



HAL
open science

Nouvelles réactions d'hydroboration et d'hydrosilylation par transfert avec des réducteurs renouvelables à base d'acide formique

Clément Chauvier

► To cite this version:

Clément Chauvier. Nouvelles réactions d'hydroboration et d'hydrosilylation par transfert avec des réducteurs renouvelables à base d'acide formique. Catalyse. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLS359 . tel-01910806

HAL Id: tel-01910806

<https://theses.hal.science/tel-01910806>

Submitted on 2 Nov 2018

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.

NNT : 2017SACLS359

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY

PREPAREE A
L'UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE N° 571

Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

M. Clément CHAUVIER

Nouvelles réactions d'hydroboration et d'hydrosilylation par transfert avec des réducteurs renouvelables à base d'acide formique

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 16 octobre 2017, devant le jury composé de :

Mme Emmanuelle Schulz	Directrice de Recherche CNRS (Université Paris-Sud, Orsay)	Présidente du jury
M. Christophe Darcel	Professeur des Universités (Université de Rennes 1)	Rapporteur
M. Sami Lakhdar	Chargé de Recherche CNRS (ENSICAEN, Caen)	Rapporteur
M. Didier Bourissou	Directeur de Recherche CNRS (Université Paul Sabatier, Toulouse)	Examineur
M. Éric Clot	Directeur de Recherche CNRS (Université de Montpellier)	Examineur
M. Thibault Cantat	Ingénieur de Recherche (CEA Saclay, Gif-sur-Yvette)	Directeur de thèse

Remerciements

Je voudrais en premier lieu remercier Mme. Emmanuelle Schulz, présidente du Jury, ainsi que MM. Didier Bourissou et Éric Clot d'avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse. J'exprime également ma gratitude à MM. Christophe Darcel et Sami Lakhdar pour leur lecture attentive du manuscrit en tant que rapporteurs. Je souhaite exprimer mes plus sincères remerciements à l'ensemble des membres du Jury avec qui j'ai eu l'honneur de discuter et d'échanger lors de ma soutenance de thèse.

Je souhaite remercier chaleureusement mon directeur de thèse, M. Thibault Cantat, sans qui les résultats présentés dans ce manuscrit ainsi que le cheminement intellectuel sous-jacent n'auraient pu aboutir. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée, l'indépendance bienveillante qu'il m'a accordée et son pragmatisme enrichissant. Travailler à ses côtés m'a beaucoup appris tant sur la pratique que sur la communication et la valorisation de la recherche.

Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Jean-Claude Berthet pour sa relecture d'une partie du manuscrit, mais aussi pour son humour, sa sincérité et sa disponibilité au laboratoire pour effectuer des tâches parfois ingrates.

Je remercie vivement M. Pierre Thuéry, le cristallographe du laboratoire, pour sa relecture attentive et exhaustive de mon manuscrit, et ce en plein mois d'août. Je le remercie également pour son excellence scientifique qu'il a partagée durant nos moult discussions accompagnant la détermination de structures RX et pour ses conseils qui ont ponctué ces quelques années. Grâce à lui, l'histoire du laboratoire s'inscrit dans une sorte de tradition orale dont la valeur n'a d'égale que ses contributions au CCDC !

Je voudrais exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres, passés et présents, du LCMCE pour les discussions, scientifiques ou non, que nous avons pu avoir et plus généralement pour avoir partagé du temps ensemble aussi bien au labo. qu'à l'extérieur. Merci à Elias Feghali, Enguerrand Blondiaux, Xavier Frogneux, Camille Lescot, Niklas von Wolff, Solène Savourey, Emmanuel Nicolas, Alicia Aloisi, Tawfiq Nasr-Allah, Arnaud Imberdis, Lidie Rousseau, Nora Hellou et aux membres permanents Guillaume Lefèvre, Caroline Genre, Jean-Pierre Dognon et Michel Ephritikhine. Merci à Joëlle Char pour sa bonne humeur et ses grandes capacités d'écoute qui sont restées intactes tout au long de ces trois années passées ensemble. Merci à Louis Monsigny pour toutes nos discussions lors de multiples pauses $C_{10}H_{14}N_2$ et pour avoir écouté mes questionnements sur ma propre chimie...! Merci également à Timothé Godou et Anis Tlili avec qui j'ai pu collaborer sur divers projets au cours de mes pérégrinations doctorales.

J'ai une pensée toute particulière pour Jeanne, qui m'a accompagné tout au long de ces années de thèse, et sans qui je n'en serai probablement pas là où j'en suis aujourd'hui.

Merci enfin à ma famille, mes amis et particulièrement à mes parents de m'avoir toujours soutenu et encouragé.

Avant-propos

1. Considérations générales

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Catalyse pour l'Énergie (LCMCE) du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives sous la direction du Dr. Thibault Cantat. Les structures cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X ont été résolues par le Dr. Pierre Thuéry, membre permanent du laboratoire.

Le présent manuscrit se décompose en cinq parties indépendantes les unes des autres. La première, à visée introductive, est constituée d'un préambule et du chapitre 1 qui doivent être lus ensembles. La seconde, qui traite des résultats obtenus dans la chimie du bore, comprend deux chapitres intimement liés (Chapitres 2 et 3) qui ne sauraient être dissociés. La troisième partie ne contient qu'un unique chapitre (Chapitre 4) et rapporte les résultats obtenus dans la chimie du silicium. Les deux dernières parties sont respectivement la conclusion générale et la partie expérimentale. La numérotation des composés décrits dans ce manuscrit ainsi que les figures et tableaux suivront cette même décomposition en parties indépendantes. Les molécules issues de la littérature seront généralement notées en chiffres romains ou en lettres majuscules, à l'exception de la partie I où elles seront numérotées en chiffres arabes. Les composés présents dans les parties résultats et discussion seront quant à eux référencés par des chiffres arabes.

Les références bibliographiques seront données par chapitre et rassemblées à la fin de chacun d'eux.

2. Abréviations, sigles et unités utilisés

2.1. Liste des acronymes

$\pm I$: effet inductif donneur (+) ou attracteur (-)
 $\pm M$ effet mésomère donneur (+) ou attracteur (-)
AF : acide formique
AL : acide de Lewis
BL : base de Lewis
cat. : catalyseur
CNTP : Conditions Normales de Température et Pression (298 K, 1 atm)
DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory*)
DO : degré d'oxydation
DRX : diffraction des rayons X
 E^0 : potentiel standard d'oxydoréduction
équiv. : équivalent molaire
 J : constante de couplage

NBO : *Natural Bond Orbital* (orbitale naturelle de liaison)
PAC : pile à combustible
ORTEP : *Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program*
PLF : Paire de Lewis frustrée (*Frustrated Lewis pairs*)
RMN : résonance magnétique nucléaire
TA : température ambiante
TOF : fréquence de rotation (*turnover frequency*)
TON : nombre de rotation (*turnover number*)
 δ : déplacement chimique
 ΔG : différence d'enthalpie libre
HpT : hydrogénation par transfert
DH : déshydrogénation

D_0 : énergie de dissociation de liaison (*bond dissociation energy*)

ϵ_r : permittivité diélectrique

Δ : chauffage

2.2. Liste des composés chimiques et radicaux

triphos :

1,1,1-tris(diphénylphosphinométhyl)éthane

TMP : 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

TMM : triméthylènemethane

PMP : 1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine

PTA

Ph : phényle

Pr : propyle

*i*Pr : isopropyle

*t*Bu : *tert*-butyle

THF: tétrahydrofurane

Me : méthyle

Et : éthyle

DMF : N,N-diméthylformamide

9-BBN : 9-borabicyclo-[3.3.1]-nonyle

catBH : catécholborane

5-HMF : 5-hydroxyméthylfurfural

pinBH : pinacolborane

COD : 1,5-cyclooctadiène

Cy : cyclohexyle

DMSO : diméthylsulfoxyde

MTBD : 7-méthyl-1,5,7-

triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène

DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

Pyr : pyridine

DMAP : 4-diméthylaminopyridine

9-BBN-I : *B*-iodo-9-borabicyclo[3.3.1]nonane

NMP : *N*-méthyl-2-pyrrolidone

Cp : cyclopentadiényle

Cp* : pentaméthylcyclopentadiényle

dppe : 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane

dppp : 1,2-bis(diphénylphosphino)propane

2.3. Liste des unités

atm : atmosphère

h : heure

Hz : hertz

J : joule

K : kelvin

kcal : kilocalorie

kg : kilogramme

kt : kilotonne

L : litre

min : minute

mol : mole

Mt : mégatonne

ppm : partie par million

V/ENH : volt par rapport à l'électrode normale à hydrogène

Å : ångström

° : degré

°C : degré Celsius

W : watt

Table des matières

<i>Partie I : Introduction générale</i>	1
<i>Préambule</i>	3
1. Une brève histoire de l'énergie	3
2. Défis posés par l'utilisation massive des ressources fossiles	7
3. Un « retour » nécessaire aux énergies renouvelables	9
<i>Chapitre 1 : La réduction de liaisons C–O (π et σ) dans le contexte de la valorisation des ressources renouvelables</i>	14
1. De l'importance des méthodes de réduction pour la valorisation des renouvelables	14
2. Spécifications pour le développement de donneurs d'hydrure renouvelables.....	17
3. Réduction par hydrogénation catalytique.....	21
4. Hydrogénation par transfert avec l'acide formique.....	25
5. Transferts d'hydrures par les hydrosilanes et hydroboranes	33
6. Conclusions	39
7. Objectifs de la thèse.....	41
8. Références	43
 <i>Partie II : Bore</i>	 47
<i>Chapitre 2 : Déshydrogénation de l'acide formique catalysée par des organoboranes</i> .	49
1. Introduction : le problème du stockage de l'hydrogène	49
2. Etat de l'art sur la déshydrogénation de l'AF	50
3. Résultats et discussion.....	58
4. DH de l'AF pur avec $[2^+, I^-]$ comme catalyseur	65
5. Déshydrogénation organo-catalysée de l'azéotrope 5AF / 2TEA	66
6. Identification d'un intermédiaire réactionnel commun.....	68

7.	Criblage d'autres organoboranes comme catalyseurs de DH	71
8.	Etude du mécanisme réactionnel par calculs DFT	78
9.	Conclusions et perspectives	86
10.	Références	91
	<i>Chapitre 3 : Propriétés réductrices des bis(formyloxy)borates : hydroboration par transfert d'aldéhydes et dismutation des formiates</i>	<i>93</i>
1.	Etat de l'art sur la préparation de borohydrures et hydroboranes à partir de sources d'hydrure non métalliques	93
2.	Résultats et discussions	105
3.	Conclusions et perspectives	144
4.	Références	147
	<i>Partie III : Silicium</i>	<i>149</i>
	<i>Chapitre 4 : Utilisation de formiates silylés en chimie de réduction – développement de protocoles d'hydrosilylation par transfert.....</i>	<i>151</i>
1.	Introduction générale.....	151
2.	Hydrosilylation par transfert d'aldéhydes avec les formiates silylés.....	162
3.	Silylation de liaisons O–H par couplage déshydrogénant d'alcools avec des formiates silylés	190
4.	Résultats préliminaires pour l'unification de la chimie C ₁ avec les formiates silylés comme sources de carbones, d'hydrures et/ou de protons	201
5.	Références	207
	<i>Partie IV : Conclusion générale et perspectives</i>	<i>211</i>
	<i>Conclusion générale et perspectives.....</i>	<i>213</i>
1.	Conclusion générale	213
2.	Perspectives.....	219
3.	Références	224

<i>Partie V : Partie expérimentale</i>	225
<i>General Considerations on Experimental Procedures and Spectroscopic Characterizations</i>	227
1. Experimental procedures.....	227
2. NMR spectroscopy and GC-MS analysis	227
3. Crystallography	227
<i>Experimental and computational details for part II (Boron)</i>	231
1. General considerations.....	231
2. Preparation and characterization of boron compounds	231
3. Procedures for the catalytic dehydrogenation of formic acid (Chap. II)	237
4. Procedures for the disproportionation of formate anions (Chap. III).....	239
5. Computational details (Chap. II & III).	245
<i>Experimental and computational details for Part III (Silicon)</i>	251
1. General considerations.....	251
2. Synthesis of complex 8	251
3. Synthesis of silyl formates.....	252
4. Procedures for the transfer hydrosilylation of aldehydes and the silylation of alcohols	255
5. Experimental mechanistic investigations	263
6. Computational details (Chap. IV).....	266
<i>References</i>	270

Liste des figures

Figure I-1 : Evolution du mix énergétique en Grande-Bretagne de 1560 à 1850 (adapté de Wrigley, E.A. (2010), <i>Energy and the English industrial revolution</i> , Cambridge University Press.)	4
Figure I-2 : Contenu énergétique massique (en MJ/kg) de différents combustibles (adapté de C. Ronneau (2004), <i>Energie, pollution de l'air et développement durable</i> , Louvain-la-Neuve: Presses Universitaires de Louvain)	5
Figure I-3 : a) Consommation d'énergie primaire par source à l'échelle mondiale (source : BP Statistical Review of World Energy, Juin 2017). b) Consommation d'énergie primaire par secteur à l'échelle mondiale (source : AIE)	6
Figure I-4 : Evolution de la population mondiale de 1750 à 2015 et projections à l'horizon 2100. (source : OurWorld in Data https://ourworldindata.org/world-population-growth/ basé sur source DAES division population).	7
Figure I-5 : Evolution des températures moyennes observées à l'échelle mondiale (gauche) et augmentation de la concentration en CO ₂ atmosphérique (droite). Source : rapport du GIEC, 2012	8
Figure I-6 : Représentation schématique de l'économie circulaire basée sur le méthanol à partir du CO ₂ .	12
Figure I-7 : Exemples de molécules plateformes pouvant être obtenues à partir de la biomasse lignocellulosique par traitements chimiques ou biochimiques.	13
Figure I-8 : Préparation de l'acétone et du phénol par le procédé au cumène et de la cyclohexanone par oxydation aérobie du cyclohexane.	14
Figure I-9 : Exemples de réductions du CO ₂ en composés C ₁ de base ou de molécules plateformes issues de la biomasse.	15
Figure I-10 : Exemples d'hydrures du groupe 13 utilisés comme réducteurs en chimie organique	17
Figure I-11 : Spécifications d'un réducteur adapté à la réduction de liaisons C–O (π et σ) dans le contexte de la valorisation de matières premières renouvelables et données thermodynamiques d'une sélection de réducteurs communs.	20
Figure I-12 : Structure des complexes trans-Ru ^{II} Cl ₂ (diphosphine)(diamine) employés comme catalyseurs d'hydrogénation des cétones aromatiques.	21
Figure I-13 : Systèmes catalytiques décrits dans la littérature pour l'hydrogénation du benzoate de méthyle.	22
Figure I-14 : Hydrogénation du CO ₂ en formiate de potassium catalysée par un complexe trihydrure d'iridium	23
Figure I-15 : Hydrogénation du CO ₂ en méthanol catalysé par le complexe de ruthénium [(triphos)Ru(TMM)] (5).	24
Figure I-16 : Production de l'AF par carbonylation du méthanol puis hydrolyse du formiate de méthyle.	25
Figure I-17 : Réactions d'amination réductrice de Leuckart-Wallash (cas général) ou d'Eschweiler-Clark ($R^1 = R^2 = H$)	26
Figure I-18 : HpT de l'acétophénone catalysée par le complexe RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ avec l'AF comme source de H ₂ .	26
Figure I-19 : HpT de la cyclohexanone avec l'AF catalysé par le complexe de Shvo (6) et état de transition (TS _{Shvo}) proposé pour l'étape de réduction en sphère externe des carbonyles.	28

Figure I-20 : Mécanisme proposé pour l'HpT de cétones avec le mélange azéotropique 5 AF/ 2 TEA catalysé par le complexe bifonctionnel (7).	29
Figure I-21 : Stratégie proposée pour la génération de méthanol à partir du CO ₂ par électroréduction à 2e ⁻ de ce dernier en AF et dismutation de celui-ci en méthanol et CO ₂ .	30
Figure I-22 : Principaux catalyseurs homogènes actifs dans la dismutation de l'AF en méthanol et CO ₂ .	31
Figure I-23 : Mécanisme proposé par Himeda, Laurency et al. pour la dismutation de l'AF catalysée par le complexe II	33
Figure I-24 : Influence de la nature des substituants dans des hydroboranes disubstitués sur l'acidité de Lewis de l'atome de bore	34
Figure I-25 : Sélection de catalyseurs d'hydroboration du CO ₂ en méthoxyborane dérivés de catBH ou pinBH.	36
Figure I-26 : Sélection de catalyseurs d'hydrosilylation du CO ₂ en CH ₄ ou méthoxysilane dérivés du diphénylsilane Ph ₂ SiH ₂ .	37
Figure I-27 : Mécanisme général proposé pour les réactions d'hydrosilylation de liaisons C=O catalysées par l'acide de Lewis B(C ₆ F ₅) ₃ et représentation de l'adduit 18-HSiEt₃ prouvant la formation de complexes de type [Si-H-B].	38
Figure II-1 : Principe d'une batterie à hydrogène basée sur l'hydrogénation du CO ₂ et la déshydrogénation de l'AF, proposé par Bloom et al. (ref 14) et réactualisé par Beller et al. (ref. 15).	51
Figure II-2 : Systèmes catalytiques utilisés pour la DH de l'AF en présence de formiate de sodium aqueux (Laurency et al.) ou de triéthylamine (Beller et al.)	53
Figure II-3 : Stockage réversible de H ₂ par contrôle de l'état de protonation du catalyseur bimétallique A (DH en milieu acide et hydrogénation en milieu basique).	54
Figure II-4 : Catalyseurs de fer(II) évalués par Beller et al. pour la DH de l'AF sans additif basique.	55
Figure II-5 : Chemins mécanistiques proposés par Beller et al. pour la DH de l'AF catalysée par des complexes de fer(II), tous deux appuyés par des calculs DFT conduits indépendamment par Yang et Ahlquist.	56
Figure II-6 : Influence d'un acide de Lewis (Li ⁺) sur l'état de transition impliquant le changement de mode de coordination d'un anion formiate initialement η ¹ (O) vers η ¹ (H).	57
Figure II-7 : DH de l'azéotrope 5 AF/2 TEA catalysé par le complexe d'aluminium I et mécanisme proposé par les auteurs (ref. 39)	58
Figure II-8 : Hypothèse de travail pour la confection d'un catalyseur de DH de l'AF.	59
Figure II-9 : Etude de la réversibilité de l'hydroboration du CO ₂ pour identifier un potentiel catalyseur de DH de l'AF.	59
Figure II-10 : Décarboxylation de l'acide formique par une paire de Lewis frustrée.	60
Figure II-11 : Réversibilité de l'hydroboration du CO ₂ par le 9-BBN catalysée par des trialkylphosphines.	60
Figure II-12 : Hydroboration du CO ₂ en méthoxyborane BBN-OCH ₃ catalysée par la guanidine MTBD. L'ECD est le premier transfert d'hydrure qui conduit à la formation du formyloxyborane BBN-OCHO.	61
Figure II-13 : Profil réactionnel de l'ECD de l'hydroboration du CO ₂ catalysée par la MTBD (énergies libres déterminées par DFT au niveau M05-2X/6-31+G*).	61
Figure II-14 : Synthèse de [2 ⁺ , I ⁻] par addition nucléophile de la MTBD sur BBN-I puis hétérolyse de la liaison B-I.	62

Figure II-15 : Exemples de cations dialkylboréniums dérivés du 9-BBN stabilisés par des bases de Lewis possédant des propriétés stéréoelectroniques variées. _____	63
Figure II-16 : Représentation ORTEP de $[2^+, 1^-]$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés _____	63
Figure II-17 : Représentation des orbitales naturelles correspondant aux liaisons σ et π de l'adduit MTBD- BMe_2 _____	65
Figure II-18 : Spectres RMN 1H typiquement obtenus dans l'acétonitrile pour la DH du TEAF catalysé par BBN-I (5 mol%). a) Brut réactionnel avant le chauffage du réacteur (t_0). b) Brut réactionnel après 19 h à 130 °C ; 84 % conversion. _____	68
Figure II-19 : Formation de $[Et_3NH^+, 7^-]$ dans le milieu catalytique à partir de $[2^+, 1^-]$ ou de BBN-I et de TEAF. _____	69
Figure II-20 : Préparation du bis(formyloxy)borate de triéthylammonium $[Et_3NH^+, 7^-]$ à partir de BBN-I. _____	69
Figure II-21 : Synthèse de $[Et_3NH^+, 7^-]$ par couplage déshydrogérant entre le 9-BBN et l'AF en présence de TEA. Le borohydrure $[Et_3NH^+, 8^-]$ est probablement l'intermédiaire à partir duquel s'effectue la DH. _____	70
Figure II-22 : Synthèse de $[TBDH^+, 7^-]$ par couplage déshydrogérant et représentation ORTEP du bis(formyloxy)borate de guanidinium. _____	71
Figure II-23 : Formation de $[Et_3NH^+, 7^-]$ à partir de BBN-OMe en présence de TEAF avant chauffage du milieu réactionnel. _____	72
Figure II-24 : Synthèse de $[Et_3NH^+, 9^-]$ par couplage déshydrogérant du Cy_2B-H avec l'AF en présence de TEA. _____	75
Figure II-25 : Représentation ORTEP de $[Et_3NH^+, 9^-]$. _____	75
Figure II-26 : Suivi cinétique de la DH du mélange azéotrope 5 AF/2TEA catalysé par $[Et_3NH^+, 9^-]$ (■ 5 mol% ; ● 2,5 mol% ; ▲ 1mol%) dans MeCN à 130 °C. _____	76
Figure II-27 : Spectres RMN 1H obtenus pour la DH du TEAF catalysé par $[Et_3NH^+, 9^-]$ (5 mol%) en fonction du temps de chauffage (130 °C). $[Et_3NH^+, 9^-]$ est détectable à partir de 3 h de chauffage ; H_2 à partir de 2 h. La DH progressive de l'ammonium se traduit par le décalage des signaux de $HNEt_3^+$ qui apparaissent blindés à partir de 60 % de conversion du fait de l'apparition de TEA libre. _____	77
Figure II-28 : Surface d'énergie potentielle (SEP) calculée pour la DH de l'AF catalysée par le bis(formyloxy)borate 7-. Les enthalpies libres sont données en kcal.mol $^{-1}$ et les valeurs entre parenthèses correspondent à la même surface recalculée dans le THF (PCM). _____	80
Figure II-29 : Mécanisme simplifié pour la DH de l'AF catalysée par le bis(formyloxy)borate 7-. _____	82
Figure II-30 : Influence de la température sur les énergies relatives des intermédiaires et états de transition impliqués dans la DH de l'acide formique. _____	83
Figure II-31 : Comparaison des SEP calculées pour les dérivés du 9-BBN (en bleu), du Cy_2B-H (en rouge) et du catB-H (en vert). _____	84
Figure II-32 : Influence de la fonctionnelle sur les énergies relatives de 10, TS_{10-s} et 8- par rapport au bis(formyloxy)borate 7-. La base utilisée est 6-311+G** et le modèle de solvation est le PCM (MeCN). _____	86
Figure II-33 : Proposition de catalyseurs potentiels de DH de l'AF avec lesquels la dissociation d'un mono- ou bis(formyloxy)borate putatif serait facilitée. _____	89
Figure II-34 : Proposition de complexes d'étain(II) à évaluer comme catalyseurs de DH de l'AF. _____	90

Figure II-35 : Idée directrice du chapitre III : génération d'un borohydrure réducteur à partir du bis(formyloxy)borate correspondant	90
Figure II-36 : Exemples d'activation de H ₂ par des paires de Lewis frustrées (PLF) intra- ou intermoléculaires.	94
Figure II-37 : Mécanisme proposé pour l'hydrogénation d'imines encombrées par la PLF intramoléculaire I .	95
Figure II-38 : Mécanismes d'hydrogénation d'alcènes (cycle de gauche) et d'alcynes (cycle de droite) catalysés respectivement par HB(C ₆ F ₅) ₃ et l'amine-borane VI .	96
Figure II-39 : Hydrogénation des ligands CO du complexe de rhénium VIII via la formation indirecte du zwitterion XI	98
Figure II-40 : Activation de l'hydrogène par des PLF « inverses » basées sur le 9-BBN.	98
Figure II-41 : Activation de H ₂ par le borénium XVI dérivé du 9-BBN	99
Figure II-42 : Mécanisme général pour l'hydrogénation d'un oxydant organique par une paire de Lewis {BL, AL} et principales voies de désactivation de l'AL.	100
Figure II-43 : Exemples de réductions stœchiométriques du benzaldéhyde par des PLF pré-hydrogénées.	101
Figure II-44 : Hydrogénation des carbonyles catalysée par B(C ₆ F ₅) ₃ en milieu étheré.	102
Figure II-45 : Hydrogénation stœchiométrique du CO ₂ en méthanol par la PLF {TMP, B(C ₆ F ₅) ₃ }.	103
Figure II-46 : Réduction stœchiométrique du CO ₂ par hydroboration après protonolyse du composé XIX	103
Figure II-47 : Hypothèse mécanistique pour l'hydrogénation par transfert du benzaldéhyde en présence d'AF catalysée par un bis(formyloxy)borate.	105
Figure II-48 : Hypothèse mécanistique rectifiée avec la DH de l'AF favorisée cinétiquement.	107
Figure II-49 : Représentation ORTEP des bis(formyloxy)borates a) [TMPH ⁺ , 7 ⁻] et b) [C ₃ PH ⁺ , 7 ⁻].	109
Figure II-50 : Synthèse de l'adduit 19 entre la pyridine et le mono(formyloxy)borane BBN-OCHO et représentation ORTEP de ce composé.	110
Figure II-51 : Synthèse des bis(formyloxy)borates de sodium et césium [Na ⁺ , 7 ⁻] et [Cs ⁺ , 7 ⁻] et représentation ORTEP de [Cs ⁺ , 7 ⁻]. Les lettres en exposant indiquent que les atomes correspondants sont générés par application d'opérations de symétrie.	111
Figure II-52 : Représentation ORTEP de [Cs ⁺ , 9 ⁻]. Deux molécules de THF sont coordonnées à Cs ²⁺ . Les lettres en exposant indiquent que les atomes correspondants sont générés par application d'opérations de symétrie.	112
Figure II-53 : Proposition mécanistique pour expliquer l'origine du cyclohexène et du bis(benzyloxy)borane observés.	113
Figure II-54 : Hydroboration par transfert d'aldéhydes non énolisables avec [Et ₃ NH ⁺ , 7 ⁻] comme réducteur.	114
Figure II-55 : Exemples d'hydroborations par transfert d'aldéhydes décrits dans la littérature.	115
Figure II-56 : Première portion de la surface d'énergie potentielle calculée pour l'hydroboration par transfert du benzaldéhyde. Compétition cinétique entre la réduction directe (TS₂₆₋₂₇ et TS_{MPV}) et la décomposition d'un formiate assistée par le bore.	116
Figure II-57 : Surface d'énergie potentielle calculée pour l'hydroboration par transfert du benzaldéhyde.	117
Figure II-58 : Alternative mécanistique impliquant le mono(formyloxy)borane 10 comme AL pour favoriser la réduction de PhCHO par le borohydrure 8 ⁻ .	118

Figure II-59 : Décomposition fictive de $[Et_3NH^+, 7^-]$ qui démontre qu'un équivalent de formiate reste disponible après la DH compétitive d'un premier équivalent de formiate. _____	119
Figure II-60 : Observation du sous produit BBN-OCH ₃ lors de l'hydroboration par transfert de PhCHO avec $[Et_3NH^+, 7^-]$. _____	119
Figure II-61 : Spectres RMN obtenus lors de la thermolyse de $[Et_3NH^+, ^{13}C-7^-]$ dans l'acétonitrile. a) Spectre ¹ H de $[Et_3NH^+, ^{13}C-7^-]$ avant chauffage. b) Spectre ¹ H du brut réactionnel après 20 h à 130 °C. c) Spectre ¹³ C de $[Et_3NH^+, ^{13}C-7^-]$ avant chauffage. d) Spectre ¹³ C du brut réactionnel après 20 h à 130 °C. _____	120
Figure II-62 : Dismutation du bis(formyloxy)borate du $[Et_3NH^+, 7^-]$ en CO ₂ et méthoxyborane BBN-OCH ₃ . _____	121
Figure II-63 : Suivi cinétique de la thermolyse de $[Et_3NH^+, 7^-]$ à 130 °C dans l'acétonitrile. _____	121
Figure II-64 : Hydrolyse du méthoxyborane 28 par ajout d'eau lourde au brut réactionnel après thermolyse. _____	123
Figure II-65 : Synthèse de l'adduit zwitterionique 30 qui à l'état solide se présente sous la forme des adduits 30a et/ou 30b . _____	125
Figure II-66 : a) Représentation ORTEP de 30a et b) de 30b _____	125
Figure II-67 : Thermolyse de $[Cy_3PH^+, 7^-]$ dans l'acétonitrile à 130 °C. _____	126
Figure II-68 : Représentation ORTEP de l'adduit zwitterionique 31 . _____	126
Figure II-69 : Hydroboration stoechiométrique du CO ₂ en présence de (4-MeCy) ₃ P conduisant à l'adduit zwitterionique 32 . _____	127
Figure II-70 : Méthylation de l'ammonium TMPH ⁺ après thermolyse de $[TMPH^+, 7^-]$. _____	127
Figure II-71 : Formation de la N-formyldiéthylamine par thermolyse de $[Et_2NH_2^+, 7^-]$. _____	128
Figure II-72 : Thermolyse de borate marqué $[Et_3ND^+, 7^-]$ dans l'acétonitrile à 130 °C. _____	129
Figure II-73 : Thermolyse du bis(formyloxy)borate aprotique $[Na^+, 7^-]$ en présence de l'éther couronne DB18C6. _____	129
Figure II-74 : Evaluation de la thermodynamique de dismutation complète des formiates de $[Na^+, 7^-]$. _____	130
Figure II-75 : Représentation ORTEP de $[Cy_2B-OCHO]_6$. Le label <i>i</i> indique les atomes générés par le centre d'inversion. _____	132
Figure II-76 : Impossibilité cinétique de la dismutation du mono(formyloxy)borane 10 . _____	134
Figure II-77 : Représentation ORTEP de 33 _____	134
Figure II-78 : Formation du trimère d'acétonitrile 33 et proposition d'un mécanisme de formation. _____	135
Figure II-79 : Formation de l'adduit 19 par réaction entre 10 et la pyridine. _____	136
Figure II-80 : Dismutation du formiate dans l'adduit 19 . _____	137
Figure II-81 : Spectres RMN ¹ H (gauche) et ¹¹ B (droite) du brut réactionnel après 100 h à 150 °C obtenus à des températures de mesure variables (20 °C-80 °C). _____	137
Figure II-82 : Thermodynamique de différentes réactions envisageables lors de la thermolyse du bis(formyloxy)borate d'ammonium $[Et_3NH^+, 7^-]$. (R ₂ B = BBN) _____	139
Figure II-83 : Mécanisme de dismutation des formiates de 7 ⁻ en bis(boryl)acétal 35 ⁻ _____	140
Figure II-84 : Thermolyse de $[Et_3NH^+, 7^-]$ sous atmosphère de ¹³ CO ₂ _____	141
Figure II-85 : Surface d'énergie potentielle pour la dismutation de 7 ⁻ en 35 ⁻ prenant en compte la DH. _____	142
Figure II-86 : Surface d'énergie potentielle de dismutation du mono(formyloxy)borane 10 en acétal 36 . _____	144
Figure II-87 : Utilisation d'un anion carboxylate (pivalate) comme catalyseur d'hydroboration par transfert d'aldéhydes _____	146

Figure II-88 : Hydroboration par transfert catalysée par un métal (de transition)	146
Figure III-1 : Procédés de préparation des silanes de « base » (sections 1 et 2) et fonctionnalisation du trichlorosilane pour l'obtention des hydrosilanes de spécialité (par ex. : le triéthylsilane, Et ₃ SiH).	152
Figure III-2 : Résumé des problèmes liés à la préparation des hydrosilanes (sections 1 et 2).	153
Figure III-3 : Présentation d'un éventuel procédé pour la préparation des formiates silylés.	154
Figure III-4 : Thermodynamique de réduction du benzaldéhyde par différents réducteurs (M06-2X/6-31++G**).	154
Figure III-5 : Exemples d'hydrosilylation radicalaire par transfert d'un alcène et d'un alcyne avec le 1,4-CHD II	155
Figure III-6 : Mécanisme proposé pour l'hydrosilylation radicalaire par transfert avec les 1,4-CHD silylés.	156
Figure III-7 : Hydrosilylation par transfert radicalaire avec les 1,4-CHD silylés VIII et I.	156
Figure III-8 : Hydrosilylation par transfert du 1-méthylcyclohexène catalysée par le B(C ₆ F ₅) ₃ .	157
Figure III-9 : Mécanisme proposé pour l'hydrosilylation ionique par transfert catalysée par B(C ₆ F ₅) ₃ .	158
Figure III-10 : Hydrosilylation par transfert d'alcynes, de cétones et d'imines catalysé par le B(C ₆ F ₅) ₃	159
Figure III-11 : Couplage déshydrogénant par transfert de l'octanol (XXII) catalysé par le B(C ₆ F ₅) ₃ .	160
Figure III-12 : Préparation du cyclohexa-1,4-diène silylé (XIII) et recyclage énergivore du benzène libéré.	161
Figure III-13 : Synthèse des mono formiates silylés 1a-g à partir de l'acide formique (1 ^{re} génération) ou du formiate de sodium anhydre (2 ^e génération).	162
Figure III-14 : Bis(formyloxy)silanes formés à partir du formiate de sodium et du dichlorosilane correspondant.	163
Figure III-15 : Synthèse des complexes [Ru(Me-allyl) ₂ (κ ² -triphos)] (6) et [Ru(TMM)(κ ³ -triphos)] (7) à partir de 5 et du triphos.	165
Figure III-16 : Protonolyse du TMM par l'acide acétique dans le complexe 7 (haut) et synthèse monotope du complexe 8 (bas).	166
Figure III-17 : Représentation ORTEP du complexe [Ru(κ ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -triphos)] (8).	167
Figure III-18 : Spectres RMN ¹ H typiquement obtenus pour l'hydrosilylation par transfert de PhCHO (3a) avec Et ₃ Si-OCHO (1a) catalysée par 8 (2 mol%). a) Brut réactionnel avant chauffage (noir). b) Brut réactionnel après 30 min à 70 °C (bleu).	168
Figure III-19 : Hydrosilylation par transfert de PhCHO avec différents formiates silylés.	169
Figure III-20 : Formation du carbonate silylé 9e à partir de 3a et 5 .	169
Figure III-21 : Spectres RMN ¹ H obtenus pour l'hydrosilylation de 3a avec 1a catalysée par le complexe 5 en présence de triphos à 90 °C. Le carbonate 9a est progressivement converti en l'alcool silylé 3aa après conversion complète de 3a .	170
Figure III-22 : Constantes cinétiques relatives pour l'hydrosilylation par transfert de différents aldéhydes para-substitués consignées sous forme d'une corrélation de Hammett.	172
Figure III-23 : Thermodynamique de libération des hydrosilanes à partir des formiates silylés 1 et 2 (M062X/6-31++G**/PCM=MeCN).	177
Figure III-24 : Hydrosilylation du benzaldéhyde avec le triéthylsilane dans les conditions de l'hydrosilylation par transfert.	177

Figure III-25 : Thermodynamique de libération du triméthylsilane à partir du 2-TMS-1,4-CHD décrit par Oestreich et al. (M062X/6-311+G**/PCM=CH ₂ Cl ₂).	177
Figure III-26 : Spectre RMN ³¹ P{ ¹ H} obtenu 5 min après l'addition de 4 équivalents de Et ₃ Si-OCHO au complexe [Ru(κ ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -triphos)] (8) dans CD ₃ CN.	178
Figure III-27 : Spectre RMN ¹ H centré sur la résonance du complexe hydrure de ruthénium obtenu ca. 5 min après l'ajout de 4 équivalents de Et ₃ Si-OCHO au complexe [Ru(κ ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -triphos)] (8) dans CD ₃ CN.	179
Figure III-28 : Complexes de ruthénium formés par ajout de 1a puis de PhCHO à une solution du complexe 8 dans MeCN.	180
Figure III-29 : Spectre RMN ³¹ P{ ¹ H} obtenu 5 min après l'addition de 4 équivalents de Et ₃ Si-OCHO au complexe [Ru(κ ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -triphos)] (8) dans le THF-d ₈ .	180
Figure III-30 : Thermodynamique de formation de 15 à partir de 8 . (M06/6-311+G**/Ru(SDD)/PCM = MeCN)	181
Figure III-31 : Surface d'énergie potentielle neutre calculée pour la réduction du benzaldéhyde par le complexe 15	182
Figure III-32 : Surface d'énergie potentielle cationique calculée pour la réduction du benzaldéhyde par le complexe 8	183
Figure III-33 : Surface d'énergie potentielle neutre calculée pour la transmétallation avec le formiate silylé 1b	184
Figure III-34 : Mécanisme proposé pour l'hydrosilylation par transfert du benzaldéhyde et de l'acétophénone avec le formiate silylé 1b (énergie en kcal.mol ⁻¹).	185
Figure III-35 : Représentation des états de transition a) de silylation de l'alcoolate secondaire issu de la réduction de 10 (TS ₂₂₋₂₄) et b) de silylation de l'alcoolate primaire issu de la réduction de 3a (TS ₂₂₋₂₄). Les hydrogènes du ligand triphos ^{Me} ont été retirés pour des raisons de clarté.	186
Figure III-36 : Influence du modèle (niveau de théorie et espèces modélisées) sur les surfaces d'énergie potentielle calculées pour l'hydrosilylation par transfert de 3a avec 1b catalysé par 15 .	188
Figure III-37 : Découverte de la silylation déshydrogénante de fonctions hydroxyliques lors de l'hydrosilylation par transfert de l'isovanilline.	190
Figure III-38 : Exemples de catalyseurs de couplage déshydrogénant entre un alcool et un hydrosilane.	191
Figure III-39 : Silylation du 4-méthoxyphénol (25) par couplage déshydrogénant et décarboxylant avec 1a dans les conditions optimisées.	192
Figure III-40 : Silylation déshydrogénante du phénol 25 avec différents formiates silylés. Rendements isolés entre parenthèses.	193
Figure III-41 : Résultats obtenus pour la silylation de divers alcools et phénols avec les formiates silylés. Conditions réactionnelles : alcool (0,1 mmol) ; formiate silylé (0,12 mmol) ; complexe 8 (1 mol%) ; MeCN (0,4 mL; 0,25 M); sauf indication contraire: 1 h à 70 °C. Rendements déterminés par RMN ¹ H par rapport au mésitylène (10 µL); Rendements isolés entre parenthèses obtenus après purification sur colonne de chromatographie (0,5 mmol). [a] 2 mol% 8 . [b] Conversion complète après 5,5 h.	194
Figure III-42 : Silylation déshydrogénante d'acides carboxyliques catalysée par 8 .	196

Figure III-43 : Tentative de couplage déshydrogénant entre le triéthylsilane et le phénol 25 catalysé par le complexe 8 .	196
Figure III-44 : Profils cinétiques de la silylation du phénol 25 avec 1a avec ou sans catalyseur (8) à 70 °C ou TA.	198
Figure III-45 : Déshydrogénation de l'acide formique catalysée par le complexe 8	199
Figure III-46 : Influence de la triéthylamine sur la silylation déshydrogénante et décarboxylante du phénol 25 .	199
Figure III-47 : Schéma mécanistique proposé pour la silylation déshydrogénante et décarboxylante des alcools et phénols	200
Figure III-48 : Observation des produits de dismutation de 1d lors d'une tentative d'hydrosilylation par transfert de l'acétophénone.	201
Figure III-49 : Dismutation de 1d dans l'acétonitrile et dans le DMSO.	201
Figure III-50 : Dismutation de 1a en méthoxysilane et CO ₂	203
Figure III-51 : Synthèse du complexe 54	204
Figure III-52 : Représentation ORTEP de 54 . Ru1–O3 2.097(3) ; Ru1–N1 2.113(3) ; Ru1–O1 2.193(3) ; Ru1–P1 2.2168(9) ; Ru1–P2 2.2297(10) ; Ru1–O2 2.255(2).	204
Figure III-53 : Obtention de différents produits C ₁ par décomposition des formiates silylés 1a ou 1e	204
Figure III-54 : Production de gaz de synthèse d'origine renouvelable à partir des formiates silylés	205
Figure IV-1 : Résumé des réactivités observées à partir du bis(formyloxy)borate anionique 7 .	214
Figure IV-2 : Résumé des réactivités mises en évidence pour les formiates silylés : ambivalence entre chimie d'hydrosilylation et chimie C ₁ .	217
Figure IV-3 : Le concept d'hydroélémentation par transfert apparente ou effective	218
Figure IV-4 : Principes pour la mise au point de catalyseurs d'hydrosilylation par transfert des cétones.	219
Figure IV-5 : Exemple d'activation d'une liaison Si–O par un complexe dioxo de rhénium. ^[4]	220
Figure IV-6 : Hydrosilylation par transfert d'aldéhydes catalysée par un bis(formyloxy)borate	221
Figure IV-7 : Thermodynamique (M06-2X/6-31++G**) de réactions d'hydro-fonctionnalisation du styrène par le formiate silylé Me ₃ Si–OCHO	221
Figure IV-8 : Cycle catalytique proposé pour l'hydrosilylation par transfert (1) des alcènes (redox neutre pour le métal) et compétition avec l'hydrocarboxylation (2) et l'hydroformylation (3) par transfert.	222
Figure IV-9 : Procédés de recyclage des différents sous-produits silylés issus de la dismutation du formiate de triéthylsilyle.	223
Figure IV-10 : Résumé de l'approche globale d'hydrosilylation par transfert de liaisons C=O.	223
Figure V-1 : Typical ¹ H NMR spectra obtained in CD ₃ CN for the catalytic dehydrogenation of 5 FA/2 TEA with 5 mol% BBN-I. a) crude reaction mixture before heating; t = 0. b) crude reaction mixture after 19 h at 130°C, 87 % conversion, H ₂ gas visible at δ = 4.57 ppm.	238
Figure V-2 : Representative ¹ H NMR spectra obtained in CD ₃ CN for the thermolysis of [Et ₃ NH ⁺ , 7]. a) crude reaction mixture before heating; t = 0. b) crude reaction mixture after 3 h at 130°C, H ₂ gas (δ = 4.56 ppm) and intermediate 30 (δ = 4.40 ppm) are observed. c) crude reaction mixture after 20 h at 130°C.	240
Figure V-3 : Representative ¹¹ B NMR spectra obtained in CD ₃ CN for the thermolysis of [Et ₃ NH ⁺ , 7]. a) crude reaction mixture before heating; t = 0. b) crude reaction mixture after 3 h at 130°C. The broad signal (δ _{11B} =	

42.96 ppm) was attributed to the tricoordinate boroxane. See figure S17 c) crude reaction mixture after 20 h at 130°C. d) crude reaction mixture taken-up in d_8 -toluene after evaporation of volatiles (comprising NEt_3 and traces of $BBNOCH_3$). The spectrum shows the overlap between the signals of $BBNOCH_3$ and $(BBN)_2O$. On the contrary, due to the insolubility of $(BBN)_2O$ in CH_3CN at room temperature, no overlap is observed in the latter solvent. _____ 241

Figure V-4: 1H NMR spectra obtained in CD_3CN for the thermolysis of $[Na^+, 7^-]$. a) Crude reaction mixture before heating b) Crude reaction mixture after 18 h at 130°C c) Crude reaction mixture after 22 h at 130°C. 242

Figure V-5: ^{13}C NMR spectra obtained in CD_3CN for the thermolysis of $[Cy_3PH^+, 7^-]$ a) Crude reaction mixture before heating. b) Crude reaction mixture after 5.5 h at 130°C ($^1J_{C-H} = 145$ Hz). _____ 243

Figure V-6: ^{31}P NMR spectra obtained in CD_3CN for the thermolysis of $[Cy_3PH^+, ^{13}C\cdot 7^-]$. a) Crude reaction mixture before heating. b) Crude reaction mixture after 5.5 h at 130°C ($^1J_{C-P} = 64$ Hz). _____ 243

Figure V-7: ORTEP view of **3I**. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms of the BBN and cyclohexyl groups have been omitted for clarity. _____ 244

Figure V-8: 1H NMR spectra obtained in CD_3CN for the thermolysis of $[Et_3NH^+, 7^-]$ under $^{13}CO_2$ atmosphere a) Crude reaction mixture after 3 h at 130°C; appearance of signals for $H^{13}CO_2^-$ ($^1J_{C-H} = 202.7$ Hz) demonstrates the borane-mediated interconversion of CO_2 and formate anions. b) Crude reaction mixture after 9 h at 130°C ($^1J_{C-H}(^{13}CH_3OBBN) = 143.0$ Hz). _____ 245

Figure V-9: Relaxed scan for the dissociation of one formate residue from triethylammonium bis(formyloxy)borate $[Et_3NH^+, 7^-]$ _____ 247

Figure V-10: Comparison of energies of **TS_{BH}** obtained within the separate (upper) or tight (bottom) ion pair models. _____ 250

Figure V-11: Representative 1H NMR spectra obtained in CD_3CN for the transfer hydrosilylation of benzaldehyde (**7a**) with $Et_3SiOCHO$ (**1**). a) Crude reaction mixture before heating; $t = 0$. b) Crude reaction mixture after heating 30 min at 70 °C. Yield: > 99 %. _____ 255

Figure V-12: Representative 1H NMR spectra obtained in CD_3CN for the dehydrogenative coupling of 4-methoxyphenol (**25**) with $Et_3SiOCHO$ (**1a**). a) Crude reaction mixture before heating; $t = 0$. b) Crude reaction mixture after heating 30 min at 70 °C. Yield: > 95%. _____ 257

Figure V-13: 1H NMR spectrum obtained at the equilibrium for the non-catalytic reaction between trimethylsilyl formate (**1b**) and benzyl alcohol after 7 days at 70 °C. _____ 265

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Occurrence naturelle des éléments Al, B, Si, Sn, C et H. _____	19
Tableau II-1 : Distances de liaisons, indices de Wiberg correspondants et charges NBO calculés pour différents adduits. _____	64
Tableau II-2 : DH de l'AF marqué dans le THF catalysée par $[2^+, 1^-]$ et expériences de contrôle. _____	66
Tableau II-3 : Résultats de DH du TEAF en fonction de la nature du catalyseur, du solvant de réaction ou de la température de travail. _____	67
Tableau II-4 : Activité catalytiques de différents dérivés du 9-BBN dans la DH du TEAF. _____	72
Tableau II-5 : Influence de la quantité et de la nature de la base de Brønsted sur l'activité catalytique de DH avec BBN-1 _____	73
Tableau II-6 : Criblage de dérivés du Cy_2B-H comme catalyseurs de DH du TEAF dans MeCN. _____	74
Tableau II-7 : Criblages de catalyseurs de DH non basés sur des dialkylboranes. _____	78
Tableau II-8 : Résultats préliminaires obtenus sur la DH du TEAF catalysée par des organostannanes ou $SnCl_2$. _____	89
Tableau II-9 : Corrélation de l'acidité de Lewis mesurée par la méthode de Gutmann-Beckett (AN) avec différentes mesures de l'affinité protonique. _____	97
Tableau II-10 : Hydrogénation par transfert du benzaldéhyde avec l'AF catalysée par $[Et_3NH^+, 9^-]$. _____	106
Tableau II-11 : Synthèse des bis(formyloxy)borates d'onium dérivés du 9-BBN. _____	108
Tableau II-12 : Paramètres structuraux d'intérêt pour différents bis(acyloxy)borates. _____	109
Tableau II-13 : Réductions stœchiométriques du benzaldéhyde par des bis(formyloxy)borates. _____	113
Tableau II-14 : Influence des conditions réactionnelles sur le rendement en BBN- OCH_3 . _____	122
Tableau II-15 : Influence des conditions réactionnelles sur le rendement en Cy_2B-OCH_3 . _____	123
Tableau III-1 : Optimisation de l'hydrosilylation par transfert du benzaldéhyde avec $Et_3Si-OCHO$ (1a). _____	164
Tableau III-2 : Optimisation de l'hydrosilylation du benzaldéhyde par transfert avec 1a catalysée par 8 _____	167
Tableau III-3 : Hydrosilylation par transfert de différents aldéhydes avec 1a _____	173
Tableau III-4 : Hydrosilylation par transfert de dérivés de l'acétophénone _____	175
Tableau III-5 : Constantes d'équilibre (K^0_{343K}) déterminées expérimentalement pour la trans-silylation de l'alcool benzylique ou du 4-méthoxyphénol par les formiates silylés 1a et 1b. _____	197

Partie I : Introduction générale

Préambule

1. Une brève histoire de l'énergie

1.1. Une brève histoire de la maîtrise de l'énergie

L'énergie, du grec *ἐνέργεια*, littéralement « force en action » est un concept relativement ancien qui a trouvé sa définition physique au XIX^e siècle. C'est une mesure de la capacité d'un système physique à modifier l'état d'autres systèmes avec lesquels il entre en interaction. Appliquée au monde humain, la maîtrise de l'énergie sous ses différentes formes (thermique, électrique, chimique etc.) à partir de sources variées (solaire, éolien, pétrole brut etc.) ne signifie rien d'autre que la capacité de l'homme à transformer son environnement, à s'approprier puis à modifier des ressources et enfin de déplacer non seulement des gens, mais aussi des biens, des services ou encore de l'information.

Historiquement, la domestication du feu par l'homme (*Homo erectus*) (vers – 400 000 av. J.C.) et par là même la découverte du premier combustible, le bois, en est la manifestation originelle. Dans une période plus récente, qui marque la fin du mésolithique et le début du néolithique vers –5000 av. J.C., *Homo sapiens* pratique l'agriculture de manière sédentaire et ceci est rendu possible à la fois par la clémence du climat (fin de glaciation) mais aussi par l'exploitation du métabolisme des animaux de trait (chevaux ou ânes) qui ont été domestiqués à cette période. Alors que la puissance qu'un homme peut fournir n'est que d'environ 65 W en moyenne au repos, celle-ci peut monter jusqu'à 736 W pour un cheval de trait. L'élevage peut ainsi être considéré comme la première manifestation de la maîtrise par l'homme d'une source d'énergie mécanique, à savoir le métabolisme des équins qui a permis ce que l'on dénomme aujourd'hui, non sans débats, la *révolution néolithique*.^[1] Cette dernière, qui n'est pas réductible à la seule domestication d'animaux, mais englobe également des changements d'organisation sociale, l'apparition de l'écriture ou encore la généralisation de l'irrigation, marque le début de l'accroissement géométrique de la population mondiale et de la pression sur la nature qui en résulte.^[2]

Dès l'Antiquité, l'augmentation de la démographie stimule le développement des échanges commerciaux sur le pourtour méditerranéen et au Moyen-Orient ce qui implique l'exploitation d'autres sources d'énergie mécanique comme l'éolien ou l'hydraulique. Ces dernières facilitent le transport de marchandises avec l'aide des premiers bateaux à voile ou permettent la production en quantité de produits variés avec les moulins à vent ou à eau. Dans le même temps et en ces mêmes lieux, la consommation de bois augmente drastiquement pour satisfaire les besoins en chauffage et en matériaux de construction d'une population toujours croissante alors que les forêts cèdent leur place à des terres agricoles de moins en moins fertiles. A cet égard, dès le V^{ème} siècle avant J.C., Platon notait déjà que les collines et plaines entourant Athènes étaient « vierges de bois »^[3] et la pénurie de bois est attestée dès le VII^e siècle en terre d'Islam.^[4] Cette tendance s'accroît continûment jusqu'au XVI^{ème} siècle, et touche non seulement l'Europe mais aussi la Chine alors que les sociétés dépendent toujours à cette époque de

la ressource forestière pour satisfaire leurs besoins énergétiques que le progrès technique des siècles écoulés n'a pas – encore – bouleversés.

L'Ecosse, mais aussi les Pays-Bas sont les premiers pays européens réellement affectés par la crise du bois à partir des années 1550 qui suit la déforestation entamée des siècles auparavant et qui est caractérisée par une augmentation faramineuse des prix de la ressource sylvicole. En 1776, Adam Smith écrit à ce propos qu'à Edinburgh, « il n'existe pas un seul morceau de bois écossais », soulignant ainsi le degré de rareté de cette ressource dans l'Ecosse d'alors. En conséquence, à partir du milieu du XVI^{ème} siècle, le charbon (bois fossilisé) qui est abondant sur les îles britanniques commence à être exploité à grande échelle comme source d'énergie primaire pour le chauffage domestique et préindustriel (**Figure I-1**).^[5] La première transition énergétique de l'histoire est ainsi amorcée et conduit les nations qui progressivement l'adoptent dans une phase d'expansion économique sans précédent. La mécanisation croissante qui en résulte induit une augmentation des rendements agricoles, ce qui permet de soutenir la croissance démographique, de nouvelles industries émergent, comme la sidérurgie ou le verre et le niveau de vie moyen croît. La révolution industrielle est alors rendue possible et celle-ci culmine avec l'invention de la machine à vapeur par James Watt en 1784, ce qui ne manquera pas de précipiter d'abord l'Europe puis le monde dans l'ère des énergies fossiles et de l'industrialisation.

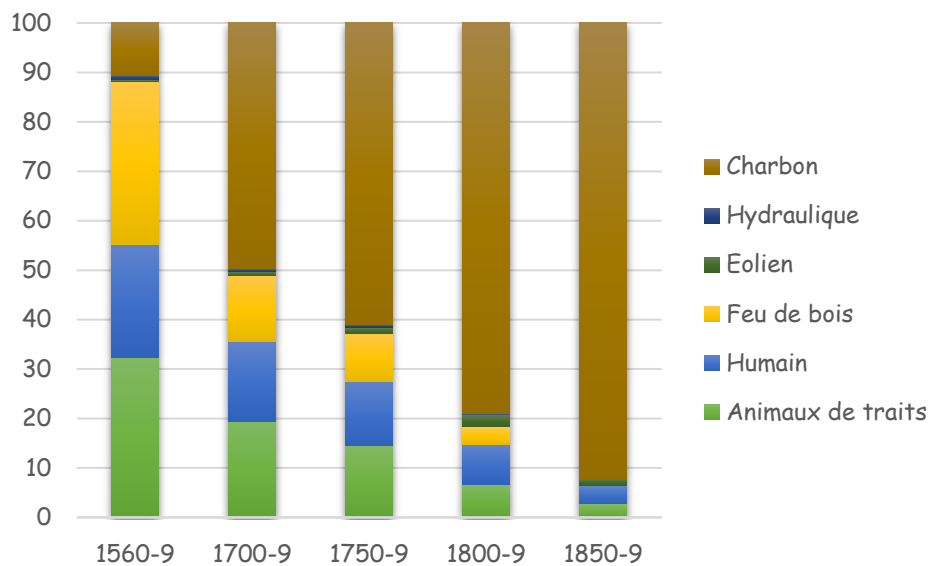


Figure I-1 : Evolution du mix énergétique en Grande-Bretagne de 1560 à 1850 (adapté de Wrigley, E.A. (2010), *Energy and the English industrial revolution*, Cambridge University Press.)

1.2. Les avantages des ressources fossiles comme sources primaires d'énergie

La crise énergétique du XVI^e siècle a donc conduit à la progressive marginalisation des sources d'énergie considérées aujourd'hui comme renouvelables, c'est-à-dire dont le renouvellement naturel est assez rapide pour qu'elles puissent être considérées comme inépuisables à l'échelle du temps humain, au profit des sources primaires d'énergies fossiles. L'exploitation globalisée du charbon puis du pétrole

(1886) et du gaz (1950) a versé le monde dans une abondance énergétique et matérielle sans précédent qui se caractérise encore aujourd'hui par une augmentation, bien que géographiquement hétérogène, du niveau de vie moyen et des flux de biens, de services et de personnes à travers la planète.

Pour comprendre le rapport essentiel que nous entretenons avec les ressources fossiles depuis la révolution industrielle, il est intéressant de préciser leurs spécificités par rapport aux autres sources primaires d'énergie. En premier lieu, l'abandon du bois au profit du charbon, qui ne s'est d'ailleurs pas fait sans résistance dans l'Angleterre d'alors,^[6] est avantageux d'un point de vue purement énergétique (**Figure I-2**). En effet, la densité d'énergie massique du bois est en moyenne de l'ordre de $17,1 \text{ MJ.kg}^{-1}$ (une valeur qui dépend du type de bois ainsi que de son degré d'humidité) contre $34,4 \text{ MJ.kg}^{-1}$ pour le charbon (anthracite).^[7] La combustion de ce dernier permet donc de récupérer le double d'énergie à masse égale et cette tendance se transpose à l'ensemble des combustibles fossiles qui sont encore plus énergétiques (pétrole brut ou après raffinage et gaz naturel).

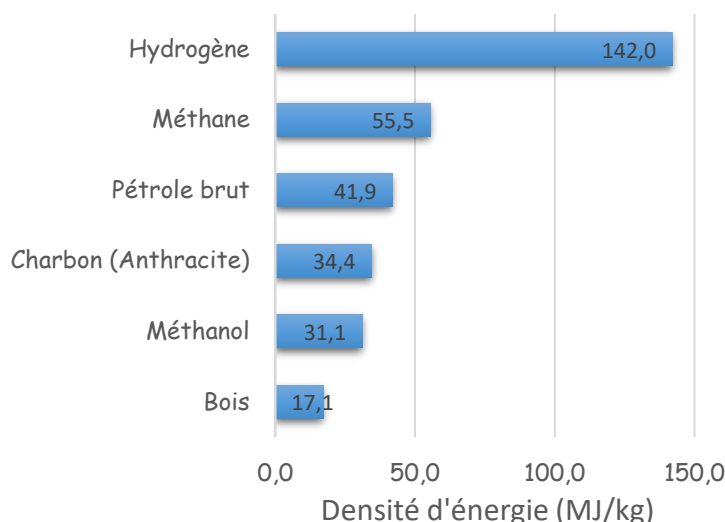


Figure I-2 : Contenu énergétique massique (en MJ/kg) de différents combustibles (adapté de C. Ronneau (2004), *Energie, pollution de l'air et développement durable*, Louvain-la-Neuve: Presses Universitaires de Louvain)

A l'instar du bois et plus généralement de ce que l'on dénomme la biomasse lignocellulosique, les ressources fossiles concentrent l'énergie sous forme chimique dans des liaisons thermodynamiquement stables. En fait, les combustibles fossiles sont issus de la lente sédimentation d'anciens êtres vivants, principalement photosynthétiques (plantes), au fond d'océans ou de lacs primitifs (1 % de la biomasse sédimente, le reste est minéralisé en CO_2), qui a conduit à la formation de kérogène sous l'action de bactéries présentes dans les couches sédimentaires.^[8] Par la suite, la tectonique des plaques provoque l'enfouissement de ce kérogène qui sous l'action d'une augmentation de température et de l'absence d'oxygène (milieu anaérobie) subit une réduction (désoxygénation) en combustibles fossiles par formation d'hydrocarbures de structures très variées. L'énergie stockée sous forme chimique dans les combustibles fossiles est donc le produit du stockage de l'énergie solaire par photosynthèse (dans la

biomasse), puis de l'énergie géothermique (d'origine nucléaire) de la Terre. Formellement, le couplage de ces deux sources d'énergie a permis de transformer du CO₂ par l'intermédiaire de la biomasse en hydrocarbures denses en énergie sur une échelle de temps de l'ordre du million d'années. L'exploitation des combustibles fossiles consiste donc à récupérer une grande partie de cette énergie par combustion exothermique en présence d'oxygène, c'est-à-dire d'air qui est particulièrement attractif d'un point de vue économique puisque sans valeur.

Un corollaire au fait que les ressources fossiles soient un moyen de stockage naturel de l'énergie est qu'elles sont stables dans le temps et donc utilisables en continu, à la demande et sans autre contingence que leur disponibilité (et par voie de conséquence leur prix). Nous avons donc des ressources naturellement disponibles en relative abondance, stables dans le temps, denses en énergie et aisément transportables (pour le pétrole liquide et le charbon) ce qui en fait également un **vecteur d'énergie**, comme l'électricité. Il est donc aisé de comprendre qu'avec ces attributs, les ressources fossiles sont largement exploitées non seulement comme carburants (principalement liquides) dans le secteur des transports et mais aussi comme combustibles pour le chauffage et la production d'électricité. A titre d'exemple, le mix énergétique mondial en 2016 était largement dominé par les ressources fossiles puisque plus de 85 % de la production d'énergie primaire dans le monde provient de ces dernières (pour un total en 2016 de 13 276 Mtep) (**Figure I-3**).^[9] La part des énergies renouvelables reste limitée à 3 % (hors hydroélectricité), même si certaines projections prévoient une augmentation de 5 % à l'horizon 2035. L'industrie et le transport absorbent à eux seuls environ 64 % de l'énergie produite chaque année dans le monde (chiffres de 2014).

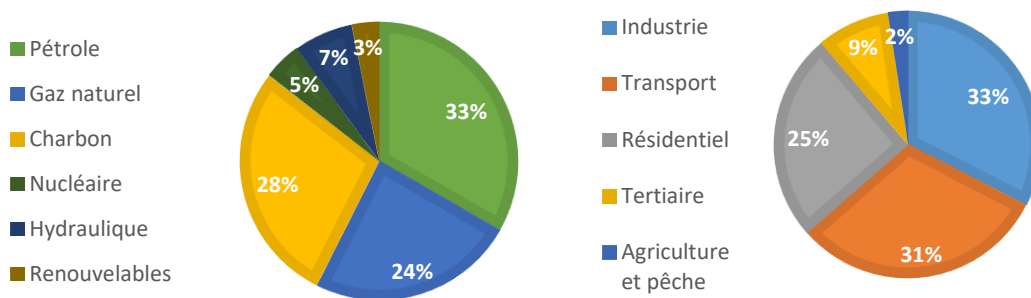


Figure I-3 : a) Consommation d'énergie primaire par source à l'échelle mondiale (source : BP Statistical Review of World Energy, Juin 2017). b) Consommation d'énergie primaire par secteur à l'échelle mondiale (source : AIE)

Notons enfin qu'outre leur application dans le domaine de l'énergie, les ressources fossiles sont également à la base de toute l'industrie pétrochimique, laquelle fournit plus de 90 % des produits chimiques de base utiles notamment à la confection de polymères, de peintures ou de médicaments. En réalité, environ 10 % des ressources fossiles extraites du sous-sol ne sont pas utilisées en tant que carburants ou combustibles, mais plutôt pour leur squelette carboné, comme matières premières pour la chimie (après raffinage). Par exemple, les naphas produits lors du raffinage du pétrole brut sont utilisés

comme matière première par l'industrie chimique pour la production des oléfines C₂ à C₄ (propylène et éthylène, environ 50 Mt/an) qui sont ensuite polymérisées en matières plastiques.^[10]

2. Défis posés par l'utilisation massive des ressources fossiles

2.1. Disponibilité des ressources fossiles

A l'instar de ce qu'a connu la Grande-Bretagne à partir du XVI^e siècle avec la surexploitation du bois causée en partie par l'augmentation démographique et le développement de l'industrie, le monde est aujourd'hui confronté à la raréfaction des combustibles fossiles. En effet, la demande énergétique *per capita* augmente régulièrement, en particulier dans les pays émergents (Chine et Inde en tête) du fait d'une pression démographique toujours plus importante et de l'accroissement du niveau de vie moyen (mesuré par le PIB par habitant qui croît d'en moyenne 2 % par an à l'échelle mondiale). En 2011, la population mondiale dépassait ainsi les 7 milliards et ce chiffre s'élève aujourd'hui à 7,5 milliards d'individus. Le scénario médian envisagé par les Nations Unis porterait ce chiffre à 11 milliards à l'horizon 2100 (**Figure I-4**).

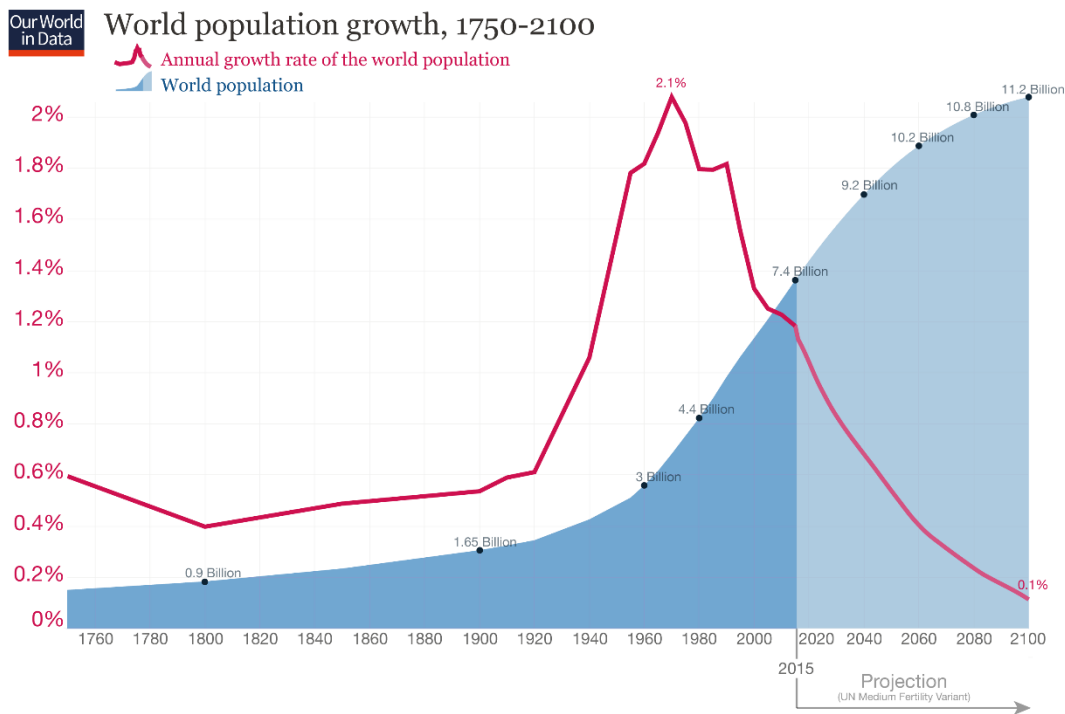


Figure I-4 : Evolution de la population mondiale de 1750 à 2015 et projections à l'horizon 2100. (source : OurWorld in Data <https://ourworldindata.org/world-population-growth/> basé sur source DAES division population).

Historiquement, le caractère limité des ressources fossiles n'a été popularisé qu'à partir de la fin des années 50, notamment par le géophysicien Marion King Hubbert prédisant un pic pétrolier en 1970 (*pic de Hubbert*) qui s'est effectivement réalisé. Auparavant, et pendant près de 200 ans à partir de la révolution industrielle, les réserves en combustibles fossiles paraissaient illimitées. En 2016, les réserves (prouvées) d'énergie à l'échelle mondiale sont estimées à 52 ans pour le pétrole, 53 ans pour le gaz et

environ 150 ans pour le charbon, dans un scénario où le rythme de consommation resterait comparable à celui d'aujourd'hui.^[9] Notons toutefois que l'exploitation de réserves non conventionnelles telles que les gaz et pétroles de schiste comme aux Etats-Unis ou au Canada pourrait repousser ces limites de plusieurs dizaine d'années.

2.2. L'urgence climatique

Le « Rapport Meadows » commandé par le Club de Rome en 1970 au M.I.T. et publié en 1972 dans sa première version établit clairement le double enjeu que représentent les ressources fossiles : leur épuisement annoncé mais aussi et surtout leur impact négatif sur le climat. La création du GIEC (*Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat*) en 1988 a largement permis par la suite de démocratiser ce que grand nombre de laboratoires observait depuis le milieu du XX^{ème} siècle, à savoir une corrélation entre les émissions de CO₂ par combustion des matières fossiles et l'augmentation des températures moyennes à la surface de la Terre. Il est en effet aujourd'hui communément admis, et ce de manière « *extrêmement probable* » (terminologie employée pas le GIEC), que le réchauffement climatique soit lié pour une large part aux rejets anthropiques de gaz à effet de serre (CO₂ principalement) lié à la combustion des énergies fossiles et à la fabrication de ciment (**Figure I-5**).^[11]

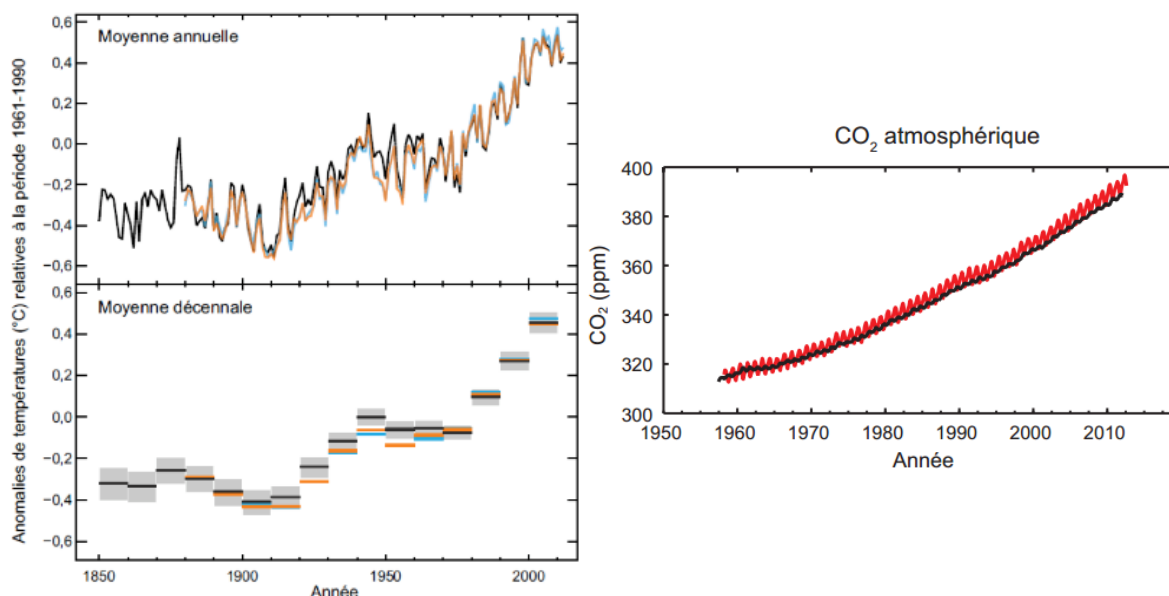


Figure I-5 : Evolution des températures moyennes observées à l'échelle mondiale (gauche) et augmentation de la concentration en CO₂ atmosphérique (droite). Source : rapport du GIEC, 2012

En réalité, outre l'augmentation des températures, l'augmentation de la concentration atmosphérique en CO₂ au-dessus des 400 ppm impacte un ensemble de processus géophysiques et géochimiques dont les manifestations les plus prégnantes sont la fonte des glaces qui se traduit notamment par la montée du niveau des océans ainsi que l'acidification de ces derniers. Ces faits scientifiquement établis ont poussé dès 1995 le prix Nobel Paul Josef Crutzen à introduire, non sans débats, le terme d'Anthropocène pour désigner la période géologique qui fait directement suite à la révolution industrielle.^[12]

Contrairement à la crise du bois précédemment évoquée qui se limitait à un problème de disponibilité de la ressource, la potentielle crise des énergies fossiles est donc doublée d'un enjeu climatique majeur qui était insignifiant à l'échelle mondiale au XVI^{ème} siècle du fait de la faible population concernée. Ainsi, il est nécessaire pour la survie de l'humanité d'agir à la fois en réduisant sa dépendance aux énergies fossiles et en diminuant les émissions de gaz à effet de serre, en particulier le CO₂. La résolution de ce problème extrêmement complexe passera par l'établissement d'une nouvelle transition énergétique basée sur les énergies renouvelables dont le succès dépendra non seulement d'avancées techniques, technologiques et scientifiques, mais aussi d'un ensemble de facteurs sociaux-économiques et de décisions politiques favorisant l'abandon progressif des combustibles fossiles comme source d'énergie dominante.^[13] L'étude des transitions énergétiques du passé, notamment le passage d'une filière bois-énergie au charbon en Angleterre à partir du XVI^{ème} siècle ou plus récemment la transition vers les biocarburants au Brésil ou vers la production d'électricité nucléaire en France, est à cet égard une possible source d'information.^[14]

3. Un « retour » nécessaire aux énergies renouvelables

Différentes solutions sont ainsi envisagées pour répondre aux problèmes soulevés dans la partie précédente. Puisque les ressources fossiles sont utilisées à la fois dans le domaine de l'énergie comme carburants ou comme combustibles, mais aussi comme sources de produits chimiques, il est techniquement possible d'agir sur chacun de ces leviers pour réduire notre dépendance. La chimie, avec son statut dichotomique de *technoscience*,^[15] possède un rôle de premier plan à cet égard car elle est à même de proposer des substituts aux hydrocarbures qui conservent l'avantage du stockage chimique de l'énergie dans une variété de liaisons pouvant également servir de synthons de base à l'industrie.^[16]

Le défi que cela pose est toutefois considérable car cela revient à faire dans des temps très courts, compatibles avec l'activité économique mondialisée des sociétés contemporaines, ce que la nature a mis en place pendant des millions d'années, à savoir la concentration de l'énergie solaire sous forme de pétrole, de charbon ou de gaz. A l'heure actuelle, deux pistes sont principalement étudiées pour soutenir la transition énergétique vers l'utilisation de ressources renouvelables : la première étant la génération décarbonée d'électricité (ou de chaleur) directement à partir du soleil, du vent ou encore des marées, puis le stockage de cette énergie sous des formes diverses et variées.^[17] La seconde étant le recours croissant à la biomasse non-alimentaire pour produire des biocarburants pour le transport ou encore des briques moléculaires de base utiles à l'industrie chimique (chimie lourde et/ou fine).^[18]

3.1. Production et stockage d'électricité à partir des sources renouvelables

En 2014, à l'échelle mondiale, 23 % de l'électricité mondiale était produite par des énergies renouvelables (incluant l'hydroélectricité) et les prévisions de l'agence internationale de l'énergie sont encourageants puisqu'elles porteraient ce chiffre à 26 % en 2020 et plus de 30 % à l'horizon 2040, une

conséquence de l'augmentation de la part de l'éolien et du photovoltaïque dont les sources (respectivement vent et rayonnement solaire) sont mieux réparties géographiquement que les ressources fossiles.^[19] Cependant, outre la nécessité d'améliorer les dispositifs techniques déjà existants, à savoir les éoliennes ou les panneaux solaires qui restent relativement onéreux, **l'intermittence** de ces sources d'énergie est un obstacle significatif à leur développement. En effet, la quantité d'électricité générée est inégalement répartie au cours du temps du fait notamment de contingences météorologiques (absence de soleil ou de vent par exemple), mais doit suivre la demande. On parle alors d'« énergies fatales ». Il est donc nécessaire de développer des systèmes efficaces de stockage de l'électricité qui permettent, en période de pic de production, de stocker l'énergie pour la libérer en période de forte consommation et/ou de faible production.

