équation 1). La deuxième technique consiste à réduire le ¹³CO₂ en ¹³CH₄ en présence de nickel puis à faire une iodation avec I₂ pour obtenir le ¹³CH₃I (Figure 151, équation 2)^[169]. Utiliser directement du CO₂ marqué pour la méthylation d'amines sans passer par la synthèse préalable de l'iodométhane marqué permet donc de supprimer une étape de synthèse. L'intérêt est alors aussi économique, les molécules marquées

étant assez chères, par exemple environ 13 900 €.mol⁻¹ pour du ¹³CH₃I et 17 300 €.mol⁻¹ pour du H¹³COOH, contre 6600 €.mol⁻¹ pour du ¹³CO₂, qui est donc environ deux fois moins cher⁶.

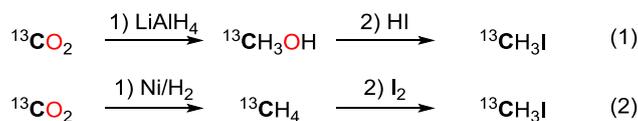
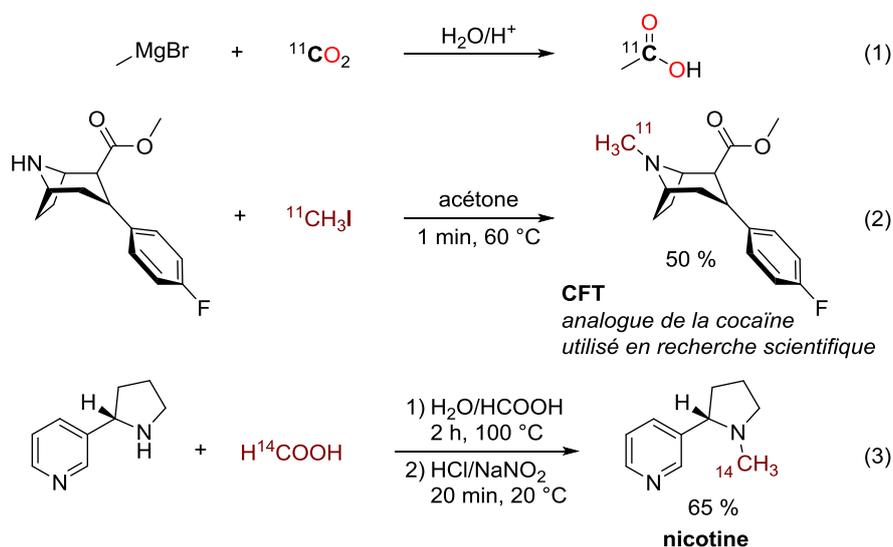


Figure 151 : Synthèse d'iodométhane marqué à partir de CO₂ marqué

Il existe tout de même quelques rares exemples d'utilisation directe de CO₂ marqué pour former des molécules comme de l'acide acétique ou de l'acide palmitique (Figure 152, équation 1)^[169a], mais les techniques de marquages au carbone pour faire des alcools méthylés ou des amines méthylées continuent d'être classiquement effectuées avec de l'iodométhane marqué, alors que la synthèse directe de tels composés à partir de CO₂ est envisageable.



(1) Synthèse de l'acide acétique à partir de dioxyde de carbone marqué (2) Synthèse du CFT à partir d'iodométhane marqué (3) Synthèse de la nicotine à partir d'acide formique marqué

Figure 152 : Synthèse de traceurs isotopiques contenant du carbone marqué.

Par exemple, le CFT ((-)-2-β-Carbométhoxy-3-β-(4-fluorophényl)tropane) marqué ¹¹C, une drogue stimulante analogue à la cocaïne utilisé en recherche comme traceur isotopique pour comprendre le métabolisme des alcaloïdes dans le corps humain ou pour tracer la dopamine dans le cerveau, le neurotransmetteur précurseur de l'adrénaline, est synthétisé en laboratoire à partir d'iodométhane marqué avec un rendement de 50 % (Figure 152, équation 2)^[170]. De même, la

⁶ Prix calculés en février 2015 à partir de ceux du fournisseur Sigma-Aldrich pour une bouteille d'un litre de ¹³CO₂, un flacon d'un gramme de ¹³CH₃I et un flacon d'un gramme de H¹³COOH.

nicotine marquée ¹⁴C peut être obtenue à partir d'acide formique marqué avec un rendement de 65 % (Figure 152, équation 3)^[171]. Ces rendements moyens sont à améliorer.

En collaboration avec Davide Audisio et Frédéric Taran du Laboratoire de Marquage au Carbone 14 du CEA Saclay, la synthèse de méthylamines marquées à partir de ¹³CO₂ et de ¹⁴CO₂ a donc été essayée sur deux molécules, (Figure 153). D'un côté l'imipramine, un antidépresseur utilisé pour traiter les douleurs neuropathiques, à partir de la désipramine, de l'autre la nicotine, à partir de la nornicotine.

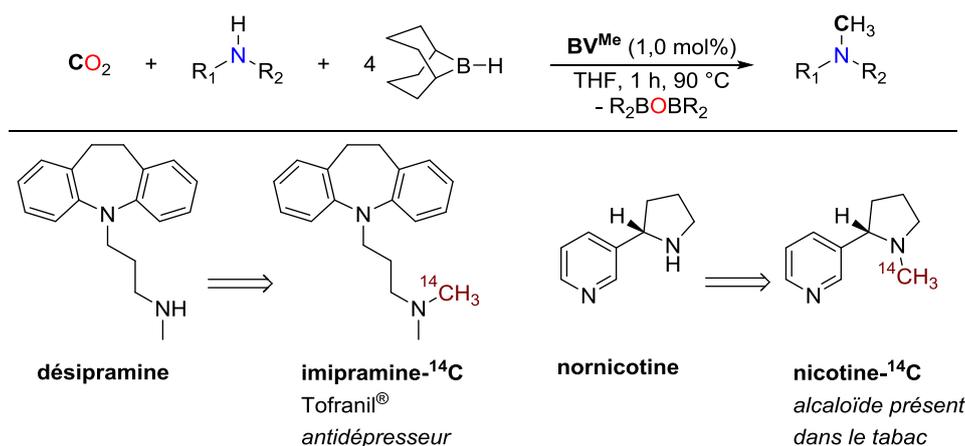


Figure 153 : Synthèses envisagées de traceurs isotopiques par méthylation des amines par hydroboration à partir du CO₂

En appliquant les conditions opératoires développées pour la méthylation des amines par hydroboration à partir du CO₂ (BV^{Me} 1 mol%, 9-BBN, 1 h, 90 °C), l'imipramine peut effectivement être obtenue avec un excellent rendement de >99 % à partir de CO₂ ou de ¹³CO₂ (Figure 138). Le cas du ¹⁴CO₂ a posé plus de problèmes. En effet, le CO₂ et le ¹³CO₂ sont commercialisés conditionnés en bouteille, au contraire du ¹⁴CO₂ qui est usuellement généré au Laboratoire de Marquage au Carbone 14 à partir de carbonate de baryum (withérite, BaCO₃). En présence d'un acide, il libère du chlorure de baryum et du ¹⁴CO₂, qui est transféré au milieu réactionnel contenant l'amine, le catalyseur et l'hydroborane grâce à un point froid créé sous le récipient de méthylation par un bain d'azote liquide (Figure 154).

Avec cette contrainte, il est plus difficile de s'assurer que la quantité de ¹⁴CO₂ transféré est la même que celle introduite lorsque le CO₂ est ajouté à partir d'une bouteille à partir des techniques classiques de tubes de Schlenk, utilisées pour la méthylation à partir de CO₂ non marqué ou de ¹³CO₂. Deux essais ont été menés à partir de deux quantités différentes de Ba¹⁴CO₃. Malheureusement, seules des traces (<10 %) d'imipramine-¹⁴C ont été obtenues avec ces deux essais. Il est donc probable que la quantité de CO₂ transférée n'était pas suffisante pour obtenir le rendement

quantitatif observé avec du CO₂ non marqué. À cause du prix élevé du Ba¹⁴CO₃, la réaction n'a toutefois pas été tentée avec une quantité plus élevée de carbonate de baryum, le but de démontrer la faisabilité de l'approche ayant tout de même été atteint. Seule une contrainte technique et non chimique a donc empêché d'obtenir de l'imipramine-¹⁴C avec un rendement satisfaisant.

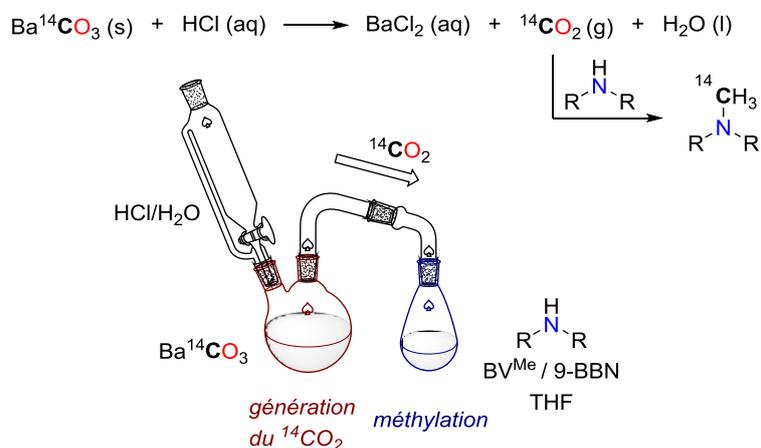


Figure 154 : Génération de ¹⁴CO₂ à partir de carbonate de baryum et montage du procédé

La synthèse de la nicotine à partir de la nor nicotine a aussi été testée. En effet, les excellents rendements de méthylation obtenus à partir d'amines aliphatiques sont encourageants quant à la méthylation de la nor nicotine. Seuls deux essais ont pu être fait à cause du prix de la nor nicotine (environ 270 € pour 25 mg). À partir de CO₂ non marqué, le seul produit détecté par CPG/SM à l'issue de la réaction était effectivement le produit souhaité, la nicotine. Cependant, à cause de la faible quantité de nor nicotine à disposition, une calibration n'a pas été effectuée. S'il est probable que le rendement de la réaction soit effectivement quantitatif, les contrôles effectués ne suffisent pas pour se permettre de l'affirmer. Le deuxième essai a été fait directement à partir de Ba¹⁴CO₃ et, comme précédemment, un rendement très faible <10 % a malheureusement été obtenu.

Malgré les complications techniques rencontrées pour la synthèse de méthylamines marquées à partir de ¹⁴CO₂, la faisabilité de l'approche a été démontrée à partir de ¹³CO₂, où la synthèse d'imipramine-¹³C a été effectuée efficacement. Cette nouvelle méthode catalytique de synthèse de traceurs isotopiques est particulièrement prometteuse pour son côté pratique, son coût et son efficacité, et étend l'intérêt de la réaction de méthylation des amines.

À la suite de ces travaux, le Laboratoire de Marquage au Carbone 14 s'est équipé de bouteilles de ¹⁴CO₂ pour effectuer la méthylation des amines. Actuellement, il travaille avec le laboratoire pour appliquer une ou plusieurs des méthodes de réduction du CO₂ en méthylamines

avec du ¹⁴CO₂. La première contrainte est d'essayer de perdre le moins possible de ¹⁴CO₂ à cause de son prix.

3. État de l'art sur la réduction du CO₂ en méthylamines

3.1. Contexte

Lorsque ces travaux de thèse ont été débutés en octobre 2012, le laboratoire d'accueil était en train de finaliser ses travaux sur le premier rapport de réduction du CO₂ en méthylamines par catalyse homogène^[45]. Cette thèse avait alors pour but entre autres de poursuivre ces travaux en proposant d'autres systèmes, en explorant d'autres types de catalyseurs et de réducteurs pour améliorer les rendements de cette nouvelle réaction. Si trois systèmes ont pu être mis au point au cours de cette thèse, cette réaction a aussi suscité un grand intérêt par la communauté internationale, tant et si bien qu'en seulement deux ans, une douzaine de systèmes ont été rapportés pour cette nouvelle réaction, par autant de groupes différents, à tel point que certains systèmes similaires ont même été développés en parallèle par des groupes différents.

Ces travaux se sont focalisés sur plusieurs aspects, dont moduler le réducteur (hydrosilanes, hydroboranes, dihydrogène), varier les catalyseurs (catalyseurs à base de métaux nobles, catalyseurs à base de métaux abondant, organocatalyseurs, catalyseurs hétérogènes) ou encore utiliser du CO₂ généré à partir de la déshydrogénation de l'acide formique. Tous ces systèmes sont résumés chronologiquement dans les Tableau 37 et Tableau 38. Ils présentent chacun des avantages et des inconvénients et répondent à des contraintes variées. Dans l'ensemble, les activités des systèmes sont bonnes, mais très peu d'exemples de rendements >90 % sont rapportés.

Les systèmes sont présentés et discutés ci-après, classés selon le réducteur utilisé. Les systèmes par hydrogénation mettent tous en jeu des catalyseurs à base de métaux nobles, sauf un à base de cuivre en catalyse hétérogène. Les systèmes par hydrosilylation sont beaucoup plus variés, plusieurs stratégies différentes ayant été mises en point. Enfin, il n'existe qu'un seul système par hydroboration, par organocatalyse, celui présenté dans cette thèse.

Tableau 37 : Systèmes rapportés pour la réduction du CO₂ en méthylamines classés chronologiquement

Entrée	Catalyseur (mol%)	Réducteur (éq. ou P)	P(CO ₂) (bar)	t (h)	T (°C)	Solv.	Ex ^b	70/90 ^c	Auteurs
1 ^[45]	IPrZnCl ₂ (5)	PhSiH ₃ (2 éq.)	1	20-72	100	THF	27	4 (2)	Cantat <i>et al.</i> , 2013
2 ^[172]	[RuCl ₂ (dmsO) ₄] (2) / BuPAD ₂ (4)	PhSiH ₃ (2 éq.)	30	10-36	100	Tol.	22	20 (3)	Beller <i>et al.</i> , 2013
3 ^[173]	[Ru-(triphos)(tmm)] (2,5) / HNTf ₂ (5)	H ₂ (60 bar)	20	10-48	150	THF	12	9 (0)	Leitner <i>et al.</i> , 2013
4 ^[174]	[Ru(acac) ₃] (1) / triphos (2) / MSA (1,5)	H ₂ (60 bar)	20	24-36	140	THF	30	28 (8)	Beller <i>et al.</i> , 2013
5 ^[175]	CuAlO _x (40)	H ₂ (70 bar)	30	48	170	hexane	34	27 (1)	Shi <i>et al.</i> , 2014
6 ^[176]	PtMoO _x /TiO ₂ (2)	H ₂ (50 bar)	5	24	200	–	10	7 (3)	Shimizu <i>et al.</i> , 2014
7 ^[177]	Fe(acac) ₂ (10) / PP ₃ (10)	PhSiH ₃ (2 éq.)	1	18	100	THF	4	1 (0)	Cantat <i>et al.</i> , 2014
8 ^[178]	[Pt] (0,5) / dppp	PhSiH ₃ (5 éq.)	HCOOH ^a (1,5 éq.)	18	20-60	<i>n</i> Bu ₂ O	30	28 (15)	Beller <i>et al.</i> , 2014
9 ^[179]	Pd/CuZrO _x (0,75)	H ₂ (25 bar)	10	30	150	octane	27	19 (3)	Shi <i>et al.</i> , 2014
10 ^[180]	BV ^{Me} (1)	9-BBN (4 éq.)	1	1	90	THF	29	22 (16)	Cantat <i>et al.</i> , 2014,
11 ^[149]	IMes (5)	Ph ₂ SiH ₂ (3 éq.)	1	24-48	50	DMF	27	22 (0)	Dyson <i>et al.</i> , 2014
12 ^[181]	Ru(COD)(methylallyl) ₂ (1) / triphos (1) / MSA (1,5)	H ₂	HCOOH ^a (6 éq.)	24	150	THF	19	3 (0)	Cantat <i>et al.</i> , 2014
13 ^[182]	[(dippe)Ni(μH)] ₂ (4)	PhSiH ₃ (2 éq.)	4	12-20	80-100	THF	8	0 (0)	García <i>et al.</i> , 2014
14	BV ^{Me} /B(C ₆ F ₅) ₃ (5)	PhSiH ₃ (2 éq.)	1	24	100	toluène	16	10 (5)	Cantat <i>et al.</i> , 2015
15	BV ^{Me} /B(C ₆ F ₅) ₃ (5)	PMHS (6 éq.)	1	24	100	toluène	9	6 (0)	Cantat <i>et al.</i> , 2015
16	BV ^{Me} /B(C ₆ F ₅) ₃ (5)	PhSiH ₃ (2 éq.)	1	16	100	CH ₃ CN	4	3 (0)	Cantat <i>et al.</i> , 2015

^aCO₂ et H₂ générés à partir de HCOOH ; ^bnombre d'exemples de substrats méthylés ; ^crendements >70 % d'une part (bons rendements) et >90 % d'autre part (très bon rendements). Les travaux développés pendant cette thèse sont sur fond orange.

Tableau 38 : Classement des systèmes selon le réducteur et le catalyseur

	Métal noble	Métal abondant	Organocatalyseur
Dihydrogène H ₂	[Ru-(triphos)(tmm)]/HNTf ₂ [Ru(acac) ₃]/triphos/MSA PtMoO _x /TiO ₂ Pd/CuZrO _x	CuAlO _x	–
Hydrosilane R ₃ SiH	[RuCl ₂ (dmsO) ₄]/BuPAD ₂ – PhSiH ₃	IPrZnCl ₂ – PhSiH ₃ Fe(acac) ₂ /PP ₃ – PhSiH ₃ [(dippe)Ni(μH)] ₂ – PhSiH ₃	IMes – Ph ₂ SiH ₂ BV ^{Me} /B(C ₆ F ₅) ₃ – PMHS BV ^{Me} – PhSiH ₃
Hydroborane R ₂ BH	–	–	BV ^{Me} – 9-BBN

3.2. Méthylation par hydrosilylation

3.2.1. Catalyseurs à base de métaux

La réduction du CO₂ en méthylamines par catalyse homogène a été découverte en 2013 par le laboratoire d'accueil en utilisant du PhSiH₃ comme réducteur associé à 5 mol% d'un catalyseur à base de zinc (IPrZnCl₂)^[45] (Figure 155). Ce choix avait été motivé par le fait que les complexes de zinc sont connus pour être capables de réduire les fonctions carbonyles, donc les formamides, alors supposés comme intermédiaires de la réaction. Dans le même temps, Beller *et al.* ont rapporté la réaction avec un complexe à base de ruthénium avec une pression en CO₂ de 30 bar^[172] (Figure 155). Ces conditions plus dures permettent d'avoir de meilleurs rendements que le système au Zn. Deux autres systèmes, respectivement à base de fer^[177] et de nickel^[182], ont ensuite été proposés, avec des conditions similaires de 12-20 h à 80-100 °C (Figure 155). Les activités sont assez faibles et très peu d'exemples sont donnés, le système au Fe étant majoritairement appliqué à la synthèse de formamides à température ambiante, et celui au Ni à la synthèse de méthylurées. Pour ces quatre systèmes, la réduction de l'intermédiaire formamide requiert une température supérieure à 100 °C. Pour les systèmes au Zn et au Ru, des amines aromatiques ont pu être méthylées avec de bons rendements, les amines aliphatiques ayant été plus difficiles à réduire.

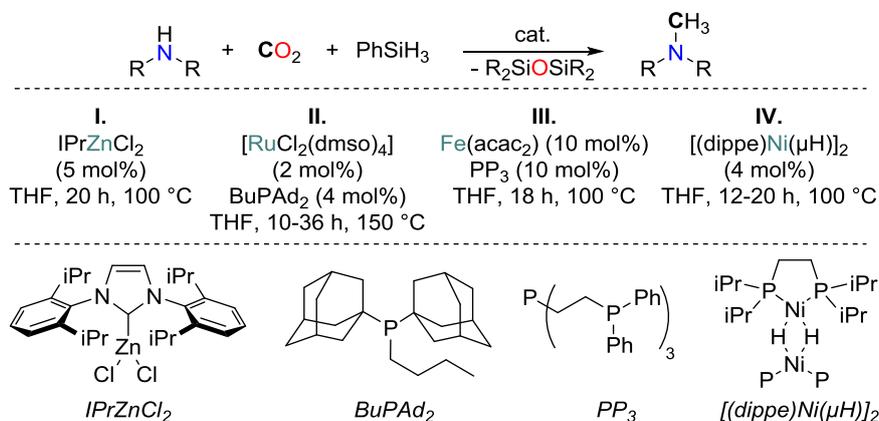


Figure 155 : Réduction du CO₂ en méthylamines par hydrosilylation en présence de catalyseurs à base de métaux

3.2.2. Organocatalyseurs

Il existe trois systèmes utilisant des organocatalyseurs en hydrosilylation. D'une part, ceux mentionnés dans cette thèse : le système BV^{Me}/(B(C₆F₅)₃/toluène, qui permet la première utilisation du PMHS comme réducteur pour cette réaction (Figure 156), et le système BV^{Me}/CH₃CN. D'autre part, un système similaire à ce dernier catalysé par le carbène *N*-hétérocyclique IMes dans le DMF, rapporté par Dyson *et al.*^[149] (Figure 156). La clé réside dans l'utilisation du DMF, un solvant aussi

polaire que l'acétonitrile, sans que les auteurs n'expliquent toutefois son rôle ni ne proposent de mécanisme. En fait, il est certain que ce système agit exactement comme le système BV^{Me}/CH₃CN, via la formation à partir de l'amine d'un aminal, qui se réduit en méthylamine, sans que les auteurs ne les ait détectés.

Les deux systèmes avec un seul organocatalyseur ne sont efficaces que sur les amines aromatiques, alors que celui à deux organocatalyseurs l'est aussi que les amines aliphatiques.

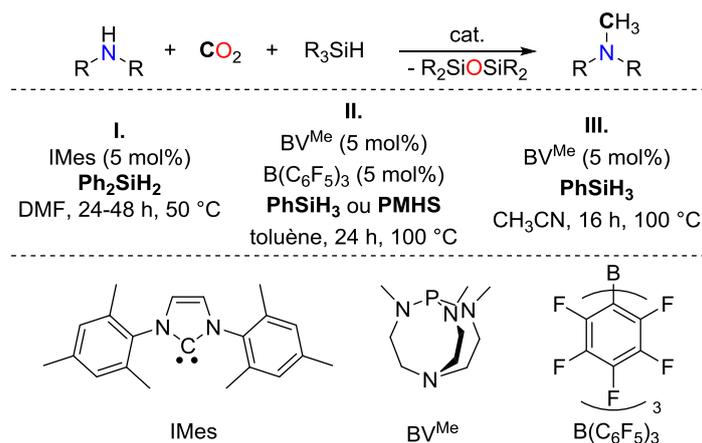
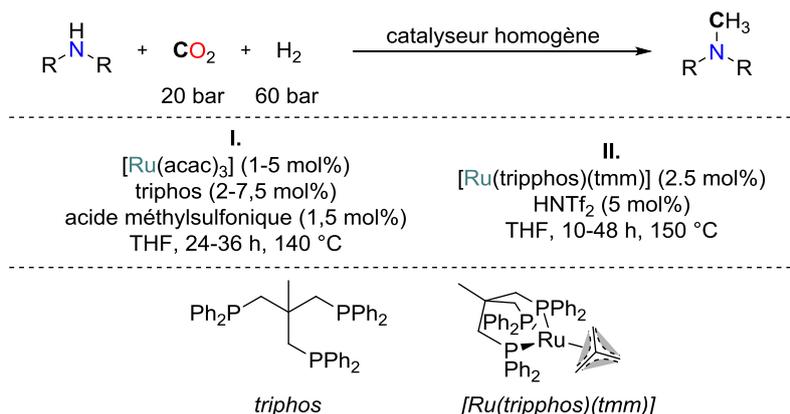


Figure 156 : Réduction du CO₂ en méthylamines par hydrosilylation en présence d'organocatalyseurs

3.3. Méthylation par hydrogénation

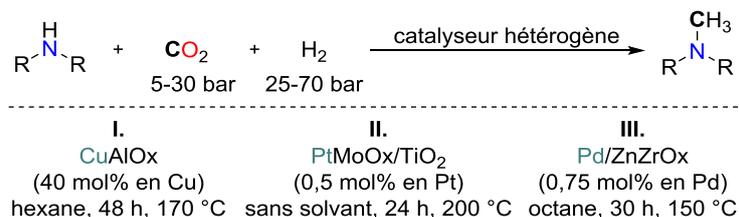
3.3.1. Catalyseurs homogènes

La réduction du CO₂ en méthylamines par hydrogénation a été rapportée conjointement en 2013 par Klankermayer, Leitner *et al.*^[173] et par Beller *et al.*^[174] en utilisant un catalyseur similaire, un complexe de ruthénium (II) supporté par un ligand triphosphine. Dans les deux cas, les auteurs utilisent une quantité catalytique d'acide (acide méthylsulfonique ou trifluorométhanesulfonimide) pour régénérer la liaison Ru–H de l'espèce catalytique active. Ces conditions d'hydrogénation nécessitent des pressions élevées en réactif (60 bar de H₂ et 20 bar de CO₂) et une température élevée (140-150 °C). Ces deux systèmes étant très proches, ils présentent les mêmes réactivités. De nombreuses amines aromatiques et aliphatiques ont pu être méthylées avec de bons rendements, très souvent supérieurs à 70 %, et ces systèmes permettent de plus de monométyler des amines primaires (Figure 157).

Figure 157 : Réduction du CO₂ en méthylamines par hydrogénation en présence de catalyseurs homogènes

3.3.2. Catalyseurs hétérogènes

Trois systèmes utilisant des catalyseurs hétérogènes au lieu de catalyseurs homogènes ont ensuite été proposés pour cette réaction : du cuivre sur des oxydes d'aluminium^[175], du platine sur des oxydes de molybdène^[176] et du palladium sur des oxydes de zinc et de zirconium^[179] (Figure 158). Ces trois systèmes donnent des activités et des rendements similaires aux deux systèmes utilisant des catalyseurs homogènes.

Figure 158 : Réduction du CO₂ en méthylamines par hydrogénation en présence de catalyseurs hétérogènes

3.4. Méthylation par hydroboration

Pour le moment, le seul système rapporté pour la méthylation des amines par hydroboration est celui développé dans cette thèse, avec les bases de Verkade comme organocatalyseur^[180].

3.5. Comparaison entre les différents systèmes

3.5.1. Mécanismes

Parmi la douzaine de systèmes rapportés pour la méthylation des amines par le CO₂, quelques-uns s'intéressent au mécanisme de la réaction, dont trois différents ont pu être identifiés (Figure 159). Selon les systèmes, ces chemins peuvent être en compétition ou alors un seul chemin est suivi. En cas de compétition, il se peut qu'un seul arrive effectivement à la méthylamine, l'autre s'arrêtant à un intermédiaire qui devient alors un sous-produit. Les intermédiaires à identifier sont au

nombre de trois : le formamide, l'urée et l'aminal (Figure 159). Il est à noter qu'un quatrième chemin peut être envisagé, à savoir la réduction du CO₂ en composé méthoxy (CH₃OR) suivi du transfert du groupement méthyle sur l'amine. Ce chemin, jamais observé (mais pas improbable), n'est pas représenté et n'est pas discuté ensuite.

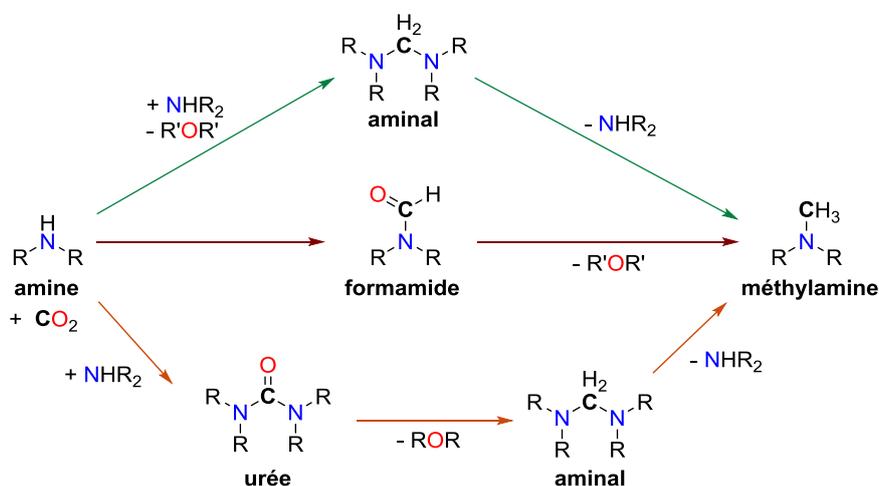


Figure 159 : Chemins proposés pour la réduction du CO₂ en méthylamines

Le mécanisme généralement proposé (quand un mécanisme est proposé) passe par la fonctionnalisation de l'amine en formamide puis par sa réduction en méthylamine (chemin marron, Figure 159). Ce mécanisme, proposé initialement par Cantat *et al.*^[45], est justifié par l'observation du formamide par RMN ¹H et/ou par CPG/SM et par le fait que les méthylamines sont aussi obtenues en partant des formamides sous les conditions réactionnelles de la méthylation. De plus, un suivi cinétique permet de quantifier la consommation de l'amine, la formation puis la consommation du formamide, et la formation de la méthylamine.

Une voie alternative, proposée par Beller *et al.* avec son système [Ru]/PhSiH₃^[172], suggère la possible formation de l'urée à partir du carbamate, laquelle est ensuite réduite en aminal (chemin orange, Figure 159). Par ouverture de la liaison C-N, l'aminal donne ensuite un équivalent de la méthylamine correspondante et un équivalent de l'amine de départ, qui rentre ensuite de nouveau dans le cycle catalytique (chemin orange, Figure 159). Ce mécanisme est justifié par l'observation expérimentale de l'urée, de l'aminal et de la méthylamine à partir de l'amine avec des proportions respectives de 13 %, 76 % et 10 % (Figure 160, équation 1). De plus, l'urée est effectivement un intermédiaire potentiel car sa réduction en présence de CO₂ donne 71 % de l'aminal et 28 % de la méthylamine (Figure 160, équation 2). La possible formation de l'urée n'est pourtant discutée que dans deux articles^[172, 182].

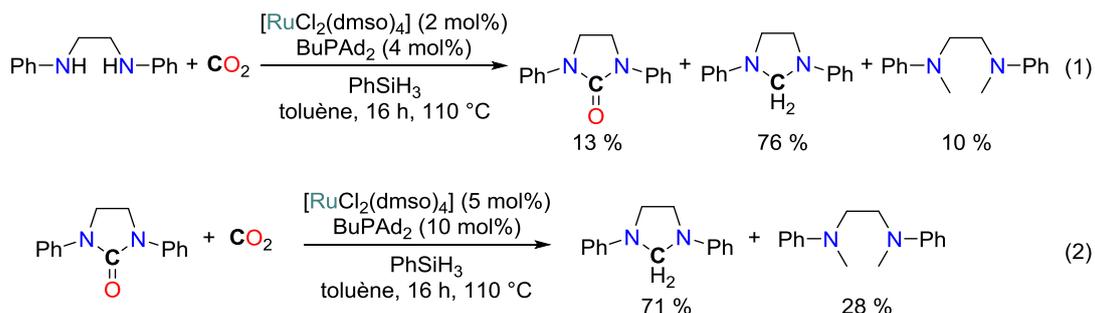
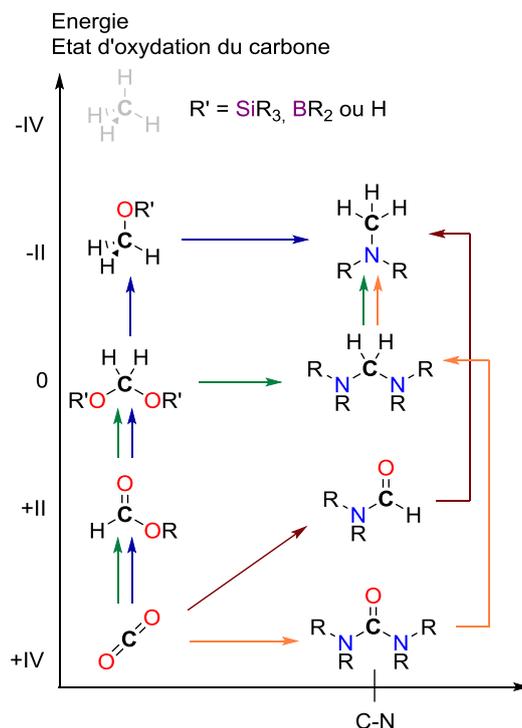


Figure 160 : Mise en évidence de l'urée comme intermédiaire possible par Beller et al.

Enfin, le troisième chemin, mis en évidence au cours de ces travaux de thèse, montre qu'il est aussi possible de former directement l'aminal à partir de l'amine sans passer par la formation du formamide, cet aminal étant ensuite réduit en méthylamine comme mentionné précédemment (chemin vert, Figure 159). Le rôle exact du catalyseur dans l'ouverture de la liaison N-C de l'aminal n'a toutefois pas été identifié et reste à définir. Dans ce mécanisme, le formamide devient donc un sous-produit non désiré, l'aminal étant obtenu à partir de la réduction verticale du CO₂ en bis(silyl)acétals. La formation préférentielle de l'aminal vis-à-vis du formamide est principalement favorisée par l'utilisation d'un solvant très polaire, typiquement de l'acétonitrile ou du DMF.


 Figure 161 : Chemins envisageables pour la réduction du CO₂ en méthylamines selon l'approche diagonale

Quasiment aucun article ne s'intéresse à la possible formation d'un aminal, les auteurs admettant généralement que leur mécanisme passe le chemin « classique » amine–formamide–

méthylamine. Pourtant, cet intermédiaire avait été observé et discuté dès la deuxième publication sur la méthylation des amines par Beller *et al.*^[172]. Ainsi, dans leur système utilisant un carbène comme catalyseur en présence de diphénylsilane dans le DMF^[149] (voir 3.2.2), il est certain que Dyson *et al.* passent par la formation direct de l'aminal, sans que les auteurs ne soulèvent la question.

Les chemins possibles pour l'instant identifiés en réduction du CO₂ en méthylamines sont représentés sur la Figure 161 selon l'approche diagonale.

3.5.2. Réactivité des amines

Que ce soit en passant par la formation du formamide ou par la formation de l'aminal, l'ensemble des systèmes pour la méthylation des amines répondent globalement aux mêmes problèmes de réactivité (Figure 162). En effet, les amines aromatiques sont généralement beaucoup plus faciles à méthyler que les amines aliphatiques, et les amines secondaires plus faciles à méthyler que les amines primaires. Pour le chemin passant par le formamide, cela est dû au fait que les amides aliphatiques sont plus durs à réduire que les amides aromatiques. En partant d'une amine aliphatique, le formamide est ainsi souvent obtenu en quantité importante. Pour le chemin passant par l'aminal, cela est dû au fait que sa formation est plus difficile à partir d'une amine aliphatique, car elles sont généralement plus nucléophiles que les amines aromatiques et favorisent ainsi la formation non souhaitée du formamide. La méthylamine n'est ainsi pas obtenue, les systèmes passant par l'aminal n'étant pas capables de réduire les formamides.