Le stockage de l'énergie, c'est-à-dire la transformation d'une forme d'énergie non immédiatement utile en une autre qui est contrôlable et maîtrisable, est largement pratiquée pour convertir des excédents d'énergie électrique en énergie mécanique (par exemple à l'aide d'une station de transfert d'énergie par pompage, STEP qui représente 99 % des moyens de stockage en France) ou électrochimique (batteries, condensateurs).^[20] Néanmoins ces méthodes de stockage de l'énergie électrique présentent ou bien des capacités limitées (cas des batteries dont l'amélioration est un sujet de recherche en constante expansion) ou nécessitent une géographie particulière (cas des STEP qui reposent sur la différence d'altitude de deux réserves d'eau). Dans le contexte du remplacement des ressources fossiles, notamment dans le domaine des transports dominé par les carburants liquides issus du pétrole, le stockage de l'électricité sous forme d'énergie chimique dans des composés tels que l'hydrogène moléculaire (H₂) ou le méthanol (CH₃OH) a également été proposé. A l'instar des hydrocarbures, ces produits chimiques peuvent être stockés et/ou transportés puis utilisés pour produire de l'électricité ou de la chaleur par combustion, mais aussi servir de matières premières à l'industrie chimique ou encore de carburants.

L'hydrogène est probablement le vecteur d'énergie le plus simple qui peut être produit à partir d'une source d'énergie électrique par électrolyse de l'eau, une technologie connue depuis plus d'un siècle. Bien qu'à l'heure actuelle environ 4 % de la demande en hydrogène soit satisfaite par électrolyse, le reste étant produit principalement par vaporeformage du méthane ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$), la part des recherches dévolues à l'amélioration des méthodes de craquage de l'eau à partir de sources d'énergie renouvelable est en constante augmentation.^[21] H₂ est en effet un des carburants les plus propres puisque sa combustion dans l'air ne libère que de l'eau et de la chaleur. Dans une pile à combustible, l'oxydation de l'hydrogène couplée à la réduction de l'oxygène permet également la production d'électricité. Une économie décarbonée basée sur l'hydrogène, comme proposée par J. Bockris, apparaît donc attractive pour supplanter les combustibles fossiles.^[22] Néanmoins, la nature gazeuse de H₂ dans les CNTP implique qu'il possède une faible densité d'énergie *volumique* (10 MJ.m⁻³ contre 32 MJ.m⁻³ pour le méthane et > 30 000 MJ.m⁻³ pour le diesel et l'essence) et doit donc à son tour être stocké, c'est-à-dire converti sous une autre forme plus dense en énergie (du point de vue *massique*). Les techniques

principalement étudiées à l'heure actuelle pour le stockage de l'hydrogène sont la cryo-compression à -253 °C ou la compression à des pressions de l'ordre de 350 à 700 bars.^[23] Ces méthodes sont très énergivores, ce qui limite leur généralisation dans le domaine de la production d'énergie à partir de H_2 . Par ailleurs, ce dernier étant un gaz inflammable et explosif qui peut facilement diffuser à travers un grand nombre de matériaux, les surcoûts associés à la gestion des risques sont conséquents. Enfin, l'hydrogène ne peut pas seul remplacer les ressources fossiles dans la production des produits chimiques qui sont principalement basés sur des squelettes carbonés.

Pour toutes ces raisons, d'autres moyens de stockage des électrons dans des liaisons chimiques sont envisagés. En particulier, la transformation du dioxyde de carbone en des vecteurs d'énergie plus denses ou en produits chimiques de base (synthons C_1) comme le méthanol, l'acide formique ou le méthane est de plus en plus étudiée.^[24] Un tel scénario, qui n'en est encore qu'à ses balbutiements en terme d'applications, est attractif à de multiples égards. En premier lieu, la conversion à **grande échelle** du CO_2 en carburants par apport d'énergie renouvelable (par exemple de l'électricité d'origine photovoltaïque) permettrait de résoudre à la fois le problème de la dépendance au pétrole et en grande partie celui des émissions de CO_2 puisque celles-ci deviendraient neutres d'un point de vue du bilan carbone global. Il est à noter cependant que cette dernière caractéristique ne tient que dans l'hypothèse d'une application du CO_2 dans le domaine de l'énergie et plus précisément des carburants. En effet, si la transformation du CO_2 n'était limitée qu'au domaine de la chimie par la production de produits chimiques de base, seul environ 1 % des émissions pourrait être effacée. Le marché des carburants présente quant à lui un volume environ 10 fois supérieur. Par ailleurs, le CO_2 étant largement abondant et équitablement réparti à l'échelle du globe, son prix et sa disponibilité, s'il passait du statut de déchet à celui de ressource, devraient rester stables et bas relativement aux ressources fossiles. Il s'agit en somme de créer un **cycle anthropique du carbone** dans lequel le CO_2 est continûment recyclé et qui s'établirait parallèlement à celui qui existe naturellement à travers la photosynthèse dans la biosphère et le phénomène de dissolution dans l'hydrosphère.

Pour illustrer l'intérêt d'une telle approche dans le contexte du développement durable, qui est aujourd'hui défini, selon l'INSEE, comme « un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs » et qui a été entériné par l'ONU lors du Sommet de la Terre à Rio en 1992, nous pouvons citer le concept popularisé par Georges Olah (Prix Nobel de chimie en 1994) d'« économie du méthanol » (**Figure I-6**).^[25] Dans celle-ci, les énergies fossiles sont entièrement remplacées par des renouvelables (solaire, éolien, hydraulique, géothermie) ou du nucléaire (4^{ème} génération) pour générer de l'électricité servant à convertir de l'eau en hydrogène par électrolyse et à utiliser ce dernier pour convertir le CO_2 en méthanol par hydrogénation (catalytique). Le méthanol, contrairement à l'hydrogène précédemment évoqué, est un liquide dans les CNTP, de toxicité comparable à l'essence, et possède ainsi une densité d'énergie *volumique* plus élevée (15600 MJ/m^3). Il peut être employé dans des piles à combustibles directes ou indirectes pour fournir de l'électricité^[26] et

également comme additif ou substitut à l'essence dans les moteurs à combustion. Outre son utilisation en tant que carburant, le méthanol est le plus simple des liquides organiques, produit à plus de 70 millions de tonnes par an, et précurseur d'une grande partie des produits chimiques de base utilisés par l'industrie chimique (notamment le formaldéhyde, l'acide acétique ainsi que l'éthène et le propène par le procédé *MTO* (*methanol to olefins*)).^[27]

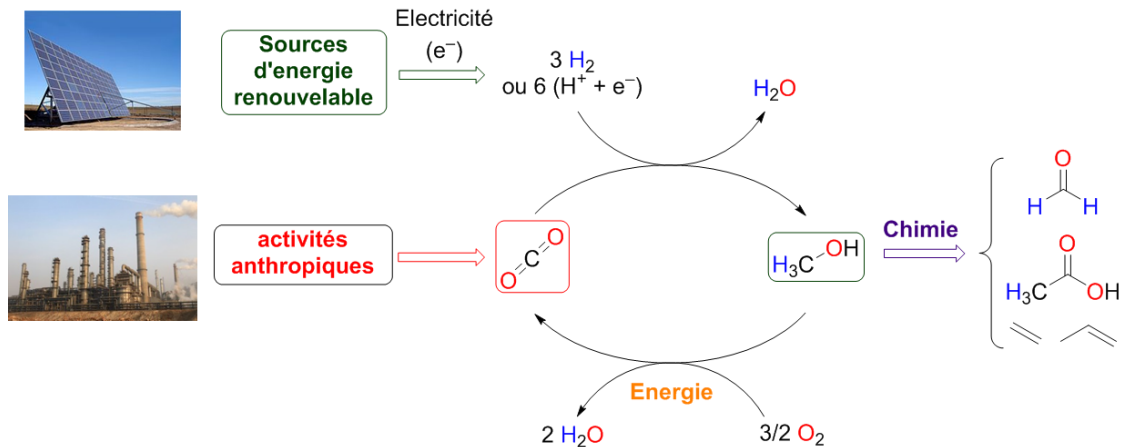


Figure I-6 : Représentation schématique de l'économie circulaire basée sur le méthanol à partir du CO₂.

3.2. Biomasse lignocellulosique comme source d'énergie et de produits chimiques

En parallèle de l'exploitation directe des sources d'énergies renouvelables intermittentes, la biomasse apparaît comme complémentaire en ce sens qu'elle est naturellement issue du stockage de l'énergie solaire par photosynthèse à partir de CO₂ et d'eau. Alors que sa combustion a depuis l'aube de l'Humanité été exploitée pour le chauffage ou encore la cuisson des aliments, la conversion de déchets lignocellulosiques en carburants et produits chimiques carbonés par des traitements biologiques ou chimiques est désormais largement envisagée dans le contexte des « bioraffineries »^[28] dont le fonctionnement est calqué sur les raffineries classiques utilisées par la pétrochimie. De telles unités de transformations de la biomasse sont déjà opérantes, comme en témoigne par exemple la production de biocarburants par la fermentation de monosaccharides issus de l'hydrolyse de la cellulose et de l'hémicellulose (bioéthanol produit à partir de canne à sucre au Brésil pour le transport automobile).^[29] En outre, la gazéification de la biomasse conduit au gaz de synthèse (CO + H₂) qui peut être utilisé pour la production de méthanol ou dans le procédé Fischer-Tropsch pour obtenir des hydrocarbures.^[30]

Par ailleurs, l'industrie chimique est largement impliquée dans le développement de ces bioraffineries puisqu'à partir de la cellulose, de l'hémicellulose ou de la lignine, qui sont les principaux composants de la biomasse *lignocellulosique*, il est possible de générer des composés dits « plateformes » à partir desquels une vaste diversité chimique peut être obtenue (**Figure I-7**), mimant ainsi ce que l'ensemble de la filière pétrochimique a mis en place depuis le début du XIX^{ème} siècle.^[31]

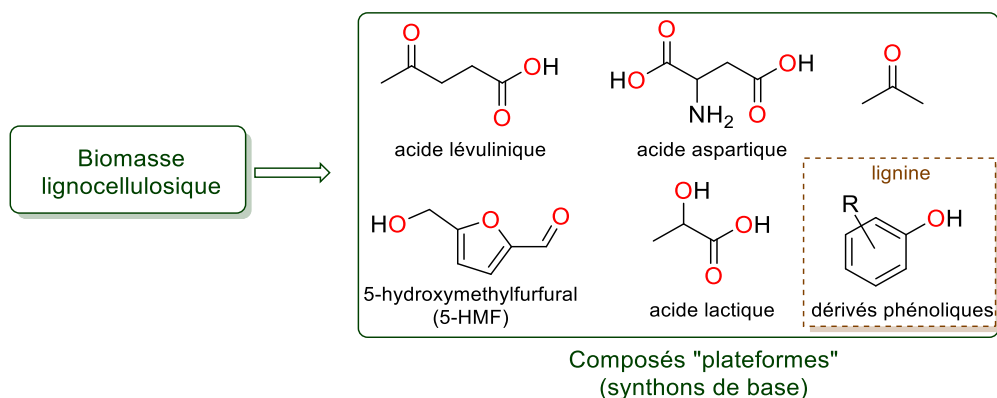


Figure I-7 : Exemples de molécules plateformes pouvant être obtenues à partir de la biomasse lignocellulosique par traitements chimiques ou biochimiques.

Il est à noter que la valorisation de la biomasse pour produire directement de l'énergie (filère dite bois-énergie), des carburants et même des produits chimiques de base est considérée comme renouvelable puisque le bilan carbone de cette opération est neutre. Le CO₂ ultimement libéré en fin de cycle par combustion est en effet réintégré dans la biomasse par photosynthèse. Il existe pourtant une contrainte majeure sur cette filière si elle venait à croître uniformément à l'échelle mondiale : pour être **durable**, il faudrait pouvoir compenser la consommation pour éviter la déforestation (qui est une source d'accumulation du carbone) et obtenir ainsi réellement des bilans neutres en carbone. De plus, les surfaces qui seraient requises pour les plantations en cas d'exploitation massive de la biomasse, même non-alimentaire, entreraient en compétition avec des terres arables, dont la qualité et la quantité diminuent du fait de la croissance démographique. Il est donc probable que la valorisation de la biomasse lignocellulosique ne viendra qu'en support d'un ensemble d'initiatives définissant un nouveau mix énergétique et de nouvelles sources de matières premières pour la chimie.

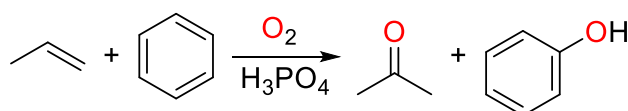
Chapitre 1 : La réduction de liaisons C–O (π et σ) dans le contexte de la valorisation des ressources renouvelables

1. De l'importance des méthodes de réduction pour la valorisation des renouvelables

Dans le préambule, nous avons brièvement évoqué deux stratégies activement poursuivies pour diminuer notre dépendance aux ressources fossiles, à savoir le stockage chimique des énergies renouvelables, par exemple dans H_2 ou le méthanol ainsi que l'exploitation du contenu énergétique et moléculaire (*via* la formation des molécules plateformes) de la biomasse lignocellulosique. De manière générale, l'établissement d'un cycle anthropique du carbone par la valorisation du CO_2 ou des dérivés de la biomasse implique la transformation de molécules oxygénées, généralement stables (d'un point de vue thermodynamique) dont le degré d'oxydation (DO) moyen des atomes de carbone est supérieur à celui des hydrocarbures fossiles. Par exemple, dans l'octane (C_8H_{18}), le DO moyen du carbone est de $-2,25$ et de -4 dans le méthane alors qu'il est de $+4$ dans le CO_2 ou encore 0 dans le glucose ($C_6H_{12}O_6$) et $-0,4$ dans l'acide lévulinique.

En conséquence, la préparation de synthons de base par les industries pétrochimique et/ou chimique a toujours reposé et repose encore en grande partie sur des procédés d'oxydation des hydrocarbures, principalement issus du raffinage du pétrole. A titre d'exemple, nous pouvons citer deux grands procédés permettant respectivement d'obtenir l'acétone et le phénol (procédé au cumène ou procédé Hock)^[32] ou la cyclohexanone par oxydation du cyclohexane en présence d'un catalyseur de cobalt (**Figure I-8**).^[33]

Procédé au cumène :



Oxydation du cyclohexane :

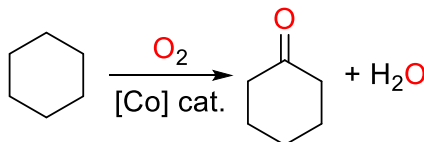


Figure I-8 : Préparation de l'acétone et du phénol par le procédé au cumène et de la cyclohexanone par oxydation aérobie du cyclohexane.

A contrario, l'obtention de carburants ou de divers produits chimiques à partir de matières premières renouvelables et oxygénées nécessite fondamentalement des réactions de désoxygénation, qui dans grand nombre de cas consistent à remplacer une ou plusieurs liaison(s) C–O (π et/ou σ) par une (des) liaison(s) C–H, c'est-à-dire d'effectuer une **réduction**. Par exemple, dans le cadre de l'économie basée sur le méthanol, G. Olah propose de produire ce dernier par hydrogénation catalytique du CO_2 , qui est

une réaction de réduction à 6 électrons. De la même manière, la réduction des fonctions biogéniques (acides carboxyliques, carbonyles, alcools, éthers) présentes dans les molécules plateformes issues de la biomasse lignocellulosique permet d'introduire de la diversité chimique (**Figure I-9**). A titre d'illustration, la réduction du 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) permet d'obtenir le diméthylfurane, qui a été proposé comme biocarburant de 3^{ème} génération^[34], et peut également servir directement en chimie fine^[35]. Par ailleurs, la réduction de l'acide lévulinique conduit notamment à la γ -valérolactone qui possède des propriétés organoleptiques recherchées et qui a été proposée comme solvant « vert » pour la chimie organique.^[36]

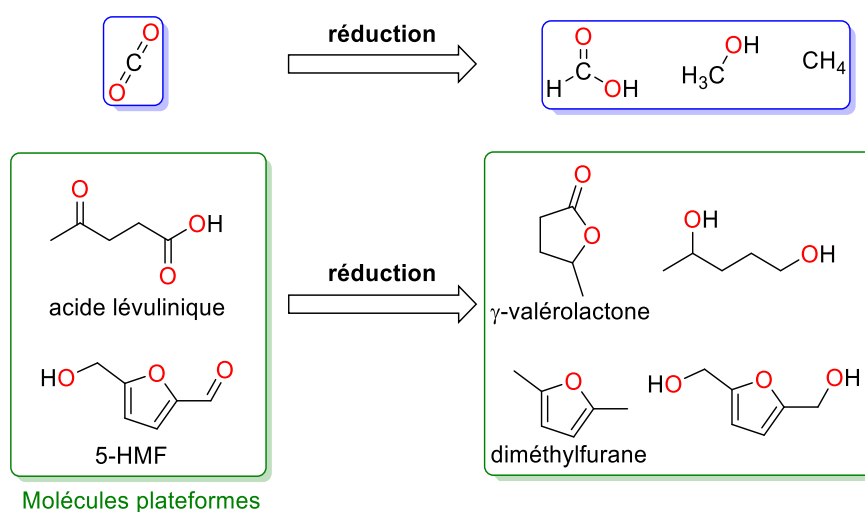
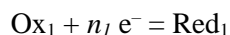


Figure I-9 : Exemples de réductions du CO₂ en composés C₁ de base ou de molécules plateformes issues de la biomasse.

Ainsi, la transition énergétique s'accompagnera très probablement, dans le domaine de la chimie, d'un changement de paradigme caractérisé par l'augmentation du nombre de processus réducteurs relativement aux procédés oxydatifs développés dans le cadre de la chimie pétrosourcée. L'établissement d'une industrie chimique durable^[37], c'est-à-dire qui minimise l'impact environnemental de son activité en réduisant à la fois sa dépendance aux matières premières non-renouvelables et ses dépenses énergétiques, dépendra donc en partie du développement de méthodes de réductions des renouvelables avec une efficacité énergétique optimale.

Du point de vue le plus général, la réduction d'un oxydant quelconque (Ox₁) correspond à un gain net d'électron(s) (par transfert réel ou non) selon la demi équation électronique :



En chimie organique, la définition généralement acceptée est équivalente, bien que plus restrictive puisqu'elle est centrée sur le changement de DO du carbone. Dans ce cas, une réduction correspond à la diminution du nombre de substituants plus électronégatifs que le carbone (O, Cl ou Br par exemple) au profit d'atomes plus électropositifs (e.g. H), c'est-à-dire une diminution du DO du carbone.

La source d'électrons, c'est-à-dire le réducteur peut être classé en deux grands types. En premier lieu, le courant électrique est le « réducteur » le plus simple en ce sens qu'il est produit par des mouvements de porteurs de charges, incluant les électrons qui peuvent donc être employés par l'intermédiaire d'une électrode dans des réductions *électrochimiques* (électrolyse principalement). Dans le second, les électrons sont stockés dans des composés moléculaires ou des atomes qui spontanément ou par apport d'un stimulus externe (par exemple un photon) peuvent transférer, généralement en solution, un ou plusieurs électrons à un oxydant (organique ou inorganique). Il est utile de distinguer à cet égard les réducteurs chimiques monoélectroniques^[38] (par exemple les métaux alcalins au DO 0 comme le sodium métallique Na^0) des réducteurs biélectroniques que sont principalement les composés contenant au moins un hydruure (formellement H^- c'est-à-dire $\text{H}^+ + 2\text{e}^-$). Alors qu'avec les premiers (ou directement par électrochimie), des intermédiaires réactionnels radicalaires sont généralement formés, les seconds sont engagés dans des réactions ioniques impliquant des intermédiaires chargés.^[39]

L'avantage des donneurs d'hydruure pour la réduction de liaisons C–O se comprend aisément dans le contexte de la réduction du CO_2 . En effet, si cette dernière est réalisée par une succession de transferts monoélectroniques (couplés à des transferts de proton), les transferts impairs produiront nécessairement des espèces à couche ouverte (e.g. $\text{CO}_2^{\bullet-}$). En plus d'être thermodynamiquement très instable (par exemple $E^0(\text{CO}_2/\text{CO}_2^{\bullet-}) = -2,14 \text{ V vs. ECS}$)^[40], la cinétique de formation de $\text{CO}_2^{\bullet-}$ est lente (importantes surtensions) et s'accompagne de faibles sélectivités. Ceci est également vrai lors de la réduction des cétones par électrochimie ou par des métaux dissous. En présence d'une source de protons, ces réactions conduisent très souvent à des produits de dimérisation (e.g. pinacols) des radicaux formés suite au premier transfert d'électron^[41] plutôt qu'aux alcools correspondants. Bien que l'emploi de catalyseurs puisse minimiser ces inconvénients, notamment en stabilisant les intermédiaires à couches ouvertes ou en stockant sur le métal les électrons sous forme d'hydruure, l'utilisation directe d'une source d'hydruure permet de s'affranchir de l'ensemble de ces limitations.^[42]

Le but de ce chapitre est ainsi de discuter différentes méthodes de réduction chimique de liaisons C–O (π et σ) en liaisons C–H par des **transferts d'hydruure** dans le contexte de la valorisation des ressources renouvelables que sont par exemple le CO_2 ou les dérivés d'acides carboxyliques biogéniques (e.g. acide lévulinique). Alors que le choix d'un réducteur chimique est généralement guidé par son coût, sa disponibilité ou encore sa réactivité, il nous a paru important d'ajouter une discussion sur sa **renouvelabilité** dont la définition dans le contexte de **réductions durables** sera donnée par la suite. Notons qu'il existe des différences d'exigence selon que la réduction est à visée énergétique (par exemple pour la production de carburant) ou chimique (obtention de synthons). En effet, les contraintes sont différentes dans ces deux cas puisque les carburants s'obtiennent sur de larges volumes, à partir de molécules faiblement fonctionnalisées et les réductions doivent avant tout présenter une grande efficacité énergétique. Pour la synthèse de produits chimiques, à l'efficacité énergétique^[43] toujours

désirable, se rajoutent des exigences de sélectivité (chimio-, stéréo-, régio-) lorsque les substrats de base sont polyfonctionnels et/ou prochiraux.

2. Spécifications pour le développement de donneurs d'hydrure renouvelables

2.1. Illustration sur les hydrures du groupe 13

Les hydrures du groupe principal, en particulier du groupe 13 (bore et aluminium) tels que le borohydrure de sodium (NaBH_4) ou le tétrahydroaluminat de lithium (LiAlH_4) sont parmi les réducteurs les plus usités, notamment à l'échelle du laboratoire ou dans l'industrie pharmaceutique.^[44] Outre le fait qu'ils sont largement disponibles commercialement à des prix relativement bas (13 euros.mol⁻¹ pour NaBH_4 , Aldrich 2017), la grande diversité de ces réactifs dont les propriétés réductrices peuvent être contrôlées par divers substituants (**Figure I-10**) permet en effet la réduction de carbonyles, de dérivés d'acides carboxyliques ou encore d'époxydes dans des conditions douces (25 °C) et avec des sélectivités contrôlables.^[45]

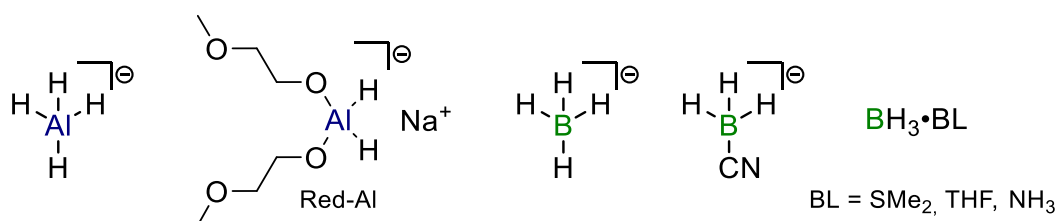
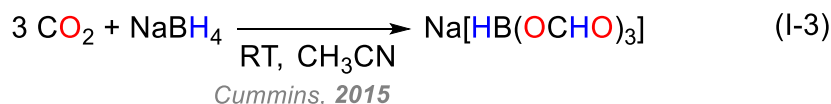
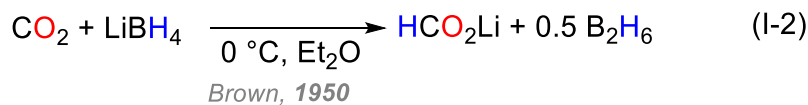
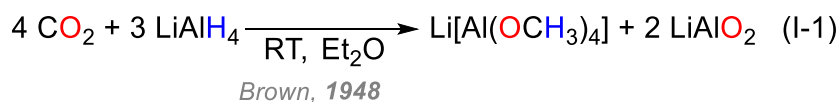


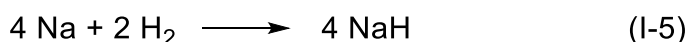
Figure I-10 : Exemples d'hydrures du groupe 13 utilisés comme réducteurs en chimie organique

Dès la fin des années 1940, les propriétés réductrices de ces composés (LiAlH_4 et LiBH_4) ont été mises à profit pour la réduction du CO_2 . En fonction des conditions réactionnelles employées, à savoir la température ou le rapport CO_2 /hydrure, différents intermédiaires comme les formiates (HCOO), acétals (OCH_2O) ou méthanolates (CH_3O) ont pu être isolés (équations I-1 et I-2 ci-dessous).^[46] En 2015, Cummins *et al.* ont revisité la réduction de CO_2 avec NaBH_4 et isolé le tris(formyloxy)hydruroborate de sodium $\text{Na}[\text{HB}(\text{OCHO})_3]$ qui se forme comme produit majoritaire dans l'acétonitrile à température ambiante et sous une pression en CO_2 de 20 bar (Equation I-3).^[47] Le CO_2 présentant le degré d'oxydation du carbone (+ IV) le plus élevé et étant à la fois thermodynamiquement ($\Delta_f G^0(\text{CO}_2) = -394,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ contre $\Delta_f G^0(\text{CH}_4) = -50,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et cinétiquement stable, ces quelques exemples sont représentatifs de la forte réactivité des hydrures – anioniques – du groupe 13 dans des réactions de transfert d'hydrures sur des liaisons $\text{C}=\text{O}$. En particulier, ces réactions s'effectuent à température ambiante et en l'absence de tout catalyseur, traduisant un avantage cinétique indéniable des hydrures de bore et d'aluminium lors de la réduction de liaisons $\text{C}=\text{O}$ qui a pour origine la forte polarité de la liaison $\text{B}-\text{H}$ ou $\text{Al}-\text{H}$.



D'un point de vue thermodynamique, les couples redox du CO_2 impliquant l'acide formique, le monoxyde de carbone, le méthanol ou le méthane sont tous compris entre $-0,17 \text{ V}$ et $+0,17 \text{ V}$ (voir **Figure I-11**). La grande réactivité des hydrures d'aluminium vis-à-vis du CO_2 , et plus généralement de tout oxydant présentant au moins une liaison $\text{C}=\text{O}$ s'explique en partie par leur potentiel redox très négatif. Pour AlH_4^- , on peut formellement estimer celui-ci à $E^0(\text{Al}^{3+}, \text{H}_2/\text{AlH}_4^-) = -1,78 \text{ V}$ (vs. ENH à $\text{pH} = 0$).^[48] Ainsi, pour la réduction du CO_2 par AlH_4^- , des surtensions supérieures à 1 V sont observées, c'est-à-dire que ces réactions sont largement exergoniques ($\Delta_r G^0 < -50 \text{ kcal.mol}^{-1}$) alors même qu'une différence de l'ordre de 4 kcal.mol^{-1} suffit à rendre une réaction quantitative d'après la loi d'action des masses (soit environ 100 mV pour une réaction mettant en jeu le transfert de 2 électrons). En conséquence, la réduction du CO_2 par les hydrures d'aluminium implique de larges pertes énergétiques (sous forme de chaleur). Les mêmes raisonnements s'appliquent à l'anion BH_4^- bien que les pertes énergétiques lors des réductions soient plus faibles qu'avec AlH_4^- puisque les potentiels d'oxydoréduction sont plus proches des couples du CO_2 ($E^0_{(\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_4^-, \text{OH}^-)} = -1,24 \text{ V}$ à $\text{pH} = 14$ et $E^0_{(\text{B}(\text{OH})_3, \text{H}^+/\text{BH}_4^-)} = -0,48 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ vs. ENH ou encore $E^0_{(\text{NaBO}_2, \text{H}_2/\text{NaBH}_4)} = -0,72 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ vs. ENH). Notons que ces couples redox sont plus réalistes que celui sélectionné pour AlH_4^- du fait de la formation des liaisons $\text{B}-\text{O}$ dans $\text{B}(\text{OH})_3$ ou $\text{B}(\text{OH})_4^-$ qui se retrouvent après réduction (et/ou hydrolyse).

Un corolaire à ce qui précède est que NaBH_4 et plus généralement l'ensemble des hydrures du groupe principal sont obtenus industriellement par des procédés très énergivores développés pour la plupart dans les années 1940. Par exemple, le procédé développé par Brown et Schlesinger,^[49] publié en 1953 et encore aujourd'hui largement employé repose sur l'électrolyse du chlorure de sodium (NaCl) en sodium métallique (Na) dans laquelle la tension effectivement appliquée surpasse largement le potentiel d'équilibre du sodium, déjà très bas ($E^0_{(\text{Na}^+/\text{Na})} = -2,71 \text{ V}$ vs. NHE). Le sodium est par la suite réoxydé à haute température ($250\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$) sous hydrogène (I-5) en l'hydrures de sodium (NaH), lequel est finalement mis en réaction avec le borate de triméthyle ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) pour obtenir NaBH_4 (Eq. I-6). Du fait de l'excès de sodium par rapport au bore (ratio 4 : 1) dans cette dernière étape, l'énergie initialement apportée lors de l'électrolyse est en fait perdue au trois-quarts lors de la synthèse de NaBH_4 .



Outre les problèmes énergétiques susmentionnés, un autre inconvénient caractérise les réducteurs du type de NaBH_4 ou LiAlH_4 : la réduction de substrats oxygénés avec ces donneurs d'hydrure conduit éventuellement après hydrolyse (ou alcoololyse) à la formation d'une quantité stœchiométrique de sels de bore ou d'aluminium qui ne sont recyclables qu'au détriment d'importants coûts énergétiques (par exemple selon l'Eq. I-6 ci-dessus).^[50]

2.2. Définition d'un réducteur chimique renouvelable

A partir de ces considérations, il est possible de préciser les spécifications d'un réducteur idéal pour la conversion des liaisons C–O dans les ressources renouvelables carbonées. En premier lieu, d'un point de vue thermodynamique, le potentiel d'oxydoréduction (déterminé expérimentalement ou calculé) du donneur d'hydrure (**E–H**) doit être légèrement plus faible que ceux des liaisons C=O ou C–O dont les couples redox $\text{CO}_2/\text{HCO}_2\text{H}$ (clivage C=O) et $\text{HCO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{OH}$ (clivage C–O) sont représentatifs. Ceci permet d'éviter des pertes énergétiques importantes en ne fournissant qu'une quantité suffisante d'énergie pour rendre les réactions quantitatives. En pratique, les réducteurs présentant des potentiels redox inférieurs à $-0,5 \text{ V}$ (vs. ENH à $\text{pH} = 0$) sont à éviter au vu des potentiels d'oxydation de la majorité des liaisons CO dans des composés organiques ou le CO_2 (**Figure I-11**, échelle de droite). Enfin, la forme oxydée du réducteur (**E–O**) doit pouvoir être recyclée en la forme réductrice de départ (**E–H**) à l'aide d'une source d'énergie renouvelable décarbonée avec une efficacité énergétique maximale de manière à assurer l'économie d'atome du procédé (**Figure I-11**, cycle de droite). Puisque les sources naturelles de l'élément **E** sont le plus souvent oxydées i.e. oxygénées (Tableau I-1), l'assertion précédente est en première approximation équivalente à dire que **E–H** peut être préparé par des méthodes dont le coût énergétique ne surpasse pas largement celui dépensé lors des étapes de réductions.

Tableau I-1 : Occurrence naturelle des éléments Al, B, Si, Sn, C et H.

Élément	Source naturelle
Aluminium	Alumine (Al_2O_3)
Bore	Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$)
Silicium	Silice (SiO_2)
Étain	Dioxyde d'étain (SnO_2)
Carbone	CO_2 ou hydrocarbures fossiles
Hydrogène	H_2O

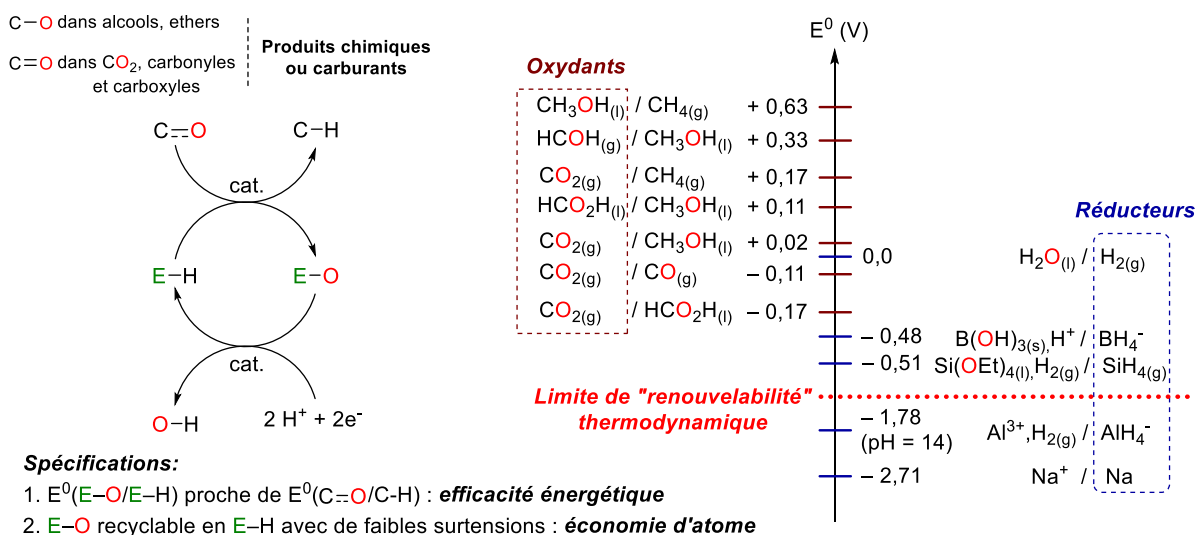


Figure I-11 : Spécifications d'un réducteur adapté à la réduction de liaisons C–O (π et σ) dans le contexte de la valorisation de matières premières renouvelables et données thermodynamiques d'une sélection de réducteurs communs.

Seront donc considérées comme **durables**, des réductions qui emploient des réducteurs **renouvelables** répondant aux spécifications précédentes, c'est-à-dire qui d'une part assurent des bilans énergétiques équilibrés en étant adaptés aux substrats à réduire (donc il ne peut exister de réducteur « universel » comme LiAlH₄) et qui peuvent être obtenus et/ou recyclés avec de faibles surtensions, typiquement par électrolyse à partir d'électricité d'origine renouvelable.

D'un point de vue cinétique, le réducteur E–H est idéalement, mais non nécessairement polarisé de manière à faciliter le transfert de l'hydrure (i.e. le clivage de E–H) directement à un oxydant organique ou à un catalyseur. Cette caractéristique peut être ajusté par la modification de l'élément E et/ou de ses substituants. Par exemple, un atome électropositif (par exemple le bore ou le silicium) renforce le caractère hydrure de la liaison **E–H** et dans le même temps améliore l'affinité de E pour l'oxygène. Notons toutefois que si cette dernière devient trop importante, l'étape de recyclage et/ou de formation de **E–H** s'en trouvera mécaniquement plus difficile. L'emploi d'un catalyseur dans les étapes de réduction, mais aussi de formation/recyclage de **E–H** sera donc en pratique nécessaire pour pouvoir travailler dans des conditions douces.

Dans la suite, nous illustrerons ces spécifications en nous concentrant sur deux réducteurs communément employés en chimie de réduction à savoir l'hydrogène et l'acide formique. Les avantages et les inconvénients de ces derniers seront brièvement analysés dans le contexte de la réduction renouvelable de liaison C=O à partir d'exemples choisis puis seront confrontés aux donneurs d'hydrures que sont les hydroboranes et les hydrosilanes. Cela conduira à présenter le sujet de ma présente thèse et ses développements dans les chapitres subséquents.

3. Réduction par hydrogénation catalytique

L'hydrogène moléculaire (H_2) répond largement aux critères de renouvelabilité établis précédemment. En effet, bien qu'encore largement obtenu à partir des ressources fossiles par vaporeformage du méthane en présence d'eau, l'électrolyse de l'eau pourrait à terme devenir compétitive, tout comme la gazéification de la biomasse.^[51] L'eau étant par ailleurs le seul sous-produit qui se forme lors des réactions de réduction (par exemple par réduction du CO_2 en méthanol), l'hydrogène est donc « recyclable » par électrolyse. De plus, le potentiel standard du couple H_2O/H_2 étant proche de celui de la plupart des oxydants organiques, les pertes énergétiques lors des réactions sont théoriquement minimales (voire inexistantes car certaines réactions sont endergoniques dans les conditions standard et nécessitent donc l'apport d'un surplus d'énergie). Cela revient à dire que l'ensemble du contenu énergétique de H_2 est théoriquement transféré sous forme d'énergie chimique à un oxydant et non perdu par dissipation thermique.

Chimiquement, H_2 est un gaz apolaire présentant une liaison σ relativement forte ($D_0 = 104 \text{ kcal.mol}^{-1}$).^[52] Pour ces raisons, H_2 est cinétiquement inerte et l'emploi de catalyseurs est nécessaire pour réaliser l'hydrogénation de substrats organiques qui s'effectue généralement après la formation d'une espèce réductrice (e.g. un métal hydrure $M-H$) par la rupture de la liaison $H-H$.^[53] En ce qui concerne la réduction de fonctions polaires comme les cétones, une avancée majeure a été réalisée par Noyori *et al.* au début des années 1990.^[54] Ces auteurs ont en effet montré que des complexes de ruthénium substitués par des diphosphines (par exemple le BINAP) et des diamines (par exemple la 1,2-diphényléthylènediamine, DPEN) chirales permettent l'hydrogénation énantiosélective de cétones aromatiques (**Figure I-12**) avec des activités catalytiques très importantes (TON_{max} de 2 400 000 pour l'hydrogénation de l'acétophénone).^[55] Cette réaction (et ses variantes) a depuis lors été appliquée industriellement, en particulier dans l'industrie pharmaceutique et sert généralement de test pour évaluer de nouveaux catalyseurs d'hydrogénation, tant du point de vue de l'activité que de la (stéréo)sélectivité.

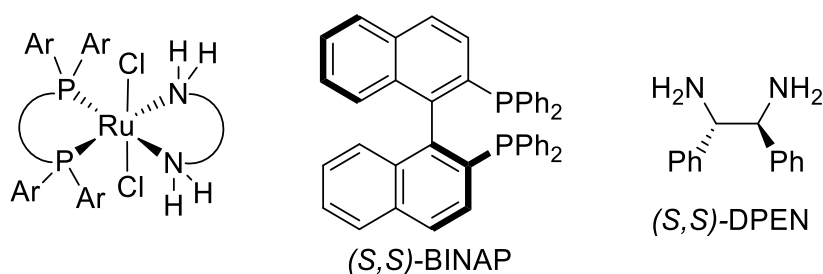


Figure I-12 : Structure des complexes $trans\text{-Ru}^{II}Cl_2(\text{diphosphine})(\text{diamine})$ employés comme catalyseurs d'hydrogénation des cétones aromatiques.

A contrario, la réduction par hydrogénation de fonctions plus oxydées comme les dérivés d'acides carboxyliques ou le CO_2 reste relativement peu développée. Ces réactions sont en effet particulièrement difficiles du fait de la faible électrophilie de ces substrats et de la nécessité de transférer successivement plusieurs hydrures.^[56] A cet égard, les premiers exemples d'hydrogénation d'esters non activés ont été

décrits en 2006 et 2007 par les groupes de Milstein puis de Saudan (**Figure I-13**).^[57] Dans les deux cas, les catalyseurs utilisés sont des complexes de ruthénium où le métal est ligandé par un pinceur PNN (**1**) (PNN = 2-(di-*tert*-butylphosphinométhyle)-6-(diéthylaminométhyle)pyridine) ou deux amino-phosphines bidentées (**2**). Dans ce dernier cas, il est intéressant de noter que la substitution des deux amino-phosphines par un ligand diamine et un ligand diphosphine conduit à une activité catalytique nulle vis-à-vis des esters alors même que ces complexes, initialement publiés par Noyori *et al.*, sont très efficaces pour l'hydrogénation des cétones (**Figure I-12** ci-dessus). Récemment, d'autres complexes de métaux de la première ligne tels que le fer^[58] (**3**) et le manganèse^[59] (**4**) se sont avérés actifs dans l'hydrogénation des esters. Le ligand tridenté utilisé est similaire dans les deux cas, basé sur un motif PNP aliphatique dont nous reparlerons au chapitre IV.

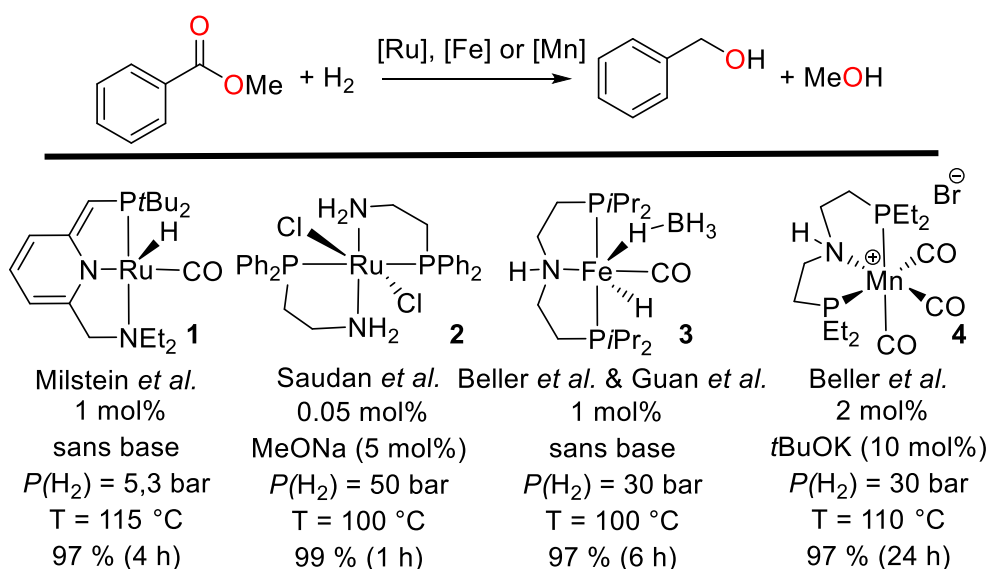


Figure I-13 : Systèmes catalytiques décrits dans la littérature pour l'hydrogénation du benzoate de méthyle.

Plus encore que la réduction des dérivés d'acides carboxyliques, l'hydrogénation du CO_2 pose de nombreuses difficultés, notamment l'activation cinétique de deux gaz apolaires alors que les produits de réduction tels que l'acide formique (AF), le méthanol, le monoxyde de carbone ou l'eau sont polaires et sont ainsi *a priori* plus réactifs vis-à-vis du système catalytique employé. De plus, l'hydrogénation du CO_2 en acide formique, CO ou en formaldéhyde est endergonique (dans les conditions standard, cf. les potentiels redox sur la **Figure I-11**) et ceci rajoute ainsi une contrainte thermodynamique en sus des défis cinétiques. Néanmoins, l'hydrogénation du CO_2 en AF, qui est exothermique mais globalement endergonique du fait d'une contribution entropique défavorable ($\Delta H^0 = -31,2$ kJ.mol⁻¹ mais $\Delta G^0 = +32,9$ kJ.mol⁻¹ à 25 °C et pH = 0) peut être rendue thermodynamiquement favorable par l'ajout d'une base de Brønsted (pour $\text{NH}_{3(\text{aq})}$, $\Delta H^0 = -84,3$ kJ.mol⁻¹ et $\Delta G^0 = -9,5$ kJ.mol⁻¹ à 25 °C) ou dans un milieu très polaire (dans l'eau, $\Delta G^0 = -4,0$ kJ.mol⁻¹ à 25 °C).^[60]

Dans ces conditions réactionnelles, de nombreux catalyseurs homogènes ont émergés. Citons par exemple le complexe trihydrure d'iridium supporté par le ligand pince PNP (2,6-

bis(diisopropylphosphinométhyl)pyridine) décrit par Nozaki *et al.* en 2009 et qui à ce jour est le catalyseur le plus actif pour l'hydrogénation du CO₂ en dérivés de l'acide formique (**Figure I-14**).^[61] Des TONs très importants de 3 500 000 et des TOFs de 150 000 h⁻¹ ont en effet été obtenus en solution aqueuse basique (KOH) à 120 °C après 48h de réaction sous une pression totale de 60 bar (30/30 CO₂/H₂). Le produit de réaction est alors le formiate de potassium HCO₂K, qui en présence d'un acide fort (par exemple HCl) peut libérer l'acide formique HCOOH.

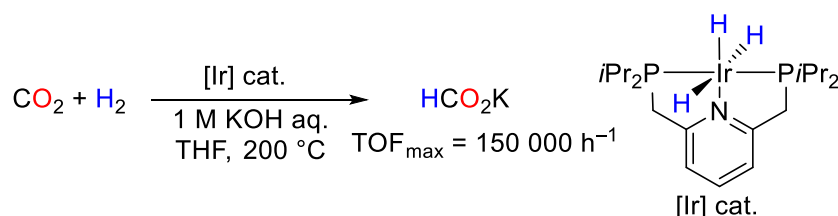


Figure I-14 : Hydrogénation du CO₂ en formiate de potassium catalysée par un complexe trihydruure d'iridium

Notons également la découverte récente d'un catalyseur à base de ruthénium qui permet d'effectuer la réaction d'hydrogénation du CO₂ en solution aqueuse sans additif basique. Le groupe de Laurenczy a en effet montré que sous une pression totale de 100 bar (50/50 CO₂/H₂), le complexe RuCl₂(PTA)₄ (PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) effectue jusqu'à 159 rotations et l'acide formique HCOOH est obtenu à une concentration de 0,1 M dans l'eau. Si le DMSO est utilisé comme solvant, des TONs de 475 peuvent être atteints.^[60] Des complexes de manganèse(I),^[62] de fer(II),^[63] de cuivre(I),^[64] de nickel(II)^[65] ou de cobalt(I)^[66] ont également été décrits.

L'hydrogénation du CO₂ en méthanol est nettement moins développée que son pendant à 2 électrons alors qu'elle est légèrement exergonique ($\Delta G^0 = -17,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 25 °C et pH = 0). Le premier catalyseur capable d'effectuer la réduction du CO₂ en méthanol a été rapporté par Sasaki *et al.* en 1993.^[67] Ces derniers ont utilisé le complexe carbonyle Ru₃(CO)₁₂ en présence d'un sel d'halogénure (KI) pour obtenir du méthanol comme produit majoritaire en mélange avec d'autres produits de réduction tels que le monoxyde de carbone CO ou le méthane. La réaction est conduite dans la NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone) à 240 °C pendant 3 h sous 80 bar d'un mélange CO₂/H₂ (1:3). Cette réaction a été remise au goût du jour en 2011 par le groupe de Sanford. Ces derniers ont mis au point un système catalytique complexe constitué de 3 catalyseurs différents.^[68] Chacun des trois catalyseurs est capable d'effectuer une étape de réduction différente. L'hydrogénation du CO₂ en acide formique HCOOH est catalysée par le complexe de ruthénium (PMe₃)₄Ru(Cl)(OAc). L'acide formique produit dans cette étape est alors estérifié en présence du méthanol (solvant) et d'une quantité catalytique de triflate de scandium Sc(OTf)₃ jouant le rôle d'acide de Lewis. Enfin, le troisième complexe, (PNN)Ru(CO)(H) (PNN = 6-di-tert-butylphosphinométhyl-2,2'-bipyridine), permet l'hydrogénation du formiate de méthyle en méthanol. Pour assurer la compatibilité entre les trois catalyseurs et les différentes espèces en présence dans le milieu réactionnel, la réaction est conduite dans un système à double chambre à 135 °C pendant

16 h pour obtenir le méthanol avec un TON maximum de 2,5. Des pressions en CO_2 et H_2 de 10 et 30 bars respectivement doivent être maintenues pour obtenir des rendements corrects en méthanol.

Afin d'éviter l'utilisation de 3 catalyseurs métalliques, Leitner, Klankermayer *et al.* ont développé un système catalytique basé sur l'utilisation du seul complexe de ruthénium [(triphos)Ru(TMM)] (**5**) (TMM = triméthylèneméthane, triphos = 1,1,1-tris(diphénylphosphinométhyl)éthane) qui, en présence d'acide triflimique (HNTf_2), permet d'obtenir le méthanol avec des TON allant jusqu'à 221 (**Figure I-15**).^[69] La réaction se déroule dans le THF à 140°C sous une pression totale de 80 bar (60 bar de H_2 et 20 bar de CO_2). A l'heure actuelle, ce système catalytique est le seul qui permet l'hydrogénation en phase homogène du CO_2 en méthanol.^[70] D'autres systèmes permettant la réduction de dérivés du CO_2 tels que les carbonates ou les carbamates formés *in situ* par réaction avec respectivement des alcools ou des amines ont été décrits, notamment par les groupes de Sanford, Olah et Milstein.^[71]

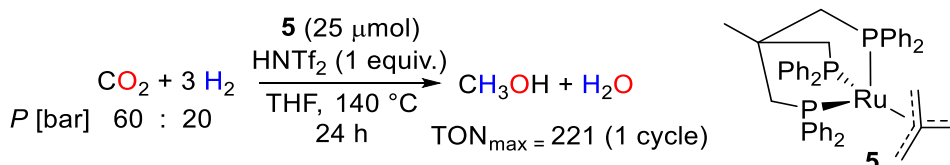


Figure I-15 : Hydrogénation du CO_2 en méthanol catalysé par le complexe de ruthénium [(triphos)Ru(TMM)] (**5**).

Les exemples précédents montrent que l'utilisation de l'hydrogène comme réducteur n'est pas exempte de limitations. D'un point de vue thermodynamique, certaines transformations sont endergoniques (ou faiblement exergoniques) et imposent donc de véritables contraintes quant aux conditions expérimentales qui se traduisent la plupart du temps par des hautes pressions et des températures de travail élevées (typiquement > 50 bar et $> 100^\circ\text{C}$). Bien que l'hydrogène soit le réducteur le plus vertueux en terme d'économie d'atome, l'utilisation de hautes pressions limite les rendements faradiques d'hydrogénation du fait du large excès d'hydrogène par rapport aux substrats et impose des équipements spécialisés et des mesures de sécurité renforcées (H_2 est explosif à partir de faibles concentrations dans l'air). Cinétiquement, le transfert de plus de 2 électrons, c'est-à-dire d'au moins deux molécules de H_2 , s'avère ardu comme en témoigne l'hydrogénation du CO_2 en méthanol ou celle des dérivés d'acide carboxylique et reste en conséquence en grande partie l'apanage de catalyseurs dérivés de métaux nobles tels que l'iridium ou le ruthénium. Notons toutefois l'apparition d'un nombre grandissant de catalyseurs basés sur des métaux non nobles pour les réductions à 2 électrons en AF ou ses dérivés, notamment le fer et même de catalyseurs non métalliques pour l'hydrogénation des fonctions carbonyles^[72] (paires de Lewis frustrées).

L'utilisation de substituts liquides de l'hydrogène comme réducteurs (donneurs d'hydrogène) peut dans certains cas permettre de contourner ces limitations et en même temps introduire de nouvelles sélectivités et/ou réactivités en chimie de réduction.

4. Hydrogénation par transfert avec l'acide formique

4.1. Généralités sur l'acide formique

A l'instar de l'hydrogène, l'AF est principalement produit à partir de technologies fossiles par carbonylation du méthanol (lui-même d'origine fossile) puis hydrolyse du formiate de méthyle **Figure I-16** à une échelle de l'ordre de 697 kt.an⁻¹ (2013), essentiellement à des fins de conservation alimentaire ou pour le tannage du cuir.^[73] Cependant, des méthodes de préparation alternatives basées sur des ressources renouvelables comme la biomasse ou le CO₂ apparaissent comme viables économiquement et technologiquement sur le court et moyen terme.

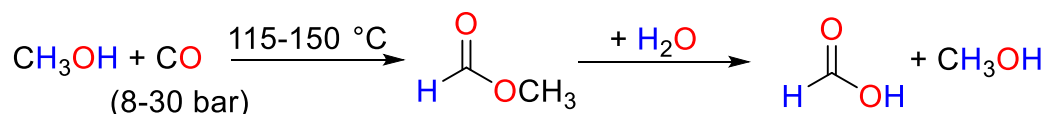


Figure I-16 : Production de l'AF par carbonylation du méthanol puis hydrolyse du formiate de méthyle.

Par exemple, Wasserscheid *et al.* ont utilisé le polyoxométalate de type Keggin H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ comme catalyseur d'oxydation de glucides biosourcées en AF et CO₂ en présence d'oxygène. Dans ces conditions (connues sous le nom de procédé OxFA), des rendements en AF de l'ordre de 19 % massique sont obtenus à partir de sources complexes de biomasse comme la sciure de peuplier.^[74] Un procédé similaire a été mis au point par Jin *et al.* dans lequel le glucose est oxydé en l'absence de catalyseur et dans des conditions hydrothermales (250 °C) en présence d'eau oxygénée comme oxydant.^[75] L'AF peut aussi être produit directement à partir du CO₂, par hydrogénation catalytique comme discuté dans la partie précédente ou par électro-réduction à 2e⁻.^[76] Cette dernière stratégie complémente l'hydrogénation directe et est prometteuse en terme d'applications. En effet, les systèmes actuellement développés (électrodes, électrocatalyseurs...) démontrent déjà des activités très importantes (faibles surtensions, rendements faradiques élevés) et de bonnes sélectivités pour l'obtention de l'AF ou de formiates.^[77]

La capacité de l'AF à transférer un équivalent d'hydrogène à des oxydants organiques et ainsi d'agir comme réducteur en chimie organique a été reconnue dès la fin du XIX^e siècle dans des réactions d'amination réductrice à haute température (**Figure I-17**). Par exemple, dans les réactions d'Eschweiler-Clark ou de Leuckart-Wallach, l'acide formique ajouté en excès permet la réduction des cations iminiums formés par condensation d'amines primaires ou secondaires sur des carbonyles (formaldéhyde dans le cas de la méthylation d'Eschweiler-Clarke).^[78] La force motrice de ces réductions non catalytiques est la libération du CO₂, et comme en témoigne la valeur du potentiel standard du couple CO₂/AF ($E^0 = -0,17\text{ V}$), la réduction de la plupart des oxydants organiques oxygénés doit en réalité être spontanée, contrairement à ce qui est observé avec H₂.

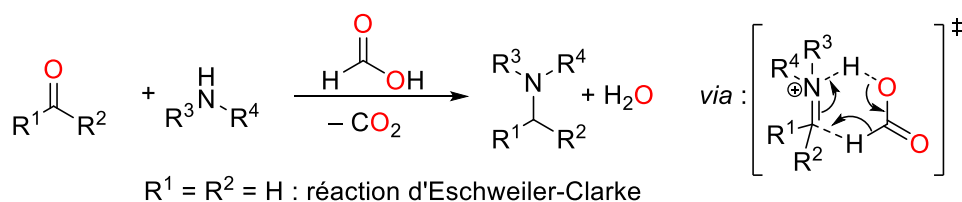


Figure I-17 : Réactions d'amination réductrice de Leuckart-Wallach (cas général) ou d'Eschweiler-Clark ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$)

4.2. Hydrogénation par transfert de carbonyles avec l'AF ou l'un de ses dérivés

Pour ces raisons et en accord avec les spécifications établies plus haut, l'AF et par extension les formiates (HCO_2^-) correspondants peuvent être considérés comme des réducteurs renouvelables. Outre ce dernier aspect, l'AF présente une liaison C–H polarisée plus faible de $8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ par rapport à H_2 ($D_0 = 96 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[52] ce qui facilite son activation par un catalyseur métallique.¹ Le premier exemple d'hydrogénation par transfert (HpT) de liaisons C=O, en l'occurrence de carbonyles, revient à Watanabe *et al.* en 1981. Ces derniers ont montré qu'en présence d'une quantité catalytique du complexe dichlorotris(triphénylphosphine)ruthénium(II) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (0,06 mol%) et d'un excès d'AF, des cétones et aldéhydes aliphatiques et aromatiques sont réduits en alcool après *ca.* 3 h à 125°C .^[79] Cependant, l'étude du mécanisme de cette réaction, qui se déroule exclusivement au sein d'un réacteur fermé de type autoclave, a montré que l'hydrogène et non l'AF est en réalité l'espèce réductrice (*i.e.* la source d'hydrure principale). En effet, les auteurs ont noté d'une part que le complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ catalyse l'hydrogénation de l'acétophénone en présence de H_2 et d'autre part que dans les conditions d'HpT, une augmentation de pression dans le réacteur précède la réduction de l'acétophénone en 1-phényléthanol (**Figure I-18**). Cette montée en pression correspond à la décomposition de l'acide formique en CO_2 et H_2 , ce dernier étant ensuite réintégré dans un cycle catalytique pour la réduction. Ces observations illustrent de manière plus générale l'intrication entre hydrogénation et HpT par l'intermédiaire de la déshydrogénation (DH) de l'acide formique.

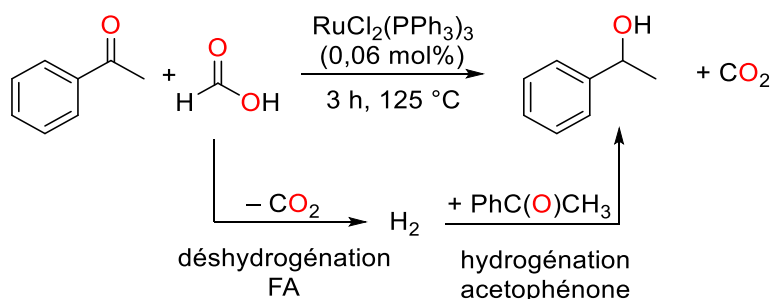
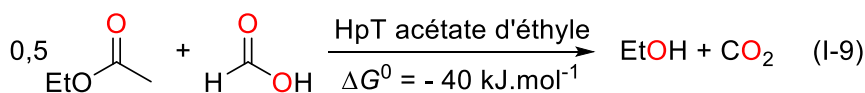
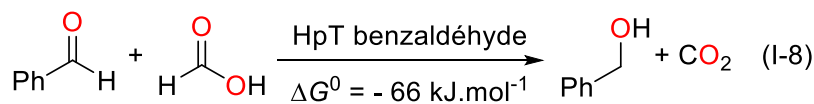
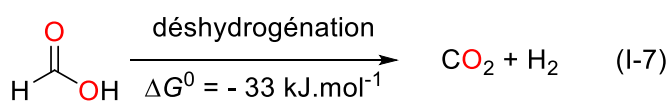


Figure I-18 : HpT de l'acétophénone catalysée par le complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ avec l'AF comme source de H_2 .

¹ La pertinence de cette énergie de liaison est toute relative puisque l'AF est généralement introduit sous forme d'un sel de formiate (e.g. HCO_2Na ou l'acide en présence d'une base de Brønsted) et l'espèce réductrice est en fait un anion formiate dans lequel la liaison C–H possède une énergie différente de celle de l'acide protoné.

La DH de l'AF a connu un regain d'intérêt depuis la fin des années 2000, notamment dans le cadre de l'utilisation de l'AF comme moyen de stockage de l'hydrogène, idée qui sera développée plus en profondeur dans le chapitre II. Dans ce cadre, il a été montré qu'un grand nombre de complexes métalliques sont actifs en DH de l'AF ou de ses dérivés tels que le formiate de sodium ou encore des mélanges AF/amines (par exemple le complexe azéotropique AF/triéthylamine 5 : 2 molaire).^[80] Nous pouvons citer à cet égard, outre les métaux nobles tels que l'iridium ou le ruthénium, des complexes de fer^[81], de cobalt ou de cuivre^[82] et même des catalyseurs basés sur des éléments du groupe principal comme l'aluminium ou le bore (chapitre II).^[83] La grande variété de catalyseurs actifs en DH de l'AF (Eq. I-7) comparée au nombre plus restreint de complexes permettant l'HpT avec l'AF suggère que la cinétique de la première est relativement favorable. En réalité, la réduction de carbonyles ou d'esters par hydrogénation par transfert avec l'AF (équations I-8 et I-9 respectivement) sont thermodynamiquement favorisées ($\Delta_r G_{PhCHO}^0 = -66 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_r G_{EtOAc}^0 = -40 \text{ kJ.mol}^{-1}$; à 25 °C pour une mole d'AF) par rapport à la DH sans accepteur ($\Delta_r G^0 = -33 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 25 °C), mais cinétiquement défavorisées car la réduction des protons (H^+) de l'AF en hydrogène est généralement plus rapide que la réduction d'un oxydant organique.² En conséquence, un grand nombre de réactions dites d'hydrogénation par transfert sont en fait des hydrogénations directes d'un point de vue mécanistique.



Le développement de catalyseurs sélectifs de l'hydrogénation par transfert, c'est-à-dire qui minimise la DH de l'AF et éventuellement l'hydrogénation directe qui en découle est primordiale pour faire de l'AF un réducteur complémentaire à H_2 en termes de sélectivité mais aussi de sécurité comme évoqué dans la partie précédente. En effet, dans l'exemple de Watanabe, des pressions de l'ordre de 120 bars sont obtenues avant d'observer des conversions notables. Dans ces conditions, il est difficile de justifier l'emploi de l'AF plutôt que de l'hydrogène puisque ces deux réducteurs ne peuvent, d'après ce qui précède, être discriminés du point de vue de la renouvelabilité.

² Les réactions acides/bases au sens de Brønsted s'effectuent le plus souvent sans barrières cinétiques ou plus exactement sont contrôlées par la diffusion. En première approximation, la réaction d'un hydruire métallique M-H avec un proton H^+ peut être considérée comme une réaction acidobasique et possède donc *a priori* une barrière cinétique **relativement** faible.

Une avancée majeure dans le domaine de l'HpT avec l'acide formique a été réalisée avec le développement de catalyseurs bifonctionnels,^[84] initialement développés dans le contexte de l'hydrogénation directe des cétones. En 1995, Shvo *et al.* ont démontré que le complexe de ruthénium $\{[\text{Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})_2\text{H}]\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})$ (**6**) possédant un ligand cyclopentadiénone et dimérique à l'état solide permet l'HpT de cétone et d'aldéhydes non activés en leurs alcools et/ou formiates (dans le cas des aldéhydes par estérification des alcools primaires formés) correspondant à 100 °C dans l'AF pur (**Figure I-19**).^[85] Avec ce catalyseur, les auteurs notent que la DH de l'AF n'est pas observée après 24 h en l'absence du carbonyle et cette observation a été confirmée plus récemment par Beller *et al.* dans le cadre d'une étude portant sur la décomposition de l'AF par des catalyseurs de ruthénium.^[86] En conséquence, le catalyseur de Shvo **6** prouve que la libération d'hydrogène à partir de l'AF peut être évitée au bénéfice de la réduction des liaisons C=O par pure HpT (et non par hydrogénation directe). Cette situation découle directement de la nature du catalyseur dans lequel le ligand cyclopentadiénone protoné participe activement à la catalyse en établissant une liaison hydrogène avec le substrat carbonylé (et plus généralement toute fonction organique polaire comme les imines). L'état de transition associé à la réduction (TS_{Shvo}) inclut en effet le transfert concerté de l'hydrure de ruthénium et du proton du ligand cyclopentadiénone, ce qui permet de diminuer grandement la barrière cinétique associée et ainsi de favoriser l'hydrogénation plutôt que la DH.^[87]

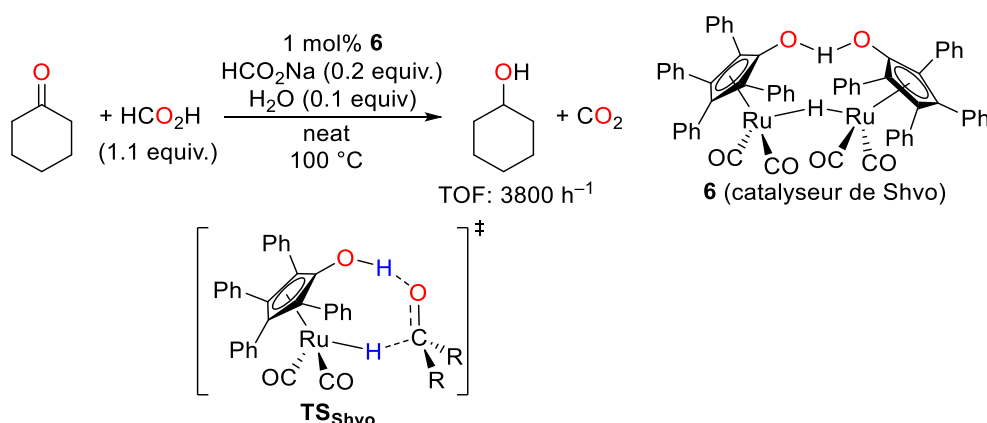


Figure I-19 : HpT de la cyclohexanone avec l'AF catalysé par le complexe de Shvo (**6**) et état de transition (TS_{Shvo}) proposé pour l'étape de réduction en sphère externe des carbonyles.

A la même période que le groupe de Shvo, Noyori *et al.* ont démontré que l'HpT de cétones peut être conduite de manière stéréosélective en présence d'acide formique comme réducteur. Ces derniers ont noté que la combinaison d'un précurseur η^6 -arène-ruthénium avec des ligands de type diamine N-tosylé (TsDPEN, DPEN = 1,2-diphényl-1,2-éthylènediamine ; Ts = tosylé, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$) conduit à la formation de complexes chiraux de ruthénium (e.g. **7** sur la **Figure I-20**) permettant l'HpT asymétrique de nombreuses cétones prochirales à 28 °C en présence d'un excès du complexe azéotropique 5 : 2 AF/ NEt_3 (environ 5 équivalents molaire par rapport à la cétone).^[88] Il est intéressant de noter à ce stade que les mêmes complexes sont également actifs en HpT de cétones avec l'isopropanol

comme donneur d'hydrogène.^[89] Néanmoins, ce dernier possédant un potentiel redox relativement élevé ($E_{(\text{Me}_2\text{CO}/\text{Me}_2\text{CHOH})}^0 = 0,12 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ vs. ENH), ces réductions sont réversibles ce qui érode les excès énantiomériques et impose de les conduire en présence d'un large excès d'isopropanol (en pratique comme solvant) ou de distiller continûment l'acétone formé. La réversibilité est virtuellement absente lorsque l'AF est employé comme réducteur (cf. le potentiel redox et la libération de CO_2 gazeux) et en conséquence les excès énantiomériques ainsi que les rendements sont généralement supérieurs à 90 % et les conditions réactionnelles douces.

La DH de l'AF est cependant observée avec les complexes de Noyori en conditions catalytiques, mais les auteurs ont démontré que l'hydrogène libéré ne participe pas ou très peu à la formation des alcools. En effet, lorsque l'HpT de l'acétophénone est conduite sous pression de dideutérium (65 bar , D_2) en présence de l'azéotrope 5 : 2 AF/ NEt_3 et d'une quantité catalytique du complexe **7**, une faible incorporation de deutérium est observée (environ 0,06 D par hydrogène). De plus, l'hydrogénation directe de l'acétophénone ne conduit qu'à la formation du 1-phényléthanol avec 5 % de rendement dans des conditions proches de celles des catalyses d'HpT. Ainsi, l'AF peut être véritablement considéré comme le réducteur dans ces réactions de réduction. A l'instar du mécanisme évoqué précédemment avec le catalyseur de Shvo, la réduction des carbonyles est rendue compétitive par rapport à la DH du fait de la participation du ligand diamine lors du transfert des atomes d'hydrogène au substrat organique (**Figure I-20**).^[90] Plus précisément, l'un des protons portés par l'azote non tosylé est suffisamment acide pour que s'établisse une liaison hydrogène avec l'oxygène du carbonyle, ce qui permet une stabilisation de l'état de transition associé à la réduction. Celle-ci s'effectue de manière cyclique avec l'hydrure de ruthénium et le proton de l'unité NH qui sont transférés du catalyseur au carbonyle de manière concertée ($\text{TS}_{\text{Noyori}}$ sur la Fig. 19). Ce mécanisme utilisant la coopérativité entre le métal et le ligand est fondamental pour abaisser la barrière de réduction par rapport à celle de la DH.

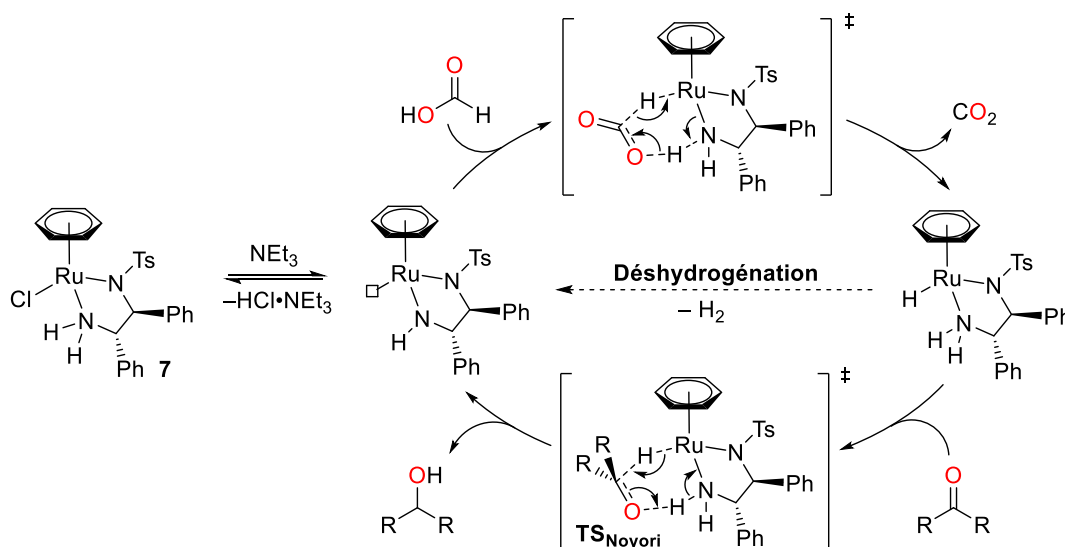
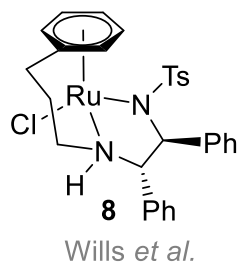


Figure I-20 : Mécanisme proposé pour l'HpT de cétones avec le mélange azéotrope 5 AF/ 2 TEA catalysé par le complexe bifonctionnel (**7**).

Wills *et al.* ont corroboré ces observations dans le cadre de l'étude de complexe de ruthénium dérivés de ceux décrits par Noyori, mais dans lesquels l'azote non tosylé du résidu diamine est directement relié



par un lien covalent avec le ligand arène (**8** ci-contre). Ces catalyseurs sont en effet très actifs en DH du complexe azéotrope FA/NEt₃, mais l'ajout d'une cétone dans ces conditions de réaction conduit à « une diminution importante de la vitesse de libération des gaz (CO₂ et H₂) ». ^[91] Cela confirme bien que les catalyseurs de type Noyori ou ceux modifiés par Wills *et al.* permettent de minimiser à la fois les chemins cinétiques correspondant à la DH de l'AF et à

l'hydrogénation directe qui peut en découler par rapport à un mécanisme d'HpT dans lequel l'AF est la véritable source d'hydrure (et de proton). En conséquence, les réductions par HpT avec ces catalyseurs peuvent être conduites en systèmes ouverts, avec un léger excès d'AF et sont donc complémentaires des hydrogénations directes évoquées précédemment.