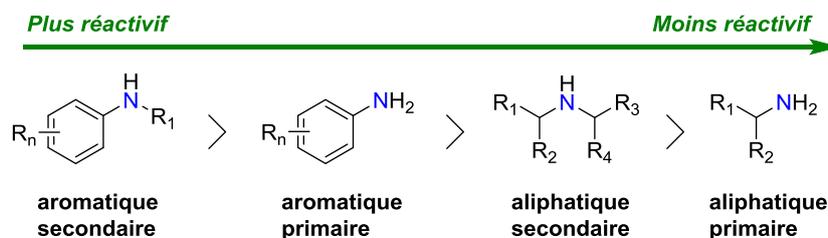


Figure 162 : Ordre généralement observé de réactivité des amines pour la réduction du CO₂ en méthylamines

De ce fait, dans l'ensemble, les systèmes rapportés ne donnent que très peu voire pas d'exemples de méthylation d'amines aliphatiques. Quelques très bons rendements sont toutefois obtenus avec les systèmes mettant en jeu des catalyseurs à base de métaux nobles, tandis que des rendements de bon à excellent sont observés avec le système BV^{Me}/9-BBN. Ces travaux de thèse ont donc permis de faire basculer un levier important sur la méthylation des amines aliphatiques.

3.5.3. Activités des systèmes

L'activité des systèmes proposés pour la méthylation des amines à partir du CO₂ peut se mesurer directement à partir de la valeur des TOF calculés sur une même molécule, par exemple la *N*-méthylaniline, employée couramment comme substrat. Les valeurs de TOF sont présentées dans le Tableau 39, classées dans l'ordre croissant. Dans l'ensemble, celles-ci sont relativement faibles. La plupart sont inférieures à 1 h⁻¹ et sont des systèmes par hydrosilylation, dans les deux développés dans cette thèse (entrées 1 à 8). Les systèmes à base de métaux nobles permettent d'obtenir des TOF un peu plus importants, entre 1 et 4 h⁻¹ (entrées 9 à 13). En partant de l'acide formique (HCOOH) au lieu de partir d'un mélange de CO₂ et de H₂, des TOF encore plus importants sont obtenus, entre 5 et 11 h⁻¹ (entrées 14 et 15). Enfin, le système par hydroboration développé au cours de cette thèse donne de loin la meilleure activité, avec un TOF de 99 h⁻¹ et un TOF optimisé à 2934 h⁻¹ (voir 2.1.7). Étonnamment, ces performances surpassent largement celles des systèmes à base de métaux malgré l'utilisation d'un organocatalyseur.

Néanmoins, aucun des systèmes actuellement existants n'est pleinement satisfaisant pour envisager une quelconque application industrielle à court terme. Tous ces systèmes souffrent à différents degrés de plusieurs problèmes. Problèmes financiers, comme le coût des catalyseurs à base de métaux nobles (même à moins de 0,5 mol%) et le coût relativement élevé de certains réducteurs comme le PhSiH₃ et le 9-BBN ; problèmes de rendement, avec des temps de réaction long, des TOF peu élevés et la faible réactivité des amines aliphatiques ; problèmes techniques, avec la production de déchets à base de silicium ou de bore qui doivent être séparés de la méthylamine, ou encore les pressions élevées nécessaires pour les systèmes par hydrogénation qui posent des problèmes pour une montée en échelle (nécessité d'avoir les installations adéquates, dangerosité).

Tableau 39 : TOF rapportés pour la méthylation du N-méthylaniline avec du CO₂, classé du plus faible au plus élevé

Entrée	Système catalyseur – réducteur	T (h)	Rdt (%)	TOF (h ⁻¹)
TOF < 1 h ⁻¹				
1 ^[175]	CuAlO _x (40) – H ₂	24	86	0,090
2 ^[177]	Fe(acac) ₂ (10) / PP ₃ (10) – PhSiH ₃	18	55	0,31
3 ^[182]	[(dippe)Ni(μH)] ₂ (4) – PhSiH ₃	20	33 ^a	0,41 ^a
4	BV ^{Me} /B(C ₆ F ₅) ₃ (5) – PMHS	24	84	0,70
5 ^[149]	IMes (5) – Ph ₂ SiH ₂	24	91	0,76
6	BV ^{Me} /B(C ₆ F ₅) ₃ (5) – PhSiH ₃	24	99	0,83
7 ^[45]	IPrZnCl ₂ (5) – PhSiH ₃	20	95	0,95
8	BV ^{Me} (5) – PhSiH ₃	16	82	1,0
1 h ⁻¹ < TOF < 4 h ⁻¹				
9 ^[176]	PtMoO _x /TiO ₂ (2) – H ₂	24	85	1,8
10 ^[172]	[RuCl ₂ (dmsO) ₄] (2) / BuPAD ₂ (4) – PhSiH ₃	16	92	2,9
11 ^[179]	Pd/ZnZrO _x (0,75) – H ₂	30	71	3,2
12 ^[174]	[Ru(acac) ₃] (1) / triphos (2) / MSA (1,5) – H ₂	24	80	3,3
13 ^[173]	[Ru-(triphos)(tmm)] (2,5) / HNTf ₂ (5) – H ₂	10	99	4,0
4 h ⁻¹ < TOF < 12 h ⁻¹				
14 ^[181]	[Ru] (1) / triphos (1) / MSA (1,5) – H ₂	17	99 ^b	5,8 ^b
15 ^[178]	[Pt] (0,5) / dppp – PhSiH ₃	18	99 ^b	11 ^b
TOF > 12 h ⁻¹				
16	VB ^{Me} (1) – 9-BBN	1	99	99
17	VB ^{Me} (0,2) – 9-BBN	0,17	98	2934

^a Pour la synthèse de la N-méthylaniline à partir de l'aniline ; ^b CO₂ et H₂ générés à partir de HCOOH. Le dihydrogène est noté en vert, les hydrosilanes en bleu et les hydroboranes en rouge. Pour les catalyseurs, le métal est noté en vert foncé. Les données sur fond orange sont issues de ces travaux de thèse.

Le dihydrogène est tout de même le réducteur le plus attractif pour la réduction du CO₂ en méthylamines. Un défi d'envergure pour cette réaction serait de l'associer avec des catalyseurs à base de métaux abondants (Fe, Cu, Zn par exemple) ou des organocatalyseurs supportés en utilisant des pressions plus faibles (<10 bar) pour rendre la réaction économiquement viable. En attendant, de par ses excellentes activités et sa facilité d'utilisation, le système base de Verkade/hydroborane est particulièrement intéressant pour des applications ciblées en laboratoire à l'échelle du gramme.

Conclusions et perspectives

1. Conclusions

Au cours de ces travaux de thèse, quatre classes de molécules azotées ont été produites à partir du CO_2 comme source de carbone et d'amines comme source d'azote. Ces classes de molécules possèdent des degrés d'oxydation variés allant de C^{II} à C^{II} . Toutes ces réactions ont été effectuées à l'aide d'organocatalyseurs, ajoutés à des taux compris selon les réactions entre 1 et 5 mol% par rapport aux amines. BV^{Me} , une base phosphorée, s'est montrée très efficace pour promouvoir la plupart des réactions. Le TBD, une base azotée, a aussi été employé tout comme le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, un acide de Lewis (Figure 163).

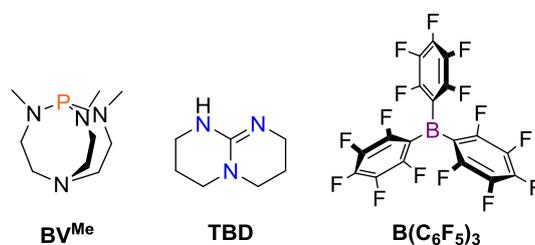
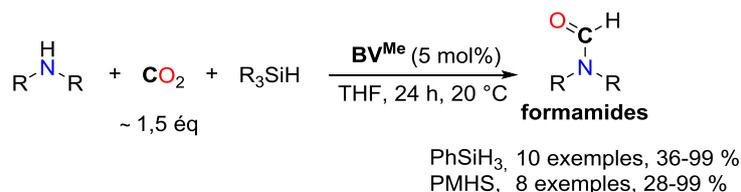
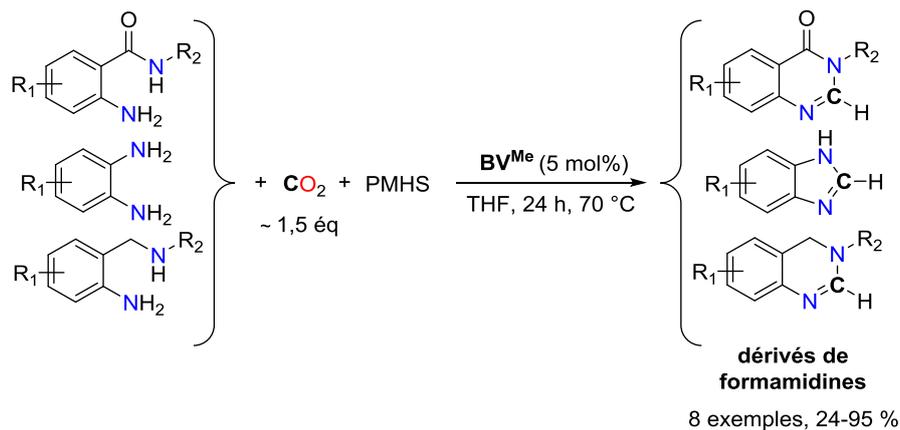


Figure 163 : Organocatalyseurs employés dans ces travaux de thèse

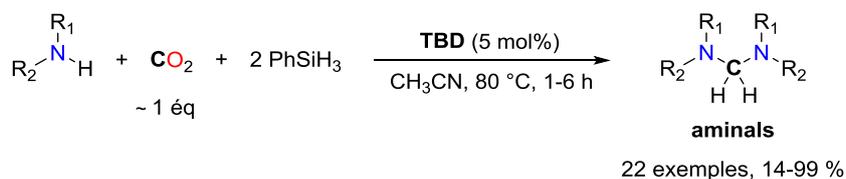
Dans un premier temps, la synthèse de formamides (C^{II}) a été réalisée par hydrosilylation à $20\text{ }^\circ\text{C}$ en présence de 5 mol% de BV^{Me} en utilisant le phénylsilane (PhSiH_3) comme réducteur, mais aussi le PMHS, un sous-produit de l'industrie des silicones attractif car peu coûteux et non sensible à l'eau et à l'oxygène (Figure 164).


 Figure 164 : R\u00e9duction du CO₂ en formamides

En continuit\u00e9 de ces travaux, la synth\u00e8se de d\u00e9riv\u00e9s de formamidines (C^{II}) a pu \u00eatre r\u00e9alis\u00e9e \u00e0 partir de diamines avec \u00e0 une temp\u00e9rature de r\u00e9action plus \u00e9lev\u00e9e de 70 \u00b0C (Figure 165).


 Figure 165 : R\u00e9duction du CO₂ en formamidines

La troisi\u00e8me classe de mol\u00e9cules azot\u00e9es synth\u00e9tis\u00e9e \u00e0 partir du CO₂ est les aminaes (C⁰). Ils sont obtenus en modifiant judicieusement les conditions op\u00e9ratoires de la synth\u00e8se des formamides (Figure 166). Leur formation est favoris\u00e9e aux d\u00e9pends du formamide en choisissant l'ac\u00e9tonitrile comme solvant plut\u00f4t que le THF, et leur s\u00e9lectivit\u00e9 est am\u00e9lior\u00e9e par l'emploi du TBD comme organocatalyseur plut\u00f4t que la BV^{Me}, et par l'ajout d'une quantit\u00e9 st\u00e9chiom\u00e9trique de CO₂ au lieu d'un l\u00e9ger exc\u00e8s.


 Figure 166 : R\u00e9duction du CO₂ en aminaes

Enfin, le dernier volet, le plus important, a \u00e9t\u00e9 la synth\u00e8se de m\u00e9thylamines (C^{II}). Il s'agit des compos\u00e9s azot\u00e9s pr\u00e9sentant le degr\u00e9 d'oxydation le plus bas qui puisse \u00eatre atteint en partant du CO₂, qui est alors totalement d\u00e9soxyg\u00e9n\u00e9 \u00e0 l'issu de la r\u00e9action. Trois proc\u00e9d\u00e9s ont \u00e9t\u00e9 mis au point, r\u00e9pondant \u00e0 des contraintes diff\u00e9rentes. Deux syst\u00e8mes par hydrosilylation ont \u00e9t\u00e9 cr\u00e9\u00e9s : un catalys\u00e9 par la BV^{Me} et B(C₆F₅)₃ dans le THF et un par la BV^{Me} dans l'ac\u00e9tonitrile. Ils op\u00e8rent selon des

mécanismes différents. Dans le premier, la méthylamine est obtenue via un intermédiaire formamide alors que dans le deuxième, elle est obtenue via un intermédiaire aminal. Cette différence de mécanisme pose des contraintes sur le choix du réducteur et de l'amine. Ainsi, avec le premier système ($BV^{Me}/B(C_6F_5)_3$ dans le THF), $PhSiH_3$ peut être utilisé pour méthyler des amines aromatiques mais aussi aliphatiques, qui sont plus difficiles à méthyler. D'autre part, le PMHS a pu être employé efficacement avec ce système pour la formation de méthylamines aromatiques, où le groupement $-CH_3$ est alors entièrement issu de deux déchets industriels (Figure 167). Le deuxième système (BV^{Me} dans l'acétonitrile) est moins contraignant puisqu'il met en jeu un seul organocatalyseur, mais ne permet que d'accéder aux méthylamines aromatiques à l'aide de $PhSiH_3$ (Figure 167).

Le troisième système met en jeu un hydroborane comme réducteur à la place des hydrosilanes. Ce système s'est montré le plus efficace. Il agit avec seulement 1 mol% de BV^{Me} dans des conditions opératoires très rapides (1 h à 90 °C) et permet de méthyler à la fois des amines aromatiques et aliphatiques, avec des rendements quantitatifs pour la plupart des amines testées. L'efficacité de ce système en fait par exemple une méthode de choix pour la synthèse de méthylamines isotopiquement marquées grâce à l'utilisation de $^{13}CO_2$ ou de $^{14}CO_2$.

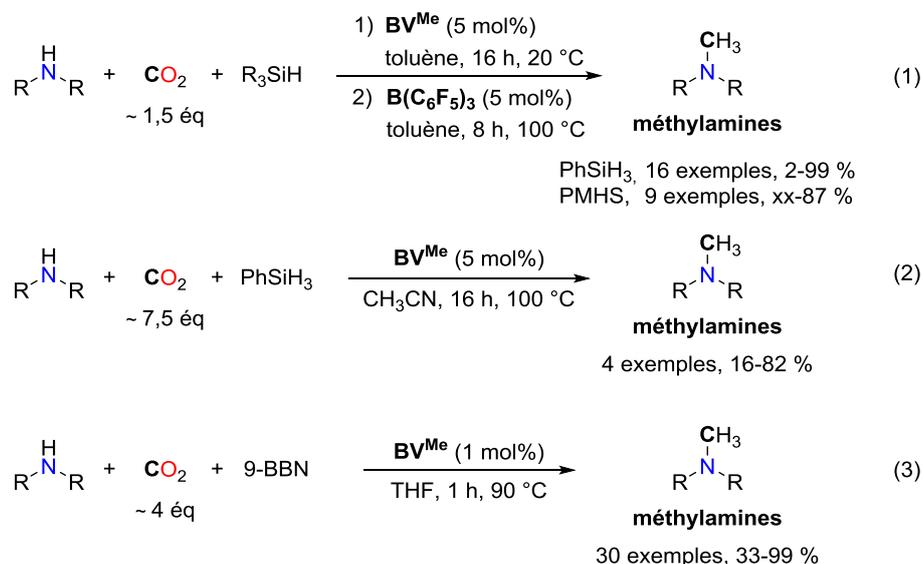


Figure 167 : Réduction du CO_2 en méthylamines

2. Perspectives

Les résultats obtenus au cours de cette thèse pour la synthèse de molécules azotées sont très encourageants quant à l'extension des procédés pour la synthèse de liaisons C-C ou C-O par exemple. Les amines mises en jeu ont des nucléophilies situées entre 8 et 18. À partir de liaisons C-H

suffisamment nucléophiles, on peut alors envisager la synthèse de méthylalkyles à partir du CO_2 en appliquant des conditions de méthylation. Sur la Figure 168 sont représentés des substrats potentiels, qui ont des nucléophilités entre 6 et 16, et les méthylalkyles correspondants. Pour l'instant, un seul exemple de système permettant de méthyler des carbones nucléophiles a été rapporté dans la littérature^[152].

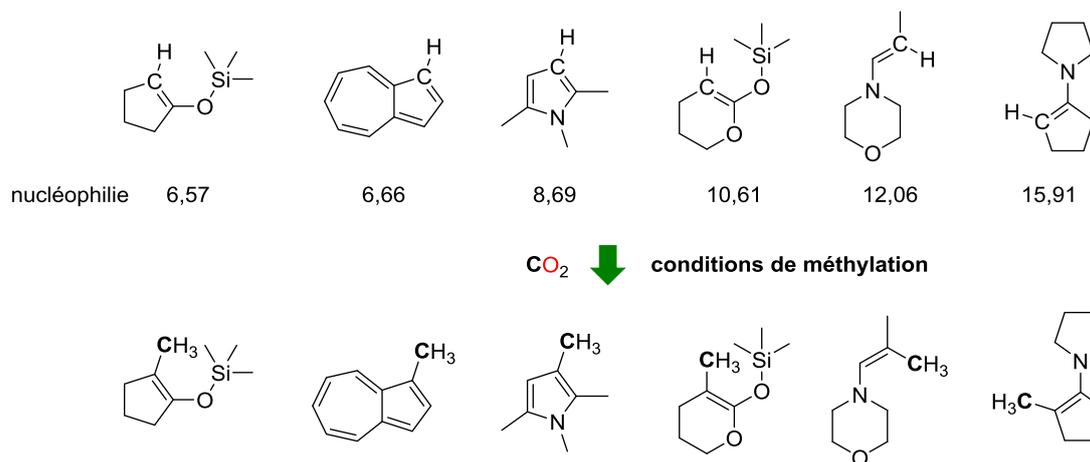


Figure 168 : Réduction du CO_2 en méthylalkyles

La synthèse de méthylalcools peut aussi être considérée. Ainsi, les conditions de réduction du CO_2 en méthylamine par hydroboration ont été appliquées à l'alcool benzylique, qui n'a toutefois donné que 20 % du formiate de benzyle, un ester (C^{II}). Il s'agit toutefois d'un premier exemple de fonctionnalisation d'un alcool par du CO_2 , ce qui est encourageant quant à la faisabilité de l'approche (Figure 169).

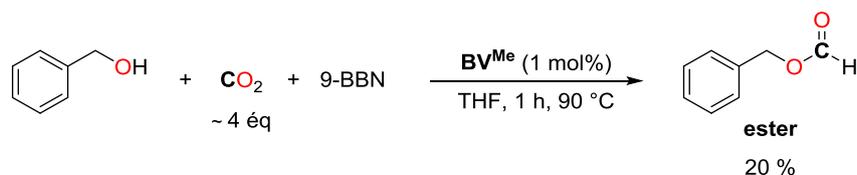


Figure 169 : Réduction du CO_2 en ester

Celle-ci se heurte toutefois au réducteur choisi. En effet, que ce soit en présence d'un hydroborane ou d'un hydrosilane, les alcools peuvent former plus facilement que les amines des liaisons O–Si et O–B. Remplacer ces réducteurs par le dihydrogène est une solution crédible pour cette réaction, qui serait intéressante à développer pour élargir la gamme de molécules accessibles à partir du CO_2 (Figure 170).

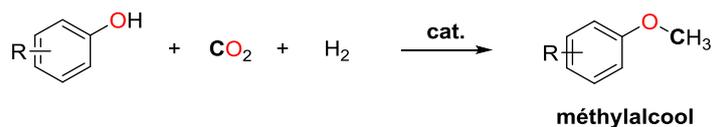


Figure 170 : Réduction du CO₂ en méthylalcool

Dans l'ensemble, pour envisager des applications industrielles, le dihydrogène apparaît pour l'instant comme le réducteur le plus intéressant en termes de coût et de praticité notamment. En effet, les hydroboranes et les hydrosilanes génèrent comme sous-produits des boraxanes (liaisons B–O–B) et des siloxanes (liaisons Si–O–Si). Ils n'ont pas d'intérêt intrinsèque et doivent être séparés du milieu réactionnel en fin de réaction. Au contraire, le dihydrogène ne produit que de l'eau comme déchet. Des méthodes d'hydrogénation efficaces doivent encore être conçues, car les deux systèmes existant en catalyse homogène mettent encore en jeu de trop larges excès de CO₂ et de H₂ (plus de 100 équivalents)^[173-174].

Une autre voie de développement de ces travaux consiste à recycler les déchets issus de la méthylation par l'hydroboration, en essayant de reformer les hydroboranes à partir des liaisons B–O–B, typiquement par électrochimie.

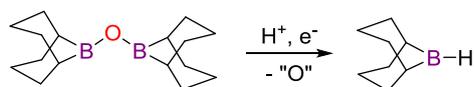


Figure 171 : Recyclage des sous-produits d'hydroboration en hydroboranes

Enfin, une dernière perspective serait d'effectuer les réactions mises au point au cours de cette thèse en utilisant le méthanol comme agent de méthylation à la place du CO₂, l'approche ayant déjà été proposée^[183]. En effet, le méthanol peut être lui-même fabriqué à partir du CO₂ par hydrogénation, hydroboration et hydrosilylation. Il présente de plus plusieurs avantages. Étant liquide, il est bien plus facilement manipulable que le CO₂ (transport, précision des quantités introduites, place) et peut aussi directement servir de solvant de réaction. Il ne nécessite pas non plus des installations permettant de travailler sous pressions élevées, comme cela peut être le cas en manipulant du CO₂ ou du H₂. Le méthanol pourrait alors être lui aussi attractif pour la production industrielle de consommables chimiques organiques.

Partie expérimentale

TABLE DES MATIÈRES

1. GÉNÉRALITÉS.....	191
1.1. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.....	191
1.2. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES MOLÉCULES SYNTHÉTISÉES	191
1.2.1. Spectrométrie RMN.....	191
1.2.2. Chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse	191
1.2.3. Analyses élémentaires	191
1.2.4. Diffraction des rayons X.....	191
1.3. CALCULS THÉORIQUES	192
2. PROCÉDURES DU CHAPITRE 3 : HYDROSILYLATION DU CO₂.....	192
2.1. RÉDUCTION VERTICALE DU CO ₂	192
2.2. RÉDUCTION DU CO ₂ EN FORMAMIDES	192
2.3. RÉDUCTION DU CO ₂ EN FORMAMIDINES	193
2.4. RÉDUCTION DES AMIDES EN AMINES POUR LA VALORISATION DU CO ₂	195
2.4.1. Procédure pour la préparation des amides tertiaires et secondaires	195
2.4.2. Procédure pour la préparation des amides primaires silylées	195
2.4.3. Réduction des amides tertiaires.....	196
2.4.4. Réduction des amides secondaires	197
2.4.5. Réduction des amides primaires silylées.....	198
2.5. RÉDUCTION DU CO ₂ EN MÉTHYLAMINES	198
2.6. RÉDUCTION DU CO ₂ EN AMINALS	199
2.6.1. Synthèse d'aminas symétriques.....	199
2.6.2. Synthèse d'aminas asymétriques.....	200

2.6.3.	<i>Synthèse de liaisons C–C</i>	201
2.6.4.	<i>Expériences sur la réduction des amins en méthylamines</i>	201
2.6.5.	<i>Cristallisation des amins</i>	201
2.6.6.	<i>Synthèse d'échantillons d'amins</i>	203
2.6.7.	<i>Spectres RMN ¹H des amins dissymétriques :</i>	211
3.	PROCÉDURES DU CHAPITRE 4 : HYDROBORATION DU CO₂	214
3.1.	RÉDUCTION DU CO ₂ EN MÉTHANOL	214
3.1.1.	<i>Procédure pour la réduction du CO₂ en méthoxyborane</i>	214
3.1.2.	<i>Synthèses des paires de Lewis frustrées</i>	216
3.1.2.1.	TBD–BBN	216
3.1.2.2.	TBD–BBN–CO ₂	217
3.1.2.3.	(TBD–BBN) ₂	217
3.1.2.4.	TBD–BBN ₂ –H.....	218
3.1.2.5.	MeTBD–BBN–H (in situ).....	218
3.1.2.6.	MeTBD–BBN–COOH	219
3.1.3.	<i>Données cristallographiques</i>	220
3.1.4.	<i>Calculs DFT</i>	220
3.2.	RÉDUCTION DU CO ₂ EN MÉTHYLAMINES	249
3.2.1.	<i>Réduction du CO₂ en méthylamines à partir d'une amine secondaire</i>	249
3.2.2.	<i>Réduction du CO₂ en méthylamines à partir d'une amine primaire</i>	250
3.2.3.	<i>Réduction du CO₂ en méthylamines à partir d'un groupement nitro</i>	251
3.2.4.	<i>Étude mécanistique</i>	251

1. Généralités

1.1. Considérations générales

Toutes les réactions et les manipulations sont effectuées à 20 °C sous atmosphère inerte d'argon dans une boîte à gants mBraun LabMaster DP ou sur rampe à vide contenant des lignes de Schlenk. La verrerie utilisée est séchée pendant 24 h dans une étuve à 120 °C avant utilisation.

Sauf mention contraire, l'ensemble des produits chimiques utilisés au cours de cette thèse sont commerciaux et ont été achetés chez des fournisseurs de produits chimiques (Aldrich, Acros ou Alfa Aesar). Le CO₂ a été acheté chez Messer et a une pureté de 99,9995 % (qualité 5.5). Les solvants non deutérés et deutérés ont été séchés avant utilisation, sur un mélange sodium(0)/benzophénone pour le THF, le toluène, le pentane et le benzène, et sur CaH₂ pour l'acétonitrile et le dichlorométhane.

1.2. Techniques de caractérisation des molécules synthétisées

1.2.1. Spectrométrie RMN

Les spectres RMN ¹H, ¹³C et ³¹P ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker DPX 200 MHz, enregistrés à 20 °C. Les spectres RMN ¹¹B ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400 MHz. Les spectres RMN ¹H et ¹³C sont référencés par rapport au pic de solvant résiduel non deutéré, selon les dernières valeurs rapportés dans la littérature^[184]. Les spectres RMN ¹¹B sont référencés en utilisant Et₂O.BF₃ comme étalon externe. Les spectres RMN ³¹P sont référencés en utilisant H₃PO₄ comme étalon externe. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) et les constantes de couplage en Hertz (Hz). Les produits obtenus sont quantifiés avec du mésitylène ou du diphénylméthane utilisés comme étalon interne. Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire les spectres RMN : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), qt (quintuplet), m (multiplet) et dd (doublet de doublet).

1.2.2. Chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse

Les données de chromatographies en phase gazeuse et de spectrométrie de masse (CPG/SM) ont été enregistrées sur un Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra gas équipé d'une colonne capillaire en gel de silice Supelco SLB_{TM}-ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), avec de l'hélium de pureté 99,9999 % (qualité 6.0) comme gaz vecteur. Les produits obtenus sont quantifiés avec du mésitylène ou du diphénylméthane comme étalon interne, après avoir effectué une courbe de calibration ou déterminé un coefficient de réponse du produit vis-à-vis de l'étalon interne.

1.2.3. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de microanalyse de l'ICSN à Gif-sur-Yvette. Deux mesures sont effectuées. La moyenne des deux est prise en compte.

1.2.4. Diffraction des rayons X

Les données nécessaires à la détermination des structures cristallographiques ont été collectées sur un diffractomètre Nonius κ-CCD. Les mesures ont été effectuées à la longueur d'onde Kα du molybdène (λ = 0,71073 Å). Les échantillons, protégés par une couche protectrice d'huile « Paratone-N » (Hampton Research) ont été introduits dans des capillaires en verre de Lindemann et refroidis à

150 K au moyen d'un cryostat à flux d'azote Oxford Cryosystems. Les structures ont été résolues par méthodes directes avec SHELXS-97, complétées par synthèse de Fourier-différence et affinées par moindres carrés sur F^2 avec SHELXL-97^[185].

1.3. Calculs théoriques

Les calculs théoriques ont été réalisés au niveau DFT (Density Functional Theory, en français théorie de la fonctionnelle de la densité) en utilisant la suite logicielle Gaussian 09^[186]. L'analyse des populations a été effectuée suivant la méthode NBO (Natural Bond Orbital)^[187]. Les logiciels Gaussview et Chemcraft ont permis la visualisation des résultats. La fonctionnelle M05-2X est utilisée pour optimiser l'équilibre des structures moléculaires des composés modélisés. Cette fonctionnelle a été spécialement développée pour décrire des systèmes organiques possédant des interactions non liantes et a prouvé son efficacité dans la détermination de chemins mécanistiques^[188]. La base 6-31+G* a été utilisée pour le carbone, l'azote, l'oxygène et le silicium à l'exception du carbone du CO₂ et des hydrures des hydroboranes, décrits par la base 6-311++G**. Toutes les structures ont été optimisées sans symétries ou contraintes particulières.

2. Procédures du chapitre 3 : hydrosilylation du CO₂

2.1. Réduction verticale du CO₂

Protocole :

Dans un tube RMN de 2,5 mL équipé d'une valve J. Young sont introduits de la BV^{Me} (2,59 mg, 0,0120 mmol, 2,5 mol% par rapport au nombre de moles de liaisons Si-H), Ph₂SiH₂ (44,5 µL, 0,240 mmol, 0,480 mmol d'hydrures, 1 éq) et du THF-d₈ (300 µL). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide et dégazé, puis l'azote liquide est retiré et le milieu réactionnel est exposé à une atmosphère de 1 bar de CO₂ pendant 10 secondes. Le tube est fermé et laissé sans agitation à 20 °C. La formation des bis(silyl)acétals et des silylméthoxydes est suivie par RMN ¹H à intervalles réguliers et leurs proportions respectives sont calculées à chaque intervalle de temps.

Caractérisation des produits :

Les produits sont caractérisés in situ par RMN ¹H. Les déplacements chimiques des produits observés sont donnés ci-dessous.

Formoxysilanes ; RMN ¹H (THF-d₈, 298 K) : δ 8,28 ppm.

Bis(silyl)acétal ; RMN ¹H (THF-d₈, 298 K) : δ 5,40 ; 5,43 ; 5,61 ; 5,64 (majoritaire) ; 5,70 ; 5,74 ppm.

Méthoxysilanes ; RMN ¹H (THF-d₈, 298 K) : δ 3,49 ; 3,52 ; 3,59 (majoritaire) ; 3,65 ppm.

2.2. Réduction du CO₂ en formamides

Protocole :

La procédure est détaillée pour la conversion de la morpholine en *N*-formylmorpholine catalysée par la BV^{Me} en présence de PMHS. Dans un tube de Schlenk de 16 mL, équipé d'un agitateur magnétique et d'une valve J. Young, sont introduits successivement de la BV^{Me} (5,4 mg, 0,025 mmol, 5,0 mol%),

de la morpholine (43,7 μL , 0,500 mmol, 1 éq), du mésitylène comme étalon interne (69,6 μL , 0,500 mmol, 1 éq), du THF- d_8 (400 μL) et du PMHS (89 μL , 1,5 mmol, 3 éq « Si-H »). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide et dégazé, puis l'azote liquide est retiré et le milieu réactionnel est exposé à une atmosphère de 1 bar de CO_2 pendant 10 secondes. Le tube est fermé et agité à 20 °C pendant 24 h. Le milieu réactionnel est transféré dans un tube RMN et la *N*-formylmorpholine est identifiée et son rendement est calculé par RMN ^1H et/ou par CPG/SM en utilisant le mésitylène comme étalon interne.

Caractérisation des formamides :

Les formamides suivantes sont comparés avec des échantillons commerciaux (CAS donnés entre parenthèses) :

1 (4394-85-8), **2** (2591-86-8), **3** (2591-78-8), **4** (2700-30-3) et **5** (93-61-8).

Les formamides suivants sont caractérisés grâce aux données rapportées dans la littérature :

9^[189] et **10**^[43].

Les formamides suivants sont caractérisés grâce aux bruts réactionnels :

6 : *N*-méthyl-*N*-(pyridin-4-yl)formamide

RMN ^1H (THF- d_8 , 298 K) : δ 3,21 (s, 3H, NCH_3) ; 7,16 (d, 2H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 4,0$ Hz) ; 8,49 (d, 2H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 4,0$ Hz) ; 8,87 (s, 1H, NCOH) ppm.

CPG/SM (ionisation électronique, m/z) : 136 (71), 107 (100), 78 (30), 67 (17), 51 (51), 39 (20).

7 : *N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-methylformamide

CPG/SM (ionisation électronique, m/z) : 165 (93), 150 (4), 136 (19), 124 (50), 122 (100), 94 (30), 65 (18), 52 (9), 39 (9).

8 : *N*-(3-chlorophenyl)-*N*-methylformamide

CPG/SM (ionisation électronique, m/z) : 169 (58), 140 (100), 128 (16), 111 (16), 100 (17), 77 (29), 51 (11), 42 (15).

2.3. Réduction du CO_2 en formamidines

Protocole :

La procédure est détaillée pour la conversion de l'*o*-phénylènediamine en benzimidazole catalysée par la BV^{Me} en présence de PMHS. Dans un tube de Schlenk de 16 mL, équipé d'un agitateur magnétique et d'une valve J. Young, sont introduits successivement de la BV^{Me} (5,4 mg, 0,025 mmol, 5,0 mol%), de la *o*-phénylènediamine (54,1 mg, 0,500 mmol, 1 éq), du mésitylène comme étalon interne (69,6 μL , 0,500 mmol, 1 éq), du THF (400 μL) et du PMHS (89 μL , 1,5 mmol, 3 éq « Si-H »). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide et dégazé, puis l'azote liquide est retiré et le milieu réactionnel est exposé à une atmosphère de 1 bar de CO_2 pendant 10 secondes. Le tube est fermé et agité à 70 °C pendant 24 h. Le milieu réactionnel est refroidi et le benzimidazole est identifié et son rendement est calculé par CPG/SM en utilisant le mésitylène comme étalon interne.

Caractérisation des formamidines :

Les formamidines suivantes sont comparées avec des échantillons commerciaux (CAS donnés entre parenthèses) :

12 (51-17-2) et **16** (582-60-5).

Les formamidines suivantes sont caractérisées grâce aux données rapportées dans la littérature :

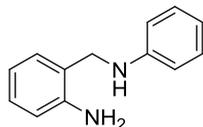
14^[190], **18**^[109], **20**^[191], **22**^[192], **24**^[193] et **26**^[109].

Synthèse des substrats :

Deux substrats ne sont pas commerciaux et sont au préalable synthétisés :



Dans un ballon à fond rond de 100 mL, équipé d'un agitateur magnétique et surmonté d'un réfrigérant, sont introduits de l'anhydride isatoïque (4,00 g, 24,5 mmol, 1 éq.) et du DMF (10 mL). Le milieu réactionnel est chauffé à 80 °C pendant 30 min. À 80 °C, une solution d'aniline dans le DMF (2,23 mL, 24,5 mmol, 1 éq ; 10 mL de DMF) est ajoutée goutte à goutte pendant 30 min. Le milieu réactionnel est chauffé à 80 °C pendant 4 h puis refroidi à température ambiante. De l'eau froide (50 mL) est ajoutée et le milieu réactionnel est agité pendant 30 min, amenant une précipitation dans le milieu. La solution est filtrée. Une poudre marron est obtenue, qui est diluée dans de l'éther diéthylique (10 mL) puis chauffée à 60 °C pendant 1 h. La solution est refroidie à température ambiante puis filtrée. Le filtrat est concentré sous pression réduite et donne le 2-amino-*N*-phénylbenzamide sous forme de poudre grège avec un rendement de 73 % (3,82 g, 18,0 mmol). Les données de RMN et de CPG/SM sont identiques à celles rapportées dans la littérature^[194].

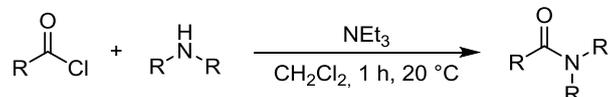


Dans un ballon à fond rond de 50 mL, équipé d'un agitateur magnétique et surmonté d'un réfrigérant, sont introduits de la 2-amino-*N*-phénylbenzamide (500 mg, 2,36 mmol, 1 éq.) et du THF (15 mL). Une solution de LiAlH₄ dans le THF (540 mg, 14,2 mmol, 6 éq ; 5 mL de THF) est ajoutée goutte à goutte pendant 5 min. Le milieu réactionnel est chauffé à 80 °C pendant 8 h puis refroidi à température ambiante. De l'eau (5 mL) et du THF (5 mL) sont ajoutés dans la solution. Les sels inorganiques sont filtrés et lavés par AcOEt (2 x 10 mL). Les phases organiques sont combinées, séchées par MgSO₄, filtrées et concentrées sous pression réduite pour donner la *N*-(2-aminobenzyl)aniline sous forme de poudre blanche avec un rendement de 92 % (432 mg, 2,18 mmol). Les données de RMN et de CPG/SM sont identiques à celles rapportées dans la littérature^[195].

2.4. Réduction des amides en amines pour la valorisation du CO₂

2.4.1. Procédure pour la préparation des amides tertiaires et secondaires

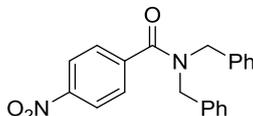
Protocole :



Dans un ballon à fond rond de 50 mL équipé d'un agitateur magnétique sont introduits l'amine (6,0 mmol, 1,2 éq), NEt₃ (6,0 mmol, 836 µL) et CH₂Cl₂ (10 mL). À température ambiante, le chlorure d'acyle est lentement ajouté, résultant en une solution bulleuse. Le milieu réactionnel est agité pendant une heure à température ambiante, puis dilué avec du CH₂Cl₂ (10 mL), transféré dans une ampoule à décanter et lavé avec une solution aqueuse de HCl 1M (2 x 10 mL). La phase organique est récupérée et filtrée à travers du gel de silice (environ 1 cm dans un fritté), lequel est lavé avec une solution de AcOEt/hexane 1/1 (2 x 10 mL), puis les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄, filtrées et concentrées sous pression réduite. L'amide correspondante est identifiée par RMN ¹H et obtenue sous forme de poudre blanche ou d'huile incolore/jaune pâle, avec un rendement de bon à excellent.

Caractérisation des amides :

Toutes les données RMN ¹H et RMN ¹³C des amides non commerciaux synthétisés par cette méthode correspondent à celles rapportées dans la littérature^[131a, 196]. L'amide suivant n'a pas été rapporté dans la littérature et est caractérisé :



Nom : *N,N*-dibenzyl-4-nitrobenzamide

Aspect : poudre blanche, rendement = 92 %

RMN ¹H (THF-*d*₈, 298 K) : δ 4,47 (s, 2H, NCH₂Ph) ; 4,86 (s, 2H, NCH₂Ph) ; 7,47 (m, 10H, N(CH₂C₆H₅)₂) ; 7,76 (d, 2H, COC₆H₄NO₂, ³J_{HH} = 10,0 Hz) ; 8,36 (d, 2H, COC₆H₄NO₂, ³J_{HH} = 10,0 Hz) ppm.

RMN ¹³C (THF-*d*₈, 298 K) : δ 47,35 (NCH₂Ph) 51,43 (NCH₂Ph) ; 124,00 (Ar) ; 126,81 (Ar) ; 127,79 (Ar) ; 127,95 (Ar) ; 128,08 (Ar) ; 128,59 (Ar) ; 128,96 (Ar) ; 129,18 (Ar) ; 135,65 (Ar) ; 136,38 (Ar) ; 142,37 (Ar) ; 148,35 (Ar) ; 170,09 (CO) ppm.

CPG/SM (ionisation électronique, m/z) : 346 (2), 255 (57), 150 (100), 134 (3), 120 (10), 104 (31), 91 (52), 76 (16), 65 (16), 51 (4), 39 (4).

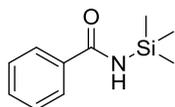
2.4.2. Procédure pour la préparation des amides primaires silylés

Protocole :

Dans un ballon à fond rond de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique sont introduits l'amide primaire (3,30 mmol, 1,0 éq), NEt₃ (1,38 mL, 9,90 mmol, 3 éq.) et de l'éther diéthylique (15 mL). Le

milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 1 h. Du TMSCl (1,26 mL, 9,90 mmol, 3 éq.) est ajouté à la solution, résultant en la précipitation immédiate d'une poudre blanche. Du diéthyéther (15 mL) est ajouté et le milieu réactionnel est filtré et la poudre filtrée est lavé par du diéthyéther (2 x 10 mL). Les phases organiques sont rassemblées et concentrées sous pression réduite pour donner l'amide silylé correspondant sous forme de poudre blanche avec un rendement de 95 % pour les deux amides testés.

Caractérisation des amides primaires silylés :



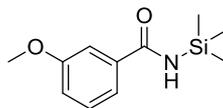
5a : N-(trimethylsilyl)benzamide

Aspect : poudre blanche, rendement = 95 %

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 0,31 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ; 5,82 (s large, 1H, NH) ; 7,46 (m, 3H, Ar) ; 7,77 (dd, 2H, Ar, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz) ppm.

RMN ¹H (CDCl₃, 298 K) : δ 0,33 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ; 5,83 (s broad, 1H, NH) ; 7,39 (m, 3H, Ar) ; 7,82 (dd, 2H, Ar, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 298 K) : δ 0,58 (Si(CH₃)₃) ; 127,36 (Ar) ; 128,52 (Ar) ; 131,68 (Ar) ; 134,98 (Ar) ; 172,26 (CO) ppm.



5b : 3-methoxy-N-(trimethylsilyl)benzamide

RMN ¹H (THF-d₈, 298 K) : δ 0,28 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ; 3,79 (s, 3H, CH₃O) ; 6,83 (s broad, 1H, NH) ; 7,01 (d, 1H) ; 7,27 (t, 1H, Ar) ; 7,43 (2H, Ar) ppm.

RMN ¹H (toluène-d₈, 298 K) : δ 0,29 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ; 3,27 (s, 3H, CH₃O) ; 5,46 (s broad, 1H, NH) ; 6,82 (d, 1H) ; 6,96 (t, 1H, Ar) ; 7,09 (d, 1H, Ar) ; 7,53 (s, 1H, Ar) ppm.

RMN ¹H (CDCl₃, 298 K) : δ 0,27 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ; 3,74 (s, 3H, CH₃O) ; 5,89 (s broad, 1H, NH) ; 6,97 (s, 1H, Ar) ; 7,26 (m, 3H, Ar) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 298 K) : δ 0,66 (Si(CH₃)₃) ; 55,35 (CH₃O) ; 112,38 (Ar) ; 118,00 (Ar) ; 119,15 (Ar) ; 129,35 (Ar) ; 136,39 (Ar) ; 159,72 (Ar) ; 172,04 (CO) ppm.

2.4.3. Réduction des amides tertiaires

Protocole :

Dans un tube RMN de 2,5 mL équipé d'une valve J. Young sont introduits successivement l'amide (0,10 mmol, 1 éq.), B(C₆F₅)₃ (2,6 mg, 0,0050 mmol, 5,0 mol%), du mésitylène comme étalon interne (0,10 mmol, 13,9 µL), du toluène (300 µL) et du PMHS (24 µL, 0,40 mmol, 4 éq. « Si-H »). Le tube est fermé et le milieu réactionnel est chauffé à 100 °C pendant 18 h. L'amine correspondante est identifiée et son rendement déterminé avec l'étalon étalon par CPG/SM et/ou par RMN ¹H. Le brut

réactionnel est purifié par chromatographie sur gel de silice. Les sous-produits silylés sont d'abord récupérés en utilisant du diéther comme éluant puis l'amine est collectée en utilisant de l'AcOEt/éther de pétrole 5/5 comme éluant. Les phases organiques sont rassemblées et concentrées sous pression réduite pour donner l'amine sous forme de poudre blanche ou d'huile incolore/jaune pâle.

Caractérisations des amines tertiaires :

L'amine tertiaire suivante est comparée avec un échantillon commercial (CAS donné entre parenthèses) :

1 (103-83-3)

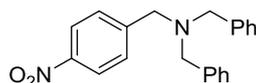
Les amines tertiaires suivantes sont caractérisées grâce aux données rapportées dans la littérature :

2^[131a], **3**^[131a], **4**^[131a], **5**^[131a], **6**^[131a], **7**^[131a], **8**^[131a], **9**^[131a], **10**^[197], **11**^[131a], **12**^[131a], **13**^[131a] et **14**^[197]

L'amine tertiaire suivante n'est pas caractérisée à cause de son absence de conversion :

15

L'amine tertiaire suivante est caractérisée :



16 : (*N,N*-dibenzyl-1-(4-nitrophenyl)méthanamine):

Aspect : huile jaune

RMN ¹H (CDCl₃, 298 K) : δ 3,58 (s, 4H, NCH₂Ph) ; 3,64 (s, 2H, NCH₂PhNO₂) ; 7,30–7,40 (m, 10H, N(CH₂C₆H₅)₂) ; 7,58 (d, 2H, C₆H₄NO₂, ³J_{HH} = 8,0 Hz) ; 8,18 (d, 2H, C₆H₄NO₂, ³J_{HH} = 8,0 Hz) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 298 K) : δ 55,36 (NCH₂PhNO₂) ; 57,09 (N(CH₂Ph)₂) ; 123,66 (Ar) ; 127,34 (Ar) ; 128,53 (Ar) ; 128,84 (Ar) ; 129,32 (Ar) ; 138,97 (Ar) ; 147,14 (Ar) ; 147,98 (Ar) ppm.

CPG/SM (ionisation électronique, m/z) : 332 (7), 315 (1), 255 (6), 241 (10), 210 (3), 196 (1), 165 (1), 136 (2), 118 (1), 106 (2), 91 (100), 78 (3), 65 (11), 51 (2), 39 (2).

2.4.4. Réduction des amides secondaires

Protocole :

Dans un tube RMN de 2,5 mL équipé d'une valve J. Young sont introduits successivement l'amide (0,10 mmol, 1 éq.), B(C₆F₅)₃ (2,6 mg, 0,0050 mmol, 5,0 mol%), du mésitylène comme étalon interne (0,10 mmol, 13,9 µL), du toluène (300 µL) et du TMDS (35 µL, 0,20 mmol, 4 éq. « Si-H »). Le tube est fermé et le milieu réactionnel est chauffé à 100 °C pendant 18 h. L'amine correspondante est identifiée et son rendement déterminé avec l'étalon étalon par CPG/SM et/ou par RMN ¹H. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur gel de silice. Les sous-produits silylés sont d'abord récupérés en utilisant du diéther comme éluant puis l'amine est collectée en utilisant de l'AcOEt/éther de pétrole 5/5 comme éluant. Les phases organiques sont rassemblées et concentrées sous pression réduite pour donner l'amine sous forme de poudre blanche ou d'huile incolore/jaune pâle.

Caractérisations des amines secondaires :

Les amines secondaires suivantes sont comparées avec des échantillons commerciaux (CAS donnés entre parenthèses) :

1 (103-49-1), **2** (103-32-2), **3** (103-67-3), **4** (3378-72-1).

Les amines secondaires suivantes sont caractérisées grâce aux données rapportées dans la littérature :

5^[132b], **6**^[132b], **7**^[132b], **8**^[132b], **9**^[132b], **10**^[198] et **11**^[199].

2.4.5. Réduction des amides primaires silylés**Protocole :**

Dans un tube RMN de 2,5 mL équipé d'une valve J. Young sont introduits successivement l'amide (0,10 mmol, 1 éq.), B(C₆F₅)₃ (5,2 mg, 0,010 mmol, 10,0 mol%), du mésitylène comme étalon interne (0,10 mmol, 13,9 µL), du toluène (300 µL) et du TMDS (35 µL, 0,20 mmol, 4 éq. « Si-H »). Le tube est fermé et le milieu réactionnel est chauffé à 100 °C pendant 18 h. L'amine correspondante est identifiée et son rendement déterminé avec l'étalon étalon par CPG/SM et/ou par RMN ¹H. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur gel de silice. Les sous-produits silylés sont d'abord récupérés en utilisant du diéthyléther comme éluant puis l'amine est collectée en utilisant de l'AcOEt/éther de pétrole 5/5 comme éluant. Les phases organiques sont rassemblées et concentrées sous pression réduite pour donner l'amine sous forme de poudre blanche ou d'huile incolore/jaune pâle.

Caractérisations des amines primaires :

Les amines primaires suivantes sont comparées avec des échantillons commerciaux (CAS donnés entre parenthèses) :

6a (100-46-9) et **6b** (5071-96-5).

2.5. Réduction du CO₂ en méthylamines**Protocole du système à deux organocatalyseurs :**

La procédure est détaillée pour la conversion de la *N*-méthylaniline en *N,N*-diméthylaniline. Dans un tube de Schlenk de 16 mL équipé d'une valve J. Young et d'un agitateur magnétique sont introduits successivement de la BV^{Me} (5,4 mg, 0,025 mmol, 5 mol%), du toluène (0,40 mL), de la *N*-méthylaniline (54,2 µL, 0,500 mmol, 1 éq), PhSiH₃ (123 µL, 1,00 mmol, 2 éq, 6 éq « Si-H ») et du mésitylène comme étalon interne (69,6 µL, 0,500 mmol, 1 éq). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide, dégazé puis exposé à une atmosphère de 1 bar de CO₂ (environ 0,75 mmol, 1,5 éq). Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante puis le tube est fermé et agité pendant 16 h à 20°C. B(C₆F₅)₃ (12,8 mg, 0,025 mmol, 5 mol%) est ajouté dans le milieu réactionnel et celui-ci est agité pendant 8 h à 100 °C. La *N*-méthylaniline est identifiée et son rendement déterminé avec l'étalon étalon par CPG/SM et/ou par RMN ¹H.

Protocole du système à un organocatalyseur :

La procédure est détaillée pour la conversion de la *N*-méthylaniline en *N,N*-diméthylaniline. Dans un tube de Schlenk de 16 mL équipé d'une valve J. Young et d'un agitateur magnétique sont introduits successivement de la BV^{Me} (1,1 mg, 0,0050 mmol, 5 mol%), CH₃CN (0,40 mL), de la *N*-méthylaniline (10,8 μL, 0,100 mmol, 1 éq), PhSiH₃ (24,7 μL, 0,200 mmol, 2 éq, 6 éq « Si-H ») et du mésitylène comme étalon interne (13,9 μL, 0,100 mmol, 1 éq). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide, dégazé puis exposé à une atmosphère de 1 bar de CO₂ (environ 0,75 mmol, 7,5 éq). Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante puis le tube est fermé et agité pendant 16 h à 100°C. La *N*-méthylaniline est identifiée et son rendement déterminé avec l'étalon étalon par CPG/SM et/ou par RMN ¹H.

Caractérisations des méthylamines :

Les méthylamines suivantes sont comparées avec un échantillon commercial (CAS donné entre parenthèses) :

1 (121-69-7), **3** (99-97-8), **5** (1122-58-3), **6** (pas de CAS), **7** (121-72-2), **8** (6848-13-1), **10** (824-21-5), **11** (1197-19-9), **13** (109-02-4), **14** (626-67-5), **15** (7560-83-0) et **16** (35161-70-7).

Les méthylamines suivantes sont caractérisées grâce aux données rapportées dans la littérature :

2^[200], **4**^[201], **9**^[202] et **12**^[131a].

2.6. Réduction du CO₂ en amins

2.6.1. Synthèse d'amins symétriques

Protocole :

La procédure est détaillée pour la conversion de la *N*-méthylaniline en *N,N*-diméthyl-*N,N*-diphénylméthanediamine catalysée par le TBD. Dans un tube RMN de 2,5 mL équipé d'une valve J. Young sont introduits successivement du TBD (0,70 mg, 0,0050 mmol, 5 mol%), CD₃CN (0,30 mL), de la *N*-méthylaniline (10,8 μL, 0,100 mmol, 1 éq), PhSiH₃ (24,7 μL, 0,200 mmol, 2 éq, 6 éq « Si-H ») et du Ph₂CH₂ comme étalon interne (16,7 μL, 0,100 mmol, 1 éq). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide, dégazé puis exposé à une atmosphère de 1 bar de CO₂ (environ 0,1 mmol, 1 éq). Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante puis le tube est fermé et chauffé à 80 °C. L'évolution de la formation de l'amin est suivie par RMN ¹H et le rendement déterminé en utilisant l'étalon interne.

Isolement des amins :

Les produits volatils sont évaporés sous pression réduite, puis le milieu réactionnel est purifié par chromatographie sur gel de silice avec un éluant acétate d'éthyle/pentane 2/98. L'acidité du gel de silice est désactivée par imprégnation préalable pendant 1 h dans 100 mL d'éluant avec 10 % de NEt₃.

Caractérisation des amins symétriques :

Quand un rendement isolé n'est pas effectué, les données RMN des milieux réactionnels sont comparées avec des échantillons d'amins purs préalablement synthétisés et isolés (voir ci-après).

2.6.2. Synthèse d'aminals asymétriques

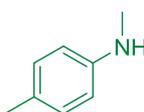
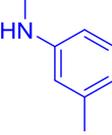
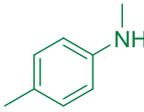
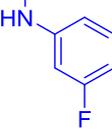
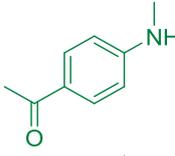
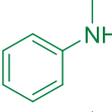
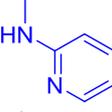
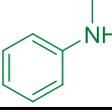
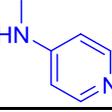
Protocole :

La procédure est détaillée pour la conversion de la 4-acétyl-*N*-méthylaniline et de la 1,2,3,4-tétrahydroquinoline vers l'ainal correspondant catalysée par le TBD. Dans un tube RMN de 2,5 mL équipé d'une valve J. Young sont introduits successivement du TBD (0,70 mg, 0,0050 mmol, 5 mol%), CD₃CN (0,30 mL), de la 4-acétyl-*N*-méthylaniline (7,5 mg, 0,050 mmol, 0,5 éq), de la 1,2,3,4-tétrahydroquinoline (6,3 µL, 0,050 mmol, 0,5 éq), PhSiH₃ (24,7 µL, 0,200 mmol, 2 éq, 6 éq « Si-H ») et Ph₂CH₂ comme étalon interne (16,7 µL, 0,100 mmol, 1 éq). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide, dégazé puis exposé à une atmosphère de 1 bar de CO₂ (environ 0,1 mmol, 1 éq). Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante puis le tube est fermé et chauffé à 80 °C. L'évolution des formations des trois aminals est suivie par RMN ¹H et les rendements déterminés en utilisant l'étalon interne.

Calcul du rendement des trois aminals :

Le tableau suivant montre la conversion des deux amines et la méthode pour calculer les rendements des trois aminals.



Entrée	Amine 1	Cons. (mmol)	C. (%)	Amine 2	Cons. (mmol)	C. (%)	Ainal 1/1 (mmol)	Rdt 1/1 (%)	Ainal 1/2 (mmol)	Rdt 1/2 (%)	Ainal 2/2 (mmol)	Rdt 2/2 (%)
1		0,044	88		0,044	88	0,011	44	0,022	44	0,011	44
2		0,032	64		0,030	60	0,0060	24	0,020	40	0,0050	20
3		0,045	90		0,047	94	0,0050	20	0,035	69	0,0060	24
4		0,044	88		0,050	100	0,0015	6	0,041	82	0,0045	18
5		0,042	84		0,031	62	0,0055	22	0,031	61	0,00	0

Cons. = quantité d'amine consommée ; C. = Conversion de l'amine

2.6.3. Synthèse de liaisons C–C

Protocole :

Dans un tube RMN de 2,5 mL équipé d'une valve J. Young sont introduits successivement du TBD (0,70 mg, 0,0050 mmol, 5 mol%), CD₃CN (0,30 mL), du diéthylmalonate (15,2 µL, 0,100 mmol, 1 éq), PhSiH₃ (24,7 µL, 0,200 mmol, 2 éq, 6 éq « Si-H ») et Ph₂CH₂ comme étalon interne (16,7 µL, 0,100 mmol, 1 éq). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide, dégazé puis exposé à une atmosphère de 1 bar de CO₂ (environ 0,1 mmol, 1 éq). Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante puis le tube est fermé et chauffé à 80 °C. L'évolution de la formation du produit est suivie par RMN ¹H et le rendement déterminé en utilisant l'étalon interne.

Caractérisation du produit :

Les données RMN du produit sont comparées avec celle de la littérature^[203].

2.6.4. Expériences sur la réduction des amins en méthylamines

Figure 106, équation 1 :

Dans un tube RMN de 2,5 mL équipé d'une valve J. Young sont introduits successivement du TBD (0,70 mg, 0,0050 mmol, 5 mol%), CD₃CN (0,30 mL), **6** (12,7 µL, 0,050 mmol, 0,5 éq), PhSiH₃ (12,8 µL, 0,100 mmol, 1 éq, 3 éq « Si-H ») et Ph₂CH₂ comme étalon interne (16,7 µL, 0,100 mmol, 1 éq). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide, dégazé puis exposé à une atmosphère de 1 bar de CO₂ (environ 0,1 mmol, 1 éq). Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante puis le tube est fermé et chauffé à 80 °C. L'évolution de la formation de la méthylamine est suivie par RMN ¹H et le rendement déterminé en utilisant l'étalon interne.

Figure 106, équation 2 :

Dans un tube RMN de 2,5 mL équipé d'une valve J. Young sont introduits successivement CD₃CN (0,30 mL), **6** (12,7 µL, 0,050 mmol, 0,5 éq), PhSiH₃ (12,8 µL, 0,100 mmol, 1 éq, 3 éq « Si-H ») et Ph₂CH₂ comme étalon interne (16,7 µL, 0,100 mmol, 1 éq). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide, dégazé puis exposé à une atmosphère de 1 bar de CO₂ (environ 0,1 mmol, 1 éq). Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante puis le tube est fermé et chauffé à 80 °C. L'évolution de la formation de la méthylamine est suivie par RMN ¹H et le rendement déterminé en utilisant l'étalon interne.

Figure 106, équation 3 :

Dans un tube RMN de 2,5 mL équipé d'une valve J. Young sont introduits successivement du TBD (0,70 mg, 0,0050 mmol, 5 mol%), CD₃CN (0,30 mL), **6** (12,7 µL, 0,050 mmol, 0,5 éq), PhSiH₃ (12,8 µL, 0,100 mmol, 1 éq, 3 éq « Si-H ») et Ph₂CH₂ comme étalon interne (16,7 µL, 0,100 mmol, 1 éq). Le tube est fermé et chauffé à 80 °C. L'évolution de la formation de la méthylamine est suivie par RMN ¹H et le rendement déterminé en utilisant l'étalon interne.

2.6.5. Cristallisation des amins

Des cristaux de **12** se forment dans le milieu réactionnel à température ambiante et sont analysés par DRX. Des cristaux de **6**, **8**, **11**, **16** et **18** sont obtenus par refroidissement d'une solution saturée

de l'aminal correspondant dans l'acétonitrile de 80 °C à 20 °C. Le Tableau 40 regroupe les données cristallographiques.

Tableau 40 : Données cristallographiques

	6	8	11	12	16	18
Chemical formula	C ₁₇ H ₂₂ N ₂	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₂ N ₂	C ₁₇ H ₁₆ N ₄	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₂	C ₁₇ H ₂₂ N ₂	C ₁₉ H ₂₂ N ₂
<i>M</i> (g.mol ⁻¹)	254,36	295,20	276,34	310,38	254,36	278,38
cryst syst	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	6,6390(6)	9,5965(6)	9,0980(8)	7,6950(3)	8,2662(8)	7,4891(4)
<i>b</i> (Å)	10,1221(7)	9,7098(8)	9,2750(5)	10,8336(4)	9,3707(9)	10,2554(9)
<i>c</i> (Å)	11,8800(12)	9,8586(8)	9,9433(7)	11,3346(5)	9,7747(7)	10,7397(9)
α (deg)	67,098(5)	118,511(4)	88,510(4)	115,666(3)	93,736(5)	76,374(4)
β (deg)	87,102(4)	106,751(5)	71,674(3)	91,615(3)	107,585(4)	70,139(5)
γ (deg)	75,801(5)	102,281(4)	66,442(4)	107,985(2)	92,110(4)	88,479(5)
<i>V</i> (Å ³)	712,04(11)	702,81(11)	725,31(10)	795,48(6)	718,96(11)	752,66(10)
<i>Z</i>	2	2	2	2	2	2
<i>D</i> _{calcd} (g cm ⁻³)	1,186	1,395	1,265	1,296	1,175	1,228
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0,070	0,449	0,078	0,085	0,069	0,072
<i>F</i> (000)	276	308	292	332	276	300
reflns collcd	31690	33874	39255	35475	41173	42158
indep reflns	2672	2656	2730	3017	2705	2845
obsd reflns [<i>I</i> >	1734	1962	2192	2117	2215	2392
<i>R</i> _{int}	0,026	0,054	0,050	0,040	0,044	0,031
params refined	176	174	192	212	174	190
<i>R</i> 1	0,064	0,037	0,041	0,040	0,041	0,038
<i>wR</i> 2	0,189	0,103	0,119	0,108	0,114	0,107
<i>S</i>	1,055	1,049	1,046	1,049	1,064	1,068
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0,17	-0,23	-0,16	-0,17	-0,15	-0,19
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0,15	0,27	0,17	0,16	0,13	0,19

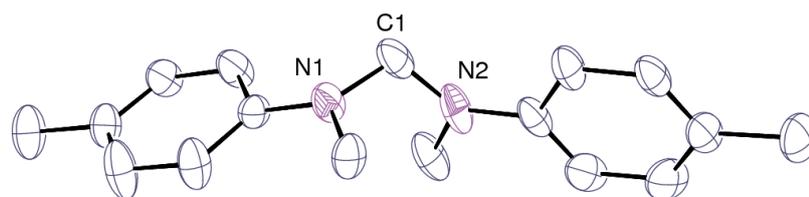


Figure 172 : Vue ORTEP du composé 6

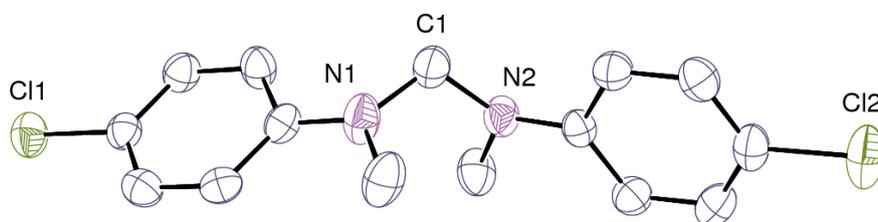


Figure 173 : Vue ORTEP du composé 8

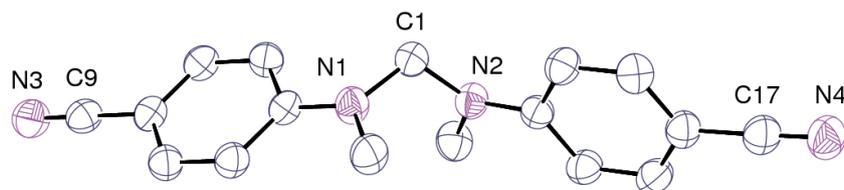


Figure 174 : Vue ORTEP du composé 11

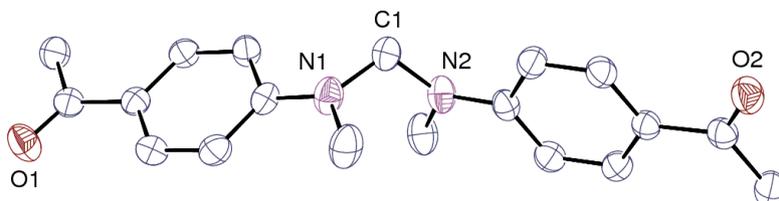


Figure 175 : Vue ORTEP du composé 12



Figure 176 : Vue ORTEP du composé 16

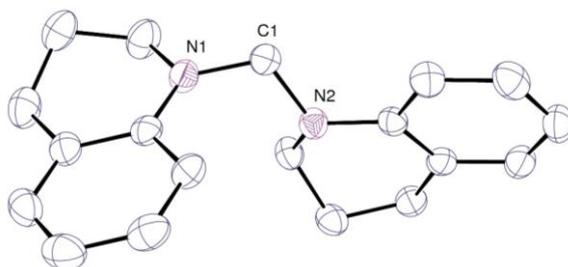


Figure 177 : Vue ORTEP du composé 18

2.6.6. Synthèse d'échantillons d'aminals

La majorité des aminals synthétisés à partir du CO₂ n'ont pas été décrits dans la littérature. Pour pouvoir analyser les bruts réactionnels et confirmer les synthèses d'aminals, des échantillons d'aminals sont au préalable synthétisés avec une méthode décrite dans littérature^[150f].

Protocole :

Dans un flacon de 4 mL équipé d'un agitateur magnétique sont introduits du TBD, du paraformaldéhyde (150,2 mg, 5,00 mmol, 1 éq), de l'indoline (1,120 mL, 10,00 mmol, 2 éq) et de l'eau distillée (3 mL). Le flacon est bouché et le milieu réactionnel est agité à 20 °C pendant 18 h. Il est transvasé dans une ampoule à décanter, de l'eau distillée est ajoutée (10 mL) et il est extrait à l'AcOEt (2 x 10 mL). Il est à noter qu'il ne faut pas faire de lavage avec de solution acide car les

aminals sont instables en milieu acide. Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec de l'eau salée (2 x 10 mL), séchées avec MgSO_4 , filtrées et concentrées sous pression réduite pour donner l'aminal correspondant sous forme de solide orange avec un rendement de 95 %.

Isolement des aminals :

Avec cette méthode, de très bons rendement (>90 %) sont obtenus pour les aminals 2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 16, 17 et 18. Leurs caractérisations sont effectuées sans autre purification.

L'aminal 6 a été purifié par chromatographie sur gel de silice avec un éluant AcOEt/éther de pétrole 10/90.

L'aminal 19 a été purifié par chromatographie sur gel de silice avec un éluant AcOEt/éther de pétrole 2/98 après avoir agité le gel de silice pendant 1 h dans une solution de NEt_3 à 10 % dans l'éluant.

Les aminals 7, 15 et 20 sont obtenus avec des rendements de 20 à 85 %. Les essais de purification par chromatographie sur gel de silice ont été infructueux, ces aminals se dégradant en amines. Les données RMN des aminals sont sélectionnées parmi celles des amines contenues dans les bruts réactionnels.

Le protocole s'est avéré inefficace pour l'aminal 3 (rendement <10 %).

Les caractérisations des aminals 1, 14, 21 et 22 sont déjà rapportées dans la littérature. Leurs données RMN sont alors utilisées.

Caractérisation des aminals :

Les trois tableaux suivants donnent les caractéristiques in situ des groupements $\text{N-CH}_2\text{-N}$ des aminals.

Tableau 41 : Déplacements chimiques des $-\text{CH}_2-$ des aminals symétriques

Aminal	R ₁	R ₂	δ N-CH ₂ -N dans le CD_3CN (ppm)
1	H	Me	4,77
2	3-Me	Me	4,76
3	3-OMe	Me	4,79
4	3-Cl	Me	4,73
5	3-F	Me	4,78
6	4-Me	Me	4,68
7	4-OMe	Me	4,54
8	4-Cl	Me	4,69
9	4-F	Me	4,63
10	4-CF ₃	Me	4,65
11	4-CN	Me	4,89
12	4-Ac	Me	4,95
13	H	Et	4,73

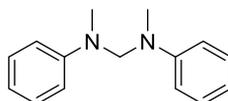
14	H	Allyl	4,86
15	H	Ph	5,50
16	H	Bn	5,13

Tableau 42 : Déplacements chimiques des $-CH_2-$ des aminaux symétriques

Aminal	δ N-CH ₂ -N dans le CD ₃ CN (ppm)
17	4,52
18	4,67
19	5,56
20	4,90
21	4,62
22	4,21

Tableau 43 : Déplacements chimiques des $-CH_2-$ des aminaux dissymétriques

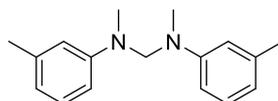
Aminal	δ N-CH ₂ -N dans le CD ₃ CN (ppm)
26	4,71
27	4,71
28	4,81
29	5,22
30	4,83

1 : N,N'-diméthyl-N,N'-diphénylméthanediamine

Les données RMN de 1 sont tirées de la littérature^[150f].

RMN ¹H (CDCl₃, 298 K) : δ 2,85 (s, 6H, NCH₃) ; 4,70 (s, 2H, NCH₂N) ; 6,60–7,45 (m, 10H, Ar).

RMN ¹³C (CDCl₃, 298 K) : δ 36,06 (NCH₃) ; 70,11 (NCH₂N) ; 113,56 (Ar-C2, Ar-C6) ; 117,68 (Ar-C4) ; 129,10 (Ar-C3, Ar-C5) ; 149,11 (Ar-C1).

2 : N,N'-diméthyl-N,N'-di-m-tolylmethanediamine

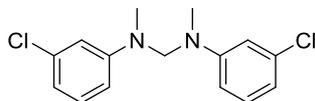
Aspect : huile jaune pâle

RMN ¹H (CDCl₃, 298 K) : δ 2,38 (s, 6H, NCH₃) ; 2,93 (s, 6H, PhCH₃) ; 4,81 (s, 2H, NCH₂N) ; 6,66–6,71 (m, 6H, Ar) ; 7,17–7,25 (m, 2H, Ar).