4.3. HpT de dérivés d'acides carboxyliques : dismutation de l'AF en méthanol et CO₂

Comme nous l'avons vu, le développement de complexes métalliques comportant un ligand participatif a permis d'exploiter les propriétés réductrices de l'AF distinctes de celle de l'hydrogène moléculaire dans le cadre de l'HpT de carbonyles. L'extension de cette réactivité pour la réduction de dérivés d'acides carboxyliques est pratiquement inexistante. Notons cependant une exception notable : la dismutation de l'AF en méthanol, CO₂ et H₂O dans laquelle une molécule d'AF joue le rôle d'oxydant qui est réduit par deux autres équivalents d'AF par un mécanisme qui formellement s'apparente à une auto-HpT (**Figure I-21**). Cette réaction de dismutation est intéressante à deux niveaux : elle est d'une part un modèle pour la réduction d'acides carboxyliques et/ou de leurs dérivés en ce sens que l'AF est l'acide carboxylique le plus simple. L'étude de cette réaction pourra donc permettre de conclure quant à la faisabilité d'une extension à des carboxyles plus complexes. Elle est d'autre part une nouvelle voie d'entrée conduisant au méthanol dont l'intérêt a été mentionné en préambule. En effet, il est envisageable de substituer la réduction hexa-électronique – difficile – du CO₂ (par électrolyse ou par hydrogénation directe) par une stratégie en deux étapes utilisant l'AF comme relais de liaison C–H. Dans une première étape dont la faisabilité a été discutée précédemment, le CO₂ est engagé dans une réduction à 2 électrons pour donner l'AF qui dismuterait dans un second temps en méthanol (**Figure I-21**). ^[92]

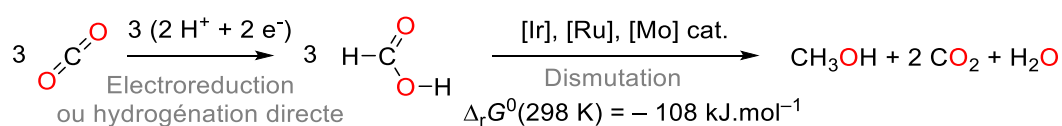


Figure I-21 : Stratégie proposée pour la génération de méthanol à partir du CO₂ par électroréduction à 2e⁻ de ce dernier en AF et dismutation de celui-ci en méthanol et CO₂.

Le premier catalyseur homogène de dismutation de l'acide formique en méthanol a été rapporté par Miller, Goldberg *et al.* en 2013. Il s'agit du complexe cationique d'iridium [Cp*Ir(bpy)(OH₂)](OTf)₂ (Cp* = pentaméthylcyclopentadiényle et bpy = 2,2'-bipyridine) (**9** sur la **Figure I-22**), connu par ailleurs pour promouvoir l'hydrogénation d'acides carboxyliques^[93] ou l'HpT de cétones dans l'eau en présence de sels de formiates.^[94] Avec ce complexe, du méthanol est obtenu par dismutation à 80 °C de solutions aqueuses d'AF (tamponnées à des pH < 1) avec des rendements très faibles, de l'ordre de 3 % au maximum (à 50 % de conversion de l'AF).^[95] La sélectivité³ pour le méthanol atteint quant à elle un maximum de 12 % à très faible conversion de l'AF (3 %). Ce dernier chiffre signifie que 88 % de l'AF qui a été consommé (3 % de la quantité introduite initialement) a réagi par DH pour former CO₂ et H₂ plutôt que par dismutation. Remarquons que l'introduction par Kubiak *et al.* de substituants présentant des propriétés électroniques variées (groupements électrodonneurs et électroaccepteurs) sur les motifs bipyridine du complexe **9** détériore la sélectivité en faveur du méthanol dans les mêmes conditions réactionnelles que Goldberg et Miller.^[96]

Notre groupe a montré que la sélectivité pour le méthanol peut être grandement améliorée par l'utilisation du complexe de ruthénium(II) [Ru(COD)(méthylallyle)₂] (COD = cyclooctadiène) en présence du ligand tridentate triphos et d'un additif acide de Brønsted (acide méthanesulfonique, MSA) introduit également en quantité sous-stœchiométrique.^[92] Avec ce système catalytique, des sélectivités supérieures à 50 % (à conversion complète de l'AF) peuvent être obtenues à 150 °C dans le THF en systèmes fermés. Plus récemment, Parkin *et al.* ont montré que le complexe hydrure de molybdène(II), CpMo(CO)₃H (**10**) (Cp = cyclopentadiényle), permet quant à lui d'obtenir des rendements en méthanol allant jusqu'à 21 % dans le benzène à 100 °C.^[97]

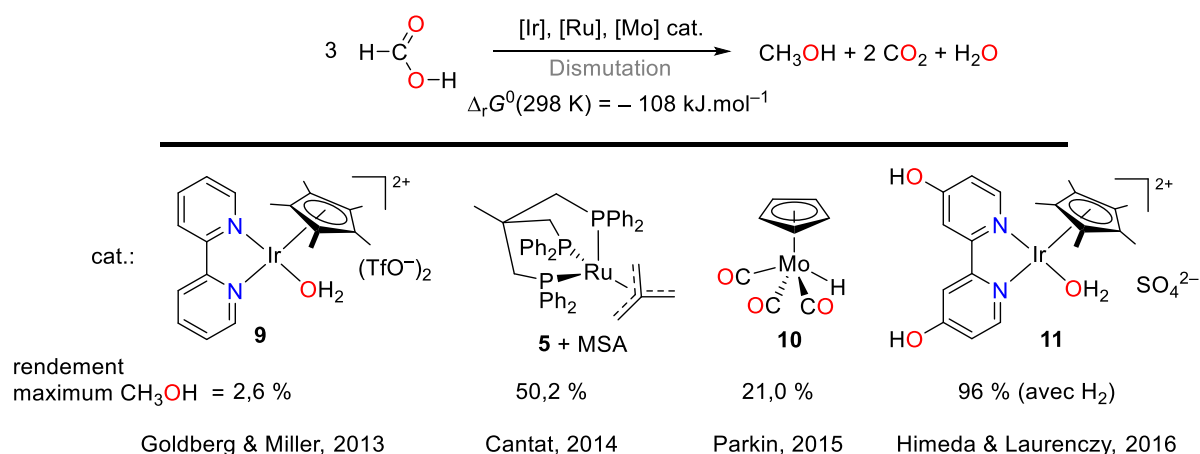


Figure I-22 : Principaux catalyseurs homogènes actifs dans la dismutation de l'AF en méthanol et CO₂.

³ La sélectivité pour le méthanol mesure de la quantité d'AF qui a effectivement réagit par dismutation plutôt que par d'autres sous-réactions comme la DH et n'a de sens qu'à conversion incomplète de l'acide de départ. A conversion complète de l'AF, la sélectivité se confond avec le rendement en méthanol.

Dans tous les cas présentés ci-dessus, de l'hydrogène est généré avec des rendements d'au moins 50 % du fait de la déshydrogénation compétitive de l'AF. La difficulté d'orienter la réactivité vers la production de méthanol par dismutation s'explique par une conjonction de facteurs thermodynamiques et cinétiques. En effet, la dismutation de l'AF possède un bilan énergétique comparable à celui de la DH de l'AF ($\Delta_r G_{Dismut}^0 = -36 \text{ kJ. mol}^{-1}$; $\Delta_r G_{DH}^0 = -33 \text{ kJ. mol}^{-1}$; à 25 °C pour une mole d'AF). Néanmoins l'équilibre de dismutation peut être déplacé vers la droite relativement à la DH en maintenant le réacteur sous pression de H_2 et/ou CO_2 d'après la loi de modération de Le Châtelier, ou en opérant à basse température ($\Delta_r H_{Dismut.}^0 = -12 \text{ kJ. mol}^{-1}$; $\Delta_r H_{DH}^0 = +31 \text{ kJ. mol}^{-1}$ à 25 °C pour une mole d'AF) d'après la loi de Van't Hoff. D'un point de vue cinétique, à l'instar des HpT des carbonyles discutées plus haut, il est nécessaire d'abaisser les barrières de réduction de l'AF par rapport à celles de DH. Ceci est d'autant plus difficile que les acides carboxyliques sont moins électrophiles que les carbonyles.

Himeda, Laurency *et al.* ont très récemment confirmé l'importance des conditions expérimentales dans la dismutation de l'AF.^[98] En utilisant le complexe d'iridium de structure similaire à celui de Goldberg, Miller *et al.*, $[\text{Cp}^*\text{Ir}(4,4'\text{-dhbp})(\text{OH}_2)][\text{SO}_4]$ (**11**) (4,4'-dhbp = 4,4'-dihydroxy-2,2'-bipyridine), la sélectivité pour le méthanol lors de la dismutation de solutions aqueuses d'AF peut atteindre 96 % à 98 % de conversion lorsque la réaction est conduite à 50 °C sous pression d'hydrogène (50 bar) en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4). En l'absence de l'un de ses réactifs, le rendement chute drastiquement. Le mécanisme de cette réaction a par la suite été étudié dans de plus amples détails par les mêmes auteurs. Celui-ci implique un grand nombre d'espèces dont la durée de vie et la réactivité sont gouvernées par les conditions expérimentales.^[99] En particulier, la pression initiale de H_2 est importante (ou corollairement l'introduction d'AF en forte concentration dans des conditions isochores qui génère H_2 par DH) car elle permet de défavoriser les équilibres de déshydrogénation (en rouge sur la **Figure I-23**) en stabilisant les espèces $[\text{Ir}]-\text{H}_2$ (complexe $\sigma\text{-H}_2$ d'iridium) et $[\text{Ir}]-\text{H}$ relativement au complexe **11**. Il a également été noté que le milieu acide (H_2SO_4) permet de défavoriser la formation du complexe $[\text{Ir}]-\text{H}_2$ et qu'ainsi $[\text{Ir}]-\text{H}$ devient l'état dormant du catalyseur dans ces conditions. Pour toutes ces raisons, la durée de vie de $[\text{Ir}]-\text{H}$ s'allonge, et celui-ci peut alors réagir avec l'AF protoné (une autre conséquence du milieu acide) pour former le formaldéhyde *via* une faible barrière cinétique, et finalement le méthanol. La haute sélectivité pour le méthanol résulte donc de facteurs concordants : cinétiquement, la stabilisation du monohydrure d'iridium $[\text{Ir}]-\text{H}$ par influence de la pression et du milieu acide facilite la réduction de l'AF protoné et la convergence vers le méthanol.

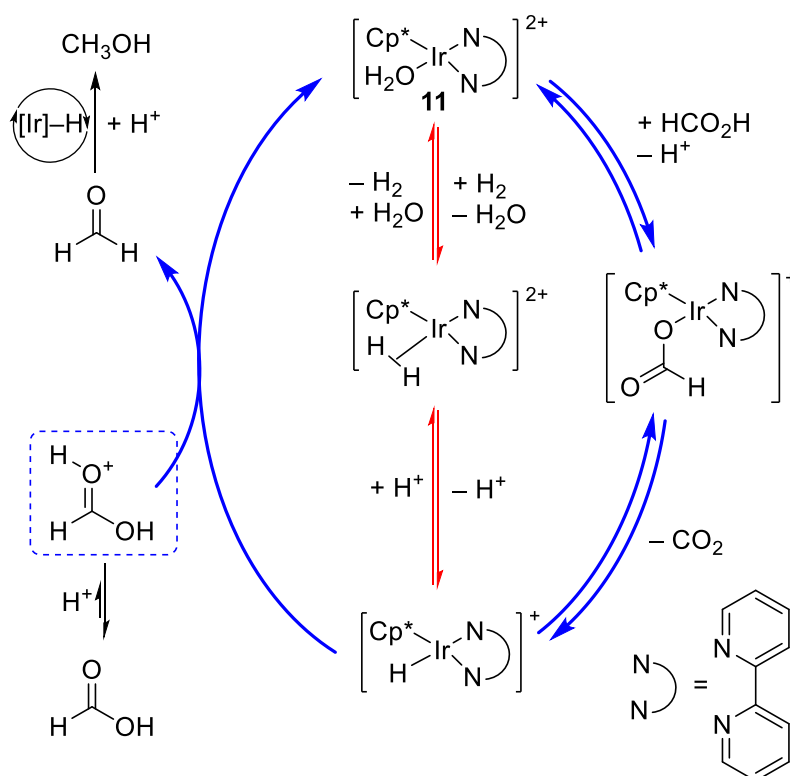


Figure I-23 : Mécanisme proposé par Himeda, Laurency *et al.* pour la dismutation de l'AF catalysée par le complexe **11**

En conclusion, ces exemples démontrent que l'exploitation des propriétés réductrices spécifiques à l'AF, renouvelable selon les critères définis en première partie de ce chapitre, dépend essentiellement du développement de catalyseurs capables de favoriser des mécanismes d'HpT plutôt que la décomposition de l'AF en CO_2 et H_2 et/ou l'hydrogénation directe qui en découle. Nous avons vu que cela était notamment possible dans le cadre de la réduction de carbonyles en présence de catalyseurs bifonctionnels comme celui de Shvo ou ceux développés par Noyori. Néanmoins, ces comportements n'ont à l'heure actuelle pas de précédent pour l'extension aux dérivés d'acide carboxyliques. La dismutation de l'AF représente à cet égard un exemple représentatif des problèmes thermodynamiques mais aussi cinétiques qui se posent. Dans cette réaction, l'influence de la pression partielle de H_2 est capitale pour favoriser thermodynamiquement la formation du méthanol.

5. Transferts d'hydrures par les hydrosilanes et hydroboranes

Contrairement à l'hydrogène ou à l'AF précédemment évoqués, les hydrosilanes (R_3SiH) et les hydroboranes neutres (R_2BH) possèdent des propriétés thermodynamiques et cinétiques qui en font des réducteurs privilégiés pour la réduction de liaisons C–O (σ et π). En effet, l'oxophilie des atomes de silicium ou de bore qui découle de leurs caractères électropositifs se traduit par des potentiels redox relativement faibles pour l'interconversion $\text{E-H} \rightarrow \text{E-O}$. Par exemple, $E^0(\text{B}(\text{OMe})_3, \text{H}_2/\text{HB}(\text{OMe})_2) = -0,54 \text{ V}$ et $E^0((\text{SiO}_2)/\text{SiH}_4) = -0,57 \text{ V}$ vs NHE à $\text{pH} = 0$, des valeurs qui sont suffisamment faibles pour que les donneurs d'hydrures SiH_4 ou $\text{HB}(\text{OMe})_2$ rendent quantitatives toutes les réductions d'oxydants

organiques contenant une liaison C–O. De plus, la polarité ainsi que les énergies relativement faibles des liaisons Si–H et B–H ($D_0(\text{Si–H}) = 95 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans $\text{Me}_3\text{Si–H}$ et $D_0(\text{B–H}) = 75 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans $\text{H}_2\text{B–H}$)^[100] favorisent les cinétiques de transfert d'hydrure directement à un substrat ou à un catalyseur contrairement à H_2 .

Ces caractéristiques peuvent être illustrées sur des exemples de réduction du CO_2 , notamment en dérivés du méthanol ou en méthane, qui comme nous l'avons vu sont des réactions particulièrement difficiles en hydrogénation.^[101] Pour ce faire, nous regroupons dans la suite les réactions d'hydroboration et d'hydrosilylation pour faire émerger une tendance en termes de réactivité comparée avec H_2 . Il est néanmoins essentiel de noter d'une part que la réactivité des hydroboranes et des hydrosilanes diffère, et qu'au sein de chaque classe de réducteur, la substitution de l'atome de silicium ou de bore (encore plus dans ce cas avec la différence fondamentale entre hydroboranes et hydruoborates) peut drastiquement changer les propriétés redox (i.e. la thermodynamique de réduction) ainsi que les cinétiques de réduction. Par exemple, alors que l'atome d'hydrogène dans le trichlorosilane (Cl_3SiH) possède des propriétés d'acide au sens de Brønsted de par la présence des atomes de chlore électroattracteurs,⁴ il présente un caractère hydrure prononcé dans le triéthylsilane (Et_3SiH). De la même manière, parmi les hydroboranes ($\text{R}_n\text{BH}_{3-n}$; $n=0-3$), l'atome de bore dans un dialkylborane ($\text{R}_2\text{B–H}$) est plus électrophile que dans le pinacolborane ou le catécholborane (**Figure I-24**), ce qui explique notamment que le 9-BBN est généralement plus réactif dans des réactions de réduction de liaison C=O que ces deux derniers boranes (par formation de complexes ate).

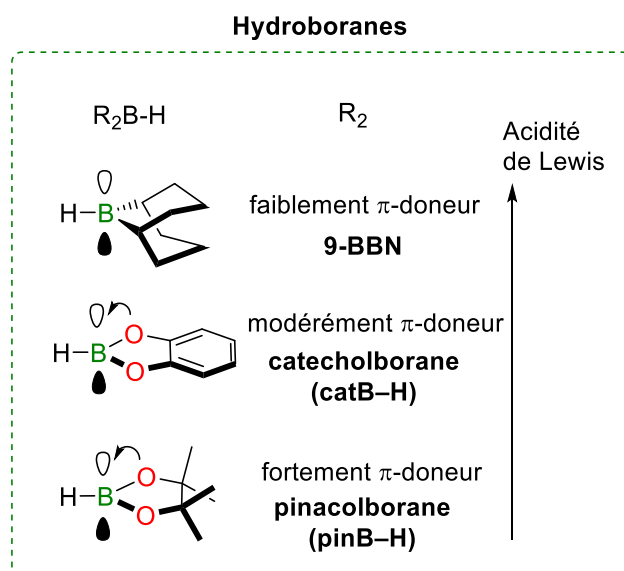


Figure I-24 : Influence de la nature des substituants dans des hydroboranes disubstitués sur l'acidité de Lewis de l'atome de bore

⁴ La réduction de liaisons CO avec le trichlorosilane est néanmoins possible en présence de bases de Lewis comme l'acétonitrile, le DMF ou des amines tertiaires (voir référence 102).

5.1. Hydroboration du CO₂

Le premier exemple d'hydroboration catalytique du CO₂ a été décrit par Guan *et al.* en 2010. Le complexe pince [(POCOP)Ni^{II}H]- (**12**, **Figure I-25**) promeut la réduction du CO₂ à 6 électrons par le transfert de trois hydrures provenant du catécholborane dans le benzène à température ambiante avec des TOFs allant jusqu'à 495 h⁻¹.^[103] Le méthoxyborane ainsi obtenu (CH₃OBcat) peut être hydrolysé en présence d'un excès d'eau pour donner le méthanol avec un rendement global de 61 %. Cette catalyse, qui fonctionne également avec des boranes plus réactifs tels que le 9-BBN^[104], se caractérise par des conditions très douces (1 bar de CO₂ et température ambiante) en présence d'un catalyseur basé sur un métal de la première ligne. En comparaison, les activités catalytiques obtenues lors de l'hydrogénation du CO₂ en méthanol avec le catalyseur de ruthénium développé par Leitner et Klankermayer (voir page 24) sont nettement plus faibles et la réaction exige de hautes températures (140 °C) et des pressions importantes.

Il est encore plus remarquable que les réductions du CO₂ par hydroboration puissent être conduites en l'absence de métaux de transition, une conséquence du degré d'activation cinétique de ces réducteurs. Après le rapport séminal du groupe de Guan, Fontaine, Maron *et al.* ont montré dès 2013 que la phosphines-boranes ambiphiles **13** comprenant un site acide de Lewis (catB) et un site base de Lewis (diphénylphosphino, PPh₂), tous deux étant réactifs du fait de leur séparation spatiale par un cycle benzénique, sont de bons catalyseurs de réduction du CO₂ en présence d'hydroboranes. En particulier, les méthoxyboranes dérivés du catéchol- ou du pinacolborane sont obtenus avec de bonnes activités catalytiques (166 h⁻¹ et 21 h⁻¹ respectivement), sous pression atmosphérique de CO₂ et à 70 °C.^[105] L'étude du mécanisme de cette réaction, notamment au moyen de calculs théoriques utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par Bouhadir, Bourissou, Fontaine *et al.*, a montré le rôle clef d'un adduit du formaldéhyde stabilisé par l'interaction de ce dernier avec les sites acide et basique au sens de Lewis.^[106] Le bénéfice tiré de l'ambiphilie d'un catalyseur dans l'hydroboration du CO₂ a par la suite été confirmé par notre groupe en collaboration avec A. Marinetti dans le cadre de l'étude de phosphine-boranes espacés par un résidu ferrocényle.^[107]

Plus récemment, Jones *et al.* ont décrit des complexes hydrure bas-valents d'étain(II) ou de germanium(II), cinétiquement stables du fait de l'importante gêne stérique induite par le ligand ancillaire, une aniline *N*-silylée très encombrée (**14**). Le complexe d'étain **14** est à ce jour le catalyseur non métallique le plus actif pour l'hydroboration du CO₂ en méthoxyborane.^[108] En présence de catBH le complexe **14** (1 mol%) favorise la réduction du CO₂ (*ca.* 2 bar) à température ambiante dans le benzène en CH₃OBcat avec des rendements > 99 % (TOF_{max} = 1188 h⁻¹). Notons toutefois que l'activité catalytique chute drastiquement lorsque pinBH est utilisé à la place de catBH (TOF_{max} = 14.5 h⁻¹).

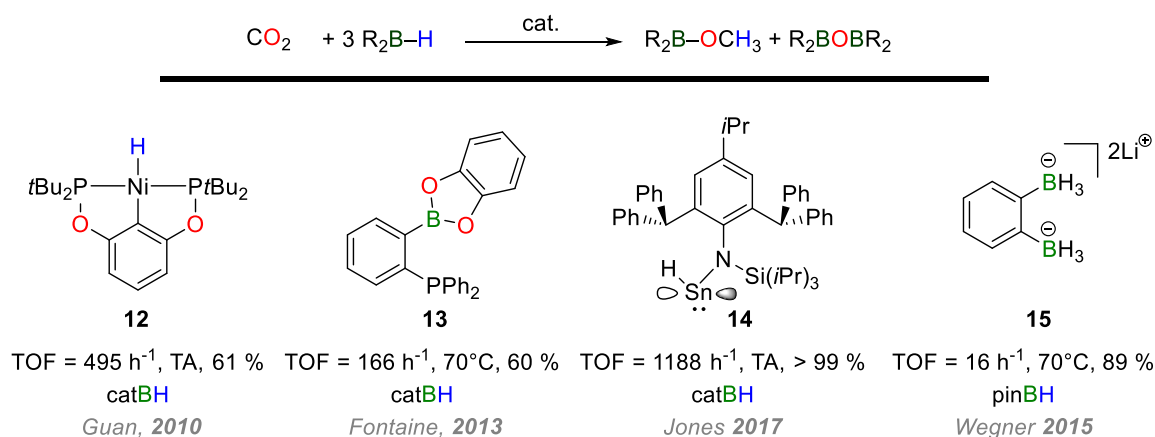


Figure I-25 : Sélection de catalyseurs d'hydroboration du CO₂ en méthoxyborane dérivés de catBH ou pinBH.

5.2. Hydrosilylation du CO₂

Une approche complémentaire a été suivie par Wegner *et al.* dans laquelle le bis(trihydroborate) de lithium **15**, qui présente formellement deux sites acide de Lewis après transfert d'hydrure, est utilisé comme catalyseur de réduction du CO₂.^[109] Ce composé permet l'hydroboration du CO₂ (1 bar) en méthoxyborane en présence de pinBH à 70 °C dans le THF avec un rendement maximum de 89 % (TOF_{max} = 93 h⁻¹). Néanmoins, si le borane est remplacé par un hydrosilane (Et₃SiH) et qu'un co-catalyseur acide de Lewis, à savoir le trispentafluorophénylborane (B(C₆F₅)₃), est ajouté en sus du bisborate **15**, la sélectivité lors de la réduction du CO₂ change et le méthane est obtenu comme produit majoritaire. Ce dernier, dont la formation par hydrogénation du CO₂ n'a pas de précédent en catalyse homogène, est obtenu dans des conditions douces (50 °C, 1 bar de CO₂) ce qui démontre, à l'instar des hydroboranes, l'intérêt des hydrosilanes en réduction du CO₂ et plus largement de liaisons C–O (σ et π). D'autres systèmes catalytiques permettant l'hydrosilylation du CO₂ en méthane ont été décrits dans la littérature. Falivene, Chen *et al.* ont montré que la combinaison de deux acides de Lewis, B(C₆F₅)₃ (BCF) et Al(C₆F₅)₃, en présence de triéthylsilane et de CO₂ (1 bar) induit une cascade de réactions menant à la formation de CH₄ avec des rendements allant jusqu'à 94 %.^[110] Le catalyseur d'aluminium permet la première réduction du CO₂ en formiate de silyle (HCO₂SiEt₃) par activation électrophile du CO₂, et le borane promeut ensuite l'hydrosilylation des intermédiaires polaires par activation du silane.

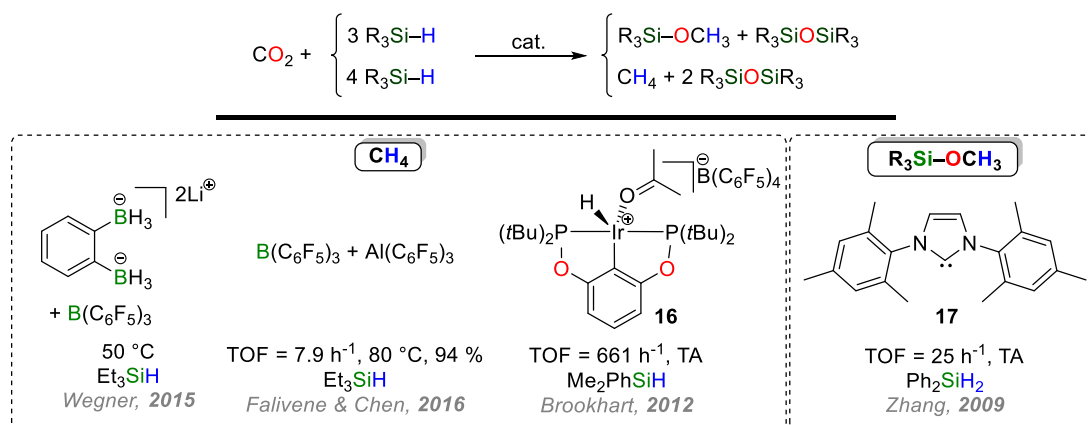


Figure I-26 : Sélection de catalyseurs d'hydrosilylation du CO_2 en CH_4 ou méthoxysilane dérivés du diphenylsilane Ph_2SiH_2 .

Plus généralement, l'emploi de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ comme catalyseur d'hydrosilylation de fonctions oxygénées^[111] s'est considérablement développé depuis la publication séminale de Piers *et al.* qui portait sur l'hydrosilylation de carbonyles et d'esters.^[112] Il est désormais possible de réduire presque toutes les fonctions oxygénées, notamment les dérivés d'acides carboxyliques ou les carbonates, en utilisant le BCF comme catalyseur d'hydrosilylation. Son « universalité » est une conséquence de son mode de réaction avec les hydrosilanes. Historiquement utilisé comme co-catalyseur dans des réactions de polymérisation de Ziegler-Natta^[113] pour préparer les complexes alkyles cationiques de titanocènes ou zirconocènes, le BCF interagit avec les hydrosilanes de manière singulière. Piers *et al.* ont démontré dans le cadre de l'hydrosilylation de cétones catalysée par le BCF, que celui-ci ne jouait pas le rôle d'acide de Lewis « classique » en activant le substrat oxygéné comme cela peut s'observer avec le trifluorure de bore.^[114] En réalité, le BCF permet l'activation électrophile de l'hydrosilane par la formation réversible d'un adduit dans lequel l'hydrure porté par le silicium est coordonné à l'atome de bore. Ce mécanisme d'activation des silanes a été définitivement confirmé lorsque Piers, Tuononen *et al.* ont isolé et caractérisé (par RMN et diffraction des rayons X) l'adduit entre le triéthylsilane et un modèle du BCF, à savoir le borane antiaromatique 1,2,3-tris(pentafluorophényl)-4,5,6,7-tétrafluoro-1-boraindène (**18**, **Figure I-27**).^[115] Dans l'adduit **18-HSiEt₃**, l'atome de silicium possède une acidité de Lewis plus importante que dans le silane libre, ce qui exacerbe son oxophilie et facilite ainsi l'attaque de nucléophiles oxygénés. Dans le cas des carbonyles, il a été montré par Oestreich *et al.* que la rupture de la liaison Si-H est une conséquence de l'attaque nucléophile de l'oxygène sur le silicium par un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$ ($\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$) dont l'état de transition associé est représenté sur la **Figure I-27** ci-dessous.^[116] Cette étape produit une paire d'ions constituée d'un carboxonium de silyle présentant un atome de carbone très électrophile et d'un anion hydruroborate réducteur qui réagissent rapidement entre eux pour donner le produit d'hydrosilylation (éther de silyle).

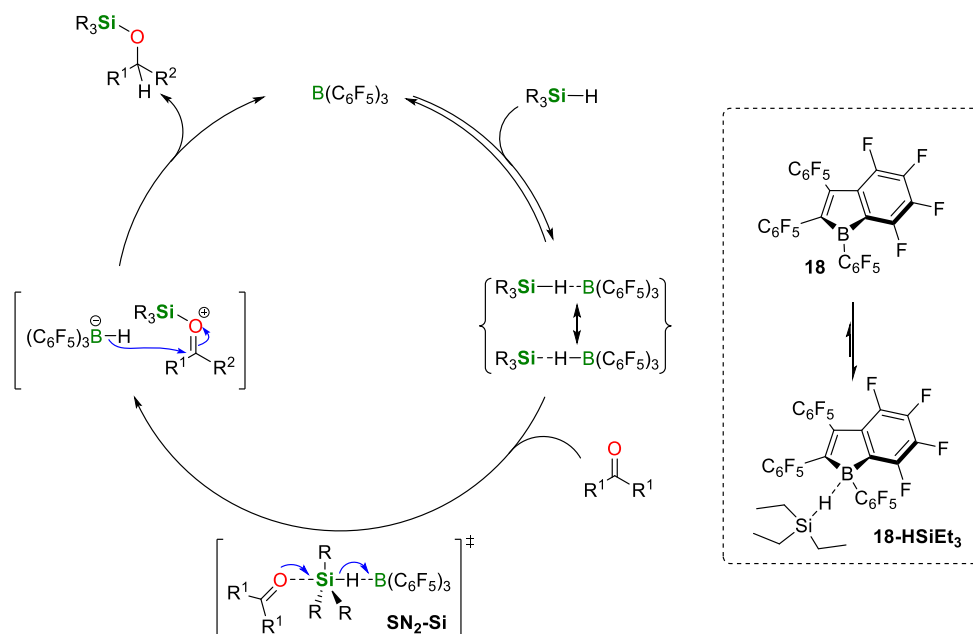
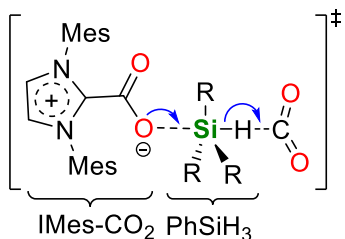


Figure I-27 : Mécanisme général proposé pour les réactions d'hydrosilylation de liaisons C=O catalysées par l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ et représentation de l'adduit **18-HSiEt3** prouvant la formation de complexes de type [Si–H–B].

L'activation électrophile des hydrosilanes, un mode d'activation particulièrement avantageux pour la réduction de liaison C–O, n'est pas l'apanage des boranes électrodéficients tels que le BCF. En effet, Brookhart *et al.* ont développé le complexe pince $[(POCOP)IrH(L)^+]$ ($L = \text{acétone}$) cationique **16** (**Figure I-26** ci-dessus) qui est capable de générer des équivalents de cation silylium (R_3Si^+) à partir d'intermédiaires iridiés dans lesquels les hydrosilanes sont coordonnés de façon η^2 à l'Ir(III). La similitude entre les complexes de Brookhart et le BCF en termes d'activation des hydrosilanes se traduit par des réactivités similaires. Ainsi, le complexe **16** permet lui aussi la réduction du CO_2 en méthane à température ambiante, en présence du diméthylphénylsilane (Me_2PhSiH) avec des activités catalytiques remarquables ($TOF_{max} = 661 \text{ h}^{-1}$).^[117]

Notons enfin qu'il existe d'autres moyens d'activer des hydrosilanes pour la réduction de composés oxygénés. Ces réactions dépendent à la fois de la nature du catalyseur mais aussi du silane employé. Sans détailler ces divers modes de réactivité avec des complexes de différents métaux,^[118] il est cependant important de mentionner pour notre propos un exemple d'hydrosilylation du CO_2 en présence d'un catalyseur de type base de Lewis. Zhang *et al.* ont effectivement montré en 2009 que des carbènes N-hétérocycliques (NHC) (en l'occurrence le N,N' -di(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène, **IMes**) sont d'excellents catalyseurs de réduction du CO_2 en méthanol silylé en présence de diphenylsilane (Ph_2SiH_2) avec des rendements de l'ordre de 90 %.^[119] La réaction peut également s'effectuer à partir du CO_2 présent dans l'air ambiant, à température ambiante. Le mécanisme réactionnel a été étudié par plusieurs groupes, et bien que sujet à controverse, des calculs DFT récemment conduits par Li et Zhou^[120] suggèrent que l'espèce active est l'adduit zwitterionique $IMes-CO_2$ (représenté ci-contre)^[121] plutôt que le NHC libre.



Les exemples précédents démontrent que la réduction du CO₂ par hydroboration ou par hydrosilylation, notamment en des produits dérivés du méthanol ou en méthane est aisée relativement à l'hydrogénation comme en témoigne la diversité des catalyseurs présentés et les conditions réactionnelles employées. Ces caractéristiques se transposent aisément à d'autres fonctions organiques oxygénées telles que les dérivés d'acides carboxyliques (RCO₂H) et carboniques (ROC(O)OR'). Néanmoins, les avantages thermodynamique et cinétique que procurent les hydroboranes et hydrosilanes en réduction sont peu exploités à grande échelle, à l'exception notable du borate NaBH₄ (qui n'est pas *stricto sensu* un hydroborane) dans le domaine de la chimie fine.^[44] Hormis les questions de prix et de sûreté d'utilisation, une raison à cela est la faible économie d'atome de ces procédés qui génèrent des quantités stœchiométriques de composés présentant des liaisons B-O ou Si-O (acide boriniques, boroxanes, boroxines, silanols, siloxanes etc.). Ces derniers ne sont généralement pas recyclés en leurs hydroboranes, hydruroborates ou hydrosilanes correspondants car de tels procédés sont inexistantes ou trop coûteux en énergie.

Pour toutes ces raisons, les hydroboranes et les hydrosilanes ne sont, à l'instar des hydrures d'aluminium, pas renouvelables et leur intérêt dans la réduction du CO₂ ou de produits issus de la biomasse restera probablement cantonné à la découverte de nouvelles transformations, à l'échelle du laboratoire ou pour des applications de niche. Cette stratégie a d'ailleurs été opérante dans le cas de la méthylation des amines avec le CO₂. Découverte presque simultanément dans notre groupe^[122] et dans celui de Beller,^[123] cette réaction reposait initialement sur des hydrosilanes comme réducteurs chimiques avant d'être étendue à l'hydrogène et à l'acide formique.^[124]

6. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons tenté d'illustrer sur des exemples choisis les défis, mais aussi les opportunités qui se présentent dans le contexte de la réduction de ressources renouvelables comme le CO₂ ou les dérivés de la biomasse. Dans ce cadre, de nouvelles exigences apparaissent quant aux méthodes de réduction nécessaires pour constituer des viviers de carburants et de produits chimiques décarbonés, c'est-à-dire exempts d'énergie ou de ressources fossiles. Deux principales spécifications ont été proposées pour se conformer à ces nouvelles exigences. En premier lieu, les réducteurs chimiques, *i.e.* les donneurs d'hydrure doivent eux-mêmes être obtenus à partir de ressources renouvelables dans des conditions énergétiques favorables, c'est-à-dire à des potentiels proches des potentiels d'équilibres et donc avec de faibles surtensions, le plus souvent par électrolyse. Puisque les réductions dont nous parlons sont celles de liaisons C–O qui sont généralement des désoxygénations et que la forme oxydée des réducteurs est souvent oxygénée, l'assertion précédente est équivalente à celle qui consiste à dire que les réducteurs sont recyclables dans des conditions énergétiques optimales. En deuxième lieu, il est nécessaire que les réducteurs soient adaptés aux oxydants organiques considérés. Il faut que les réductions s'effectuent avec des pertes énergétiques minimales (notamment thermiques).

Cela se traduit idéalement par une différence d'énergie libre (et donc de différence de potentiels) de l'ordre de 4 kcal.mol⁻¹ (environ 100 mV pour le transfert de deux électrons). En pratique, à la vue des potentiels redox des principales fonctions oxygénées, nous retiendrons les réducteurs présentant des potentiels supérieurs à -0,6 V. Par ailleurs, il est avantageux d'un point de vue cinétique, mais non rédhibitoire, que le réducteur soit polarisé pour faciliter le transfert d'hydrure directement au substrat, ou tout du moins à un catalyseur.

H₂ et l'AF répondent tous deux aux critères de renouvelabilité établis précédemment, notamment parce qu'ils peuvent être obtenus par électrolyse respectivement de l'eau et du CO₂ et que ces technologies en sont déjà au stade des applications, bien qu'encore peu employées à grande échelle. Leurs potentiels redox sont également proches de ceux des fonctions organiques oxygénées typiquement présentes dans les dérivés de la biomasse ou du CO₂. Cependant, nous avons vu que chacun de ces réducteurs présente des limitations intrinsèques. L'hydrogène, outre le fait qu'il est gazeux et explosif, possède un pouvoir réducteur limité qui impose des conditions réactionnelles dures pour la réduction de substrats peu électrophiles. Par exemple, l'hydrogénation à 2e⁻ du CO₂ en AF est endergonique dans les conditions standard. D'un point de vue cinétique également, l'activation de H₂ est compliquée par sa non polarité et nécessite des catalyseurs qui sont pour la plupart basés sur des métaux nobles.

Les HpT avec l'AF constituent des alternatives aux hydrogénations mais requièrent la conception de catalyseurs spécifiques permettant de minimiser la décomposition de l'AF en CO₂ et H₂ et l'hydrogénation qui peut en découler. Il paraît important à cet égard de distinguer dans le terme d'HpT une définition purement *thermodynamique* d'une *cinétique*. La première est la moins précise puisque peut être considérée comme HpT *apparente* toute transformation réductrice impliquant un donneur de H₂ sans présupposer de l'espèce chimique à l'origine de la réduction (i.e. en seul rapport avec le bilan global de la réaction, d'où l'appellation *apparente*). Par HpT *effective*, on entendra toute transformation réductrice impliquant un donneur de H₂ et dont le mécanisme réactionnel n'implique pas H₂. Avec ces précisions, l'exemple de Watanabe n'est pas une HpT *effective*, mais une hydrogénation alors que les exemples de Shvo et Noyori s'apparentent à de véritables HpT *effectives*. En première approximation, seuls les HpT identifiées comme *effectives* permettent de s'affranchir des problèmes liés à l'utilisation de H₂ et d'introduire de nouvelles sélectivités lors des réductions. Bien qu'il puisse être compliqué de prouver définitivement qu'une HpT *apparente* est également une HpT *effective* (l'inverse est nécessairement vrai), cette distinction conceptuelle a le mérite de guider d'éventuelles investigations mécanistiques dans le cadre de processus de transfert^[125] que nous retrouverons dans les chapitres suivants et que nous généraliserons en dernière partie de cette thèse. La dismutation de l'AF en méthanol illustre d'ailleurs bien l'intérêt de cette distinction, et les difficultés que pose une véritable HpT *effective*.

Enfin, nous avons vu que les hydroboranes et les hydrosilanes possèdent des propriétés particulièrement attrayantes pour la réduction de liaisons C–O, notamment l'oxophilie des éléments bore et silicium et la polarité de la liaison B–H ou Si–H. Celles-ci s'illustrent bien lors de transformations

difficiles comme la réduction du CO_2 en méthanol ou en méthane. Malgré leurs potentiels rédox qui peuvent être considérés comme alignés avec ceux des liaisons $\text{C}=\text{O}$, il n'existe néanmoins à ce jour aucune méthode énergétiquement favorable (selon les critères définis plus haut) pour la préparation de ces réducteurs qui ne peuvent, en conséquence, être considérés comme « renouvelables ».

7. Objectifs de la thèse

Fort des constatations précédentes, l'objectif principal de cette thèse est d'étudier deux nouveaux types de réducteurs potentiels que sont les formiates de bore et de silicium dans lesquels le proton de l'AF est remplacé par un élément des groupes 13 ou 14. Ces composés présentent l'intérêt de contenir un résidu formiate (HCO_2), c'est-à-dire une source d'hydrure renouvelable dont les propriétés réductrices et plus généralement la réactivité seront *a priori* influencées par les propriétés stéréo-électroniques modulables des groupes boryle ou silyle qui lui sont liés. En particulier, cela permettra dans certains cas d'accéder à des dérivés organiques aprotiques de l'acide formique qui permettront de jauger la chimie de réduction des formiates en l'absence de DH. L'idée étant de former des substitués renouvelables des hydroboranes ou hydrosilanes qui conservent les propriétés bénéfiques des atomes de bore ou de silicium lors de la réduction de liaisons $\text{C}-\text{O}$, mais dont la recyclabilité dans des conditions énergétiquement favorables peut être envisagée. En effet, il préexiste dans les formiates de silicium ou de bore les liaisons $\text{Si}-\text{O}$ ou $\text{B}-\text{O}$ qui sont typiquement obtenues après réduction (et/ou hydrolyse) et il semble en conséquence que l'interconversion $\text{Si}/\text{B}-\text{O}$ soit réalisable.

Comme il apparaîtra dans les prochains chapitres de cette thèse, la chimie de réduction des formiates d'éléments du groupe principal est largement sous-développée. Ainsi les développements qui vont suivre s'attacheront à préciser et à discuter l'intérêt des formiates de bore et de silicium dans différents processus réducteurs et plus généralement comment ceux-ci peuvent contribuer à l'émergence d'une nouvelle chimie du groupe principal.

Le chapitre II présentera la genèse de cette idée dans le cadre de la découverte des premiers catalyseurs non métalliques, basés sur des dialkylboranes, pour la DH de l'AF, une réaction qui a été succinctement évoquée dans le cadre des HpT avec l'AF, mais qui présente un intérêt particulier pour le stockage de l'hydrogène. Le rôle clef des formiates de bore dans cette réaction sera démontré notamment par l'étude du mécanisme réactionnel mis en jeu.

Le chapitre III détaillera les propriétés réductrices de ces formiates de bore d'abord en présence d'oxydants organiques (aldéhydes) puis intrinsèques dans le cadre de leur dismutation en méthoxyboranes et CO_2 .

Le chapitre IV transposera les raisonnements effectués sur les formiates du groupe 13 aux formiates de silicium. Nous montrerons comment ceux-ci peuvent être appliqués dans les premières réactions d'hydrosilylations d'aldéhydes par transfert dont l'étude mécanistique permettra de renforcer la

distinction faite précédemment entre hydroélémentation par transfert *apparente* et *effective*. Dans un deuxième temps, une autre application des formiates de silicium, à savoir la silylation déshydrogénante et décarboxylante d'alcools et d'acides carboxyliques sera présentée. Nous finirons ce chapitre en décrivant brièvement la réactivité intrinsèque des formiates de silicium et montrerons comment ceux-ci peuvent permettre d'unifier l'ensemble de la chimie C_1 en introduisant le concept de « réaction du gaz à l'eau silylée ».

Enfin, nous conclurons et présenterons certaines perspectives soulevées par ce travail de thèse.

8. Références

- [1] R. H. Dyson, *Science* **1964**, *144*, 672-675.
- [2] J.-P. Bocquet-Appel, *Science* **2011**, *333*, 560-561.
- [3] M. Williams, *Deforesting the Earth: From Prehistory to Global Crisis: An Abridgment* University of Chicago Press, Chicago and London, **2006**.
- [4] J.-P. Deléage, *Une histoire de l'écologie*, **1994**.
- [5] E. A. Wrigley, *Energy and the English Industrial Revolution*, Cambridge University Press, **2010**.
- [6] J. U. Nef, *Sci. Am.* **1977**, *237*, 140-151.
- [7] C. Ronneau, *Énergie, pollution de l'air et développement durable.*, Presses universitaires de Louvain, Louvain-la-Neuve, **2004**.
- [8] A. Bourque, Université de Laval.
- [9] BP Statistical Review of World Energy, Juin 2017, URL: <https://tinyurl.com/yad9ahbp>
- [10] K. Weissrnel, H.-J. Arpe, in *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, pp. 1-13.
- [11] Cinquième rapport du GIEC, les éléments scientifiques, **2013**. URL: <https://tinyurl.com/neqhmmt>
- [12] a) P. J. Crutzen, *Nature* **2002**, *415*, 23; b) W. Steffen, J. Grinevald, P. Crutzen, J. McNeill, *Philos. Trans. R. Soc., A* **2011**, *369*, 842-867.
- [13] V. Smil, *Energy transitions: History, requirements, prospects*, Praeger, Santa Barbara, CA, **2010**.
- [14] B. D. Solomon, K. Krishna, *Energy Policy* **2011**, *39*, 7422-7431.
- [15] B. Bensaude-Vincent, in *The Philosophy of Chemistry: Practices, Methodologies, and Concepts* (Ed.: J.-P. Llored), Cambridge Scholars Publishing, **2013**, pp. 330-341.
- [16] N. E. Carpenter, *Chemistry of Sustainable Energy*, Chapman and Hall/CRC, **2014**.
- [17] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15729-15735.
- [18] F. Cherubini, *Energy Convers. Manage.* **2010**, *51*, 1412-1421.
- [19] Key world energy statistics, Agence Internationale de l'Energie (AIE), **2016**
- [20] D. O. Akinyele, R. K. Rayudu, *Sustainable Energy Technol. Assess.* **2014**, *8*, 74-91.
- [21] a) I. Roger, M. A. Shipman, M. D. Symes, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0003; b) M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4901-4934.
- [22] J. O. M. Bockris, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 2579-2588.
- [23] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6608-6630.
- [24] E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89-99.
- [25] a) G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, in *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**, pp. 179-184; b) G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487-498.
- [26] X. Li, A. Faghri, *J. Power Sources* **2013**, *226*, 223-240.
- [27] K. Natte, H. Neumann, M. Beller, R. V. Jagadeesh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6384-6394.
- [28] a) J. S. Luterbacher, D. Martin Alonso, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4816-4838; b) P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538-1558.
- [29] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, A. K. Dalai, *Renew. Sustainable Energy Rev.* **2010**, *14*, 578-597.
- [30] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044-4098.
- [31] F. H. Isikgor, C. R. Becer, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4497-4559.
- [32] M. Weber, M. Weber, M. Kleine-Boymann, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [33] M. T. Musser, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [34] Y. Roman-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Nature* **2007**, *447*, 982-985.
- [35] A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **2011**, *13*, 754-793
- [36] a) F. D. Pileidis, M.-M. Titirici, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 562-582; b) Z. Zhang, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 156-171.

- [37] Road Map Document for a Sustainable Chemical Industry, Union Européenne, Janvier **2013**. URL : <https://tinyurl.com/yccjhtlh>
- [38] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [39] N. C. Deno, H. J. Peterson, G. S. Saines, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 7-14.
- [40] H. A. Schwarz, R. W. Dodson, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 409-414.
- [41] *Organic Syntheses* **1925**, *5*, 87.
- [42] C.-H. Lim, A. M. Holder, J. T. Hynes, C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 5078-5092.
- [43] N. Z. Burns, P. S. Baran, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2854-2867.
- [44] J. Magano, J. R. Dunetz, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1156-1184.
- [45] J. Seyden-Penne, *Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, **1997**.
- [46] a) R. F. Nystrom, W. H. Yanko, W. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 441; b) J. G. Burr, W. G. Brown, H. E. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2560-2562.
- [47] I. Knopf, C. C. Cummins, *Organometallics* **2015**, *34*, 1601-1603.
- [48] S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1-21.
- [49] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 205-209.
- [50] D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 9851-9861.
- [51] H. Balat, E. Kırtay, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 7416-7426.
- [52] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255-263.
- [53] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76; b) G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152-4205; c) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8750-8769.
- [54] T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675-2676.
- [55] T. Ohkuma, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **2010**, *86*, 202-219.
- [56] a) S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 289-302; b) W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703-3727; c) A. M. Smith, R. Whyman, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5477-5510; d) Y.-N. Li, R. Ma, L.-N. He, Z.-F. Diao, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1498-1512; e) S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, J. B. Joshi, *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, *92*, 2557-2567; f) C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6254-6257; g) P. A. Dub, T. Ikariya, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1718-1741.
- [57] a) J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1113-1115; b) L. A. Saudan, C. M. Saudan, C. Debieux, P. Wyss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7473-7476.
- [58] a) S. Werkmeister, K. Junge, B. Wendt, E. Alberico, H. Jiao, W. Baumann, H. Junge, F. Gallou, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8722-8726; b) S. Elangovan, B. Wendt, C. Topf, S. Bachmann, M. Scalone, A. Spannenberg, H. Jiao, W. Baumann, K. Junge, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 820-825; c) S. Chakraborty, H. Dai, P. Bhattacharya, N. T. Fairweather, M. S. Gibson, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7869-7872.
- [59] S. Elangovan, M. Garbe, H. Jiao, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15364-15368.
- [60] S. Moret, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4017.
- [61] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168-14169.
- [62] A. Dubey, L. Nencini, R. R. Fayzullin, C. Nervi, J. R. Khusnutdinova, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3864-3868.
- [63] Y. Zhang, A. D. MacIntosh, J. L. Wong, E. A. Bielinski, P. G. Williard, B. Q. Mercado, N. Hazari, W. H. Bernskoetter, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4291-4299.
- [64] a) C. M. Zall, J. C. Linehan, A. M. Appel, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9968-9977; b) C. M. Zall, J. C. Linehan, A. M. Appel, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5301-5305.
- [65] S. A. Burgess, A. J. Kendall, D. R. Tyler, J. C. Linehan, A. M. Appel, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3089-3096.
- [66] M. S. Jeletic, M. T. Mock, A. M. Appel, J. C. Linehan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11533-11536.
- [67] K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, M. Kawai, T. Watanabe, M. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 629-631.

- [68] C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18122-18125.
- [69] a) S. Wesselbaum, T. Vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499-7502; b) S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinski, K. M. Thenert, J. Kothe, T. v. Stein, U. Englert, M. Hölscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 693-704.
- [70] J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1890-1893.
- [71] a) N. M. Rezayee, C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1028-1031; b) J. Kothandaraman, A. Goepfert, M. Czaun, G. A. Olah, G. K. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 778-781; c) J. R. Khusnutdinova, J. A. Garg, D. Milstein, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2416-2422.
- [72] a) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15813-15816; b) T. Mahdi, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15809-15812.
- [73] J. Hietala, A. Vuori, P. Johnsson, I. Pollari, W. Reutemann, H. Kieczka, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [74] R. Wolfel, N. Taccardi, A. Bosmann, P. Wasserscheid, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2759-2763.
- [75] F. Jin, J. Yun, G. Li, A. Kishita, K. Tohji, H. Enomoto, *Green Chem.* **2008**, *10*, 612-615.
- [76] X. Lu, D. Y. C. Leung, H. Wang, M. K. H. Leung, J. Xuan, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 836-849.
- [77] a) C. Oloman, H. Li, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 385-391; b) H.-R. M. Jhong, S. Ma, P. J. A. Kenis, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2013**, *2*, 191-199; c) A. S. Agarwal, Y. Zhai, D. Hill, N. Sridhar, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1301-1310.
- [78] H. T. Clarke, H. B. Gillespie, S. Z. Weisshaus, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4571-4587.
- [79] Y. Watanabe, T. Ohta, Y. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2441-2444.
- [80] a) A. K. Singh, S. Singh, A. Kumar, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 12-40; b) D. Mellmann, P. Sponholz, H. Junge, M. Beller, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3954-3988; c) J. Li, Q. L. Zhu, Q. Xu, *Chimia (Aarau)* **2015**, *69*, 348-352; d) G. Laurenczy, P. J. Dyson, *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 2157-2163; e) M. Grasemann, G. Laurenczy, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8171-8181.
- [81] a) A. Boddien, D. Mellmann, F. Gartner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science* **2011**, *333*, 1733-1736; b) E. A. Bielinski, P. O. Lagaditis, Y. Zhang, B. Q. Mercado, C. Wurtele, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234-10237.
- [82] N. Scotti, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 61514-61517.
- [83] a) T. W. Myers, L. A. Berben, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2771-2777; b) C. Chauvier, A. Tlili, C. Das Neves Gomes, P. Thuery, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2938-2942.
- [84] J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236-12273.
- [85] N. Menashe, E. Salant, Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 97-102.
- [86] A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 751-758.
- [87] B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, T. J. Williams, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294-2312.
- [88] A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521-2522.
- [89] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97-102.
- [90] J. S. M. Samec, J.-E. Backvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237-248.
- [91] D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *Organometallics* **2009**, *28*, 4133-4140.
- [92] S. Savourey, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10466-10470.
- [93] T. P. Brewster, A. J. Miller, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16022-16025.
- [94] Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, S. Miyazawa, H. Sugihara, T. Hirose, K. Kasuga, *Chemistry* **2008**, *14*, 11076-11081.
- [95] A. J. Miller, D. M. Heinekey, J. M. Mayer, K. I. Goldberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3981-3984.
- [96] A. F. Sasayama, C. E. Moore, C. P. Kubiak, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2436-2439.
- [97] M. C. Neary, G. Parkin, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1859-1865.

- [98] K. Sordakis, A. Tsurusaki, M. Iguchi, H. Kawanami, Y. Himeda, G. Laurency, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15605-15608.
- [99] A. Tsurusaki, K. Murata, N. Onishi, K. Sordakis, G. Laurency, Y. Himeda, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1123-1131.
- [100] a) Y.-R. Luo, in *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, **2007**, pp. 1041-1086; b) Y.-R. Luo, in *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, **2007**, pp. 455-480.
- [101] a) F. J. Fernández-Alvarez, A. M. Aitani, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 611-624; b) C. C. Chong, R. Kinjo, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3238-3259.
- [102] S. Rossi, M. Benaglia, E. Massolo, L. Raimondi, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2708-2723.
- [103] S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872-8873.
- [104] S. Chakraborty, P. Bhattacharya, H. Dai, H. Guan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1995-2003.
- [105] M.-A. Courtemanche, M.-A. Légaré, L. Maron, F.-G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9326-9329.
- [106] R. Declercq, G. Bouhadir, D. Bourissou, M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, K. S. Nahi, N. Bouchard, F.-G. Fontaine, L. Maron, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2513-2520.
- [107] A. Tlili, A. Voituriez, A. Marinetti, P. Thuery, T. Cantat, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7553-7555.
- [108] T. J. Hadlington, C. E. Kefalidis, L. Maron, C. Jones, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1853-1859.
- [109] Z. Lu, H. Hausmann, S. Becker, H. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5332-5335.
- [110] J. Chen, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5321-5333.
- [111] M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202-2220.
- [112] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440-9441.
- [113] C. Pellecchia, D. Pappalardo, L. Oliva, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6593-6594.
- [114] M. P. Doyle, C. T. West, S. J. Donnelly, C. C. McOsker, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 129-140.
- [115] A. Y. Houghton, J. Hurmalainen, A. Mansikkamaki, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 983-988.
- [116] S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997-6000.
- [117] S. Park, D. Bézier, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11404-11407.
- [118] S. Rendler, M. Oestreich, in *Modern Reduction Methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, pp. 183-207.
- [119] S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322-3325.
- [120] Q. Zhou, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10182-10189.
- [121] H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112-113.
- [122] O. Jacquet, X. Frogneux, C. Das Neves Gomes, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2127-2131.
- [123] Y. Li, X. Fang, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9568-9571.
- [124] a) K. Beydoun, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9554-9557; b) Y. Li, I. Sorribes, T. Yan, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12156-12160; c) S. Savourey, G. Lefevre, J. C. Berthet, T. Cantat, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14033-14036.
- [125] B. N. Bhawal, B. Morandi, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7528-7535.

Partie II : Bore

Chapitre 2 : Déshydrogénation de l'acide formique catalysée par des organoboranes

1. Introduction : le problème du stockage de l'hydrogène

To provide the technology for accomplishing our energy goals, what we need to do is to find the "new oil".^[1] C'est par cette phrase que Richard Smalley (prix Nobel de chimie 1996) résume la situation à laquelle l'humanité est confrontée, à savoir une demande énergétique croissante (environ 2,5 % par an) et un amenuisement des ressources carbonées fossiles (gaz, pétrole et charbon) dont l'exploitation massive contribue significativement au réchauffement climatique. Ce "new oil" dont parle Smalley devrait être idéalement à la fois renouvelable et décarboné mais aussi propre et sûr (du point de vue de la sûreté d'utilisation et de transport). Un candidat à ce sujet est le dihydrogène H₂, dont l'utilisation comme vecteur énergétique avait déjà été théorisé par Bockris en 1972 avec le concept d'économie basée sur l'hydrogène (*hydrogen economy*).^[2] En effet, l'hydrogène est un carburant de choix puisque sa combustion dans l'air est capable de générer 142 MJ.kg⁻¹ contre 42 à 47 MJ.kg⁻¹ pour l'essence standard, et ce en ne produisant que de l'eau pour seul déchet. Il peut également être directement utilisé dans des piles à combustibles (PAC) pour fournir de l'électricité.

Néanmoins, H₂ étant gazeux dans les conditions normales de température et pression (CNTP), sa densité d'énergie volumique est très faible, de l'ordre de 13 MJ.m⁻³ (soit 3,6 kWh.m⁻³) contre 37 800 MJ.m⁻³ pour l'essence standard (la densité de H₂ est en effet extrêmement faible : 0.0898 g.L⁻¹ à 0 °C et 1 bar).^[3] Ainsi, outre les défis évoqués dans l'introduction quant à la production renouvelable de H₂ par craquage de l'eau, le développement de moyens de stockage à grande échelle sûrs et efficaces demeure un défi majeur pour l'avènement d'une économie basée sur l'hydrogène.^[4]

Comme il a été présenté en préambule, diverses solutions de stockage de l'hydrogène sont aujourd'hui à l'étude. Au-delà des méthodes « traditionnelles » de compression (jusqu'à 700 bar), de liquéfaction (-253 °C) ou de cryocompression caractérisées par des coûts énergétiques importants et des densités d'énergie limitées, le stockage chimique de H₂ par physisorption dans ou à la surface de matériaux poreux (MOFs, zéolithes, etc.) est également envisagé.^[5] Dans ces matériaux, H₂ conserve son intégrité chimique (pas de rupture de la liaison H-H), mais sa désorption est généralement problématique, ou requiert des températures et pressions spécifiques. Une autre solution consiste à stocker les électrons de H₂ sous forme chimique dans des hydrures de métaux et ou de métalloïdes (e.g. MgH₂, NaBH₄, etc.) ou encore des amino-boranes (e.g., NH₃•BH₃) qui sont généralement solides dans les CNTP et présentent donc des densités volumiques d'énergie relativement importantes. Par exemple, NH₃•BH₃ contient 19,6 % de H₂ en masse, ce qui se traduit par une densité d'énergie volumique d'environ 35 600 MJ.m⁻³, une valeur proche de celle de l'essence. Cependant, la réversibilité de ces systèmes, c'est-à-dire leur capacité à être régénérés après libération de leur contenu en hydrogène (par

exemple après chauffage ou hydrolyse) est généralement problématique.^[6] A titre d'illustration, NaBH₄ libère de l'hydrogène par hydrolyse à haute température, mais n'est recyclable qu'à des coûts énergétiques importants (voir Chap. I). La réversibilité des solutions de stockage, c'est-à-dire leur capacité à pouvoir être « rechargées » comme une batterie est pourtant particulièrement importante dans le domaine du transport et plus généralement d'applications itinérantes (stockage dit *embarqué*). Il est à noter que les problèmes qui se posent dans ce cadre sont les mêmes que ceux précédemment évoqués lors de la définition d'un réducteur renouvelable qui doit pouvoir être recyclé. En effet, les réducteurs chimiques sont *de facto* des moyens de stockage de l'hydrogène (dont les électrons sont stockés sous forme d'hydrure).

Le stockage chimique de H₂ peut également se faire comme pour les dérivés du pétrole dans des liquides organiques dans lesquels l'énergie est stockée dans des liaisons covalentes (typiquement C–H). Contrairement aux solides susmentionnés, les composés organiques possèdent l'avantage de pouvoir être transportés voire utilisés sans modifications drastiques des infrastructures actuelles développées pour les carburants liquides pétrosourcés. Depuis les années 1980, un grand nombre de liquides a été proposé pour jouer le rôle de vecteur d'hydrogène par des cycles d'hydrogénation suivie de déshydrogénation.^[7] Par exemple, l'hydrogénation du toluène permet de stocker jusqu'à 3 molécules de H₂ pour donner le méthylcyclohexane dont la déshydrogénation permet la restitution, à la demande, de l'ensemble du contenu énergétique.^[8] De la même manière, des carbazoles^[9], des isostères du benzène, à savoir des azaborines^[10], ou encore le méthanol^[11] ont été proposés comme moyen de stockage réversible de l'hydrogène. Plus récemment, l'AF a également émergé comme un candidat prometteur pour le stockage – réversible – de H₂.^[12]

2. Etat de l'art sur la déshydrogénation de l'AF

2.1. Le concept de batterie à hydrogène

Outre le fait que l'AF est un liquide non toxique dans les CNTP (mais corrosif à forte concentration), il contient 4,4 % en masse d'hydrogène soit une valeur proche de celle définie comme économiquement viable pour des applications dans le domaine des transports par le département américain de l'énergie (5,5 % à l'horizon 2020). Par ailleurs, l'AF étant relativement dense ($\rho = 1,22 \text{ g.cm}^{-3}$), sa capacité volumique de 53 g(H₂).L⁻¹ (soit 7 600 MJ.m⁻³) surpasse celle de la plupart des systèmes de stockage "standard". En faisant l'hypothèse que l'ensemble de l'hydrogène est utilisable, 1 L d'AF permet de générer 2,1 kWh d'énergie contre 1,4 kWh à partir d'un cylindre compressé à 700 bar de H₂ (technologie utilisée par Toyota dans la Mirai).^[13]

Un autre avantage de l'AF est que celui-ci peut être inclus dans un cycle neutre en carbone dans lequel le CO₂, abondant et peu cher, sert de support de stockage de l'hydrogène. Dans un premier temps, le CO₂ est hydrogéné en AF (ou électro-réduit) en présence d'hydrogène (de protons), lui-même

décarboné, c'est-à-dire produit à partir de sources d'énergie primaires renouvelables (sources d'électrons) (**Figure II-1**). Dans un second temps, l'hydrogène peut être libéré, à la demande, à partir de l'AF dans la réaction inverse de l'hydrogénation, à savoir la déshydrogénation de l'AF en CO_2 et H_2 . Un tel concept avait été proposé dès la fin des années 1970 par Bloom *et al.*^[14] et ces deux processus composent ce que Beller *et al.* ont appelé une batterie à hydrogène, avec une phase de charge de la batterie par hydrogénation et une phase d'utilisation (décharge) par déshydrogénation de l'AF.^[15] Il est à noter qu'un tel concept peut être étendu à n'importe quel dérivé réduit du CO_2 comme le méthanol ou le méthane, mais l'AF possède l'avantage de céder par DH l'ensemble des atomes d'hydrogène sous forme de H_2 . Une telle efficacité ne peut être atteinte dans le méthanol puisque sa DH complète nécessite un apport d'eau ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$).

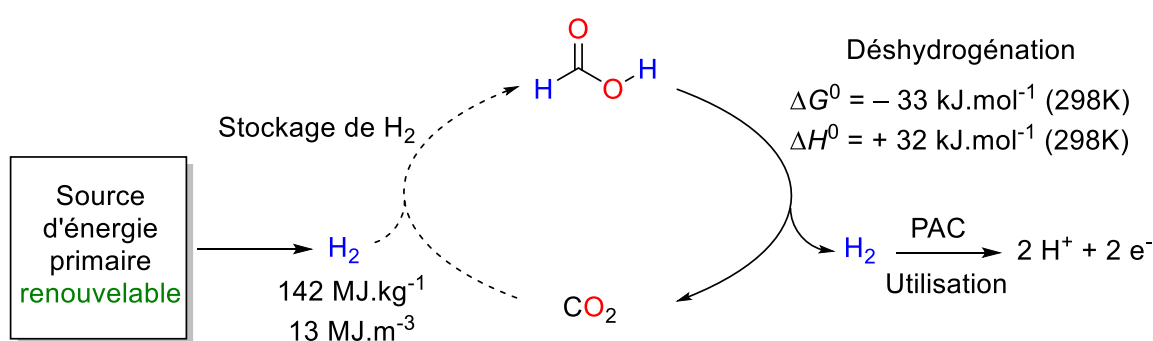


Figure II-1 : Principe d'une batterie à hydrogène basée sur l'hydrogénation du CO_2 et la déshydrogénation de l'AF, proposé par Bloom *et al.* (ref 14) et réactualisé par Beller *et al.* (ref. 15).

L'efficacité d'une batterie à hydrogène nécessite son fonctionnement réversible, ce qui requiert à la fois le développement de méthodes efficaces de réduction du CO_2 en AF, mais aussi de DH de ce dernier. Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'un grand nombre de catalyseurs promeuvent dans des conditions douces la réduction à 2e^- du CO_2 en AF (ou en sels de formiate) par hydrogénation ou par électro-réduction. Dans la suite, nous détaillerons donc l'état de l'art sur la déshydrogénation de l'AF (ou de ses dérivés) qui est largement dominé par l'utilisation de métaux nobles, avant de développer les recherches qui ont conduit à la découverte des premiers catalyseurs non métalliques de DH de l'AF.

2.2. Déshydrogénation catalytique de l'AF catalysée par des complexes de métaux nobles

Puisque l'hydrogénation du CO_2 en AF est thermodynamiquement défavorable dans les conditions standard, la réaction inverse qu'est la DH de l'AF est exergonique à température ambiante du fait de l'augmentation d'entropie lors de l'apparition des gaz CO_2 et H_2 ($\Delta G^0 = -33 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta H^0 = +32 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$). De plus, bien que favorisée thermodynamiquement, cette réaction présente une large barrière d'activation estimée à environ 79 kcal.mol^{-1} , qui dépend des conditions expérimentales (essentiellement du solvant et de la température).^[16] En conséquence, l'utilisation de catalyseurs pour effectuer sélectivement cette transformation dans des conditions douces est nécessaire. Dans la suite, nous nous intéresserons uniquement aux principaux catalyseurs **homogènes** décrits dans

la littérature, mais il est important de noter qu'une grande partie des recherches sur la décomposition de l'AF est l'apanage de la catalyse hétérogène ou supportée.^[17] De manière générale, les catalyseurs qui opèrent en phase homogène sont plus sélectifs que leurs pendants solides vis-à-vis de la DH. Cette dernière est en effet en compétition avec une autre voie de décomposition de l'AF en monoxyde de carbone et eau^[18] (déshydratation de l'AF, $\Delta_r G^0 = -12,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 25 °C) qu'il est indispensable de minimiser voire de supprimer dans l'éventualité d'une application car le CO empoisonne les catalyseurs présents dans les PAC.^[19]

Les premiers travaux en catalyse homogène sur la décomposition de l'acide formique par Coffey datent de 1967^[20] (à comparer aux travaux de Sabatier^[21] en catalyse hétérogène qui datent de 1912) et impliquaient le catalyseur $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3$ pour la formation sélective de CO_2 et H_2 à 118 °C (TOF = 1187 h^{-1}) dans l'acide acétique (AcOH) comme solvant. La période 1967-2008 ne voit pas de grandes avancées sur la DH de l'AF, notamment parce que cette réaction était alors considérée comme parasite dans le cadre de l'hydrogénation du CO_2 ou dans les HpT avec l'AF (c.f. Chap I). Nous pouvons néanmoins citer les catalyseurs de rhodium avec des phosphines comme ligands développés par Leitner *et al.*^[22] ainsi que Joo *et al.*^[23] (TOF d'environ 30 h^{-1}) et le catalyseur bimétallique $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})_2]$ de Puddephatt *et al.* (TOF = 500 h^{-1}).^[24]

Un regain d'intérêt pour cette thématique s'est opéré à partir de 2008 dans le cadre du stockage de l'hydrogène avec l'identification de nouveaux catalyseurs par les groupes de Laurency^[25] et Beller^[26]. Le premier a utilisé la triphénylphosphine trisulfonquée (*m*-tppts ; sel trisodique de l'acide 3,3',3''-phosphanetriyltris(benzènesulfonique)) comme ligand hydrosoluble avec des précurseurs hydratés de Ru(II) ou Ru(III) (e.g., $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{tos}]_2$, tos = toluène-4-sulfonate ou RuCl_3), lui permettant d'effectuer la réaction en solution aqueuse sans problème de solubilité (**Figure II-2**). Avec ce système catalytique, H_2 peut être produit en continu à partir de solutions aqueuses d'AF et de formiate de sodium (AF/ HCO_2Na 9:1) avec des TOF atteignant 460 h^{-1} . Contrairement aux catalyseurs développés avant 2008, celui de Laurency *et al.* généré *in situ* reste actif pendant plus d'un an en solution, même sous de très hautes pressions (jusqu'à 750 bar) et est stable thermiquement (jusqu'à 170 °C).

Simultanément, Beller *et al.* ont étudié un grand nombre de précurseurs métalliques (principalement Ru et Rh) à 40 °C en présence de différentes amines. Parmi l'ensemble des complexes testés, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ est le plus actif pour la DH du complexe azéotropique AF/TEA (5:2) avec un TOF initial de 2688 h^{-1} et un TON de 891 après 2 h de réaction dans le DMF. L'hydrogène généré dans ces conditions (260 mL en 2 h) a permis d'alimenter une PAC pour générer de l'électricité pendant 29 h consécutives démontrant ainsi l'intérêt de trouver des catalyseurs de DH de l'AF à la fois stables et très actifs. Les mêmes auteurs ont par la suite analysé un grand nombre de paramètres de manière à augmenter l'activité catalytique. L'influence de différents ligands phosphine, de la nature et de la quantité d'amine et de la source de ruthénium a été étudiée et cela a notamment conduit à l'identification du complexe $[\text{RuCl}_2(\text{benzène})_2]$, qui en présence de la diphosphine dppe (1,2-diphénylphosphinoéthane)

permet d'obtenir des TON allant jusqu'à 1376 (3 h) lors de la DH de l'azéotrope 5 AF/2 TEA (**Figure II-2**).^[27] Des TON de l'ordre du million (après 45 jours) ont même été obtenus en remplaçant la TEA par la diméthyl-octylamine (DMOA), une amine non volatile.^[15] Dans tous les cas, la DH de l'AF en présence d'amines ou de formiate de sodium est sélective, c'est-à-dire que le CO n'est jamais observé (< 3 ppm), ce qui permet de coupler la libération d'hydrogène à une production d'électricité dans une PAC.

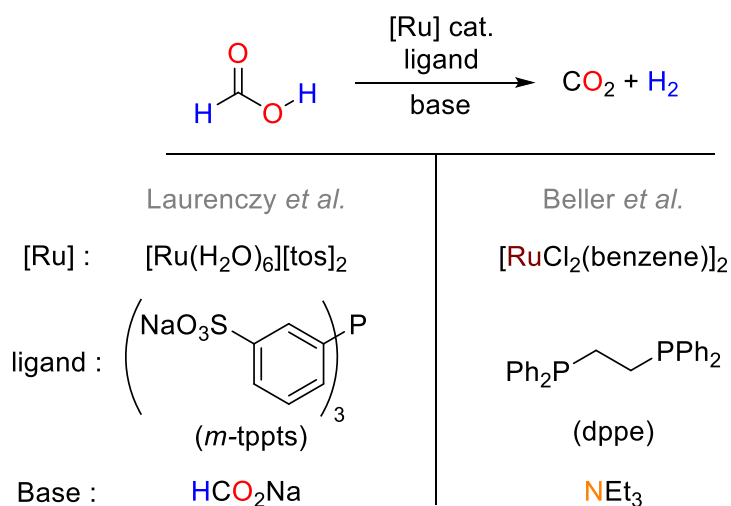


Figure II-2 : Systèmes catalytiques utilisés pour la DH de l'AF en présence de formiate de sodium aqueux (Laurency *et al.*) ou de triéthylamine (Beller *et al.*)

Pour démontrer plus encore la viabilité du concept de batterie à hydrogène, les systèmes catalytiques précités ont été appliqués à la fois dans l'hydrogénation de bicarbonates et de carbonates (i.e. du CO_2 aqueux) et la déshydrogénation de formiates avec un unique catalyseur. En premier lieu, Joó, Papp *et al.* ont démontré que le catalyseur hydrosoluble $[\text{RuCl}_2(\textit{m}\text{-tppms})_2]_2$ (*m*-tppms = diphénylphosphinobenzène-3-sulfonate de sodium) analogue à celui développé par Laurency *et al.* permet l'hydrogénation (100 bar) du bicarbonate de sodium (NaHCO_3) en milieu aqueux à 83 °C.^[28] La détente du réacteur à pression atmosphérique provoque la réaction inverse, c'est-à-dire la DH du formiate de sodium (HCO_2Na) aqueux, et environ 40 à 50 % de ce dernier est converti en CO_2 et H_2 (1:1). De manière analogue, mais en présence de co-solvants organiques, Beller *et al.* ont montré que le complexe $\text{RuCl}_2(\text{benzène})_2$ en présence de dppe (diphénylphosphinométhane) induit l'hydrogénation (80 bar) du bicarbonate de sodium en HCO_2Na à 70 °C dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ avec des TON jusqu'à 1108 (2 h). Avec le même catalyseur et en remplaçant le co-solvant THF par le DMF, la DH du formiate de sodium aqueux permet de régénérer H_2 et NaHCO_3 à 60 °C ($\text{TOF} = 2592 \text{ h}^{-1}$) avec une bonne conversion de 90 %.^[29] Une batterie à hydrogène démontrée en présence d'amine a également été conçue.^[15] A l'instar du système de Joó, Papp *et al.*, la réversibilité entre hydrogénation et DH est assurée par des différences de pression dans le réacteur.

Plus récemment, une autre approche a été employée par Fujita *et al.* en employant un catalyseur sensible au pH du milieu réactionnel (**Figure II-3**).^[30] En milieu aqueux acide, le catalyseur bimétallique ligandé par une molécule de 2,2'-bipyridine se trouve sous sa forme protonée (complexe cationique) **A**⁴⁺ et effectue la déshydrogénation de l'acide formique avec des TOF initiaux importants allant de 12 000 à 228 000 h⁻¹. Ce même catalyseur, placé en milieu basique tamponné (pH = 8,4, 1 M NaHCO₃) évolue vers sa forme neutre **A** par déprotonation des O–H hydroxyliques et permet l'hydrogénation catalytique du CO₂ (sous forme de bicarbonate) avec un TOF initial de 53 800 h⁻¹ à 80 °C sous une pression de CO₂ de 5 MPa.