RMN ¹³C (CDCl₃, 298 K) : δ 22,00 (PhCH₃) ; 36,29 (NCH₃) ; 70,49 (NCH₂N) ; 110,95 (Ar) ; 114,53 (Ar) ; 118,75 (Ar) ; 129,15 (Ar) ; 138,97 (Ar) ; 149,47 (Ar).

Analyse élémentaire : $C_{17}H_{22}N_2$ ($M = 254,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculée C 80,27 ; H 8,72 ; N 11,01 ; mesurée : C 79,09 ; H 8,84 ; N 11,07.

4 : *N,N'*-bis(3-chlorophenyl)-*N,N'*-diméthylmethanediamine



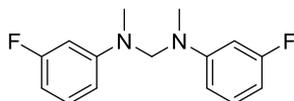
Aspect : solide blanc

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 2,87 (s, 6H, NCH_3) ; 4,75 (s, 2H, NCH_2N) ; 6,68–6,80 (m, 6H, Ar) ; 7,13–7,22 (m, 2H, Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 298 K) : δ 36,29 (NCH_3) ; 69,53 (NCH_2N) ; 111,73 (Ar) ; 113,50 (Ar) ; 117,84 (Ar) ; 130,27 (Ar) ; 135,17 (Ar) ; 150,10 (Ar).

Analyse élémentaire : $C_{15}H_{16}Cl_2N_2$ ($M = 295,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculée C 61,03 ; H 5,46 ; Cl 24,02 ; N 9,49 ; mesurée : C 60,89 ; H 5,48 ; Cl non mesuré ; N 9,48.

5 : *N,N'*-bis(3-fluorophenyl)-*N,N'*-diméthylmethanediamine

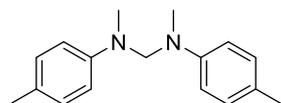


Aspect : solide orange pâle

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 2,88 (s, 6H, NCH_3) ; 4,75 (s, 2H, NCH_2N) ; 6,50–6,61 (m, 6H, Ar) ; 7,14–7,23 (m, 2H, Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 298 K) : δ 36,26 (NCH_3) ; 69,50 (NCH_2N) ; 100,54 (Ar, $^2J_{\text{CF}} = 25,6 \text{ Hz}$) ; 100,36 (Ar, $^2J_{\text{CF}} = 22,2 \text{ Hz}$) ; 109,04 (Ar, $^4J_{\text{CF}} = 2,2 \text{ Hz}$) ; 130,38 (Ar, $^3J_{\text{CF}} = 10,2 \text{ Hz}$) ; 150,75 (Ar, $^3J_{\text{CF}} = 10,8 \text{ Hz}$) ; 164,09 (Ar, $^1J_{\text{CF}} = 242 \text{ Hz}$).

6 : *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-di-*p*-tolylmethanediamine

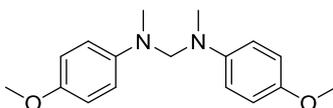


Aspect : solide brun pâle

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 2,29 (s, 6H, PhCH_3) ; 2,86 (s, 6H, NCH_3) ; 4,70 (s, 2H, NCH_2N) ; 6,80 (d, 4H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 8,0 \text{ Hz}$) ; 7,08 (d, 4H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 8,0 \text{ Hz}$).

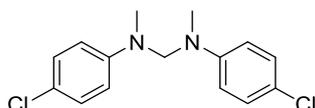
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 298 K) : δ 20,42 (6H, PhCH_3) ; 36,62 (6H, NCH_3) ; 71,42 (2H, NCH_2N) ; 114,13 (Ar) ; 127,07 (Ar) ; 129,77 (Ar) ; 147,30 (Ar).

Analyse élémentaire : $C_{17}H_{22}N_2$ ($M = 254,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculée C 80,27 ; H 8,72 ; N 11,01 ; mesurée : C 80,35 ; H 8,98 ; N 11,20.

7 : *N,N'*-bis(4-methoxyphenyl)-*N,N'*-dimethylmethanediamine

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 2,85 (s, 6H, NCH_3) ; 3,79 (s, 6H, OCH_3) ; 4,57 (s, 2H, NCH_2N) ; 6,61 (d, 4H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz) ; 6,83 (d, 4H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 298 K) : δ 37,55 (NCH_3) ; 55,77 (OCH_3) ; 73,89 (NCH_2N) ; 113,68 (Ar) ; 114,84 (Ar) ; 116,18 (Ar) ; 144,00 (Ar).

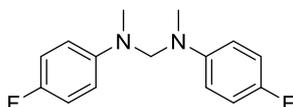
8 : *N,N'*-bis(4-chlorophenyl)-*N,N'*-dimethylmethanediamine

Aspect : solide beige

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 2,86 (s, 6H, NCH_3) ; 4,71 (s, 2H, NCH_2N) ; 6,73 (d, 4H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz) ; 7,20 (d, 4H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 298 K) : δ 36,68 (NCH_3) ; 70,51 (NCH_2N) ; 114,96 (Ar) ; 122,93 (Ar) ; 129,14 (Ar) ; 147,69 (Ar).

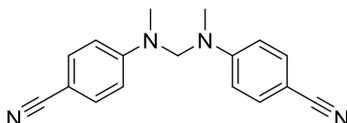
Analyse élémentaire : $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$ ($M = 295,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculée C 61,03 ; H 5,46 ; Cl 24,02 ; N 9,49 ; mesurée : C 60,91 ; H 5,47 ; Cl non mesuré ; N 9,54.

9 : *N,N'*-bis(4-fluorophenyl)-*N,N'*-dimethylmethanediamine

Aspect : solide beige

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 2,87 (s, 6H, NCH_3) ; 4,63 (s, 2H, NCH_2N) ; 6,71-6,89 (m, 4H, Ar) ; 6,90-7,10 (m, 4H, Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 298 K) : δ 37,33 (NCH_3) ; 72,75 (NCH_2N) ; 115,53 (Ar, $^3J_{\text{CF}} = 8,3$ Hz) ; 115,66 (Ar, $^2J_{\text{CF}} = 21,8$ Hz) ; 145,94 (Ar, $^4J_{\text{CF}} = 1,4$ Hz) ; 156,32 (Ar, $^1J_{\text{CF}} = 242$ Hz).

11 : 4,4'-(methylenebis(methylazanediyl))dibenzonitrile

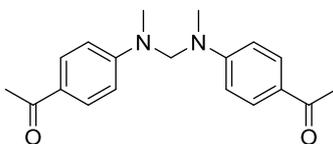
Aspect : solide blanc

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 2,87 (s, 6H, NCH_3) ; 4,84 (s, 2H, NCH_2N) ; 6,66 (d, 4H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz) ; 7,38 (d, 4H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 298 K) : δ 35,96 (NCH_3) ; 67,41 (NCH_2N) ; 99,51 (Ar) ; 112,56 (Ar) ; 120,07 (CN) ; 133,59 (Ar) ; 151,12 (Ar).

Analyse élémentaire : $C_{17}H_{16}N_4$ ($M = 276,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculée C 73,89 ; H 5,84 ; N 20,27 ; mesurée : C 73,56 ; H 5,81 ; N 20,49.

12 : 1,1'-((méthylènebis(méthylazanediyl))bis(4,1-phénylène))bis(éthan-1-one)



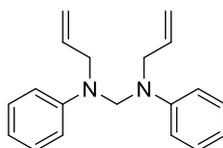
Aspect : solide jaune moutarde

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 2,50 (s, 6H, COCH_3) ; 2,95 (s, 6H, NCH_3) ; 4,96 (s, 2H, NCH_2N) ; 6,74 (d, 4H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 8,5 \text{ Hz}$) ; 7,87 (d, 4H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 8,5 \text{ Hz}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 298 K) : δ 26,16 (COCH_3) ; 36,02 (NCH_3) ; 67,60 (NCH_2N) ; 111,76 (Ar) ; 126,98 (Ar) ; 130,66 (Ar) ; 152,08 (Ar) ; 196,54 (COCH_3).

Analyse élémentaire : $C_{19}H_{22}N_2O_2$ ($M = 310,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculée C 73,52 ; H 7,14 ; N 9,03 ; O 10,31 ; mesurée : C 73,06 ; H 7,20 ; N 9,12 ; O non mesuré.

13 : N,N' -diallyl- N,N' -diphénylméthanediamine



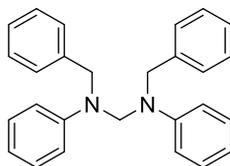
Aspect : huile marron

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 4,36 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 4,0 \text{ Hz}$) ; 4,87 (s, 2H, NCH_2N) ; 5,13–5,22 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$) ; 5,79–5,97 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$) ; 6,80–6,96 (m, 4H, Ar) ; 7,23–7,30 (m, 6H, Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 298 K) : δ 50,06 ($\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$) ; 65,83 (NCH_2N) ; 100,08 (Ar) ; 113,87 (Ar) ; 116,47 ($\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$) ; 117,80 ($\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$) ; 129,32 (Ar) ; 134,06 ($\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$) ; 148,22 (Ar).

Analyse élémentaire : $C_{19}H_{22}N_2$ ($M = 278,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculée C 81,97 ; H 7,97 ; N 10,06 ; mesurée : C 81,24 ; H 7,97 ; N 10,08.

14 : N,N' -dibenzyl- N,N' -diphénylméthanediamine

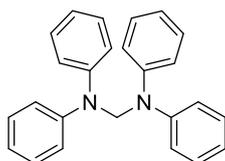


Les données RMN de 14 sont tirées de la littérature^[204].

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 2,21 (s, 4H, NCH_2) ; 4,37 (s, 2H, NCH_2N) ; 6-71–7,43 (m, 20H, Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 298 K) : δ 60,42 (NCH_2) ; 77,35 (NCH_2N) ; 113,40 (Ar) ; 118,10 (Ar) ; 127,34 (Ar) ; 127,70 (Ar) ; 128,66 (Ar) ; 129,30 (Ar) ; 139,05 (Ar) ; 147,57 (Ar).

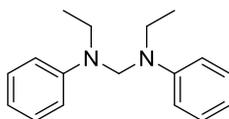
15 : N,N,N',N' -tétraphénylméthanediamine



Les données RMN de 15 sont sélectionnées parmi celles du brut réactionnel.

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 5,56 (s, 2H, NCH_2N) ; 6,93–7,38 (m, 20H, Ar).

16 : N,N'-diethyl-N,N'-diphenylmethanediamine



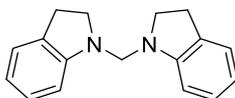
Aspect : solide pêche

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 1,13 (t, 6H, NCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz) ; 3,42 (q, 4H, NCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz) ; 4,72 (s, 2H, NCH_2N) ; 6,76–7,86 (m, 6H, Ar) ; 7,21–7,28 (m, 4H, Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 298 K) : δ 11,98 (NCH_2CH_3) ; 42,20 (NCH_2CH_3) ; 65,66 (NCH_2N) ; 113,94 (Ar) ; 117,43 (Ar) ; 129,37 (Ar) ; 147,81 (Ar).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$ ($M = 254,38$ g.mol $^{-1}$), calculée C 80,27 ; H 8,72 ; N 11,01 ; mesurée : C 80,27 ; H 8,90 ; N 11,20.

17 : di(indolin-1-yl)methane



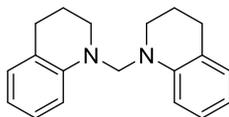
Aspect : solide orange persan

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 3,10 (t, 4H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz) ; 3,59 (t, 4H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz) ; 4,63 (s, 2H, NCH_2N) ; 6,78–6,88 (m, 4H, Ar) ; 7,19–7,26 (m, 4H, Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 298 K) : δ 28,63 (NCH_2CH_2) ; 52,71 (NCH_3CH_2) ; 63,97 (NCH_2N) ; 107,30 (Ar) ; 118,06 (Ar) ; 124,81 (Ar) ; 127,39 (Ar) ; 130,02 (Ar) ; 151,61 (Ar).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ ($M = 250,36$ g.mol $^{-1}$), calculée C 81,56 ; H 7,25 ; N 11,19 ; mesurée : C 81,40 ; H 7,19 ; N 11,34.

18 : bis(3,4-dihydroquinolin-1(2H)-yl)methane



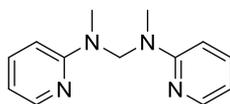
Aspect : solide orange persan

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 1,96 (tt, 4H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz) ; 2,80 (t, 4H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz) ; 3,31 (tt, 4H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz) ; 4,73 (s, 2H, NCH_2N) ; 6,63–6,77 (m, 4H, Ar) ; 7,01–7,12 (m, 4H, Ar).

RMN ^{13}C (CDCl₃, 298 K) : δ 22,18 (NCH₂CH₂CH₂) ; 28,26 (NCH₂CH₂CH₂) ; 47,01 (NCH₂CH₂CH₂) ; 67,53 (NCH₂N) ; 111,53 (Ar) ; 116,74 (Ar) ; 123,24 (Ar) ; 127,22 (Ar) ; 129,32 (Ar) ; 145,00 (Ar).

Analyse élémentaire : C₁₉H₂₂N₂ (M = 278,40 g.mol⁻¹), calculée C 81,97 ; H 7,97 ; N 10,06 ; mesurée : C 81,46 ; H 8,14 ; N 10,35.

19 : *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-di(pyridin-2-yl)méthanediamine



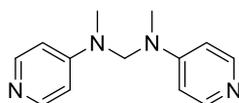
Aspect : solide blanc

RMN ^1H (CDCl₃, 298 K) : δ 2,99 (s, 6H, NCH₃) ; 5,61 (s, 2H, NCH₂N) ; 6,54–6,62 (m, 4H, Ar) ; 7,46–7,50 (m, 2H, Ar) ; 8,17–8,19 (m, 2H, Ar).

RMN ^{13}C (CDCl₃, 298 K) : δ 34,76 (NCH₃) ; 61,59 (NCH₂N) ; 105,95 (Ar) ; 112,46 (Ar) ; 137,57 (Ar) ; 147,78 (Ar) ; 159,00 (Ar).

Analyse élémentaire : C₁₃H₁₆N₄ (M = 228,30 g.mol⁻¹), calculée C 68,39 ; H 7,06 ; N 24,54 ; mesurée : C 68,13 ; H 7,04 ; N 24,69.

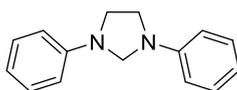
20 : *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-di(pyridin-4-yl)méthanediamine



Les données RMN de 20 sont sélectionnées parmi celles du brut réactionnel.

RMN ^1H (CDCl₃, 298 K) : δ 2,84 (s, 6H, NCH₃) ; 4,97 (s, 2H, NCH₂N) ; 6,41 (d, 4H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 6,1$ Hz) ; 8,15 (d, 4H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 6,1$ Hz).

21 : 1,3-diphénylimidazolidine



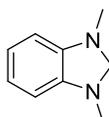
Les données RMN de 21 sont tirées de la littérature^[205].

Aspect : colorless plates

RMN ^1H (CDCl₃, 298 K) : δ 3,66 (s, 4H, NCH₂CH₂N) ; 4,67 (s, 2H, NCH₂N) ; 6,68 (d, 4H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz) ; 6,80 (t, 2H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz) ; 7,30 (d, 4H, Ar, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl₃, 298 K) : δ 46,47 (NCH₂CH₂N) ; 65,85 (NCH₂N) ; 112,44 (Ar) ; 117,64 (Ar) ; 129,36 (Ar) ; 146,41 (Ar).

22 : 1,3-diméthyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole



Les données RMN de 22 sont tirées de la littérature^[206].

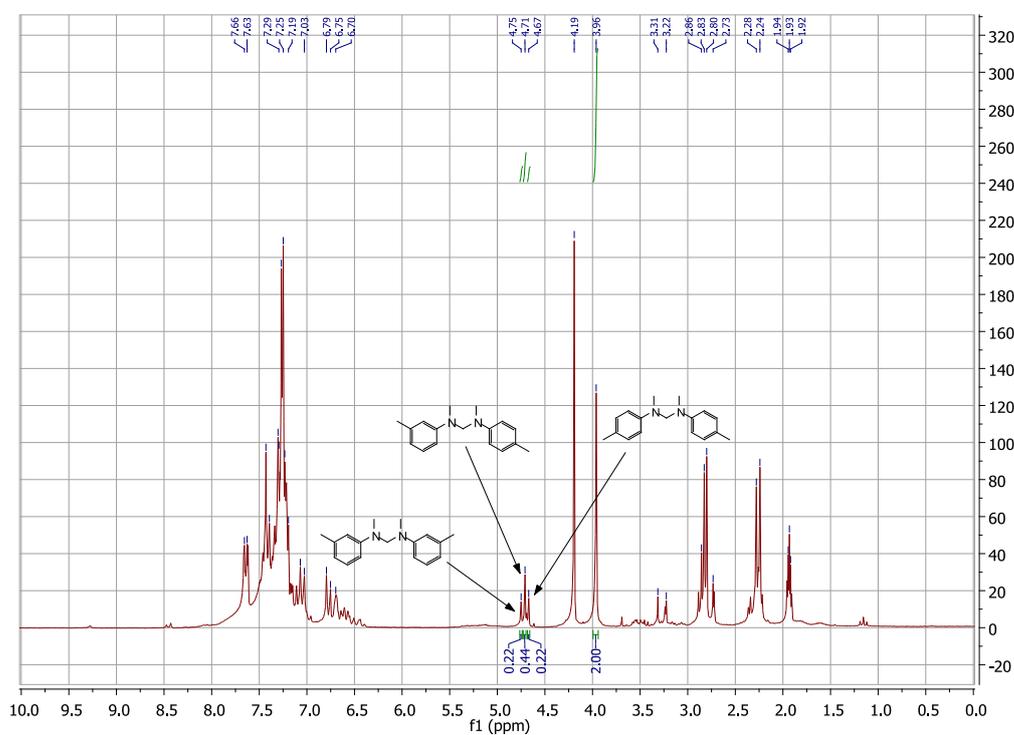
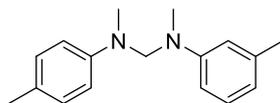
RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) : δ 2,74 (s, 6H, NCH_3) ; 4,33 (s, 2H, NCH_2N) ; 6,43 (dd, 2H, Ar) ; 6,69 (dd, 2H, Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 298 K) : δ 34,29 (NCH_3) ; 80,19 (NCH_2N) ; 105,97 (Ar) ; 119,05 (Ar) ; 143,12 (Ar).

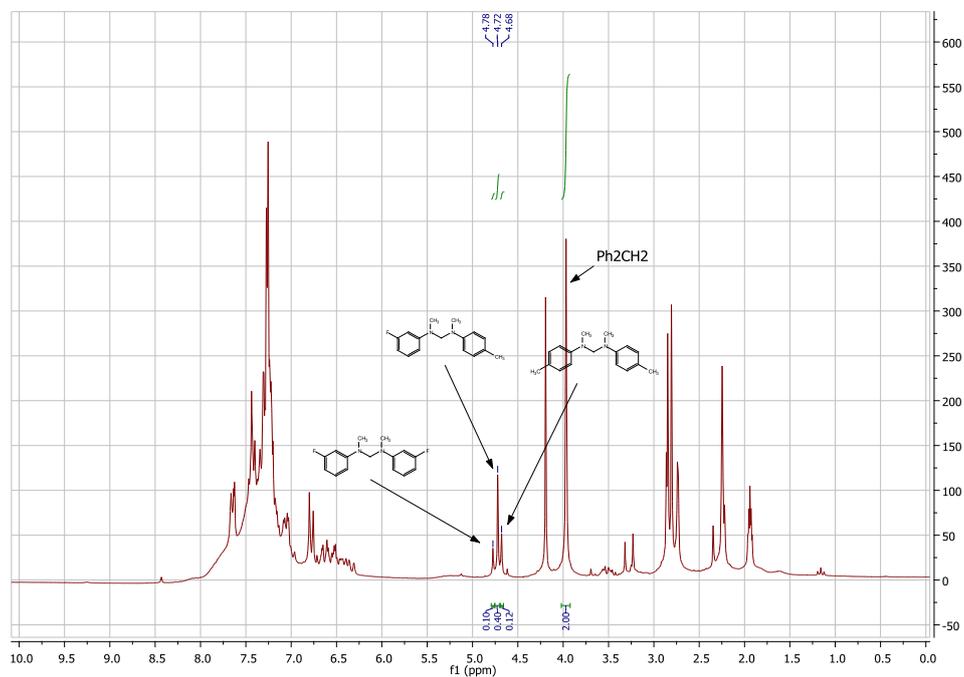
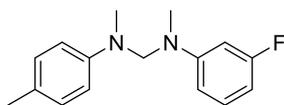
2.6.7. Spectres RMN ^1H des amines dissymétriques :

Les spectres RMN ^1H suivants résultent des caractérisations des bruts réactionnels des amines asymétriques 26 à 30.

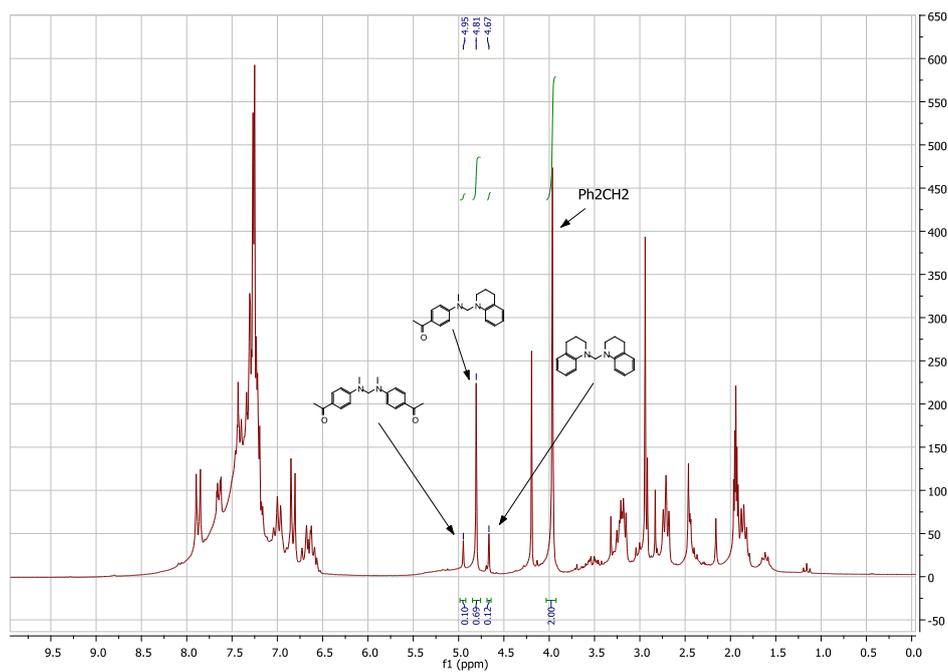
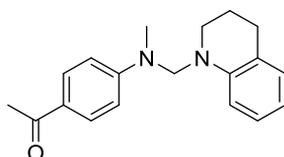
26 : *N,N'*-diméthyl-*N'*-(*m*-tolyl)-*N*-(*p*-tolyl)méthanediamine



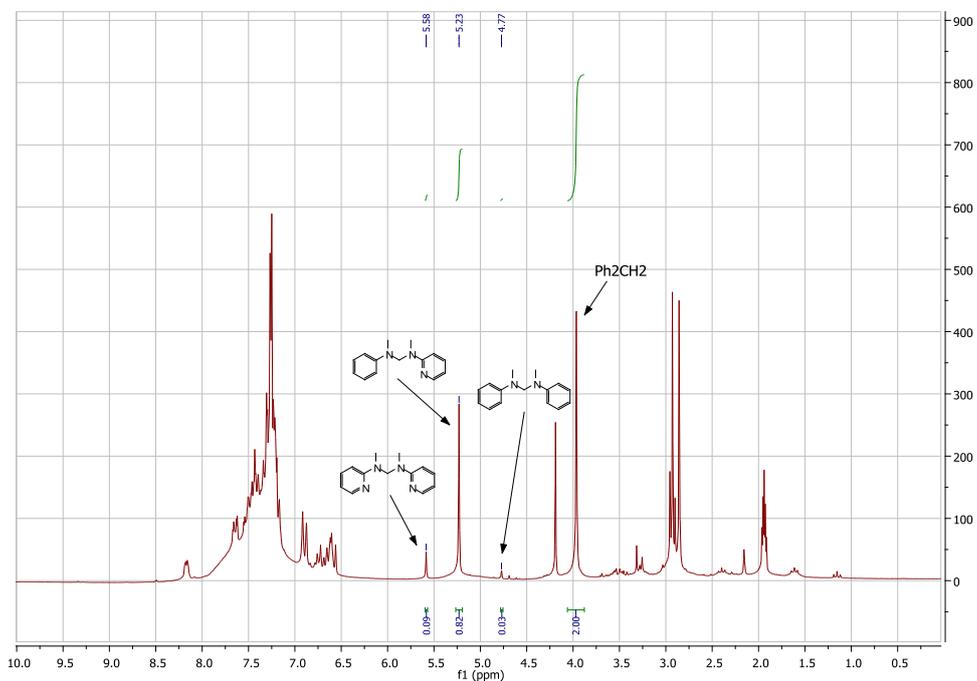
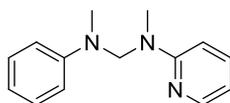
27 : *N*-(3-fluorophenyl)-*N,N'*-dimethyl-*N'*-(*p*-tolyl)methanediamine



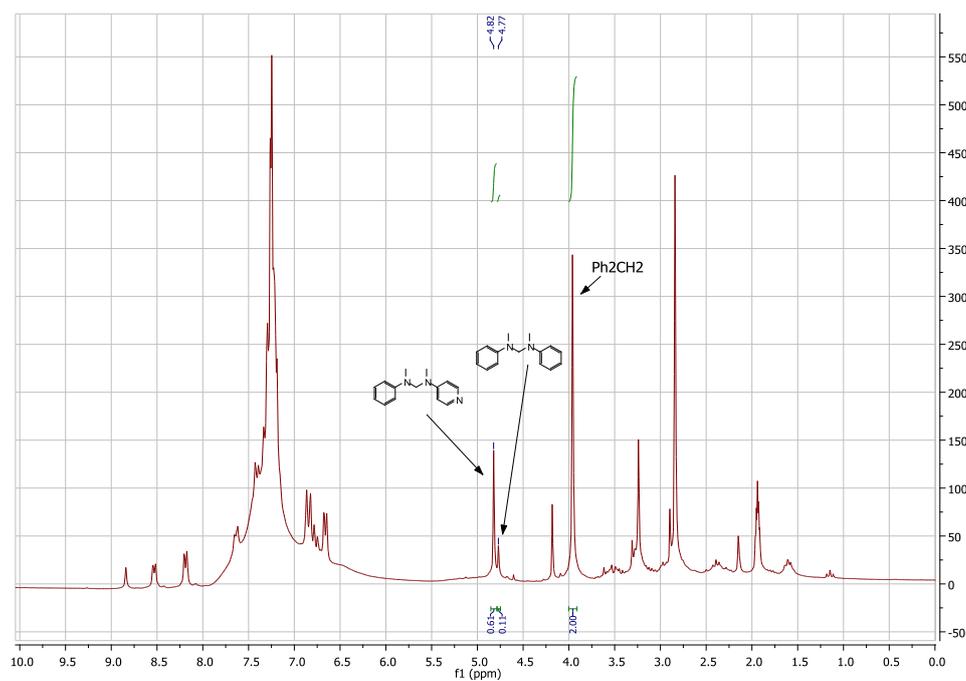
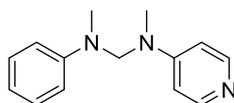
28 : 1-(4-(((3,4-dihydroquinolin-1(2H)-yl)methyl)(methyl)amino)phenyl)ethan-1-one



29 : *N,N'*-dimethyl-*N*-phenyl-*N'*-(pyridin-2-yl)methanediamine



30 : *N,N'*-dimethyl-*N*-phenyl-*N'*-(pyridin-4-yl)methanediamine



3. Procédures du chapitre 4 : hydroboration du CO₂

3.1. Réduction du CO₂ en méthanol

3.1.1. Procédure pour la réduction du CO₂ en méthoxyborane

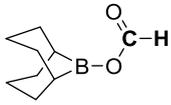
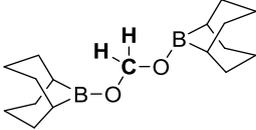
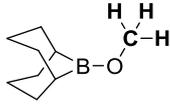
Protocole :

La procédure est détaillée pour la conversion du CO₂ en méthanol catalysée par la TBD. Dans un tube RMN de 2,5 mL équipé d'une valve J. Young sont introduits du TBD (1,67 mg, 0,0120 mmol, 2,5 mol%), du 9-BBN dimère (58,6 mg, 0,240 mmol, 0,480 mmol de 9-BBN monomère, 1 éq), du diphenylméthane comme étalon interne (10,0 µL, 0,0598 mmol) et du THF-d₈ (300 µL). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide et dégazé, puis l'azote liquide est retiré et le milieu réactionnel est exposé à une atmosphère de 1 bar de CO₂ pendant 10 secondes. Le tube est fermé et laissé sans agitation à 20 °C. La formation du méthoxyborane est suivie par RMN ¹H à intervalles réguliers et son rendement est calculé en utilisant le diphenylméthane comme étalon interne.

Caractérisations des produits :

Données sélectionnées des RMN ¹H et RMN ¹³C (THF-d₈, 298 K) : HCOOBBN (8,24 (HCOO) et 163,2 (HCOO) ppm), H₂C(OBBN)₂ (5,54 (H₂C(OBBN)₂) et 86,5 (H₂C(OBBN)₂) ppm) et CH₃OBBN (3,70 (CH₃OBBN) et 53,4 (CH₃OBBN) ppm).

Tableau 44 : Données sélectionnées des spectres RMN ¹H et ¹³C des produits de réduction

			
RMN ¹ H (ppm)	8,24	5,54	3,70
RMN ¹³ C (ppm)	163,2	86,5	53,4

Les atomes sélectionnés sont en gras.

Hydrolyse du méthoxyborane :

Quand le CO₂ est complètement converti en méthoxyborane (CH₃OBBN, 0,110 mmol, 1 éq), D₂O est ajouté (19 µL, 1,1 mmol, 10 éq). Le milieu réactionnel est agité pendant 1 h puis distillé sous pression réduite pour donner une solution de méthanol dans le THF (0,101 mmol, 0,918 éq, 92 %), quantifiée par RMN ¹H en utilisant du diphenylméthane comme étalon interne.

Calculs du TON et du TOF :

Le TON est défini comme le rapport entre la quantité de méthoxyborane formée et la quantité de catalyseur introduite, multiplié par trois (nombre de liaisons C-H formées). Selon les réactions, entre 0,9 et 1,2 mmol de méthoxyborane sont formées. Une valeur de TON est calculée pour chaque point d'avancement de la réaction, jusqu'à ce que la quantité de méthoxyborane formée reste stable (rendement de 100 %, le CO₂ étant entièrement consommé). Le TON sélectionné est alors celui correspondant à un rendement d'au moins 90 %. Le TOF associé à ce TON est alors calculé en divisant le TON par la valeur du temps de réaction.

$$TON = 3 \frac{n_{\text{méthoxyborane formé}}}{n_{\text{catalyseur}}}$$

$$TOF = \frac{TON}{t}$$

Exemples de données récoltées pour calculer les TON et les TOF :

Le tableau suivant montre un exemple des données récoltées par RMN ^1H au cours des manipulations. Ce tableau est celui de la réaction effectuée avec 2,5 mol% de TBD et le 9-BBN à 20 °C. Les quantités de $\text{CH}_2(\text{OBBN})_2$ et $\text{CH}_3\text{-OBBN}$ formées sont quantifiées à intervalles régulier avec l'étalon interne.

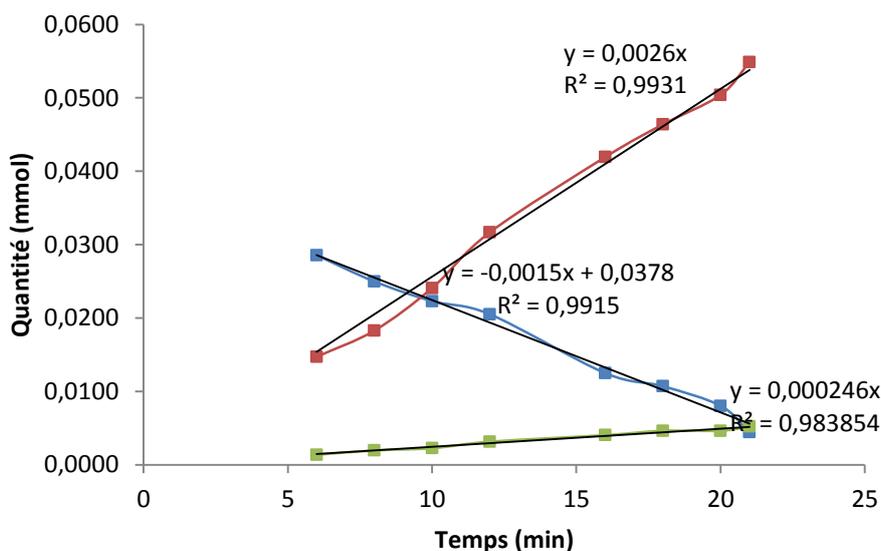
Tableau 45 : Réduction du CO_2 en méthoxyborane

Entrée	Temps (min)	$\text{CH}_2(\text{OBBN})_2$ (mmol)	$\text{CH}_3\text{-OBBN}$ (mmol)	Rendement en CH_3OBBN (%)	TON	TOF (h^{-1})
1	23	0,099	0,0115	10	2,88	7,52
2	51	0,096	0,0141	12	3,52	4,14
3	238	0,073	0,0338	30	8,44	2,13
4	312	0,061	0,0405	36	10,1	1,95
5	389	0,055	0,0582	51	14,6	2,25
6	1428	0,001	0,0957	84	23,9	1,00
7	1632	0,000	0,102	90	25,5	0,939
8	2832	0,000	0,114	100	28,4	0,603
9	4267	0,000	0,114	100	28,4	0,399

Le tableau suivant montre une réaction effectuée avec 1,0 mol% de TBD en présence de 9-BBN à 20 °C pendant les 20 premières minutes de la réaction. Les trois produits de réduction sont quantifiés de la même manière et le graphique de la quantité formé en fonction du temps est réalisé. Sur les premières minutes, les trois courbes suivent une droite, ce qui suggère que les réactions suivent une cinétique d'ordre 0.

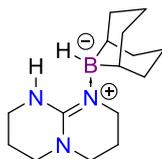
Tableau 46 : Réduction du CO_2 par hydroboration

Entrée	Temps (min)	HCOOBBN (mmol)	$\text{CH}_2(\text{OBBN})_2$ (mmol)	$\text{CH}_3\text{-OBBN}$ (mmol)
1	6	0,0285	0,0147	0,0014
2	8	0,0250	0,0183	0,0020
3	10	0,0223	0,0241	0,0022
4	12	0,0205	0,0317	0,0031
5	16	0,0125	0,0419	0,0040
6	18	0,0107	0,0464	0,0046
7	20	0,0080	0,0504	0,0046
8	21	0,0045	0,0549	0,0052



3.1.2. Synthèses des paires de Lewis frustrées

3.1.2.1. TBD–BBN



Protocole :

Dans un tube RMN de 2,5 mL équipé d'une valve J. Young sont introduits du TBD (16,7 mg, 0,120 mmol, 1 éq), du 9-BBN dimère (14,6 mg, 0,0598 mmol, 0,498 éq) et du THF- d_8 (0,5 mL). Le milieu réactionnel est agité pendant 1 h à 20 °C. L'adduit TBD–BBN obtenu est caractérisé in situ par RMN ^1H et RMN ^{13}C .