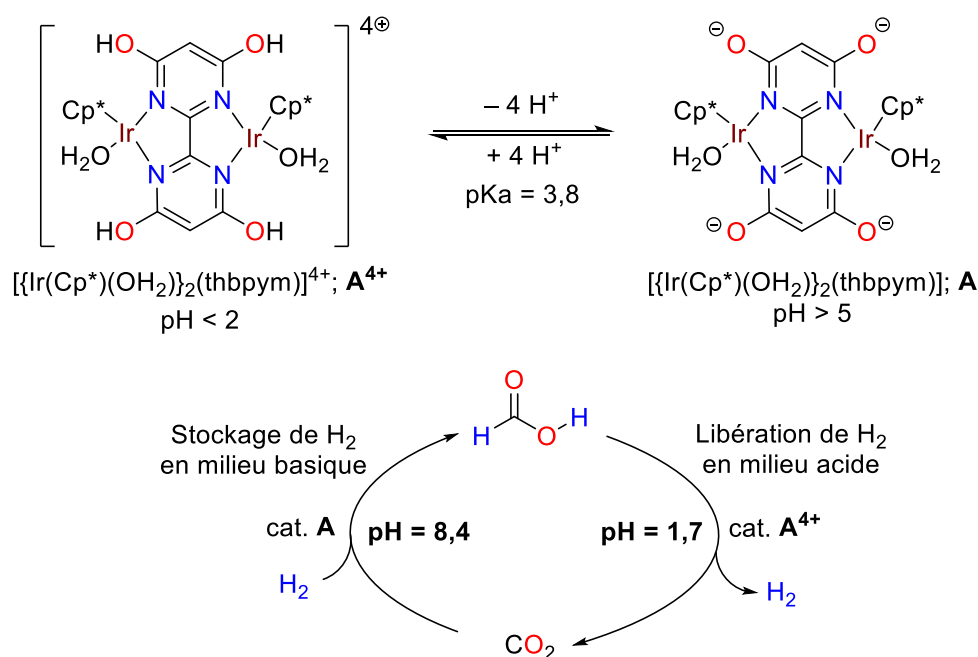


Figure II-3 : Stockage réversible de H₂ par contrôle de l'état de protonation du catalyseur bimétallique **A** (DH en milieu acide et hydrogénation en milieu basique).

2.3. Déshydrogénation catalytique de l'AF catalysée par des complexes de métaux non nobles

La partie précédente montre que la plupart des catalyseurs employés dans la DH de l'AF ou de ses dérivés sont basés sur des métaux nobles, particulièrement le ruthénium et l'iridium. Des activités catalytiques très importantes ont été obtenues, ce qui a contribué à l'émergence des batteries à hydrogène en viabilisant l'idée d'utiliser le CO₂ pour stocker réversiblement H₂. Néanmoins, en vue de potentielles applications industrielles, par exemple en couplant la DH avec des PAC, le coût de ces métaux, mais aussi des ligands utilisés pourrait en limiter le développement.^[13] Pour pallier cette difficulté, Wills *et al.* ont dès 2009 envisagé d'autres sels métalliques comme CoCl₂, NiCl₂ ou FeCl₂ pour catalyser à 120 °C la DH du mélange azéotrope 5 AF/2 TEA.^[31] Les activités catalytiques obtenues avec ces chlorures sont néanmoins très faibles (TON_{max} = 3) en comparaison des précurseurs de ruthénium testés dans les mêmes conditions (TOF = 18 000 h⁻¹ avec RuCl₂(DMSO)₄).

Une avancée majeure dans le domaine a été réalisée avec des catalyseurs de fer(II). Initialement, Beller, Ludwig *et al.* ont pu montrer que le complexe de fer carbonyle $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ en présence de phosphines (triphénylphosphine ou tribenzylphosphine) et de terpyridine (terpy) comme ligands permet, sous irradiation dans le visible, d'obtenir des TON jusqu'à 1266 après 51 h à 60 °C pour la DH du mélange 5 AF/1 TEA.^[32] Le rôle des photons est de générer une espèce hydrure de Fe(II), centrale dans le mécanisme de DH. Cependant, le système catalytique démontre une fatigue sous irradiation et se désactive progressivement par dissociation des ligands CO. Pour y remédier, d'autres précurseurs de Fe ont par la suite été évalués par Beller, Laurency, Ludwig *et al.* et ces derniers ont montré que le bis(tétrafluoroborate) de fer(II) hexahydraté, $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en présence de deux équivalents (par rapport au Fe) de la phosphine tétradentée tris[2-(diphénylphosphino)éthyl]phosphine (tétraphos ; PP_3) est extrêmement actif pour la DH de l'AF pur, sans additif basique, dans le carbonate de propylène ($\text{TON}_{3\text{h}} = 1942$ à 40 °C et $\text{TON}_{\text{max}} = 92417$ à 80 °C).^[33] Les complexes isolés $[\text{FeH}(\kappa^4\text{-PP}_3)][\text{BF}_4]$ et $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\kappa^4\text{-PP}_3)][\text{BF}_4]$ (respectivement \mathbf{B}^+ et \mathbf{C}^+ sur la **Figure II-4**), initialement développés par Perruzini, Bianchini *et al.* au début des années 90^[34] dans le cadre d'HpT avec l'AF ou d'hydrogénations sélectives, sont également actifs dans cette transformation et possèdent des activités similaires ($\text{TON}_{3\text{h}} = 1135$ et 1129, respectivement).

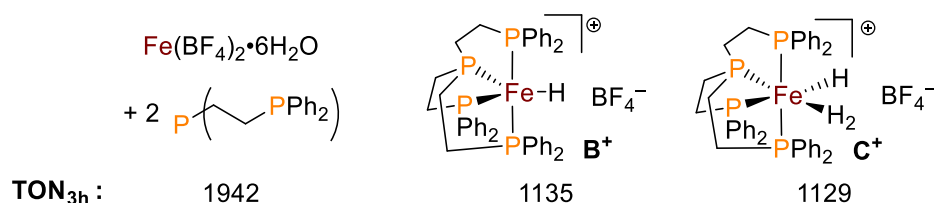


Figure II-4 : Catalyseurs de fer(II) évalués par Beller *et al.* pour la DH de l'AF sans additif basique.

Le mécanisme de cette réaction de DH a par la suite été étudié expérimentalement par Ludwig, Beller *et al.*,^[35] ainsi que par calculs DFT par les groupes de Yang et d'Ahlquist.^[36] Ceux-ci confirment le rôle clef des hydrures de fer(II) cationiques, notamment \mathbf{B}^+ . Ce dernier complexe peut en effet être engagé dans deux cycles catalytiques distincts. En premier lieu, l'hydrure dans \mathbf{B}^+ peut être directement protonolysé par une molécule d'AF pour libérer H_2 et le complexe mono-formiate de fer $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-OCHO})(\kappa^4\text{-PP}_3)]$ \mathbf{D} (cycle **I** sur la **Figure II-5** ci-dessous). Ce dernier a d'ailleurs été observé expérimentalement par Beller *et al.* par IR *in situ* et EXAFS. Néanmoins, les calculs d'Ahlquist *et al.* montrent que la rotation du formiate dans \mathbf{D} pour former le complexe \mathbf{E} possède une barrière d'activation élevée (de l'ordre de 31 kcal.mol⁻¹) incompatible avec les conditions expérimentales. Les calculs de Yang montrent quant à eux que cette étape est en réalité faisable, et que c'est l'élimination bêta-hydrure qui est limitante à partir de \mathbf{E} ($\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{B}^+$).

Un autre mécanisme est également envisageable (cycle **II**), dans lequel le complexe cationique \mathbf{B}^+ se lie à un anion formiate qui peut se coordonner par l'oxygène (**F**) ou *via* l'atome d'hydrogène (**G**). **G** évolue par abstraction d'hydrure pour former le complexe dihydrure neutre $[\text{FeH}_2(\kappa^4\text{-PP}_3)]$ (**H**). L'un

des hydrures est alors protoné pour donner le complexe actif C^+ puis B^+ par élimination de H_2 . Les résultats de ces deux études théoriques divergent sur la nature des étapes cinétiquement déterminantes (ECD) pour chacun des deux cycles et conduisent à des conclusions différentes. Alors que le cycle **I** impliquant une élimination bêta-hydrure est cinétiquement favorisé pour Yang ($\Delta G^\ddagger = 20,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contre $\Delta G^\ddagger = 31,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour Ahlquist *et al.*), le cycle neutre **II** est privilégié par Ahlquist ($\Delta G^\ddagger = 20,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contre $\Delta G^\ddagger = 22,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour Yang). La similitude des barrières calculées suggère toutefois que les deux mécanismes doivent être opérants, ce que laisse penser le fait que C^+ et **D** (qui appartiennent aux cycles **II** et **I**, respectivement) sont tous deux actifs expérimentalement pour la DH de l'AF.

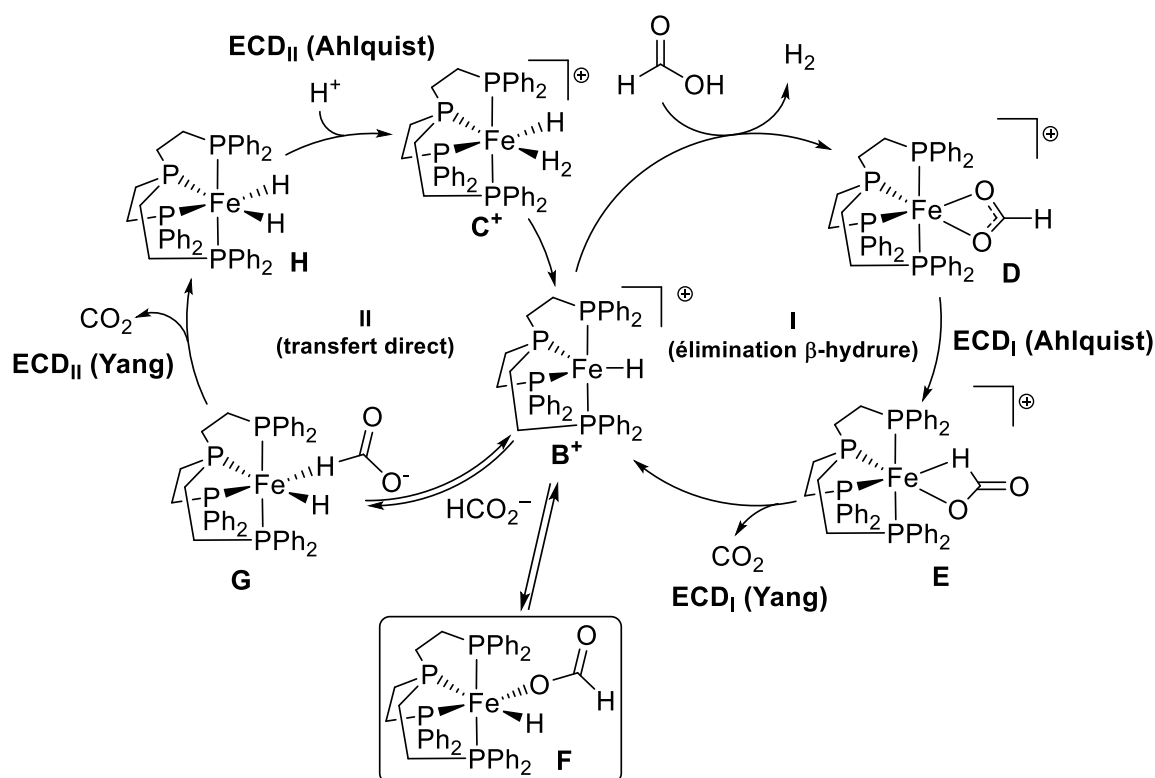


Figure II-5 : Chemins mécanistiques proposés pas Beller *et al.* pour la DH de l'AF catalysée par des complexes de fer(II), tous deux appuyés par des calculs DFT conduits indépendamment par Yang et Ahlquist.

Plus récemment, d'autres complexes de fer se sont avérés très actifs pour la DH de l'AF. Milstein *et al.* ont montré que le complexe pince PNP [$(t\text{Bu-PNP})\text{Fe}(\text{H})_2\text{CO}$] ($t\text{Bu-PNP} = 2,6\text{-bis}(\text{di-}t\text{-tert-butylphosphinométhyl})\text{pyridine}$), actif en hydrogénation du CO_2 , permet d'obtenir des TON de l'ordre de 100 000 après 10 jours pour la DH de l'AF en présence de TEA (0,5 équiv.) à 40 °C dans le dioxane.^[37] Hazari, Schneider *et al.* ont démontré que la substitution des amines communément employées comme additifs dans la DH de l'AF par des co-catalyseurs acides de Lewis augmente drastiquement l'activité catalytique. En particulier, les complexes pince aliphatique PNP tels que $[\text{FeH}(\eta^1\text{-OCHO})(\text{CO})(\kappa^3\text{-PNP})]$ ($\text{PNP} = \text{HN}\{\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{PR}_2)\}_2$; $\text{R} = i\text{Pr}$ ou Cy) en présence du tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4) comme co-catalyseur permettent d'atteindre des activités

catalytiques très importantes dans le dioxane à 80 °C ($\text{TON}_{\text{max}} = 10^6$ après 9,5 h).^[38] Les auteurs ont proposé que l'acide de Lewis (Li^+ sur la **Figure II-6**) facilite l'ECD par coordination aux atomes d'oxygène du formiate, qui dans l'état de transition présente un caractère anionique prononcé. La barrière d'activation associée au réarrangement du formiate d'une coordination au fer par l'oxygène à celle par l'atome d'hydrogène (qui est l'ECD) s'en trouve ainsi abaissée.

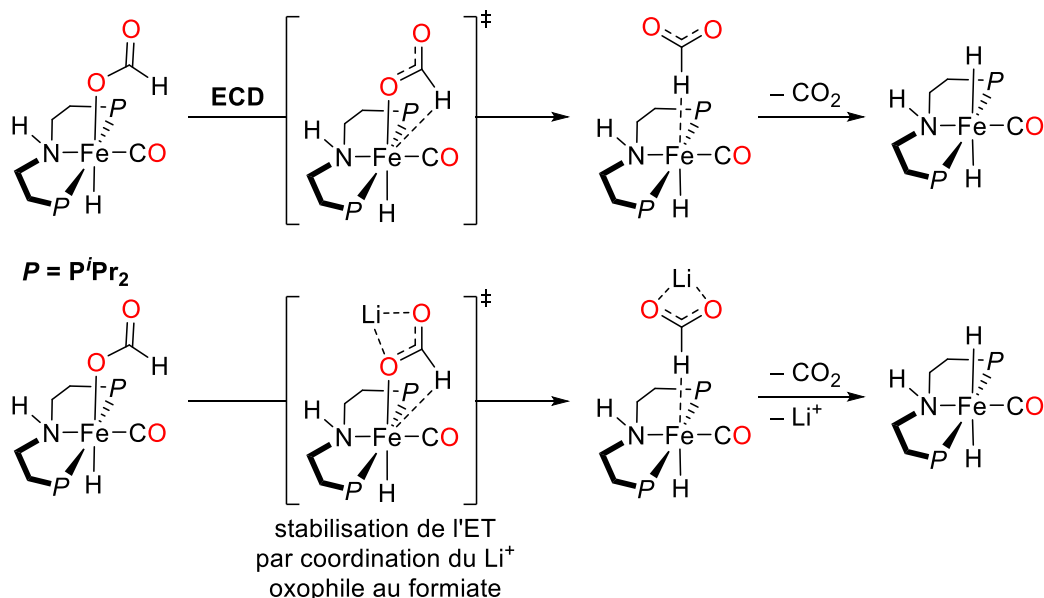


Figure II-6 : Influence d'un acide de Lewis (Li^+) sur l'état de transition impliquant le changement de mode de coordination d'un anion formiate initialement $\eta^1(\text{O})$ vers $\eta^1(\text{H})$.

Notons enfin l'apparition en 2014 d'un complexe d'aluminium, qui reste encore à ce jour le seul exemple de catalyseur métallique de DH de l'AF en dehors du groupe des métaux de transition (i.e. des groupes 3 à 11). Berben et Myers ont synthétisé le complexe pince PNP d'aluminium(III) ligandé par une bis(imino)pyridine ($\text{Ph}_2\text{I}_2\text{P}^{2-}$) [$(\text{Ph}_2\text{I}_2\text{P}^{2-})\text{AlH}(\text{THF})$] (**I** sur la **Figure II-7**) présentant un caractère non-innocent et montré que celui-ci promeut la DH sélective (pas de CO détecté) de l'AF en présence de TEA (azéotrope 5 AF/ 2 TEA) à 65 °C dans le THF ($\text{TOF}_{\text{max}} = 5200 \text{ h}^{-1}$).^[39] L'assistance du ligand dianionique $\text{Ph}_2\text{I}_2\text{P}^{2-}$ dans l'activation de l'AF a été établie par des expériences en conditions stœchiométriques qui démontrent la double protonation du ligand et la protonolyse de l'hydruure de départ pour donner l'état dormant du catalyseur, à savoir le bisformiate cationique d'aluminium **J**. Les auteurs ont proposé que la rupture de la liaison C–H d'un résidu formiate par élimination bêta-hydrure s'effectue à partir de ce dernier complexe pour donner le CO_2 et un complexe hydruure d'aluminium (**K**) dont la protonation avec l'AF libère finalement H_2 .

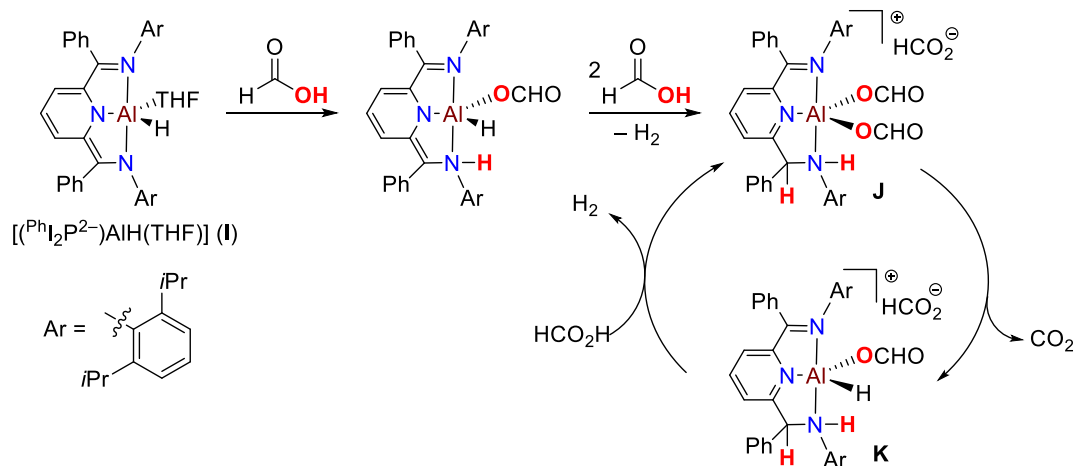


Figure II-7 : DH de l'azéotrope 5 AF/2 TEA catalysé par le complexe d'aluminium I et mécanisme proposé par les auteurs (ref. 39)

Cet état de l'art, nécessairement limité aux exemples les plus représentatifs, et dont le traitement exhaustif peut être trouvé dans des revues récentes^[40], démontre la surreprésentation des métaux nobles pour la DH de l'AF ou de ses dérivés. En particulier, le concept de batterie à hydrogène a principalement été illustré avec des catalyseurs basés sur le Ru ou l'Ir puisque ces derniers sont les plus actifs à la fois en hydrogénation du CO₂ (ou des (bi)carbonates formés en milieu aqueux) en dérivés d'AF et dans la DH de ces derniers. Cependant, les activités atteintes avec certains catalyseurs de fer sont encourageantes pour envisager un véritable décalage de l'état de l'art vers l'utilisation de métaux non nobles. Pour ces derniers, la confection de ligands, notamment coopératifs, est de prime importance pour atteindre les activités des métaux nobles.

La découverte de catalyseurs non métalliques pour la DH de l'AF est autrement plus difficile en ce sens qu'il n'existe pas d'indication dans la littérature permettant la conception d'une telle espèce. Dans la suite, nous présenterons donc en premier lieu la logique qui a permis d'identifier les dialkylboranes comme catalyseurs de DH. Dans un second temps, les résultats obtenus concernant la déshydrogénation organo-catalysée de l'acide formique seront présentés. Il est à noter que ces derniers constituent, à ce jour, la **première preuve de concept** d'une catalyse de DH de l'AF par un système non métallique.^[41]

3. Résultats et discussion.

3.1. De la conception d'un catalyseur non métallique

Des deux atomes d'hydrogène que contient l'acide formique, le premier est acide (pK_a = 3,77 dans l'eau à 25 °C) et caractéristique d'un acide carboxylique, alors que le second ressemble à un hydrogène aldéhydique et possède un caractère hydrure, notamment lorsque l'acide est déprotoné sous la forme d'un sel de formiate. La DH de l'AF consiste fondamentalement en l'activation (i.e. le clivage) des liaisons impliquant ces deux hydrogènes, à savoir la liaison O–H et la liaison C–H. La rupture de la liaison O–H est relativement aisée par déprotonation avec une base de Brønsted dont le pK_a est supérieur

à 3,8. La scission de la liaison C–H par décarboxylation est autrement plus compliquée, et cette étape est d'ailleurs souvent l'étape cinétiquement déterminante avec les métaux de transition. Néanmoins, il est *a priori* légitime de considérer qu'une espèce électrophile comme un acide de Lewis (AL), serait capable de promouvoir cette étape, notamment de par le caractère nucléophile de l'hydrure. Ainsi, de manière à réaliser la déshydrogénation de l'AF, le catalyseur utilisé ou tout du moins les conditions expérimentales devront *a minima* réunir une espèce basique (au sens de Brønsted) et un acide de Lewis (**Figure II-8**).

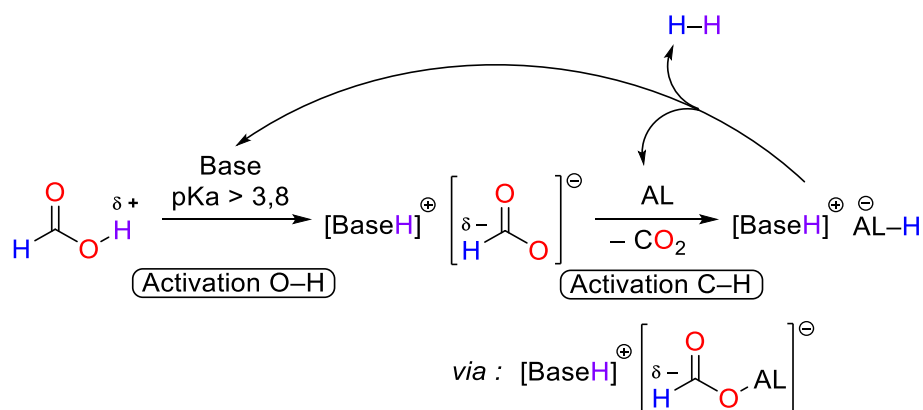


Figure II-8 : Hypothèse de travail pour la confection d'un catalyseur de DH de l'AF.

Alors qu'un grand nombre de bases peuvent convenir, le choix de l'AL est en réalité limité par sa capacité à induire la décarboxylation d'anions formiates, dans un milieu très coordinant du fait de la présence de ces mêmes anions qui se coordinent facilement par l'atome d'oxygène pour donner formellement $[AL-OCHO]^-$. Autrement dit, l'AL doit permettre l'interconversion, dans sa sphère de coordination, entre un ligand formiate et un ligand hydrure ($AL-OCHO \rightarrow AL-H + CO_2$), c'est-à-dire l'inverse de la mono-réduction du CO_2 par le donneur d'hydrure $[Al-H]^-$. Pour identifier un candidat potentiel, nous nous sommes donc intéressés à la **réversibilité** de certaines réductions du CO_2 en des dérivés de l'AF à l'aide de donneur d'hydrure acide de Lewis comme les hydroboranes (**Figure II-9**).

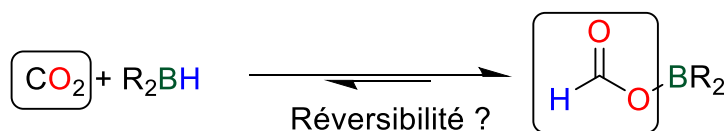


Figure II-9 : Etude de la réversibilité de l'hydroboration du CO_2 pour identifier un potentiel catalyseur de DH de l'AF.

Dans la littérature, quelques rares publications suggèrent la réversibilité de réactions d'hydroboration du CO_2 et par la même la possible inter-conversion entre un résidu formiate et le CO_2 . Par exemple, en 2009, le groupe d'Ahsley et O'Hare à Oxford note, dans le cadre de l'étude de l'hydrogénation (stœchiométrique) sans métal du CO_2 en méthanol, que le formyloxyborate d'ammonium $[TMPH^+, (C_6F_5)_3BOCHO^-]$ est en équilibre à des températures supérieures à $80\text{ }^\circ\text{C}$ avec le CO_2 libre et le sel $[TMPH^+, (C_6F_5)_3BH^-]$.^[42] Ces deux espèces sont obtenues indépendamment par la

réaction entre la paire de Lewis frustrée (PLF) {TMP, B(C₆F₅)₃} et respectivement l'AF ou l'hydrogène et sont donc connectées par l'intermédiaire de la décarboxylation (réversible) d'un formiate (**Figure II-10**). Néanmoins, la déshydrogénation du sel [TMPH⁺, (C₆F₅)₃BH⁻] obtenu par décarboxylation de [TMPH⁺, (C₆F₅)₃BOCHO⁻] n'est pas observée et à des températures supérieures à 110 °C d'autres réactions qui seront discutées au chapitre III rendent la décarboxylation irréversible. Ainsi, l'ensemble de la séquence réactionnelle {TMP, B(C₆F₅)₃} → [TMPH⁺, (C₆F₅)₃BH⁻] à partir de l'AF démontre l'intérêt de l'élément bore pour promouvoir la décarboxylation de résidus formiates.

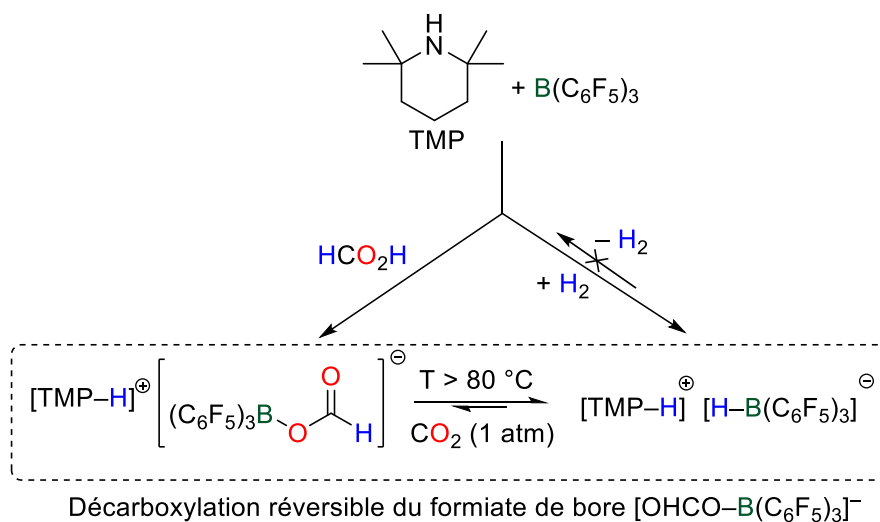


Figure II-10 : Décarboxylation de l'acide formique par une paire de Lewis frustrée.

Plus récemment, l'observations de différents intermédiaires réactionnels par Stephan *et al.* a suggéré une réversibilité de l'hydroboration du CO₂ par le 9-BBN (9-borabicyclo[3.3.1]nonane) catalysée par des phosphines. Un tel mécanisme peut se voir comme une décarboxylation formelle d'un groupe formiate (**Figure II-11**).^[43]

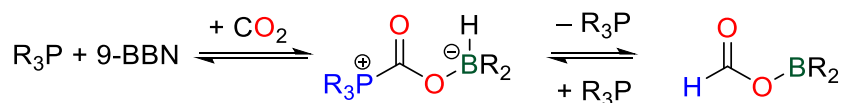


Figure II-11 : Réversibilité de l'hydroboration du CO₂ par le 9-BBN catalysée par des trialkylphosphines.

Enfin, dans notre groupe, nous avons établi que des guanidines telles que la MTBD (MTBD = 7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène) sont également de bons catalyseurs de réduction du CO₂ en méthanol à température ambiante avec le borane 9-BBN (**Figure II-12**).^[44]

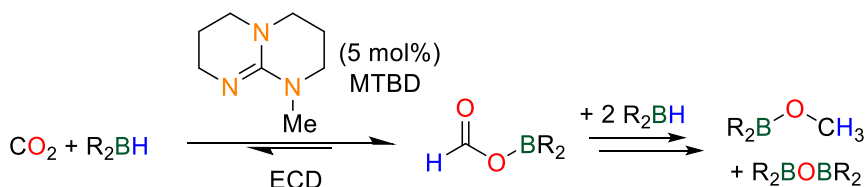


Figure II-12 : Hydroboration du CO_2 en méthoxyborane BBN-OCH_3 catalysée par la guanidine MTBD. L'ECD est le premier transfert d'hydrure qui conduit à la formation du formyloxyborane BBN-OCHO .

Le mécanisme de cette dernière réaction a été étudié en détail par des calculs DFT (au niveau M05-2X/6-31+G* de théorie) de manière à comprendre le rôle du catalyseur. L'étape cinétiquement déterminante de ce mécanisme, à savoir le transfert d'hydrure au CO_2 pour former le formiate de bore HCO_2BBN avec la MTBD, a ainsi été examinée. Il apparaît clairement sur la **Figure II-13** que le transfert de l'hydrure du BBN activé dans l'adduit **1** au CO_2 (activation de la liaison B-H *i.e.* augmentation de la polarité de cette liaison par coordination) est favorable d'un point de vue cinétique avec une barrière de $23,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (contre $30,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le chemin non catalysé). D'un point de vue thermodynamique, cette étape élémentaire est faiblement exergonique ($\Delta_r G = -3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) et peut donc être considérée comme réversible. De ceci, ainsi que de la structure du $\text{TS}_{1,2}$ nous est venue l'idée que dans des conditions bien choisies, cette étape pourrait être rendue "réversible". Autrement dit, nous avons envisagé qu'un catalyseur de structure relativement similaire à $[\mathbf{2}^+, \text{HCO}_2^-]$ pourrait favoriser la décarboxylation d'anions formiate et la génération successive d'hydrogène par couplage déshydrogénant entre l'hydroborane ainsi généré (**1**) et un proton présent dans le milieu réactionnel.

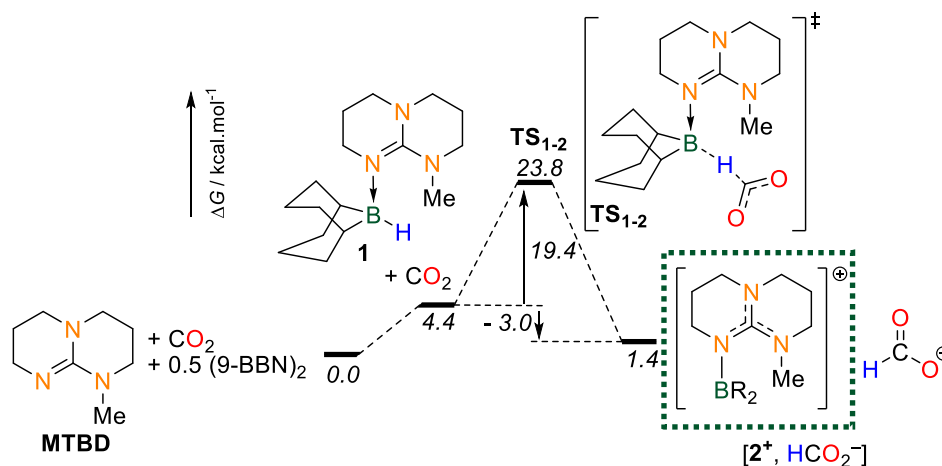


Figure II-13 : Profil réactionnel de l'ECD de l'hydroboration du CO_2 catalysée par la MTBD (énergies libres déterminées par DFT au niveau M05-2X/6-31+G*).

3.2. Vérification de l'hypothèse de travail : synthèse et propriétés de $[\mathbf{2}^+, \text{I}^-]$

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons en premier lieu entrepris la synthèse du cation $\mathbf{2}^+$, qui peut être généré par addition nucléophile de la guanidine nucléophile MTBD sur l'iodoborane électrophile *B*-iodo-9-BBN (BBN-I) suivie de l'hétérolyse de la liaison B-I à partir de l'adduit de Lewis

[MTBD→BBN-I] (**Figure II-14**).^[45] Dans le THF, l'adduit $[2^+, I^-]$, insoluble, précipite instantanément et est isolé avec 81 % de rendement par filtration.

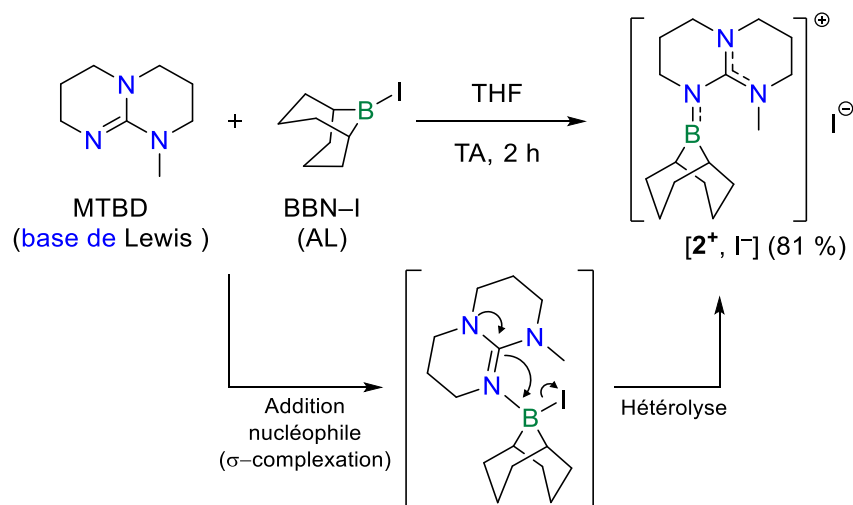


Figure II-14 : Synthèse de $[2^+, I^-]$ par addition nucléophile de la MTBD sur BBN-I puis hétérolyse de la liaison B-I.

Le solide blanc obtenu, sensible à l'hydrolyse, présente une résonance en RMN du $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ à 57,2 ppm dans le dichlorométhane deutéré (CD_2Cl_2). Ceci est en accord avec la description d'un bore trigonal appauvri en électrons, avec l'anion iodure bien dissocié, c'est-à-dire un borénium stabilisé par un ligand azoté π -donneur. La littérature fait état d'autres cations borénium comportant le motif BBN dont la valeur des résonances $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ dépend fortement de la nature du ligand neutre stabilisant la charge positive, et en particulier de ses propriétés stéréoélectroniques (**Figure II-15**). Par exemple, les cations stabilisés par des groupes exclusivement σ -donneurs comme la triéthylamine^[46] ($[3^+, \text{NTf}_2^-]$) ou le carbène N-hétérocyclique IMes^[47] ($[4^+, \text{OTf}^-]$) résonnent respectivement à +85,1 ppm et +81,4 ppm. Ces valeurs sont proches de celles des halogénoboranes BBN-Cl et BBN-Br (respectivement 81,7 et 83,6 ppm dans CDCl_3).^[48] La substitution du bore par un ligand (faiblement) π -donneur comme la 2,6-lutidine^[49] aromatique se traduit par un blindage du signal (69,7 ppm pour $[5^+, \text{GaCl}_4^-]$). Le déplacement chimique observé pour $[2^+, I^-]$ est donc cohérent avec le fait que la MTBD est significativement plus π -donneur que la 2,6-lutidine. Notons que Denmark *et al.* ont montré que le borénium ($[6^+, \text{NTf}_2^-]$) stabilisé par le DABCO, qui est exclusivement σ -donneur et non π -donneur, résonne également vers 57 ppm (56,9 ppm).^[50] Cette valeur s'explique probablement par le très bon recouvrement entre l'atome de bore et la paire libre (PL) du DABCO qui est largement accessible du fait de la faible gêne stérique autour de l'azote.

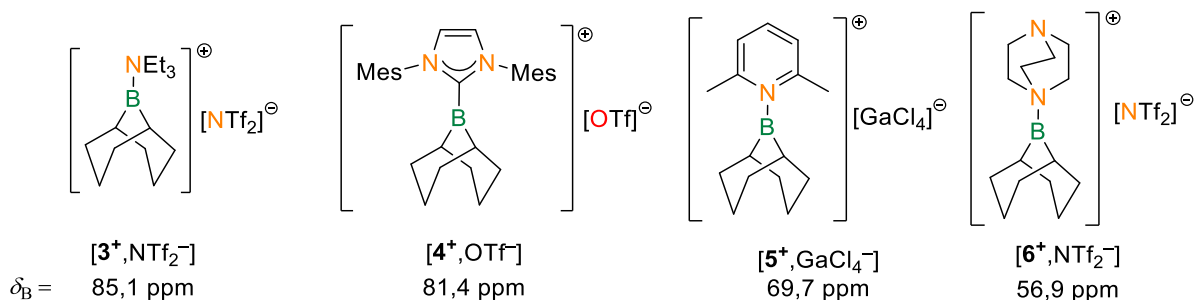


Figure II-15 : Exemples de cations dialkylboréniums dérivés du 9-BBN stabilisés par des bases de Lewis possédant des propriétés stéréoélectroniques variées.

La formulation de $[2^+, \text{I}^-]$ a par la suite été confirmée par diffraction des rayons X (DRX) (**Figure**

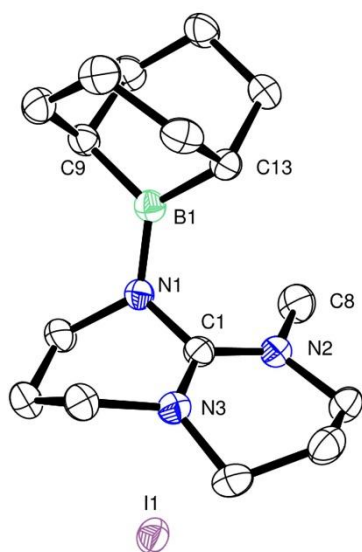


Figure II-16 : Représentation ORTEP de $[2^+, \text{I}^-]$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés

II-16 ci-contre) à partir de monocristaux obtenus par refroidissement lent d'une solution saturée de $[2^+, \text{I}^-]$ dans le THF. La structure obtenue montre la présence d'un bore trigonal plan dont la valence est complétée par l'azote 1 de la MTBD. En effet, les angles N1–B1–C9, N1–B1–C13 et C13–B1–C9 sont respectivement de 124,83(14), 122,44(14) et 111,82(13)°. La distance B1–N1 est de 1,428(2) Å, sensiblement plus courte que dans les composés de formule $\text{R}_3\text{N}-\text{BR}'_3$ formant des liaisons σ datives ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, 1,58 Å), mais légèrement plus longue que dans les amino-boranes $\text{R}_2\text{N}=\text{BR}'_2$ où le caractère π de la liaison N–B est important (1,39 Å). Ces données indiquent une π -donation non négligeable de la part de la guanidine dans $[2^+, \text{I}^-]$.

L'analyse des angles de torsion montre que les atomes C1, N1, B1 et C9/C13 sont presque coplanaires (respectivement 174,64(14) et 6,4(2)°), mais que le bore est largement hors du plan de la guanidine (angle N2–C1–N1–B1 de 63,4(2)°). La π -délocalisation n'est donc pas due aux azotes de la guanidine, mais plutôt à N1 seulement et ceci s'explique par la gêne stérique induite par le groupement méthyle. Une question intéressante est celle de la distribution de la charge formelle positive au sein du composé $[2^+, \text{I}^-]$, qui peut correspondre à celle d'un guanidinium (charge positive majoritairement localisée sur la MTBD) ou d'un borénium (charge positive centrée sur le bore).

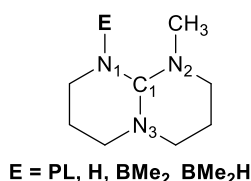
3.3. Structure électronique de $[2^+, \text{I}^-]$

Pour répondre à cette question, nous avons d'abord modélisé un pur cation borénium BMe_2^+ et son pendant le borane BMe_2H . La comparaison des charges *NBO* montre que le borénium porte sur le bore une charge positive deux fois plus importante que le borane (1,45 contre 0,70) (Tableau II-1). De la même manière, la comparaison entre le guanidinium ($\text{E} = \text{H}^+$) et la guanidine ($\text{E} = \text{PL}$, paire libre) montre que ce premier porte une charge positive plus importante sur C1. Un "pur" guanidinium présente 3 liaisons C–N équivalentes puisque les indices de Wiberg correspondant sont sensiblement égaux

(~ 1,25), tout comme les distances de liaison (~1,34 Å). Ceci n'est pas le cas pour la guanidine où la liaison N1-C1 possède un caractère double avec un indice de liaison de 1,65 et une distance assez courte de 1,29 Å. Les deux autres liaisons sont équivalentes et peuvent être vues comme des liaisons simples (indice de Wiberg de 1,07 et distance de 1,40 Å).

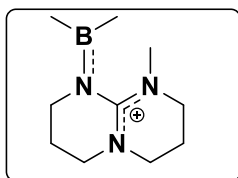
Tableau II-1 : Distances de liaisons, indices de Wiberg correspondants et charges NBO calculés pour différents adduits.

	BMe ₂ ⁺	HBMMe ₂	E=H	E = PL	E=BMe ₂	E=BHMe ₂
d(B1-N1) [Å]	–	–	–	–	1,445	1,646
indice Wiberg	–	–	–	–	0,86	0,61
d(C1-N1) [Å]	–	–	1,343	1,286	1,385	1,327
indice Wiberg	–	–	1,25	1,65	1,07	1,34
d(C1-N2) [Å]	–	–	1,343	1,396	1,330	1,355
indice Wiberg	–	–	1,24	1,07	1,31	1,18
d(C1-N3) [Å]	–	–	1,339	1,396	1,330	1,359
indice Wiberg	–	–	1,25	1,07	1,30	1,18
Charge NBO B1	1,445	0,701			1,013	0,350
Charge NBO C1			0,749	0,672	0,792	0,766



L'addition de la guanidine sur le borénium (E = BMe₂⁺) fait logiquement disparaître une partie de la charge positive du bore (environ 0,4e⁻) et impose un caractère de simple liaison à N1–C1 (indice de Wiberg de 1,07 et distance de 1,39 Å). La délocalisation électronique n'est donc plus opérante qu'entre N2, C1 et N3, ce qui permet d'affirmer que l'adduit MTBD–BMe₂⁺ ne possède ni un caractère de guanidinium, ni celui d'une guanidine, mais ressemble davantage à un amidinium. Ceci peut s'expliquer par la gêne stérique entre le méthyle de la MTBD et le BMe₂, qui impose au cycle de la MTBD contenant N1 de se déformer.

La description précédente en terme d'amidinium a été confirmée par l'analyse des différentes structures de Lewis (analyse NBO) de MTBD–BMe₂⁺. La plus probable, c'est-à-dire celle qui comporte le plus petit nombre d'électrons non décrits par la formule de Lewis envisagée, est représentée ci-contre. Cette structure permet de décrire le bore plutôt comme un amino-borane puisque la liaison N1–B1 possède à la fois un caractère σ et un caractère π (σ : N(80,6%)sp^{1,74} et B(19,4%)sp^{2,74}; π : N(90,7%)p et B(9,3%)p représentées en **Figure II-17**) en adéquation avec la longueur de liaison de 1,45 Å. Cette description contraste fortement avec la guanidine-borane (E = BHMe₂) dans laquelle la liaison N1–B1 est longue (1,65 Å) et possède un caractère σ pur, caractéristique d'une liaison dative entre l'azote et le bore observée dans les amines-boranes R₃N → BR₃.



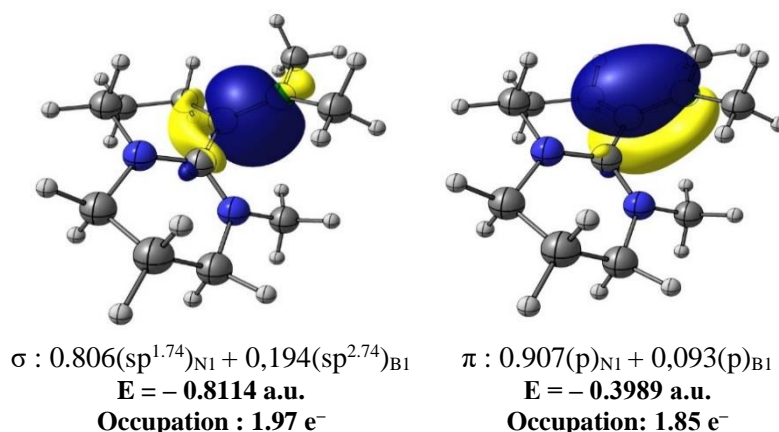


Figure II-17 : Représentation des orbitales naturelles correspondant aux liaisons σ et π de l'adduit MTBD-BMe₂

La description détaillée de la structure électronique de [2⁺, I⁻] ne doit néanmoins pas occulter le fait qu'elle n'est qu'une représentation. Autrement dit, le bore reste suffisamment électrophile, en accord avec sa charge *NBO*, pour une application en catalyse comme il sera démontré dans la suite. Cette étude montre également que la question initiale, à savoir faire la différence entre un borénium et un guanidinium, était mal formulée puisque la "meilleure" représentation dans le cadre du formalisme de Lewis est celle d'un amidinium comprenant une liaison C1-N1 de type amino-borane.

4. DH de l'AF pur avec [2⁺, I⁻] comme catalyseur

Pour valider l'hypothèse initiale, à savoir la possibilité d'effectuer la déshydrogénation de l'acide formique avec [2⁺, I⁻], une quantité catalytique (5 mol%) de ce dernier est mis en solution dans le THF-*d*₈ dans un tube RMN. L'AF (0,2 mmol) ainsi qu'une référence interne (le mésitylène) sont ajoutés et le tube est scellé sous atmosphère inerte d'argon. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 130 °C pendant 4 jours. Au terme de cette période, le mélange réactionnel est analysé par RMN ¹H et ¹³C et montre très clairement la consommation totale de l'AF. En outre, hormis la disparition complète des pics de l'AF, seul un nouveau signal d'intensité faible est observé en RMN ¹H à $\delta = 4,55$ ppm (THF), qui correspond à l'hydrogène gazeux (faiblement soluble). L'utilisation d'acide formique marqué au ¹³C permet aussi de valider la présence de CO₂ comme seul produit enrichi en ¹³C à la fin de la réaction ($\delta = 126$ ppm). L'activité catalytique de [2⁺, I⁻] a par ailleurs été confirmée puisque sans catalyseur (entrée 2, Tableau II-2), avec la MTBD ou encore le BBNI seuls (entrées 3 et 4), la conversion de l'AF en CO₂ et H₂ est négligeable après 4 jours dans le THF à 130 °C.

Tableau II-2 : DH de l'AF marqué dans le THF catalysée par [2⁺, I⁻] et expériences de contrôle.
$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{H} - \text{C}^{13} - \text{O} - \text{H} \\
 \text{H}
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{THF, 130 }^\circ\text{C, 4 jours}]{[2^+, I^-] (5 \text{ mol}\%)}
 {}^{13}\text{C}\text{O}_2 + \text{H}_2$$

Entrée	Catalyseur [mol%]	Temp [°C]	Solvant	Conversion ^[a] [%]
1	[2 ⁺ , I ⁻] (5,0)	130	THF- <i>d</i> ₈	> 99
2	–	130	THF- <i>d</i> ₈	< 5
3	MTBD (5,0)	130	THF- <i>d</i> ₈	< 5
4	BBN-I (5,0)	130	THF- <i>d</i> ₈	< 5

Conditions réactionnelles : 0,2 mmol AF, 0,3 mL THF-*d*₈ 4 jours à 130 °C. [a] Conversions déterminées par RMN ¹H par rapport au mésitylène (10 μL).

Ces réactions sont toutefois très lentes et l'analyse de leur déroulement démontre l'existence de périodes d'inductions très longues (> 48 h) qui se traduisent par un manque de reproductibilité. De nombreuses expériences ont été menées pour comprendre l'origine de l'absence de reproductibilité. En particulier, la concentration en AF et la méthode de synthèse du catalyseur ont été analysées et nous avons noté que l'activité catalytique diffère selon que ce dernier est synthétisé *in-situ* dans le tube RMN par combinaison de MTBD et BBN-I ou ajouté préformé ([2⁺, I⁻]) (*vide infra*).

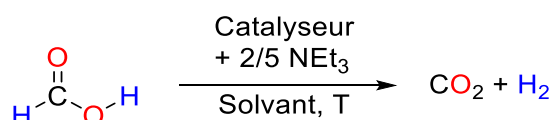
5. Déshydrogénation organo-catalysée de l'azéotrope 5AF / 2TEA

De manière à augmenter l'activité de DH, mais aussi la reproductibilité du système catalytique, nous avons par la suite changé la source d'AF. Plutôt que d'utiliser de l'AF pur, le mélange azéotrope 5 AF/2 TEA a été synthétisé et testé en catalyse en lieu et place de l'AF. Il est en effet connu que l'acide formique « activé »^[51] donne de meilleurs résultats aussi bien en HpT qu'en DH de l'AF catalysées par des métaux de transition. L'activité catalytique de [2⁺, I⁻] (préformé) est grandement améliorée dans ces conditions, et donne 26 % de rendement en CO₂ et H₂ après 19 h à 130 °C dans le THF, la conversion complète de l'AF étant atteinte après environ 45 h (entrée 1, Tableau II-3). En comparaison, avec la même charge catalytique, il faut environ 96 h en l'absence de TEA pour obtenir la consommation totale de l'AF (et environ 25 % de conversion après 60 h). En l'absence de catalyseur, le complexe azéotrope 5 AF/2 TEA est stable dans les mêmes conditions (conversion < 5 % après 45 h dans le THF à 130 °C) prouvant ainsi les propriétés catalytiques de [2⁺, I⁻]. Notons qu'en présence du complexe azéotrope, ce dernier se solubilise instantanément à température ambiante, contrastant ainsi avec les expériences réalisées avec l'AF pur.

Le fait d'introduire une base externe (TEA) pose également la question de l'intérêt de la MTBD dans [2⁺, I⁻], laquelle peut jouer le rôle de base de Brønsted dans l'éventualité de sa dissociation de l'atome de bore en présence de protons. Ainsi, la MTBD devrait *a priori* être superflue lorsque l'azéotrope est employé comme source d'AF. Pour évaluer son influence, la DH du mélange 5 AF / 2TEA est conduite en l'absence de MTBD en employant le iodoborane BBN-I comme seul catalyseur. Dans ces conditions,

les gaz sont obtenus avec 48 % de rendement ($\text{TON}_{19\text{h}} = 9,6$) après 19 h à 130 °C dans le THF (entrée 3), soit environ 20 % de plus qu'avec $[\mathbf{2}^+, \mathbf{I}^-]$ comme catalyseur ($\text{TON}_{19\text{h}} = 5,2$). Ce résultat non seulement démontre que la MTBD est superflue en présence de TEA, mais aussi qu'elle exerce un effet délétère sur la catalyse de DH dans le THF, probablement du fait de ses propriétés basiques au sens de Lewis. Ainsi, en présence d'une source de base externe, la réaction de DH est reproductible en présence du seul iodoborane BBN-I.

Tableau II-3 : Résultats de DH du TEAF en fonction de la nature du catalyseur, du solvant de réaction ou de la température de travail.



Entrée	Catalyseur [mol%]	Temp [°C]	Solvant	Conversion ^[a] [%]	TON (temps [h])
1	$[\mathbf{2}^+, \mathbf{I}^-]$ (5,0)	130	THF- <i>d</i> ₈	26	5,2 (19) ; 20 (45)
2	–	130	THF- <i>d</i> ₈	< 5	–
3	BBN-I (5,0)	130	THF- <i>d</i> ₈	48	9,6 (19)
4	BBN-I (5,0)	130	C ₆ D ₆	< 5	–
5	BBN-I (5,0)	130	Tol- <i>d</i> ₈	< 5	–
6	BBN-I (5,0)	130	CD ₃ OD	< 5	–
7	BBN-I (5,0)	130	CD₃CN	84	16,8 (19) ; 20 (23,5)
8	$[\mathbf{2}^+, \mathbf{I}^-]$ (5,0)	130	CD₃CN	80	16 (19) ; 20 (24)
9	–	130	CD ₃ CN	< 5	–
10	BBN-I (5,0)	100	CD ₃ CN	< 5	–
11	BBN-I (5,0)	110	CD ₃ CN	< 5	–
12	BBN-I (5,0)	120	CD ₃ CN	18 ; 69 (30 h)	3,6 (19) ; 13,8 (30)

Conditions réactionnelles : 0,2 mmol FA, 0,08 mmol TEA, 0,3 mL de solvant. [a] Conversions déterminées par RMN ¹H après 19 h de réaction par rapport au mésitylène (10 µL). Valeurs moyennes sur au moins deux expériences.

Outre la source d'AF, le solvant employé influe grandement sur la productivité de la catalyse de DH. A cet égard, lorsque BBN-I est employé comme catalyseur (5 mol%) en présence de l'azéotrope 5 AF/ 2TEA dans des solvants apolaires et aprotiques tels que le toluène ou le benzène, les gaz ne sont pas observés après 19 h à 130 °C (entrées 4 et 5, Tableau II-3). Dans ce dernier solvant, la réaction est néanmoins possible mais s'avère en réalité soumise à une longue période d'induction puisque la conversion complète de l'AF est atteinte après *ca.* 72 h. De manière similaire, la conversion après 19 h est nulle dans le méthanol, vraisemblablement du fait de la complexation de ce dernier au bore (entrée 6). La polarité du solvant semble pourtant être bénéfique à l'activité catalytique puisque dans l'acétonitrile, la DH est environ deux fois plus rapide que dans le THF avec un rendement de 84 % en CO₂ et H₂ après 19 h à 130 °C (entrée 7, $\text{TON}_{19\text{h}} = 16,8$) contre 48 % dans le THF. L'analyse des gaz

de réaction par chromatographie en phase gazeuse à conversion complète de l'AF (23,5 h) démontre une haute sélectivité pour CO_2 et H_2 (> 99,8 %), le monoxyde de carbone étant détecté en très faible quantité.

Par ailleurs, il est à noter que contrairement aux réactions conduites dans le THF, $[\mathbf{2}^+, \text{I}^-]$ possède une activité catalytique similaire ($\text{TON}_{19\text{h}} = 16$) à BBN-I dans MeCN (entrée 8). Une fois encore, les activités catalytiques de BBN-I ou de $[\mathbf{2}^+, \text{I}^-]$ dans MeCN ont été confirmées puisqu'en leur absence, l'azéotrope est stable à 130 °C (conversion $\approx 5\%$ après 30 h). Enfin, la température est également un paramètre important dans cette réaction car si celle-ci est abaissée de 130 °C à 120 °C, l'activité catalytique chute drastiquement (18 % de conversion après 19 h contre 87 % à 130 °C) et devient nulle à des températures inférieures ou égales à 110 °C, même après 30 h de réaction (entrées 10–12).

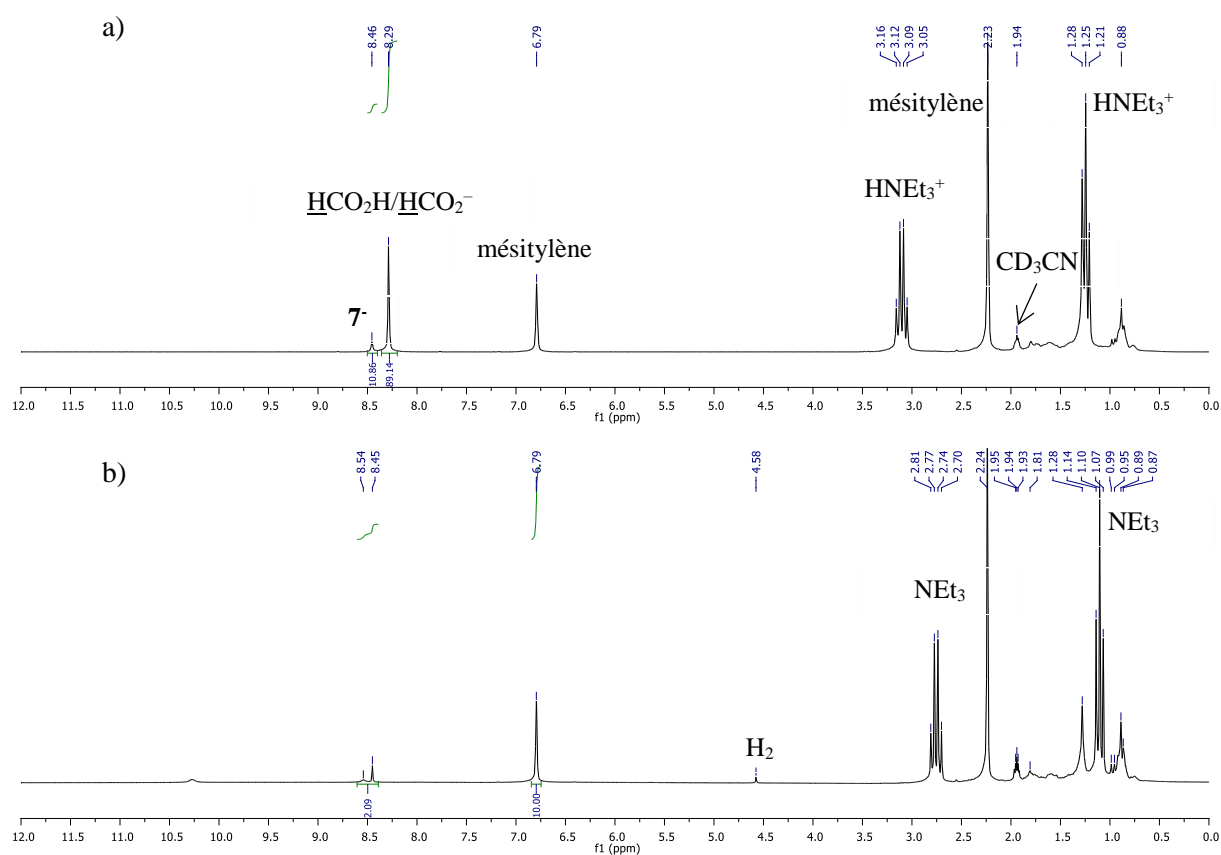


Figure II-18 : Spectres RMN ^1H typiquement obtenus dans l'acétonitrile pour la DH du TEAF catalysé par BBN-I (5 mol%). a) Brut réactionnel avant le chauffage du réacteur (*to*). b) Brut réactionnel après 19 h à 130 °C ; 84 % conversion.

6. Identification d'un intermédiaire réactionnel commun

L'activité comparable de BBN-I et $[\mathbf{2}^+, \text{I}^-]$ pour la DH de l'azéotrope 5 FA/ 2 TEA dans MeCN suggère que ces deux précurseurs conduisent, dans le milieu réactionnel, à une même espèce, elle-même active en catalyse. Lorsque BBN-I ou $[\mathbf{2}^+, \text{I}^-]$ sont employés comme catalyseurs en présence d'un excès d'AF (sous forme de l'azéotrope 5 FA/ 2 TEA), il se forme à température ambiante et presque instantanément, une espèce dont les signatures spectroscopiques sont identiques et qui est observée tout

au long de la catalyse (voir **Figure II-18** ci-dessus). Ce composé présente des résonances en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ caractéristiques d'un résidu formiate ($\delta_{\text{H}} = 8,41$ ppm; $^1J_{\text{CH}} = 203$ Hz; $\delta_{\text{C}} = 167$ ppm) dont le déplacement chimique ne varie pas au cours de la catalyse, contrairement à celui de l'AF libre qui dépend du pH du milieu réactionnel (i.e. le ratio AF/ formiate et donc du taux de conversion). Par ailleurs, l'intégration de ce singulet relativement à celui de l'AF indique qu'environ 10 % de l'AF initialement introduit dans le milieu réactionnel est converti sous la forme de ce composé lorsque la charge catalytique est de 5 mol%. Le spectre RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ présente également un unique singulet large à $\delta_{\text{B}} = 8.98$ ppm (par rapport à $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) dans MeCN, symptomatique d'un atome de bore tétravalent relativement appauvri en électrons. L'espèce formée est donc le complexe ate du bore (borate) $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \text{BBN}(\text{OCHO})_2^-]$ ($[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$), dans lequel deux résidus formiates sont coordonnés à l'atome de bore du 9-BBN (**Figure II-19**). La formation du borate $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ à partir de l'adduit $[\mathbf{2}^+, \text{I}^-]$ démontre que la liaison N–B dans celui-ci est en réalité labile en présence d'anions formiate.

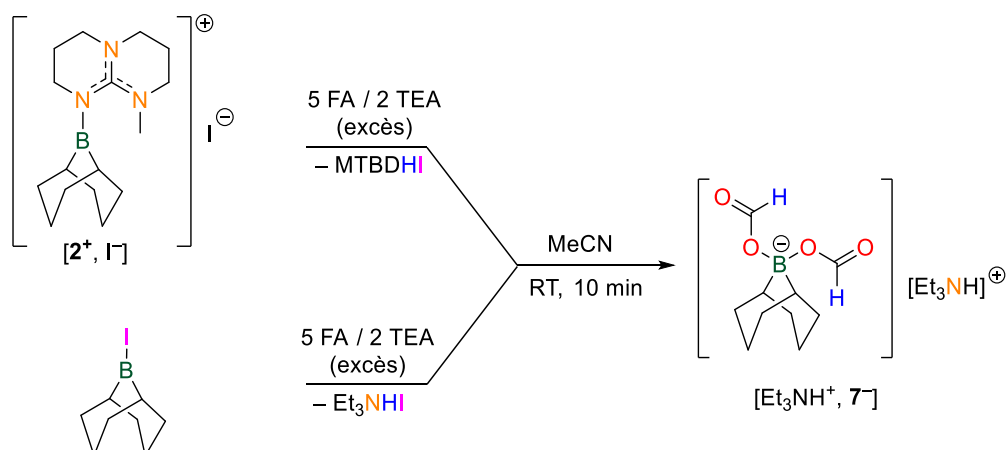


Figure II-19 : Formation de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ dans le milieu catalytique à partir de $[\mathbf{2}^+, \text{I}^-]$ ou de BBN–I et de TEAF.

Le bis(formyloxy)borate $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ peut également être préparé indépendamment à partir de BBN–I en présence de deux équivalents molaires d'AF et de TEA à température ambiante dans MeCN (**Figure II-20**). Néanmoins, cette méthode de synthèse est difficile à mettre en œuvre sur de grandes échelles, notamment du fait de la grande sensibilité du BBN–I, qui n'est disponible commercialement qu'en solution diluée dans l'hexane (1,0 M). Il faut également séparer le produit du sel d'iodure de triéthylammonium (Et_3NHI) relargué, le plus souvent contaminé par des traces de diiode (I_2) brun.

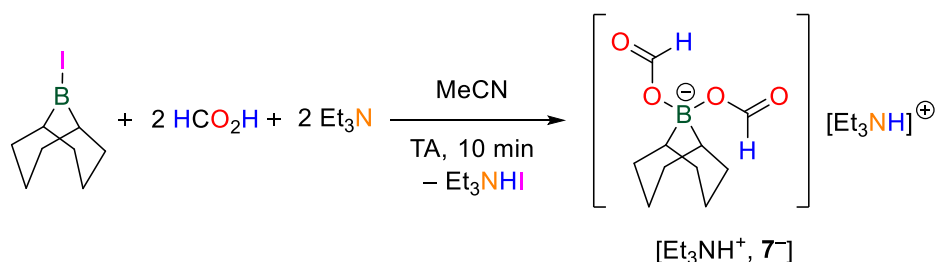


Figure II-20 : Préparation du bis(formyloxy)borate de triéthylammonium $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ à partir de BBN–I.

Une méthode plus pratique a donc été développée pour accéder à différents bis(formyloxy)borates en se basant sur la capacité des hydroboranes à réagir avec des espèces protiques par couplage déshydrogénant.^[52] En particulier, le dimère de 9-BBN réagit rapidement avec les acides carboxyliques en libérant de l'hydrogène. Par exemple, Brown *et al.* ont montré dans le cadre de l'étude de la chimie de réduction du 9-BBN que ce dernier réagit avec l'acide benzoïque pour donner quantitativement le benzyloxyborane correspondant (PhCO₂BBN) et H₂ en moins de 5 min. La réduction du carboxyle par un excès du borane est quant à elle relativement lente.^[53]

En se basant sur cette réactivité, nous avons donc utilisé l'hydroborane 9-BBN à la fois comme base et comme source de borane en présence de deux équivalents molaires d'AF et d'un équivalent de TEA (**Figure II-21**). Dans le toluène, une fois l'ensemble des réactifs ajoutés, la libération d'hydrogène est extrêmement rapide et la réaction est terminée en *ca.* 15 min. En effet, lorsque seul le borane et l'AF sont ajoutés, le dégagement gazeux est faible. L'ajout de la TEA, à température ambiante, accélère la réaction, très probablement parce que les anions formiates générés par réactions acido-basiques catalysent la déshydrogénation du borane de par la formation du borohydrure [Et₃NH⁺, 8⁻] (**Figure II-21**). L'hydrogène moléculaire étant le seul sous-produit de la réaction (la réduction de l'AF n'est pas compétitive avec la DH), le bis(formyloxy)borate de triéthylammonium [Et₃NH⁺, 7⁻] est finalement isolé après évaporation du solvant avec un rendement de 83 % et présente les mêmes caractéristiques spectroscopiques que l'espèce commune identifiée dans les conditions de la catalyse. Ce composé est une huile visqueuse qui se solidifie avec le temps, après trituration dans des solvants volatils comme le pentane ou l'éther.

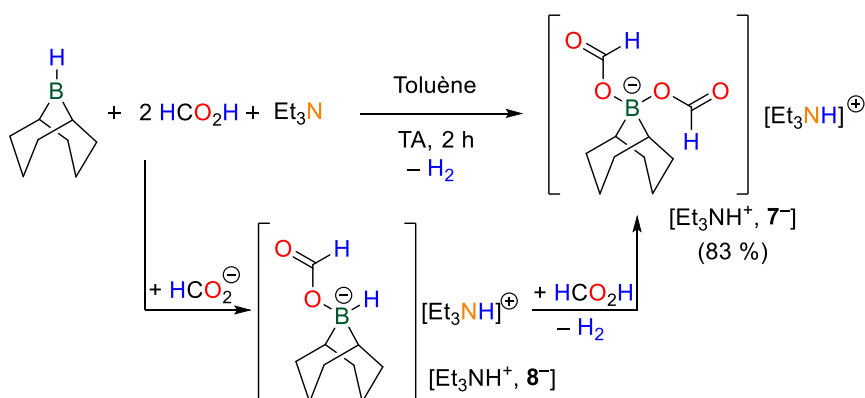


Figure II-21 : Synthèse de [Et₃NH⁺, 7⁻] par couplage déshydrogénant entre le 9-BBN et l'AF en présence de TEA. Le borohydrure [Et₃NH⁺, 8⁻] est probablement l'intermédiaire à partir duquel s'effectue la DH.

La méthode de synthèse précédente a par la suite été étendue à d'autres bases (pour une discussion détaillée, voir chapitre III). Lorsque la TBD (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène) est employée à la place de la TEA, le bis(formyloxy)borate de guanidinium [TBDH⁺, 7⁻] est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 93 % (**Figure II-22**). Celle-ci peut être recristallisée dans le toluène anhydre pour former des cristaux incolores, dont la structure cristalline a pu être élucidée par DRX. En accord avec les signaux observés en RMN qui sont similaires à ceux de [Et₃NH⁺, 7⁻], la

structure de $[\text{TBDH}^+, \mathbf{7}^-]$ confirme définitivement la formation de complexes ate du bore comprenant deux anions formiate. $\mathbf{7}^-$ est le premier exemple publié d'un bis(formyloxy)borate, et à l'état solide les longueurs de liaisons B–O et C–O (B–O : 1,542(3) et 1,528(3) Å ; C–O : 1,279(3) et 1,293(3) Å ; C=O : 1,217(3) et 1,218(3) Å) rencontrées sont relativement proches de celles présentes dans d'autres monoformiates anioniques issus du $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ou de HBAr_2 (Ar = 2,4,6-tris(trifluorométhyl)phényle).^[42, 54]

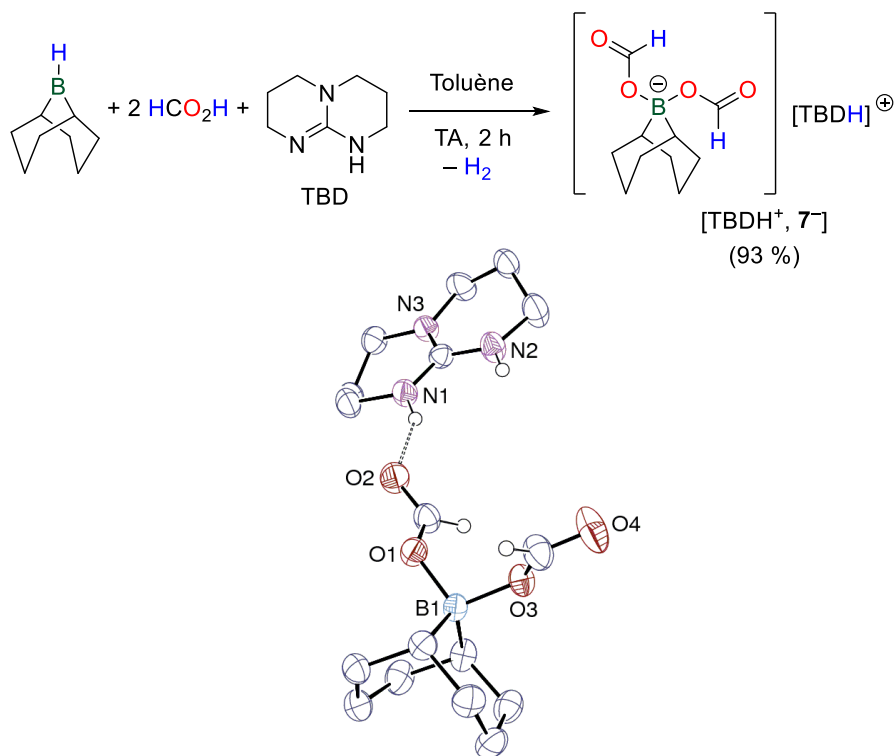


Figure II-22 : Synthèse de $[\text{TBDH}^+, \mathbf{7}^-]$ par couplage déshydrogénant et représentation ORTEP du bis(formyloxy)borate de guanidinium.

7. Criblage d'autres organoboranes comme catalyseurs de DH

7.1. Précurseurs dérivés du 9-BBN

L'implication du bis(formyloxy)borate ($\mathbf{7}^-$) en catalyse a par la suite été confirmée en employant $[\text{TBDH}^+, \mathbf{7}^-]$ comme catalyseur de DH de l'azéotrope 5 FA/ 2 TEA. En présence de 4 mol% de ce composé, dont la pesée est facilitée du fait qu'il est solide, CO_2 et H_2 sont obtenus avec 67 % de rendement après 19 h à 130 °C ($\text{TON}_{19\text{h}} = 16,8$) (entrée 1, Tableau II-4). Ce résultat corrobore parfaitement les observations faites *in situ* lorsque BBN–I est utilisé comme catalyseur (entrée 7, Tableau II-3) à savoir que l'ensemble du bore est stocké sous la forme de $\mathbf{7}^-$, et que celui-ci joue le rôle d'état dormant du catalyseur. En accord avec ces observations, d'autres précurseurs dérivés de 9-BBN sont actifs en catalyse et démontrent des activités catalytiques similaires (entrées 2–4, $\text{TON}_{19\text{h}} = 15$ –18). C'est notamment le cas de l'hydroborane 9-BBN, qui d'après les **Figure II-21** et **Figure II-22** ci-dessus, est un précurseur du bis(formyloxy)borate $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ ($\text{TON}_{19\text{h}} = 14,8$). Par ailleurs, les dérivés

oxygénés BBN–OTf⁵ et BBN–OMe sont également actifs (entrées 3 et 4) et l'analyse des spectres RMN ¹H démontre qu'avec ces boranes, **7**⁻ se forme instantanément dans MeCN à température ambiante.

Tableau II-4 : Activité catalytiques de différents dérivés du 9-BBN dans la DH du TEAF.

Entrée	Catalyseur [mol%]	Temp [°C]	Solvant	Conversion [%]	TON (temps [h])
1	[TBDH ⁺ , 5 ⁻] (4)	130	CD ₃ CN	67	16,8 (19)
2	BBN–H (3,5)	130	CD ₃ CN	52	14,8 (19)
3	BBN–OTf (3,5)	130	CD ₃ CN	59	16,8 (19)
4	BBN–OMe (5,0)	130	CD ₃ CN	88	17,5 (19)

Conditions réactionnelles : 0,2 mmol FA, 0,08 mmol TEA, 0,3 mL de solvant. [a] Conversions déterminées par RMN ¹H après 19 h de réaction par rapport au mésitylène (10 µL). Valeurs moyennes sur au moins deux expériences.

En particulier, dans BBN–OMe, le méthanoate initialement lié au bore ($\delta_H = 3,72$ ppm dans CD₃CN) est totalement déplacé à température ambiante par l'excès d'AF pour former le borate **7**⁻ et le méthanol libre ($\delta_H = 3,29$ ppm dans *d*₃-MeCN) (**Figure II-23**). Ce résultat est d'autant plus surprenant que la liaison B–OCH₃ est dans ce cas relativement forte et le bore peu électrophile par donation de la paire libre de l'oxygène dans la lacune du bore, ce qui prouve que la protonolyse d'un alcoolate de bore avec une source d'AF est thermodynamiquement viable. Il est à noter que dans ce cas, BBN–OMe se reforme progressivement après chauffage et conversion de l'AF en CO₂ et H₂.