Caractérisations :

RMN ^1H (THF- d_8 , 298 K) : δ 0,80 (l, 2H, CH BBN) ; 1,40–1,96 (m, 17H, CH₂ TBD et BBN) ; 3,15–3,28 (m, 6H, CH₂ TBD) ; 3,36 (m, 2H, CH₂ TBD) ; 6,29 (l, 1H, NH TBD) ppm.

RMN ^{13}C (THF- d_8 , 298 K) : δ 22,6 ; 23,1 ; 25,9 ; 26,1 ; 31,4 ; 37,0 (CH₂ TBD) 39,3 (CH₂ TBD) 43,1 (CH₂ TBD) 48,1 (CH₂ TBD) 152,2 (NCN₂) ppm.

3.1.2.2. TBD–BBN–CO₂**Protocole :**

Dans un ballon de 20 mL équipé d'un barreau aimanté et d'une valve J. Young sont introduits du (TBD–BBN)₂ (71,0 mg, 0,137 mmol) et du THF (4 mL). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide et dégazé, puis l'azote liquide est retiré et le milieu réactionnel est exposé à une atmosphère de 1 bar de CO₂ pendant 10 secondes. Le ballon est fermé et chauffé pendant 1 h à 100 °C. Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante puis le solvant est évaporé sous pression réduite pour donner le TBD–BBN–CO₂ avec un rendement de 100 % (83,0 mg, 0,274 mmol). Des cristaux sont obtenus par diffusion de pentane dans une solution de TBD–BBN–CO₂ dans le THF.

Caractérisations :

Aspect : poudre blanche

RMN ¹H (THF-d₈, 298 K) : δ 3,69 (m, 2H, CH₂ TBD) ; 3,53 (m, 2H, CH₂ TBD) ; 3,39-3,25 (m, 4H, CH₂ TBD) ; 2,13-1,29 (m, 16H, CH₂ TBD et BBN) ; 0,69 (l, 2H, CHBBN) ppm.

RMN ¹³C (THF-d₈, 298 K) : δ 152,4 (OCO) ; 151,1 (NCN₂) ; 49,3 (CH₂ TBD) ; 48,4 (CH₂ TBD) ; 44,3 (CH₂ TBD) ; 41,7 (CH₂ TBD) ; 33,1 ; 32,7 ; 25,4 ; 22,3 ; 22,2 ppm.

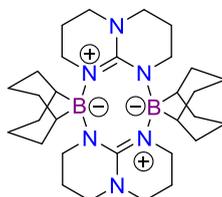
RMN ¹¹B (THF-d₈, 298 K) : δ 3,3 (l) ppm

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 3,73 (m, 2H, CH₂ TBD) ; 3,54 (m, 2H, CH₂ TBD) ; 3,30-3,23 (m, 4H, CH₂ TBD) ; 2,03-1,65 (m, 12H, CH₂) ; 1,56-1,41 (m, 4H, CH₂) ; 0,69 (l, 2H, CH BBN) ppm.

RMN ¹³C (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 153,1 (OCO) ; 150,2 (NCN₂) ; 49,0 (CH₂ TBD) ; 48,2 (CH₂ TBD) ; 43,7 (CH₂ TBD) ; 41,5 (CH₂ TBD) ; 32,5 ; 32,0 ; 24,7 ; 24,6 ; 21,7(1) ; 21,6(8) ppm.

RMN ¹¹B (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 3,9 (l) ppm.

Analyse élémentaire : C₁₆H₂₆BN₃O₂ (M = 303,21 g.mol⁻¹), calculée C 63,38 ; H 8,64 ; N 13,86 ; mesurée : C 63,20 ; H 8,78 ; N 13,89.

3.1.2.3. (TBD–BBN)₂**Protocole :**

Dans un ballon de 20 mL équipé d'un barreau aimanté et d'une valve J. Young sont introduits du TBD (163,1 mg, 1,172 mmol, 1 éq), du 9-BBN dimère (143,0 mg, 0,5860 mmol, 0,5 éq) et du THF (3,5 mL). Le ballon est fermé et la solution est chauffée pendant 1 h à 70 °C. Le milieu réactionnel est refroidi à

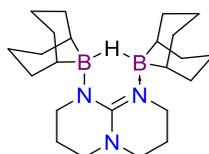
température ambiante puis filtré sur fritté. La poudre obtenue est lavée avec de l'éther diéthylique (3 x 5 mL) et séchée sous pression réduite pour donner le (TBD–BBN)₂ avec un rendement de 74 % (226,0 mg, 0,4360 mmol). Des cristaux sont obtenus par chauffage à 130 °C d'une solution de (TBD–BBN)₂ dans le THF puis par refroidissement lent à température ambiante.

Caractérisations :

RMN ¹H : Le (TBD–BBN)₂ n'est pas soluble dans le THF, l'éther diéthylique, le pentane, le benzène, l'acétonitrile et la pyridine, rendant impossible sa caractérisation par RMN.

Analyse élémentaire : C₃₀H₅₂B₂N₆ (M = 518,40 g.mol⁻¹), calculée C 69,51 ; H 10,11 ; N 16,21 ; mesurée C 69,43 ; H 10,22 ; N 16,33.

3.1.2.4. TBD–BBN₂–H



Protocole :

Dans un ballon de 20 mL équipé d'un barreau aimanté et d'une valve J. Young sont introduits du (TBD–BBN)₂ (100,0 mg, 0,1930 mmol, 1 éq), du 9-BBN dimère (51,0 mg, 0,208 mmol, 1,08 éq) et du THF (5 mL). Le ballon est fermé et chauffé pendant 1 h 30 à 100 °C. Le (TBD–BBN)₂, insoluble dans le THF, est dissout progressivement au cours du chauffage. Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante puis concentré sous vide jusqu'à avoir environ 2 mL de solution. Un solide blanc apparaît alors. Le milieu réactionnel est filtré sur fritté et le solide est lavé avec de l'éther diéthylique froid (3 x 5 mL). Le solide est récupéré et séché sous pression réduite pour donner le TBD–BBN₂–H avec un rendement de 76 % (110,5 mg, 0,290 mmol). Des cristaux sont obtenus par chauffage à 100 °C d'une solution de TBD–BBN₂–H dans le THF puis par refroidissement lent à température ambiante.

Caractérisations :

RMN ¹H (THF-d₈, 298 K) : δ 3,41 (pseudo-t, 4H, CH₂ du TBD) ; 3,34–3,12 (m, 8H, CH₂ du TBD) ; 2,11–1,36 (m, 28H, CH₂) ; 1,02 (s large, 4H, B–H–B) ppm.

RMN ¹³C (THF-d₈, 298 K) : δ 157,3 (NCN₂) ; 48,4 (CH₂) ; 44,5 (CH₂) ; 33,1 (CH₂) ; 25,9 (CH₂) ; 25,6 (CH) ; 24,0 (CH₂) ppm.

RMN ¹¹B (THF-d₈, 298 K) : δ 12,8 (s large) ppm.

Analyse élémentaire : C₂₃H₄₁B₂N₃ (M = 381,21 g.mol⁻¹), calculé C 72,46 ; H 10,84 ; N 11,02 ; mesurée C 71,85 ; H 10,88 ; N 10,69.

3.1.2.5. MeTBD–BBN–H (in situ)

Protocole :

Dans un tube RMN de 2,5 mL équipé d'une valve J. Young sont introduits du MeTBD (15,8 μ L, 0,110 mmol, 1 éq), du 9-BBN dimère (13,5 mg, 0,055 mmol, 0,5 éq) et du THF- d_8 (0,40 mL). Le MeTBD–BBN–H se forme immédiatement et est caractérisé in situ par RMN.

Caractérisations :

RMN ^1H (THF- d_8 , 298 K) : δ 0,80 (s large, 2H) ; 1,31–2,03 (m, 17H) ; 3,01 (s, 3H, CH_3) ; 3,08 (pseudo-t, 2H, CH_2 MTBD) ; 3,13–3,33 (m, 6H, CH_2 MTBD) ppm.

RMN ^{13}C (THF- d_8 , 298 K) : δ 159,4 (NCN_2) ; 48,7 (CH_2) ; 48,3 (CH_2) ; 48,2 (CH_2) ; 43,2 (CH_2) ; 40,2 (CH_3) ; 36,6 (CH_2 BBN) ; 31,2 ; 26,8 ; 26,1 ; 25,8 ; 23,0 ppm.

3.1.2.6. MeTBD–BBN–COOH

Protocole :

Dans un tube RMN de 2,5 mL équipé d'une valve J. Young sont introduits du MeTBD (15,8 μ L, 0,110 mmol, 1 éq), du 9-BBN dimère (13,5 mg, 0,055 mmol, 0,5 éq) et du THF- d_8 (0,40 mL). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide et dégazé, puis l'azote liquide est retiré et le milieu réactionnel est exposé à une atmosphère de 1 bar de CO_2 pendant 10 secondes. Le tube est fermé et laissé sans agitation à 20 °C pendant 10 min. Le MeTBD–BBN–COOH se forme et est caractérisé in situ par RMN.

Caractérisations :

RMN ^1H (THF- d_8 , 298 K) : δ 8,33 (s, 1H, HCOO) 3,52–3,12 (m, 8H, CH_2 MTBD) ; 3,06 (s, 3H, CH_3) ; 2,14–1,32 (m, 16H) ; 1,06 (s large, 2H) ppm.

RMN ^{13}C (THF- d_8 , 298 K) : δ 163,6 (HCOO) ; 161,5 (NCN_2) ; 48,7 (CH_2) ; 48,3 (CH_2) ; 47,8 (CH_2) ; 42,3 (CH_3) ; 42,1 (CH_2) ; 32,6 (CH_2) ; 26,8 ; 25,1 ; 22,4 ppm.

3.1.3. Données cristallographiques

Tableau 47 : Données cristallographiques

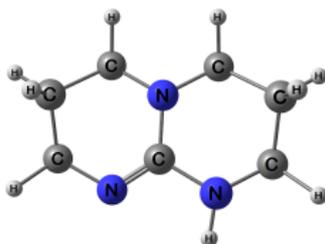
	TBD-BBN- CO ₂	(TBD-BBN) ₂	TBD-BBN-H
chemical formula	C ₁₆ H ₂₆ BN ₃ O ₂	C ₃₀ H ₅₂ B ₂ N ₆	C ₂₃ H ₄₁ B ₂ N ₃
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	303,21	518,40	381,21
crystal system	orthorhombic	triclinic	orthorhombic
space group	<i>Pbca</i>	<i>Pī</i>	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> (Å)	13,1937(12)	8,2502(6)	13,7922(4)
<i>b</i> (Å)	10,9637(10)	9,3517(7)	10,5145(4)
<i>c</i> (Å)	20,9157(9)	9,7065(6)	14,7289(5)
α (°)	90	69,762(4)	90
β (°)	90	70,771(4)	90
γ (°)	90	85,825(3)	90
<i>V</i> (Å ³)	3025,5(4)	662,74(8)	2135,96(13)
<i>Z</i>	8	1	4
<i>D</i> _{calcd} (g cm ⁻³)	1,331	1,299	1,185
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0,087	0,077	0,068
<i>F</i> (000)	1312	284	840
reflections collected	60679	30506	59343
independent reflections	2860	2515	3360
“observed” reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1864	1835	3003
<i>R</i> _{int}	0,051	0,053	0,021
parameters refined	200	173	262
<i>R</i> 1 ^a	0,047	0,043	0,040
w <i>R</i> 2 ^b	0,121	0,116	0,108
<i>S</i>	1,008	1,022	1,076
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0,22	-0,38	-0,19
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0,33	0,28	0,28

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ (“observed” reflections); ^b $wR2 = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)|^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ (all reflections).

3.1.4. Calculs DFT

Les géométries optimisées de chaque composé ainsi que leurs enthalpies et énergies libres sont données ci-après.

TBD



6	0.011658000	0.011451000	-0.013086000
6	2.373976000	0.006707000	0.020964000
6	1.252047000	2.146655000	-0.001172000
6	0.094643000	1.391921000	0.631237000

1	-0.685163000	-0.621303000	0.541582000
6	3.681351000	2.080529000	-0.254413000
1	1.056225000	2.314844000	-1.071502000
1	0.281442000	1.293624000	1.703963000
6	4.931461000	1.290264000	0.097059000
6	4.790543000	-0.111699000	-0.471887000
1	3.692877000	3.057414000	0.234745000
1	5.037959000	1.230973000	1.182427000
1	5.631541000	-0.738900000	-0.174857000
1	5.810629000	1.787833000	-0.317244000
1	4.773725000	-0.063946000	-1.570823000
1	3.648248000	2.257520000	-1.341561000
1	1.394152000	3.122586000	0.468968000
1	-0.838547000	1.943432000	0.495148000
1	-0.393634000	0.102738000	-1.028314000
7	2.478169000	1.385457000	0.184268000
7	1.291243000	-0.674188000	-0.075308000
7	3.574575000	-0.695866000	0.071396000
1	3.400585000	-1.661253000	-0.169047000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -438,561108

SOMME DES ÉNERGIES LIBRES THERMIQUES ET ÉLECTRONIQUES = -438.602906

CO₂



6	0.000000000	0.000000000	0.000000000
8	0.000000000	0.000000000	1.162737000
8	0.000000000	0.000000000	-1.162737000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -188.557414

Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -188.580685

H₂

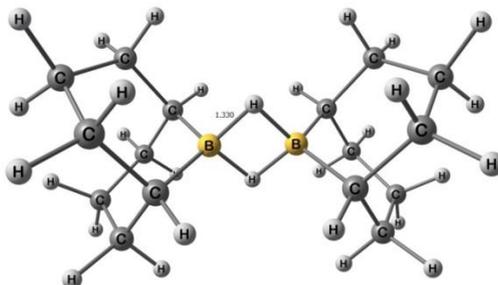


1	1.217523000	9.160763000	2.883051000
1	0.477976000	9.160763000	2.883051000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -1.15107

Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -1.16491

(9-BBN-H)₂

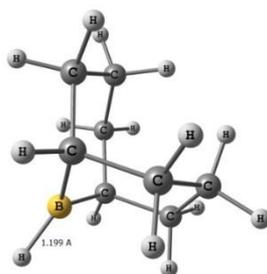


6	1.163217000	-0.081253000	0.950259000
6	2.565146000	0.541336000	1.138965000
6	1.525121000	2.922304000	0.795802000
6	0.134919000	2.270779000	0.616774000
1	1.248805000	-1.050893000	0.446005000
1	-0.457832000	2.845252000	-0.104626000
1	-0.391309000	2.348084000	1.576609000

6	3.369521000	0.725294000	-0.167393000
1	4.382167000	1.044349000	0.110267000
1	3.480856000	-0.238853000	-0.677055000
6	2.339505000	3.072364000	-0.508444000
1	1.768578000	3.654329000	-1.241373000
1	3.138856000	-0.128196000	1.788001000
1	1.368766000	3.925703000	1.204545000
5	2.354394000	1.981569000	1.764400000
1	1.821420000	1.926096000	2.982051000
6	0.150183000	0.792255000	0.187915000
1	0.335312000	0.721552000	-0.883034000
1	-0.850460000	0.375904000	0.339723000
6	2.791178000	1.752092000	-1.157858000
1	1.961818000	1.307665000	-1.706379000
1	3.553627000	1.976898000	-1.910163000
1	3.231990000	3.666062000	-0.273794000
1	0.758260000	-0.290418000	1.948540000
1	3.499465000	2.536265000	2.149408000
1	5.712227000	2.114001000	3.555065000
6	5.185893000	2.191275000	4.514845000
6	3.795684000	1.539804000	4.335576000
1	5.778530000	1.616717000	5.236273000
6	4.157770000	4.543374000	4.181415000
6	2.981111000	1.389543000	5.639670000
1	3.952101000	0.536464000	3.926719000
6	2.755826000	3.920863000	3.992603000
1	4.072210000	5.512996000	4.685706000
6	1.951325000	3.736807000	5.298873000
1	2.088675000	0.795867000	5.404776000
1	3.551915000	0.807465000	6.372604000
1	2.182156000	4.590472000	3.343600000
1	0.938647000	3.418015000	5.021032000
5	2.966510000	2.480681000	3.367011000
6	5.170691000	3.669769000	4.943793000
1	6.171378000	4.086057000	4.792097000
1	4.985466000	3.740438000	6.014727000
6	2.529291000	2.709693000	6.289243000
1	1.766567000	2.484741000	7.041224000
1	3.358469000	3.153901000	6.838202000
1	1.840120000	4.700882000	5.808702000
1	4.562805000	4.752560000	3.183168000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -676.944829
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -677.004589

9-BBN-H

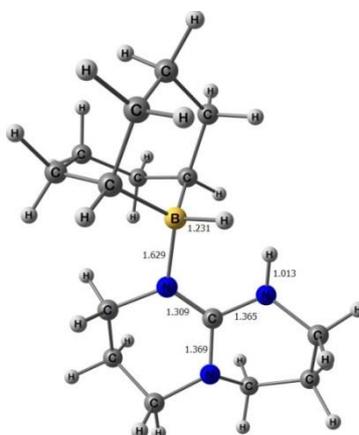


6	0.407347000	-0.524997000	-0.042088000
6	1.922676000	-0.206640000	0.149661000
6	1.409863000	2.322966000	-0.223126000
6	-0.097468000	1.972936000	-0.421980000
1	0.306029000	-1.507903000	-0.515842000
1	-0.531121000	2.663206000	-1.154424000
1	-0.617304000	2.165473000	0.524319000
6	2.747785000	-0.218621000	-1.153362000
1	3.804101000	-0.132631000	-0.873280000

1	2.643997000	-1.189985000	-1.651290000
6	2.248932000	2.287263000	-1.516694000
1	1.821089000	2.973681000	-2.256947000
1	2.325023000	-0.973007000	0.818074000
1	1.448659000	3.337396000	0.183573000
5	1.859944000	1.219881000	0.794995000
1	1.944137000	1.409734000	1.975826000
6	-0.383065000	0.521435000	-0.847017000
1	-0.186808000	0.398900000	-1.910309000
1	-1.451887000	0.325291000	-0.717810000
6	2.421236000	0.899741000	-2.157341000
1	1.529896000	0.640337000	-2.726635000
1	3.230466000	0.954717000	-2.892085000
1	3.242713000	2.682323000	-1.275647000
1	-0.048872000	-0.616238000	0.951135000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -338.450833
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -338.491845

TBD-BBN-H

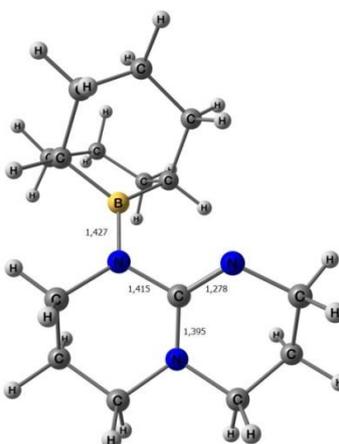


7	3.149658000	6.665841000	7.166471000
7	3.560937000	8.880157000	6.575999000
7	4.052435000	7.083435000	5.101486000
6	3.596466000	7.604782000	6.282287000
6	2.542628000	5.473295000	6.579685000
1	1.687943000	5.754435000	5.956465000
1	2.179229000	4.847784000	7.392453000
6	3.584026000	4.731919000	5.734156000
1	4.106281000	3.986615000	6.335762000
1	3.078826000	4.211421000	4.919206000
6	4.614412000	5.731208000	5.184009000
1	5.500953000	5.742472000	5.827075000
1	4.927449000	5.445708000	4.181712000
6	4.573204000	8.013724000	4.102603000
1	3.745741000	8.392370000	3.495563000
1	5.246874000	7.462412000	3.447797000
6	5.277059000	9.163816000	4.803847000
1	5.658583000	9.888294000	4.082367000
1	6.123672000	8.774509000	5.377776000
6	4.280590000	9.837365000	5.734687000
1	4.802150000	10.525161000	6.394951000
1	3.552705000	10.421476000	5.163548000
5	2.686895000	9.410818000	7.844152000
6	3.506235000	9.280491000	9.242374000
1	3.916766000	8.271161000	9.398973000
6	2.508113000	9.532123000	10.391089000
1	3.024427000	9.545216000	11.361158000
1	1.823741000	8.675163000	10.416225000
6	1.655056000	10.810748000	10.268223000

1	0.810431000	10.736783000	10.961874000
1	2.231129000	11.675274000	10.601436000
6	1.118677000	11.083712000	8.853166000
1	0.311858000	10.376886000	8.633782000
1	0.674724000	12.088420000	8.839996000
6	2.193460000	10.959855000	7.751208000
1	1.692783000	11.181415000	6.797792000
6	3.297604000	12.024980000	7.949084000
1	2.831353000	12.989641000	8.192737000
1	3.805811000	12.193402000	6.995398000
6	4.360677000	11.720865000	9.033223000
1	5.276600000	12.274188000	8.796215000
1	4.025475000	12.119758000	9.990909000
6	4.712441000	10.234827000	9.231105000
1	5.390566000	9.905731000	8.432168000
1	5.288125000	10.145080000	10.162316000
1	2.653561000	7.090052000	7.941058000
1	1.690496000	8.687391000	7.834602000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -777.044886
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -777.10758

TBD-BBN

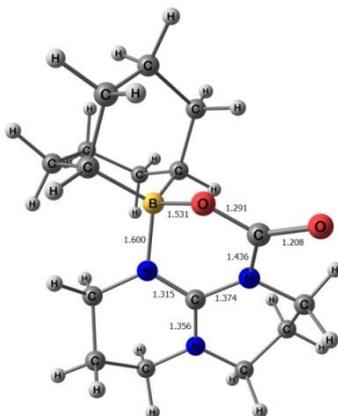


2,207208000	7,258799000	5,345427000
3,420091000	9,039789000	6,169574000
4,544625000	6,986284000	5,729981000
3,349610000	7,705310000	5,703367000
2,063444000	5,862028000	4,967755000
1,982369000	5,805124000	3,876192000
1,110420000	5,505984000	5,366702000
3,206770000	4,978267000	5,453143000
3,147679000	4,849698000	6,537398000
3,162720000	3,990248000	4,989532000
4,514236000	5,669177000	5,109028000
5,372808000	5,107738000	5,485008000
4,622888000	5,755886000	4,016905000
5,834772000	7,650192000	5,574996000
6,074304000	7,740416000	4,503424000
6,595135000	7,007389000	6,025246000
5,844140000	9,030537000	6,206114000
6,756273000	9,557012000	5,915605000
5,818913000	8,951424000	7,295775000
4,604980000	9,776836000	5,735632000
4,568442000	10,776972000	6,157171000
4,614510000	9,869631000	4,642241000
2,414440000	9,581098000	7,025136000
2,233915000	11,131230000	7,304081000
2,936922000	11,775666000	6,766879000

2,406430000	11,421368000	8,811106000
2,147640000	12,465989000	9,022992000
3,473333000	11,316301000	9,046248000
1,615519000	10,499544000	9,754633000
2,027659000	10,596201000	10,764391000
0,582146000	10,835374000	9,826888000
1,649545000	9,020979000	9,344158000
2,643970000	8,617341000	9,576252000
0,940785000	8,460868000	9,966262000
1,360978000	8,738096000	7,848371000
1,468457000	7,663440000	7,690361000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -775.902939
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -775.965522

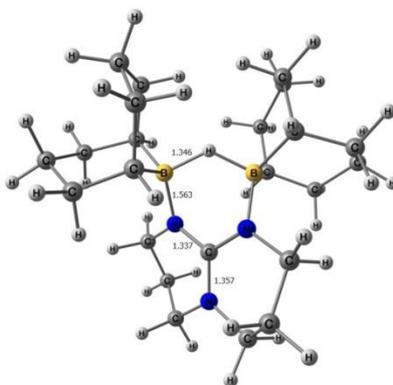
TBD-BBN-CO₂



5	0.479942000	0.605704000	7.877115000
8	1.357550000	0.544203000	9.130365000
8	2.845974000	-0.756499000	10.168855000
7	1.175997000	-1.757072000	9.011847000
7	-0.598396000	-0.538653000	8.174823000
7	-0.896930000	-2.809783000	8.688578000
6	-0.135622000	-1.690662000	8.608738000
6	1.810164000	-3.024309000	9.382708000
1	1.757049000	-3.158645000	10.466335000
1	2.860965000	-2.947742000	9.114970000
6	1.124914000	-4.165660000	8.660630000
1	1.558900000	-5.115642000	8.974601000
1	1.259478000	-4.064740000	7.580320000
6	-0.351276000	-4.127492000	9.000652000
1	-0.907836000	-4.854084000	8.404952000
1	-0.512793000	-4.361734000	10.058784000
6	-2.323563000	-2.753724000	8.387244000
1	-2.811578000	-3.512374000	9.002063000
1	-2.497613000	-3.004435000	7.334613000
6	-2.852081000	-1.369630000	8.710835000
1	-2.767745000	-1.190201000	9.785829000
1	-3.903108000	-1.289252000	8.430402000
6	-2.027157000	-0.349460000	7.945940000
1	-2.239827000	-0.420077000	6.874807000
1	-2.274880000	0.660546000	8.266605000
6	1.868578000	-0.588511000	9.478528000
6	-0.102992000	2.098361000	7.714015000
1	-0.760952000	2.380661000	8.549309000
6	-0.899381000	2.293103000	6.401863000
1	-1.893690000	1.850276000	6.512699000
1	-1.076178000	3.364617000	6.242550000
6	-0.261105000	1.706508000	5.124966000
1	-1.038350000	1.603771000	4.359722000

1	0.461570000	2.409483000	4.713089000
6	0.429294000	0.349276000	5.324976000
1	0.984098000	0.101959000	4.411131000
1	-0.336864000	-0.431492000	5.433287000
6	1.352267000	0.285195000	6.553678000
1	1.780234000	-0.728322000	6.578613000
6	2.541355000	1.270090000	6.514552000
1	3.097883000	1.157410000	5.574635000
1	3.228832000	0.981684000	7.316155000
6	2.189032000	2.760394000	6.706541000
1	1.865195000	3.192320000	5.759183000
1	3.103416000	3.298744000	6.975575000
6	1.122585000	3.037086000	7.781336000
1	0.795148000	4.080361000	7.688336000
1	1.578224000	2.933389000	8.768679000

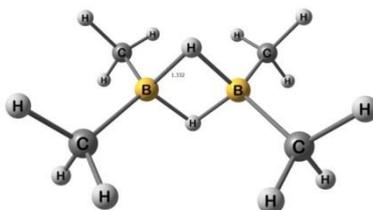
Somme des énergies thermiques et électroniques = -964.495629
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -964.559508

TBD-BBN₂-H

5	1.157908000	2.232794000	14.105727000
5	2.360044000	2.332753000	12.016325000
1	1.760726000	2.878941000	13.090274000
7	0.789669000	0.808060000	13.578076000
7	2.742338000	0.870056000	12.413465000
7	1.779748000	-1.219305000	12.908929000
6	1.770671000	0.136543000	12.966070000
6	-0.459520000	0.150043000	13.938534000
1	-1.281357000	0.826560000	13.698973000
1	-0.489345000	-0.038204000	15.016724000
6	-0.619781000	-1.169383000	13.201155000
1	-0.765654000	-0.992184000	12.132058000
1	-1.488596000	-1.706593000	13.584675000
6	0.645557000	-1.986325000	13.403268000
1	0.778279000	-2.241652000	14.461702000
1	0.606693000	-2.915471000	12.831874000
6	2.932157000	-1.928951000	12.371773000
1	2.813178000	-2.108936000	11.296560000
1	2.982813000	-2.896380000	12.874741000
6	4.181288000	-1.107621000	12.643884000
1	5.061860000	-1.599238000	12.227511000
1	4.318077000	-1.007077000	13.724182000
6	4.001183000	0.259565000	12.004999000
1	4.812779000	0.928889000	12.293952000
1	4.033382000	0.151002000	10.915773000
6	-0.050057000	3.210036000	14.528831000
1	-0.856288000	3.237424000	13.782775000
6	-0.681529000	2.752877000	15.868949000
1	-1.354960000	3.540133000	16.231373000
1	-1.321283000	1.885515000	15.687606000

6	0.309354000	2.399832000	16.998551000
1	0.607195000	3.307165000	17.522949000
1	-0.213678000	1.791396000	17.744426000
6	1.574566000	1.652447000	16.541390000
1	1.318538000	0.606202000	16.327081000
1	2.283064000	1.623910000	17.379112000
6	2.247725000	2.242050000	15.287080000
1	3.105469000	1.598668000	15.047158000
6	2.788519000	3.673146000	15.467923000
1	3.421445000	3.889162000	14.600867000
1	3.445369000	3.726897000	16.346126000
6	1.725404000	4.785746000	15.583891000
1	1.371376000	4.849969000	16.613085000
1	2.208271000	5.748415000	15.383886000
6	0.514375000	4.641284000	14.641670000
1	0.797883000	4.977443000	13.640681000
1	-0.273714000	5.324608000	14.982376000
6	3.560501000	3.350707000	11.674240000
1	4.372809000	3.314260000	12.413362000
6	4.182496000	3.022183000	10.292537000
1	4.849729000	3.842722000	9.998975000
1	4.826172000	2.144146000	10.387479000
6	3.182966000	2.769289000	9.143947000
1	2.867085000	3.718284000	8.711908000
1	3.703987000	2.241284000	8.337933000
6	1.934013000	1.966574000	9.542521000
1	2.208088000	0.910525000	9.668214000
1	1.219743000	1.997092000	8.709815000
6	1.263190000	2.441075000	10.846278000
1	0.409025000	1.776152000	11.033418000
6	0.716717000	3.881364000	10.792279000
1	0.059931000	4.009562000	9.921654000
1	0.082051000	4.015931000	11.674396000
6	1.773498000	5.006931000	10.778024000
1	1.285433000	5.943731000	11.067938000
1	2.124802000	5.168329000	9.758658000
6	2.989113000	4.782565000	11.697867000
1	3.772288000	5.498494000	11.417478000
1	2.710013000	5.023918000	12.726854000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -1114.399355
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -1114.475633

(Me₂BH)₂

5	-2.526057000	-0.627442000	-0.043882000
1	-2.091292000	0.631194000	-0.022601000
1	-2.477217000	-0.719964000	-1.371250000
5	-2.042558000	0.538254000	-1.350407000
6	-4.033103000	-0.702278000	0.462064000
1	-4.415564000	-1.718813000	0.328169000
1	-4.071735000	-0.496876000	1.536345000
1	-4.722241000	-0.018110000	-0.033749000
6	-1.450873000	-1.595549000	0.619256000
1	-1.400561000	-1.407541000	1.696244000
1	-1.770481000	-2.635591000	0.502051000

1	-0.440935000	-1.508886000	0.217576000
6	-0.535464000	0.613251000	-1.856186000
1	-0.153283000	1.629933000	-1.722541000
1	0.153760000	-0.070561000	-1.360001000
1	-0.496602000	0.407519000	-2.930383000
6	-3.117694000	1.506535000	-2.013366000
1	-2.797870000	2.546520000	-1.896137000
1	-3.168245000	1.318616000	-3.090345000
1	-4.127563000	1.420055000	-1.611470000

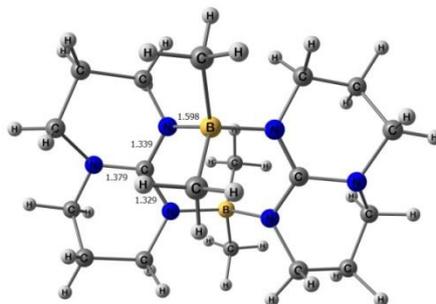
Somme des énergies thermiques et électroniques = -210.343532
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -210.386862

TBD-BMe₂



6	-0.096346000	0.324621000	-0.581675000
6	2.258759000	0.109418000	-0.579145000
6	1.295322000	2.106282000	0.393457000
6	0.067678000	1.243042000	0.623794000
1	-0.841948000	-0.447100000	-0.375030000
6	3.704495000	2.010404000	0.139595000
1	1.143218000	2.758176000	-0.480791000
1	0.215669000	0.650207000	1.530642000
6	4.906086000	1.112077000	-0.086673000
6	4.584774000	0.180841000	-1.245259000
1	3.798846000	2.564705000	1.076648000
1	5.109446000	0.514476000	0.805266000
1	5.421177000	-0.476547000	-1.463071000
1	5.783670000	1.725491000	-0.303802000
1	4.372956000	0.766763000	-2.148651000
1	3.647918000	2.750386000	-0.674819000
1	1.498567000	2.747243000	1.254615000
1	-0.817716000	1.867083000	0.765024000
1	-0.471443000	0.895211000	-1.439069000
7	2.458841000	1.253003000	0.196511000
7	1.133031000	-0.342856000	-0.976930000
7	3.422990000	-0.632025000	-0.891987000
5	3.462059000	-2.059911000	-0.818809000
6	2.299425000	-2.916718000	-0.177146000
1	1.628693000	-3.260042000	-0.972211000
1	2.711341000	-3.808915000	0.304782000
1	1.679841000	-2.370616000	0.534618000
6	4.757198000	-2.822220000	-1.349578000
1	5.593056000	-2.710521000	-0.647367000
1	4.563665000	-3.893310000	-1.437007000
1	5.108266000	-2.466210000	-2.322360000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -542.601849
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -542.653791

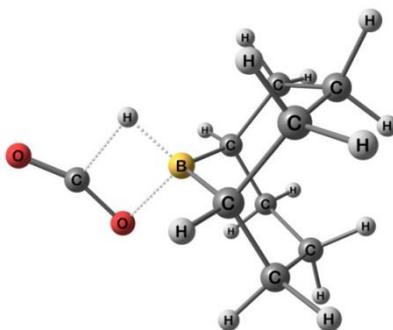
(TBD-BMe₂)₂ (modèle de (TBD-BBN)₂, avec des groupes BMe₂ à la place du BBN)

5	4.011319000	6.226692000	8.836390000
7	3.287965000	6.535639000	7.444919000
7	3.885323000	8.775645000	7.144028000
7	3.816613000	7.277908000	5.321757000
6	3.674700000	7.553607000	6.665409000
6	2.480839000	5.550327000	6.730305000
1	1.607194000	6.061995000	6.314139000
1	2.121400000	4.809273000	7.437985000
6	3.262135000	4.888969000	5.585390000
1	3.800261000	4.008338000	5.939603000
1	2.565723000	4.568882000	4.806356000
6	4.267415000	5.908211000	5.034208000
1	5.251485000	5.744820000	5.489621000
1	4.373077000	5.814382000	3.954278000
6	4.375035000	8.351126000	4.505822000
1	3.595944000	9.091195000	4.300468000
1	4.696348000	7.923588000	3.556882000
6	5.513998000	8.998405000	5.283821000
1	6.040691000	9.751578000	4.694224000
1	6.232244000	8.225886000	5.577281000
6	4.875010000	9.645800000	6.502531000
1	5.632352000	9.908201000	7.249285000
1	4.387355000	10.571387000	6.192574000
5	3.063141000	9.366641000	8.389091000
7	3.786489000	9.057641000	9.780526000
7	3.189087000	6.817662000	10.081398000
7	3.257640000	8.315410000	11.903661000
6	3.399675000	8.039693000	10.560027000
6	4.593527000	10.042989000	10.495188000
1	5.467162000	9.531372000	10.911439000
1	4.952988000	10.784035000	9.787506000
6	3.812101000	10.704363000	11.640002000
1	3.273973000	11.584964000	11.285709000
1	4.508433000	11.024504000	12.419084000
6	2.806799000	9.685109000	12.191132000
1	1.822773000	9.848465000	11.735617000
1	2.701029000	9.778968000	13.271049000
6	2.699188000	7.242197000	12.719583000
1	3.478291000	6.502165000	12.925032000
1	2.377780000	7.669751000	13.668483000
6	1.560317000	6.594828000	11.941514000
1	1.033627000	5.841631000	12.531083000
1	0.842045000	7.367300000	11.647994000
6	2.199415000	5.947453000	10.722850000
1	1.442140000	5.684987000	9.976054000
1	2.687125000	5.021905000	11.032848000
6	5.541060000	6.791316000	8.830359000
1	6.032109000	6.532641000	9.776442000
1	6.106723000	6.284564000	8.036729000
1	5.660228000	7.865198000	8.685203000
6	4.113553000	4.602568000	9.015269000
1	3.180799000	4.030860000	9.057943000

1	4.703678000	4.190202000	8.189209000
1	4.667457000	4.373196000	9.932980000
6	1.533345000	8.802172000	8.395251000
1	0.967716000	9.309230000	9.188712000
1	1.042345000	9.060605000	7.449077000
1	1.414060000	7.728348000	8.540744000
6	2.961068000	10.990774000	8.210328000
1	3.893896000	11.562361000	8.167629000
1	2.407128000	11.220257000	7.292667000
1	2.371054000	11.403174000	9.036450000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -1085.248192
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -1085.324625

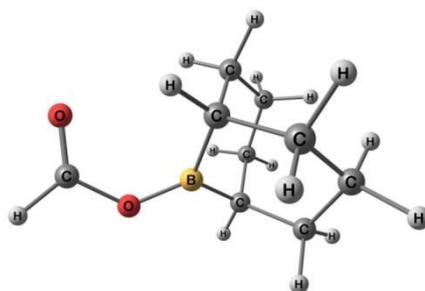
TS_{direct} (avec 9-BBN-H)



6	3.439796000	1.688132000	1.903541000
8	3.718581000	1.908987000	3.007923000
8	3.659153000	1.550758000	0.716664000
6	0.228428000	-0.517788000	0.203671000
6	1.748439000	-0.262744000	0.088841000
6	1.257138000	2.293663000	-0.292162000
6	-0.255649000	2.000024000	-0.171695000
1	-0.017541000	-1.501772000	-0.211161000
1	-0.819245000	2.667886000	-0.832838000
1	-0.560561000	2.250307000	0.851705000
6	2.317816000	-0.346870000	-1.344950000
1	3.409300000	-0.281570000	-1.271533000
1	2.097063000	-1.329969000	-1.776414000
6	1.834562000	2.169877000	-1.720109000
1	1.296831000	2.841748000	-2.399039000
1	2.258542000	-1.018394000	0.696814000
1	1.424296000	3.321371000	0.049229000
5	1.983773000	1.211961000	0.595129000
1	1.843360000	1.373805000	1.864324000
6	-0.668920000	0.544081000	-0.459139000
1	-0.706798000	0.375811000	-1.534127000
1	-1.693905000	0.400158000	-0.103993000
6	1.829913000	0.748080000	-2.312236000
1	0.833682000	0.503292000	-2.677650000
1	2.475654000	0.740567000	-3.195560000
1	2.869887000	2.527911000	-1.689181000
1	-0.019464000	-0.562250000	1.271114000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -526.988217
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -527.034878

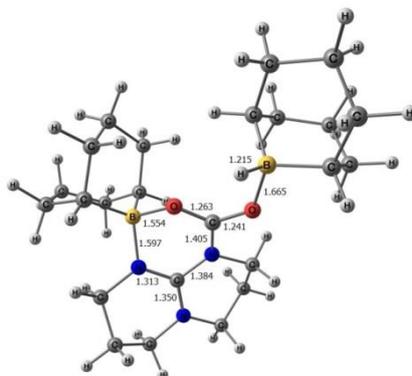
HCOOBBN



1	5.609299000	2.074331000	3.320462000
6	5.044764000	2.040249000	4.260116000
6	3.559919000	1.774320000	3.909215000
1	5.441859000	1.187252000	4.822039000
6	4.593002000	4.571379000	4.493973000
6	2.644137000	1.524014000	5.137485000
1	3.511149000	0.884723000	3.278388000
6	3.109516000	4.347724000	4.122326000
6	2.177381000	4.061413000	5.334151000
1	1.668393000	1.204861000	4.756286000
1	3.040169000	0.683443000	5.718338000
1	2.738092000	5.243529000	3.615755000
5	2.987581000	3.066240000	3.236580000
6	5.324628000	3.334075000	5.042839000
6	2.445277000	2.735233000	6.068386000
8	2.378006000	3.154438000	1.978441000
6	1.856120000	2.107798000	1.308991000
1	1.840771000	2.305645000	0.234080000
8	1.423990000	1.116681000	1.817068000
1	6.401268000	3.528094000	5.018452000
1	5.077959000	3.191328000	6.093428000
1	3.305842000	2.845679000	6.725940000
1	1.596363000	2.528485000	6.727040000
1	2.242396000	4.891453000	6.046655000
1	1.144131000	4.053910000	4.966816000
1	4.674406000	5.390233000	5.217730000
1	5.113434000	4.909281000	3.590273000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -527.051502
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -527.100175

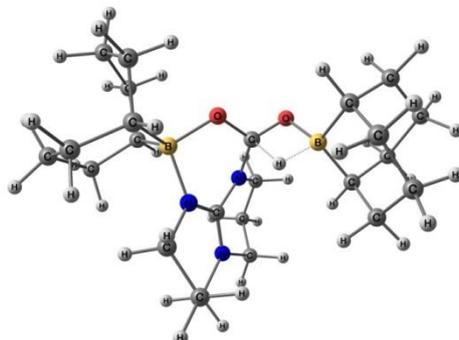
A (Figure 126)



5	0.246351000	0.389583000	8.101720000
8	0.893845000	0.049432000	9.472672000
8	1.973290000	-1.505846000	10.646838000
7	0.739944000	-2.175599000	8.906521000
7	-0.846184000	-0.769312000	7.980143000

7	-1.183333000	-3.090517000	7.920520000
6	-0.460490000	-1.996939000	8.241338000
6	1.300551000	-3.510705000	9.165579000
1	0.999255000	-3.846196000	10.160514000
1	2.383520000	-3.410541000	9.163427000
6	0.819980000	-4.467777000	8.095761000
1	1.188239000	-5.471089000	8.311134000
1	1.199189000	-4.164248000	7.116602000
6	-0.695277000	-4.458139000	8.089289000
1	-1.084317000	-5.040035000	7.251838000
1	-1.092947000	-4.885904000	9.015643000
6	-2.508665000	-2.936657000	7.324064000
1	-3.095663000	-3.806411000	7.622016000
1	-2.429386000	-2.933585000	6.231626000
6	-3.139939000	-1.652892000	7.829572000
1	-3.298589000	-1.726196000	8.908544000
1	-4.106746000	-1.491776000	7.351709000
6	-2.205058000	-0.498670000	7.513648000
1	-2.186627000	-0.307587000	6.437535000
1	-2.537039000	0.412985000	8.006791000
6	1.234211000	-1.141631000	9.718719000
6	-0.305164000	1.894683000	8.164224000
1	-1.105791000	2.016204000	8.907900000
6	-0.846518000	2.387435000	6.801419000
1	-1.846600000	1.973433000	6.639132000
1	-0.986913000	3.474615000	6.842606000
6	0.014179000	2.049027000	5.565935000
1	-0.609144000	2.137628000	4.669554000
1	0.802403000	2.790648000	5.446299000
6	0.653539000	0.653140000	5.597244000
1	1.364868000	0.575511000	4.766098000
1	-0.118808000	-0.104428000	5.402914000
6	1.347056000	0.311567000	6.928124000
1	1.768817000	-0.699030000	6.818409000
6	2.519540000	1.250392000	7.287585000
1	3.209546000	1.331495000	6.437883000
1	3.084790000	0.772302000	8.092483000
6	2.133588000	2.672190000	7.751917000
1	1.991367000	3.320258000	6.886136000
1	2.982354000	3.095359000	8.298101000
6	0.886861000	2.750369000	8.652952000
1	0.577160000	3.799714000	8.728759000
1	1.153842000	2.427937000	9.662187000
6	4.302424000	-2.399484000	12.246981000
1	4.797194000	-3.000383000	13.022569000
6	3.284023000	-1.429632000	12.876168000
6	3.851457000	0.332937000	11.049115000
6	4.861529000	-0.646713000	10.423064000
1	5.720030000	-0.104366000	10.003538000
1	4.370182000	-1.135516000	9.569549000
6	3.876873000	-0.500270000	13.954635000
1	3.040271000	0.034914000	14.419223000
1	4.355220000	-1.084696000	14.752301000
6	4.446790000	1.250572000	12.138010000
1	5.300052000	1.816934000	11.740626000
1	2.515953000	-2.041716000	13.369460000
1	3.494324000	0.995527000	10.250657000
5	2.647082000	-0.466093000	11.758736000
1	1.714049000	0.217956000	12.128500000
6	5.385312000	-1.742495000	11.370307000
1	6.166748000	-1.327495000	12.006334000
1	5.877877000	-2.519844000	10.774192000
6	4.883566000	0.542413000	13.434010000
1	5.857609000	0.074563000	13.289189000
1	5.037311000	1.299456000	14.210957000
1	3.676075000	1.987084000	12.394668000
1	3.740411000	-3.108274000	11.624470000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -1302.967637
Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -1303.050935

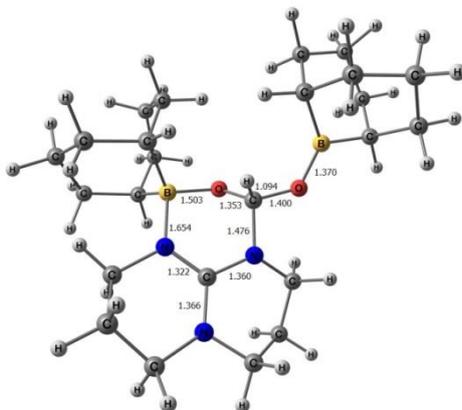
B (Figure 126, TS_{TBD})

5	0.896908000	0.593559000	7.666906000
8	2.335933000	0.379839000	8.289212000
8	3.773206000	-1.099775000	9.282654000
7	1.733092000	-1.857702000	8.529323000
7	-0.032289000	-0.399784000	8.534680000
7	-0.415076000	-2.695210000	8.951319000
6	0.382284000	-1.652322000	8.650657000
6	2.370451000	-3.182673000	8.321488000
1	2.947715000	-3.440028000	9.205419000
1	3.046961000	-3.105374000	7.472087000
6	1.270124000	-4.215909000	8.067874000
1	1.694667000	-5.217762000	8.121517000
1	0.826309000	-4.067256000	7.082082000
6	0.176973000	-4.036747000	9.129220000
1	-0.621410000	-4.764375000	8.994343000
1	0.600060000	-4.140497000	10.132452000
6	-1.842689000	-2.448411000	9.239672000
1	-2.187095000	-3.252477000	9.888056000
1	-2.425779000	-2.452835000	8.316106000
6	-1.954461000	-1.087616000	9.939238000
1	-1.377705000	-1.116510000	10.866075000
1	-2.994830000	-0.861762000	10.171962000
6	-1.386003000	-0.016617000	9.002218000
1	-2.043730000	0.104682000	8.141132000
1	-1.295020000	0.942530000	9.507733000
6	2.558823000	-0.748640000	8.896654000
6	0.514308000	2.142287000	7.735528000
1	0.422813000	2.502767000	8.770567000
6	-0.814881000	2.463565000	6.997052000
1	-1.655732000	2.194188000	7.640333000
1	-0.882170000	3.547685000	6.847767000
6	-1.016007000	1.769895000	5.620733000
1	-2.085608000	1.771235000	5.386256000
1	-0.532996000	2.353918000	4.841281000
6	-0.490084000	0.318028000	5.542054000
1	-0.513346000	-0.002736000	4.494295000
1	-1.172027000	-0.343703000	6.091007000
6	0.927518000	0.138815000	6.129447000
1	1.199260000	-0.923114000	6.027998000
6	2.026356000	0.955713000	5.402182000
1	1.999693000	0.751879000	4.325642000
1	2.988131000	0.598735000	5.781622000
6	1.973139000	2.489312000	5.626219000
1	1.219319000	2.938542000	4.983430000
1	2.933953000	2.911249000	5.315943000
6	1.709305000	2.897885000	7.093372000
1	1.523962000	3.976755000	7.131801000

1	2.603501000	2.689286000	7.684276000
6	4.361536000	-2.542312000	12.093707000
1	4.297313000	-3.379864000	12.796790000
6	2.941193000	-2.094698000	11.657606000
6	3.779313000	0.388668000	11.496543000
6	5.192691000	-0.080556000	11.940139000
1	5.673875000	0.695651000	12.544536000
1	5.788071000	-0.203073000	11.029404000
6	2.006334000	-1.677963000	12.820574000
1	1.011902000	-1.494785000	12.388459000
1	1.901954000	-2.500501000	13.536522000
6	2.834970000	0.774009000	12.659315000
1	3.284671000	1.565503000	13.267873000
1	2.462667000	-2.943158000	11.150694000
1	3.904169000	1.261994000	10.846214000
5	3.150010000	-0.832166000	10.720075000
1	1.980086000	-0.472580000	10.223127000
6	5.223742000	-1.418562000	12.723190000
1	4.917054000	-1.254713000	13.753237000
1	6.260132000	-1.767754000	12.761268000
6	2.437103000	-0.401623000	13.581874000
1	3.258484000	-0.636125000	14.253463000
1	1.602236000	-0.081470000	14.212991000
1	1.919223000	1.186364000	12.216370000
1	4.876890000	-2.903227000	11.196028000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -1302.938222
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -1303.017712

C (Figure 126)

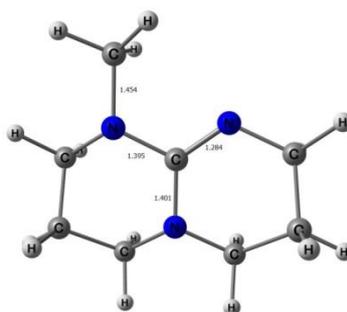


5	0.731544000	-0.052250000	7.646204000
8	1.820344000	-0.865986000	8.287673000
8	2.550155000	-1.871647000	10.193743000
7	0.477456000	-2.419620000	9.376771000
7	-0.626320000	-0.943712000	7.959173000
7	-1.610962000	-3.006245000	8.529644000
6	-0.588890000	-2.101747000	8.595143000
6	0.936154000	-3.801415000	9.582612000
1	1.052422000	-3.965547000	10.654568000
1	1.915338000	-3.919742000	9.119716000
6	-0.060342000	-4.789494000	8.996157000
1	0.079155000	-5.767611000	9.458358000
1	0.091203000	-4.895119000	7.919376000
6	-1.465464000	-4.268797000	9.235038000
1	-2.214161000	-4.952077000	8.831172000
1	-1.658686000	-4.141906000	10.308947000
6	-2.979619000	-2.624637000	8.179187000
1	-3.638509000	-2.947776000	8.990828000
1	-3.276601000	-3.158150000	7.271115000

6	-3.067549000	-1.125147000	7.973098000
1	-3.078878000	-0.604561000	8.934040000
1	-3.983218000	-0.875620000	7.435398000
6	-1.839997000	-0.692548000	7.188095000
1	-1.792543000	-1.243257000	6.240091000
1	-1.883500000	0.363148000	6.954117000
6	1.458606000	-1.324638000	9.508335000
6	0.691153000	1.460941000	8.239802000
1	0.474784000	1.482684000	9.319351000
6	-0.382015000	2.329601000	7.561433000
1	-1.368081000	2.002244000	7.908838000
1	-0.291576000	3.368311000	7.906063000
6	-0.335116000	2.341960000	6.016053000
1	-1.311823000	2.663973000	5.636487000
1	0.357525000	3.124479000	5.707812000
6	0.058584000	1.018655000	5.307562000
1	0.496092000	1.280944000	4.334904000
1	-0.849570000	0.462600000	5.063866000
6	1.035000000	0.084264000	6.059786000
1	1.004628000	-0.897218000	5.564671000
6	2.484550000	0.603637000	5.955140000
1	2.778611000	0.685800000	4.900270000
1	3.150064000	-0.128839000	6.418890000
6	2.688396000	1.967386000	6.632939000
1	2.255244000	2.751055000	6.009687000
1	3.760609000	2.187069000	6.679200000
6	2.111646000	2.044616000	8.059317000
1	2.133488000	3.090060000	8.396742000
1	2.785377000	1.489069000	8.715189000
6	5.861631000	-1.120960000	11.472024000
1	6.668131000	-1.539989000	12.085576000
6	4.533645000	-1.847665000	11.779317000
6	3.228692000	0.388940000	11.388768000
6	4.575888000	1.081184000	11.068539000
1	4.538731000	2.124515000	11.402866000
1	4.679943000	1.113212000	9.978296000
6	4.116031000	-1.816811000	13.272279000
1	3.244502000	-2.473448000	13.388493000
1	4.911014000	-2.250728000	13.890240000
6	2.842600000	0.402102000	12.892003000
1	2.806811000	1.436877000	13.251875000
1	4.635947000	-2.895836000	11.479363000
1	2.448182000	0.925020000	10.842384000
5	3.368682000	-1.131034000	11.005008000
6	5.828313000	0.406580000	11.654382000
1	5.928426000	0.658786000	12.709002000
1	6.709596000	0.834141000	11.166506000
6	3.753832000	-0.424135000	13.818604000
1	4.662976000	0.134233000	14.034083000
1	3.248951000	-0.547373000	14.781889000
1	1.819418000	0.014143000	12.976691000
1	6.124010000	-1.337958000	10.430185000
1	0.982381000	-0.548136000	10.113530000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -1302.984375
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -1303.069431

MeTBD



6	-0.021802000	0.057497000	-0.018893000
6	2.348663000	-0.001402000	0.000552000
6	1.254034000	2.158756000	0.029293000
6	0.087798000	1.418380000	0.658216000
1	-0.724091000	-0.580559000	0.523063000
6	3.662983000	2.075786000	-0.263772000
1	1.053989000	2.341281000	-1.038390000
1	0.281652000	1.293218000	1.726902000
6	4.909284000	1.282851000	0.077150000
6	4.753593000	-0.116059000	-0.488135000
1	3.680569000	3.055567000	0.219389000
1	5.025201000	1.225899000	1.161696000
1	5.593924000	-0.744518000	-0.188988000
1	5.790847000	1.768537000	-0.346449000
1	4.743584000	-0.080073000	-1.590092000
1	3.614593000	2.245872000	-1.351875000
1	1.414755000	3.127638000	0.507798000
1	-0.835767000	1.990319000	0.541627000
1	-0.432127000	0.180932000	-1.028474000
7	2.471977000	1.379558000	0.199766000
7	1.244664000	-0.646883000	-0.110813000
7	3.539094000	-0.727962000	0.029150000
6	3.415809000	-2.146185000	-0.264886000
1	2.650661000	-2.585520000	0.367834000
1	3.136015000	-2.326061000	-1.310127000
1	4.378556000	-2.616138000	-0.060237000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -477.832269
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -477.877513

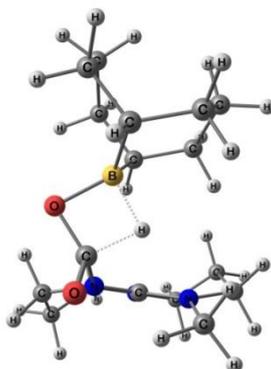
D (Figure 128)



8	0.101663000	-0.443786000	10.511082000
8	1.897503000	-1.745933000	10.974177000
7	0.531049000	-2.370714000	9.314246000
7	-0.471449000	-0.886679000	7.808640000
7	-1.307586000	-3.033644000	8.052994000

6	-0.422565000	-2.084251000	8.402279000
6	1.037990000	-3.740249000	9.525680000
1	0.894099000	-3.983354000	10.577789000
1	2.110378000	-3.741467000	9.334673000
6	0.297189000	-4.735565000	8.645359000
1	0.449466000	-5.743412000	9.033646000
1	0.665150000	-4.709244000	7.616364000
6	-1.179460000	-4.362185000	8.649536000
1	-1.772633000	-5.048041000	8.047213000
1	-1.576103000	-4.358774000	9.669387000
6	-2.282824000	-2.749487000	7.008267000
1	-3.064178000	-3.504611000	7.071883000
1	-1.816521000	-2.812295000	6.018271000
6	-2.837260000	-1.354679000	7.260396000
1	-3.295439000	-1.332080000	8.250931000
1	-3.597208000	-1.093627000	6.523220000
6	-1.687497000	-0.362891000	7.181227000
1	-1.449139000	-0.133936000	6.138996000
1	-1.943316000	0.572938000	7.683780000
6	0.849474000	-1.384794000	10.366749000
6	4.719330000	-2.255047000	11.723399000
1	5.538108000	-2.816839000	12.195649000
6	3.735965000	-1.721639000	12.782273000
6	3.341487000	0.402987000	11.336409000
6	4.325595000	-0.140044000	10.282211000
1	4.885451000	0.680296000	9.809803000
1	3.735190000	-0.606485000	9.480545000
6	4.394224000	-0.852545000	13.871317000
1	3.631409000	-0.654075000	14.633371000
1	5.204745000	-1.399238000	14.373783000
6	4.004862000	1.263183000	12.430326000
1	4.559375000	2.102999000	11.987221000
1	3.303051000	-2.596261000	13.289107000
1	2.624730000	1.052661000	10.812699000
5	2.592596000	-0.812828000	12.098266000
1	1.709039000	-0.462535000	12.857231000
6	5.331037000	-1.187373000	10.797261000
1	6.148056000	-0.682211000	11.312501000
1	5.794304000	-1.686072000	9.937088000
6	4.946017000	0.500138000	13.381520000
1	5.912389000	0.349154000	12.899287000
1	5.150844000	1.132024000	14.253467000
1	3.197685000	1.701989000	13.028455000
1	4.172736000	-2.974763000	11.100511000
6	0.629939000	0.072194000	7.853190000
1	0.443179000	0.839318000	8.602880000
1	1.561199000	-0.435293000	8.092189000
1	0.710131000	0.516284000	6.859305000

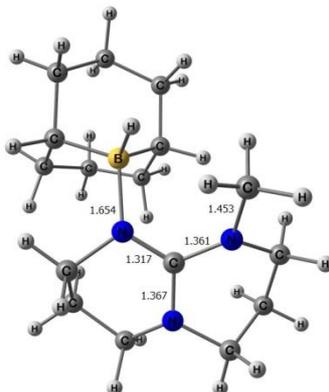
Somme des énergies thermiques et électroniques = -1004.860529
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -1004.932489

E (Figure 128, TS_{MeTBD})

8	3.284652000	-0.090559000	7.744963000
8	3.922268000	-1.520093000	9.428328000
7	1.851038000	-1.885669000	8.364716000
7	0.006985000	-0.623205000	9.049094000
6	-0.131233000	-2.946377000	8.961625000
6	0.597261000	-1.814189000	8.790256000
6	2.422954000	-3.088507000	7.752656000
1	3.168771000	-3.487498000	8.440555000
1	2.938358000	-2.769364000	6.844981000
6	1.355094000	-4.126092000	7.463987000
1	1.826270000	-5.080948000	7.226470000
1	0.730971000	-3.829386000	6.617141000
6	0.486965000	-4.244086000	8.706463000
1	-0.318461000	-4.963635000	8.563395000
1	1.086896000	-4.558798000	9.567350000
6	-1.515818000	-2.877968000	9.410459000
1	-1.774631000	-3.855663000	9.814562000
1	-2.188648000	-2.664423000	8.571390000
6	-1.624751000	-1.800899000	10.475781000
1	-0.962588000	-2.050745000	11.308066000
1	-2.644947000	-1.721469000	10.853750000
6	-1.212824000	-0.487290000	9.840285000
1	-2.009121000	-0.124512000	9.179889000
1	-1.038435000	0.280512000	10.599062000
6	2.997726000	-0.845377000	8.673993000
6	3.628435000	-2.456323000	12.437244000
1	3.199537000	-3.075254000	13.236026000
6	2.506508000	-1.729939000	11.655239000
6	4.113334000	0.313304000	11.301790000
6	5.215831000	-0.434245000	12.090456000
1	5.825331000	0.275642000	12.663431000
1	5.882131000	-0.892481000	11.351502000
6	1.592302000	-0.830558000	12.506866000
1	0.792526000	-0.464360000	11.848511000
1	1.101962000	-1.410070000	13.300936000
6	3.172294000	1.178720000	12.158587000
1	3.740789000	1.927904000	12.723718000
1	1.885289000	-2.507236000	11.186265000
1	4.610523000	0.958102000	10.569418000
5	3.301866000	-0.849418000	10.591093000
1	2.364381000	-0.232530000	9.700743000
6	4.711674000	-1.539306000	13.040100000
1	4.346346000	-1.097502000	13.966485000
1	5.564046000	-2.162077000	13.330576000
6	2.273899000	0.398619000	13.133825000
1	2.849478000	0.095670000	14.007362000
1	1.497245000	1.071765000	13.513193000
1	2.525345000	1.739323000	11.470383000
1	4.114788000	-3.143453000	11.734901000
6	0.429516000	0.628279000	8.423312000

1	0.775052000	1.331758000	9.184848000
1	1.240033000	0.458820000	7.719137000
1	-0.435649000	1.056683000	7.908724000

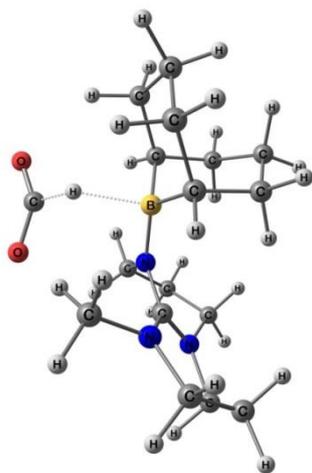
Somme des énergies thermiques et électroniques = -1004.824924
Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -1004.895814

F (Figure 129, MeTBD-BBN-H)

6	0.314814000	-0.168385000	-1.151069000
6	2.551310000	-0.172257000	-0.535189000
6	1.129926000	1.706811000	0.249694000
6	-0.024574000	0.733168000	0.033974000
1	-0.486968000	-0.866780000	-1.364384000
6	3.593244000	1.919490000	0.056579000
1	0.955440000	2.641578000	-0.288630000
1	-0.161715000	0.109199000	0.916320000
6	4.399825000	1.131050000	1.081877000
6	4.844765000	-0.151974000	0.389102000
1	3.280735000	2.892660000	0.433508000
1	3.758953000	0.911751000	1.940257000
1	5.059486000	-0.944575000	1.114260000
1	5.270372000	1.684294000	1.438196000
1	5.760413000	0.037976000	-0.179377000
1	4.181575000	2.076872000	-0.852670000
1	1.239315000	1.948826000	1.312909000
1	-0.950993000	1.284989000	-0.137290000
1	0.479700000	0.444301000	-2.045976000
7	2.391575000	1.156425000	-0.254830000
7	1.523972000	-0.933233000	-0.852202000
7	3.837119000	-0.618760000	-0.559196000
6	4.263317000	-1.688108000	-1.446395000
1	3.561930000	-1.775333000	-2.269599000
1	5.251777000	-1.422333000	-1.830922000
1	4.316846000	-2.653395000	-0.938533000
5	1.474577000	-2.565406000	-0.588045000
6	-0.041018000	-3.160868000	-0.472170000
1	-0.649181000	-2.939782000	-1.361502000
6	2.183631000	-2.926689000	0.836663000
1	3.217156000	-2.560256000	0.910868000
1	2.024549000	-3.103502000	-1.534143000
6	1.421011000	-2.266984000	1.998095000
1	1.896964000	-2.502812000	2.960242000
1	1.510979000	-1.176911000	1.881548000
6	-0.835341000	-2.668203000	0.755977000
1	-1.736602000	-3.282724000	0.889815000
6	-0.068410000	-2.640265000	2.096797000
1	-0.148612000	-3.612817000	2.582521000
1	-1.207114000	-1.659664000	0.550218000

6	0.126527000	-4.695033000	-0.463441000
1	-0.856828000	-5.184138000	-0.438778000
1	0.604081000	-4.988652000	-1.404042000
6	2.280164000	-4.462389000	0.935239000
1	2.701479000	-4.764298000	1.904513000
6	0.966835000	-5.231253000	0.705432000
1	-0.567990000	-1.938653000	2.776048000
1	2.996010000	-4.786305000	0.169614000
1	1.204358000	-6.284546000	0.519881000
1	0.365511000	-5.225072000	1.615723000

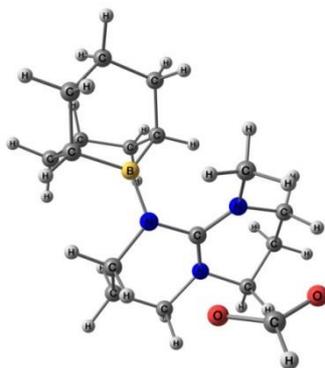
Somme des énergies thermiques et électroniques = -816.310316
Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -816.372863

I (Figure 129, TS_{MeTBD})

6	0.788383000	-0.356949000	-1.530109000
6	2.864721000	-0.058716000	-0.463379000
6	1.263535000	1.693783000	-0.177090000
6	0.279418000	1.046232000	-1.154830000
1	-0.018561000	-1.078985000	-1.588162000
6	3.762712000	2.188921000	-0.402046000
1	1.231577000	2.779778000	-0.235673000
1	-0.704379000	1.002835000	-0.684238000
6	4.745505000	1.647641000	0.628973000
6	5.220170000	0.290044000	0.137080000
1	3.378265000	3.167907000	-0.123493000
1	4.239342000	1.556986000	1.593379000
1	5.697043000	-0.279061000	0.939759000
1	5.601653000	2.312251000	0.751920000
1	5.954070000	0.414695000	-0.664390000
1	4.242281000	2.273527000	-1.381681000
1	1.022314000	1.393994000	0.847459000
1	0.189714000	1.651125000	-2.058868000
1	1.275808000	-0.352335000	-2.505596000
7	2.633867000	1.268511000	-0.483476000
7	4.117132000	-0.516674000	-0.387710000
6	4.509586000	-1.826623000	-0.912303000
1	4.725453000	-2.524387000	-0.101729000
1	3.728358000	-2.213825000	-1.569226000
1	5.416952000	-1.677792000	-1.502190000
8	0.657974000	-4.187695000	-2.180091000
6	1.609970000	-3.433693000	-2.042273000
1	1.961244000	-3.330378000	-0.897410000
8	2.288534000	-2.737405000	-2.807676000
6	1.870036000	-1.390408000	2.658358000

6	2.457647000	-2.327852000	1.565260000
6	0.061502000	-2.563559000	0.568114000
6	-0.493634000	-1.591421000	1.637934000
1	2.406858000	-1.554176000	3.600717000
1	-1.515810000	-1.881216000	1.906993000
1	-0.566440000	-0.590005000	1.193268000
6	2.450202000	-3.821747000	1.938043000
1	2.976862000	-4.362095000	1.143143000
1	3.027065000	-3.977047000	2.858049000
6	0.060950000	-4.045937000	1.000652000
1	-0.950633000	-4.326544000	1.318188000
1	3.501698000	-2.026861000	1.457381000
1	-0.594000000	-2.512058000	-0.304334000
5	1.541999000	-2.062128000	0.288205000
6	0.356844000	-1.506025000	2.915707000
1	0.157931000	-2.375376000	3.539576000
1	0.035854000	-0.639955000	3.504255000
6	1.053814000	-4.437777000	2.107282000
1	0.658594000	-4.178492000	3.089784000
1	1.153391000	-5.527352000	2.110095000
1	0.275859000	-4.627839000	0.101450000
1	2.091271000	-0.354950000	2.359357000
7	1.776858000	-0.861199000	-0.555293000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -1004.851617
Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -1004.922585

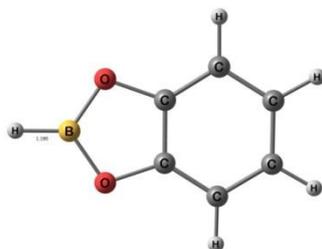
G (Figure 129)

6	-0.046816000	-1.038884000	-1.436602000
6	2.324890000	-1.451142000	-1.402569000
6	1.525472000	0.825507000	-1.800554000
6	0.229469000	0.423197000	-1.120622000
1	-0.954121000	-1.378283000	-0.948513000
6	3.832994000	0.173937000	-2.302083000
1	1.371164000	0.887261000	-2.882305000
1	0.304324000	0.556247000	-0.036996000
6	4.969289000	-0.599816000	-1.659042000
6	4.669417000	-2.076989000	-1.834836000
1	3.979806000	1.250365000	-2.213680000
1	5.048543000	-0.328183000	-0.603133000
1	5.268888000	-2.691184000	-1.156584000
1	5.916364000	-0.368451000	-2.147382000
1	4.849480000	-2.373449000	-2.868893000
1	3.716881000	-0.110183000	-3.353180000
1	1.884308000	1.787309000	-1.430826000
1	-0.575829000	1.061158000	-1.489959000
1	-0.115090000	-1.203904000	-2.510730000
7	2.598303000	-0.152485000	-1.588030000
7	1.082030000	-1.830697000	-0.908665000