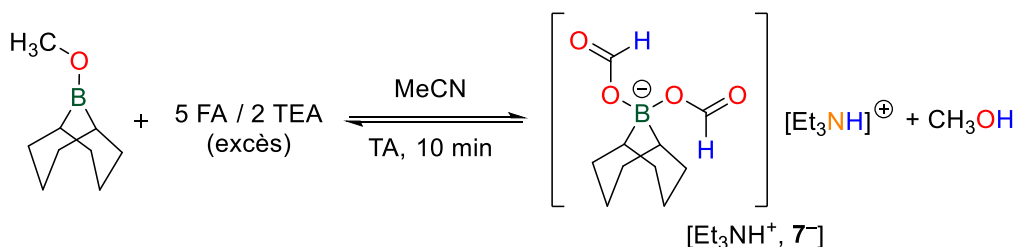


Figure II-23 : Formation de [Et₃NH⁺, **7**⁻] à partir de BBN–OMe en présence de TEAF avant chauffage du milieu réactionnel.

7.2. Influence du pH du milieu réactionnel sur l'activité catalytique.

La quantité de base introduite initialement dans le milieu réactionnel relativement au BBN–I joue un rôle essentiel dans la catalyse de DH. Avec 5 mol% de BBN–I, la décomposition de l'AF n'est pas observée en l'absence ou avec une quantité stœchiométrique de base par rapport au borane (5 mol%) (entrées 1, 2 et 4 ; Tableau II-5). Lorsque la quantité de MTBD est doublée, c'est-à-dire que le rapport molaire BBN–I/MTBD est de 1 : 2 (entrée 3) et qu'ainsi le bis(formyloxy)borate [MTBDH⁺, **7**⁻] peut se former quantitativement, les gaz sont obtenus avec 49 % de rendement après 19 h à 130 °C dans MeCN. La formation de **7**⁻ n'est toutefois pas suffisante pour expliquer l'activité catalytique puisque si la MTBD est remplacée par la TEA (de pKa plus faible) dans les mêmes proportions (10 mol%), l'activité chute

⁵ Dans le THF, BBN–OTf est inactif, contrairement à BBN–I.

drastiquement (entrée 5) alors que $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ est formé. Cette dernière dépend en fait de la présence en quantité suffisante d'anions formiates libres. Les rendements obtenus après 19 h ne sont en effet que peu influencés par la quantité de TEA, à partir du moment où elle dépasse 10 mol% initialement (entrée 6–10).

Tableau II-5 : Influence de la quantité et de la nature de la base de Brønsted sur l'activité catalytique de DH avec BBN-I

$$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H} + \text{Base} \xrightarrow[\text{CD}_3\text{CN}, 130^\circ\text{C}]{\text{BBN-I (5 mol\%)}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

(x mol%)

Entrée	Base [mol%]	Conversion (16h) [%]	Conversion (19h) [%]
1	MTBD (0)	< 5	< 5
2	MTBD (5)	< 5	< 5
3	MTBD (10)	n.d.	49
4	NEt ₃ (0)	< 5	< 5
5	NEt ₃ (10)	< 5	< 5
6	NEt ₃ (30)	52	86
7	NEt ₃ (40)	57	85
8	NEt ₃ (50)	62	86
9	NEt ₃ (80)	70	86
10	NEt ₃ (100)	68	81

Conditions réactionnelles : BBN-I (5 mol%), HCO₂H (0.2 mmol, 7,4 μL), base (x mol%), CD₃CN (0,3 mL). Conversions déterminées par RMN ¹H par rapport au mésitylène (10 μL).

7.3. Précurseurs dérivés du dicyclohexylborane (Cy₂BH)

Les résultats précédents montrent que l'ensemble des précurseurs BBN-X (X = H, I, OTf, OMe) testés dans la DH de l'AF présentent des activités catalytiques comparables, du fait de la formation de l'espèce commune $\mathbf{7}^-$, elle-même active en catalyse. Pour évaluer l'influence du bicyclic dans le 9-BBN sur l'activité catalytique de DH de l'azéotrope 5AF/ 2TEA, nous avons par la suite étudié les propriétés catalytiques de dérivés du dicyclohexylborane (Cy₂B-H). Le dérivé iodé Cy₂B-I est actif pour la DH de l'azéotrope 5 FA/ 2 TEA dans l'acétonitrile et possède une activité environ trois fois supérieure à celle de son pendant bicyclique. Avec 10 mol%, les gaz sont obtenus quantitativement après seulement 4,5 h (entrée 1, Tableau II-6), et il faut environ 8 h pour atteindre la conversion complète de l'AF avec une charge de 5 mol% (entrée 2, TOF = 2,5 h⁻¹). A titre de comparaison, il faut environ 24 h dans les mêmes conditions avec BBN-I (TOF = 0,8 h⁻¹). L'accroissement de l'activité catalytique permet ainsi d'abaisser la charge catalytique : avec 1 mol% de Cy₂B-I, la DH est toujours observée avec un taux de conversion de 79 % après 19 h (TON_{19h} = 79 ; TOF = 4,1 h⁻¹). Cependant, la conversion complète n'est atteinte dans ce cas qu'après environ 40 h (entrée 3).

Tableau II-6 : Criblage de dérivés du Cy₂B–H comme catalyseurs de DH du TEAF dans MeCN.

Entrée	Catalyseur [mol%]	Temp [°C]	Solvant	Conversion ^[a] [%]	TON (temps [h])
1	Cy ₂ B–I (10.0)	130	CD ₃ CN	> 99 ^[b]	10 (4,5)
2	Cy ₂ B–I (5.0)	130	CD ₃ CN	> 99 ^[c]	20 (8)
3	Cy ₂ B–I (1.0)	130	CD ₃ CN	79	79 (19), 100 (40)
4	Cy ₂ B–Cl (5.0)	130	CD ₃ CN	> 99	20 (19)
5	Cy ₂ B–OTf (5.0)	130	CD ₃ CN	> 99	20 (19)

Conditions réactionnelles : 0,2 mmol FA, 0,08 mmol TEA, 0,3 mL de solvant. [a] Conversions déterminées, sauf indication contraire, par RMN ¹H par rapport au mésitylène (10 µL) après 19 h de réaction. Valeurs moyennes sur au moins deux expériences. [b] Conversion complète de l'AF atteinte après 4,5 h à 130 °C. [c] Conversion complète de l'AF atteinte après 8 h à 130 °C.

A l'instar de ce qui est observé avec les dérivés du 9-BBN, l'activité catalytique n'est que très faiblement influencée par la nature du groupe partant. Qu'il s'agisse du dérivé chloré, Cy₂B–Cl (entrée 4), ou du triflate, Cy₂B–OTf (entrée 5), ces deux catalyseurs permettent la DH de l'AF avec des cinétiques similaires à Cy₂B–I suggérant l'implication du bis(formyloxy)borate correspondant. Contrairement à ce qui est observé en RMN ¹H pour les dérivés du 9-BBN, il n'est pas possible d'identifier clairement, dans les conditions de la catalyse et avant tout chauffage du réacteur, une telle espèce car le signal caractéristique des formiates de bore se superpose avec celui de l'AF. Néanmoins, lorsque Cy₂B–Cl est utilisé comme catalyseur, des aiguilles cristallines identifiées (par DRX) comme le sel d'ammonium Et₃NHCl se forment dans le milieu réactionnel, ce qui indique la formation d'une espèce comprenant au moins un résidu formiate par déplacement du chlore. Cette espèce peut d'ailleurs être détectée ($\delta_H = 8,29$ ppm) lorsque la conversion de l'AF dépasse environ 50 %, c'est-à-dire lorsque le pic de l'AF s'est suffisamment décalé du fait de l'augmentation du pH du milieu réactionnel (voir par exemple la **Figure II-27**).

Pour confirmer l'implication d'un bis(formyloxy)borate lors de la catalyse avec les dérivés de Cy₂B–H, nous l'avons en premier lieu synthétisé indépendamment par la même méthode de couplage déshydrogénant que celle utilisée pour obtenir les bis(formyloxy)borates dérivés du 9-BBN. Pour ce faire, le dicyclohexylborane, préparé par hydroboration du cyclohexène avec le borane-diméthylsulfure BH₃•SMe₂, est mis en réaction avec l'AF (2 équiv.) et la TEA (1 équiv.) dans le toluène à température ambiante. La libération d'hydrogène qui l'accompagne est extrêmement vigoureuse et elle s'estompe environ 2 min après l'ajout de la base. Le bis(formyloxy)borate de triéthylammonium [Et₃NH⁺, **9**⁻] est obtenu sous forme d'un solide déliquescent de point de fusion proche de l'ambiante avec un rendement de 90 % et présente en RMN des résonances caractéristiques relativement similaires à celles de [Et₃NH⁺, **7**⁻] ($\delta_H = 8,29$ ppm; $\delta_C = 166$ ppm ; $\delta_B = 11,2$ ppm).

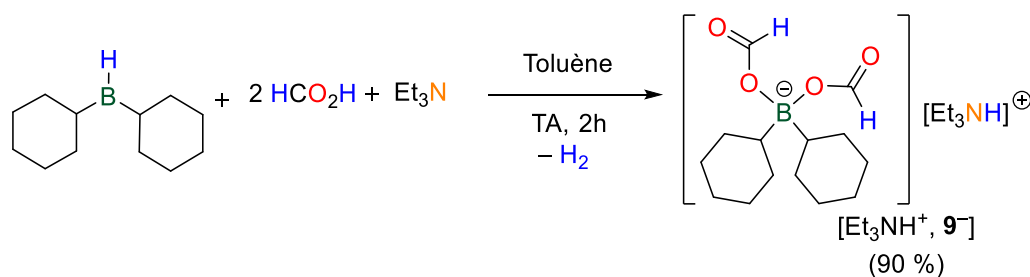


Figure II-24 : Synthèse de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$ par couplage déshydrogénant du $\text{Cy}_2\text{B-H}$ avec l'AF en présence de TEA.

La structure cristalline de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$ a été déterminée par DRX à partir de cristaux formés spontanément lors de son stockage (**Figure II-25**). Il est probable que cette (re)cristallisation soit le fruit d'un double changement de phase (solide amorphe⁶ → liquide → solide cristallin) lié aux variations de température dans la pièce de stockage. A l'état solide, l'atome de bore est au centre d'un tétraèdre déformé dont l'angle de morsure \widehat{CBC} est significativement plus grand que dans le bicyclic de $[\text{TBDH}^+, \mathbf{7}^-]$ (angles $\widehat{OBO}_{\text{Cy}} = 102,73(9)^\circ$ et $\widehat{CBC}_{\text{Cy}} = 116,80(10)^\circ$ contre $\widehat{OBO}_{\text{BBN}} = 106.03(16)^\circ$ et $\widehat{CBC}_{\text{BBN}} = 107.36(18)^\circ$). Les longueurs de liaison B–O et C–O sont quant à elles relativement similaires à celles de $[\text{TBDH}^+, \mathbf{7}^-]$ (B–O: 1,5509(15) et 1,5346(15) Å ; C–O: 1,2807(15) et 1,2943(15) Å, C=O: 1,2343(15) et 1,2147(15) Å). A l'instar du guanidinium dans ce dernier, le cation triéthylammonium dans $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$ établit une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène hybridé sp^2 d'un des deux résidus formiate attaché au bore.

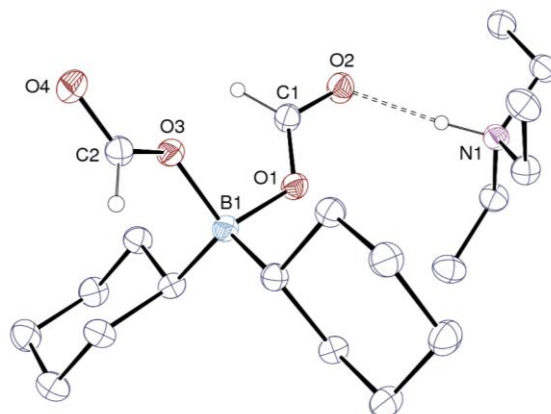


Figure II-25 : Représentation ORTEP de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$.

Le borate $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$ est actif en catalyse de DH de l'AF en présence de TEA. En présence de 5 mol% de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$, la conversion complète de l'AF est atteinte après 8 h à 130 °C dans MeCN (**Figure II-26**, courbe noire). Le suivi cinétique de cette réaction indique que l'activité catalytique reste constante au cours du temps (TOF = 2,5 h⁻¹), sans période d'induction. Le catalyseur est donc stable au cours du temps, et ceci s'observe en RMN ¹H (**Figure II-27**) puisque $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$ est visible dès 4,5 h de réaction, une fois que le singulet correspondant à l'AF se décale vers les bas champs (du fait de

⁶ Obtenu initialement par précipitation lors de l'ajout de pentane froid

l'accroissement du pH qui se traduit également par un blindage des signaux de la TEA). Notons également l'apparition du signal caractéristique de H_2 ($\delta_H = 4,57$ ppm) dès 2 h de réaction.

La diminution de la charge catalytique à 2,5 mol% (**Figure II-26**, courbe rouge) et 1 mol% (courbe bleue) rallonge le temps de réaction à respectivement 11 h et 26 h. En se basant sur les vitesses initiales, l'ordre partiel en catalyseur est approximativement égal à l'unité (un traitement rigoureux de la cinétique de la réaction nécessiterait un plus grand nombre de points).

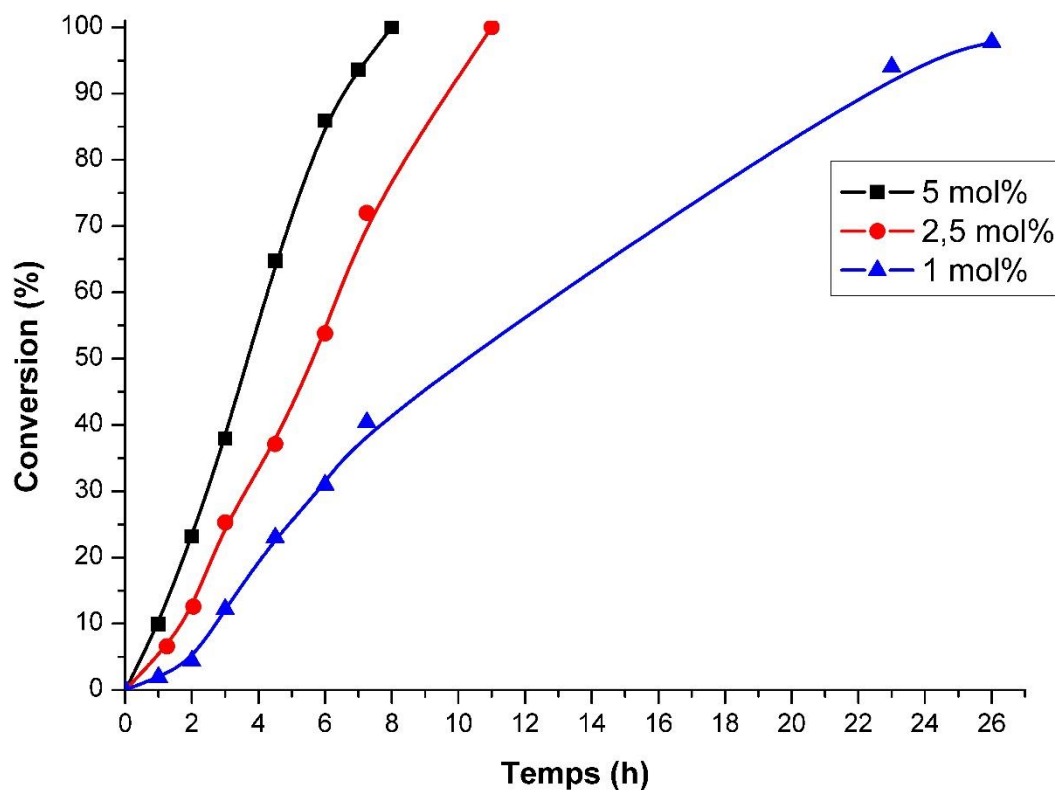


Figure II-26 : Suivi cinétique de la DH du mélange azéotrope 5 AF/2TEA catalysé par $[Et_3NH^+, 9^-]$ (■ 5 mol% ; ● 2,5 mol% ; ▲ 1 mol%) dans MeCN à 130 °C.

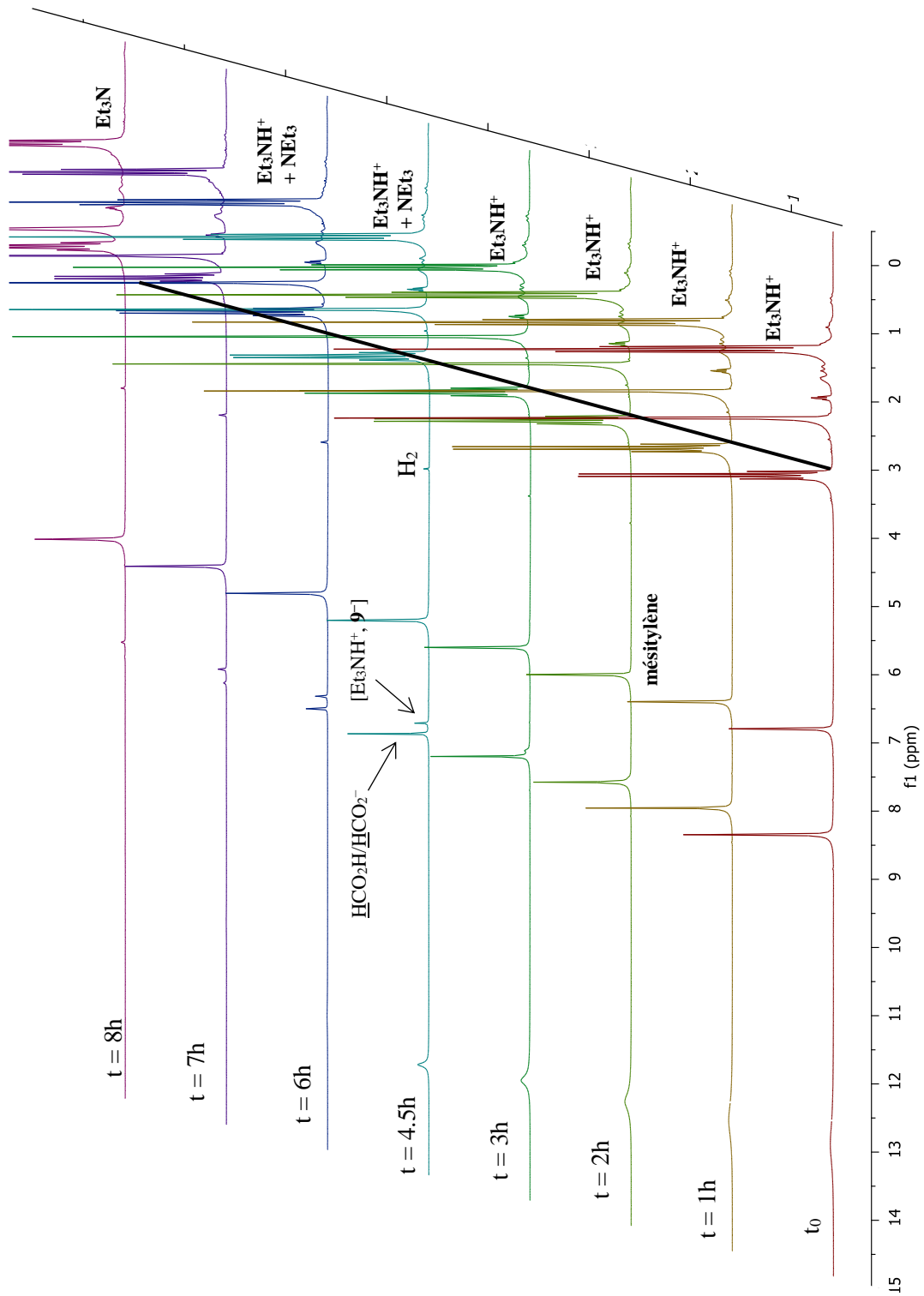


Figure II-27 : Spectres RMN ^1H obtenus pour la DH du TEAF catalysé par $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$ (5 mol%) en fonction du temps de chauffage (130 °C). $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$ est détectable à partir de 3 h de chauffage ; H_2 à partir de 2 h. La DH progressive de l'ammonium se traduit par le décalage des signaux de HNEt_3^+ qui apparaissent blindés à partir de 60 % de conversion du fait de l'apparition de TEA libre.

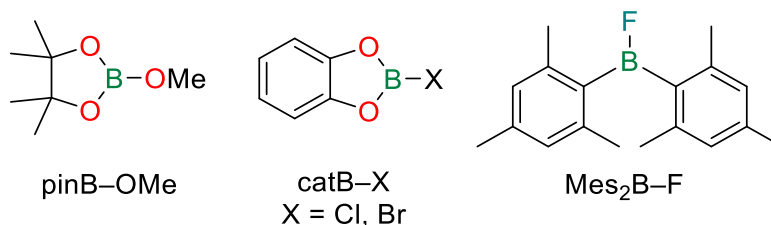
7.4. Criblage d'organoboranes substitués par des groupements électro-actifs

D'autres boranes ont finalement été testés en catalyse de DH de l'AF. Lorsque la partie dialkyle est substituée par des diols comme dans les dérivés halogénés du catécholborane (catB–Cl et catB–Br) ou dans le *B*-méthoxy-pinacolborane (pinB–OMe), l'activité catalytique devient nulle, même après 30 h de réaction à 130 °C dans l'acétonitrile (entrées 1–3, Tableau II-7). De la même manière, lorsque le bore porte des substituants aryles avec des propriétés stéréo-électroniques variées, l'azéotrope 5 AF/ 2 TEA reste stable à 130 °C (entrée 4-6). Dans le cas du dichlorophénylborane (PhBCl₂), le complexe ate [PhBCl₂(OCHO)]⁻ est détectable à température ambiante, mais contrairement aux bis(formyloxy)borates évoqués précédemment, il ne permet pas de catalyser la décomposition de l'AF à 130 °C. De la même manière, le fluorure de dimésitylborane (Mes₂B–F) se dégrade dans le milieu réactionnel comme en témoigne l'apparition des signaux du mésitylène libre, qui résultent probablement de la protonolyse d'au moins une des liaisons B–C_{sp²}. Notons enfin que le trichlorure de bore (BCl₃), un puissant acide de Lewis, permet la DH de l'AF avec une activité environ deux fois plus faible que celle de BBN–I (entrée 7). Dans ce cas, aucun intermédiaire n'est détecté par RMN ¹H mais il est connu que BCl₃ réagit avec l'acétonitrile en formant l'adduit de Lewis CH₃CN→BCl₃.^[55]

Tableau II-7 : Cribrages de catalyseurs de DH non basés sur des dialkylboranes.

Entrée	Catalyseur [mol%]	Temp [°C]	Solvant	Conversion ^[a] [%]	TON (temps [h])
1	catB–Cl (5.0)	130	CD ₃ CN	< 5	–
2	catB–Br (5.0)	130	CD ₃ CN	< 5	–
3	pinB–OMe (5.0)	130	CD ₃ CN	< 5	–
4	B(C ₆ F ₅) ₃ (5.0)	130	CD ₃ CN	< 5	–
5	PhBCl ₂ (5.0)	130	CD ₃ CN	< 5	–
6	Mes ₂ B–F (5.0)	130	CD ₃ CN	< 5	–
7	BCl ₃ (5.0)	130	CD ₃ CN	44	8.8 (19)

Conditions réactionnelles : borane (0,01 mmol) ; AF (0,2 mmol) ; TEA (0,08 mmol), CD₃CN (0,3 mL). [a] Conversions déterminées par RMN ¹H par rapport au mésitylène (10 µL) après 19 h de réaction.



8. Etude du mécanisme réactionnel par calculs DFT

Pour comprendre le rôle *a priori* prépondérant des bis(formyloxy)borate 7⁻ et 9⁻ lors de la catalyse de DH de l'AF en présence de TEA ainsi que l'influence de la substitution des boranes sur l'activité

catalytique, le mécanisme réactionnel a été étudié par des calculs DFT au niveau de théorie M06-2X/6-311+G(d,p) dans MeCN (PCM). Différentes surfaces d'énergie potentielle (anioniques) sont présentées dans les développements qui vont suivre. Le choix du niveau de théorie ainsi que les approximations faites pour la modélisation des systèmes catalytiques seront également discutés.

8.1. Surface d'énergie potentielle avec les dérivés du 9-BBN

Le bis(formyloxy)borane dérivé du 9-BBN 7^- est l'espèce la plus stable sur la surface d'énergie potentielle présentée sur la **Figure II-28**, en accord avec les observations expérimentales qui démontrent que cette espèce persiste tout au long de la catalyse (voir les **Figure II-18** et **Figure II-27** ci-dessus), et elle est la seule observable par RMN à température ambiante. L'atome de bore de 7^- possède une valence saturée et ne peut à cet effet pas servir d'accepteur d'hydrure permettant la décarboxylation d'un anion formiate. Ainsi, la décooordination d'un des formiates de 7^- est nécessaire pour restaurer l'électrophilie au bore en libérant l'orbitale p_z pure centrée sur ce dernier. Le mono formiate BBN-OCHO (**10**) est à cet effet engagé dans un équilibre de dissociation énergétiquement défavorable avec 7^- ($\Delta G = +11,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$), qui s'effectue néanmoins sans barrière cinétique.⁷ Autrement dit, la réaction inverse, c'est-à-dire le passage d'une géométrie trigonale plane (**10**) à une géométrie tétraédrique (7^-) en présence d'un nucléophile chargé (e.g. HCO_2^-) est instantané.

La présence d'un résidu formiate et d'un site de coordination vacant sur l'atome de bore dans **10** suggère que la décarboxylation peut s'effectuer par une élimination bêta-hydrure en sphère interne analogue à ce qui est le plus souvent observé avec les métaux de transition (**TS₁₀₋₁₁**).^[56] Néanmoins, cette étape élémentaire, fortement endergonique (**10** \rightarrow **11**; $\Delta G = +15,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$), possède une énergie d'activation très élevée (**TS₁₀₋₁₁**; $\Delta G^\ddagger = 40,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à partir de **10**), incompatible avec les conditions réactionnelles expérimentalement appliquées. La formation de l'hydroborane trigonal 9-BBN (**11**) à partir de 7^- est donc très peu probable.

Un chemin réactionnel de plus basse énergie a pu être identifié dans lequel l'activation C-H s'effectue en sphère externe. L'abstraction de l'hydrure d'un anion formiate externe par le borane neutre **10** ne nécessite qu'une énergie d'activation de $15,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (**TS₁₀₋₈**, $26,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à partir de 7^-) pour donner l'hydruroborate anionique 8^- . Ce résultat montre qu'en l'absence de base externe (et donc d'anions formiate libres) dans le milieu réactionnel, ou lorsque le ratio base/borane est unitaire comme dans le cas de $[2^+, I^-]$, seul le chemin réactionnel passant par **TS₁₀₋₁₁** est envisageable, et l'activité catalytique est en conséquence nulle. Ce mécanisme de décarboxylation ressemble à celui observé par Merrifield et Gladysz avec le complexe chiral de rhénium $[\text{CpReOCHO}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]$ qui se dissocie en la paire d'ions $\{[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)][\text{HCO}_2]\}$ à partir de laquelle l'activation C-H s'effectue en sphère externe.^[57] Il est à noter que ce mécanisme semble le plus favorable pour les catalyseurs de DH de l'AF

⁷ Voir la partie expérimentale pour les scans de la liaison B-O.

du groupe 13. En effet, des calculs DFT récemment conduits sur les complexes d'aluminium de Berben *et al.* (voir **Figure II-7**), montrent qu'à l'instar des organoboranes, la décarboxylation en sphère externe est favorisée par rapport à l'élimination bêta-hydrure.^[58]

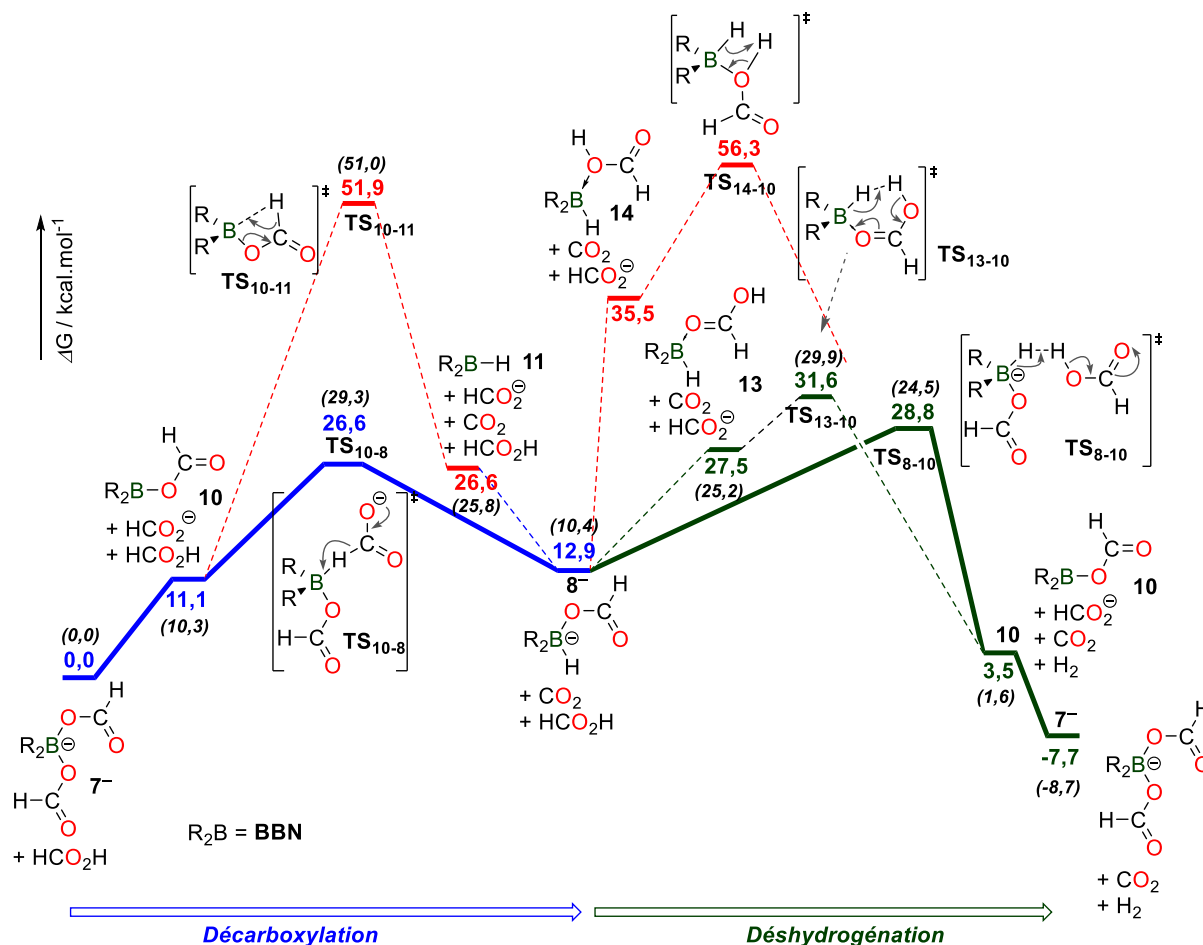


Figure II-28 : Surface d'énergie potentielle (SEP) calculée pour la DH de l'AF catalysée par le bis(formyloxy)borate 7⁻. Les enthalpies libres sont données en kcal.mol⁻¹ et les valeurs entre parenthèses correspondent à la même surface recalculée dans le THF (PCM).

La décarboxylation d'un anion formiate, dont la présence dans le milieu réactionnel est assurée par la présence d'une quantité importante de base (e.g. la TEA), conduit donc à l'hydruroborate 8⁻ qui réside 12,9 kcal.mol⁻¹ au-dessus des réactifs de départ, justifiant ainsi le fait que la liaison B-H n'a pu être détectée expérimentalement par spectroscopie. Le borohydrure 8⁻ est suffisamment basique (charge $NBO = -0.11$ pour l'atome d'hydrogène) pour subir une protonolyse. Deux chemins conduisant à la DH ont pu être établis. En premier lieu, H₂ peut être généré par la réaction entre l'hydrure de 8⁻ et un proton provenant d'une molécule d'AF incidente *via* le TS₈₋₁₀ avec une barrière d'activation modeste (15,9 kcal.mol⁻¹ à partir de 8⁻). Une énergie d'activation similaire (28,6 kcal.mol⁻¹ à partir de 7⁻) est obtenue lorsque la source de proton n'est plus l'AF mais le cation triéthylammonium (Et₃NH⁺), ce qui est tout aussi probable dans le milieu réactionnel.⁸ Une alternative à cette réduction directe d'un proton

⁸ La modélisation de l'ammonium et son éventuelle prise en compte dans les calculs seront discutées au chapitre III.

en sphère externe consiste en la formation des adduits de Lewis **13** et **14**, formés par transfert de proton entre une molécule d'AF et le ligand formiate de **8⁻**. Une réaction de DH intramoléculaire à 4 ou 6 centres peut alors se produire *via* respectivement le **TS₁₄₋₁₀** ou le **TS₁₃₋₁₀**. Alors que l'énergie d'activation associée au **TS₁₄₋₁₀** est élevée (56,3 kcal.mol⁻¹ à partir de **7⁻**), la libération de H₂ par le **TS₁₃₋₁₀** requiert une énergie comparable à celle du **TS₈₋₁₀** (respectivement 31,6 contre 28,8 kcal.mol⁻¹). Pour cette raison, les deux chemins réactionnels peuvent se produire, bien que la DH en sphère externe soit la plus probable puisqu'elle n'implique pas d'intermédiaire à partir de **8⁻**. La DH conduit finalement à la reformation du formiate de bore neutre **10**, qui en présence d'anions formiates est « stocké » sous la forme protégée du bis(formyloxy)borate **7⁻** avec une exergonicité globale de -7,7 kcal.mol⁻¹ (soit -32,2 kJ.mol⁻¹). Notons enfin que les barrières cinétiques associées au mécanisme de DH (< 20 kcal.mol⁻¹ à partir de **8⁻**) sont en accord avec les faits expérimentaux, puisqu'elles correspondent à la synthèse des bis(formyloxy)borates par couplage déshydrogénant à partir des hydroboranes en présence d'anions formiates et d'AF qui, comme nous l'avons vu, sont des réactions rapides à température ambiante (**11** → **8⁻** → **7⁻** ; **Figure II-21**).

La surface d'énergie potentielle la plus favorable d'un point de vue énergétique pour la décomposition de l'AF catalysée par le bis(formyloxy)borate **7⁻** implique donc deux étapes qui possèdent des cinétiques comparables (décarboxylation *via* **TS₁₀₋₈** et déshydrogénation *via* **TS₈₋₁₀**), ce qui ne permet pas de conclure quant à la nature limitante, d'un point de vue cinétique, d'un des deux processus (le mécanisme simplifié est présenté sur la **Figure II-29**). Néanmoins, la cohérence de ces barrières d'activation avec l'activité catalytique observée expérimentalement a été vérifiée à l'aide du modèle développé par Kozuch *et al.* (*energetic span model*).^[59] Sur la surface de la **Figure II-28**, la différence d'énergie entre l'état le plus stable (qui ici est l'état initial) et l'état de transition le plus haut (**TS₈₋₁₀**) est de $\delta E = 28,8$ kcal.mol⁻¹. Cette dernière se traduit dans ce modèle par un TOF à 130 °C (403 K) de 1,0 h⁻¹, soit du même ordre de grandeur que le TOF déterminé expérimentalement avec les dérivés du 9-BBN (0,6-1,2 h⁻¹ ; voir Tableau II-4, page 72).

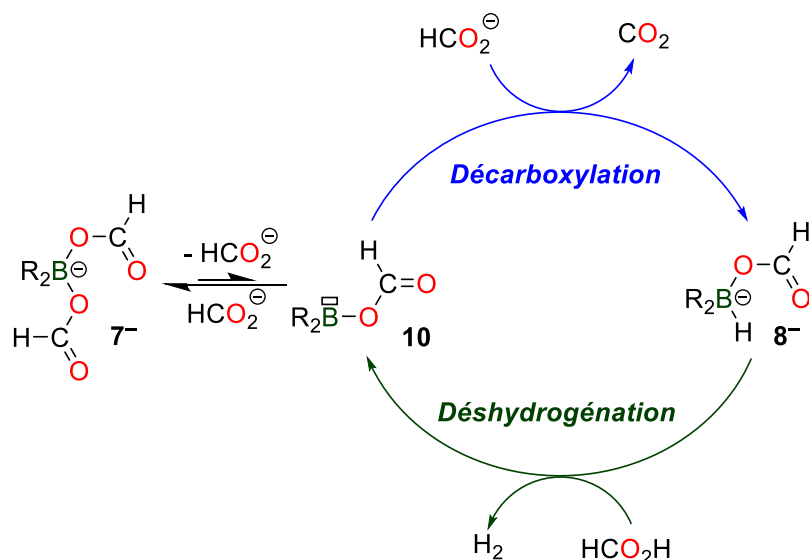


Figure II-29 : Mécanisme simplifié pour la DH de l'AF catalysée par le bis(formyloxy)borate 7^- .

Il est important de souligner le rôle prépondérant de l'équilibre dissociatif entre le bis(formyloxy)borate (7^-) et le dérivé mono formiate correspondant (**10**). Celui-ci peut être qualifié d'équilibre de contrôle car il gouverne la concentration en l'espèce active lors de la catalyse, à savoir le formiate de bore neutre **10**. Ainsi, 7^- doit être vu comme l'état dormant du catalyseur dont la dissociation est favorisée à haute température (déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique), ce qui explique la forte dépendance à la température évoquée précédemment (Tableau II-3, page 67). A cet effet, l'ensemble de la surface d'énergie potentielle a été recalculée à $130\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figure II-30**). Les énergies des intermédiaires stables sont abaissées relativement à la surface calculée à température ambiante. En particulier, le mono formiate **10** ne réside plus que 6 kcal.mol^{-1} au-dessus du bisformiate 7^- , une tendance qui se traduit par une augmentation de la concentration effective en l'espèce active (**10**) à $130\text{ }^\circ\text{C}$. Pour ces raisons, et en suivant Papai *et al.*, la paire de Lewis {**10**, HCO_2^- } peut être vue comme frustrée *thermiquement*.^[60] Remarquons enfin qu'à haute température, la différence d'énergie entre le **TS**₁₃₋₁₀ et le **TS**₈₋₁₀ s'accroît, principalement à cause du facteur entropique. La DH en sphère externe devient ainsi sans ambiguïté le chemin réactionnel le plus favorable d'un point de vue cinétique.

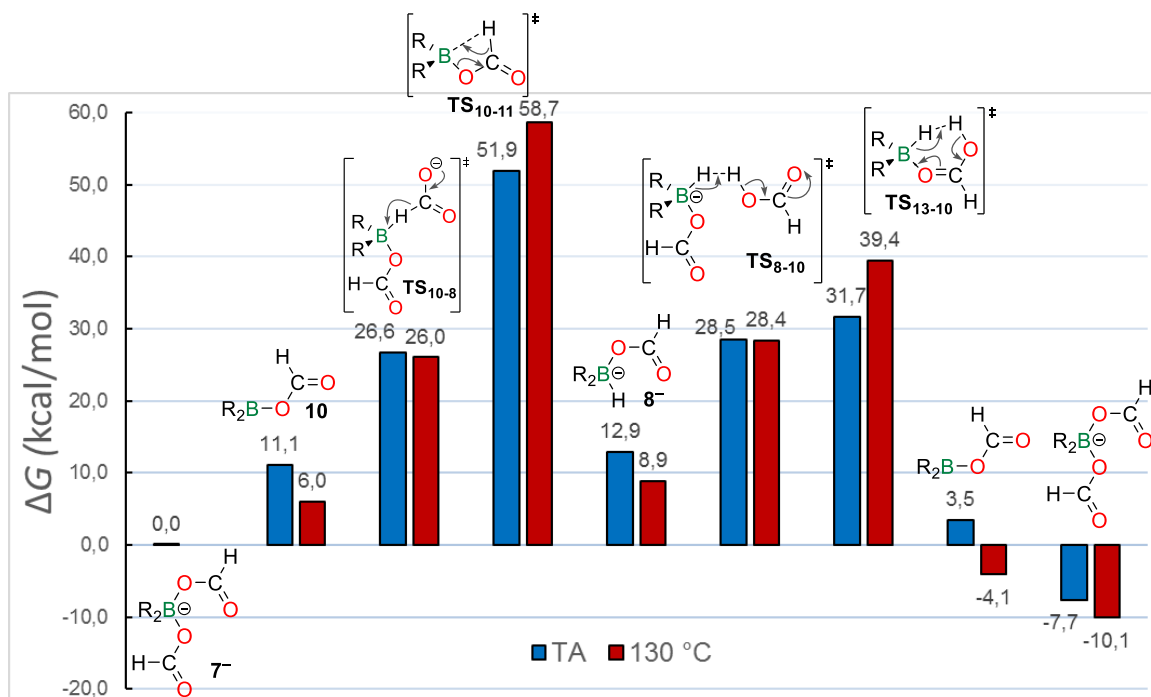


Figure II-30 : Influence de la température sur les énergies relatives des intermédiaires et états de transition impliqués dans la DH de l'acide formique.

8.2. Surfaces d'énergie potentielle avec les dérivés du $\text{Cy}_2\text{B-H}$ et catB-H .

L'influence des substituants sur l'atome de bore a par la suite été étudiée. Pour ce faire, la surface d'énergie potentielle précédente (**Figure II-28**) a été recalculée au même niveau de théorie et à température ambiante en substituant le bicyclic du 9-BBN par deux radicaux cyclohexyle ou par un fragment catécholite (cat). Le graphique présenté sur la **Figure II-31** ci-dessous permet de visualiser les différences d'énergie de chacun des intermédiaires et états de transitions principaux relativement aux bis(formyloxy)borates pris comme origine des énergies (en bleu, $\text{R}_2\text{B} = \text{BBN}$; en rouge, $\text{R}_2\text{B} = \text{Cy}_2\text{B}$ et en vert, $\text{R}_2\text{B} = \text{catB}$). Dans le cas des dérivés du dicyclohexylborane, la surface n'est que peu modifiée par rapport à celle établie pour le 9-BBN. Les différences d'énergie sont généralement inférieures à $3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ à l'exception de l'état de transition **TS**₈₋₁₀ ($33,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Cy_2B contre $28,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour BBN) qui est dans ce cas plus haut en énergie que l'état de transition (**TS**₁₃₋₁₀) de DH en sphère interne. Le modèle employé, c'est-à-dire les espèces modélisées et le niveau de théorie choisis, n'explique donc pas la différence de réactivité entre **7**⁻ et **9**⁻. Néanmoins, l'absence de réactivité des dérivés du catécholborane peut être appréhendée dans le cadre de ce modèle. En effet, la coordination du ligand catécholite, π donneur et σ -attracteur (*via* les atomes d'oxygène) diminue l'électrophilie de l'atome de bore lorsque celui-ci est trigonal, mais stabilise également les borates anioniques. Ces tendances qualitatives se traduisent par une stabilisation accrue du bis(formyloxy)borate $[\text{catB}(\text{OCHO})_2]^-$ dont la dissociation est largement endergonique ($\Delta G = +19,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ contre 11,1 et 10,8 pour **7**⁻ et **9**⁻ respectivement). De plus, l'abstraction de l'hydrure d'un anion formiate par le mono formiate catBOCHO , moins électrophile que ses congénères dérivés du 9-BBN ou du $\text{Cy}_2\text{B-H}$, nécessite

de surmonter une barrière d'activation de $38,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, incompatible avec les conditions réactionnelles appliquées. Ainsi, en accord avec les observations expérimentales, la décarboxylation de l'AF n'est pas observée avec les dérivés du catB-H.

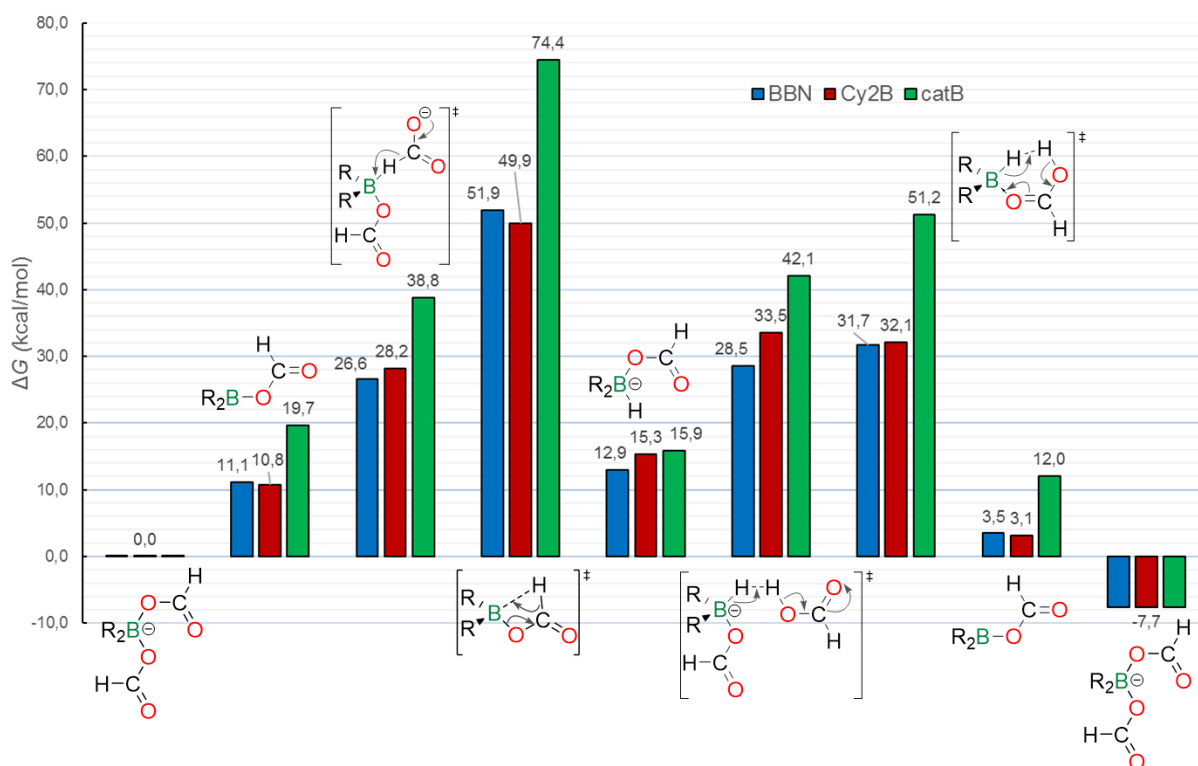


Figure II-31 : Comparaison des SEP calculées pour les dérivés du 9-BBN (en bleu), du $\text{Cy}_2\text{B-H}$ (en rouge) et du catB-H (en vert).

8.3. Discussion du modèle théorique et des approximations choisis

Comme il a été évoqué dans la partie précédente, le modèle choisi pour rationaliser les résultats expérimentaux ne rend pas explicitement compte de l'activité catalytique accrue des dérivés du dicyclohexylborane dans la réaction de DH de l'AF puisque les barrières cinétiques sont relativement plus élevées qu'avec les dérivés du 9-BBN. Il est donc intéressant de préciser les éventuelles sources d'incertitudes qui pourraient permettre de corriger ce désaccord (somme toute mineur puisque proche de la marge d'erreur de la DFT) entre théorie et expérience.

En premier lieu, il faut noter que nous avons choisi de modéliser les systèmes catalytiques en nous intéressant essentiellement à la partie anionique des bis(formyloxy)borates pour obtenir des surfaces d'énergies potentielle *anioniques*. En conséquence, l'ensemble des interactions faibles stabilisantes, de type liaisons hydrogène, pourtant largement présentes expérimentalement (*c.f.* la nature de l'azéotrope 5 AF/ 2 TEA) ne sont pas prises en compte lors des calculs, alors qu'elles peuvent être différentes selon la nature du borane. Cette simplification, nécessaire pour maintenir des temps de calculs raisonnables, est justifiée *a priori* par les effets de solvants observés lors des expériences catalytiques puisque l'activité catalytique est largement plus importante dans l'acétonitrile, solvant dissociant

($\epsilon_r(\text{MeCN}) = 37,5$ contre $\epsilon_r(\text{THF}) = 7,6$), dans lequel les paires d'ions sont davantage séparées. L'influence du solvant n'a d'ailleurs pas été modélisée explicitement par l'intégration de molécule(s) d'acétonitrile dans les calculs, mais implicitement avec l'aide d'un continuum de solvation (en l'occurrence le modèle *PCM*).

Le niveau de théorie, c'est-à-dire la fonctionnelle et la base, est tout aussi important que la nature des espèces modélisées. La modélisation d'espèces anioniques impose que les bases d'orbitales atomiques choisies contiennent des fonctions dites diffuses^[61] permettant de décrire l'éloignement spatial des électrons du noyau d'un atome chargé négativement. Pour l'ensemble des calculs présentés dans ce chapitre, nous nous sommes donc limités à la base étendue, à valence séparée, de qualité triple zêta 6-311+G(d,p) qui introduit des fonctions diffuses sur tous les atomes différents de l'hydrogène. Un ensemble de fonctionnelles de natures différentes (pures : B97D (GGA et correction empirique de dispersion) et M06-L (meta-GGA) ; hybrides : M06-2X (meta-GGA), wB97XD (GGA, correction de dispersion), PBE0 (GGA)) a par la suite été analysé sur la première étape élémentaire de la DH, à savoir la décarboxylation d'un anion formiate, avec 7^- comme catalyseur. Le graphique de la **Figure II-32** démontre la grande hétérogénéité des énergies obtenues à la fois pour la dissociation du bis formiate 7^- , mais aussi pour l'état de transition de décarboxylation (**TS₁₀₋₈**). Deux groupes de fonctionnelles émergent pour cette étape élémentaire : les fonctionnelles pures sans référence Hartree-Fock (M06-L et B97D) complétées par la fonctionnelle hydride B3LYP et les autres (M06-2X, wB97XD, PBE0 et PBE0D3). Le premier groupe sous-estime *a priori* l'énergie d'activation du **TS₁₀₋₈**, passant sous la barre des 20 kcal.mol⁻¹, notamment du fait de la faible stabilité relative du bis(formyloxy)borate comparé au mono formiate **10**. A cet égard, le cas de B3LYP est pathologique puisque dans ce cadre théorique, le monoformiate est plus stable de 0,3 kcal.mol⁻¹ que 7^- , en contradiction avec les résultats expérimentaux. La décarboxylation devrait ainsi se produire à température ambiante (en réalité T > 120 °C est nécessaire). Il en va de même pour B97D, qui possède une correction empirique de dispersion dont l'intérêt semble limité pour les systèmes considérés. M06-L a été testé en guise de comparaison avec M06-2X, toutes deux développées par le groupe de Truhlar, pour analyser l'influence de l'échange HF au sein du groupe des fonctionnelles Minnesota.

Le deuxième groupe, qui n'inclut que des fonctionnelles hybrides, est davantage fidèle aux résultats expérimentaux puisque l'équilibre $7^- \leftrightarrow 10$ est largement en faveur du premier ($\Delta G > 5$ kcal.mol⁻¹) et les cinétiques de décarboxylation sont moins favorables que dans le premier groupe. Les fonctionnelles M06-2X, wB97XD et PBE0 complétée par une correction empirique de dispersion développée par Grimme *et al.* (PBE0D3) donnent des résultats relativement proches. La première a été sélectionnée pour calculer l'ensemble des surface d'énergie potentielle. M06-2X a en effet été éprouvée sur un grand nombre de systèmes basés sur des éléments du groupe principal, et en particulier sur la DH d'amineboranes ou l'hydroboration du CO₂.^[62]

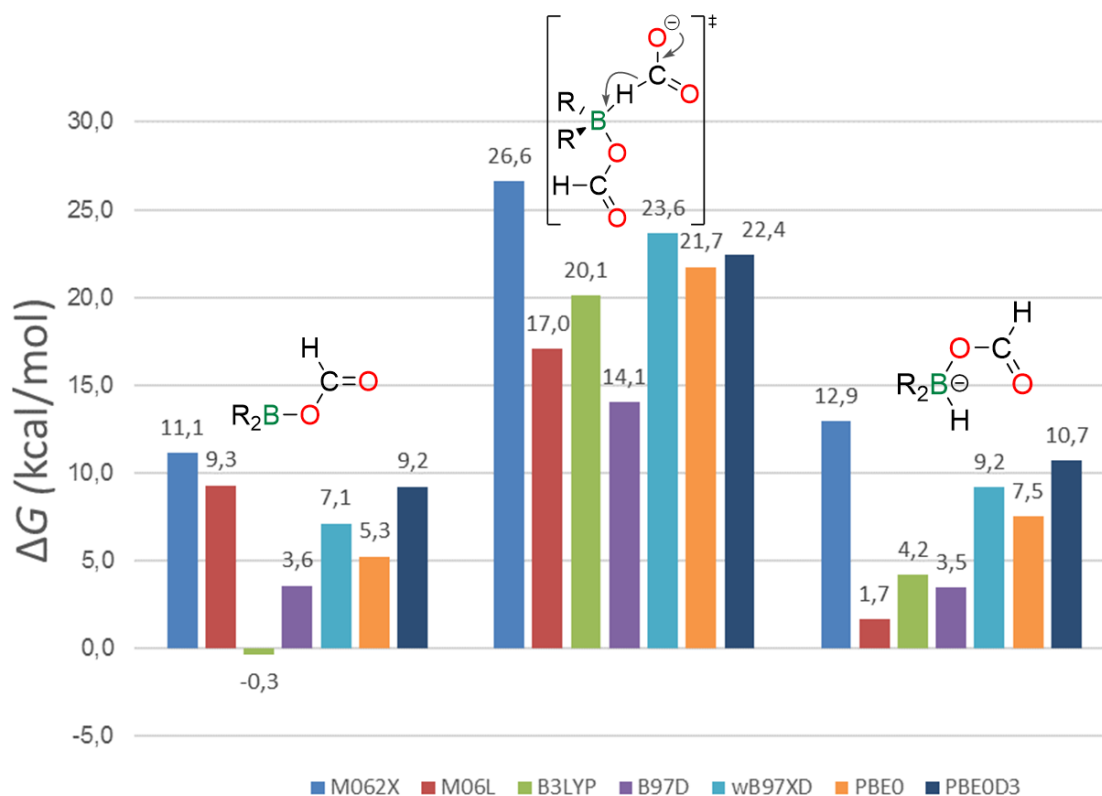


Figure II-32 : Influence de la fonctionnelle sur les énergies relatives de **10**, **TS10-s** et **8⁻** par rapport au bis(formyloxy)borate **7⁻**. La base utilisée est 6-311+G** et le modèle de solvation est le PCM (MeCN).

9. Conclusions et perspectives

9.1. Conclusion générale

En conclusion, nous avons décrit les premiers catalyseurs non métalliques de DH de l'AF en présence d'amine avec des sélectivités pour la formation de CO₂ et H₂ supérieures à 99,8 %. Bien qu'éloignés en terme d'activité catalytique des complexes de métaux nobles issus de l'état de l'art, les dérivés de dialkylboranes tels que le 9-BBN ou le dicyclohexylborane possèdent les activités catalytiques les plus importantes parmi les boranes envisagés, et conduisent à des TON de 100 (TOF_{max} ≈ 5 h⁻¹). La quantité de base introduite dans le milieu réactionnel est un paramètre essentiel pour assurer la reproductibilité, mais aussi une bonne activité des réactions catalytiques de DH. Cette dépendance a pu être corrélée expérimentalement, toutes choses étant égales par ailleurs, à la nécessaire formation de complexes ate du bore, les bis(formyloxy)borates anioniques [R₂B(OCHO)₂]⁻, qui possèdent des propriétés catalytiques similaires à leurs précurseurs trigonaux halogénés (*e.g.* Cy₂B-I ou BBN-I).

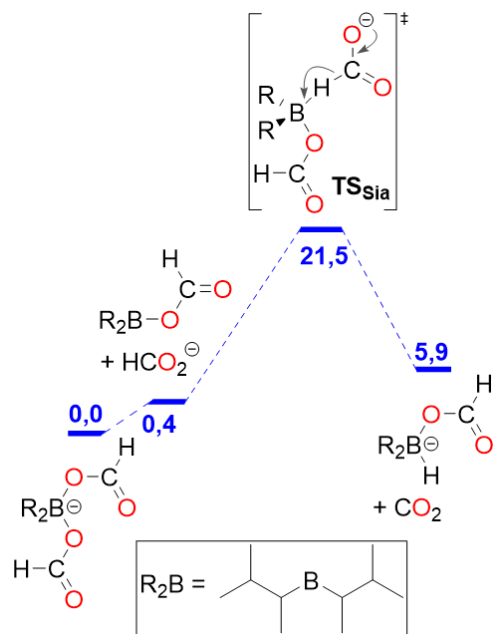
L'étude du mécanisme catalytique par des calculs DFT confirme la grande stabilité thermodynamique de ces organoborates dont la dissociation en mono formiate trivalent est le principal facteur qui limite l'activité catalytique et impose de travailler à haute température (> 120 °C). En effet, les barrières cinétiques de décarboxylation et de DH déterminées sont basses relativement aux intermédiaires mono(formyloxy)borane (**10**) et hydruro(formyloxy)borate (**8⁻**), en accord dans ce

second cas avec les résultats expérimentaux (i.e. la préparation des bis(formyloxy)borates par couplage déshydrogénant). Il est enfin à noter que le modèle théorique employé pour la description des systèmes catalytiques est en bon accord avec les résultats expérimentaux, notamment dans le cas des dérivés du 9-BBN ou du catécholborane, mais n'explique pas clairement la différence de réactivité entre les différents dialkylboranes.

9.2. Perspectives sur la catalyse de DH : amélioration des catalyseurs

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre montre que la plupart des boranes initialement trivalents sont convertis en leur complexe ate en présence d'anions formiates, dont la présence est pourtant nécessaire pour faciliter l'étape de décarboxylation. Or, d'après le mécanisme de DH de l'AF proposé, si le formyloxyborate est trop stable relativement à une quelconque forme trivalente électrophile, l'activité catalytique est compromise. En conséquence, le premier principe qui doit *a priori* être appliqué pour la confection de catalyseurs de DH plus performants est de diminuer (ou de contrôler) l'écart de stabilité entre un organoborane et l'organo(formyloxy)borate correspondant. Pour ce faire (et par là même évaluer cette hypothèse), deux stratégies peuvent être employées, éventuellement de manière synergique. L'augmentation de l'encombrement stérique autour de l'atome de bore pourrait permettre d'une part de favoriser (cinétiquement au moins) la forme trigonale, tout en maintenant la possibilité d'abstraction d'hydrure (par le TS_{10-8}) du fait de sa petite taille. D'autre part, l'introduction de groupements inductifs donneurs (σ -donneurs) sur l'atome de bore déstabiliserait l'accroissement de charge négative dans la forme tétraédrique et favoriserait ainsi la forme trigonale. Une autre possibilité consiste non pas à déstabiliser le borate, mais à stabiliser le composé trivalent correspondant. Ceci peut par exemple être réalisé en introduisant des groupes alkyles qui stabilise le bore trigonal par hyperconjugaison (donation π).^[63]

Une première étape pour atteindre ce but consistera à étudier d'autres alkyboranes présentant des propriétés stériques variées. L'idée étant de défavoriser la formation de borates, tout en laissant la possibilité d'effectuer les étapes de décarboxylation et de DH qui n'impliquent directement que des protons et donc pourraient n'être que peu gênées par l'encombrement stérique. Plusieurs organoboranes peuvent convenir, et ceux-ci sont représentés sur la **Figure II-33** ci-dessous. Le disiamylborane semble



particulièrement intéressant car il est facile d'accès par hydroboration de l'amyène (2-méthylbut-2-ène) avec BH₃•SMe₂ et des calculs préliminaires (M06-2X/6-311+G**/PCM=MeCN) montrent que la dissociation d'un bis(formyloxy)disiamylborate putatif serait largement favorisée d'un point de vue thermodynamique ($\Delta G_{\text{diss}} = 0,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à 298 K, ci-contre). De plus, la barrière cinétique de décarboxylation d'un anion formiate n'est plus que de 21,5 kcal.mol⁻¹ contre environ 26 et 28 kcal.mol⁻¹ pour les dérivés du 9-BBN et du Cy₂B-H, respectivement. De plus, Brown *et al.* ont montré que le disiamylborane (Sia₂B-H) déshydrogène les acides carboxyliques, ce qui suggère que la deuxième partie de la

surface d'énergie potentielle serait elle aussi favorisée.^[64] Ainsi, si la protonolyse des liaisons C-B dans les dérivés du Sia₂B-H en présence d'AF n'est pas le chemin réactionnel le plus favorable cinétiquement, il est possible que ce borane démontre de très bonnes activités catalytiques pour la DH de l'AF en présence d'une base (TEA par exemple).

En suivant ce raisonnement, il est également envisageable que des boranes tels que les dérivés du 10-TMS-9-BBD (BBD = 9-borabicyclo[3,3,2]décane), plus encombrés que les dérivés du 9-BBN du fait de l'introduction d'un groupement triméthylsilyl (TMS) en position bêta du bore et développés par Soderquist *et al.*,^[65] ou avec des groupements cyclohexyles substitués (par exemple le diisopinocampénylborane) soient également plus actifs.

Notons enfin qu'il serait intéressant d'étudier la substitution sur le bore du cyclohexylborane ou du BBN par des groupements cinétiquement non labiles comme des groupes alkyles. Par exemple, le B-Me-9-BBN n'est que 5,6 kcal.mol⁻¹ moins stable que le borate [BBN(OCHO)(CH₃)]⁻ et son utilisation comme catalyseur de DH permettrait de jauger l'influence de l'équilibre de dissociation.

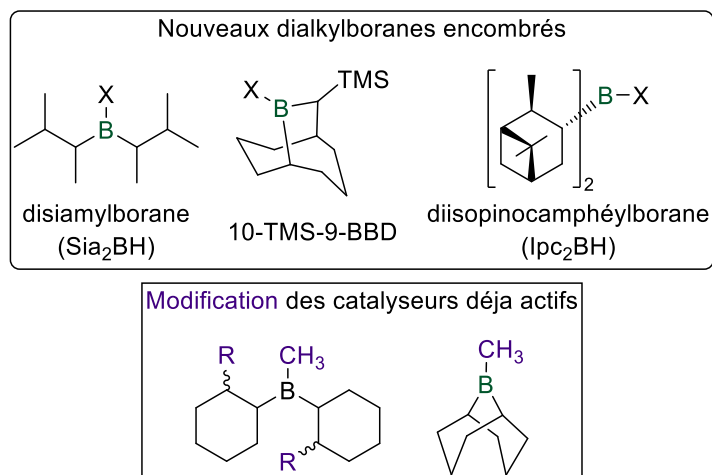


Figure II-33 : Proposition de catalyseurs potentiels de DH de l'AF avec lesquels la dissociation d'un mono- ou bis(formyloxy)borate putatif serait facilitée.

9.3. Perspectives sur la catalyse de DH : catalyseurs du groupe 14

Outre l'activité catalytique des organoboranes, nous avons pu mettre en évidence celle de différents composés d'étain(IV) et d'étain(II) dans la DH de l'azéotrope 5 AF/ 2 TEA à 130 °C dans l'acétonitrile (Tableau II-8). En particulier, le dichlorure d'étain(II) anhydre (SnCl_2) possède une activité catalytique similaire aux dérivés du 9-BBN (entrée 10). Néanmoins, l'observation de dépôts solides après chauffage à 130 °C semble indiquer que SnCl_2 est instable dans ces conditions, et il est probable que se forme un mélange de composés d'étain(0) ou d'oxyde d'étain(II) et/ou (IV) insolubles (e.g. SnO ou SnO_2).

Tableau II-8 : Résultats préliminaires obtenus sur la DH du TEAF catalysée par des organostannanes ou SnCl_2 .

Entrée	Catalyseur [mol%]	Temps [h]	Conversion ^[a] [%]	TON
1	$^n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$	18	60	12
2	$^n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$	25	82	16,4
3	Cy_3SnCl	45	35	7
4	$^n\text{Bu}_3\text{SnH}$	45	29	5,8
5	$^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$	45	95	19
6	$^n\text{BuSnCl}_3$	15	40	8
7	$^n\text{BuSnCl}_3$	25	66	13,2
8	Me_2SnCl	15	34	6,8
9	Me_2SnCl	25	41	8,2
10	SnCl_2	16	83	16,6

Conditions réactionnelles : Sn(II) ou Sn(IV) (0,01 mmol) ; AF (0,2 mmol) ; TEA (0,08 mmol), CD_3CN (0,3 mL). 130 °C [a] Conversions déterminées par RMN ^1H par rapport au mésitylène (10 μL).

En se basant sur ces résultats préliminaires, il serait intéressant d'étudier plus en détail le devenir de SnCl_2 , puisque celui-ci semble être un précurseur d'une espèce active en catalyse. Il faudrait en parallèle évaluer différents complexes bas-valents de l'étain(II) dans lesquels les hydrures putatifs sont

(cinétiquement) stabilisés par l'encombrement stérique des ligands (**Figure II-34**), évitant ainsi la formation de Sn^0 si celui est bel et bien formé dans les conditions catalytiques.^[66]

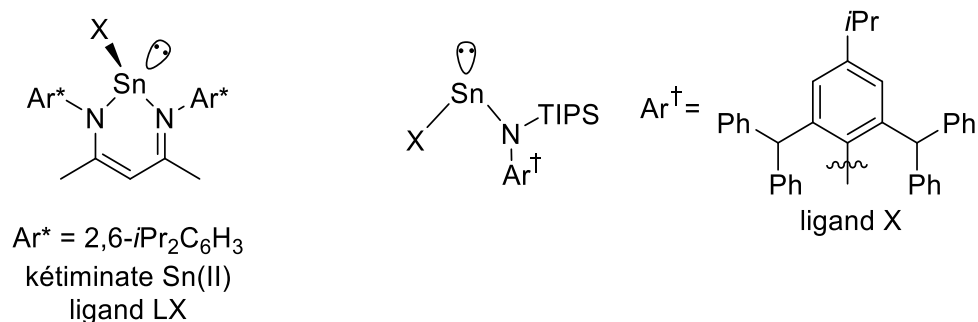


Figure II-34 : Proposition de complexes d'étain(II) à évaluer comme catalyseurs de DH de l'AF.

9.4. Perspectives en chimie de réduction (HpT)

Le mécanisme réactionnel de DH présenté plus haut suggère la formation équilibrée d'un borohydrure à partir du bis(formyloxy)borate correspondant (**Figure II-35**). Il se pose ainsi la question fondamentale de savoir si cette fonction B–H pourrait réagir avec d'autres oxydants qu'un proton H^+ . Si tel est le cas, les bis(formyloxy)borates pourraient notamment trouver des applications dans des d'HpT avec l'AF sans catalyseur métallique (qui à ce jour n'ont jamais été décrites dans la littérature). Le traitement de cette question est l'objet du chapitre suivant.

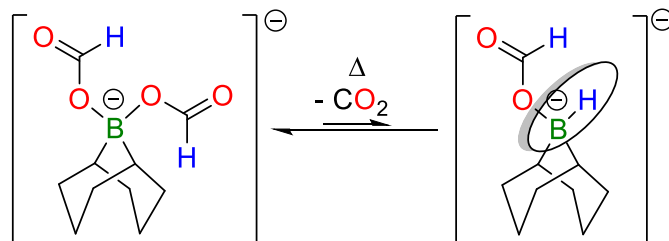


Figure II-35 : Idée directrice du chapitre III : génération d'un borohydrure réducteur à partir du bis(formyloxy)borate correspondant

10. Références

- [1] R. E. Smalley, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 412-417.
- [2] J. O. Bockris, M. Science **1972**, *176*, 1323.
- [3] G. Lauer mann, P. Häussinger, R. Lohmüller, A. M. Watson, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [4] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6608-6630.
- [5] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782-835.
- [6] Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 478-512.
- [7] P. Preuster, C. Papp, P. Wasserscheid, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 74-85.
- [8] M. Taube, D. W. T. Rippin, D. L. Cresswell, W. Knecht, *Int. J. Hydrogen Energy* **1983**, *8*, 213-225.
- [9] R. H. Crabtree, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 134-138.
- [10] P. G. Campbell, L. N. Zakharov, D. J. Grant, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3289-3291.
- [11] M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Nature* **2013**, *495*, 85-89.
- [12] A. K. Singh, S. Singh, A. Kumar, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 12-40.
- [13] J. Eppinger, K.-W. Huang, *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 188-195.
- [14] R. Williams, R. S. Crandall, A. Bloom, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *33*, 381-383.
- [15] A. Boddien, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurenczy, M. Beller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8907-8911.
- [16] P. Ruelle, U. W. Kesselring, N.-T. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 371-375.
- [17] a) M. Grasemann, G. Laurenczy, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8171-8181; b) Z. Li, Q. Xu, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1449-1458.
- [18] E. G. Graeber, D. S. Cryder, *Ind. Eng. Chem.* **1935**, *27*, 828-831.
- [19] J. J. Baschuk, X. Li, *Int. J. Energy Res.* **2001**, *25*, 695-713.
- [20] R. S. Coffey, *Chem. Commun. (London)* **1967**, 923b-924.
- [21] P. Sabatier, A. Mailhe, *Compt. Rend.* **1912**, *152*, 1212-1215.
- [22] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 257-266.
- [23] I. Józsa, F. Joó, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *224*, 87-91.
- [24] Y. Gao, J. Kuncheria, R. J. Puddephatt, G. P. A. Yap, *Chem. Commun.* **1998**, 2365-2366.
- [25] C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3966-3968.
- [26] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962-3965.
- [27] A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 751-758.
- [28] G. Papp, J. Csorba, G. Laurenczy, F. Joó, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10433-10435.
- [29] A. Boddien, F. Gartner, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6411-6414.
- [30] J. F. Hull, Y. Himeda, W. H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 383-388.
- [31] D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *Organometallics* **2009**, *28*, 4133-4140.
- [32] A. Boddien, B. Loges, F. Gartner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8924-8934.
- [33] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science* **2011**, *333*, 1733.
- [34] P. Stoppioni, F. Mani, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *11*, 227-230.
- [35] D. Mellmann, E. Barsch, M. Bauer, K. Grabow, A. Boddien, A. Kammer, P. Sponholz, U. Bentrup, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Eur. J* **2014**, *20*, 13589-13602.
- [36] a) R. Sánchez-de-Armas, L. Xue, M. S. G. Ahlquist, *Chem. Eur. J* **2013**, *19*, 11869-11873; b) X. Yang, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 11987-11991.
- [37] T. Zell, B. Butschke, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chemistry* **2013**, *19*, 8068-8072.
- [38] E. A. Bielinski, P. O. Lagaditis, Y. Zhang, B. Q. Mercado, C. Würtele, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234-10237.
- [39] T. W. Myers, L. A. Berben, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2771-2777.

- [40] a) A. K. Singh, S. Singh, A. Kumar, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 12-40; b) D. Mellmann, P. Sponholz, H. Junge, M. Beller, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3954-3988; c) J. Li, Q. L. Zhu, Q. Xu, *Chimia (Aarau)* **2015**, *69*, 348-352; d) M. Grasemann, G. Laurency, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8171-8181; e) G. Laurency, P. J. Dyson, *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 2157-2163.
- [41] C. Chauvier, A. Tlili, C. Das Neves Gomes, P. Thuery, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2938-2942.
- [42] A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839-9843.
- [43] T. Wang, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7007-7010.
- [44] C. Das Neves Gomes, E. Blondiaux, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Eur. J* **2014**, *20*, 7098-7106.
- [45] T. S. De Vries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246-4282.
- [46] A. Prokofjevs, J. W. Kampf, E. Vedejs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2098-2101.
- [47] D. McArthur, C. P. Butts, D. M. Lindsay, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6650-6652.
- [48] H. C. Brown, S. U. Kulkarni, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 281-293.
- [49] C. K. Narula, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2532-2539.
- [50] S. E. Denmark, Y. Ueki, *Organometallics* **2013**, *32*, 6631-6634.
- [51] K. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 50-54.
- [52] H. C. Brown, E. F. Knights, C. G. Scouten, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7765-7770.
- [53] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, N. M. Yoon, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1778-1791.
- [54] Z. Lu, Y. Wang, J. Liu, Y.-j. Lin, Z. H. Li, H. Wang, *Organometallics* **2013**, *32*, 6753-6758.
- [55] B. Swanson, D. F. Shriver, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2182-2189.
- [56] D. J. Darensbourg, M. B. Fischer, R. E. Schmidt, B. J. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1297-1298.
- [57] J. H. Merrifield, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1983**, *2*, 782-784.
- [58] Q. Q. Lu, H. Z. Yu, Y. Fu, *Chemistry* **2016**, *22*, 4584-4591.
- [59] a) S. Kozuch, S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 101-110; b) S. Kozuch, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 795-815.
- [60] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029-2036.
- [61] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. n. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294-301.
- [62] a) F. Huang, J. Jiang, M. Wen, Z.-X. Wang, *J. Theor. Comput. Chem.* **2014**, *13*, 1350074; b) N. E. Stubbs, A. Schafer, A. P. Robertson, E. M. Leitao, T. Jurca, H. A. Sparkes, C. H. Woodall, M. F. Haddow, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10878-10889.
- [63] Y. Mo, H. Jiao, P. von Rague Schleyer, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3493-3499.
- [64] H. C. Brown, D. B. Bigley, S. K. Arora, N. M. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7161-7167.
- [65] C. H. Burgos, E. Canales, K. Matos, J. A. Soderquist, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8044-8049.
- [66] a) L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2602-2605; b) T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3028-3031.

Chapitre 3 : Propriétés réductrices des bis(formyloxy)borates : hydroboration par transfert d'aldéhydes et dismutation des formiates

Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'un certain nombre de dérivés de dialkylboranes (9-BBN ou $\text{Cy}_2\text{B-H}$) catalysent la DH de l'AF en présence d'une base externe, et ce en permettant la décarboxylation d'anions formiates dans la sphère de coordination du bore. Cette étape élémentaire – endothermique à partir des bis(formyloxy)borates formés *in situ* dans le milieu réactionnel coordinant – conduit vraisemblablement à la formation des hydruroborates putatifs $\text{R}_2\text{B}(\text{OCHO})(\text{H})^-$ dont la structure ressemble à celle des complexes ate $\text{R}_2\text{B}(\text{OR}')(\text{H})^-$ préparés par le groupe de Brown.^[1] Ces derniers, obtenus par addition de l'hydrure de potassium KH sur divers alcoxyboranes dérivés du 9-BBN (e.g. $\text{BBN-O}^i\text{Pr}$), possèdent des propriétés réductrices qui ont notamment été exploitées lors de la réduction diastéréosélective de cétones à basse température. La similitude des structures et donc potentiellement des réactivités de $\text{R}_2\text{B}(\text{OCHO})(\text{H})^-$ et $\text{R}_2\text{B}(\text{OR}')(\text{H})^-$ nous a ainsi conduit à nous intéresser aux propriétés réductrices des formiates de bore, en particulier anioniques.

L'objet de ce chapitre est ainsi d'interroger l'éventualité d'une chimie de réduction des formiates de bore, comme catalyseurs d'HpT en présence d'AF, ou comme réducteurs stœchiométriques en considérant les formiates de bore comme des équivalents renouvelables d'hydroboranes ou d'hydruroborates. Avant de présenter les résultats obtenus en ce sens, nous introduirons plus généralement l'état de l'art sur la formation de la liaison B-H à partir de sources d'hydrure non métalliques, c'est-à-dire avec le potentiel de supplanter les hydrures alcalins (e.g. NaH ou KH) ou LiAlH_4 pour la formation d'hydroboranes ou d'hydruroborates.

1. Etat de l'art sur la préparation de borohydrures et hydroboranes à partir de sources d'hydrure non métalliques

1.1. Activation de H_2 par des boranes dérivés du $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

L'hydrogène moléculaire est la source d'hydrure la plus économique, mais également une des plus inertes. En conséquence, l'activation de H_2 est longtemps restée l'apanage des métaux de transition, un sujet de recherche qui demeure toujours largement d'actualité dans le cadre des réactions d'hydrogénation catalytique. Néanmoins, en 2006, Stephan *et al.* ont montré que le composé ambiphile $p\text{-(Mes}_2\text{P)C}_6\text{F}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**I**), dans lequel les parties acide ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$) et basique (Mes_2P) au sens de Lewis sont séparées spatialement, permet le clivage de H_2 à 25 °C pour donner l'hydruroborate de phosphonium zwitterionique **II** (**Figure II-36**, Eq. III-1).^[2] Ce dernier peut être reconverti en **I** par simple chauffage à 150 °C, démontrant ainsi pour la première fois la possibilité d'activer l'hydrogène

de manière réversible dans un composé non métallique. De la même manière, lorsque la tri-*tert*-butylphosphine $t\text{Bu}_3\text{P}$ est combinée avec le tris(pentafluorophényle)borane $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, l'adduit classique de Lewis $t\text{Bu}_3\text{P} \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ n'est pas observé et les propriétés acido-basiques de Lewis des deux entités distinctes demeurent en solution. L'introduction de H_2 dans le milieu réactionnel conduit alors rapidement et à température ambiante au sel $[t\text{Bu}_3\text{PH}^+, \text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-]$ (**Figure II-36**, Eq. III-2).^[3] Le même comportement est opérant avec la paire de Lewis intramoléculaire **III** (Eq. III-3).^[4] Ces rapports séminaux ont conduit à l'émergence du concept de paires de Lewis frustrées (PLF, en anglais *Frustrated Lewis Pairs*) et de multiples variantes ont depuis lors été développées en changeant la nature de la base de Lewis employée (phosphine, amines, imines, etc.) et dans une moindre mesure celle de l'acide de Lewis qui le plus souvent est basé sur le borane électrodéficient $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ou ses dérivés.^[5]

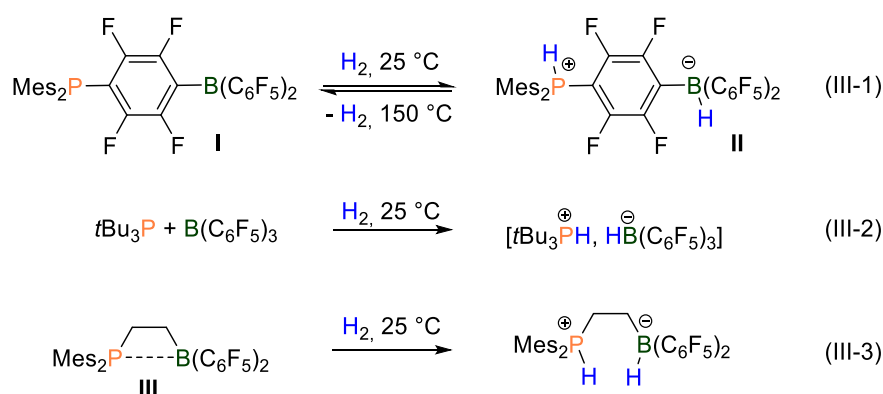


Figure II-36 : Exemples d'activation de H_2 par des paires de Lewis frustrées (PLF) intra- ou intermoléculaires.

Ces observations ont conduit à l'émergence d'un nouveau paradigme en chimie de réduction, à savoir la possibilité d'effectuer des réactions d'hydrogénation sans métaux avec des catalyseurs issus du groupe principal. En particulier, le borane $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ conduit en présence de H_2 et d'une base de Lewis à l'anion hydruroborate $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ qui est capable de transférer son hydrure à un substrat organique. Par exemple, dès 2007, Stephan *et al.* ont montré que des aldimes encombrées peuvent être réduites en amines secondaires par hydrogénation (1–5 bar de H_2) catalysée par la paire de Lewis intramoléculaire **I** (5 mol%) dans le toluène à des températures comprises entre 80 et 140°C .^[6] Le mécanisme réactionnel postulé (**Figure II-37**) débute par le clivage de H_2 par **I** pour donner le zwitterion **II** dans lequel le phosphonium est suffisamment acide pour protoner l'imine, formant ainsi l'hydruroborate d'iminium **IV**. Le transfert d'hydrure s'effectue par la suite aisément puisque l'iminium est particulièrement électrophile. L'amine secondaire formée après la réduction par le borate vient se coordonner à l'atome de bore dont l'électro-déficience a été restaurée. L'adduit de Lewis (**V**) ainsi formé doit alors se dissocier pour libérer l'amine libre et régénérer **I**. Cette étape est cruciale pour observer une activité catalytique, et dépend essentiellement du groupement R présent sur l'imine de départ. En effet, alors que l'hydrogénation de $\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$ permet de générer l'amine correspondante avec un rendement de 79 %, l'activité catalytique d'hydrogénation est nulle en présence de $\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{NCH}_2\text{Ph}$.

La substitution du groupement *tert*-butyle sur l'azote de l'imine par un groupe benzyle relativement peu encombré favorise l'amine-borane correspondant et désactive ainsi le catalyseur.^[7]

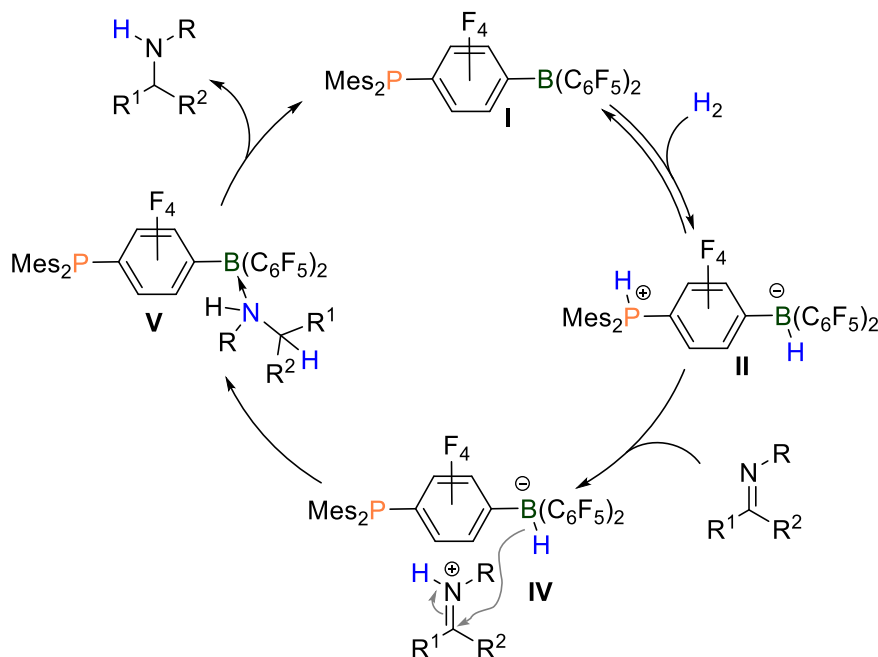


Figure II-37 : Mécanisme proposé pour l'hydrogénation d'imines encombrées par la PLF intramoléculaire **I**.

L'activité catalytique de PLF en hydrogénation a par la suite été étendue à d'autres substrats polaires comme les aziridines, les énamines, les éthers d'énol silylés ou encore les oximes. Dans certains cas, seul l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ est introduit car le substrat organique, tel les imines encombrées, peut jouer le rôle de base de Lewis permettant ainsi le clivage direct de l'hydrogène et la protonation du substrat. Les alcènes non activés^[8] ainsi que les alcynes^[9] peuvent également être réduits respectivement en alcanes ou en alcènes avec dans ce dernier cas une stéréosélectivité *cis*. Contrairement aux hydrogénations de fonctions polaires dans lesquelles la réduction s'effectue à partir d'hydruroborates tétraédriques, le succès de ces deux derniers protocoles se base sur la possibilité de générer des hydroboranes trigonaux dans le milieu réactionnel, qui réagissent ensuite classiquement par hydroboration (**Figure II-38**). L'activité catalytique, *i.e.* la régénération de l'espèce trivalente après hydroboration, est assurée ou bien par l'hydrogénolyse directe de la liaison $B-C_{sp^3}$ par un mécanisme de métathèse de liaison σ (cycle de gauche sur la **Figure II-38**) ou la protonolyse d'une liaison $B-C_{sp^2}$ après formation de l'ammonium **VII** (cycle de droite). Il est à noter que dans le cas de l'hydrogénation des alcènes, Li, Wang *et al.* ont noté que le 9-BBN, bien que très actif en hydroboration d'alcène,^[10] ne possède pas d'activité catalytique et ce très probablement du fait de l'impossibilité (cinétique) de l'étape d'hydrogénolyse. Cette observation est cohérente avec les travaux de Trapasso *et al.* qui indiquaient dès le début des années 1960 que l'hydrogénolyse des trialkylboranes (e.g. tBu_3B) en alkylhydroboranes (R_2B-H) nécessite des températures supérieures à 200 °C et de hautes pressions de H_2 .^[11]

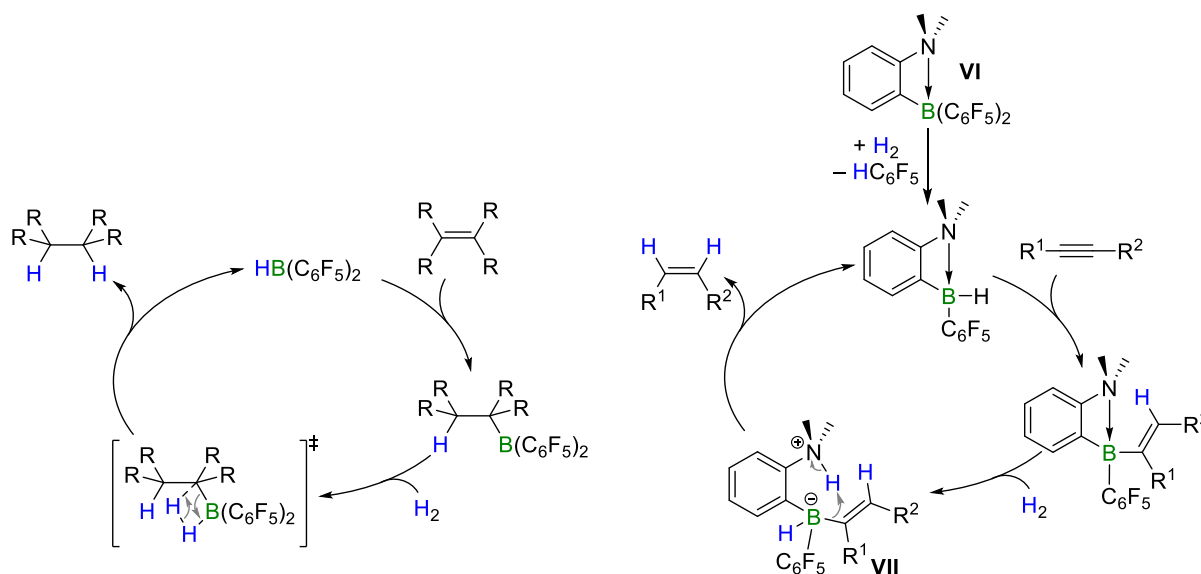
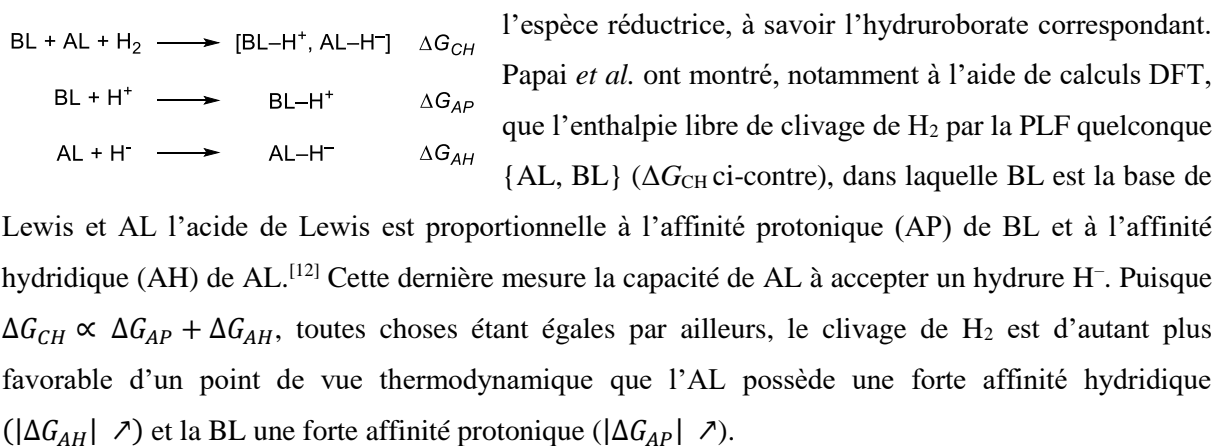


Figure II-38 : Mécanismes d'hydrogénation d'alcènes (cycle de gauche) et d'alcynes (cycle de droite) catalysés respectivement par $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ et l'amine-borane **VI**.

1.2. Activation de H_2 par des alkylboranes.

L'ensemble des applications catalytiques susmentionnées repose sur des boranes fortement acide de Lewis, le plus souvent substitués par des groupements fluorés ou perfluorés électroattracteurs comme $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ou $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{R}_{3-n}$ ($n = 1$ ou 2 ; $\text{R} =$ alkyle, aryle). La raison première de cette surreprésentation tient à la thermodynamique du clivage de l'hydrogène, étape élémentaire préalable à la formation de



L'affinité hydridique est relativement bien corrélée à l'acidité de Lewis du borane : plus cette dernière est importante, plus l'affinité hydridique l'est également, favorisant ainsi le clivage de H_2 (en supposant que la formation de l'adduit $\text{BL} \rightarrow \text{AL}$ soit défavorable pour des raisons stériques). Expérimentalement, l'acidité de Lewis peut être quantifiée par la méthode de Gutmann-Beckett^[13] qui permet de déterminer une valeur d'accepteur (AN pour *acceptor number*) d'autant plus grande que le composé étudié est fortement AL. Le Tableau II-9 ci-dessous montre ainsi que l'AN du $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (78,2) est plus importante que celle de BPh_3 (65,6), de BEt_3 (24,1) ou encore de $\text{B}(\text{OMe})_3$ (15,7), en accord avec les effets électroniques des substituants. Cette tendance se retrouve dans les valeurs de ΔH_{AH} et

ΔG_{HDA} qui sont deux grandeurs utilisées dans la littérature pour quantifier la capacité d'un borane quelconque d'accepter (ou céder) un hydrure. ΔH_{AH} correspond à l'enthalpie de la réaction définie ci-dessus et est calculée en phase gazeuse.^[14] ΔG_{HDA} est l'enthalpie libre de dissociation d'un anion hydrure à partir d'un composé hydrure ($[\text{AL-H}^-] \rightarrow \text{AL} + \text{H}^-$) telle que définie par Heiden *et al.* et calculée dans l'acétonitrile (PCM) au niveau M06-2X/6-311++G** de théorie.^[15]

Ces deux grandeurs sont d'autant plus élevées en valeur absolue que le borane est prompt à accepter un hydrure, c'est-à-dire que le complexe ate $[\text{AL-H}]^-$ est stable vis-à-vis d'une dissociation de H^- , ou encore que le borane est AL. Par exemple, l'anion $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ est environ 30 kcal.mol^{-1} plus stable que $[\text{HBPh}_3]^-$ vis-à-vis de la dissociation de H^- (entrées 1 et 2), et ceci explique notamment pourquoi expérimentalement le sel $[\text{tBu}_3\text{PH}^+, \text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-]$ se forme en présence de H_2 alors que $[\text{tBu}_3\text{PH}^+, \text{HBPh}_3^-]$ n'est pas observé.^[3]

Tableau II-9 : Corrélation de l'acidité de Lewis mesurée par la méthode de Gutmann-Beckett (AN) avec différentes mesures de l'affinité protonique.

Entrée	Borane	AN	ΔH_{AH} (phase gazeuse) [kcal.mol ⁻¹]	$-\Delta G_{\text{HDA}}$ (acétonitrile) [kcal.mol ⁻¹]
1	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	78,2	-112	-65,0
2	BPh_3	65,6	-74,4	-35,7
3	9-BBN	-	-70,2	-32,8
4	BEt_3	24,1	-58,5	-32,2
5	$\text{B}(\text{OMe})_3$	15,7	-38,2	-

AN = valeur d'accepteur mesuré par la méthode de Gutmann-Beckett ; ΔH_{AH} est l'enthalpie de la réaction $\text{AL} + \text{H}^- \rightarrow [\text{AL-H}]^-$ calculé en phase gazeuse ; ΔG_{HDA} est l'enthalpie libre de la réaction $[\text{AL-H}]^- \rightarrow \text{AL} + \text{H}^-$ calculée dans l'acétonitrile.

Une conclusion importante du travail de Papai *et al.* a été de suggérer que des boranes « faiblement » acides de Lewis, c'est-à-dire possédant des affinités hydridiques relativement faibles peuvent néanmoins être engagés dans le clivage de H_2 si la base employée est suffisamment forte. En effet, puisque $\Delta G_{\text{CH}} \propto \Delta G_{\text{AP}} + \Delta G_{\text{AH}}$, si, en valeur absolue, ΔG_{AH} diminue, il faut mécaniquement augmenter ΔG_{AP} , c'est-à-dire la force de la base pour conserver un bilan thermodynamique accessible pour le clivage de H_2 .

Cette prédiction a été vérifiée expérimentalement, d'abord fortuitement par le groupe de Bercaw et Labinger. Le complexe cationique de rhénium(I) (**VIII**) substitué par deux diphenylphosphines portant chacune un groupement boryle dérivé du 9-BBN réagit sous atmosphère d'hydrogène et en présence du phosphazène encombré $\text{tBuN}=\text{P}(\text{pyrrolidinyle})_3$ (**IX**, $\text{pK}_a(\text{MeCN}) = 28,4$)^[16] pour donner le complexe anionique **X** (**Figure II-39**).^[17] Les auteurs ont suggéré que l'obtention du produit de réduction **X** découle d'une part de l'activation de H_2 par la PLF {**VIII**, **IX**} pour donner l'hydruroborate de 9-BBN **XI**, ce dernier transférant ensuite son hydrure à une des molécules de CO coordonnée au rhénium. Ce résultat démontrait pour la première fois que l'activation de H_2 peut s'effectuer sans borane perfluoré, en particulier avec un trialkylborane. Contrairement aux sels du borate $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ obtenus après la

fission de H₂, **XI** n'est toutefois pas observé et est thermodynamiquement défavorisé par rapport à la PLF libre.

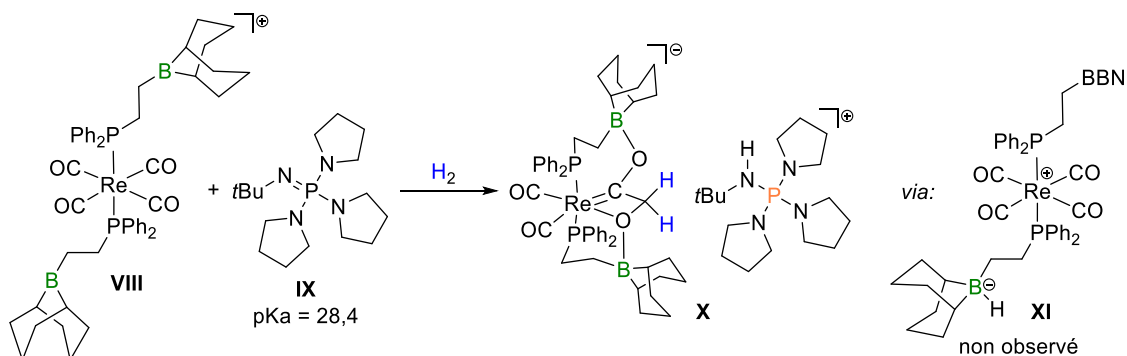


Figure II-39 : Hydrogénation des ligands CO du complexe de rhénium **VIII** via la formation indirecte du zwitterion **XI**

Krempner *et al.* ont par la suite confirmé cette tendance en démontrant que la combinaison du phosphazène **IX** susmentionné avec BPh₃ ou HBMe₂ en présence de H₂ (2,5 bar) conduit aux hydruoborates de phosphazénium correspondants, qui sont tous deux des produits stables et cristallins. Des accepteurs d'hydruure plus faibles comme le dimère de 9-BBN ou BEt₃ se sont révélés incapable de promouvoir le clivage de H₂ en présence de **IX**, corroborant ainsi les observations de Bercaw et Labinger sur le caractère équilibré de la formation de H(R)BBN⁻ (**XI**). Néanmoins, lorsque le phosphazène **IX** est remplacé par la superbases de Verkade **XII** (pK_a(MeCN) = 33,4), la protonation de la base forte est observée en présence de H₂ (2,5 bar) et du dimère de 9-BBN (**Figure II-40**).^[18] Deux sels issus de la fission de l'hydrogène sont obtenus, à savoir la structure attendue qu'est le bishydrure [9,9'-H₂BBN]⁻ (**XIII**) de phosphonium (δ(¹¹B) = -16,5 ppm, ¹J_{B-H} = 78,7 Hz) et une autre espèce anionique dont les caractéristiques spectroscopiques sont cohérentes avec le dimère **XIV**. Le même type de structure présentant un hydruure pontant entre deux atomes de bore est obtenu lorsque le *B*-Hex-9-BBN est utilisé comme AL en présence de la base de Verkade **XII**. Ayant démontré que la PLF {**XII**, *B*-Hex-9-BBN} permet l'activation de l'hydrogène (stœchiométrique), celle-ci a par la suite été utilisée comme catalyseur d'hydrogénation de la *N*-benzylidèneaniline (PhCH=NPh). En présence de 5 mol% de {**XII**, *B*-Hex-9-BBN} dans le THF, l'amine secondaire correspondante est obtenue avec un rendement quantitatif après 40 h à 60 °C sous 50 bar de H₂.

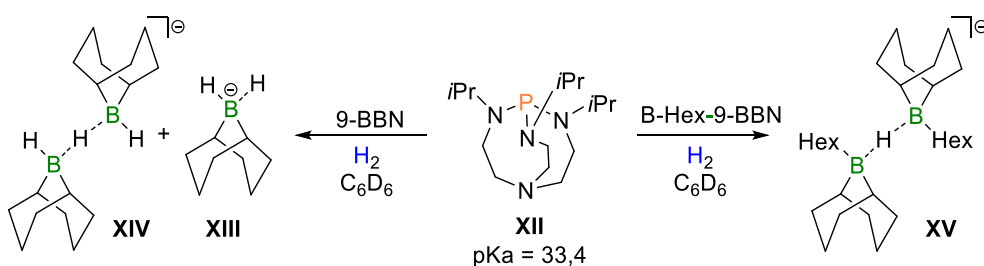


Figure II-40 : Activation de l'hydrogène par des PLF « inverses » basées sur le 9-BBN.

L'intérêt de ces PLF dites « inverses » repose sur la génération d'hydruroborates plus réactifs que $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ vis-à-vis du transfert d'hydrure et donc *a priori* mieux positionnés pour des applications en chimie de réduction. En accord avec les valeurs d'affinités protoniques présentées dans le Tableau II-9 ci-dessus, la libération d'un des hydrures du $[\text{9,9}'\text{-H}_2\text{BBN}]^-$ (**XIII**) est en effet plus favorable d'environ 30 kcal.mol^{-1} qu'à partir de $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$. Ainsi, d'un point de vue thermodynamique, $[\text{9,9}'\text{-H}_2\text{BBN}]^-$ est plus réducteur que $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$. D'un point de vue cinétique, l'hydrure de $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ n'est que peu nucléophile (paramètres N : 10,04 ; s_N : 0,73 dans MeCN)^[19], comparé notamment à NaBH_4 (paramètres N : 14,74 ; s_N : 0,81 dans le DMSO)^[20]. Bien que les paramètres de réactivités des dialkyl- ou trialkylborates ne soient pas disponibles, il est à noter que la diminution du nombre de fluor sur les cycles aromatiques, soit la diminution de l'acidité de Lewis de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, augmente la nucléophilie de l'hydrure dans BAr^{F}_3 (par exemple, pour $[\text{HB}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3]^-$, N : 13,97 ; s_N : 0,66 dans MeCN).

Remarquons toutefois que l'obtention de l'hydrure de bore dérivé du 9-BBN par clivage de H_2 n'est pas limitée à l'utilisation de bases fortes telles que le phosphazène ou la base de Verkade précédemment évoquées. En effet, Stephan *et al.* ont montré en 2012 que le borénium **XVI** (**Figure II-41**), obtenu par abstraction de l'hydrure du 9-BBN dans l'adduit avec le NHC (*i*Pr)₂ **XVII**, est suffisamment AL pour induire la scission de H_2 (4 bar) en présence de la base faible *t*Bu₃P ($\text{pK}_a = 11,4$)^[21].^[22] L'adduit **XVII** ainsi reformé possède une affinité hydridique ($\Delta G_{\text{HDA}} = 47,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) intermédiaire entre celle de $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ($\Delta G_{\text{HDA}} = 65,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et $[\text{9,9}'\text{-H}_2\text{BBN}]^-$ ($\Delta G_{\text{HDA}} = 32,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et cette propriété a été exploitée dans l'hydrogénation (102 bar de H_2) d'imines et d'énamines catalysée par **XVI**, en l'absence de phosphine puisque les substrats jouent le rôle de base de Brønsted.

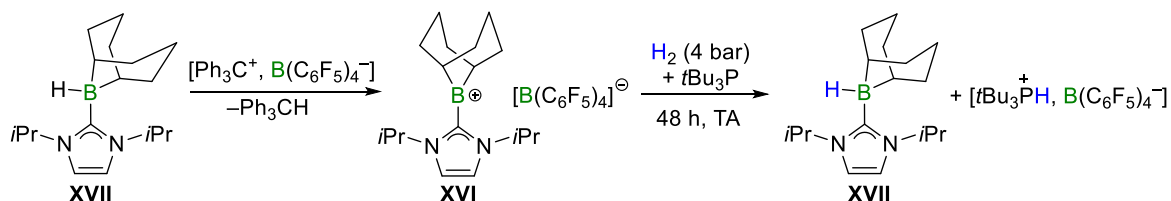


Figure II-41 : Activation de H_2 par le borénium **XVI** dérivé du 9-BBN

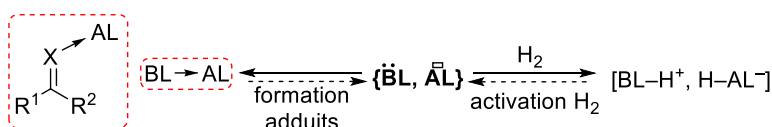
1.3. Réduction de carbonyles par hydrogénation sans métal

Nous avons vu qu'une certaine diversité de paires de Lewis permet l'activation de H_2 , générant ainsi des hydruroborates d'onium ou des hydroboranes dont les propriétés réductrices ont été exploitées en catalyse pour réduire un grand nombre de groupes fonctionnels à la fois polaires (e.g. les imines) et apolaires (e.g. les alcènes). Ces exemples sont des avancées majeures en chimie de réduction en ce sens qu'ils permettent de rendre catalytiques les réactions d'hydroboration, et plus généralement de réduction avec des borohydrures utilisant l'hydrogène comme réducteur stœchiométrique. Les coûteuses méthodes de préparation des boranes (voir Introduction) sont en conséquence évitées et ce nouveau paradigme

offre par la même occasion des alternatives aux métaux de transition communément employés comme catalyseurs d'hydrogénation.

Cependant, l'hydrogénation sans métal de fonctions polaires oxygénées comme les carbonyles (aldéhydes et cétones) reste problématique, alors que ce type de réaction est sans doute l'un des plus grands succès de la catalyse organométallique en chimie de réduction. Deux raisons principales à cela sont le plus souvent invoquées. D'une part la forte oxophilie du bore favorise la formation d'adduits ou de complexes ate thermodynamiquement stables entre l'AL et le substrat ou l'un de ses dérivés réduits (alcool ou alcoolate d'onium), ouvrant ainsi des voies de désactivation du catalyseur. La **Figure II-42** ci-dessous précise les principaux chemins mécanistiques envisageables pour la réduction d'un substrat organique polaire ($R^1R^2C=X$, $X=O, NR$) par hydrogénation catalysée par une paire de Lewis quelconque $\{BL, AL\}$.

1. Activation de H_2 par la paire de Lewis $\{BL, AL\}$



2. Transfert de proton et d'hydrure au substrat

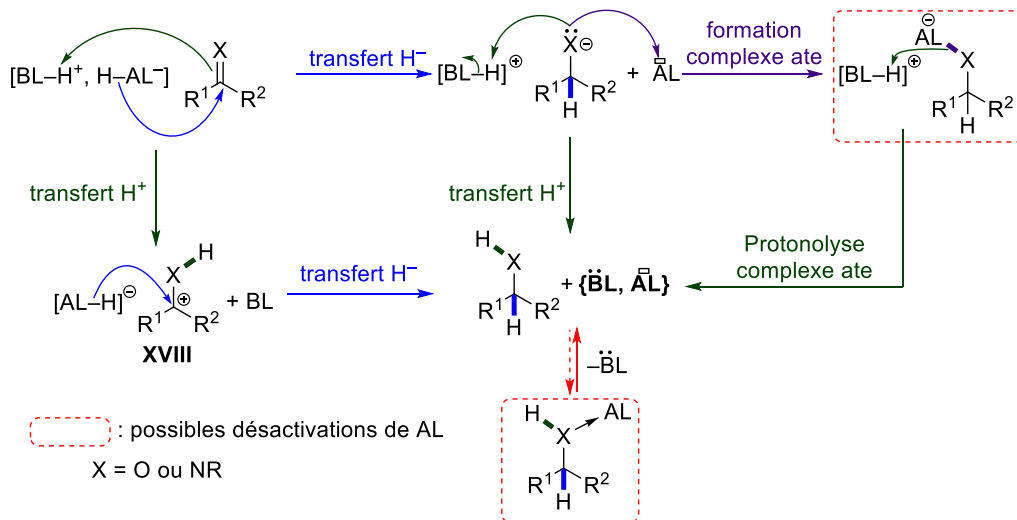


Figure II-42 : Mécanisme général pour l'hydrogénation d'un oxydant organique par une paire de Lewis $\{BL, AL\}$ et principales voies de désactivation de l'AL.

En admettant que le clivage de H_2 s'effectue, c'est-à-dire que l'AL (typiquement $B(C_6F_5)_3$) reste libre (cas des PLF) ou se dissocie réversiblement des adduits formés avec le substrat ou une base de Lewis du milieu, le sel $[BL-H^+, H-AL^-]$ peut alors réagir de deux manières différentes. Une première possibilité (en vert sur la **Figure II-42**) est la protonation du substrat par l'acide de Brønsted $D-H^+$ (ou directement par H_2 quand BL est aussi le substrat comme c'est le cas dans certaines réductions d'imines) pour former le cation **XVIII**, qui peut alors subir le transfert d'hydrure à partir de $A-H^-$. Ce chemin réactionnel est favorisé pour des substrats relativement basiques (e.g. les imines riches), ou lorsque la base D est relativement faible (i.e. $pK_a(DH^+/D)$ est faible). Il est ainsi nettement moins probable avec

les carbonyles ($X = O$) qui possèdent une très faible basicité, bien que sous certaines conditions Repo *et al.* ont pu démontrer indirectement la formation de cations oxocarbéniums par protonation de l'acétophénone ou du benzaldéhyde avec H_2 en présence d'une quantité stœchiométrique de $B(C_6F_5)_3$.^[23]

L'autre possibilité est que le transfert d'hydrure précède celui du proton (en bleu), pour former la paire d'ions $[D-H^+, R^1R^1C-X^-]$ et régénérer l'AL. Une telle étape a été démontrée par les groupes de Stephan et Repo en soumettant le benzaldéhyde aux PLF **I**^[6], **III**^[4] ou $\{TMP, B(C_6F_5)_3\}$ ^[24] pré-hydrogénées introduites en quantité stœchiométrique (**Figure II-43**). Dans tous les cas, le carbonyle est rapidement réduit à température ambiante, ce qui indique que ces borohydrures possèdent de réelles propriétés réductrices, bien qu'ils soient issus d'un AL puissant. Cependant, le produit d'hydrogénation, à savoir l'alcool benzylique, n'est pas observé. Il se forme en effet préférentiellement les alcoxyborates correspondant dont la protonolyse n'est thermodynamiquement pas accessible du fait de la force de la liaison B–O et de l'acidité trop faible des phosphoniums ou ammoniums. La formation des complexes ate entre l'AL et l'alcoolate est ainsi une autre voie majeure de désactivation de potentiels catalyseurs d'hydrogénation des carbonyles.

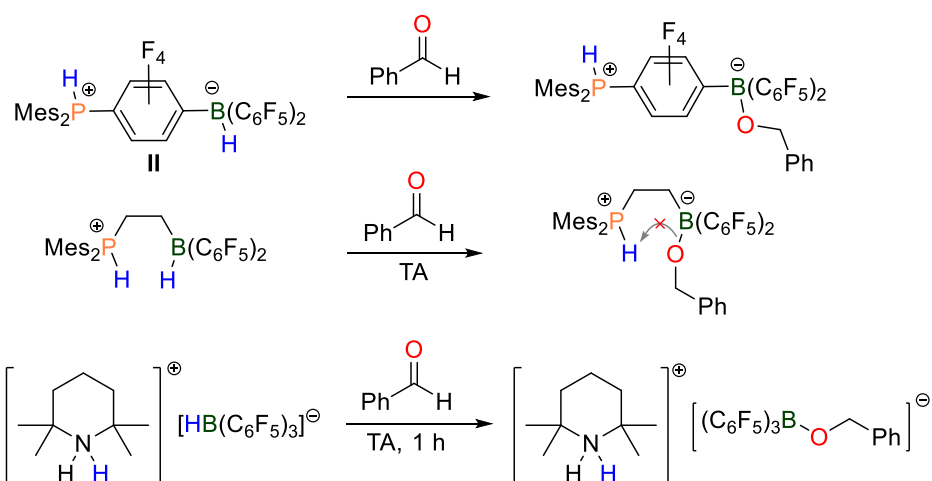


Figure II-43 : Exemples de réductions stœchiométriques du benzaldéhyde par des PLF pré-hydrogénées.

En se basant sur les observations précédentes, à savoir que l'activité catalytique est limitée par la désactivation de l'AL par complexation avec les composés oxygénés présents dans le milieu réactionnel, les groupes de Stephan^[25] et Ashley^[26] ont montré que des solvants étherés tels que le diéthyléther (Et_2O) ou le dioxane permettent les premières hydrogénations d'aldéhydes et de cétones catalysées par $B(C_6F_5)_3$. En effet, ces éthers sont des bases de Lewis suffisamment fortes pour permettre, lorsque introduits en large excès, le clivage réversible de H_2 en présence de $B(C_6F_5)_3$.^[27] Les cations oniums ainsi générés sont des acides forts (au sens de Brønsted, $pK_a < -2,5$ dans H_2O) ayant le potentiel de protoner les alcoxyborates ou directement les carbonyles et donc de régénérer l'AL après réduction (**Figure II-44**). Une telle réactivité illustre encore davantage l'intérêt d'AL forts tels que $B(C_6F_5)_3$ pour

le clivage de H₂ et les applications en hydrogénation en offrant une immense flexibilité sur le choix du partenaire basique.

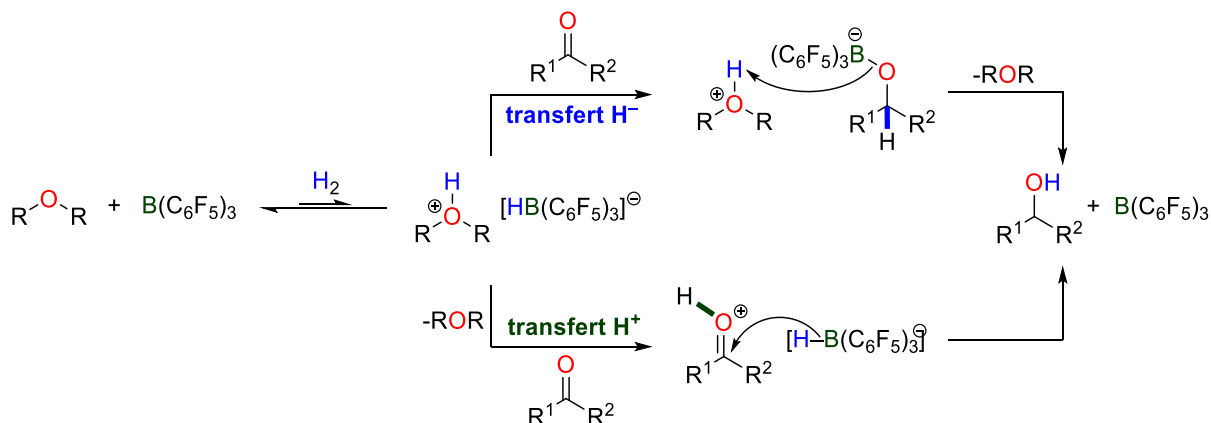


Figure II-44 : Hydrogénation des carbonyles catalysée par B(C₆F₅)₃ en milieu étheré.

Par ailleurs, ces solvants étant donneurs et présents en large excès, ils peuvent également faciliter la dissociation des alcools ou des carbonyles en formant réversiblement des adduits avec l'AL. Dans ces conditions, un grand nombre de cétones, pour la plupart aliphatiques, sont hydrogénées pour donner les alcools correspondants, à 100 °C et sous une pression de H₂ de 5 bar dans le dioxane (Ashley) ou à 70 °C et sous 60 bar dans Et₂O (Stephan). Les aldéhydes sont plus difficiles à réduire, et la plupart des exemples sont limités à des composés appauvris en électrons (e.g. 4-NO₂PhCHO) qui nécessitent des temps de réaction supérieurs à 90 h en l'absence de substituants en positions ortho. Ces observations démontrent que plus que les effets électroniques, l'encombrement stérique du substrat gouverne la réactivité et ce en accord avec la formation possible d'adduits avec l'AL précédemment évoqués. Notons qu'une réactivité comparable a récemment été obtenue dans un solvant apolaire (toluène), en remplaçant les éthers par une cyclodextrine ou encore du tamis moléculaire (4 Å).^[28]

1.4. Vers l'hydrogénation sans métal du CO₂

Les difficultés soulignées dans le cadre des réductions des carbonyles sans métal sont d'autant plus tangibles que le degré d'oxydation du carbone du substrat oxygéné augmente. En effet, outre les problèmes de désactivation de l'AL déjà évoqués, l'étape de transfert d'hydrure peut également devenir limitante avec des borohydrures faiblement réducteurs, c'est-à-dire dérivés de boranes tels que B(C₆F₅)₃. Par exemple, Stephan *et al.* ont noté que la réduction de l'acétate d'éthyle (EtOAc) par le protocole d'hydrogénation décrit ci-dessus ne se produit pas. Néanmoins, la réduction du CO₂ par hydrogénation a été démontrée dès 2009 par Ashley, O'Hare *et al.* en utilisant la PLF {TMP, B(C₆F₅)₃} qui sous atmosphère de H₂ conduit à l'hydruroborate d'ammonium [TMPH⁺, HB(C₆F₅)₃⁻]. A l'instar du benzaldéhyde évoqué plus haut, le CO₂ est également réduit par ce sel à 100 °C dans le toluène en formyloxyborate d'ammonium [TMPH⁺, OCHOB(C₆F₅)₃⁻] qui est obtenu avec un rendement quantitatif. Ce composé peut également être synthétisé à partir d'acide formique et sa thermolyse dans

le toluène à 160 °C conduit, après 24 h, à la formation du méthoxyborane $\text{CH}_3\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ issu de la protodéboration de $[\text{TMPH}^+, \text{CH}_3\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-]$ ($\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ est détecté dans le milieu réactionnel). Lorsque l'ensemble de cette séquence réactionnelle est effectué directement à partir de la PLF $\{\text{TMP}, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}$ (4 équiv) sous une pression de H_2 et CO_2 (1 équiv.), la conversion complète est atteinte après 6 jours à 160 °C, et la distillation thermique du brut réactionnel sous pression réduite conduit à la formation de méthanol libre avec des rendements variant de 17 à 25 % (**Figure II-45**).^[29]

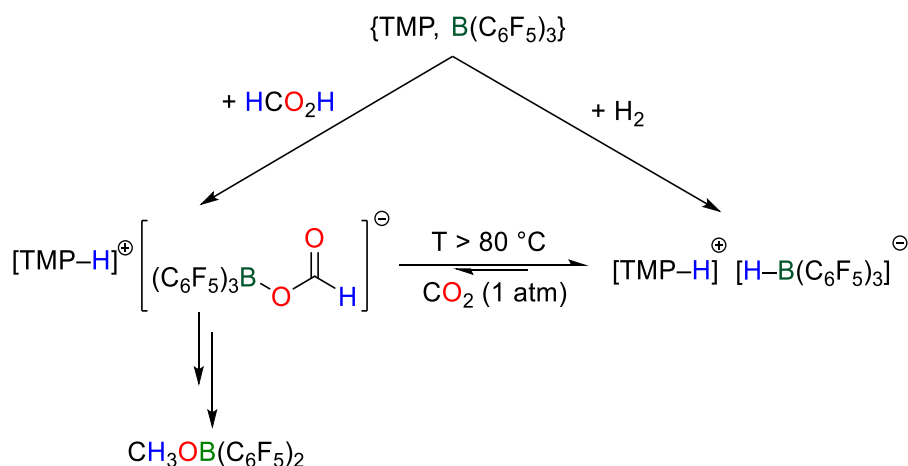


Figure II-45 : Hydrogénation stœchiométrique du CO_2 en méthanol par la PLF $\{\text{TMP}, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}$.

Plus récemment, une approche similaire a été décrite par Stephan, Fontaine *et al.* avec la molécule amphiphile 1- BR_2 -2- NMe_2 - C_6H_4 (**XIX**, $\text{R} = \text{Mes}$).^[30] En présence de H_2 , ce dernier composé subit une hydrogénolyse d'une liaison C-B pour donner l'amine-borane (**XX**), qui peut alors réduire le CO_2 par hydroboration (**Figure II-46**). Néanmoins, les rendements en équivalents méthanol (i.e. $\text{CH}_3\text{O}[\text{B}]$) sont très faibles (au maximum 0,08 équiv. par rapport à l'aminoborane **XIX**) et un mélange de produits C_1 (formiates, acétals..) est obtenu.

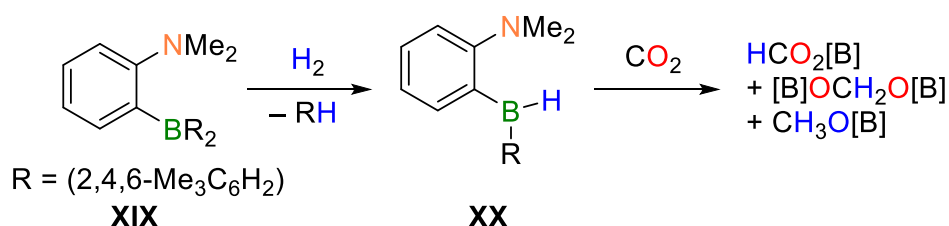


Figure II-46 : Réduction stœchiométrique du CO_2 par hydroboration après protonolyse du composé **XIX**

1.5. Conclusions

L'état de l'art précédent démontre que le concept de PLF fournit une plateforme pour générer des hydrures de bore à partir de H_2 , source d'hydrures renouvelables, permettant ainsi de bénéficier de l'avantage cinétique de la liaison B-H en chimie de réduction tout en évitant les préparations stœchiométriques des hydroboranes ou des borohydrures qui sont énergivores. Depuis la découverte

séminale de Stephan *et al.* en 2006, une grande diversité de groupes fonctionnels insaturés a pu être hydrogénée dans des conditions catalytiques ou stœchiométriques. Cependant, la vaste majorité de ces protocoles est basée sur l'utilisation de $B(C_6F_5)_3$ comme AL du fait de ses propriétés stérique et électronique favorables pour le clivage de H_2 , mais qui corollairement font du borohydrure correspondant $[HB(C_6F_5)_3^-]$ un réducteur relativement faible.

Pour s'affranchir de cette étape de clivage de H_2 , tout en gardant la possibilité de générer des borohydrures à partir de sources renouvelables d'hydrures, nous avons étudié la possibilité d'utiliser l'AF à cet effet. Le rapport d'Ashley et O'Hare sur l'hydrogénation du CO_2 ainsi que le chapitre précédent sur la DH de l'AF suggère en effet que l'activation de la liaison C–H de ce dernier est possible avec des organoboranes, qui plus est « faiblement » AL comme les dialkylboranes. Les investigations menées en ce sens sont présentées dans la suite.

2. Résultats et discussions

2.1. HpT catalysée par les bis(formyloxy)borates : position du problème

A l'instar des réactions d'hydrogénation catalytiques, les hydrogénations de carbonyles par transfert d'hydrogène avec l'acide formique comme donneur sont à ce jour exclusivement réalisées avec des complexes de métaux de transition comme catalyseurs. Alors que les réactions d'hydrogénation nécessitent le clivage de H_2 par un catalyseur, l'activation de la liaison C–H de l'AF est le préalable pour toute hydrogénation par transfert. Ayant démontré dans le chapitre précédent que l'étape de décarboxylation d'un anion formiate par clivage de la liaison C–H peut être conduite sans métal, nous avons examiné la possibilité de conduire des hydrogénations par transfert avec les bis(formyloxy)borates comme catalyseurs. Il s'agit en somme d'effectuer une démarche intellectuelle analogue à ce qui s'est fait après la découverte de l'activation de H_2 par la paire de Lewis intramoléculaire **I** avec l'extension subséquente de cette étape élémentaire à des réactions d'hydrogénation catalytique.

Nous avons ainsi étudié la capacité du bis(formyloxy)borate d'ammonium dérivé du dicyclohexylborane, $[Et_3NH^+, \mathbf{9}^-]$, qui est le catalyseur le plus actif pour la DH de l'AF, d'induire également l'HpT du benzaldéhyde (PhCHO) en présence d'AF et de TEA. En se basant sur le schéma mécanistique du chapitre précédent, pour qu'une telle réactivité soit observée, il faut que le cycle catalytique représenté sur la **Figure II-47** soit accessible. Les deux principales hypothèses que cela implique sont d'une part que l'hydruroborate $[R_2B(H)OCHO]^-$ soit suffisamment réducteur pour donner l'alcoolate de bore $[R_2B(OCH_2Ph)OCHO]^-$ par transfert d'hydrure au carbonyle et d'autre part que l'espèce active puisse être régénérée lors de la protonolyse du ligand benzyloxy, par exemple avec l'acide formique. Les problèmes qui se posent sont donc similaires à ceux soulevés dans le cadre de l'hydrogénation des carbonyles par des PLF (**Figure II-42**), à ceci près que se rajoutent des voies de désactivation du catalyseur potentiel de par la présence de l'AF ou d'anions formiates oxygénés.

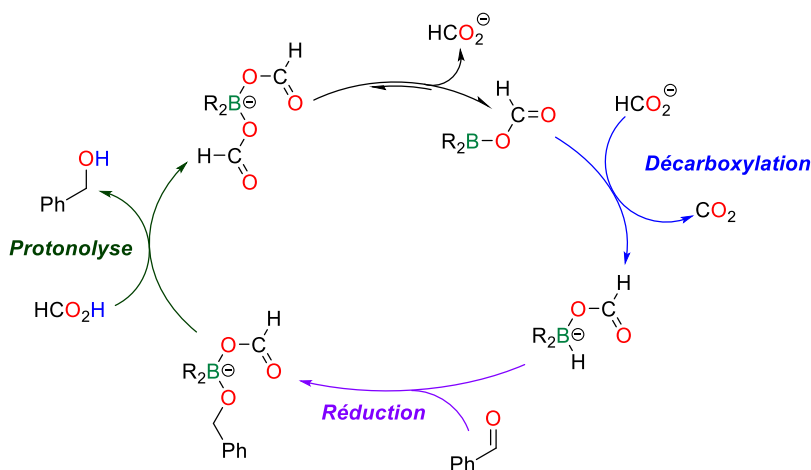
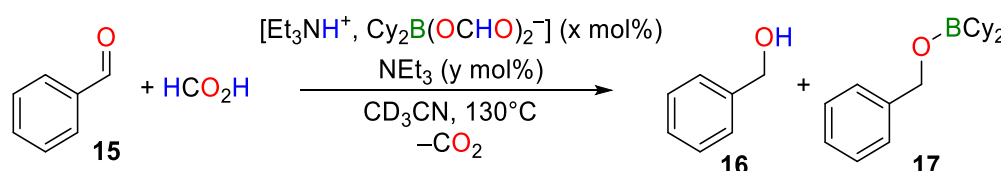


Figure II-47 : Hypothèse mécanistique pour l'hydrogénation par transfert du benzaldéhyde en présence d'AF catalysée par un bis(formyloxy)borate.

En se basant sur le protocole catalytique de DH de l'AF, le benzaldéhyde (**15**, 0,1 mmol) est ajouté à une solution de l'azéotrope 5 AF /2 TEA (2 équiv. d'AF par rapport à PhCHO) dans l'acétonitrile en présence de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$ (10 mol%). Ce mélange est ensuite chauffé à 130 °C pendant environ 19,5 h et l'analyse du brut réactionnel par RMN ^1H démontre comme attendu la conversion complète de l'AF. Deux singulets sont observés à 4,58 ppm et 5,04 ppm, le premier appartenant à l'alcool benzylique libre (PhCH_2OH , **16**). Le déblindage du second indique un appauvrissement électronique des protons benzyliques qui s'explique par l'attachement de l'oxygène à un atome de bore ($\text{PhCH}_2\text{OBCy}_2$, **17**). La structure de ce dernier a par la suite été confirmée par sa synthèse indépendante (*in situ*) à partir du borane $\text{Cy}_2\text{B-H}$ et l'alcool benzylique. Néanmoins, la conversion de l'aldéhyde reste dans ces conditions très faible, de l'ordre de 14 % à conversion complète de l'AF et les deux produits de réduction sont obtenus en quantités sensiblement égales (entrée 1, Tableau II-10, 7 % de rendement chacun). En l'absence de catalyseur, la réduction du benzaldéhyde n'est toutefois pas observée (entrée 2) confirmant ainsi l'accessibilité d'un chemin réducteur à partir de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$.

La DH de l'AF est en fait largement favorisée cinétiquement (H_2 est observé par RMN ^1H) et la variation des quantités relatives d'AF ou de TEA (entrées 3–5), de la nature de la base (entrée 6 avec MTBD) ou encore de la température (entrée 7, à 120 °C) n'a que peu d'influence sur les rendements en alcools (< 11 %). Ces derniers restent en effet sensiblement égaux à la charge catalytique, suggérant que la réduction s'opère de manière stœchiométrique par rapport au bis(formyloxy)borate **9**. Des résultats identiques sont obtenus avec les dérivés du 9-BBN.

Tableau II-10 : Hydrogénation par transfert du benzaldéhyde avec l'AF catalysée par $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$.



Entrée	x [mol%]	AF	y [mol%]	temps [h]	Conversion ^[a]	Rendement ^[a] 16 / 17
1	10	2 équiv	80	19,5	14 %	7 % / 7 %
2	0	2 équiv	80	19,5	< 2 %	N.R.
3	10	1 équiv	40	19,5	6 %	2% / 5 %
4	5	1 équiv	40	19,5	6 %	6 % / 0 %
5	10	1 équiv	100	19,5	11 %	4 % / 7 %
6 ^[b]	10	1 équiv	10	21	< 5 %	< 5 %
7 ^[c]	10	2 équiv	80	21	15 %	11% / 3 %

Conditions réactionnelles : PhCHO (0,1 mmol) ; AF (1 ou 2 équiv.), TEA (y mol% par rapport à **15**), $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$ (x mol% par rapport à **15**) ; CD_3CN (0.3 mL) [a] Conversions et rendements déterminés par RMN ^1H par rapport au mésitylène (10 μL). [b] MTBD utilisée comme base [c] Réaction conduite à 120 °C.

Il est intéressant de noter que l'ajout de benzaldéhyde, dans lequel l'oxygène est un centre faiblement basique au sens de Lewis, ne désactive pas le système catalytique vis-à-vis de la DH comme il est observé en hydrogénation avec le $B(C_6F_5)_3$. Bien que l'activité catalytique de DH soit plus faible en présence de **15** (la DH est environ deux fois plus lente) indiquant la formation probable d'adduits entre des espèces trivalentes du bore et PhCHO, ceux-ci doivent se dissocier réversiblement aux températures de travail ($> 120\text{ }^\circ\text{C}$). Il en va de même avec l'alcool formé après réduction. Le même comportement a d'ailleurs été observé lorsque l'alcoxyborane $BBN-OCH_3$ était utilisé comme catalyseur de DH. A faible conversion de l'AF, c'est-à-dire dans un milieu relativement acide et protique, le résidu méthoxy est entièrement protoné, sous forme de méthanol, et l'atome de bore est saturé par deux résidus formiates sous forme d'anion bis(formyloxy)borate 7^- . Il est probable que lors de la réduction de l'aldéhyde, l'observation de l'alcool benzylique résulte d'un mécanisme similaire, à savoir que le benzyloxyborane $PhCH_2OBCy_2$ obtenu en premier lieu peut subir une protonolyse de la liaison B–O pour reformer **9**⁻. Néanmoins, lorsque la conversion est plus importante et que la quantité de formiates disponibles diminue, le borane trigonal se reforme.

En conséquence de ces observations, il apparaît que le manque d'activité catalytique en HpT sans métal n'est pas dû à la désactivation du système catalytique (au moins en ce qui concerne l'activation de liaison C–H de l'AF), mais bien à la compétition cinétique entre la réduction de H^+ (DH) et celle de l'oxydant organique (**Figure II-48**). Pour étudier plus à fond le caractère réducteur des bis(formyloxy)borates et palier cette difficulté, ces derniers ont par la suite été introduits en proportions stœchiométriques par rapport aux oxydants organiques. Avant de détailler ces travaux, nous préciserons dans la partie suivante la méthode générale de synthèse d'une variété de bis(formyloxy)borates, essentiellement basés sur le motif bicyclique du 9-BBN.

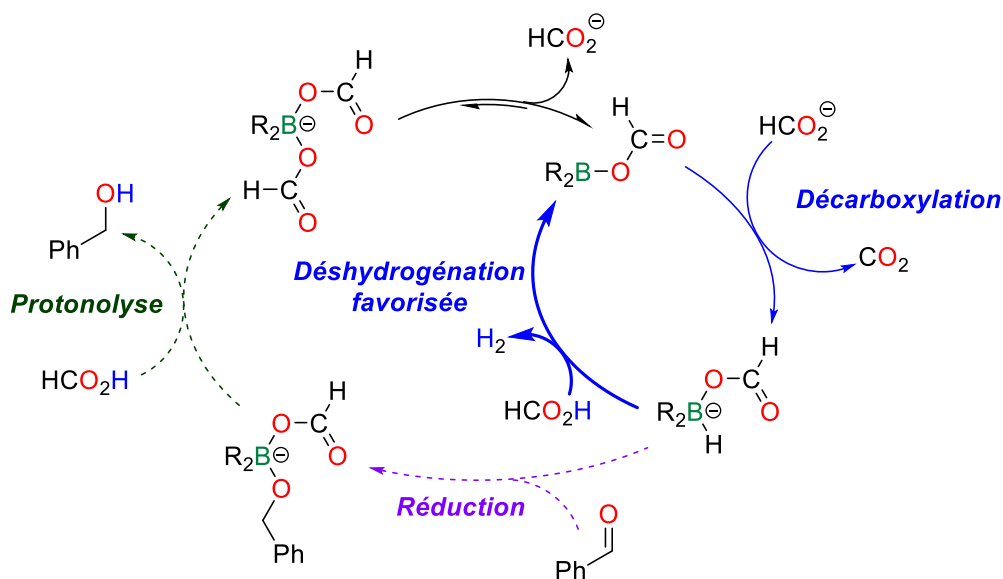


Figure II-48 : Hypothèse mécanistique rectifiée avec la DH de l'AF favorisée cinétiquement.

2.2. Synthèse de dialkylbis(formyloxy)borates

2.2.1. Bis(formyloxy)borates avec un contre ion protique

La méthode de couplage déshydrogénant évoquée au chapitre précédent a été employée pour la synthèse d'un ensemble de bis(formyloxy)borates, essentiellement basés sur le motif bicyclique du 9-BBN avec des contre ions cationiques de nature variée (Tableau II-11). En présence d'amines tertiaires telles que la TEA ou la *N,N*-diisopropyléthylamine (DIPEA) plus encombrée, les borates d'ammonium $[\text{Et}_3\text{NH}^+, 7^-]$ et $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{EtNH}^+, 7^-]$ sont formés avec de très bons rendements (respectivement 83 et 76 %) et tous deux sont des solides déliquescents à température ambiante qui n'ont pu être recristallisés. Les amines secondaires telles que la dibenzylamine (Bn_2NH), la diéthylamine (Et_2NH) ou la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (TMP) (entrées 3 à 5) réagissent de la même manière et donnent préférentiellement les bis(formyloxy)borates d'ammonium plutôt que les amines borylées ($\text{R}_2\text{N-BBN}$)^[31] avec des rendements allant de 75 à 93 %. La structure de $[\text{TMPH}^+, 7^-]$ a été confirmée par DRX à partir de cristaux obtenus après recristallisation dans l'acétonitrile (**Figure II-49a**).

Tableau II-11 : Synthèse des bis(formyloxy)borates d'onium dérivés du 9-BBN.

Entrée	Base	Rendement [%]	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]
1	Et_3N	83	8,9
2	${}^i\text{Pr}_2\text{EtN}$	77	9,0
3	TMP	89	8,3
4	Bn_2NH	75	12,2 ^[a]
5	Et_2NH	81	10,9 ^[a]
6	TBD	93	8,9
7	Cy_3P	73	8,5

[a] Déplacement chimique mesuré dans CD_2Cl_2

Le couplage déshydrogénant n'est pas spécifique de l'AF puisque l'acide acétique réagit rapidement avec le 9-BBN en présence de TBD (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène) pour donner le bis(acétoxy)borate $[\text{TBDH}^+, \text{BBN}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2^-]$ ($[\text{TBDH}^+, \mathbf{18}^-]$) avec un rendement de 85 %. La structure cristalline de $[\text{TBDH}^+, \mathbf{18}^-]$ a été résolue et celle-ci possède des éléments structuraux très proches de $[\text{TBDH}^+, 7^-]$ (décrite au chapitre II), notamment un dense réseau de liaisons hydrogène. La tricyclohexylphosphine (Cy_3P), de basicité accrue comparée à la triphénylphosphine ($\text{pK}_a = 9,7$ contre 2,7)^[32], réagit comme une base de Brønsted dans cette réaction. Le dégagement d'hydrogène est rapide

(ca. 15 min) et le borate de phosphonium $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, \mathbf{7}^-]$, qui précipite dans le milieu réactionnel, est obtenu avec 73 % de rendement après lavage et filtration. La structure a été confirmée par DRX à partir de monocristaux obtenus par diffusion de pentane dans une solution de $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, \mathbf{7}^-]$ dans le THF. A l'état solide, le cation phosphonium dans $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, \mathbf{7}^-]$ interagit plus faiblement par liaison hydrogène avec un des résidus formiate que dans les bis(formyloxy)borates d'ammonium (**Figure II-49b**) $[\text{TMPH}^+, \mathbf{7}^-]$ et de guanidinium $[\text{TBDH}^+, \mathbf{7}^-]$ du fait de l'encombrement stérique induit par les groupements cyclohexyles.

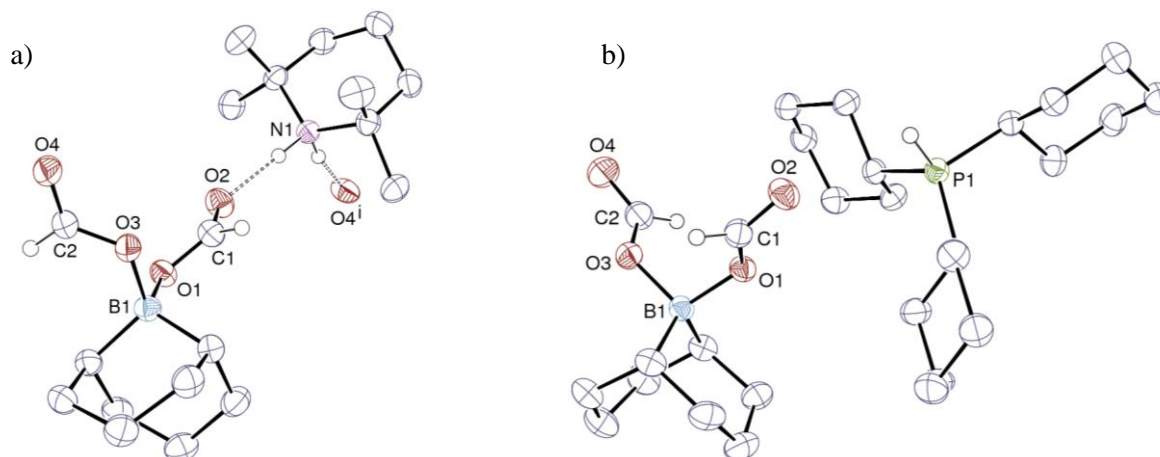


Figure II-49 : Représentation ORTEP des bis(formyloxy)borates a) $[\text{TMPH}^+, \mathbf{7}^-]$ et b) $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, \mathbf{7}^-]$.

Dans tous les cas, la réduction de l'acide formique n'est pas observée et n'est donc pas compétitive, d'un point de vue cinétique, avec la déshydrogénation. L'ensemble de ces borates dérivés du 9-BBN présente des structures globalement similaires (cf. Tableau II-12 et les images ORTEP sur la **Figure II-49**) se traduisant notamment par des déplacements chimiques proches en RMN ^{11}B compris entre 8,3 et 12,2 ppm typiques de borates appauvris en électron de par l'effets attracteur (-I) des formiates.

Tableau II-12 : Paramètres structuraux d'intérêt pour différents bis(acyloxy)borates.

	$[\text{TBDH}^+, \mathbf{7}^-]$	$[\text{TBDH}^+, \mathbf{18}^-]$	$[\text{TMPH}^+, \mathbf{7}^-]$	$[\text{Cy}_3\text{PH}^+, \mathbf{7}^-]_3$
B–O	1,542(3) 1,528(3)	1,5565(18) 1,5337(19)	1,5469(16) 1,5355(16)	1,550(3) 1,531(3)
C–O	1,279(3) 1,293(3)	1,3024(16) 1,3139(18)	1,2888(15) 1,2839(15)	1,296(2) 1,299(3)
C=O	1,217(3) 1,218(3)	1,2324(17) 1,2243(18)	1,2254(16) 1,2273(16)	1,220(2) 1,215(3)
$\widehat{\text{OBO}}_{\text{BBN}}$	106,03(16)	106,84(11)	103,29(9)	104,52(15)
$\widehat{\text{CBC}}_{\text{BBN}}$	107,36(18)	106,51(11)	107,47(10)	107,47(17)

Le même protocole appliqué au dicyclohexylborane $\text{Cy}_2\text{B-H}$ permet de préparer $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$, $[\text{Pr}_2\text{EtNH}^+, \mathbf{9}^-]$ ou encore $[\text{TBDH}^+, \mathbf{9}^-]$ avec des rendements comparables à ceux des dérivés du 9-BBN.

2.2.2. Formation d'un adduit neutre avec la pyridine

La méthode monotopie de synthèse des bis(formyloxy)borates est donc tolérante vis-à-vis d'un grand nombre de bases de Brønsted, dont la basicité de Lewis n'influe que peu sur le rendement. Cependant, lorsque la pyridine est employée comme base (1 équiv. par rapport au borane) dans des conditions identiques à celles précédemment évoquées, il se forme exclusivement l'adduit de Lewis neutre entre un résidu mono(formyloxy)borane BBN–OCHO (**10**) et la pyridine. Le deuxième équivalent d'AF n'est donc pas consommé après environ 18 h de réaction à température ambiante et BBNOCHO(Pyr) (**19**) est isolé avec un rendement de 83 %. Il est intéressant de noter que de tels adduits ne sont pas observés avec la TBD ou la Cy₃P, alors que ce sont également de bonnes bases de Lewis. Le comportement particulier de la pyridine peut donc être attribué à sa faible basicité de Brønsted ($pK_a = 5,2$).

Le déplacement chimique observé en RMN du ¹¹B dans MeCN est relativement proche de ceux des bis(formyloxy)borates ($\delta(^{11}\text{B}) = 7,1$ ppm) anioniques et typique d'un bore tétraédrique, mais les résonances ¹H caractéristiques (dans CD₃CN) des atomes d'hydrogène portés par les deux carbones en position alpha du bore lorsque celui-ci est anionique sont absentes ($\delta(^1\text{H}) = 0,7\text{--}0,8$ ppm), confirmant ainsi la neutralité du composé obtenu. La structure cristalline de **19** a par la suite été déterminée à partir de cristaux obtenus par diffusion de pentane dans une solution de **19** dans le THF et elle confirme l'hybridation sp³ de l'atome de bore. La longueur de la liaison dative N–B (1,6311(16) Å) est relativement similaire à celles dans les adduits de Lewis **20**^[33] (1,66 Å) et **21**^[34] (1,600(3) Å) décrits dans la littérature (**Figure II-50**). Ce dernier composé, décrit par Serwatowski *et al.*, a été synthétisé par une méthode analogue en faisant réagir le borane 9-BBN avec l'acide pivalique et le pyrazole et présente un déplacement chimique ¹¹B assez proche de celui observé pour **19** (6,9 ppm).

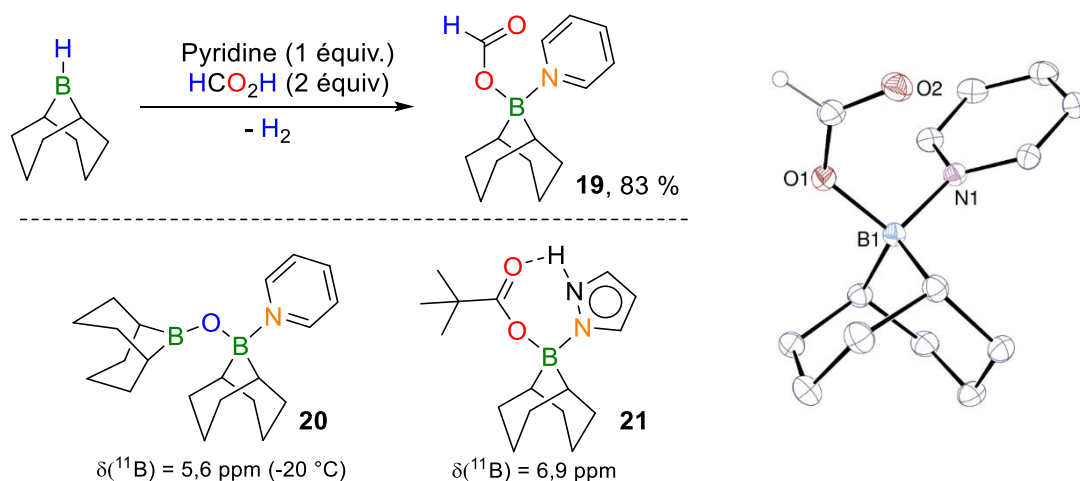


Figure II-50 : Synthèse de l'adduit **19** entre la pyridine et le mono(formyloxy)borane BBN–OCHO et représentation ORTEP de ce composé.

2.2.3. Synthèse des bis(formyloxy)borates de sodium et césium

La méthode de couplage déshydrogénant peut être modifiée en substituant la base organique et un équivalent d'AF directement par un formiate d'alcalin tel que ceux de sodium (HCO_2Na) ou de césium (HCO_2Cs). Initialement insolubles, ces derniers sels se solubilisent progressivement dans le THF avec la génération concomitante d'hydrogène. Les bis(formyloxy)borates $[\text{Na}^+, 7^-]$ et $[\text{Cs}^+, 7^-]$ sont par la suite isolés sous forme de poudres blanches avec des rendements de 83 % et 66 % respectivement. Le borate de sodium est insoluble dans la majorité des solvants organiques. Il peut néanmoins être caractérisé dans le DMSO, solvant dans lequel les résonances caractéristiques des borates anioniques dérivés du 9-BBN sont observés ($\delta(^{11}\text{B}) = 8,77$ ppm et $\delta(^1\text{H}) = 8,34$ et $0,68$ ppm). La structure cristalline de ce composé n'a pu être obtenue, contrairement à celle de $[\text{Cs}^+, 7^-]$ (**Figure II-51**) qui démontre l'interaction de l'ensemble des atomes d'oxygènes des formiates ($\kappa^2\text{-HCO}_2$) avec les atomes de césium qui adoptent une coordinence de 8.

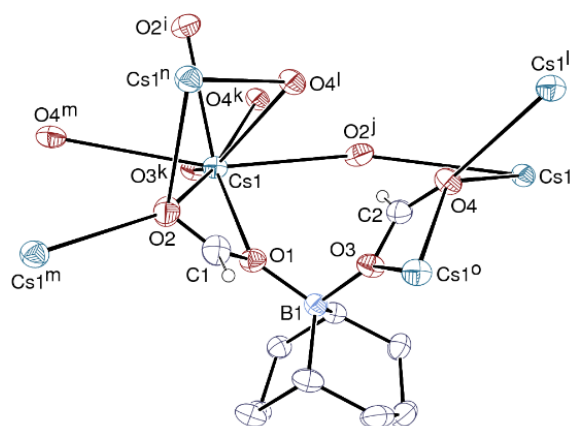
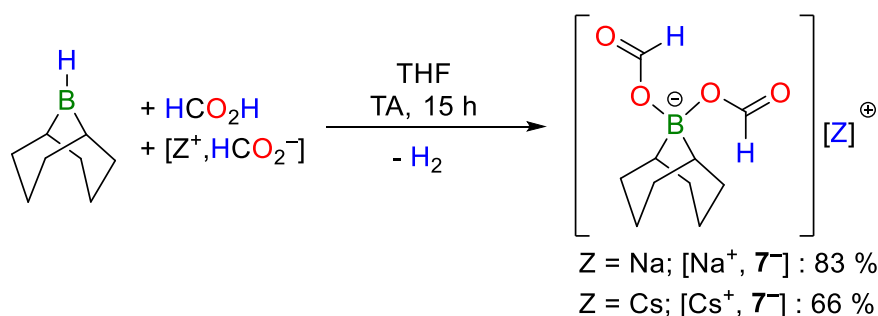


Figure II-51 : Synthèse des bis(formyloxy)borates de sodium et césium $[\text{Na}^+, 7^-]$ et $[\text{Cs}^+, 7^-]$ et représentation ORTEP de $[\text{Cs}^+, 7^-]$. Les lettres en exposant indiquent que les atomes correspondants sont générés par application d'opérations de symétrie.

Les mêmes procédures peuvent également être appliquées aux dérivés du dicyclohexylborane, mais la pureté des composés obtenus est difficile à évaluer du fait de leur insolubilité. Néanmoins, lors de la synthèse du bis(formyloxy)borate de césium $[\text{Cs}^+, 9^-]$, après dissolution de l'ensemble des réactifs dans le THF, la solution reste homogène, et il a été possible de le cristalliser à -20°C (**Figure II-52**). La structure correspondante démontre une interaction complexe entre les oxygènes des résidus formiates et

le césium oxophile. Deux molécules de THF indépendantes sont également coordonnées à un atome de césium.