1	5.197754000	-0.999473000	0.859182000
1	5.486646000	1.635334000	1.148184000
1	5.718533000	-0.014328000	-0.512652000
1	4.060994000	2.036937000	-0.944379000
1	1.392042000	2.056363000	1.505703000
1	-0.928446000	1.285721000	0.428080000
1	0.229027000	0.406969000	-1.655252000
7	2.384405000	1.110459000	-0.078576000
7	1.416792000	-0.959815000	-0.590051000
7	3.757924000	-0.650882000	-0.626276000
6	4.092763000	-1.582033000	-1.696218000
1	4.353561000	-2.570635000	-1.311085000
1	3.254321000	-1.683654000	-2.376628000
1	4.954605000	-1.177221000	-2.233338000
5	1.358130000	-2.590573000	-0.414339000
6	-0.103081000	-3.131998000	0.052253000
1	-0.883802000	-2.862519000	-0.671654000
6	2.378979000	-3.061510000	0.775265000
1	3.427986000	-2.806669000	0.585618000
8	1.601892000	-3.046285000	-1.846740000
6	2.243992000	-4.081638000	-2.318640000
1	2.465851000	-4.870217000	-1.591852000
8	2.585544000	-4.185480000	-3.474984000
6	2.355119000	-4.589886000	1.026807000
1	2.840463000	-4.799634000	1.989623000
1	2.989635000	-5.074514000	0.280620000
6	1.971184000	-2.299134000	2.055386000
1	2.663703000	-2.549992000	2.869631000
1	2.081408000	-1.220375000	1.890157000
6	-0.036357000	-4.672311000	0.025613000
1	-1.027385000	-5.085654000	0.250442000
1	0.199411000	-5.000752000	-0.990303000
6	-0.545623000	-2.617078000	1.437663000
1	-1.390334000	-3.217997000	1.799672000
1	-0.946234000	-1.607156000	1.323077000
6	0.970092000	-5.270168000	1.019324000
1	0.534414000	-5.231048000	2.018477000
1	1.100923000	-6.335035000	0.800726000
6	0.540729000	-2.598227000	2.538209000
1	0.551272000	-3.557535000	3.056337000
1	0.260522000	-1.863041000	3.301480000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -1004.897689
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -1004.967824

CatBH



5	1.602655000	-2.465914000	-0.254151000
8	0.446686000	-3.108041000	-0.664948000
8	2.032724000	-2.939027000	0.974254000
6	1.116324000	-3.902130000	1.334822000
6	0.152006000	-4.005567000	0.337954000
6	1.082084000	-4.681127000	2.473909000
6	-0.900147000	-4.895348000	0.423820000
6	0.020798000	-5.587197000	2.575138000

1	1.838514000	-4.589195000	3.241183000
6	-0.947798000	-5.691911000	1.573256000
1	-1.642882000	-4.966279000	-0.358933000
1	-0.049764000	-6.220572000	3.449871000
1	-1.753510000	-6.405335000	1.687305000
1	2.150712000	-1.623084000	-0.872346000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -406.892844
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -406.928946

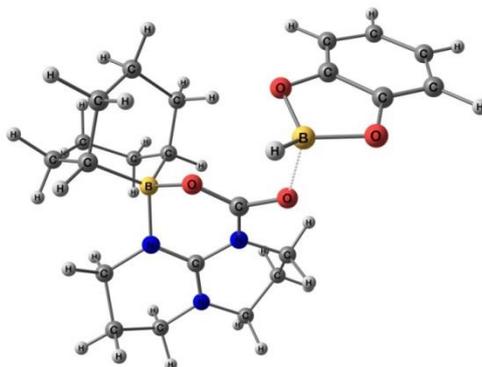
TS_{direct} with catBH



5	1.768211000	-2.633024000	-0.332980000
8	0.559821000	-3.226925000	-0.741382000
8	2.174205000	-3.094215000	0.932884000
6	1.182510000	-3.975144000	1.308311000
6	0.216011000	-4.054720000	0.306236000
6	1.086632000	-4.704619000	2.473707000
6	-0.890195000	-4.868364000	0.423395000
6	-0.034419000	-5.536194000	2.606133000
1	1.843142000	-4.631072000	3.243052000
6	-1.000297000	-5.616096000	1.604484000
1	-1.632131000	-4.920114000	-0.361767000
1	-0.149052000	-6.126214000	3.506163000
1	-1.853717000	-6.268192000	1.737690000
1	2.715218000	-2.656468000	-1.245341000
8	1.721017000	-0.997762000	-0.416701000
6	2.605668000	-1.086866000	-1.266606000
8	3.357640000	-0.654350000	-2.028722000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -595.391572
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -595.434833

A avec catBH

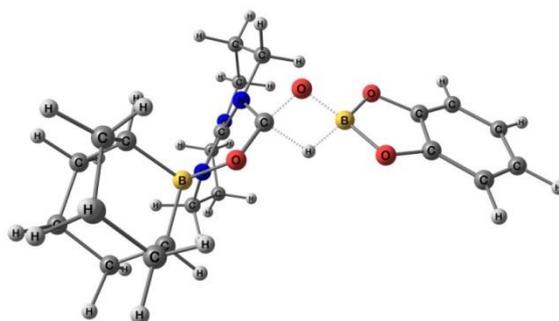


5	0.301797000	0.418778000	8.327573000
8	0.684790000	0.122652000	9.808245000
8	1.653052000	-1.360766000	11.155401000
7	0.699929000	-2.114211000	9.276053000
7	-0.726029000	-0.772433000	8.042153000
7	-0.991045000	-3.103643000	7.985697000

6	-0.364861000	-1.982544000	8.400310000
6	1.263025000	-3.424492000	9.640429000
1	0.818206000	-3.761784000	10.578938000
1	2.327541000	-3.281783000	9.809257000
6	0.994036000	-4.409851000	8.523042000
1	1.354325000	-5.397039000	8.813130000
1	1.518522000	-4.104970000	7.613790000
6	-0.499496000	-4.450831000	8.269016000
1	-0.729329000	-5.062404000	7.394965000
1	-1.031255000	-4.871505000	9.129170000
6	-2.197473000	-3.003085000	7.166340000
1	-2.808231000	-3.879308000	7.388662000
1	-1.931368000	-3.030262000	6.104324000
6	-2.933727000	-1.722581000	7.511875000
1	-3.277741000	-1.768687000	8.548314000
1	-3.804896000	-1.601347000	6.867221000
6	-1.981783000	-0.554345000	7.326126000
1	-1.771990000	-0.401174000	6.264114000
1	-2.416183000	0.364513000	7.714827000
6	1.035553000	-1.049997000	10.121350000
6	-0.276252000	1.910970000	8.236025000
1	-1.203865000	2.038748000	8.812881000
6	-0.564965000	2.342109000	6.777898000
1	-1.510369000	1.898662000	6.449922000
1	-0.729747000	3.426303000	6.751230000
6	0.516398000	1.983649000	5.736122000
1	0.067716000	2.023432000	4.737613000
1	1.297122000	2.742793000	5.735269000
6	1.169585000	0.607955000	5.939100000
1	2.027889000	0.526092000	5.261214000
1	0.465935000	-0.177651000	5.628149000
6	1.605817000	0.328632000	7.388601000
1	2.059164000	-0.674365000	7.398560000
6	2.671285000	1.306694000	7.931234000
1	3.514279000	1.367653000	7.230373000
1	3.064719000	0.882881000	8.858113000
6	2.180721000	2.735983000	8.246650000
1	2.187472000	3.346724000	7.343059000
1	2.904382000	3.200188000	8.923255000
6	0.790084000	2.811795000	8.901695000
1	0.450120000	3.854374000	8.883979000
1	0.880339000	2.526622000	9.952371000
5	2.318769000	-0.154781000	12.192199000
1	1.364168000	0.412433000	12.625251000
8	3.118096000	-0.963485000	13.083635000
8	3.228034000	0.568825000	11.324903000
6	4.370312000	-0.952098000	12.552884000
6	4.437860000	-0.031349000	11.498055000
6	5.476762000	-1.681241000	12.941895000
6	5.609106000	0.182882000	10.798475000
6	6.672428000	-1.470773000	12.235574000
1	5.415554000	-2.381871000	13.764451000
6	6.737770000	-0.558167000	11.185801000
1	5.647448000	0.901640000	9.989750000
1	7.558335000	-2.026310000	12.517565000
1	7.673024000	-0.412538000	10.659708000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -1371.394548
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -1371.477794

B avec catBH

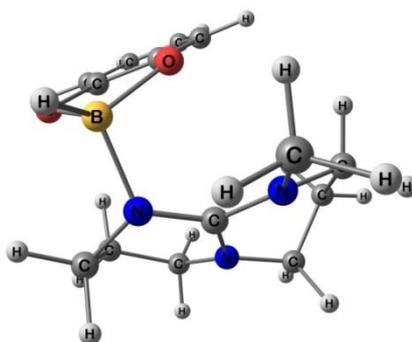


5	0.83458000	0.57991100	7.67655300
8	2.22324900	0.37188100	8.33567500
8	3.84432100	-1.09149200	8.90959200
7	1.70718600	-1.87775600	8.45018800
7	-0.08487300	-0.43707300	8.50427300
7	-0.42101500	-2.70472600	9.01575800
6	0.35828000	-1.66676100	8.65203800
6	2.29712600	-3.21977000	8.57242300
1	2.62641600	-3.39026000	9.60001800
1	3.17098200	-3.24724500	7.92748400
6	1.26149800	-4.24588300	8.16126400
1	1.67809300	-5.24762400	8.26899200
1	0.97464300	-4.10115700	7.11634600
6	0.05005000	-4.08781300	9.05882000
1	-0.77467800	-4.71607300	8.71672800
1	0.28986000	-4.36777600	10.08969400
6	-1.82189200	-2.47456600	9.35969800
1	-2.10277900	-3.24070900	10.08401800
1	-2.45162100	-2.59424400	8.47126200
6	-1.96734900	-1.08403000	9.95066800
1	-1.40297300	-1.02660800	10.88497000
1	-3.01460300	-0.87124800	10.16791900
6	-1.42923400	-0.07695700	8.94920700
1	-2.09455800	-0.01480800	8.08399400
1	-1.36711400	0.91494400	9.39340500
6	2.55218000	-0.77994600	8.76183100
6	0.43893300	2.13468800	7.77046100
1	0.31207100	2.47151300	8.80923400
6	-0.86365300	2.46818000	7.00472500
1	-1.72428300	2.17897600	7.61446200
1	-0.94431500	3.55692200	6.89402200
6	-1.02513200	1.82359200	5.60974200
1	-2.08785500	1.82435300	5.34424500
1	-0.53854600	2.44347800	4.85778000
6	-0.47934000	0.39110700	5.49053500
1	-0.46862000	0.11039600	4.43005800
1	-1.17749700	-0.30501800	5.97630400
6	0.91334700	0.18884800	6.11369600
1	1.18027200	-0.86791900	5.96854200
6	2.03107700	1.02708900	5.45544300
1	2.02928000	0.87284900	4.36855200
1	2.98645000	0.63843000	5.82120300
6	1.99336000	2.54237700	5.74384200
1	1.28889600	3.03398900	5.07238600
1	2.97322600	2.96470400	5.50002600
6	1.64820100	2.90819800	7.19767000
1	1.45397800	3.98640500	7.25145000
1	2.51603500	2.71179800	7.83168700
5	3.72426500	-0.98895100	10.36344400
1	2.36472200	-0.72121200	10.30937500
8	4.38772700	0.09263200	11.02863000
8	3.92260300	-2.19650300	11.13621900

6	4.772145000	-0.407570000	12.237511000
6	5.362914000	0.261493000	13.289834000
6	4.498087000	-1.778364000	12.304938000
6	5.677102000	-0.489128000	14.433476000
1	5.572902000	1.320633000	13.224069000
6	4.805447000	-2.525816000	13.422588000
6	5.405137000	-1.853289000	14.499157000
1	6.140422000	0.004528000	15.278291000
1	4.593483000	-3.586351000	13.458662000
1	5.659455000	-2.407555000	15.393664000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -1371.357161
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -1371.436832

F avec catBH

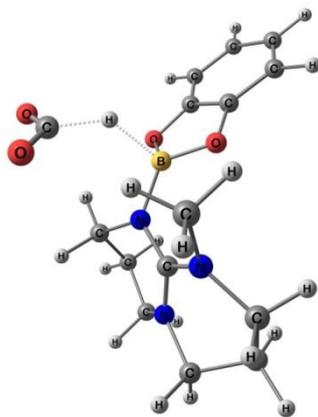


6	0.383909000	-0.404971000	-1.722660000
6	2.469746000	-0.439925000	-0.657059000
6	0.689922000	0.974909000	0.323518000
6	-0.276636000	0.060752000	-0.429849000
1	-0.266495000	-1.084089000	-2.267865000
6	3.109640000	1.391426000	0.760350000
1	0.511266000	2.022235000	0.068573000
1	-0.511919000	-0.820494000	0.164948000
6	3.852081000	0.357907000	1.600603000
6	4.564599000	-0.579064000	0.632242000
1	2.606653000	2.137733000	1.373985000
1	3.123907000	-0.192634000	2.202357000
1	4.751524000	-1.555407000	1.090837000
1	4.575215000	0.821276000	2.273478000
1	5.527983000	-0.154587000	0.333382000
1	3.801212000	1.908396000	0.087602000
1	0.558111000	0.863610000	1.404741000
1	-1.206546000	0.597336000	-0.628087000
1	0.619184000	0.451018000	-2.364947000
7	2.091344000	0.694398000	-0.015692000
7	1.617112000	-1.122016000	-1.404673000
7	3.778767000	-0.777956000	-0.583019000
6	4.396068000	-1.647346000	-1.572437000
1	4.479712000	-2.669120000	-1.202385000
1	3.793516000	-1.648126000	-2.477190000
1	5.388486000	-1.247831000	-1.796752000
5	1.531230000	-2.762406000	-1.376875000
1	1.772673000	-3.205609000	-2.466820000
8	0.158109000	-3.066347000	-0.885000000
8	2.429700000	-3.228637000	-0.286245000
6	1.641100000	-3.337762000	0.809010000
6	0.285544000	-3.253638000	0.449034000
6	2.024989000	-3.526554000	2.123867000
6	-0.713589000	-3.361922000	1.398886000
6	1.012880000	-3.632746000	3.093863000
1	3.072784000	-3.610153000	2.386058000
6	-0.329380000	-3.552685000	2.737457000

1	-1.755607000	-3.308666000	1.108878000
1	1.285262000	-3.787149000	4.130614000
1	-1.093245000	-3.644091000	3.499733000

Somme des énergies thermiques et électroniques = -884.746676
 Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -884.808875

I avec catBH



6	0.668514000	-0.410360000	-1.383064000
6	2.851168000	-0.122876000	-0.463466000
6	1.292908000	1.822164000	-0.541221000
6	0.173042000	0.788172000	-0.590403000
1	-0.078211000	-1.193658000	-1.472928000
6	3.771394000	2.103798000	-0.454021000
1	1.252538000	2.460901000	-1.427184000
1	-0.095445000	0.449221000	0.411811000
6	4.642247000	1.654334000	0.710171000
6	5.135130000	0.253350000	0.384800000
1	3.387721000	3.112759000	-0.311418000
1	4.044441000	1.660231000	1.624404000
1	5.478582000	-0.269073000	1.281305000
1	5.495043000	2.318934000	0.854367000
1	5.976892000	0.309727000	-0.311248000
1	4.333162000	2.078088000	-1.393200000
1	1.203384000	2.463361000	0.340031000
1	-0.711223000	1.235092000	-1.046724000
1	0.986502000	-0.131938000	-2.391461000
7	2.626531000	1.203646000	-0.532528000
7	4.099301000	-0.563883000	-0.249394000
6	4.571632000	-1.872114000	-0.714825000
1	4.716209000	-2.547532000	0.125968000
1	3.874111000	-2.298080000	-1.436178000
1	5.523045000	-1.705659000	-1.225013000
8	0.446885000	-3.443983000	-2.604899000
6	1.620402000	-3.226679000	-2.374786000
1	1.870067000	-3.326661000	-1.162036000
8	2.628140000	-2.909528000	-2.996880000
5	1.618413000	-2.260372000	0.030481000
7	1.824817000	-0.965899000	-0.662500000
8	0.290748000	-2.605874000	0.376392000
8	2.515285000	-2.710589000	1.030994000
6	1.754535000	-3.531726000	1.830406000
6	2.166061000	-4.319289000	2.885241000
6	0.419415000	-3.469328000	1.430242000
6	1.175143000	-5.060943000	3.543518000
1	3.205721000	-4.362003000	3.181416000
6	-0.563700000	-4.197274000	2.068619000
6	-0.159088000	-5.001030000	3.142971000
1	1.455082000	-5.695927000	4.374130000

1	-1.592842000	-4.149853000	1.739849000
1	-0.899213000	-5.592048000	3.666883000
Somme des énergies thermiques et électroniques = -1073.271984			
Somme des énergies libres thermiques et électroniques = -1073.341853			

3.2. Réduction du CO₂ en méthylamines

3.2.1. Réduction du CO₂ en méthylamines à partir d'une amine secondaire

Protocole :

La procédure est détaillée pour la conversion de la diphenylamine en *N*-méthylphénylamine catalysée par BV^{Me}. Dans un tube de Schlenk de 16 mL, équipé d'un agitateur magnétique et d'une valve J. Young sont introduits successivement de la base de Verkade BV^{Me} (0,43 mg, 0,0020 mmol, 1 mol%), du 9-borabicyclo[3.3.1]nonane dimère (9-BBN) (97,6 mg, 0,400 mmol, 4 éq « B-H »), de la diphenylamine (21,7 µL, 0,200 mmol, 1 éq), du mésitylène comme étalon interne (27,8 µL, 0,200 mmol, 1 éq) et du THF-d₈ (400 µL). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide et dégazé, puis l'azote liquide est retiré et le milieu réactionnel est exposé à une atmosphère de 1 bar de CO₂ pendant 10 secondes. Le tube est fermé et chauffé immédiatement à 90 °C pendant 1 h (une fois le CO₂ introduit, le tube doit être laissé le moins longtemps possible à température ambiante pour éviter la réaction non désirée de réduction du CO₂ en méthoxyborane, favorisée à 20 °C). Le tube est refroidi à température ambiante et le milieu réactionnel est transféré dans un tube RMN. La *N*-méthylphénylamine est identifiée et son rendement est calculé par RMN ¹H et/ou par CPG/SM en utilisant le mésitylène comme étalon interne.

Caractérisations des méthylamines :

Les méthylamines suivantes sont comparées avec un échantillon commercial (CAS donné entre parenthèses) :

1 et **20** (209-023-2), **2** (121-69-7), **3** et **37** (99-97-8), **7** (121-72-2), **8** et **39** (pas de CAS), **9** (6848-13-1), **14** (616-39-7), **15** (626-67-5), **16** (109-02-4), **17** (10342-97-9), **18** (79-75-0) et **23** (2909-77-5).

Les méthylamines suivantes sont caractérisées grâce aux données rapportées dans la littérature :

4 et **38**^[200], **5**^[201], **6**^[207], **10**^[202], **11**^[208], **12**^[131a], **13**^[131a], **19**^[209], **21**^[210], **22**^[209], **25**^[211], **27**^[201] et **29**^[212].

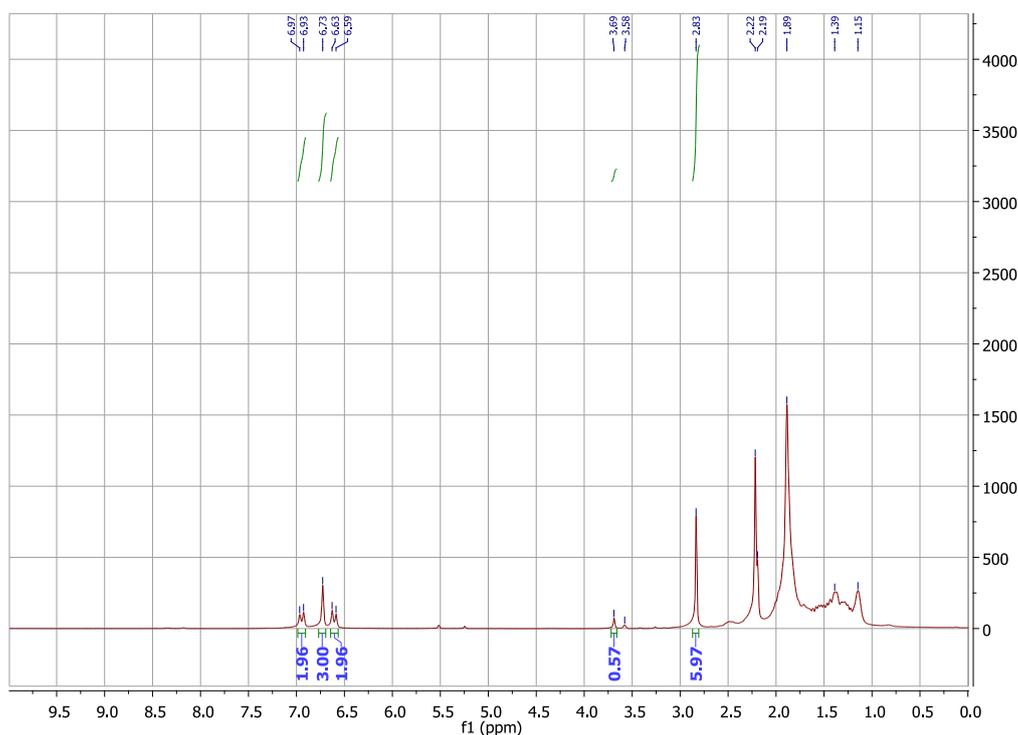
Spectres RMN :

Le spectre RMN suivant est donné comme exemple d'identification et de calcul de rendement par RMN ¹H en utilisant le mésitylène comme étalon interne.

Le spectre résulte de la caractérisation de la 4,*N,N*-triméthylaniline obtenue à partir de la *N*-méthyl-*p*-toluidine. Les produits observés sont :

- Mésitylène : δ 2,22 (s, 9H, C₆H₃(CH₃)₃) ; 6,74 (s, 3H, C₆H₃(CH₃)₃) ppm.
- 4,*N,N*-triméthylaniline : δ 2,19 (s, 3H, CH₃C₆H₄N(CH₃)₂) ; 2,83 (s, 6H, CH₃C₆H₄N(CH₃)₂) ; 6,61 (d, 2H, CH₃C₆H₄N(CH₃)₂, ³J_{HH} = 8.0 Hz) ; 6,95 (d, 2H, CH₃C₆H₄N(CH₃)₂, ³J_{HH} = 8,0 Hz) ppm.
- Boroxanes : δ 1,0–2,0 ppm.

- Méthoxyborane résiduel : δ 3,69 ppm.



Montée en échelle :

Le protocole est appliqué sur 400 mg de *N*-méthyl-*p*-toluidine dans un tube de Schlenk de 160 mL, équipé d'un agitateur magnétique et d'une valve J. Young. Sont introduits successivement de la BV^{Me} (7,1 mg, 0,033 mmol, 1 mol%), du 9-borabicyclo[3.3.1]nonane dimère (9-BBN) (1,61 g, 6,60 mmol, 4 éq « B-H »), de la *N*-méthyl-*p*-toluidine (418 μ L, 3,30 mmol, 1 éq), du mésitylène comme étalon interne (459 μ L, 3,30 mmol, 1 éq) et du THF (1,0 mL). La même procédure que précédemment est appliquée et la méthylamine est identifiée et son rendement est calculé par CPG/SM en utilisant le mésitylène comme étalon interne.

3.2.2. Réduction du CO₂ en méthylamines à partir d'une amine primaire

Protocole :

La procédure est détaillée pour la conversion de l'aniline en *N,N*-diméthylaniline catalysée par BV^{Me}. Dans un tube de Schlenk de 16 mL, équipé d'un agitateur magnétique et d'une valve J. Young sont introduits successivement de la BV^{Me} (0,43 mg, 0,0020 mmol, 1 mol%), du 9-borabicyclo[3.3.1]nonane dimère (9-BBN) (195,2 mg, 0,800 mmol, 8 éq « B-H »), de l'aniline (18,2 μ L, 0,200 mmol, 1 éq), du mésitylène comme étalon interne (27,8 μ L, 0,200 mmol, 1 éq) et du THF-d₈ (400 μ L). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide et dégazé, puis l'azote liquide est retiré et le milieu réactionnel est exposé à une atmosphère de 1 bar de CO₂ pendant 10 secondes. Le tube est fermé et chauffé immédiatement à 90 °C pendant 1 h (une fois le CO₂ introduit, le tube doit être laissé le moins longtemps possible à température ambiante pour éviter la réaction non désirée de réduction du CO₂ en méthoxyborane, favorisée à 20 °C). Le tube est refroidi à température ambiante et le milieu réactionnel est transféré dans un tube RMN. La *N,N*-diméthylaniline est identifiée et son

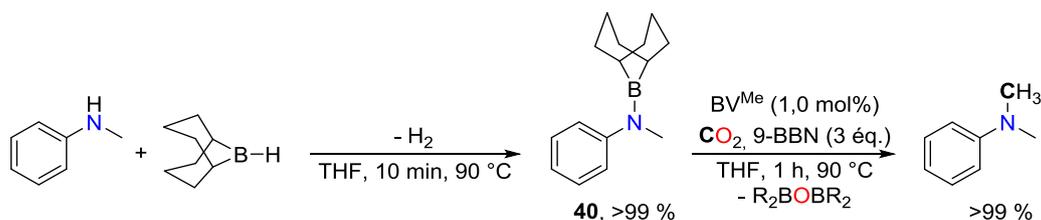
rendement est calculé par RMN ^1H et/ou par CPG/SM en utilisant le mésitylène comme étalon interne.

3.2.3. Réduction du CO_2 en méthylamines à partir d'un groupement nitro

Protocole :

La procédure est détaillée pour la conversion de la 4-nitroanisole en 4-méthoxy-*N,N*-diméthylaniline catalysée par la BV^{Me} . Dans un tube de Schlenk de 16 mL, équipé d'un agitateur magnétique et d'une valve J. Young sont introduits successivement de la BV^{Me} (0,43 mg, 0,0020 mmol, 1 mol%), du 9-borabicyclo[3.3.1]nonane dimère (9-BBN) (292,8 mg, 1,200 mmol, 12 éq « B-H »), de la 4-nitroanisole (30,6 μL , 0,200 mmol, 1 éq), du mésitylène comme étalon interne (27,8 μL , 0,200 mmol, 1 éq) et du THF-d_8 (400 μL). Le tube est fermé est chauffé à 90 °C pendant 23 h. Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide et dégazé, puis l'azote liquide est retiré et le milieu réactionnel est exposé à une atmosphère de 1 bar de CO_2 pendant 10 secondes. Le tube est fermé et chauffé immédiatement à 90 °C pendant 1 h (une fois le CO_2 introduit, le tube doit être laissé le moins longtemps possible à température ambiante pour éviter la réaction non désirée de réduction du CO_2 en méthoxyborane, favorisée à 20 °C). Le tube est refroidi à température ambiante et le milieu réactionnel est transféré dans un tube RMN. La 4-méthoxy-*N,N*-diméthylaniline est identifiée et son rendement est calculé par RMN ^1H et/ou par CPG/SM en utilisant le mésitylène comme étalon interne.

3.2.4. Étude mécanistique



Protocole de la première étape :

Dans un tube de Schlenk de 16 mL, équipé d'un agitateur magnétique et d'une valve J. Young sont introduits successivement du 9-borabicyclo[3.3.1]nonane dimère (9-BBN) (24,4 mg, 0,100 mmol, 1 éq « B-H »), de la *N*-méthylaniline (21,7 μL , 0,200 mmol, 1 éq) et du THF-d_8 (400 μL). Le tube est fermé et chauffé à 90 °C pendant 1 h puis refroidi à température ambiante. Un échantillon est prélevé et analysé par RMN ^1H en utilisant du mésitylène comme étalon interne, confirmant la formation quantitative de la *N*-méthyl-*N*-phényl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan-9-amine (**40**).

Protocole de la deuxième étape :

Dans un tube de Schlenk de 16 mL, équipé d'un agitateur magnétique et d'une valve J. Young sont introduits successivement de la BV^{Me} (0,43 mg, 0,0020 mmol, 1 mol%), du 9-borabicyclo[3.3.1]nonane dimère (9-BBN) (73,2 mg, 0,200 mmol, 3 éq "B-H"), une solution de **40** dans le THF-d_8 (voir ci-dessus) (0,200 mmol, 1 éq) et du mésitylène comme étalon interne (27,8 μL , 0,200 mmol, 1 éq). Le milieu réactionnel est gelé à l'azote liquide et dégazé, puis l'azote liquide est retiré et le milieu réactionnel est exposé à une atmosphère de 1 bar de CO_2 pendant 10 secondes. Le tube est fermé et chauffé immédiatement à 90 °C pendant 1 h (une fois le CO_2 introduit, le tube doit être laissé le moins longtemps possible à température ambiante pour éviter la réaction non désirée

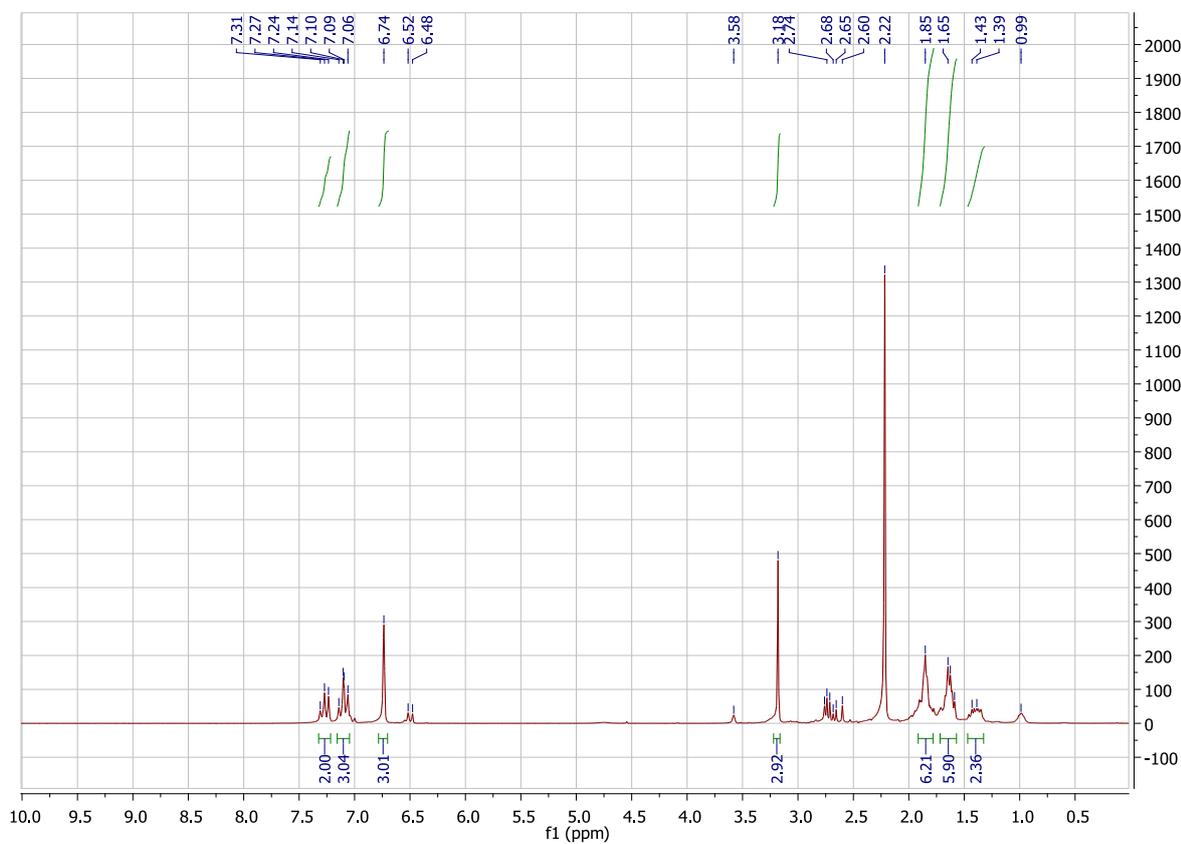
de réduction du CO₂ en méthoxyborane, favorisée à 20 °C). Le tube est refroidi à température ambiante et le milieu réactionnel est transféré dans un tube RMN. La *N,N*-diméthylaniline est identifiée et son rendement est calculé par RMN ¹H en utilisant le mésitylène comme étalon interne.

Caractérisations du produit :

40 : *N*-méthyl-*N*-phényl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan-9-amine

RMN ¹H (THF-d₈, 298 K) : δ 1,32–1,92 (m, 14H, BBN) ; 3,18 (s, 3H, C₆H₅NCH₃BBN) ; 7,01–7,17 (m, 3H, C₆H₅NCH₃BBN) ; 7,19–7,33 (m, 2H, C₆H₅NCH₃BBN) ppm.

Le spectre suivant est le résultat d'une caractérisation in situ de **40**, avec du mésitylène comme étalon interne (δ 2,22 (s, 9H, C₆H₃(CH₃)₃) ; 6,74 (s, 3H, C₆H₃(CH₃)₃) ppm) et de la BV^{Me} (δ 2,57–2,80 (21H)).



Références

- [1] S. Topham, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Carbon Dioxide*, 6 ed., Wiley-VCH, Berlin, **2002**.
- [2] E. Almqvist, in *History of Industrial Gases, Carbone Dioxide: Spiritus Sylvestre*, Kluwer Academic / Plenum, New York, **2003**.
- [3] E. Almqvist, in *History of Industrial Gases, The Discovery of Gases and the True Nature of Combustion*, Kluwer Academic / Plenum, New York, **2003**.
- [4] J. Watin-Augouard, *Saga Schweppes*, Prodimarques, **2001**.
- [5] Collective, in *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, Solidification de l'Acide carbonique Vol. 1*, **1835**, p. 194.
- [6] *Vision and History*, Carbon Recycling International, **2012**.
- [7] E. Grayzeck, *Earth Fact Sheet*, National Aeronautics and Space Administration (NASA), **2013**.
- [8] E. Beaulieu, Y. Godderis, Y. Donnadieu, D. Labat, C. Roelandt, *Nature Clim. Change* **2012**, 2, 346-349.
- [9] M. Aresta, in *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock, Carbon Dioxide: Utilization Options to Reduce its Accumulation in the Atmosphere*, Wiley-VCH, **2010**, pp. 1-14.
- [10] S. Foucart, *Le taux de CO2 dans l'air au plus haut depuis plus de 2,5 millions d'années*, Le Monde, **2013**.
- [11] *Fossil-Fuel CO2 Emissions*, Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC), United States Department of Energy.
- [12] M. Aresta, *Carbon dioxide as a chemical feedstock*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2010**.
- [13] *Papouasie-Nouvelle-Guinée : Les premiers réfugiés du changement climatique*, Réseaux d'information régionaux intégrés (IRIN), **2008**.
- [14] *Consommation mondiale de charbon*, Planetoscope, **2014**.
- [15] *Nuclear share figures, 2003-2013*, World Nuclear Association, **2014**.
- [16] *Captage et stockage géologique du CO2 (CSC)* Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), **2013**.