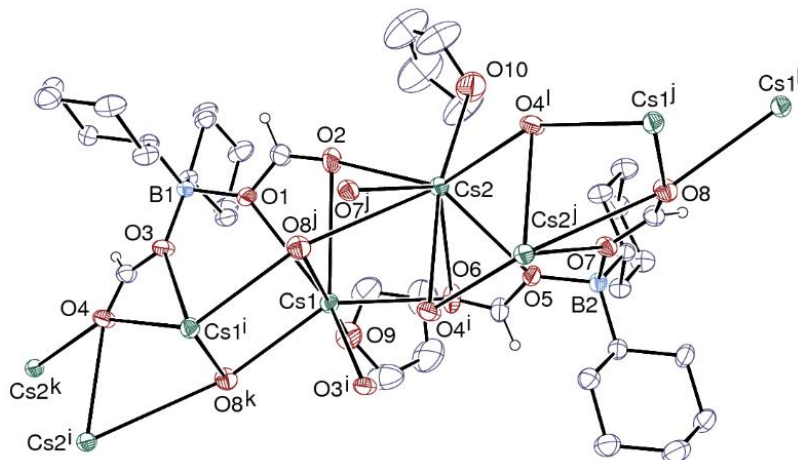


Figure II-52 : Représentation ORTEP de $[\text{Cs}^+, \mathbf{9}^-]$. Deux molécules de THF sont coordonnées à Cs2. Les lettres en exposant indiquent que les atomes correspondants sont générés par application d'opérations de symétrie.

2.3. Réductions stœchiométriques d'aldéhydes

2.3.1. Hydroboration par transfert d'aldéhydes

Avec les bis(formyloxy)borates en main, la réduction du benzaldéhyde a par la suite été étudiée de manière stœchiométrique pour préciser leur rôle dans le processus réducteur observé en conditions catalytiques. En premier lieu, $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$ est introduit en quantité équimolaire par rapport à PhCHO (soit 2 équiv. de formiate) dans l'acétonitrile et le mélange ainsi obtenu est chauffé à 130 °C pendant 5 h. Au terme de cette période, la conversion complète des formiates est atteinte (> 95 %) alors que celle de l'aldéhyde n'est que d'environ 60 % (entrée 1, Tableau II-13). L'alcoxyborane $\text{PhCH}_2\text{OBCy}_2$ (**17**) est le produit majoritaire de réduction obtenu avec un rendement d'environ 30 %. A cette température, environ 20 % du borane a subi une rupture d'une des liaisons B–C comme en témoigne la formation de cyclohexène ($\delta(^1\text{H}) = 5,66$ ppm) qui est accompagné de l'apparition du bis(benzyloxy)borane $\text{CyB}(\text{OCH}_2\text{Ph})_2$ (**22**) en sus d'autres produits non identifiés à ce stade (< 5 % au total). Le cyclohexène n'est pas observé en catalyse de DH, et il est probable que celui-ci résulte d'un mécanisme similaire à celui observé avec l'alpine-borane lors des réductions de Midland dans lesquelles le transfert d'hydrure à des carbonyles (aldéhydes et cétones propargyliques) s'effectue à partir de la position saturée en bêta du bore par l'intermédiaire d'un état de transition cyclique à 6 centres (**Figure II-53**).^[35]

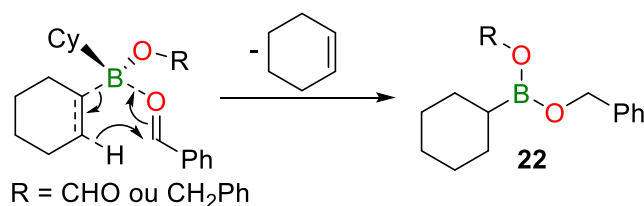


Figure II-53 : Proposition mécanistique pour expliquer l'origine du cyclohexène et du bis(benzyloxy)borane observés.

Des résultats similaires sont obtenus en augmentant ou en diminuant la quantité relative de [Et₃NH⁺, 9⁻] par rapport au benzaldéhyde (entrées 2 et 4) ou encore en abaissant la température de réaction de 130 °C à 120 °C (entrée 3). Par exemple, avec 2 équivalents de [Et₃NH⁺, 9⁻], c'est-à-dire 4 équivalents de formiate par rapport au benzaldéhyde, ce dernier n'est pas totalement consommé (38 % restant) à conversion complète des formiates. Les rendements en monobenzyloxyborane **17** restent dans tous les cas faibles (< 40 %) avec de faibles sélectivités pour la réduction. Par ailleurs, le cyclohexène est toujours observé, démontrant ainsi que les anions formiates ne sont pas la seule source d'hydrure disponible pour la réduction.

Tableau II-13 : Réductions stœchiométriques du benzaldéhyde par des bis(formyloxy)borates.

Entrée	R ₂ B (équiv.)	Base	t / T [°C]	Conversion ^[a] 15	Rendement ^[a] PhCH ₂ OBR ₂
1	Cy ₂ B (1 équiv.)	TEA	5 h / 130 °C	61 %	30 %
2	Cy ₂ B (2 équiv.)	TEA	5 h / 130 °C	72 %	37 %
3	Cy ₂ B (2 équiv.)	TEA	3 h / 120 °C	38 %	30 %
4	Cy ₂ B (0,5 équiv.)	TEA	5 h / 130 °C	41 %	23 % / 13 %
5	BBN (1 équiv.)	TEA	8 h / 130 °C	67 %	67 %
6	BBN (2 équiv.)	TEA	15 h ^[b] / 130 °C	> 95 %	> 95 %
7	BBN (2 équiv.)	DIPEA	15 h / 130 °C	> 95 %	80 %

Conditions réactionnelles : PhCHO (0,1 mmol) ; AF (1 ou 2 équiv.), bis(formyloxy)borate (*x* mol% par rapport à **15**) ; CD₃CN (0,3 mL) [a] Conversions et rendements déterminés par RMN ¹H par rapport au mésitylène (10 μL). [b] 90 % de conversion après 5 h

En accord avec ces observations, la nature du borane influence grandement l'issue de la réduction. Lorsque le dérivé du 9-BBN [Et₃NH⁺, 7⁻] est employé comme réducteur dans les proportions stœchiométriques, le benzyloxyborane PhCH₂OBBN **22** (δ(¹H) = 5,09 ppm) est le seul produit de réduction du benzaldéhyde observé (entrée 5). Après 8 h à 130 °C, la conversion totale des formiates est atteinte et un rendement de 67 % de **22** est obtenu (67 % conversion de l'aldéhyde). Contrairement aux dérivés du dicyclohexylborane, la lyse d'une liaison B–C est thermodynamiquement défavorable (effet chélate) et l'intégrité du motif bicyclique est préservée pendant la réduction. Avec un excès de

[Et₃NH⁺, 7⁻] (2 équiv.), la réduction est totale et l'alcool benzylique borylé est obtenu quantitativement (entrée 6) après environ 15 h à 130 °C (90 % après 5 h). La nature de l'ammonium initialement présent dans le bis(formyloxy)borate n'a que peu d'influence sur l'issue de la réduction, [iPr₂EtNH⁺, 7⁻] pouvant également être employé comme réducteur (entrée 7).

D'autres aldéhydes tels que le *para*-chlorobenzaldéhyde ou l'aldéhyde cinnamique (3-phénylpropène) peuvent également être réduits en leurs alcools borylés correspondants (**Figure II-54**) avec d'excellents rendements (> 80 %) sans que la déchlorination ou l'addition conjuguée d'un hydrure soient observées. Notons enfin que ces réductions sont chimiosélectives des aldéhydes, puisque l'acétophénone, la benzophénone ou encore le benzoate d'éthyle (PhC(O)OEt) sont inertes dans les conditions réactionnelles précédemment évoquées.

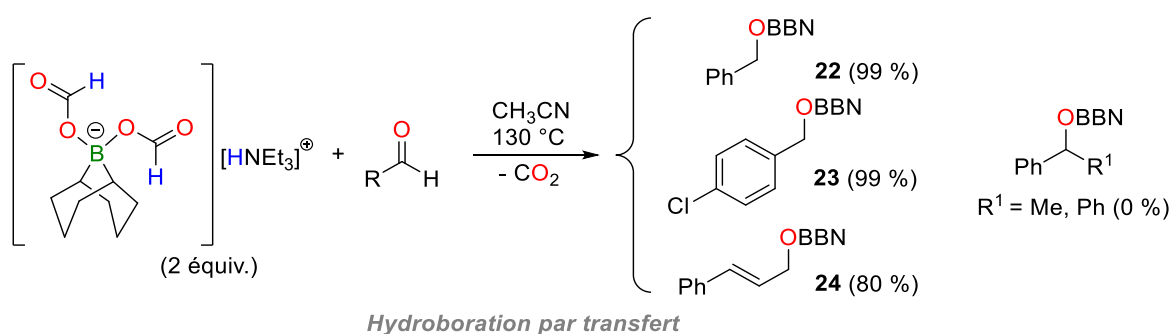


Figure II-54 : Hydroboration par transfert d'aldéhydes non énolisables avec [Et₃NH⁺, 7⁻] comme réducteur.

Ces résultats constituent les premiers exemples de réduction de carbonyles sans métal avec l'AF, ou plus précisément des anions formiates comme source d'hydrures. En 1981, Babler et Sarussi avaient montré que de telles réductions peuvent également se produire sans catalyseur avec le formiate de sodium (2,5 équiv.), mais à très haute température, typiquement au reflux de la NMP (202 °C).^[36] Dans ces conditions, le formiate de triéthylammonium (AF / TEA 1 : 1), non métallique, est quant à lui inefficace. Remarquons que dans notre protocole, les produits de réduction sont borylés, et qu'ainsi à la décarboxylation près, le bilan réactionnel est le même que pour une réaction classique d'hydroboration. Par analogie avec un bilan d'HpT avec l'AF, on parlera alors **d'hydroboration par transfert**, dans laquelle les bis(formyloxy)borates doivent être vus comme des équivalents d'hydroboranes (ou de borohydrures) avec les anions formiates coordonnés au bore servant de source renouvelable d'hydrures.

Bien que ce concept d'hydroboration par transfert n'ait jamais été formalisé dans la littérature et qu'il n'existe pas de précédent de réduction de carbonyles avec des formiates de bore, certains trialkyl- et trialcoxyboranes peuvent également être considérés comme des équivalents d'hydroboranes. Par exemple, Midland *et al.* ont montré que le groupement siamyle présent dans le *B*-siamyl-9-BBN (**25**, **Figure II-55**) joue le rôle de donneur d'hydrure vis-à-vis d'aldéhydes dans des conditions douces^[37] (2 h à reflux dans le THF) et ce type de réduction a par la suite été étendu aux cétones en présence du diisopinocampféylborane halogéné (Ipc₂B-X).^[38] Plus récemment, Kim et Cha ont obtenu des résultats

similaires avec le tri(isopropoxy)borane ($B(OiPr)_3$), qui induit la réduction de cétones et d'aldéhydes aliphatiques^[39] par un mécanisme similaire à celui établi pour la réduction de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) catalysée par des alcoolates d'aluminium.^[40]

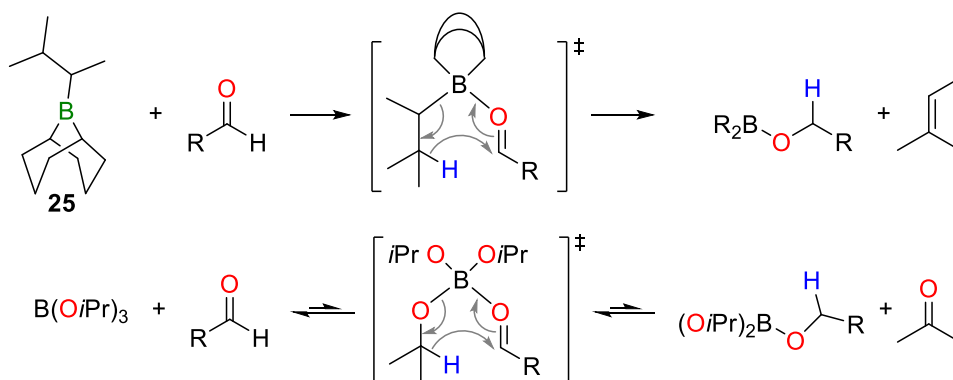


Figure II-55 : Exemples d'hydroborations par transfert d'aldéhydes décrits dans la littérature.

Ces réactions peuvent être vues comme des hydroborations par transfert dans lesquelles les résidus alkyles ou alcoxy servent d'équivalents d'hydrures qui sont transférés en sphère externe, l'atome de bore ne servant qu'à l'activation électrophile du substrat. Dans le cas des bis(formyloxy)borates anioniques comme **7**⁻, la question qui se pose est de savoir si l'atome de bore a un intérêt cinétique distinct d'un simple acide de Lewis comme dans les réactions précédentes. Pour y répondre, il s'agit de distinguer si l'espèce réductrice est directement un anion formiate, éventuellement coordonné au bore ou un borohydrure.

2.3.2. Calculs DFT

De manière à préciser les demandes énergétiques relatives de chacun de ces chemins réactionnels, des calculs DFT au niveau M06-2X/6-311+G** dans MeCN (i.e. à un niveau identique à celui employé pour calculer la SEP de DH du chapitre II) ont été réalisés pour la réduction du benzaldéhyde. A l'instar de la DH de l'AF exposée dans le chapitre précédent, la réaction débute nécessairement par la dissociation endothermique d'un anion formiate du bis(formyloxy)borate **7**⁻ pour donner le mono(formyloxy)borane **10**. Ce dernier peut alors évoluer selon deux chemins réactionnels différents (**Figure II-56**). Le premier, déjà décrit, consiste en l'abstraction de l'hydrure de l'anion formiate décoordiné à l'étape précédente conduisant au borohydrure **8**⁻ par l'intermédiaire de l'état de transition **TS**₁₀₋₈ ($\Delta G^\ddagger = 26,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$). L'atome de bore dans **10** ayant retrouvé son acidité de Lewis, il peut également réagir avec le benzaldéhyde présent en quantité stœchiométrique et dans lequel l'oxygène est faiblement basique au sens de Lewis pour former l'adduit **26** ($\Delta G = +2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **10** → **26**). Le formiate resté coordonné au bore dans ce dernier peut alors transférer son hydrure au carbonyle dont l'électrophilie est exaltée de par la coordination au bore ($Q_{\text{NBO}}(\text{C}_{\text{sp}2}) = +0,45\text{e}$ dans PhCHO et $Q_{\text{NBO}}(\text{C}_{\text{sp}2}) = +0,51\text{e}$ dans **26**) via l'état de transition cyclique à six chaînons **TS**_{MPV}. Ce dernier,

typiquement rencontré dans la réduction de carbonyles catalysée par le tris(isopropoxy)aluminium(III) ($(i\text{-Pr}_3\text{O})_3\text{Al}$), demeure néanmoins relativement haut en énergie ($\Delta G^\ddagger = 40,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à partir de **7⁻**). Il est donc largement moins probable que **TS₁₀₋₈**, bien que la réduction de type MPV génère directement le benzyloxyborane (PhCH_2OBBN) thermodynamiquement stable ($-7,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$). A partir de **26**, il est en fait beaucoup plus favorable cinétiquement de faire intervenir un anion formiate externe comme source d'hydrure pour la réduction du benzaldéhyde coordonné au bore. L'état de transition correspondant (**TS₂₆₋₂₇**) possède en effet une énergie d'activation plus accessible ($\Delta G^\ddagger = 28,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$), bien que légèrement supérieure à celle de **TS₁₀₋₈**

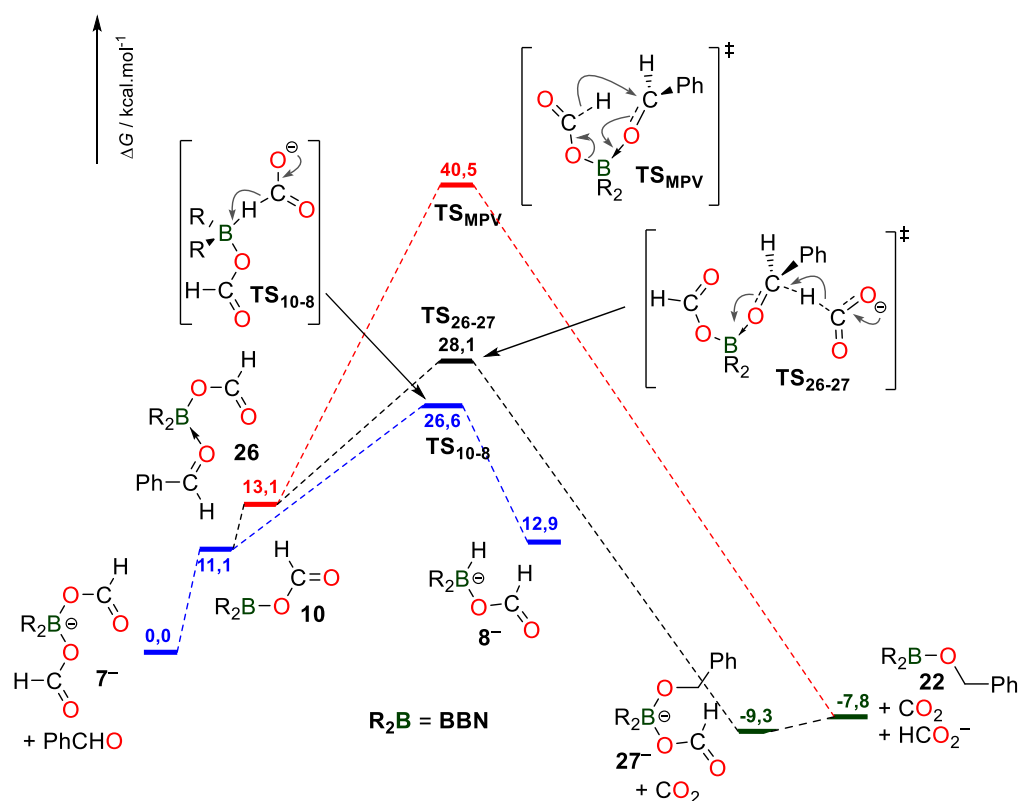


Figure II-56 : Première portion de la surface d'énergie potentielle calculée pour l'hydroboration par transfert du benzaldéhyde. Compétition cinétique entre la réduction directe (**TS₂₆₋₂₇** et **TS_{MPV}**) et la décomposition d'un formiate assistée par le bore.

Ainsi, la formation de l'hydruroborate **8⁻** est légèrement favorisée cinétiquement et celui-ci, qui possède une affinité hydridique⁹ similaire à celle du bishydruroborate $[9,9'\text{-H}_2\text{BBN}]^-$ (**XIII**) ($+34,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **8⁻** contre $+33,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **XIII**) peut aisément transférer son hydrure au benzaldéhyde par addition nucléophile sur le carbonyle en suivant une trajectoire légèrement plus ouverte que celle de Bürgi-Dunitz^[41] (113° contre environ 107°) via le **TS₈₋₂₇** (**Figure II-57**). La barrière d'activation calculée ($\Delta G^\ddagger = 22,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **8⁻** → **27⁻**) est en bon accord avec le fait que des borohydrures anioniques, notamment les acyloxyborohydrures popularisés par Gribble réduisent les aldéhydes à la température ambiante.^[42] Remarquons par ailleurs que l'alcoxy(formyloxy)borate **27⁻**

⁹ Calculée par la méthode de Heiden *et al.* voir ref. 15 et page 94.

ainsi formé se dissocie aisément pour donner le borane trigonal **22**, contrastant avec l'endergonicité accrue de cette étape à partir du bis(formyloxy)borate **7⁻**. Ceci s'explique notamment par l'effet donneur stabilisant (+M) de l'alcoolate lorsque l'atome de bore est hybridé sp^2 .

La réduction du benzaldéhyde par le borohydure **8⁻** est naturellement plus favorable que celle par l'hydroborane neutre BBN-H (**TS₁₁₋₂₂**) car celui-ci est formé par une autre dissociation d'un anion formiate thermodynamiquement coûteuse. Néanmoins, en accord avec les observations faites lorsque **7⁻** (par exemple sous la forme de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \text{7}^-]$) est introduit en quantité catalytique, la DH, c'est-à-dire la réduction d'un proton (issu de l'AF ou de HNEt_3^+ en catalyse, et de l'ammonium en stœchiométrique) est cinétiquement favorisée par rapport à la réduction de PhCHO. En effet, la barrière d'activation associée à la DH du triéthylammonium, présent en contre ion de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \text{7}^-]$, est plus basse d'environ 6 kcal.mol⁻¹ (**TS_{DH}**; $\Delta G^\ddagger = 28,6$ kcal.mol⁻¹ pour **8⁻** → **10**) comparée à celle observée pour **TS₈₋₂₇**. Alors que dans les conditions catalytiques, le mono(formyloxy)borane **10** est reconverti en bis(formyloxy)borate **7⁻** qui réentre dans un nouveau cycle catalytique de DH, l'absence d'AF libre dans les conditions stœchiométriques impose que **10** suive un autre chemin réactionnel. Il est probable que la réduction s'effectue à ce stade par le mécanisme de type MPV (**TS_{MPV}**; 29,4 kcal.mol⁻¹ à partir de **10**) qui devient accessible cinétiquement en l'absence d'anions formiate libres.

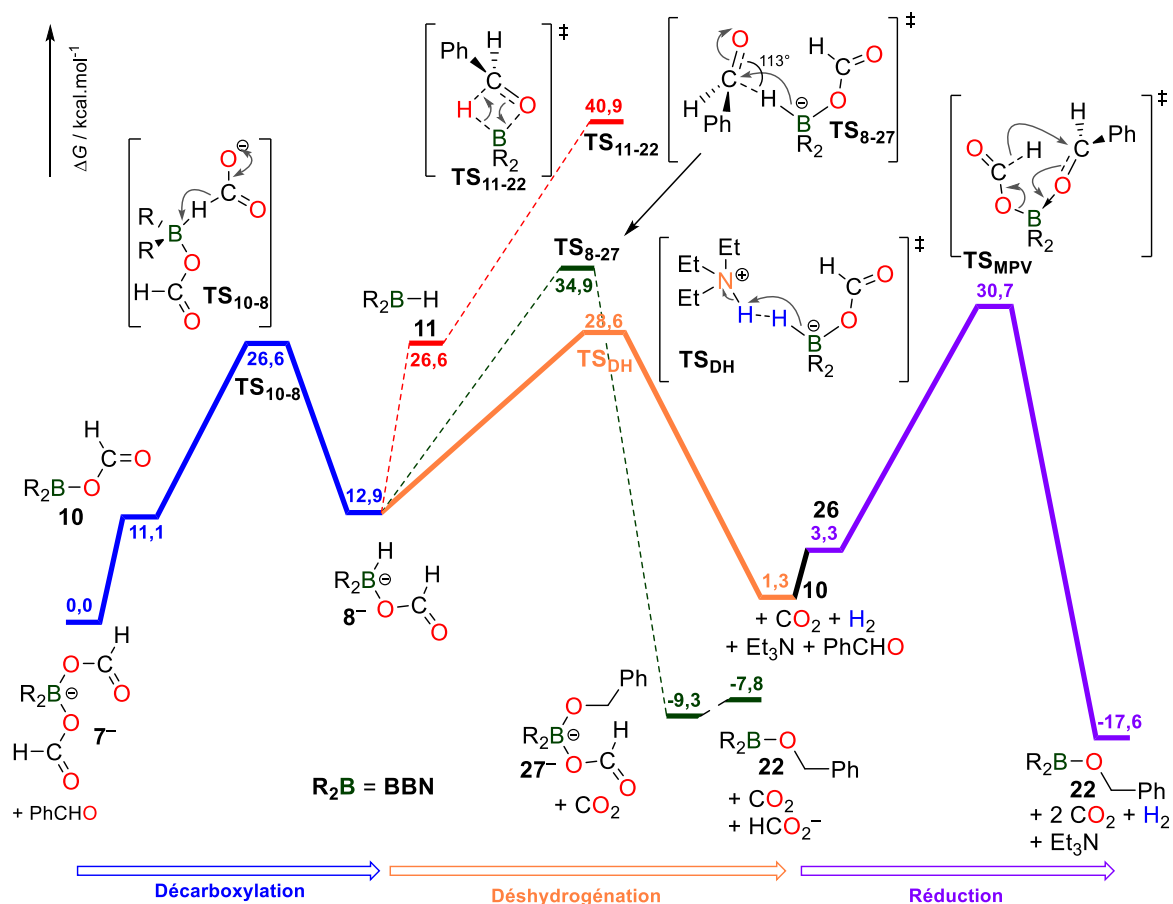


Figure II-57 : Surface d'énergie potentielle calculée pour l'hydroboration par transfert du benzaldéhyde.

Dans les conditions stœchiométriques, il n'est cependant pas à exclure que le mono(formyloxy)borate **10**, généré par la DH du contre cation protique, joue un rôle d'acide de Lewis pour activer l'aldéhyde, et ce faisant rend l'étape de réduction par le borohydrure **8⁻** cinétiquement favorable (*via* le **TS₂₆₋₂₇** représenté ci-dessous) vis-à-vis d'une autre DH ou de la réduction de type MPV. Ainsi, le mécanisme présenté sur la **Figure II-58** ci-dessous faisant simultanément intervenir une étape de DH et une étape de réduction est envisageable.

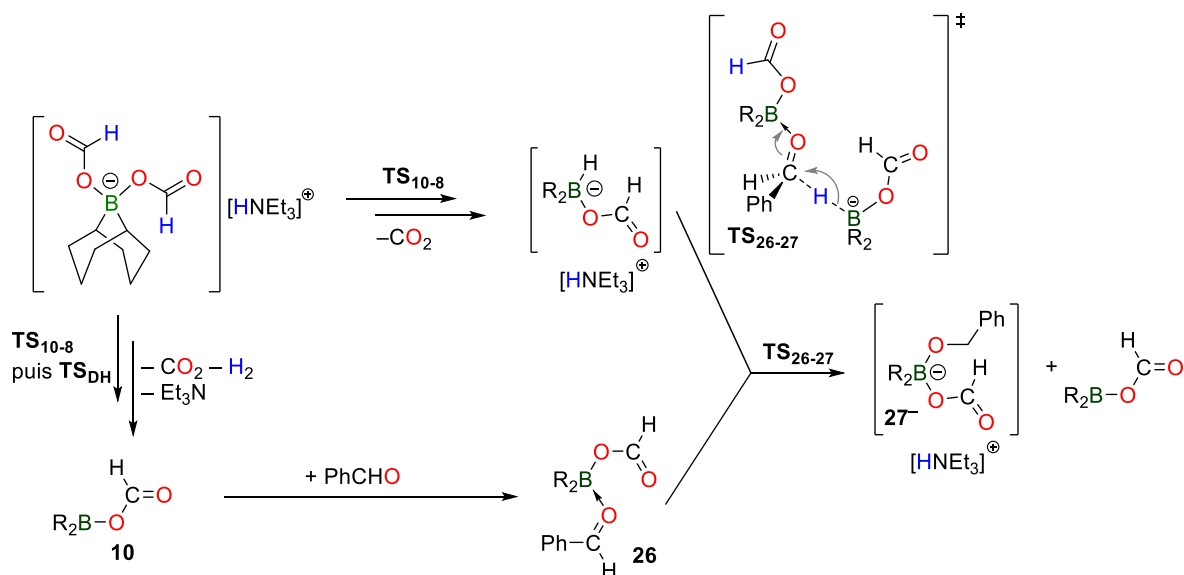


Figure II-58 : Alternative mécanistique impliquant le mono(formyloxy)borane **10** comme AL pour favoriser la réduction de PhCHO par le borohydrure **8⁻**.

Si expérimentalement la conversion complète de l'aldéhyde et sa réduction par hydroboration par transfert nécessite un excès de bis(formyloxy)borate et donc de résidus formiates (en pratique 2 équiv. de $[Et_3NH^+, 7^-]$, voir Tableau II-13 ci-dessus), cela tient en premier lieu au fait qu'une partie de ces derniers sont engagés dans la DH cinétiquement favorable des ammoniums. Néanmoins, la stœchiométrie des bis(formyloxy)borates d'ammonium, e.g. $[Et_3NH^+, 7^-]$, indique qu'un équivalent de formiate doit demeurer disponible pour la réduction même si la DH est largement favorisée (cinétiquement) et qu'elle précède le chemin réactionnel réducteur. En effet, un seul proton est disponible pour deux anions formiates par molécule de $[Et_3NH^+, 7^-]$ (**Figure II-59** ci-dessous). En conséquence, les hydroborations par transfert devraient être complètes pour un unique équivalent molaire de $[Et_3NH^+, 7^-]$ par rapport à un oxydant (e.g. PhCHO). Si en pratique la conversion complète de PhCHO n'est pas observée dans ce cas (67 % avec 1 équiv. de $[Et_3NH^+, 7^-]$), c'est qu'en réalité un autre processus réducteur entre en compétition avec la formation du benzyloxyborane $PhCH_2OBBN$ (**22**).

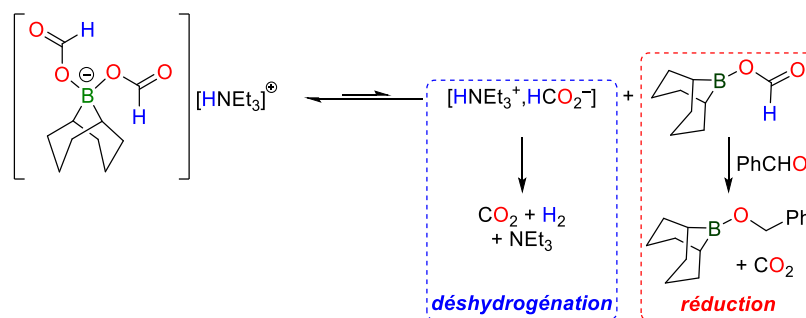


Figure II-59 : Décomposition fictive de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ qui démontre qu'un équivalent de formiate reste disponible après la DH compétitive d'un premier équivalent de formiate.

2.4. Découverte de la dismutation des anions formiates sans métal

2.4.1. Thermolyse des dérivés du 9-BBN

Lorsque $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ est thermolysé en présence de benzaldéhyde, tous deux introduits dans les proportions stœchiométriques, outre le benzyloxyborane **22** (67 % de rendement) et H_2 évoqués précédemment, le méthoxyborane $\text{BBN}-\text{OCH}_3$ (**28**) est observé avec un rendement de 12 % (**Figure II-60**). La formation de ce dernier est surprenante car elle suppose qu'une partie des résidus formiates de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ peut à l'instar de l'aldéhyde jouer le rôle d'oxydant (et non exclusivement de réducteur comme attendu), alors même que la réduction d'un acide carboxylique est *a priori* plus difficile que celle d'un aldéhyde, à la fois d'un point de vue thermodynamique, mais également cinétique. Les formiates de bore semblent donc avoir un rôle amphotérique (d'un point de vue rédox) qui se traduit par leur dismutation en méthoxyboranes d'une part et en CO_2 d'autre part.

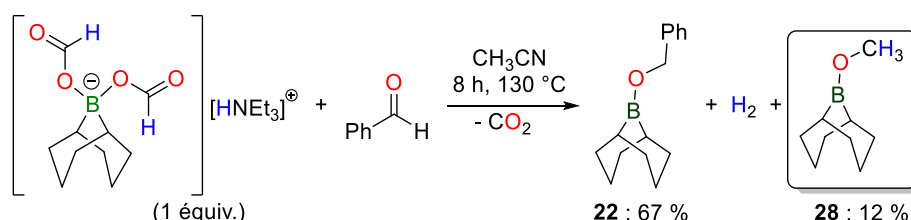


Figure II-60 : Observation du sous produit $\text{BBN}-\text{OCH}_3$ lors de l'hydroboration par transfert de PhCHO avec $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$.

Pour vérifier ce comportement et caractériser ainsi le rôle du bis formiate de bore dans la dismutation des anions formiates, la thermolyse de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ est conduite avec ce dernier comme seul réactif en solution dans MeCN ($C = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$). Après 10,5 h à $130 \text{ }^\circ\text{C}$, la conversion complète des formiates est observée ($> 95 \%$) et le méthoxyborane $\text{BBN}-\text{OCH}_3$ est obtenu avec un rendement de 39 %, c'est-à-dire que 39 % des liaisons $\text{C}-\text{H}$ initialement présentes dans les formiates de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ sont préservées dans $\text{BBN}-\text{OCH}_3$. Le reste est converti par DH en H_2 qui est détecté par RMN. A la fin de la réaction, la solution peut être fractionnée par transfert sous vide des composés volatils qui consistent en la TEA libre générée par DH et des traces de $\text{BBN}-\text{OCH}_3$. Les résidus non volatils redissous dans le toluène sont identifiés par RMN ^{11}B comme étant le diboroxane BBN_2O (**29**) ($\delta(^{11}\text{B}) = 59 \text{ ppm}$) qui est

un solide blanc insoluble dans MeCN, et le reste de méthoxyborane ($\delta(^{11}\text{B}) = 57 \text{ ppm}$) qui est une huile visqueuse (eb. 48-50 °C à 2 Torr).^[43]

La même réaction est par la suite répétée avec le borate $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \text{BBN}(\text{O}^{13}\text{CHO})_2^-]$ ($[\text{Et}_3\text{NH}^+, ^{13}\text{C-7}^-]$) dans lequel les carbones des formiates sont marqués au ^{13}C ($\delta(^1\text{H}) = 8,43 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{C-H}} = 203 \text{ Hz}$, $\delta(^{13}\text{C}) = 168,1 \text{ ppm}$). La décomposition de ces derniers conduit au $^{13}\text{CO}_2$ ($\delta(^{13}\text{C}) = 125,7 \text{ ppm}$) et au méthoxyborane marqué $\text{BBN-O}^{13}\text{CH}_3$ ($\delta(^1\text{H}) = 3,72 \text{ ppm}$; $^1J_{\text{C-H}} = 143 \text{ Hz}$; $\delta(^{13}\text{C}) = 53,9 \text{ ppm}$) qui sont les seuls produits isotopiquement enrichis détectés en solution après 20 h à 130 °C (**Figure II-61**).

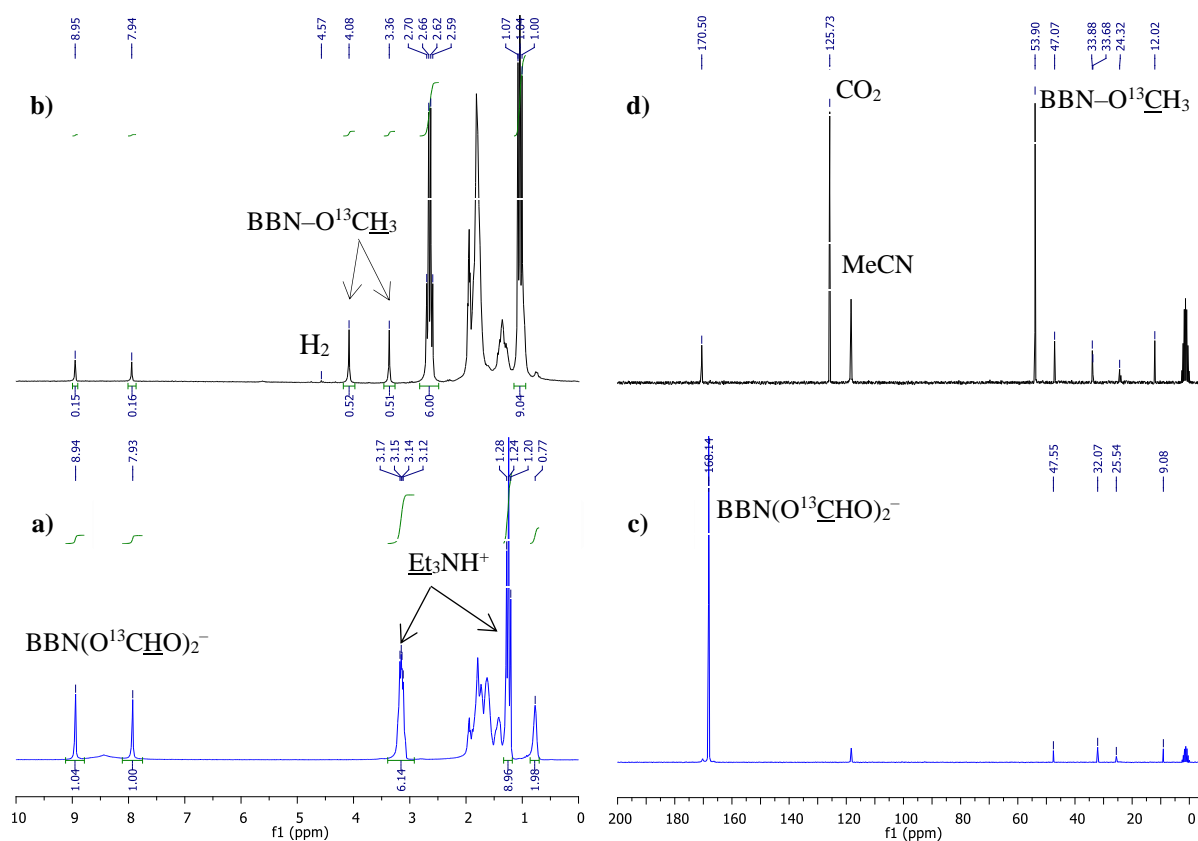


Figure II-61 : Spectres RMN obtenus lors de la thermolyse de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, ^{13}\text{C-7}^-]$ dans l'acétonitrile. a) Spectre ^1H de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, ^{13}\text{C-7}^-]$ avant chauffage. b) Spectre ^1H du brut réactionnel après 20 h à 130 °C. c) Spectre ^{13}C de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, ^{13}\text{C-7}^-]$ avant chauffage. d) Spectre ^{13}C du brut réactionnel après 20 h à 130 °C.

Ces résultats démontrent explicitement que la thermolyse du $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ conduit d'une part à la formation de H_2 et CO_2 par DH et d'autre part au méthoxyborane, au diboroxane et CO_2 par dismutation des anions formiates dont le bilan global est présenté sur la **Figure II-62**.

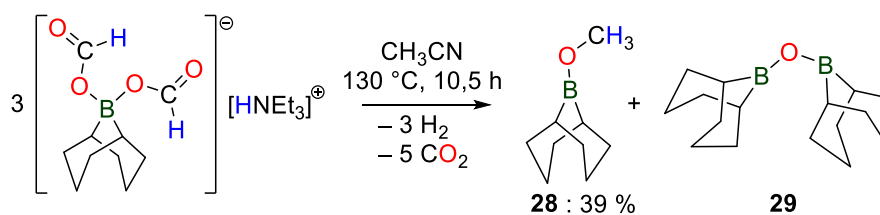


Figure II-62 : Dismutation du bis(formyloxy)borate du $[\text{Et}_3\text{NH}^+, 7^-]$ en CO_2 et méthoxyborane BBN-OCH_3 .

L'intrication entre DH et dismutation apparaît clairement sur la **Figure II-63** ci-dessous, laquelle compare la conversion des résidus formiates au cours du temps avec le rendement en méthoxyborane, dans les conditions réactionnelles précédentes. La formation de BBN-OCH_3 débute après *ca.* 2 h à 130 °C, période pendant laquelle environ 12 % des formiates de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, 7^-]$ sont décomposés. Après cette période, la production de BBN-OCH_3 est continue et la différence entre les deux courbes s'explique par la production compétitive d'hydrogène qui consomme une grande partie des formiates.

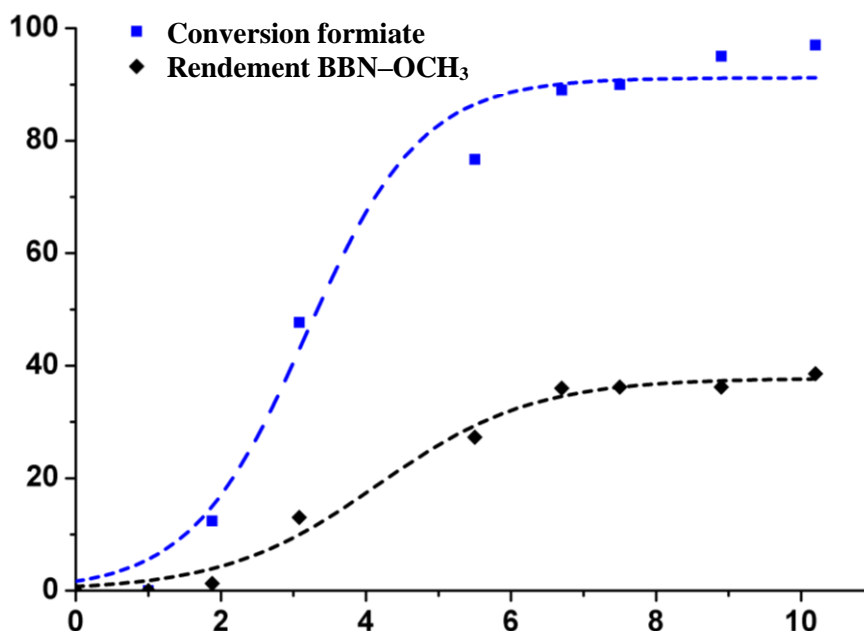


Figure II-63 : Suivi cinétique de la thermolyse de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, 7^-]$ à 130 °C dans l'acétonitrile.

Pour tenter d'augmenter le rendement en méthoxyborane, diverses conditions réactionnelles ont par la suite été évaluées (Tableau II-14). La décomposition des formiates de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, 7^-]$ à 130 °C est très lente dans le THF et inefficace dans le benzène, en accord avec les résultats obtenus lors de la DH de l'AF catalysée par les dérivés de dialkylboranes (entrées 2 et 3). Lorsque la température est portée à 150 °C, la dismutation des anions formiates est complète en *ca.* 4,5 h dans l'acétonitrile et BBN-OCH_3 est obtenu avec un rendement de 33 %. La sélectivité reste inchangée à 120 °C, mais la réaction est plus lente : il faut 24 h pour atteindre une conversion d'environ 90 %, avec un rendement en méthoxyborane **28** de 40 % (entrée 5).

Tableau II-14 : Influence des conditions réactionnelles sur le rendement en BBN–OCH₃.

Entrée	BaseH ⁺	t [h]	T [°C]	Conversion ^[a] [%]	Solvant	Rendement ^[a] [%]
1	Et ₃ NH ⁺	10,5	130	> 95	CH ₃ CN	39
2	Et ₃ NH ⁺	24	130	< 5	THF	< 5
3	Et ₃ NH ⁺	> 24	130	< 5	C ₆ H ₆	0
4	Et ₃ NH ⁺	4,5	150	> 95	CH ₃ CN	33
5	Et ₃ NH ⁺	24	120	90	CH ₃ CN	40
6	<i>i</i>Pr₂EtNH⁺	4,5	130	> 95	CH₃CN	50

Conditions réactionnelles : [BaseH⁺, 7⁻] (0,125 mmol) ; CD₃CN (0,4 mL) [a] Conversions et rendements déterminés par RMN ¹H par rapport au mésitylène (10 µL).

La nature de la base employée pour préparer les bis(formyloxy)borates influence également le processus de dismutation. En effet, la thermolyse de [*i*Pr₂EtNH⁺, 7⁻] à 130 °C conduit à BBN–OCH₃ en seulement 4,5 h avec un rendement de 50 % (entrée 6). Il est probable que dans ce cas, l'encombrement stérique important de la base libre *i*Pr₂EtN comparé à NEt₃ diminue la propension à former des adduits N→B et ralentit la DH de l'ammonium correspondant relativement à un chemin réducteur.

2.4.2. Thermolyse des dérivés du dicyclohexylborane

La dismutation des formiates de bore n'est pas spécifique des dérivés du 9-BBN. En effet, la thermolyse du bis(formyloxy)borate dérivé du dicyclohexylborane [Et₃NH⁺, 9⁻] ($\delta(^1\text{H}) = 8,28$ ppm, $^1J_{\text{C-H}} = 205$ Hz, $\delta(^{13}\text{C}) = 166,8$ ppm) conduit au méthoxyborane Cy₂B–OCH₃ ($\delta(^1\text{H}) = 3,65$ ppm, $^1J_{\text{C-H}} = 143$ Hz; $\delta(^{13}\text{C}) = 53,2$ ppm), dont la formation était également observée en présence de PhCHO. A 130 °C, la conversion complète des formiates est observée après seulement 2,5 h contre environ 10,5 h dans les mêmes conditions avec [Et₃NH⁺, 7⁻], mais le rendement n'est que de 11 % (entrée 1, Tableau II-15). A cette température, des réactions de dégradation sont observées, notamment des liaisons C_{sp3}–B qui se matérialisent par la présence en solution de cyclohexène.

La décomposition de [Et₃NH⁺, 9⁻] est ainsi plus avantageusement conduite à plus basse température pour minimiser ces réactions parasites. Les rendements obtenus à 120, 110 et 100 °C sont similaires (de l'ordre de 30 %), mais la décomposition complète des résidus formiate est très lente (à 100 °C) et plafonne vers 85-90 % à 110 et 120 °C, même après prolongation du chauffage (entrées 2–4). L'analyse des composés volatils après la thermolyse à 120 °C de [Et₃NH⁺, 9⁻] démontre la présence du borane Cy₂B–OCH₃ ($\delta(^{11}\text{B}) = 52$ ppm) et de la TEA, mais également du bis(méthoxy)cyclohexylborane (MeO)₂BCy ($\delta(^1\text{H}) = 3,51$ ppm) qui présente une résonance caractéristique en RMN ¹¹B à 31 ppm.^[44] A l'instar des dérivés du 9-BBN, [*i*Pr₂EtNH⁺, 9⁻] conduit également au méthoxyborane correspondant (25 % après 9 h), mais le rôle bénéfique de l'ammonium encombré n'est dans ce cas pas tangible.

Tableau II-15 : Influence des conditions réactionnelles sur le rendement en $\text{Cy}_2\text{B}-\text{OCH}_3$.

Entrée	R_2B	BaseH^+	t [h]	T [°C]	Conversion [%]	Solvant	Rendement [%]
1	Cy_2B	Et_3NH^+	2,5	130	> 95	CH_3CN	11
2	Cy_2B	Et_3NH^+	6	120	90	CH_3CN	27
3	Cy_2B	Et_3NH^+	21,5	110	84	CH_3CN	32
4	Cy_2B	Et_3NH^+	39	100	52	CH_3CN	28 ^[b]
5	Cy_2B	$i\text{Pr}_2\text{EtNH}^+$	9	120	96	CH_3CN	25

Conditions réactionnelles : $[\text{BaseH}^+, \mathbf{9}^-]$ (0,125 mmol) ; CD_3CN (0,4 mL) [a] Conversions et rendements déterminés par RMN ^1H par rapport au mésitylène (10 μL). [b] Le rendement corrigé de la conversion est de 53 %

2.4.3. Génération de MeOH

Dans tous les cas, le méthanol libre ($\delta(^1\text{H}) = 3,28$ ppm dans CD_3CN), qui n'est jamais détecté en solution lors des thermolyses, peut toutefois être libéré par hydrolyse des méthoxyboranes **28** ou $\text{Cy}_2\text{B}-\text{OCH}_3$ en fin de réaction. Ceci peut être réalisé par l'ajout d'un excès d'eau (*ca.* 10 équiv.) ou d'eau lourde (D_2O) directement sur le brut réactionnel (**Figure II-64**), éventuellement après avoir préalablement retiré l'amine sous vide dynamique si elle est volatile.

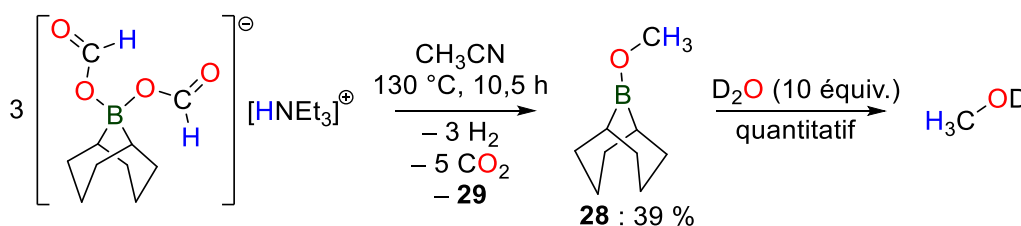


Figure II-64 : Hydrolyse du méthoxyborane **28** par ajout d'eau lourde au brut réactionnel après thermolyse.

La combinaison de la thermolyse des bis(formyloxy)borates suivie d'une étape d'hydrolyse conduit donc à l'obtention de méthanol par dismutation formelle de l'AF. Comme il a été évoqué en introduction, cette dernière réaction ($3 \text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) offre une nouvelle voie d'accès au méthanol qui complète les réductions du CO_2 à 6 électrons, par électro-réduction ou hydrogénation directe caractérisées par des rendements et des sélectivités faibles. Or, les systèmes catalytiques connus à l'heure actuelle pour induire la dismutation de l'AF sont essentiellement basés sur des métaux nobles (Ir et Ru) qui offrent des sélectivités moyennes pour le méthanol (par rapport à la DH). Bien que dans notre cas une quantité stœchiométrique de bore soit nécessaire pour observer la dismutation des anions formiate, la formation de $\text{BBN}-\text{OCH}_3$ et $\text{Cy}_2\text{B}-\text{OCH}_3$ représente la première preuve de concept que cette transformation peut être réalisée sans métal aucun. Notons également que les rendements obtenus (de l'ordre de 50 % avec $[i\text{Pr}_2\text{EtNH}^+, \mathbf{7}^-]$) se comparent aux 53 % obtenus dans notre groupe avec un catalyseur de ruthénium.^[45]

L'intérêt de la dismutation des formiates de bore est double : d'un point de vue pratique, pour la génération de méthanol à partir d'acide formique, ou plus fondamental pour l'étude de leurs propriétés réductrices *intrinsèques*. La suite de ce chapitre se propose d'analyser plus en détail le déroulement des thermolyses des bis(formyloxy)borates, notamment en caractérisant différents intermédiaires réactionnels et en examinant l'influence du contre cation, et aussi celle du nombre de formiates attachés à l'atome de bore. Le but étant d'améliorer la productivité de la dismutation en réduisant ou en supprimant la DH qui limite les rendements, dans le meilleur des cas, à environ 50 %.

2.5. Identification d'intermédiaires réactionnels

2.5.1. Thermolyse de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, 7^-]$

Lors de la thermolyse de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, 7^-]$ dans l'acétonitrile, outre les produits borés BBN_2O (**29**) et $\text{BBN}-\text{OCH}_3$ (**28**) ainsi que H_2 précédemment décrits, il se forme à conversion intermédiaire et en quantité très faible (< 2 %) une espèce (**30**) caractérisée par un singulet à 4,40 ppm sur le spectre ^1H , qui correspond à une résonance ^{13}C à 80,5 ppm, relativement proche de celle du bisborylacétal $\text{CH}_2(\text{OBBN})_2$ ($\delta(^{13}\text{C}) = 86,5$ ppm dans le THF) caractérisé dans le cadre de l'hydroboration du CO_2 , bien que les protons de $\text{CH}_2(\text{OBBN})_2$ soit significativement plus blindés ($\delta(^1\text{H}) = 5,5$ ppm dans le THF). Nous avons fait l'hypothèse que **30** est également un acétal, cette supposition étant supportée par le fait que la résonance correspondante en ^{13}C est largement amplifiée lorsque le bis(formyloxy)borate marqué $[\text{Et}_3\text{NH}^+, ^{13}\text{C}-7^-]$ est thermolysé.

De manière à identifier précisément le composé **30**, sa synthèse a été réalisée indépendamment à partir de l'hydroborane activé 9-BBN et de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, 7^-]$ introduits tous deux dans les proportions stœchiométriques (soit 0.5 équiv de B-H par rapport aux formiates). En accord avec la thermolyse, dans l'acétonitrile, ce protocole conduit bien à la formation de l'espèce **30** et à $\text{BBN}-\text{OCH}_3$, l'acétal simple $\text{CH}_2(\text{OBBN})_2$ n'étant pas observé. Cependant, la réaction est extrêmement lente à température ambiante (le dimère de 9-BBN n'étant que très peu soluble) et un chauffage est nécessaire, ce qui en retour favorise la réduction complète au méthoxyborane et diminue la quantité de **30**. Dans le THF, la réaction est plus rapide et le dimère se solubilise rapidement avec un dégagement gazeux (H_2) important attribué à la DH de l'ammonium dans $[\text{Et}_3\text{NH}^+, 7^-]$. La solution est agitée à TA pendant 15 h, période après laquelle le produit **30** est majoritairement formé et s'accompagne de traces de $\text{CH}_2(\text{OBBN})_2$ et de $\text{BBN}-\text{OCH}_3$ (**28**) (80 : 20 **30/ 28**) (**Figure II-65**).

A partir de ce mélange brut, **30** a pu être isolé par cristallisation sélective et sa structure résolue par DRX démontre la formation à l'état solide d'un adduit zwitterionique du formaldéhyde (**30a**) dans lequel l'atome de carbone est attaché à la TEA et celui d'oxygène à un résidu mono(formyloxy)borane lui-même stabilisé par une seconde molécule de $\text{BBN}-\text{OCHO}$ (**Figure II-66a**) Alternativement, cette dernière molécule stabilisante peut être le diboroxane BBN_2O également présent dans le milieu

réactionnel qui présente une acidité de Lewis suffisante pour former l'adduit stable **30b** avec un formiate (**Figure II-66b**).

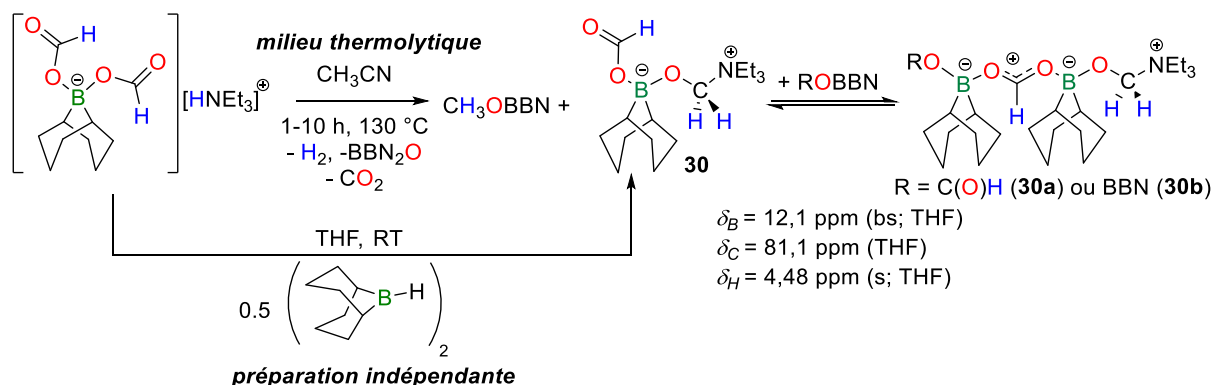


Figure II-65 : Synthèse de l'adduit zwitterionique **30** qui à l'état solide se présente sous la forme des adduits **30a** et/ou **30b**.

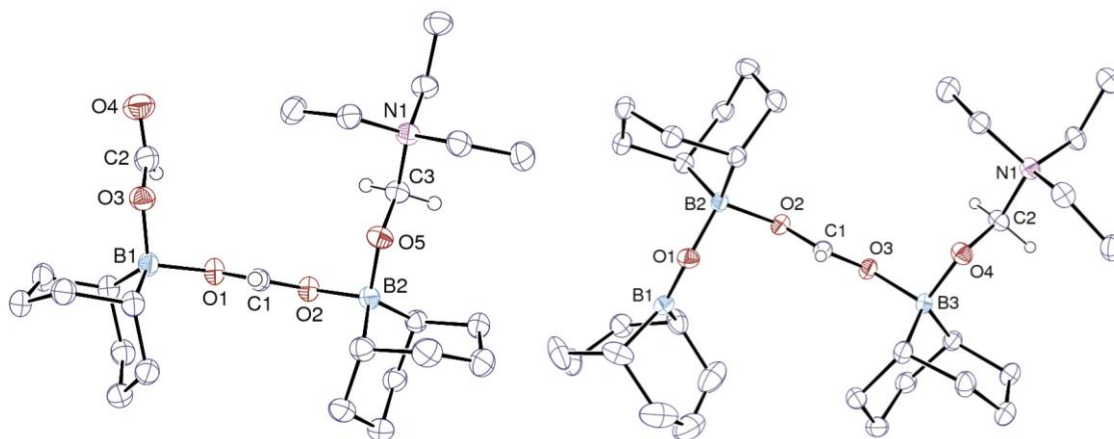


Figure II-66 : a) Représentation ORTEP de **30a** et b) de **30b**

Il est important de noter que de tels zwitterions ne sont pas observés lorsque [${}^i\text{Pr}_2\text{EtNH}^+$, 7^-] est combiné avec le 9-BBN dans les mêmes conditions. Les produits de réduction se cantonnent dans ce cas aux seuls $\text{CH}_2(\text{OBBN})_2$ et $\text{BBN}-\text{OCH}_3$, en accord avec la réaction thermolytique correspondante. L'augmentation de l'encombrement stérique dans la DIPEA libre (formée par DH) et donc la diminution de sa nucléophilie comparée à celle de la TEA est donc bénéfique lors de la dismutation des anions formiates en ce sens qu'elle ne peut stabiliser le formaldéhyde par formation d'adduits et qu'ainsi la réduction de ce dernier s'en trouve facilitée. Pour cette raison, la thermolyse de [${}^i\text{Pr}_2\text{EtNH}^+$, 7^-] est environ deux fois plus rapide que celle de [Et_3NH^+ , 7^-] (complètes en respectivement 4,5 h et 10,5 h à 130 °C).

Ces observations suggèrent également qu'une nouvelle transformation, à savoir la dismutation des anions formiates en CO_2 et formaldéhyde (ou plus justement en équivalent de formaldéhyde) pourrait être découverte si les adduits formés entre ce dernier et l'espèce générée par DH du cation protique des bis(formyloxy)borates (tel que **30**) venaient à être suffisamment stabilisés (thermodynamiquement ou cinétiquement).

2.5.2. Thermolyse de $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, 7^-]$

En suivant cette idée, la thermolyse du bis(formyloxy)borate de tricyclohexylphosphonium $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, 7^-]$ conduit après 5,5 h à 130 °C à la formation de H_2 , CO_2 , Cy_3P libre ($\delta(^{31}\text{P}) = 11,3$ ppm) et d'un unique composé réduit **31** dont les caractéristiques spectroscopiques ($\delta(^{31}\text{P}) = 31,4$ ppm, $^1J_{\text{C-P}} = 64$ Hz) ; $\delta(^{13}\text{C}) = 51,4$ ppm ; $\delta(^1\text{H}) = 4,32$ ppm, $^1J_{\text{C-H}} = 145$ Hz et $^1J_{\text{P-H}} = 1,7$ Hz)) indiquent, par analogie avec **30**, la formation d'un adduit stable du formaldéhyde (**Figure II-67**). Une telle formulation a été confirmée par cristallisation de ce composé directement à partir du brut réactionnel (**Figure II-68**). A l'instar des bétaïnes obtenues avec la TEA, l'atome de phosphore dans **31** est directement lié au carbone du formaldéhyde (P1–C2 1.820(4) Å) et l'oxygène à un résidu BBN–OCHO (O3–B1 1.497(5) Å). Ce dernier n'est toutefois pas coordonné à l'état solide à un autre résidu boré acide de Lewis tel que BBN–OCHO ou BBN_2O comme c'est le cas dans les structures présentées en **Figure II-66**. Une possible explication à cela est que la concentration en ces espèces est relativement faible dans le milieu réactionnel thermolytique où n'a pas été rajouté de source de bore comme le 9-BBN. Dans une moindre mesure, la gêne stérique imposée par le résidu Cy_3P peut également défavoriser des phénomènes associatifs qui ont toutefois de grandes chances de se produire en solution.

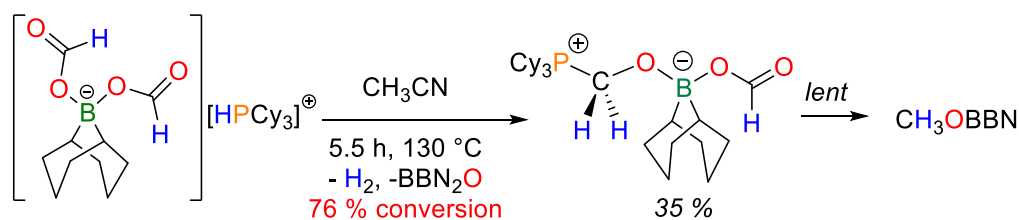


Figure II-67 : Thermolyse de $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, 7^-]$ dans l'acétonitrile à 130 °C.

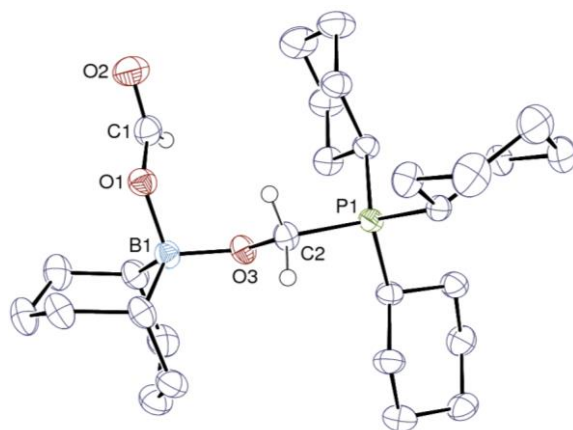


Figure II-68 : Représentation ORTEP de l'adduit zwitterionique **31**.

Ainsi, après 5,5 h à 130 °C, il est possible d'obtenir sélectivement un équivalent de formaldéhyde (35 % de rendement à 76 % de conversion) dont la sur-réduction au méthoxyborane est lente : ce dernier n'apparaît en effet qu'après environ 10 h de réaction. La thermolyse de $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, 7^-]$ permet donc la dismutation des formiates en formaldéhyde et CO_2 par stabilisation *cinétique* de la bétaïne intermédiaire

31, une transformation qui n'a pas de précédent dans la littérature. Néanmoins, Stephan *et al.* ont montré que de tels adduits du formaldéhyde peuvent également être obtenus par hydroboration du CO₂ avec le 9-BBN en présence d'une quantité stœchiométrique de phosphines tertiaires.^[46] Par exemple, avec la 4-MeCy₃P, le composé (4-MeCy)₃PCH₂OBBN(OCHO) **32** qui possède une structure très similaire à celle de **31** a pu être isolé (**Figure II-69**). Dans ces conditions, la Cy₃P moins encombrée conduit préférentiellement à la désactivation du borane par formation de l'adduit Cy₃P→9-BBN, qui n'est pas observé lors de la dismutation.

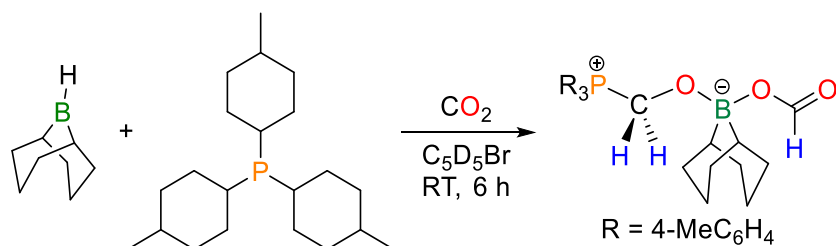


Figure II-69 : Hydroboration stœchiométrique du CO₂ en présence de (4-MeCy)₃P conduisant à l'adduit zwitterionique **32**.

2.5.3. Thermolyse des bis(formyloxy)borates d'ammonium secondaire

La thermolyse des bis(formyloxy)borates de dialkylammonium dont la DH permet de générer des amines secondaires nucléophiles qui pourraient en principe piéger le formaldéhyde (notamment sous forme d'aminal R₂NCH₂OBBN) se comportent en réalité différemment. Par exemple, la décomposition complète de [TMPH⁺, 7⁻] conduit, après 17 h à 130 °C dans l'acétonitrile, à un unique produit de réduction présentant des signaux RMN différents du méthoxyborane ou d'un quelconque dérivé du formaldéhyde ($\delta(^1\text{H}) = 2,20$ ppm). L'analyse des composés volatils issus du milieu thermolytique par CPG-SM confirme la présence de l'amine méthylée PMP (1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine) comme seul produit de réduction des formiates (**Figure II-70**). La PMP est formée avec un rendement de 23 % (calculé par rapport à la quantité initiale d'ammonium TMPH⁺ correspondant) et les autres produits de réaction observés sont H₂ (et HD par réaction avec l'acétonitrile deutéré), CO₂, BBN₂O ainsi que la TMP libre. Dans cette réaction, les ligands formiates dans [TMPH⁺, 7⁻] servent à la fois de source d'hydrures et de carbone pour la formation de la liaison N-CH₃ en accord avec les phénomènes de dismutation précités. Notons que ce type de réactivité de méthylation d'amines avec l'AF (ou l'un de ses dérivés) comme seul réactif n'a qu'un unique précédent développé au laboratoire avec un catalyseur de ruthénium.^[47]

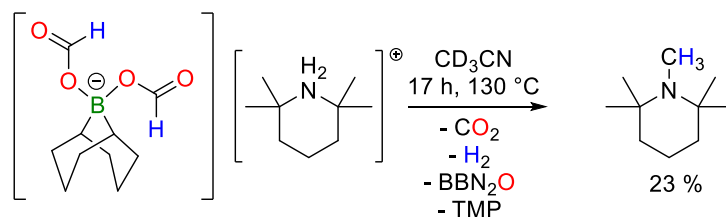


Figure II-70 : Méthylation de l'ammonium TMPH⁺ après thermolyse de [TMPH⁺, 7⁻].

La généralité de la méthylation d'amine par décomposition de borates d'ammoniums secondaires est toute relative puisque la thermolyse de $[\text{Et}_2\text{NH}_2^+, 7^-]$ et $[\text{Bn}_2\text{NH}_2^+, 7^-]$ dans les mêmes conditions ne conduit respectivement qu'aux formamides $\text{Et}_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$ et dans une moindre mesure $\text{Bn}_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$ qui sont inertes à toute réduction subséquente par les formiates de bore (**Figure II-71**). Il est donc probable que l'encombrement stérique de la TMP comparé à HNEt_2 et HNBn_2 défavorise la formylation au profit d'une version modifiée de la réaction d'Eschweiler–Clarke dans laquelle les formiates dismutent en dérivés du formaldéhyde, ce dernier n'ayant donc pas besoin d'être introduit comme réactif, avant d'être piégés par l'amine puis finalement réduits en méthylamine par réduction d'un iminium.

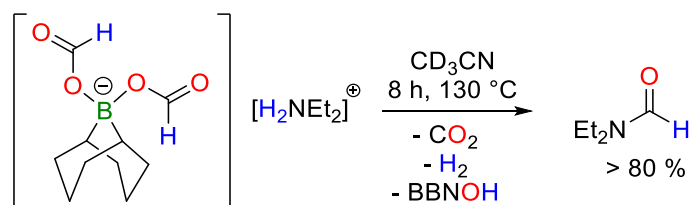


Figure II-71 : Formation de la *N*-formyldiéthylamine par thermolyse de $[\text{Et}_2\text{NH}_2^+, 7^-]$.

2.6. Suppression de la DH et influence de l'hydrogène libéré par DH

2.6.1. Influence de la DH sur la dismutation des anions formiates

Dans l'optique d'accroître la productivité du chemin réactionnel de dismutation qui est limité par la DH compétitive, une première possibilité est de supprimer le contre-ion ammonium tertiaire (ou phosphonium) en le substituant par un cation aprotique. A cet effet, nous avons d'abord vérifié que l'hydrogène généré par DH des ammoniums ne joue aucun rôle prépondérant dans la dismutation des formiates de bore. Pour ce faire, le bis(formyloxy)borate $[\text{Et}_3\text{ND}^+, 7^-]$, dans lequel la triéthylamine est monodeutérée, a été synthétisé *in situ* dans le toluène à la température ambiante à partir de HCO_2D , de la TEA et du 9-BBN (par la méthode de couplage déshydrogénant décrite précédemment). La thermolyse à 130 °C de ce dernier en solution dans l'acétonitrile conduit comme prévu à l'hydrogène monodeutééré HD ($\delta(^1\text{H}) = 4,54$ ppm, t, $^1J_{\text{HD}} = 43$ Hz). Cependant, aucun autre produit de réduction deutéré (e.g. $\text{BBN}-\text{OCH}_n\text{D}_{3-n}$; $n = 1, 2$ ou 3) n'est détecté en solution par RMN ^1H et ^{13}C aussi bien à conversion intermédiaire que totale des formiates (atteinte après *ca.* 6 h). Le méthoxyborane **28** est ainsi obtenu avec un rendement de 45 % (**Figure II-72**). L'interprétation de ce seul résultat n'écarte toutefois pas totalement un chemin d'hydrogénation. En effet, il est également envisageable que le clivage de l'hydrogène puisse avoir lieu, mais ne soit productive pour la réduction des formiates que dans le cas où l'atome d'hydrogène dans HD est réintégré sous forme d'hydrure (et non de proton, H^+). Cela revient à dire qu'un large effet isotopique cinétique serait associé à la réduction des formiates.

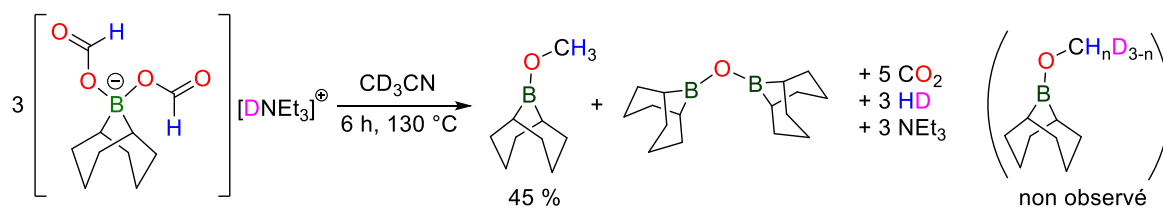


Figure II-72 : Thermolyse de borate marqué $[Et_3ND^+, 7^-]$ dans l'acétonitrile à 130 °C.

2.6.2. Thermolyse du bis(formyloxy)borate de sodium $[Na^+, 7^-]$

La thermolyse du bis(formyloxy)borate $[Na^+, 7^-]$ prouve néanmoins que si elle existe, la réintégration de l'hydrogène généré par DH des bis(formyloxy)borates protiques n'est pas nécessaire pour que la dismutation soit observée. En pratique, la thermolyse des bisformiates sodiques nécessite l'ajout d'un éther couronne car ils sont insolubles dans la majorité des solvants usuels dont l'acétonitrile, même à 130 °C. Ainsi, en présence d'un équivalent de dibenzo-18-couronne-6 (DB18C6), $[Na^+, 7^-]$ conduit après environ 24 h à 130 °C dans l'acétonitrile à la production de $BBN-OCH_3$ avec un rendement de 53 % (Figure II-73). La conversion atteint un plateau à environ 80 %, qui s'explique notamment par la formation de HCO_2Na , en principe inerte à toute transformation subséquente. Lorsque le sodium est remplacé par le césium, l'évolution est plus complexe, les thermolyses sont plus lentes et différents produits présentant le motif méthoxy sont obtenus. Il est possible que dans ce cas, l'atome de césium entre en compétition avec l'atome de bore comme accepteur d'oxygène, et qu'ainsi le méthanolate de césium se forme également.

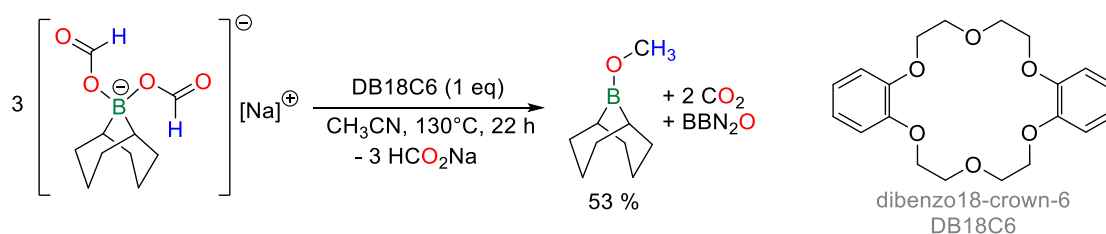


Figure II-73 : Thermolyse du bis(formyloxy)borate aprotique $[Na^+, 7^-]$ en présence de l'éther couronne DB18C6.

La suppression de la DH n'empêche donc pas le processus dismutation, mais n'améliore pas réellement les rendements en méthoxyborane qui plafonnent toujours vers 50 %. Autrement dit, seul un des deux formiates présents dans $[Na^+, 7^-]$ participe formellement à la dismutation. De plus, la conversion complète des formiates est dans ce cas difficile à obtenir. La raison à cela est en fait un problème de stœchiométrie doublé d'un problème thermodynamique. En effet, dans l'hypothèse où l'ensemble des formiates de $[Na^+, 7^-]$ devait dismuter en CO_2 et dérivés méthoxy (i.e. pour obtenir des rendements tendant vers 100 %), la formation d'espèces thermodynamiquement instables ne pourrait être évitée du fait de la stœchiométrie de $[Na^+, 7^-]$.

Pour illustrer cela, l'équation bilan correspondant à la dismutation *complète* des anions formiates de $[Na^+, 7^-]$ (Eq. 1, Figure II-74) peut être décomposée en plusieurs réactions successives dont la

thermodynamique peut être évaluée approximativement. Ainsi, la dismutation complète peut être vue comme le résultat de la dissociation du formiate de sodium à partir de $[\text{Na}^+, \mathbf{7}^-]$ (Eq. 2) suivie de la dismutation du monoformiate de bore (Eq. 3) et de celle de HCO_2Na (Eq. 4). Alors que la dismutation de HCO_2BBN en méthoxyborane et CO_2 est favorable ($\Delta_r G_{(3)}^{\text{calc}} = -37 \text{ kcal. mol}^{-1}$), la dissociation du bis(formyloxy)borate ainsi que la dismutation formelle de HCO_2Na sont endergoniques ($\Delta_r G_{(2)}^{\text{calc}} = +33 \text{ kcal. mol}^{-1}$ pour 3 moles de $[\text{Na}^+, \mathbf{7}^-]$ et $\Delta_r G_{(4)}^0 = +54 \text{ kcal. mol}^{-1}$). Cette dernière valeur, évaluée à partir des données standards disponibles sur le site du NIST (webbook.nist.gov), est particulièrement élevée du fait de la formation de l'oxyde de sodium (Na_2O) et du méthanolate de sodium qui possèdent des enthalpies libres standard de formation plus élevées que HCO_2Na , non compensées par la formation de CO_2 (pourtant thermodynamiquement très stable). En conséquence, la dismutation *complète* des formiates de $[\text{Na}^+, \mathbf{7}^-]$ selon l'équation 1 est thermodynamiquement défavorable puisqu'elle résulte de processus majoritairement endergoniques:

$$\Delta_r G_{(1)} = \sum_{i=2}^4 \Delta_r G_{(i)} > 0$$

La thermolyse de $[\text{Na}^+, \mathbf{7}^-]$ se ramène donc expérimentalement à la dismutation du monoformiate de bore après libération de HCO_2Na ($\Delta_r G_{(2)}^{\text{calc}} + \Delta_r G_{(3)}^{\text{calc}} < 0$).