- [17] Collectif, *Elaboration des bilans énergétiques des véhicules électriques*, Agence de l'environnement et de la Maitrise des Energies, **2012**.
- [18] *Enhanced Oil Recovery/CO₂ Injection*, Département de l'Énergie des États-Unis (United States Department of Energy, DoE), **2011**.
- [19] M. Aresta, in *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock, Carbon Dioxide: Utilization Options to Reduce its Accumulation in the Atmosphere*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [20] A. El Khamlichi, N. Thybaud, *Valorisation chimique du CO₂ - état des lieux*, ADEME, **2014**.
- [21] a) *Cotations de l'engrais urée*, Terre-net, **2014**; b) S. Cao, P. Gao, Y. Guo, H. Zhao, J. Wang, Y. Liu, Y. Zhao, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11283-11293.
- [22] J. H. Meessen, H. Petersen, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Urea*, 6 ed., Wiley-VCH, Berlin, **2002**.
- [23] *Market Study: Urea*, Ceresana Research, **2012**.
- [24] *Directive 2009/30/EC of the European Parliament and of the Council*, Official Journal of the European Union, **2009**.
- [25] E. Fiedler, G. Grossman, B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Methanol*, Wiley-VCH, Berlin, **2002**.
- [26] A. S. Lindsey, H. Jeskey, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 583-620.
- [27] a) K. Huang, C. L. Sun, Z. J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2435-2452; b) Y. Tsuji, T. Fujihara, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9956-9964; c) B. Yu, Z.-F. Diao, C.-X. Guo, L.-N. He, *Journal of CO₂ Utilization* **2013**, *1*, 60-68; d) R. Martín, A. W. Kleij *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1259-1263; e) L. Zhang, Z. Hou, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3395.
- [28] M. W. Farlow, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2222-2223.
- [29] P. Haynes, L. H. Slauch, J. F. Kohnle, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 365-368.
- [30] K. Kudo, H. Phala, N. Sugita, Y. Takezaki, *Chem. Lett.* **1977**, 1495-1496.
- [31] a) S. Schreiner, J. Y. Yu, L. Vaska, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *147*, 139-141; b) S. Schreiner, J. Y. Yu, L. Vaska, *Journal of the Chemical Society-Chem. Commun.* **1988**, 602-603.
- [32] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8851-8852.
- [33] O. Krocher, R. A. Koppel, A. Baiker, *Chem. Commun.* **1997**, 453-454.
- [34] M. Minato, D. Y. Zhou, K. Sumiura, R. Hirabayashi, Y. Yamaguchi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2001**, 2654-2655.
- [35] J. Liu, C. Guo, Z. Zhang, T. Jiang, H. Liu, J. Song, H. Fan, B. Han, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5770-5772.
- [36] C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurenczy, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9777-9780.
- [37] C. Federsel, C. Ziebart, R. Jackstell, W. Baumann, M. Beller, *Chem-Eur J* **2012**, *18*, 72-75.
- [38] C. Ziebart, C. Federsel, P. Anbarasan, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20701-20704.
- [39] G. Süss-Fink, M. Langenbahn, T. Jenke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 103-109.

- [40] P. Munshi, D. J. Heldebrant, E. P. McKoon, P. A. Kelly, C.-C. Tai, P. G. Jessop, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2725-2727.
- [41] C. Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuery, M. Ephritikhine, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 187-190.
- [42] C. Villiers, J. P. Dognon, R. Pollet, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3465-3468.
- [43] O. Jacquet, C. Das Neves Gomes, M. Ephritikhine, T. Cantat, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2934-2937.
- [44] S. V. Gredig, R. Koepfel, A. Baiker, *Appl. Catal., A* **1997**, *162*, 249-260.
- [45] O. Jacquet, X. Frogneux, C. Das Neves Gomes, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2127-2131.
- [46] a) N. A. Marinos, S. Enthaler, M. Driess, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 846-853; b) H. Nishiyama, T. Inagaki, Y. Yamada, L. T. Phong, A. Furuta, J.-i. Ito, *Synlett* **2009**, *2009*, 253-256; c) K. Junge, K. Moller, B. Wendt, S. Das, D. Gordes, K. Thurow, M. Beller, *Chem.--Asian J.* **2012**, *7*, 314-320.
- [47] a) R. J. Lim, M. Xie, M. A. Sk, J.-M. Lee, A. Fisher, X. Wang, K. H. Lim, *Catal. Today* **2014**, *233*, 169-180; b) M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *594*, 1-19; c) E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 373-384.
- [48] Y. R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, Boca Raton, **2007**.
- [49] a) S. Wesselbaum, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499-7502; b) A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839-9843; c) A. Goeppert, M. Czaun, J.-P. Jones, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7995-8048.
- [50] M. Horn, L. H. Schappele, G. Lang-Wittkowski, H. Mayr, A. R. Ofial, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 249-263.
- [51] a) P. Zheng, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2024-2027; b) K. Borgå, E. Fjeld, A. Kierkegaard, M. S. McLachlan, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6347-6354; c) *Opinion on Cyclomethicone*, Scientific Committee on Consumer Safety, European Union, **2010**.
- [52] a) H. Koinuma, F. Kawakami, H. Kato, H. Hirai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 213; b) G. Süß-Fink, J. Reiner, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, C36-C38; c) A. Jansen, S. Pitter, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *217*, 41-45; d) A. Jansen, H. Görls, S. Pitter, *Organometallics* **1999**, *19*, 135-138; e) P. Deglmann, E. Ember, P. Hofmann, S. Pitter, O. Walter, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2864-2879.
- [53] a) R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168-14169; b) S. Ogo, R. Kabe, H. Hayashi, R. Harada, S. Fukuzumi, *Dalton Trans.* **2006**, 4657-4663; c) Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, K. Kasuga, *Organometallics* **2007**, *26*, 702-712; d) T. C. Eisenschmid, R. Eisenberg, *Organometallics* **1989**, *8*, 1822-1824; e) R. Lalrempuia, M. Iglesias, V. Polo, P. J. Sanz Miguel, F. J. Fernández-Alvarez, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12824-12827; f) S. Park, D. Bezier, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11404-11407.
- [54] S. J. Mitton, L. Turculet, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15258-15262.
- [55] Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7751-7760.
- [56] T. Matsuo, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12362-12363.

- [57] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, L. Castro, L. Maron, O. Eisenstein, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2152-2162.
- [58] W. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17462-17465.
- [59] L. González-Sebastián, M. Flores-Alamo, J. J. García, *Organometallics* **2012**, *31*, 8200-8207.
- [60] a) L. Zhang, J. Cheng, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4782-4784; b) K. Motokura, D. Kashiwame, N. Takahashi, A. Miyaji, T. Baba, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10030-10037; c) K. Motokura, D. Kashiwame, A. Miyaji, T. Baba, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2642-2645.
- [61] a) L. Deloux, M. Srebnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 763-784; b) D. J. Harrison, N. C. Tam, C. M. Vogels, R. F. Langler, R. T. Baker, A. Decken, S. A. Westcott, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8493-8496; c) H. C. Brown, S. Krishnamurthy, N. M. Yoon, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1778-1791; d) S. C. A. Sousa, J. R. Bernardo, M. Wolff, B. Machura, A. C. Fernandes, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 1855-1859.
- [62] C. C. Chong, R. Kinjo, *ACS Catal.* **2015**, 3238-3259.
- [63] a) R. M. Adams, L. M. Braun, R. A. Braun, H. R. Crissman, M. Opprman, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2388-2389; b) E. J. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1986-2012; c) J. Liu, S. D. Lotesta, E. J. Sorensen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1500-1502; d) M. M. Midland, P. E. Lee, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3237-3239.
- [64] a) S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872-8873; b) S. Chakraborty, J. Zhang, Y. J. Patel, J. A. Krause, H. Guan, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 37-47.
- [65] a) S. Bontemps, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1671-1674; b) M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11343-11345.
- [66] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615-1621.
- [67] a) Y. Tu, Z.-X. Wang, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9806-9807; b) S. E. Denmark, Z. Wu, C. M. Crudden, H. Matsuhashi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8288-8289; c) D. Yang, Y.-C. Yip, M.-W. Tang, M.-K. Wong, J.-H. Zheng, K.-K. Cheung, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 491-492.
- [68] a) M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4901-4902; b) E. J. Corey, M. J. Grogan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 157-160.
- [69] a) B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395-2396; b) K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243-4244.
- [70] a) B. List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5413-5415; b) D. W. C. MacMillan, *Nature* **2008**, *455*, 304-308; c) P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5138-5175.
- [71] a) P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3726-3748; b) M. J. Gaunt, C. C. C. Johansson, A. McNally, N. T. Vo, *Drug Discovery Today* **2007**, *12*, 8-27; c) C. Palomo, M. Oiarbide, R. Lopez, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 632-653; d) F. Giacalone, M. Gruttadauria, P. Agrigento, R. Noto, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2406-2447.
- [72] E. M. McGarrigle, E. L. Myers, O. Illa, M. A. Shaw, S. L. Riches, V. K. Aggarwal, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5841-5883.
- [73] a) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606-5655; b) X. Bugaut, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511-3522; c) M. Fevre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2142-2172.
- [74] M. Gruttadauria, F. Giacalone, R. Noto, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1666-1688.

- [75] A.-N. R. Alba, X. Companyo, R. Rios, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2018-2033.
- [76] a) J. E. Taylor, S. D. Bull, J. M. J. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2109-2121; b) X. Fu, C.-H. Tan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8210-8222.
- [77] a) Z. Wang, X. Xu, O. Kwon, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2927-2940; b) Y. C. Fan, O. Kwon, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11588-11619; c) L.-W. Ye, J. Zhou, Y. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1140-1152; d) B. J. Cowen, S. J. Miller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3102-3116.
- [78] J. G. Verkade, P. B. Kisanga, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7819-7858.
- [79] N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813-5840.
- [80] J. M. M. Verkade, L. J. C. v. Hemert, P. J. L. M. Quaedflieg, F. P. J. T. Rutjes, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 29-41.
- [81] A. Moyano, R. Rios, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4703-4832.
- [82] Y. Wei, M. Shi, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6659-6690.
- [83] G. Bartoli, G. Bencivenni, R. Dalpozzo, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4449-4465.
- [84] L. C. Morrill, A. D. Smith, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6214-6226.
- [85] S. Bertelsen, K. A. Jorgensen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2178-2189.
- [86] R. Dalpozzo, G. Bartoli, G. Bencivenni, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7247-7290.
- [87] J. Mlynarski, B. Gut, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 587-596.
- [88] C. M. R. Volla, I. Atodiresei, M. Rueping, *Chem. Rev.* **2013**, *114*, 2390-2431.
- [89] a) P. R. Schreiner, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 289-296; b) P. H.-Y. Cheong, C. Y. Legault, J. M. Um, N. Çelebi-Ölçüm, K. N. Houk, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5042-5137.
- [90] J. Aleman, S. Cabrera, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 774-793.
- [91] B. Lemrová, M. Sural, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, n/a-n/a.
- [92] E. R. Pérez, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, L. G. M. de Macedo, U. P. Rodrigues-Filho, J.-C. Launay, D. W. Franco, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8005-8011.
- [93] a) M. Costa, G. P. Chiusoli, M. Rizzardi, *Chem. Commun.* **1996**, 1699-1700; b) A. Barbarini, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Mori, G. Sartori, R. Sartorio, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2931-2934.
- [94] a) P. D. Raytchev, A. Martinez, H. Gornitzka, J. P. Dutasta, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2157-2159; b) S. M. Raders, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5308-5311; c) V. R. Chintareddy, A. Ellern, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7166-7174; d) K. Wadhwa, V. R. Chintareddy, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6681-6690; e) V. R. Chintareddy, K. Wadhwa, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8118-8132; f) K. Wadhwa, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5683-5686; g) B. Kovačević, D. Bari, Z. B. Maksi, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 284; h) P. B. Kisanga, J. G. Verkade, R. Schwesinger, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5431-5432; i) J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 233-295; j) J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 483-489; k) C. Lensink, S. K. Xi, L. M. Daniels, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3478-3479; l) B. Chatelet, L. Joucla, J. P. Dutasta, A. Martinez, K. C. Szeto, V. Dufaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5348-5351; m) B. Chatelet, H. Gornitzka, V. Dufaud, E. Jeanneau, J.-P. Dutasta, A. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18659-18664; n) B. Chatelet, L. Joucla, J.-P. Dutasta, A. Martinez, K. C. Szeto, V. Dufaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5348-5351.
- [95] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.

- [96] a) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952; b) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485-496; c) R. Visbal, M. C. Gimeno, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551-3574.
- [97] S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322-3325.
- [98] a) B. Maji, D. S. Stephenson, H. Mayr, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 993-999; b) B. Maji, M. Breugst, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6915-6919; c) H. Mayr, A. R. Ofial, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 584-595; d) M. Baidya, H. Mayr, *Chem. Commun.* **2008**, 1792-1794; e) M. Baidya, S. Kobayashi, F. Brotzel, U. Schmidhammer, E. Riedle, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6176-6179; f) F. Brotzel, Y. C. Chu, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3679-3688; g) T. B. Phan, M. Breugst, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3869-3874; h) B. Kempf, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 917-927; i) H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 938-957.
- [99] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717-8724.
- [100] a) K. Haav, J. Saame, A. Kütt, I. Leito, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 2167-2172; b) I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019-1028; c) R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1267-1268; d) Z. Glasovac, M. Eckert-Maksic, Z. B. Maksic, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 588-597.
- [101] A. van Gysel, W. Musin, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Methylamines*, 6 ed., Wiley-VCH, Berlin, **2002**.
- [102] a) A. Jansen, H. Görls, S. Pitter, *Organometallics* **2000**, *19*, 135-138; b) K. Motokura, N. Takahashi, D. Kashiwame, S. Yamaguchi, A. Miyaji, T. Baba, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2392-2396; c) S. Itagaki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *366*, 347-352; d) L. Zhang, J. Cheng, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4782-4784; e) L. González-Sebastián, M. Flores-Alamo, J. J. García, *Organometallics* **2013**, *32*, 7186-7194; f) V. P. Taori, R. Bandari, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3292-3296; g) M. L. Scheuermann, S. P. Semproni, I. Pappas, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9463-9465.
- [103] a) A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660-10661; b) M. Khandelwal, R. J. Wehmschulte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7323-7326; c) R. J. Wehmschulte, M. Saleh, D. R. Powell, *Organometallics* **2013**, *32*, 6812-6819.
- [104] F. A. LeBlanc, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 789-792.
- [105] T. T. Metsänen, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 543-546.
- [106] Y. Ojima, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1405-1411.
- [107] T. Kanzian, T. A. Nigst, A. Maier, S. Pichl, H. Mayr, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 6379-6385.
- [108] C. Gomes, *Une approche diagonale pour la transformation catalytique du dioxyde de carbone*, Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, **2013**.
- [109] O. Jacquet, C. Das Neves Gomes, M. Ephritikhine, T. Cantat, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 117-120.
- [110] K. Chen, K. Wang, A. M. Kirichian, A. F. Al Aowad, L. K. Iyer, S. J. Adelstein, A. I. Kassis, *Mol. Cancer Ther.* **2006**, *5*, 3001-3013.
- [111] B. Yu, H. Zhang, Y. Zhao, S. Chen, J. Xu, L. Hao, Z. Liu, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2076-2082.
- [112] B. Yu, H. Zhang, Y. Zhao, S. Chen, J. Xu, C. Huang, Z. Liu, *Green Chem.* **2013**, *15*, 95-99.
- [113] M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202-2220.

- [114] a) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306-316; b) S. Rossi, M. Benaglia, E. Massolo, L. Raimondi, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2708-2723; c) S. Khan, M. Alcarazo, *Top. Curr. Chem.* **2013**, *334*, 157-170; d) D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129-3136; e) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76; f) L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 385-391; g) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535-1539.
- [115] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Frohlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072-5074.
- [116] C. M. Mömming, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643-6646.
- [117] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13559-13568.
- [118] R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2516-2519.
- [119] J. Magano, J. R. Dunetz, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1156-1184.
- [120] T. L. Stuk, B. K. Assink, R. C. Bates, D. T. Erdman, V. Fedij, S. M. Jennings, J. A. Lassig, R. J. Smith, T. L. Smith, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 851-855.
- [121] J. Pouessel, O. Jacquet, T. Cantat, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3552-3556.
- [122] J. Seyden-Penne, *Reductions by the Alumino and Borohydrides in Organic Synthesis*, Wiley, **1997**.
- [123] G. W. Gribble, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 395-404.
- [124] a) M. Stein, B. Breit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2231-2234; b) J. Coetzee, D. L. Dodds, J. Klankermayer, S. Brosinski, W. Leitner, A. M. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11039-11050.
- [125] R. Kuwano, M. Takahashi, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1017-1020.
- [126] a) M. Igarashi, T. Fuchikami, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1945-1947; b) S. Park, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 640-653.
- [127] a) S. Hanada, T. Ishida, Y. Motoyama, H. Nagashima, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7551-7559; b) K. Matsubara, T. Iura, T. Maki, H. Nagashima, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4985-4988; c) Y. Motoyama, K. Mitsui, T. Ishida, H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13150-13151; d) H. Sasakuma, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Chem. Commun.* **2007**, *0*, 4916-4918; e) J. T. Reeves, Z. Tan, M. A. Marsini, Z. S. Han, Y. Xu, D. C. Reeves, H. Lee, B. Z. Lu, C. H. Senanayake, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 47-52.
- [128] A. C. Fernandes, C. C. Romão, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *272*, 60-63.
- [129] S. Hanada, E. Tsutsumi, Y. Motoyama, H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15032-15040.
- [130] a) K. Selvakumar, J. F. Harrod, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2129-2131; b) S. Laval, W. Dayoub, L. Pehlivan, E. Métay, A. Favre-Réguillon, D. Delbrayelle, G. Mignani, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4072-4075.
- [131] a) S. Zhou, K. Junge, D. Addis, S. Das, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9507-9510; b) Y. Sunada, H. Kawakami, T. Imaoka, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9511-9514; c) S. Das, B. Wendt, K. Moller, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1662-1666.

- [132] a) S. Das, D. Addis, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 1770-1771; b) S. Das, D. Addis, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12186-12192; c) B. Alcaide, P. Almendros, C. Aragoncillo, G. Gómez-Campillos, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2089-2094.
- [133] S. Das, B. Join, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2683-2685.
- [134] T. Dombrey, C. Helleu, C. Darcel, J.-B. Sortais, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3358-3362.
- [135] N. Sakai, K. Fujii, T. Konakahara, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6873-6875.
- [136] W. Xie, M. Zhao, C. Cui, *Organometallics* **2013**, *32*, 7440-7444.
- [137] Y. Li, J. A. Molina de La Torre, K. Grabow, U. Bentrup, K. Junge, S. Zhou, A. Brückner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11577-11580.
- [138] a) S. Hanada, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 4097-4100; b) S. Zhou, K. Junge, D. Addis, S. Das, M. Beller, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2461-2464.
- [139] G. Barbe, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 18-19.
- [140] G. Pelletier, W. S. Bechara, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12817-12819.
- [141] S.-H. Xiang, J. Xu, H.-Q. Yuan, P.-Q. Huang, *Synlett* **2010**, *2010*, 1829-1832.
- [142] a) J. A. Fernandez-Salas, S. Manzini, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9758-9760; b) A. Volkov, F. Tinnis, H. Adolfsson, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 680-683.
- [143] Y. Li, J. A. Molina de La Torre, K. Grabow, U. Bentrup, K. Junge, S. Zhou, A. Brückner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11577-11580.
- [144] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440-9441.
- [145] M. Tan, Y. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4912-4915.
- [146] M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**.
- [147] B. Li, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3691-3693.
- [148] a) T. B. Nguyen, J. Sorres, M. Q. Tran, L. Ermolenko, A. Al-Mourabit, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3202-3205; b) S. Nageswara Rao, D. Chandra Mohan, S. Adimurthy, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4122-4126; c) C. L. Allen, B. N. Atkinson, J. M. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1383-1386; d) T. A. Dineen, M. A. Zajac, A. G. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16406-16409; e) D. A. Kissounko, J. M. Hoerter, I. A. Guzei, Q. Cui, S. H. Gellman, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1776-1783; f) N. A. Stephenson, J. Zhu, S. H. Gellman, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10003-10008; g) R. Vanjari, B. Kumar Allam, K. Nand Singh, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1691-1694.
- [149] S. Das, F. D. Bobbink, G. Laurency, P. J. Dyson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12876-12879.
- [150] a) X. Cheng, S. Vellalath, R. Goddard, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15786-15787; b) V. Jurčík, R. Wilhelm, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3205-3210; c) D. Huang, X. Li, F. Xu, L. Li, X. Lin, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2244-2247; d) A. J. Neel, J. P. Hehn, P. F. Tripet, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14044-14047; e) K. G. Guggenheim, H. Toru, M. J. Kurth, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3732-3735; f) U. Beifuss, S. Ledderhose, V. Ondrus, *Arkivoc* **2005**, *5*, 147-173; g) M. G. Shaibakova, I. G. Titova, G. A. Makhmudiyarov, A. G. Ibragimov, U. M. Dzhemilev, *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 43-48.
- [151] S. Bontemps, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4419-4425.
- [152] Y. Li, T. Yan, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10476-10480.

- [153] S. W. Ragsdale, E. Pierce, *Biochim. Biophys. Acta* **2008**, *1784*, 1873-1898.
- [154] S. Chakraborty, Y. J. Patel, J. A. Krause, H. Guan, *Polyhedron* **2012**, *32*, 30-34.
- [155] I. Peuser, R. C. Neu, X. Zhao, M. Ulrich, B. Schirmer, J. A. Tannert, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9640-9650.
- [156] *Handbook of Chemistry & Physics*, 65 ed., CRC Press.
- [157] a) R. Boese, R. Köster, M. Yalpani, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1453-1458; b) M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1285-1291.
- [158] S. Bontemps, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10253-10255.
- [159] R. Shintani, K. Nozaki, *Organometallics* **2013**, *32*, 2459-2462.
- [160] a) M. A. Courtemanche, M. A. Legare, L. Maron, F. G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9326-9329; b) F.-G. Fontaine, M.-A. Courtemanche, M.-A. Légaré, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2990-2996.
- [161] M. A. Courtemanche, M. A. Legare, L. Maron, F. G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10708-10717.
- [162] M.-A. Courtemanche, J. Larouche, M.-A. Légaré, W. Bi, L. Maron, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2013**, *32*, 6804-6811.
- [163] M. A. Legare, M. A. Courtemanche, F. G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11362-11365.
- [164] a) H.-W. Suh, L. M. Guard, N. Hazari, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3859; b) S. Y. F. Ho, C.-W. So, N. Saffon-Merceron, N. Mezailles, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2107-2110; c) K. Fujiwara, S. Yasuda, T. Mizuta, *Organometallics* **2014**, *33*, 6692-6695; d) T. Wang, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3036-3039; e) T. Wang, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7007-7010; f) A. Burgun, R. S. Crees, M. L. Cole, C. J. Doonan, C. J. Sumbly, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11760-11763.
- [165] M. O. Ratnikov, X. Xu, M. P. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9475-9479.
- [166] L. Huang, T. Niu, J. Wu, Y. Zhang, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1759-1766.
- [167] Z. Li, C.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11810-11811.
- [168] K. Kitamura, K. Fujitani, K. Takahashi, Y. Tanaka, S. Hirako, C. Kotani, T. Hashimoto, S. Takegami, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **2000**, *43*, 865-872.
- [169] a) R. H. Mach, *Development of 18F- and 11C-Labeled Radiopharmaceuticals* Continuing Education for Nuclear Pharmacists and Nuclear Medicine Professionals **2008**; b) G. S. Coumbarides, J. Eames, N. Weerasooriya, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **2003**, *46*, 291-296.
- [170] K. Någren, L. Müller, C. Halldin, C.-G. Swahn, P. Lehtikoinen, *Nucl. Med. Biol.* **1995**, *22*, 235-239.
- [171] H. McKennis, L. B. Lenturnbull, S. L. Schwartz, E. Tamaki, E. R. Bowmans, *J. Biol. Chem.* **1962**, *237*, 541-546.
- [172] Y. Li, X. Fang, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9568-9571.
- [173] K. Beydoun, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9554-9557.
- [174] Y. Li, I. Sorribes, T. Yan, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12156-12160.
- [175] X. Cui, X. Dai, Y. Zhang, Y. Deng, F. Shi, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 649-655.

- [176] K. Kon, S. M. A. H. Siddiki, W. Onodera, K.-i. Shimizu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6264-6267.
- [177] X. Frogneux, O. Jacquet, T. Cantat, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1529-1533.
- [178] I. Sorribes, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7878-7883.
- [179] X. Cui, Y. Zhang, Y. Deng, F. Shi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13521-13524.
- [180] E. Blondiaux, J. Pouessel, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12186-12190.
- [181] S. Savourey, G. Lefevre, J.-C. Berthet, T. Cantat, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14033-14036.
- [182] L. González-Sebastián, M. Flores-Alamo, J. J. García, *Organometallics* **2015**, *34*, 763-769.
- [183] a) T. Oku, T. Ikariya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3476-3479; b) V. N. Tsarev, Y. Morioka, J. Caner, Q. Wang, R. Ushimaru, A. Kudo, H. Naka, S. Saito, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2530-2533.
- [184] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [185] G. M. Sheldrick, *Acta. Cryst. A.* **2008**, *64*, 112-122.
- [186] D. Gaussian 09, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT* **2009**.
- [187] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*.
- [188] L. Simon, J. M. Goodman, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 689-700.
- [189] H.-L. Lee, J. Aubé, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9007-9015.
- [190] H. Yang, C. Xi, Z. Miao, R. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 3353-3360.
- [191] W. Xu, H. Fu, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3846-3852.
- [192] L. Xu, Y. Jiang, D. Ma, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1150-1153.
- [193] a) J. C. Lewis, S. H. Wiedemann, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 35-38; b) S. H. Wiedemann, J. A. Ellman, R. G. Bergman, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1969-1976.
- [194] J. S. Petrov, G. N. Andreev, *Org. Prep. Proced. Int.* **2005**, *37*, 560-565.
- [195] A. Göblyös, L. Lázár, F. Fülöp, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1011-1016.
- [196] a) D. Addis, S. Das, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6004-6011; b) W. Wu, Z. Zhang, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14256-14259.
- [197] J. Li, F. Xu, Y. Zhang, Q. Shen, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2575-2577.
- [198] O.-Y. Lee, K.-L. Law, D. Yang, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3302-3305.
- [199] S. Sato, T. Sakamoto, E. Miyazawa, Y. Kikugawa, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7899-7906.
- [200] B. K. Lee, M. R. Biscoe, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3672-3674.

- [201] L. Huang, X. Zhang, Y. Zhang, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3730-3733.
- [202] P. Tang, W. Wang, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11482-11484.
- [203] D.-R. Hwang, B.-J. Uang, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 463-466.
- [204] R. R. Khairullina, B. F. Akmanov, R. V. Kunakova, A. G. Ibragimov, *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 902-907.
- [205] M. K. Denk, S. Gupta, J. Brownie, S. Tajammul, A. J. Lough, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4477-4486.
- [206] a) X.-Q. Zhu, M.-T. Zhang, A. Yu, C.-H. Wang, J.-P. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2501-2516; b) S. F. Nelsen, L. A. Grezzo, W. C. Hollinsed, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 283-289.
- [207] A. Zakrzewska, E. Kolehmainen, B. Osmialowski, R. Gawinecki, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *111*, 1-10.
- [208] M. Selva, P. Tundo, T. Foccardi, *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 2476-2485.
- [209] N. Stephanopoulos, Z. M. Carrico, M. B. Francis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9498-9502.
- [210] A. Schmidt, T. Habeck, B. Snovydyovych, W. Einfeld, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3515-3518.
- [211] S. E. Denmark, C. R. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3690-3704.
- [212] K.-J. Xiao, J.-M. Luo, K.-Y. Ye, Y. Wang, P.-Q. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3037-3040.

Annexes

1. Bibliographie

Cette bibliographie présente quelques ouvrages de références sur le dioxyde de carbone.

- S. Topham, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Carbon Dioxide*, 6^e édition, Wiley-VCH, Berlin, **2002**.
- E. Almqvist, *History of Industrial Gases, Carbone Dioxide: Spiritus Sylvestre*, Kluwer Academic / Plenum, New York, **2003**.
- M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock, Carbon Dioxide: Utilization Options to Reduce its Accumulation in the Atmosphere*, Wiley-VCH, **2010**, pp. 1-14.
- Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology, Heriot-Watt University, Royaume-Uni, **2010**.
- Green Carbon Dioxide: Advances in CO₂ Utilization, Wiley-VCH, **2014**

2. Articles relatifs à cette thèse

Les articles suivants, relatifs à cette thèse, ont été publiés dans des journaux à comité de lecture :

- Anis Tlili, Xavier Frogneux, Enguerrand Blondiaux et Thibault Cantat, *Creating Added Value with a Waste: Methylation of Amines with CO₂ and H₂*, *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, volume 53, pages 2543-2545, première publication le 12 février 2014
- Christophe Gomes, Enguerrand Blondiaux, Pierre Thuéry et Thibault Cantat, *Metal-Free Reduction of CO₂ with Hydroboranes: Two Efficient Pathways at Play for the Reduction of CO₂ to Methanol*, *Chemistry – A European Journal*, **2014**, volume 20, pages 7098-7106, première publication le 25 avril 2014
- Enguerrand Blondiaux et Thibault Cantat, *Efficient metal-free hydrosilylation of tertiary, secondary and primary amides to amines*, *Chemical Communications*, **2014**, volume 50, pages 9349-9352, première publication le 27 juin 2014

- Enguerrand Blondiaux, Jacky Pouessel et Thibault Cantat, *Carbon Dioxide Reduction to Methylamines under Metal-Free Conditions*, *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, volume 53, pages 12186-12190, première publication le 22 septembre 2014
- Anis Tlili, Enguerrand Blondiaux, Xavier Frogneux et Thibault Cantat, *Reductive functionalization of CO₂ with amines: an entry to formamide, formamidine and methylamine derivatives*, *Green Chemistry*, **2015**, volume 17, pages 157-168, première publication le 23 octobre 2014
- Xavier Frogneux, Enguerrand Blondiaux, Pierre Thuéry et Thibault Cantat, *Bridging Amines with CO₂: Organocatalyzed Reduction of CO₂ to Aminals*, *ACS Catalysis*, **2015**, volume 5, pages 3983-3987, première publication le 26 mai 2015

L'article suivant, relatif à cette thèse, est en cours de préparation :

- Enguerrand Blondiaux et Thibault Cantat, *Organocatalysed Reduction of CO₂ with PMHS: Synthesis of Nitrogen Compounds*, en préparation

3. Congrès et conférences

La liste suivante présente les congrès et conférences dans lesquels les travaux relatifs à cette thèse ont été présentés :

- RDA 2013, Rencontre des Doctorants ADEME, Angers, 14 et 15 février 2013, communication par affiche
- RCO 2013, 11^{ème} rencontre de chimie organique, Cachan, 4 avril 2013, communication par affiche
- JED 2013, Journées de l'École Doctorale, Orsay, 18 et 19 septembre 2013, communication par affiche
- RDA 2014, Rencontre des Doctorants ADEME, Angers, 4 et 5 février 2014, communication orale
- IGCS 2014, 2nd International Green Catalysis Symposium, Rennes, 2 au 4 avril 2014, communication par affiche, prix de communication
- CARISMA 2014, Catalytic Routines for Small Molecules Activation, Venise, 5 au 7 mai 2014, communication orale
- CO₂ Forum 2014, 3rd International Forum on Sustainable CO₂ Chemical and Biochemical Utilization, Lyon, 25 et 26 septembre 2014, communication par affiche
- JED 2014, Journées de l'École Doctorale, Orsay, 1 et 2 octobre 2014, communication orale
- JCDEA 2014, Journées des Doctorants du CEA, Gif-sur-Yvette, 19 septembre 2014, communication orale
- SECO 2015, 52^{ème} Semaine d'Études en Chimie Organique, Morzine, 25 au 29 mai 2015, communication orale

- CSCF 2015, Congrès de la Société Chimique de France, Lille, 4 au 9 juillet 2015, communication orale

4. Remerciements

Ces trois années passées au sein du LCMCE ont été l'occasion de rencontres enrichissantes. Si elle est signée de mon nom, cette thèse est aussi le fruit d'aides multiples, scientifiques ou non, qu'on put m'apporter de nombreuses personnes tout au long de cette aventure.

Je tiens à remercier Thibault Cantat pour m'avoir donné la chance d'effectuer cette thèse avec lui. J'ai apprécié la liberté que tu m'as toujours laissée dans la conduite de mes projets ; je ressens le résultat final de nos travaux comme le fruit d'une réelle collaboration. Merci d'avoir partagé avec moi tes connaissances en chimie et en communication scientifique.

Je remercie Aïcha El Khamlichi de l'ADEME pour son entrain, ses conseils et son soutien.

Je tiens à remercier Gilles Alcaraz, Nicolas Mézailles et Frédéric Banse pour avoir accepté d'être rapporteur ou examinateur de cette thèse, pour le temps qui vous avez passé à lire ces travaux et pour les retours constructifs que vous m'en avez fait.

Je remercie les permanents, les doctorants et les post-doctorants qui m'ont accompagné, ainsi que mes amis et ma famille qui m'ont soutenu.

Résumé

Les ressources carbonées fossiles (pétrole, charbon, gaz) couvrent 85 % des besoins énergétiques mondiaux et servent de matières premières pour 95 % des consommables chimiques organiques (plastiques, engrais, pesticides...). L'amenuisement des ressources pétrolières et l'accumulation du CO₂ résultant de leur utilisation posent donc un problème écologique, énergétique et de disponibilité en matières premières pour l'industrie chimique. Dans ce contexte, il convient de proposer de nouvelles voies de synthèse de consommables chimiques, de manière à construire une industrie durable basée sur l'utilisation de ressources carbonées renouvelables. Contourner la pétrochimie et valoriser au maximum son déchet carboné, le CO₂, pour construire des édifices moléculaires sans vocation énergétique (polymères, engrais, textiles synthétiques...) représente donc un enjeu scientifique de premier plan. Dans cet optique, de nouveaux procédés de synthèse de molécules azotées ont été mis au point à partir de CO₂ comme source de carbone, d'amines comme source d'azote et de réducteurs doux de type hydrosilanes et hydroboranes comme source d'hydrogène. Ces procédés sont accélérés par l'utilisation de catalyseurs sans métaux et permettent de produire des formamides, des formamidines, des amines et des méthylamines, qui constituent des molécules de bases de l'industrie chimique.

Mots-clés : CO₂, amines, organocatalyse, réduction, hydrosilylation, hydroboration.

Abstract

The fossil carbon resources (oil, coal, gas) cover 85% of world energy portfolio and serve as raw materials for 95% of organic chemicals consumables (plastics, fertilizers, pesticides...). The decrease of oil resources and the accumulation of CO₂ arising from their use thus pose environmental, energetic and availability of raw materials problems for the chemical industry. In this context, it is appropriate to propose new methods of chemical synthesis to build a sustainable industry based on the use of renewable carbon resources. Bypassing petrochemicals and valorize its carbon waste, CO₂, to build molecular structures without energy purposes (polymers, fertilizers, synthetic textiles ...) represents a leading scientific challenge. From this perspective, new nitrogen molecules synthetic processes have been developed from CO₂ as a carbon source, amines as nitrogen source and mild reductant such as hydrosilanes and hydroboranes as a hydrogen source. These processes are accelerated by the use of metal-free catalysts and enable the production of formamides, formamidines, amines and methylamines, which are basic molecules of the chemical industry.

Keywords: CO₂, amines, organocatalysis, reduction, hydrosilylation, hydroboration.