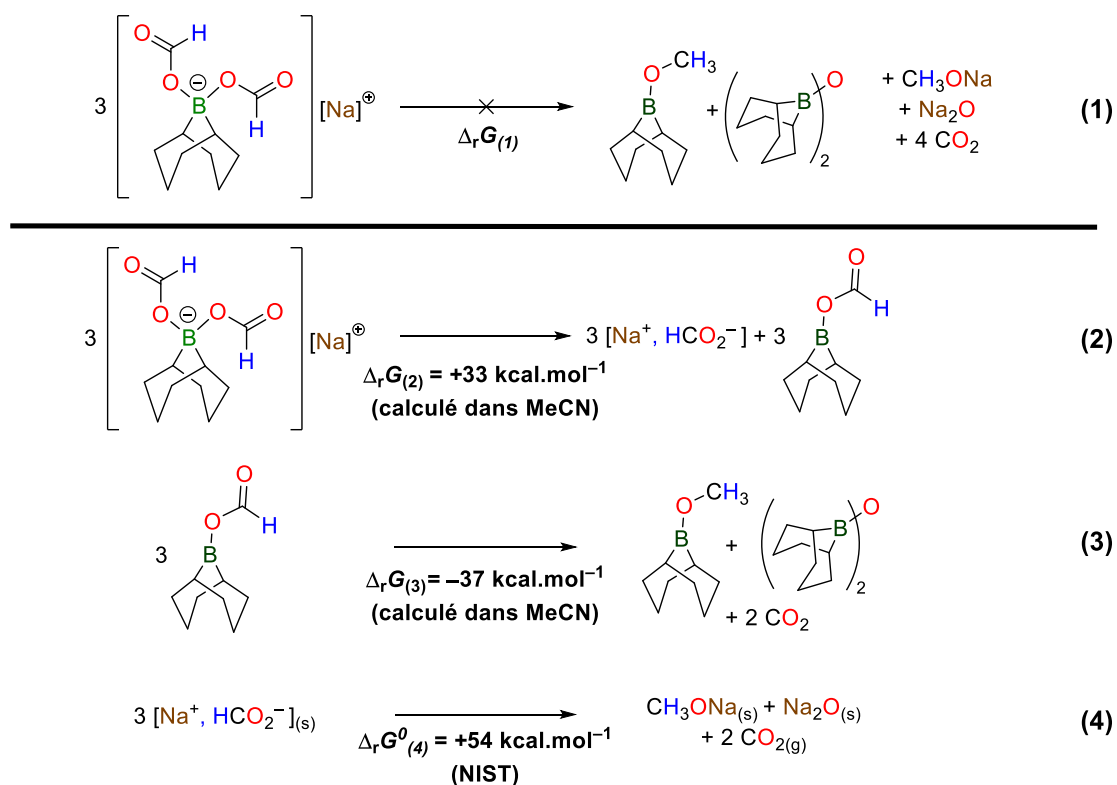
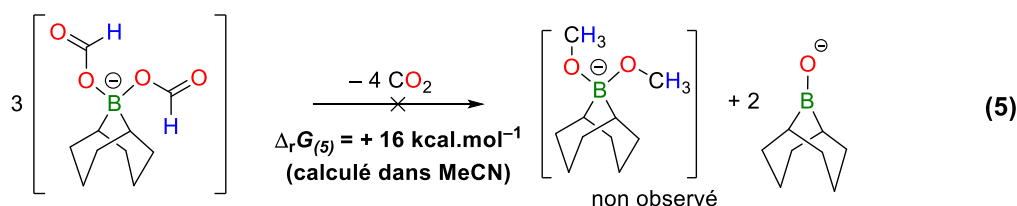


Figure II-74 : Evaluation de la thermodynamique de dismutation complète des formiates de $[\text{Na}^+, \mathbf{7}^-]$.

Il est intéressant de noter qu'une autre équation bilan pour la dismutation complète de $[\text{Na}^+, 7^-]$ peut être également envisagée. Celle-ci permet d'éviter la formation des espèces *instables* CH_3ONa et Na_2O en les associant aux produits borylés issus de la dismutation du monoformiate de bore HCO_2BBN (Eq. 5 ci-dessous). Néanmoins, la formation du complexe ate $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BBN}^-$ et du boranolate de sodium^[48] BBNO^- n'est pas une force motrice suffisante pour permettre cette réaction, et expérimentalement le bis(méthoxy)borate n'est pas observé ($\Delta_r G_{(5)}^{\text{calc}} = +16 \text{ kcal.mol}^{-1}$) après thermolyse à 130 °C. Il n'est toutefois pas complètement exclu, à la vue des approximations faites pour ce calcul thermodynamique, que l'absence de ces produits puisse également être d'origine cinétique.



L'ensemble des données thermodynamiques discutées présentement doit en effet être considéré comme purement qualitatif, servant à dégager une tendance énergétique générale. Par exemple, les enthalpies libres associées aux équations 2, 3 et 5 sont calculées (à 298 K) en négligeant l'influence du cation, qui n'est pas innocent, comme en témoigne les structures cristallines représentées page 111 dans le cas du césium, ainsi que celle de la couronne. De plus, la thermodynamique de l'équation 4 est évaluée à partir de données expérimentales (et non par calculs *ab initio*) dans les conditions standard ne prenant pas en compte la solvation. Cependant, ces résultats ont le mérite d'illustrer les observations expérimentales, à savoir notamment que se forme exclusivement le borane trigonal $\text{BBN}-\text{OCH}_3$ et que les rendements ainsi que la conversion des formiates sont limités. Ils ont également pour mérite de suggérer que les mono(formyloxy)borates $\text{R}_2\text{B}-\text{OCHO}$ sont les meilleurs candidats d'un point de vue thermodynamique pour augmenter les rendements de dismutation. En particulier, ces derniers étant aprotiques, la perte de rendement (« faradique ») par déshydrogénation est évitée, tout comme la nécessité d'avoir un autre accepteur d'oxygène comme Na^+ puisque le ratio formiate/bore est unitaire.

2.7. Dismutation des mono(formyloxy)boranes ($\text{R}_2\text{B}-\text{OCHO}$)

2.7.1. Synthèse des mono(formyloxy)borane

Les mono(formyloxy)boranes peuvent être synthétisés par déshydrogénation de l'AF par le dialkylborane ($\text{R}_2\text{B}-\text{H}$) correspondant. A température ambiante, le dégagement de H_2 gazeux est extrêmement rapide dans le THF, les solvants chlorés (CHCl_3 et CH_2Cl_2) ou le toluène et plus lent dans l'acétonitrile du fait de la faible solubilité des hydroboranes (9-BBN ou Cy_2BH). En pratique les synthèses sont conduites dans le chloroforme dans lequel les mono(formyloxy)boranes précipitent

instantanément sous forme de poudres blanches. La caractérisation est difficile car ces composés sont insolubles dans la majorité des solvants usuels. Néanmoins, BBN–OCHO (**10**) se solubilise en présence d'un large excès de THF après chauffage à 80 °C vraisemblablement en raison de la formation de l'adduit de Lewis BBNOCHO(THF) comme en témoigne l'unique résonance ^{11}B obtenue (15 ppm).^[49] Il est à noter qu'un tel comportement n'est pas observé dans l'acétonitrile, qui possède également des propriétés de base de Lewis, mais qui ne permet pas la solubilisation du monoformiate de bore, même après chauffage à 130 °C.

Dans le cas du dérivé du dicyclohexylborane, $\text{C}_2\text{B-OCHO}$ n'a pu être redissous dans le THF. Cependant, lorsque ce dernier est synthétisé dans le THF, à la place d'une poudre amorphe, de larges cristaux se forment spontanément à la température ambiante dont la structure cristalline a pu être résolue par DRX. Celle-ci confirme la formation de $\text{C}_2\text{B-OCHO}$ qui possède une structure hexamérique à l'état solide dans laquelle chacun des formiates est pontant et se lie à deux atomes de bore, formant ainsi un macrocycle centrosymétrique à 24 chaînons représenté sur la **Figure II-75** ci-dessous. Les six atomes de bore, les douze atomes d'oxygène et les six atomes de carbone des formiates sont dans un plan moyen ayant une déviation maximale de 0,17 Å (déviations moyennes 0,07 Å), l'ensemble constituant un anneau de forme assez irrégulière puisque quatre groupes CH des formiates sont dirigés vers l'intérieur, et deux vers l'extérieur. Les substituants cyclohexyle sont placés de part et d'autre de cet anneau.

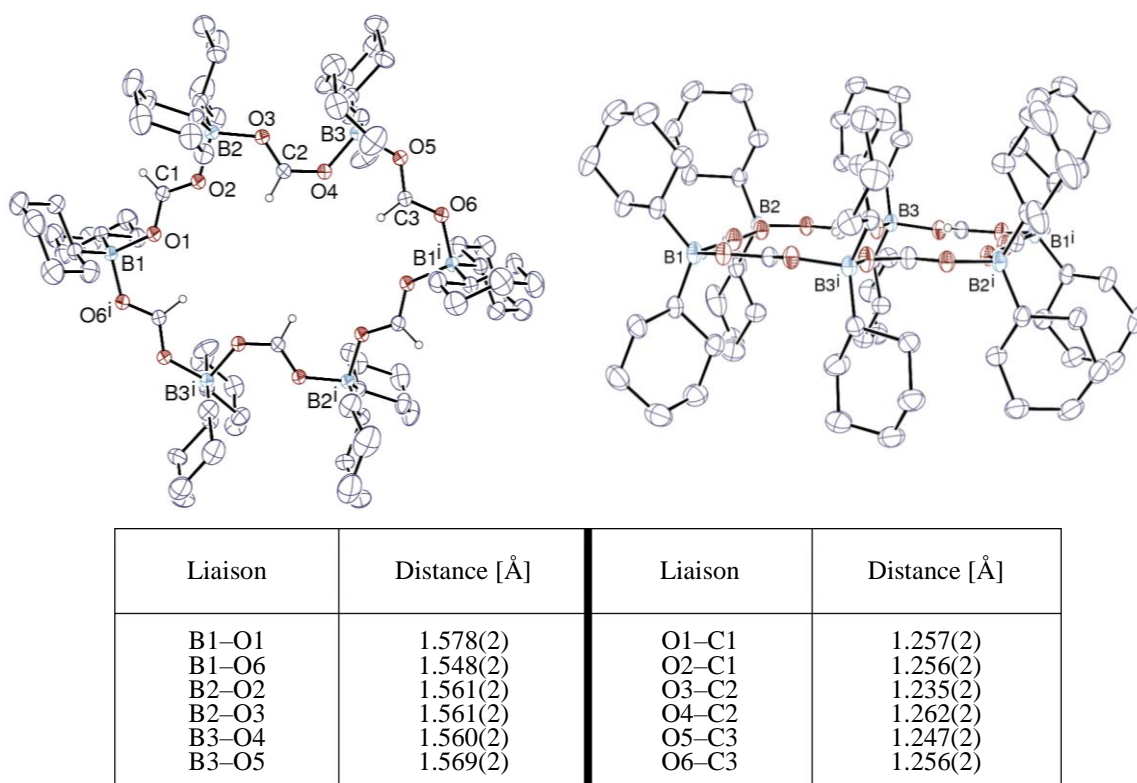


Figure II-75 : Représentation ORTEP de $[\text{C}_2\text{B-OCHO}]_6$. Le label i indique les atomes générés par le centre d'inversion.

Cette structure constitue le premier exemple d'un acyloxyborane dérivé du dicyclohexylborane dont la formulation hexamérique témoigne de la facilité avec laquelle ces composés peuvent former des adduits intermoléculaires du fait du caractère bidentate des ligands formiates et de l'acidité de Lewis prononcée des dialkylboranes. L'insolubilité de ces composés dans les solvants usuels, même coordinants comme l'acétonitrile ou le THF, en est probablement une bonne illustration car ces derniers ne doivent rester monomériques que transitoirement en solution pour atteindre, sous contrôle thermodynamique, des structures oligomériques. Bien qu'une structure comparable n'ait pu être mise en évidence à l'état solide pour BBN-OCHO (tous les essais de cristallisation étant restés infructueux, notamment dans le THF où le produit reste soluble après dissolution à chaud, *vide supra*), il est probable que le même type d'assemblage est présent. En effet, Köster *et al.* ont montré que divers mono(acyloxy)boranes RCO₂BBN sont dimériques à l'état solide et le restent à des degrés divers en solution diluée.^[49] Cet état de fait dépend largement des effets électroniques du groupement R de l'acide carboxylique, et dans une moindre mesure de son encombrement stérique. Plus la basicité de Lewis du carboxyle est importante, c'est-à-dire plus R est donneur, plus la formation de dimères tend à être favorisée et à persister en solution. Dans le THF, les acyloxyboranes BBN-OC(O)R sont également complexés par le solvant et les déplacements chimiques observés en RMN ¹¹B (13–15 ppm) sont en accord avec la valeur déterminée pour BBN-OCHO.

2.7.2. Thermolyse de BBNOCHO seul

En conséquence de l'insolubilité de BBNOCHO dans l'acétonitrile, même à chaud, sa thermolyse à 130 °C ne conduit à aucune évolution notable, en particulier le méthoxyborane BBN-OCH₃ n'est pas détecté en solution par RMN ¹H, même à l'état de traces. Dans le THF où pourtant le mono(formyloxy)borane se solubilise rapidement à chaud, un résultat similaire est obtenu après *ca.* 24 h à 130 °C. Néanmoins, des changements sont visibles quant au déplacement chimique des formiates passant d'un singulet large à 8,25 ppm à deux pics blindés vers 8,03 ppm associés à un/des composé(s) non identifié(s) à ce stade, résultant probablement de l'oligomérisation de BBN-OCHO. L'absence de dismutation des mono formiates de bore n'est en réalité que peu surprenante. D'une part parce que dans le THF les bis(formyloxy)borates ne dismutent pas non plus, et d'autre part parce qu'il est difficile d'imaginer un chemin réactionnel énergétiquement accessible qui permettrait de décomposer les formiates (**Figure II-76**). Le THF n'est en effet que trop peu donneur pour stabiliser un éventuel borénium formé par dissociation du résidu formiate de **10**. Par ailleurs, nous avons vu au chapitre II qu'une élimination β-H est cinétiquement inaccessible ($\Delta G^\ddagger_{\beta-H} > 40 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

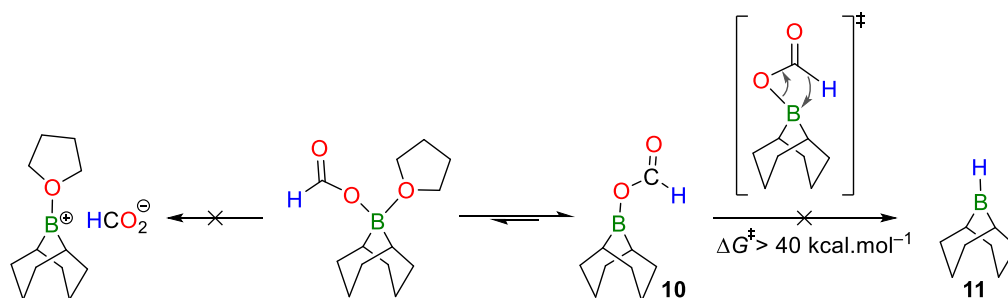


Figure II-76 : Impossibilité cinétique de la dismutation du mono(formyloxy)borane 10.

En se basant sur les résultats obtenus avec les bis(formyloxy)borates, nous avons fait l'hypothèse qu'associer le mono(formyloxy)borane BBN–OCHO à une base de Lewis neutre plus forte que le THF pourrait permettre d'une part de gagner en solubilité dans l'acétonitrile, et d'autre part de favoriser la dissociation du formiate et l'abstraction d'hydrure qui pourrait en découler, notamment dans un solvant dissociant tel que MeCN dans lequel la nucléophilie du formiate est exacerbée.

2.7.3. Thermolyse de BBNOCHO en présence de triéthylamine

En premier lieu, en présence d'un équivalent molaire de TEA, BBN–OCHO se solubilise dans l'acétonitrile après environ 10 min à 130 °C et la solution homogène obtenue prend une coloration jaune intense. Après 2 h de chauffage, le spectre ^{11}B démontre la formation majoritaire de deux espèces comportant des atomes de bore tétravalents (9,64 ppm et $-2,5$ ppm, environ 1 : 1). En RMN ^1H , la TEA est en partie protonée, les formiates résonnent à 8,44 ppm et un singulet large à 0,77 ppm caractéristique des protons en alpha d'un bore anionique sont observés. Ces dernières observations, en conjonction avec la première résonance en ^{11}B font que la présence de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, 7^-]$ dans le milieu réactionnel après 2 h de réaction est hautement probable.

Après 18 h de réaction, la conversion complète des formiates est atteinte et le méthoxyborane BBN–OCH₃ est visible en faible quantité (environ 30 % de rendement). En fin de réaction, les composés volatils se résument à la TEA libre et des traces du méthoxyborane. Les produits restant dans le tube RMN se répartissent entre le méthoxyborane et le diboroxane ($\delta(^{11}\text{B}) \approx 55$ ppm dans le THF) et le composé tétraédrique formé en début de réaction ($\delta(^{11}\text{B}) \approx -3,5$ ppm dans le THF). La structure de ce dernier, qui comprend environ la moitié des atomes de bore initialement introduits sous la forme de BBN–OCHO, a pu être déterminée par DRX à partir de cristaux obtenus par diffusion de pentane dans la solution de THF des composés non volatils. Il s'agit du trimère d'acétonitrile (**33**) qui forme un béta-diiminate chélatant un résidu 9-BBN par l'intermédiaire de deux atomes d'azote protonés (Figure II-77 ci-contre). La trimérisation de l'acétonitrile dans la sphère de coordination

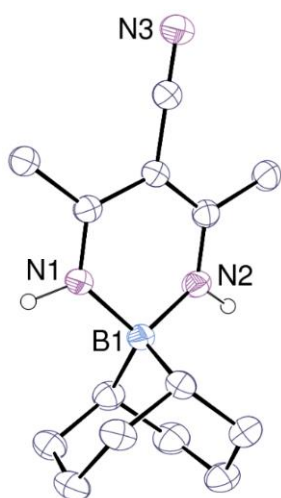


Figure II-77 : Représentation ORTEP de **33**

d'éléments du groupe 13 avait déjà été observé par Neueurmüller *et al.* avec le triméthylgallium^[50] (Me_3Ga) ou encore par Yalpani *et al.* en présence de trialkylboranes tels que Et_3B , Pr_3B ou encore des *B*-alkyl-9-BBN.^[51] En particulier, la thermolyse du *B*-(1-méthylbutyl)-9-BBN dans l'acétonitrile à 165 °C conduit après 70 h au même produit **33** (résonances caractéristiques : $\delta(^{11}\text{B}) = -2,5$ ppm et $\delta(^1\text{H}) = 0,55$ ppm), mais n'avait pas été obtenu sous forme cristalline. Notons que dans notre cas, l'acétonitrile étant deutéré, il se forme le chélate *ds*-**33** dans lequel les résonances ^1H des deux NH et méthyles ne sont pas observées.

La formation de **33** parallèlement à celle de $[\text{Et}_3\text{ND}^+, \mathbf{7}^-]$ indique en premier lieu que l'acétonitrile interagit avec les atomes de bore des dérivés du 9-BBN et que sa déprotonation conduit à la redistribution des formiates comme présenté sur la **Figure II-78**. La formation du méthoxyborane peut donc s'expliquer par la dismutation de $[\text{Et}_3\text{ND}^+, \mathbf{7}^-]$ dont nous avons déjà montré la faisabilité dans l'acétonitrile, mais qui présente le désavantage de conduire à la DH avec des rendements d'au moins 50 % (en accord avec le rendement d'environ 30 % obtenu à partir de BBN-OCHO).

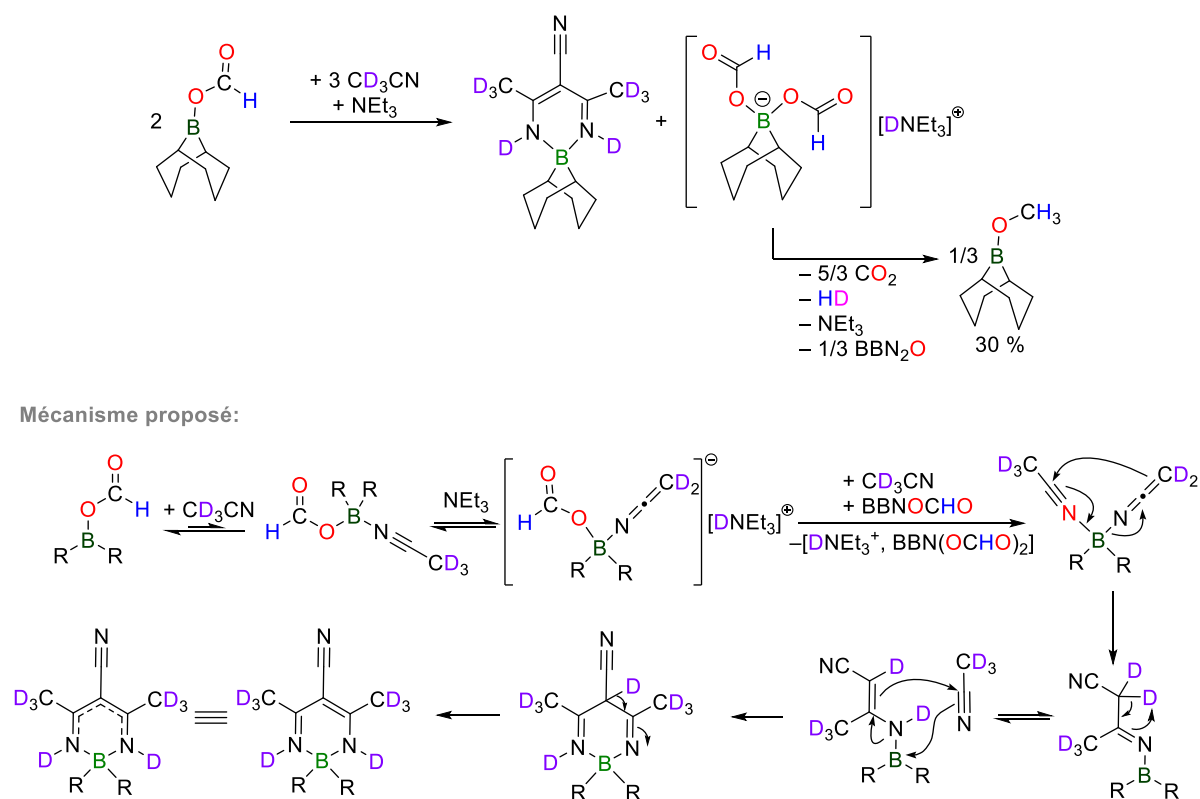


Figure II-78 : Formation du trimère d'acétonitrile **33** et proposition d'un mécanisme de formation.

2.7.4. Thermolyse de BBNOCHO en présence de pyridine

Pour éviter la trimérisation de l'acétonitrile dans la sphère de coordination du bore qui ramène la dismutation de BBN-OCHO à celle du bis(formyloxy)borate anionique correspondant, la pyridine qui possède un pK_a moins élevé que la TEA, mais qui forme des adduits stables avec BBN-OCHO (*vide supra*), a été testée. Comme attendu, lorsqu'un mélange équimolaire de BBN-OCHO et de pyridine est

chauffé dans l'acétonitrile à 130 °C, une solution homogène est obtenue en moins de 5 min dont l'analyse par RMN ^1H et ^{11}B démontre la formation quantitative de BBN(OCHO)(Pyr) **19** (la synthèse indépendante de **19** a été présentée plus haut) (**Figure II-79**).

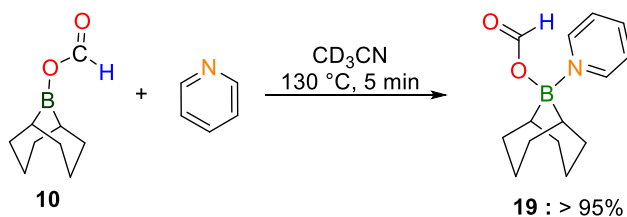


Figure II-79 : Formation de l'adduit **19** par réaction entre **10** et la pyridine.

En conséquence de la grande stabilité de l'adduit **19**, la thermolyse de ce dernier à 130 °C est très lente puisqu'après 16 h à 130 °C la conversion des formiates est inférieure à 10 % et seules des traces de BBN-OCH₃ sont observées. Lorsque la température est portée à 150 °C, les phénomènes dissociatifs deviennent plus favorables et après 24 h, BBN-OCH₃ est obtenu avec un rendement de 33 % et un taux de conversion des formiates de 48 %. Ainsi, si le rendement est ramené au nombre de formiates réellement décomposés, celui-ci atteint 67 %, ce qui représente à ce jour le plus haut rendement jamais atteint pour la dismutation d'un formiate de bore. Cependant, la sélectivité s'érode avec le temps car le rendement plafonne par la suite à 42 % après 48 h à 150 °C, période au bout de laquelle 88 % des formiates sont consommés (soit une sélectivité de 47 %, de 20 points plus faible qu'après 24 h). Au bout de 100 h, les formiates sont entièrement dégradés et BBN-OCH₃ est obtenu avec un rendement de 46 %. Il est possible que cette divergence entre conversion et rendement qui s'accroît aux temps longs soit le résultat de deux facteurs. En premier lieu, la trimérisation de MeCN (**33**) est observée, bien que dans une moindre mesure qu'avec la TEA, ce qui conduit mécaniquement à une diminution du rendement par DH. D'autre part, la température étant élevée, la décomposition des formiates par déshydratation conduisant à la formation de CO et BBNOH ne peut pas être exclue, surtout si celle-ci est catalysée par les produits de dismutation (e.g. BBN₂O).

L'analyse de la réaction par RMN ^1H et ^{11}B révèle que quel que soit le degré de conversion, la pyridine, contrairement à la TEA, interagit avec l'ensemble des composés borés présents dans le milieu réactionnel en formant des adduits observables dont la stabilité dépend de leur acidité de Lewis (**Figure II-80**). A température ambiante, une grande partie du méthoxyborane est en fait sous la forme de l'adduit BBN-OCH₃(Py) ($\delta(^1\text{H}) = 3,25\text{ ppm}$ et $\delta(^{11}\text{B}) = 32\text{ ppm}$ à 20 °C contre 3,72 ppm et 57 ppm pour BBN-OCH₃ libre) qui s'avère être labile. Le déplacement chimique apparent dépend en effet de la température de mesure (au niveau de la sonde RMN), et lorsque celle-ci est graduellement augmentée jusqu'à 80 °C, la résonance du résidu méthoxy se décale jusqu'à atteindre la valeur attendue pour BBN-OCH₃ libre (**Figure II-81**). Ce résultat démontre *a fortiori* qu'à 150 °C l'atome de bore du méthoxyborane est trigonal dans le milieu réactionnel.

La pyridine complexe également le diboroxane BBN_2O , mais à l'instar de BBNOCHO , l'acidité de Lewis de ce composé fait que l'adduit $\text{BBN}_2\text{O}(\text{Py})$ correspondant est stable entre 20 et 80 °C. En effet, le déplacement ^{11}B de ce complexe (30 ppm) ne varie pas sur cette plage de température. Néanmoins, la valeur de cette unique résonance indique qu'en présence de pyridine, le diboroxane est également impliqué dans un phénomène d'équilibration rapide comparé aux temps caractéristiques de la RMN. En suivant Yalpani et Köster, cet équilibre est un échange rapide de la pyridine qui passe d'un atome de bore à un autre dans BBN_2O , ce qui explique pourquoi la valeur du déplacement chimique est la moyenne de celles de composés trigonaux et tétraédriques du bore (**Figure II-81**).^[52]

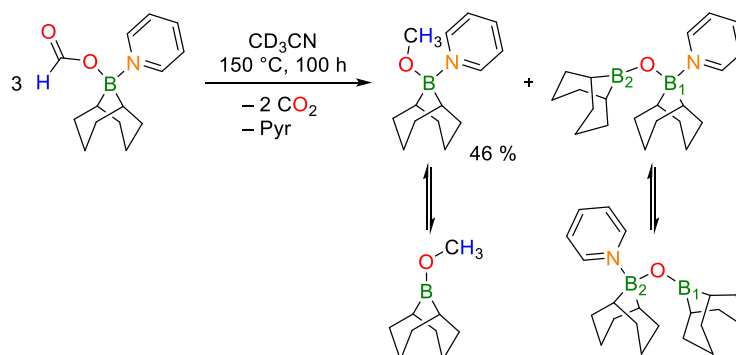


Figure II-80 : Dismutation du formiate dans l'adduit **19**.

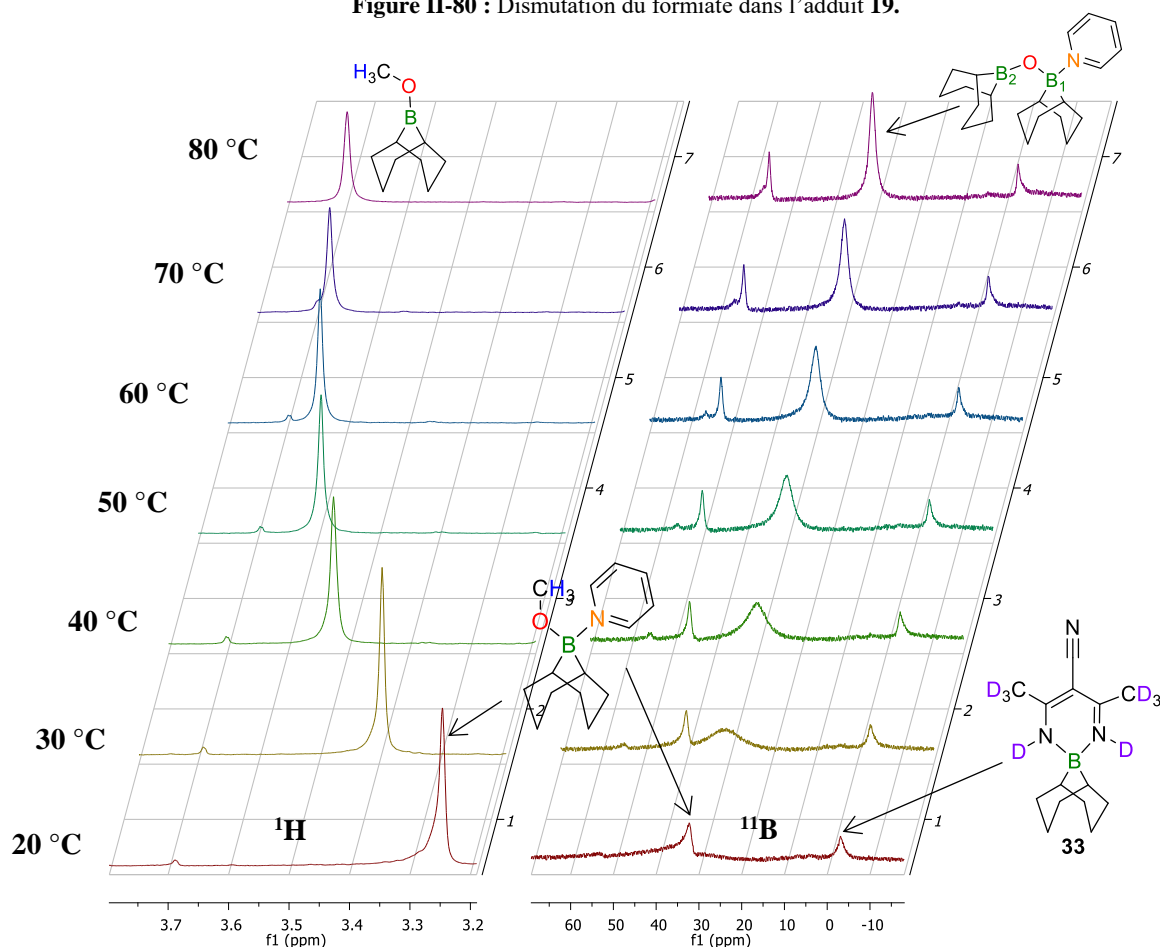


Figure II-81 : Spectres RMN ^1H (gauche) et ^{11}B (droite) du brut réactionnel après 100 h à 150 °C obtenus à des températures de mesure variables (20 °C-80 °C).

2.8. Proposition d'un mécanisme réactionnel : calculs DFT

L'ensemble des données expérimentales décrit dans les parties précédentes montrent que la dismutation des formiates de bore est générale pour les dérivés du 9-BBN si tant est qu'ils soient tétraédriques : sous forme de borate anioniques (bis(formyloxy)borates) ou d'adduits neutres (BBNOCHO(Py)). Le phénomène de dismutation des formiates étant fondamentalement réducteur, l'étude mécanistique qui va suivre s'attachera à préciser la nature de l'espèce cinétiquement compétente pour induire les transferts d'hydrures.

2.8.1. Considérations thermodynamiques

En premier lieu, notons que sous contrôle thermodynamique, la dismutation des formiates en CO₂ et méthoxyborane est la plus favorable (Eq. A, **Figure II-82**) à la fois comparée à la DH pure du bis(formyloxy)borate (Eq. C, endergonique) et à la dismutation en bisborylacétal intermédiaire (degré d'oxydation identique au formaldéhyde) et CO₂ (Eq. D, endergonique). Lorsque DH et dismutation sont couplées, comme c'est le cas avec les bis(formyloxy)borates protiques tels que [Et₃NH⁺, 7⁻], le bilan global devient énergétiquement très favorable ($\Delta G_{\text{calc}} < -10 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Eq. B).

D'un point de vue méthodologique, ces conclusions demeurent que les parties cationique et anionique des différents sels (e.g. [HNEt₃⁺, BBN(OCHO)₂⁻]) soient optimisées comme des paires d'ions dissociés et solvatés implicitement ($\{\text{HNEt}_3^+\}_{\text{solv}} + \{\text{BBN}(\text{OCHO})_2^-\}_{\text{solv}}$ dans MeCN, ΔG_{calc} en rouge) ou comme des paires d'ions intimes en interaction par liaisons hydrogène intermoléculaires (ΔG_{calc} en bleu) entre l'anion (BBN(OCHO)₂⁻) et le cation protoné (HNEt₃⁺). Néanmoins, la valeur absolue des enthalpies libres calculées entre ces deux modèles lorsqu'une étape de DH est mise en jeu (Eqs. B et C) varie significativement (*ca.* 20 kcal.mol⁻¹, mais sans changement de signe) du fait de la perte du gain enthalpique liée aux liaisons H qui n'est pas compensée (à 298 K) par le gain entropique. Conscients de ces limitations, nous avons dans la suite (et comme pour les autres SEP calculées avec les bis(formyloxy)borates) privilégié le modèle des paires d'ions dissociés, ce qui permet d'établir la réactivité intrinsèque des bis(formyloxy)borates anioniques en négligeant les interactions intermoléculaires entre cations (HNEt₃⁺ ou Na⁺) et les divers intermédiaires anioniques, qui peuvent se révéler extrêmement complexes (cf. structure cristalline de [Cs⁺, 7⁻], **Figure II-51** en page 111).

Cations (HNEt_3^+) et anions (borate et formiate) optimisés **séparément (paires d'ions dissociées)** ou **en interaction (paires d'ions intimes)**:

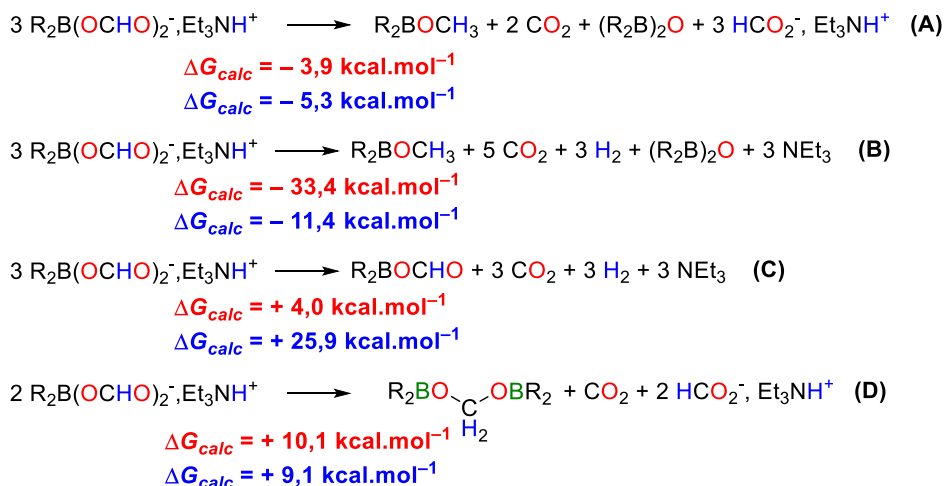


Figure II-82 : Thermodynamique de différentes réactions envisageables lors de la thermolyse du bis(formyloxy)borate d'ammonium [Et_3NH^+ , 7^-]. ($\text{R}_2\text{B} = \text{BBN}$)

Nous avons vu expérimentalement que la dismutation des formiates en dérivés du formaldéhyde est cinétiquement déterminante puisque ces derniers sont soit absents, soit observés en très faible quantité (sauf dans le cas particulier de $[\text{Cy}_3\text{PH}^+$, 7^-] par la formation de l'adduit **31** stable cinétiquement), ce qui est également en accord avec la thermodynamique évoquée précédemment (Equations A et D). Pour cette raison et au vu de la diversité des intermédiaires réactionnels possiblement mis en jeu, la majorité des calculs a été conduite sur cette première étape de réduction. Comme pour les hydroborations par transfert des aldéhydes, l'étape de réduction des formiates dans le processus de dismutation peut impliquer deux types de réducteurs, à savoir des borohydrures générés par décarboxylation des anions formiates ou ces derniers directement (chemin réactionnel de type MPV). La comparaison de ces deux mécanismes est présentée partiellement sur la **Figure II-83** ci-dessous puis sur la **Figure II-85** de manière plus détaillée.

2.8.2. Surface d'énergie potentielle de dismutation en négligeant la DH

A partir de deux équivalents de 7^- , la dissociation d'un des ligands formiate conduit à la formation du mono(formyloxy)borane BBNOCHO (acide de Lewis), qui peut s'associer à l'autre bis(formyloxy)borate 7^- pour former le dimère 34^- avec une enthalpie libre globale légèrement défavorable ($\Delta G = 4,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Dans le dimère 34^- , un des ligands formiate est pontant entre deux atomes de bore, ce qui conduit à l'augmentation de l'électrophilie de ce résidu comme en témoigne l'augmentation de la charge portée par l'atome de carbone dans le formiate $\mu^2(\text{O},\text{O}')\text{-HCO}_2^-$ ($Q_{\text{NBO}}(\text{C}_{\text{sp}2}) = +0,77\text{e}$) par rapport aux $\eta^1\text{-HCO}_2^-$ ($Q_{\text{NBO}}(\text{C}_{\text{sp}2}) = +0,71\text{e}$). Un transfert d'hydrure d'un des formiates monocoordinés au formiate pontant peut ainsi être envisagé et cette étape élémentaire conduit au bis(boryl)acétate anionique 35^- ($\Delta G = 7,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$), qui peut finalement se dissocier en $\text{CH}_2(\text{OBBN})_2$ et HCO_2^- ($+2,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à partir de 35^-). Néanmoins, l'état de transition connectant 34^-

et 35^- (TS_{34-35}) est haut en énergie, la barrière cinétique associée étant de $+43,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui est incompatible avec les conditions expérimentales appliquées lors des thermolyses. Remarquons que ce processus réducteur constitue une variante du mécanisme de type MPV impliquant usuellement des alcoolates de bore et surtout d'aluminium. En accord avec la valeur de cette barrière d'activation dans le cas des formiates de bore, la réduction de substrats organiques oxygénés présentant un degré d'oxydation du carbone supérieur à celui des carbonyles (e.g. des dérivés d'acides carboxyliques) par un tel mécanisme n'a jamais été rapportée expérimentalement.

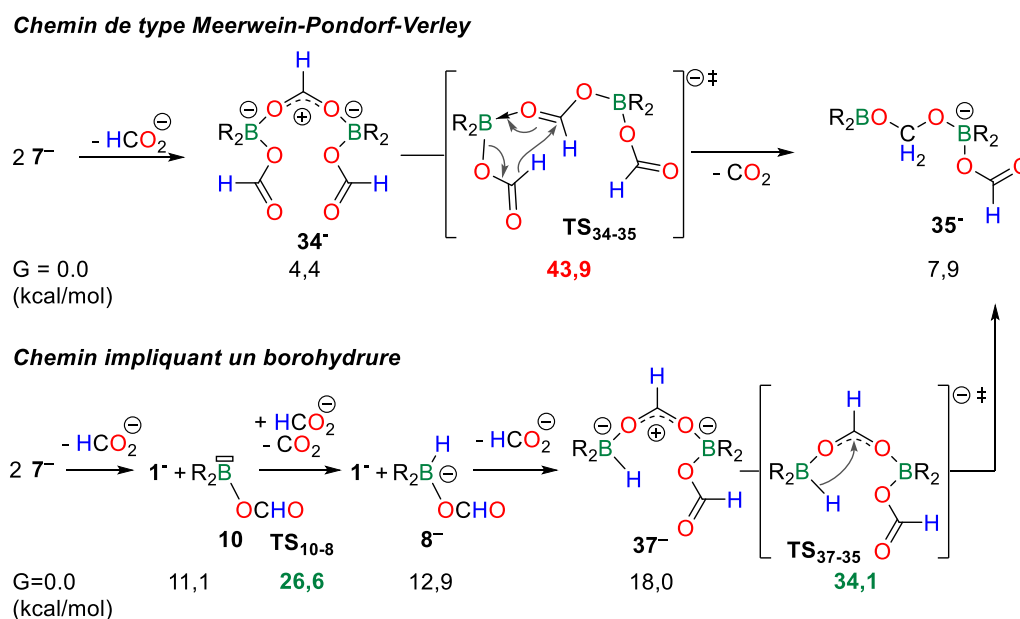


Figure II-83 : Mécanisme de dismutation des formiates de 7^- en bis(boryl)acétal 35^-

Alternativement, un mécanisme reposant sur la formation de borohydrures est favorisé. En effet, nous avons déjà vu que la formation de l'hydruroborate 8^- par l'abstraction en sphère externe de l'hydrure d'un anion formiate par le mono(formyloxy)borane BBNOCHO (**10**) (via TS_{10-8}) est accessible cinétiquement ($\Delta G^\ddagger = 26,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ à partir de 7^-). Par ailleurs, la présence d'un ligand formiate bidentate dans 8^- peut conduire, comme pour 34^- , au produit de dimérisation 37^- par complexation avec une molécule de BBNOCHO ($\Delta G = 18,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). La réduction du formiate pontant dans 37^- par transfert intramoléculaire de l'hydrure attaché au bore via le TS_{37-35} cyclique à 4 chaînons est ensuite relativement aisée puisque la barrière associée n'est que de $16,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (par rapport à 37^- ; $\Delta G^\ddagger = 34,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ce mode de réduction est donc plus favorable cinétiquement que la décarboxylation directe d'un formiate par un mécanisme de type MPV et l'énergie d'activation obtenue est compatible avec le fait que les thermolyses des bis(formyloxy)borates requiert plusieurs heures à $130 \text{ }^\circ\text{C}$. L'acétal anionique 35^- qui résulte de l'étape de réduction peut ensuite se dissocier pour donner $\text{CH}_2(\text{OBBN})_2$ qui peut par la suite être piégé en présence d'un nucléophile sous la forme d'adduits zwitterioniques tels que **30** ou **31**.

La formation des intermédiaires **30** et **31** lors des thermolyses respectivement de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ ou $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, \mathbf{7}^-]$, qui peuvent tous deux être obtenus indépendamment par hydroboration, respectivement de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ ou du CO_2 , suggère encore davantage qu'expérimentalement les formiates de bore sont des *précurseurs* de borohydrures puisque les surface d'hydroboration sont reliées à celle de dismutation. Une preuve expérimentale supplémentaire de la formation de liaisons B–H à partir des formiates de bore a été obtenue en conduisant la thermolyse de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ sous atmosphère de $^{13}\text{CO}_2$ (1 bar). Ce dernier étant isotopiquement enrichi, la détection de produits issus de sa réduction s'en trouve facilitée. Après 3 h à 130 °C dans l'acétonitrile, le borate initialement présent, $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$, est accompagné de son pendant marqué $[\text{Et}_3\text{NH}^+, ^{13}\text{C-}\mathbf{7}^-]$ (minoritaire) et du méthoxyborane $\text{BBN-O}^{12}\text{CH}_3$. Aux temps plus longs (9 h), la formation de $\text{BBN-O}^{13}\text{CH}_3$ devient évidente et coexistent alors en solution les formiates ainsi que les méthoxyboranes à la fois marqués et non marqués (**Figure II-84**).

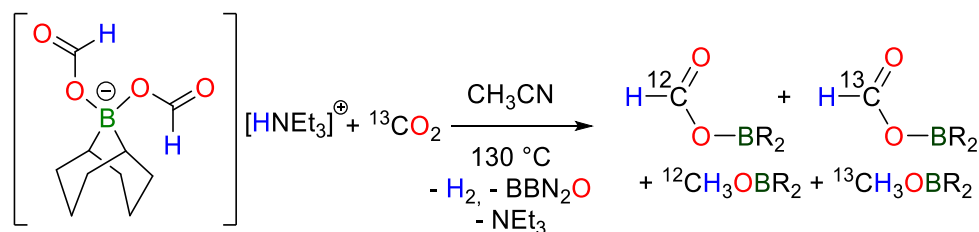


Figure II-84 : Thermolyse de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ sous atmosphère de $^{13}\text{CO}_2$

Ce résultat démontre qu'il existe un équilibre entre le CO_2 et les formiates HCO_2^- qui implique vraisemblablement le borohydrure BBN(H)OCHO^- en accord avec le fait que BH_4^- ou $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ sont également capables de réduire le CO_2 .^[29, 53] Il est en effet difficile de concevoir un chemin cinétiquement accessible dans lequel un formiate réduirait directement le CO_2 ($\text{HCO}_2^- + ^{13}\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}^{13}\text{CO}_2^- + \text{CO}_2$) par un mécanisme de type MPV. L'étape élémentaire $\mathbf{10} \rightarrow \mathbf{8}^-$ par l'intermédiaire du $\text{TS}_{10,8}$ est quant à elle en bon accord avec cette observation.

2.8.3. Surface d'énergie potentielle de dismutation incluant la DH

Remarquons que la discussion précédente omet la DH qui est néanmoins compétitive avec la dismutation des formiates, comme en témoignent d'une part les courbes présentées sur la **Figure II-63** en page 121, mais aussi la formation des adduits **30** ou **31** qui requiert la présence de TEA ou Cy_3P libre. Ainsi le mécanisme précédent s'applique aux bis(formyloxy)borates aprotiques tels que $[\text{Na}^+, \mathbf{7}^-]$ (où l'influence du cation alcalin n'est pas modélisée) et peut être affiné pour les bis(formyloxy)borates protiques en couplant DH et dismutation (**Figure II-85**). En fait, nous avons déjà montré que la DH du bis(formyloxy)borate de triéthylammonium $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ nécessite une énergie d'activation relativement faible ($\Delta G^\ddagger = 28,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans le cadre de la modélisation de paires d'ions séparés) qui justifie que

la DH précède la dismutation (partie en bleu).¹⁰ La décomposition d'un premier formiate par DH libère donc un équivalent du monoformiate trigonal BBN-OCHO qui participe ensuite en tant qu'AL à la dismutation de par la formation des dimères **34⁻** (à partir de **10**, en vert sur la **Figure II-85**) et/ou **37⁻** (à partir de **8⁻**) dont le devenir a été décrit précédemment. Notons toutefois qu'à l'instar du **TS₁₀₋₈**, **37⁻** peut être obtenu par abstraction de l'hydrure d'un formiate externe par le composé neutre **38** via le **TS₃₈₋₃₇**. L'énergie d'activation correspondante est très faible (+8,1 kcal.mol⁻¹) du fait de la forte électrophilie de l'atome de bore qui n'est substitué que par un formiate pontant. Néanmoins, la dissociation de **34⁻** en **38** est très endergonique (+22,8 kcal.mol⁻¹), ce qui semble favoriser une dissociation en plusieurs étapes à partir de **7⁻** (en bleu pointillé sur la **Figure II-85**) par un processus identique à celui observé pour la formation de **8⁻** via le **TS₁₀₋₈**.

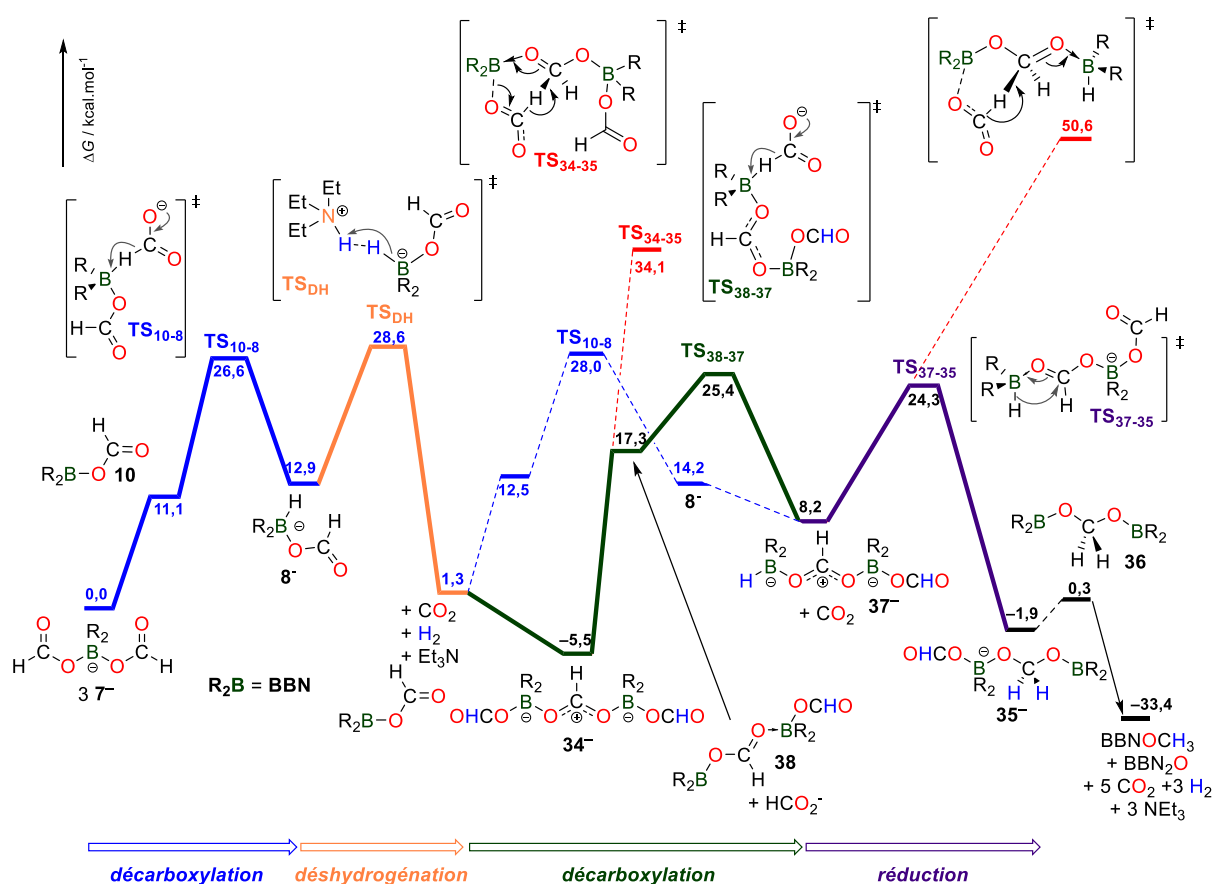


Figure II-85 : Surface d'énergie potentielle pour la dismutation de **7⁻** en **35⁻** prenant en compte la DH.

Plusieurs remarques peuvent être faites en comparant les énergies obtenues selon que la DH est intégrée dans le modèle (en précédant la dismutation) ou non. En premier lieu, l'implication de borohydrures comme réducteurs est dans tous les cas favorisée cinétiquement par rapport aux formiates

¹⁰ Si le modèle retenu est celui des paires d'ions intimes, la barrière de DH est de +35,9 kcal.mol⁻¹, soit environ 6 kcal.mol⁻¹ plus haute que dans l'autre modèle. La raison principale à cela est la perte, dans le TS, de l'interaction de contact par la liaison H intermoléculaire O---H-N entre les fragments cationiques et anioniques. La persistance de cette interaction à 130 °C en présence d'acétonitrile comme solvant (qui peut jouer le rôle d'accepteur de liaison H) reste une question non résolue à ce stade.

libres ou monocoordinés à un atome de bore. Lorsque la DH est prise en compte, l'énergie d'activation pour la dismutation des formiates en acétal est calculée entre l'état le plus stable et l'ET le plus haut, soit entre **34⁻** et **TS₃₈₋₃₇** et vaut 30,9 kcal.mol⁻¹ (contre 39,6 kcal.mol⁻¹ pour le chemin MPV à partir de **34⁻**). Si la dismutation précède la DH ou que celle-ci n'est pas envisageable (e.g. avec [Na⁺, **7⁻**]), l'écart maximal d'énergie est de 34,1 kcal.mol⁻¹ et correspond à la réduction intramoléculaire d'un formiate pontant par une liaison B–H (**TS₃₇₋₃₅**). Ce résultat est qualitativement en accord avec les résultats expérimentaux qui démontrent que la décomposition de [Et₃NH⁺, **7⁻**] est environ deux fois plus rapide que celle de [Na⁺, **7⁻**] et s'explique par le fait que la DH permet de générer « irréversiblement » l'acide de Lewis BBN–OCHO qui peut ainsi s'accumuler (ce qui n'est pas le cas si celui-ci est formé par simple dissociation de **7⁻**). Celui-ci est en effet requis pour la formation des espèces dimériques comportant un formiate pontant *de facto* activé et dont l'occurrence est également supportée par la structure RX de **31a** et par le suivi en RMN du ¹¹B des réactions thermolytiques.

Notons enfin que pour expliquer la formation du méthoxyborane par dismutation des anions formiates, les étapes de DH et de réduction sont nécessairement intriquées comme présenté sur la **Figure II-85** ci-dessus. En effet, si nous faisons l'hypothèse que ces deux processus sont successifs, c'est-à-dire qu'en premier lieu la moitié des formiates de [Et₃NH⁺, **7⁻**] sont décomposés par DH en CO₂, H₂ et TEA libre, alors il en résulterait une accumulation de BBN–OCHO. Or expérimentalement la dismutation de celui-ci n'est pas observée, même à très haute température (150 °C) et la formation d'oligomères insolubles est préférée. De plus, si la TEA est ajouté au mono(formyloxy)borane, nous avons vu que le trimère d'acétonitrile **33** est un des produits majoritairement formés, mais celui-ci n'est pas observé lors des thermolyses de [Et₃NH⁺, **7⁻**] prouvant ainsi que ces dernières ne peuvent se résumer à la génération de BBN–OCHO et de base libre comme le voudrait la séparation temporelle de la DH et de la dismutation. Ces observations sont supportées par les calculs DFT puisqu'à partir de BBN–OCHO il n'existe pas de chemin de réduction cinétiquement accessible (**Figure II-86**, $\Delta G^\ddagger > 39,2$ kcal.mol⁻¹ à partir de **10**) impliquant l'hydroborane BBN–H ou la forme dimérique (ouverte) **38**. Pour que la dismutation soit cinétiquement accessible, il faut pouvoir générer une concentration suffisante d'anions formiates libres par dissociation, et ceci ne peut se réaliser qu'en présence d'une base de Lewis suffisamment forte pour stabiliser une espèce trigonale du bore. Les anions formiates jouent eux-mêmes ce rôle dans les bis(formyloxy)borate, et probablement la pyridine dans BBNOCHO(Py).

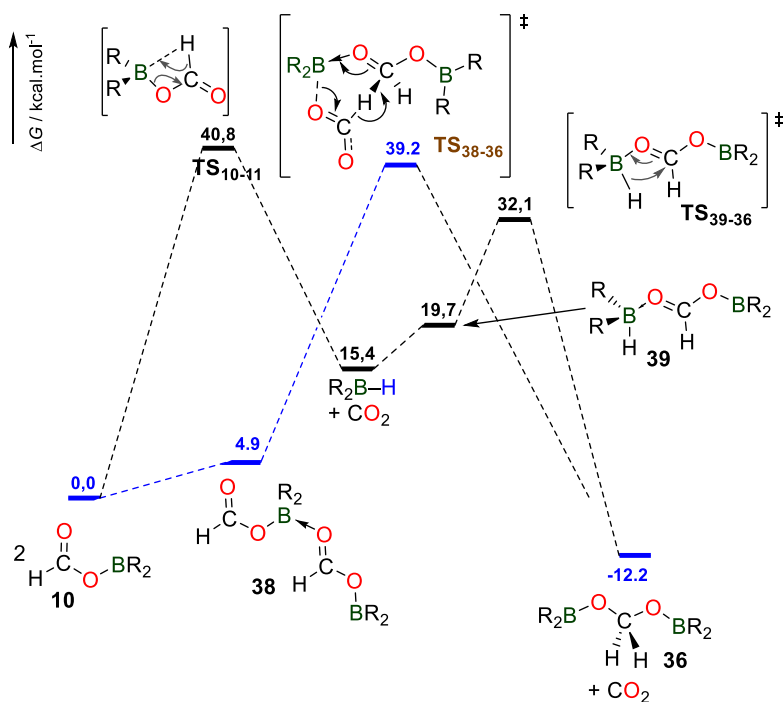


Figure II-86 : Surface d'énergie potentielle de dismutation du mono(formyloxy)borane **10** en acétal **36**.

3. Conclusions et perspectives

3.1. Conclusions

L'étude de la DH de l'AF catalysée par des bis(formyloxy)borates avait suggéré que la présence d'un oxydant organique en sus du seul AF pourrait conduire aux premières hydrogénations par transfert sans métal avec l'AF comme source d'hydrure (et de proton) stœchiométrique. Nous avons pu montrer qu'un chemin réducteur est bel et bien possible avec le benzaldéhyde, mais lorsque les borates sont en quantité catalytique, la DH est largement favorisée cinétiquement et les produits de réductions sont obtenus avec des rendements faibles. En conséquence, lorsque les bis(formyloxy)borates sont employés comme réducteurs stœchiométriques, l'obtention des alcoolates de bore dérivés d'aldéhydes non énolesables peut être rendue quantitative (par exemple avec $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$). Ces réductions constituent une nouvelle classe de réaction que l'on peut qualifier **d'hydroborations par transfert** par analogie avec les hydrogénations par transfert et dans lesquelles les formiates de bore doivent être vus comme des équivalents renouvelables de borohydrures. Elles complètent ainsi les hydrogénations d'aldéhydes stœchiométriques par les PLF pré-hydrogénées évoquées en introduction.

En étudiant les propriétés réductrices des formiates de bore en présence d'aldéhydes, nous avons découvert qu'un autre processus réducteur entre en compétition avec la réduction des carbonyles, à savoir la dismutation des anions formiates en dérivés méthoxy. Ce phénomène de dismutation est un cas particulier d'hydroboration par transfert de dérivés d'acide dans laquelle le réducteur et l'oxydant sont identiques et dont l'issue dépend principalement de la nature du contre cation du bis(formyloxy)borate.

Le mécanisme réactionnel proposé pour rendre compte de l'ensemble des observations expérimentales et qui est supporté par des calculs DFT s'appuie sur la génération de borohydrures anioniques tétravalents qui sont par la suite engagés tour à tour dans les processus de DH (lorsqu'elle est possible) et de réduction. La principale difficulté repose sur la génération d'une quantité suffisante d'espèces trigonales du bore à partir de complexes ate stables pour permettre à la fois la formation des borohydrures à partir de formiates libres, mais aussi pour activer l'électrophilie d'une autre partie des formiates par formation de dimères comportant un résidu formiate pontant. L'application de relativement hautes températures, dans un solvant dissociant, en conjonction du fait que les bis(formyloxy)borates sont anioniques facilitent ces phénomènes dissociatifs et conduisent à la dismutation. Les calculs DFT démontrent également que lorsqu'elle est accessible, la DH du contre ion protique facilite la dismutation en générant irréversiblement l'acide de Lewis BBNOCHO.

3.2. Perspectives

L'extension du concept d'hydroboration par transfert, pour la réduction de carbonyles ou de dérivés d'acides comme dans le cas de la dismutation, reposera essentiellement sur les mono(formyloxy)boranes ($R_2B-OCHO$) car ils sont aprotiques et présentent la juste stœchiométrie formiate/bore pour être engagés dans des processus réducteurs conduisant à des espèces trivalentes du bore (e.g. les alcoolates de bore, R_2B-OR'). Nous avons néanmoins vu qu'un chemin de réduction à partir de $R_2B-OCHO$ n'est pas accessible car la dissociation de l'anion formiate n'est pas envisageable thermodynamiquement.

En se basant sur le fait que les espèces tétraédriques du bore comme les bis(formyloxy)borates ou l'adduit neutre BBNOCHO(Pyr) sont quant à elles compétentes en réduction, il pourra être intéressant de générer des quantités catalytiques de telles espèces à partir des mono(formyloxy)boranes qui pourront alors participer à des réactions d'hydroboration par transfert. La **Figure II-87** ci-dessous résume cette idée dans le cas où le catalyseur est un carboxylate encombré (introduit par exemple sous forme de sel d'ammonium quaternaire – aprotique –) comme un pivalate. Celui-ci réagira avec $R_2B-OCHO$ pour donner le bis(acyloxy)borate correspondant, qui pourra alors réagir comme les bis(formyloxy)borates en générant un borohydrure réducteur par décarboxylation du formiate en sphère externe. Le catalyseur sera régénéré par sa dissociation de l'atome de bore, qui sera d'autant plus facile que le carboxylate est encombré, entraînant ainsi la libération du produits borylé.

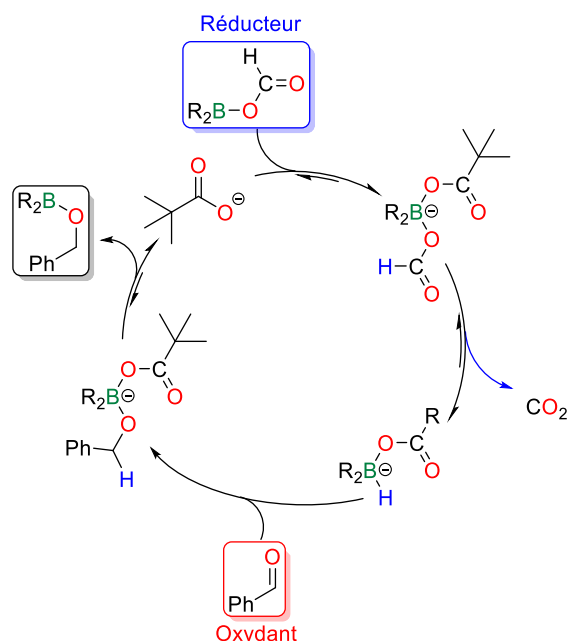


Figure II-87 : Utilisation d'un anion carboxylate (pivalate) comme catalyseur d'hydroboration par transfert d'aldéhydes

Une alternative consistera à utiliser un complexe métallique comme catalyseur d'hydroboration par transfert en déléguant les étapes de décarboxylation et de réduction dans la sphère de coordination du métal (**Figure II-88**). Ces étapes étant relativement bien documentées, le succès d'un tel protocole dépendra de la régénération de l'espèce active par transmétallation. Une telle preuve de concept pourra être réalisée en utilisant l'adduit BBNOCHO(Pyrr) (**19**), source soluble du monoformiate, comme réducteur. La faisabilité de cette approche est présentée dans la partie suivante, dans le cas des formiates de silicium.

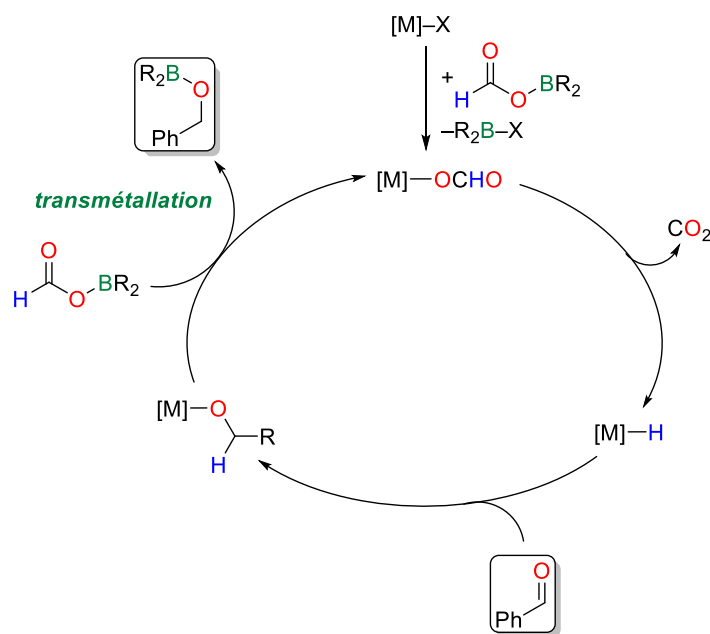


Figure II-88 : Hydroboration par transfert catalysée par un métal (de transition)

4. Références

- [1] H. C. Brown, J. S. Cha, B. Nazer, C. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 549-553.
- [2] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124.
- [3] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880-1881.
- [4] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Frohlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072-5074.
- [5] a) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018-10032; b) D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*; c) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400-6441.
- [6] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050-8053.
- [7] D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrell, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch, M. Ullrich, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338-12348.
- [8] a) J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3552-3557; b) Y. Wang, W. Chen, Z. Lu, Z. H. Li, H. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7496-7499.
- [9] K. Chernichenko, Á. Madarász, I. Pápai, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 718-723.
- [10] H. C. Brown, E. F. Knights, C. G. Scouten, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7765-7770.
- [11] F. L. Ramp, E. J. DeWitt, L. E. Trapasso, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4368-4372.
- [12] T. A. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701-10710.
- [13] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270*, 75-88.
- [14] M. T. Mock, R. G. Potter, D. M. Camaioni, J. Li, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, B. Twamley, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14454-14465.
- [15] Z. M. Heiden, A. P. Lathem, *Organometallics* **2015**, *34*, 1818-1827.
- [16] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019-1028.
- [17] A. J. M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3301-3303.
- [18] S. Mummadi, D. K. Unruh, J. Zhao, S. Li, C. Krempner, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3286-3289.
- [19] V. Morozova, P. Mayer, G. Berionni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14508-14512.
- [20] D. Richter, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1958-1961.
- [21] C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics* **2009**, *28*, 5233-5239.
- [22] J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728-15731.
- [23] a) M. Lindqvist, N. Samela, V. Sumerin, K. Chernichenko, M. Leskela, T. Repo, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4310-4312; b) L. E. Longobardi, C. Tang, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15723-15726.
- [24] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001-6003.
- [25] T. Mahdi, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15809-15812.
- [26] D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15813-15816.
- [27] D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10218-10222.
- [28] T. Mahdi, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8511-8514.
- [29] A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839-9843.
- [30] M.-A. Courtemanche, A. P. Pulis, E. Rochette, M.-A. Legare, D. W. Stephan, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9797-9800.
- [31] E. A. Romero, J. L. Peltier, R. Jazzar, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10563-10565.
- [32] W. A. Henderson, C. A. Streuli, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5791-5794.
- [33] M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, M. Sulkowski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 9-17.
- [34] M. Dąbrowski, T. Kliś, S. Luliński, I. Madura, J. Serwatowski, J. Zachara, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 31-37.
- [35] M. M. Midland, S. Greer, A. Tramontano, S. A. Zderic, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2352-2355.
- [36] J. H. Babler, S. J. Sarussi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3367-3369.
- [37] M. M. Midland, A. Tramontano, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1470-1471.
- [38] H. C. Brown, P. V. Ramachandran, J. Chandrasekharan, *Heteroat. Chem* **1995**, *6*, 117-131.
- [39] J.-S. P. Cha, Jae-Hyung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 1051-1052.

- [40] R. Cohen, C. R. Graves, S. T. Nguyen, J. M. L. Martin, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14796-14803.
- [41] H. B. Burgi, J. D. Dunitz, J. M. Lehn, G. Wipff, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1563-1572.
- [42] G. W. Gribble, *Org. Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 1062-1075.
- [43] H. C. Brown, E. Negishi, P. L. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3561-3567.
- [44] H. C. Brown, M. V. Rangaishenvi, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 15-30.
- [45] S. Savourey, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10466-10470.
- [46] T. Wang, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7007-7010.
- [47] S. Savourey, G. Lefevre, J.-C. Berthet, T. Cantat, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14033-14036.
- [48] R. Köster, G. Seidel, D. Bläser, R. Boese, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, *49*, 370-376.
- [49] M. Yalpani, R. Boese, K. Seevogel, R. Kouster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 47-50.
- [50] M. R. Kopp, T. Kräuter, A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Organometallics* **1998**, *17*, 4226-4231.
- [51] M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 15-22.
- [52] M. Yalpani, J. Serwatowski, R. Köster, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 3-7.
- [53] I. Knopf, C. C. Cummins, *Organometallics* **2015**, *34*, 1601-1603.

Partie III : Silicium

Chapitre 4 : Utilisation de formiates silylés en chimie de réduction – développement de protocoles d’hydrosilylation par transfert

1. Introduction générale

Le chapitre III a permis de poser les bases conceptuelles de ce que nous avons appelé des hydroborations par transfert, c’est-à-dire des réactions d’hydroboration ne nécessitant pas d’hydroboranes comme réactifs. Une variété de formiates de bore sous forme de bis(formyloxy)borates dérivés du 9-BBN permet en effet la réduction d’aldéhydes non énolisables ou d’anions formiates sans catalyseur. Néanmoins, des applications autres que purement fondamentales semblent difficiles à concevoir pour ces composés. Outre le fait qu’ils sont de manipulation difficile et de diversité structurale limitée (cf. problème avec le monoformiate BBN–OCHO), leur transformation est cantonnée à une plage de température élevée avec des rendements généralement médiocres du fait de réactions compétitives (e.g. DH quand le cation est protique). Pour pallier ces difficultés, nous nous sommes attachés à appliquer les raisonnements établis dans le groupe 13 au groupe 14 en développant des réactions d’**hydrosilylation par transfert** avec des formiates silylés ($R_3Si-OCHO$) comme substituts des hydrosilanes (R_3Si-H). L’objet de ce chapitre est ainsi de préciser l’intérêt et la faisabilité d’une telle approche.

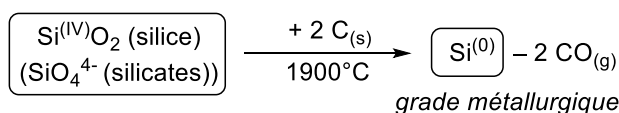
1.1. Méthodes de préparation des hydrosilanes dans l’industrie et au laboratoire

Les hydrosilanes, c’est-à-dire les composés organiques comportant au moins une liaison silicium–hydrogène (Si–H) sont largement utilisés dans divers secteurs industriels pour la réduction, la fonctionnalisation et/ou la protection de fonctions insaturées (liaisons C=C ; C=O ; C=N) par hydrosilylation.^[1] Cette classe de réaction chimique possède en effet l’avantage d’induire, en une seule étape, le transfert d’un hydrure (H^-) et d’un groupe silicié à un substrat organique. Cette dernière caractéristique est mise à profit notamment dans l’industrie des silicones pour la synthèse de silanes fonctionnalisés, la synthèse d’élastomères ou encore pour le couplage de silanes ou de siloxanes à des polymères organiques par hydrosilylation de fonctions alcène.^[2] De plus, l’hydrosilylation de liaisons C=O est une méthode courante de chimie organique pour la réduction des aldéhydes et des cétones, des dérivés d’acides carboxyliques ou encore du CO_2 .^[3]

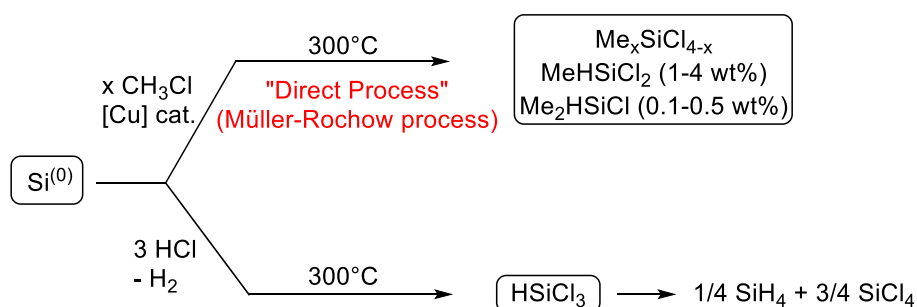
A l’instar de celui utilisant $NaBH_4$ (chapitre I), les procédés industriels employés à l’heure actuelle pour la préparation des hydrosilanes reposent exclusivement sur des voies de synthèse très énergivores impliquant une modification du degré d’oxydation du silicium. La **Figure III-1** ci-dessous présente ainsi les principales voies d’accès aux hydrosilanes et chlorosilanes dits « de base », à savoir

le trichlorosilane (HSiCl_3) et divers méthylchlorosilanes ($\text{Me}_x\text{SiCl}_{4-x}$; MeHSiCl_2 ou Me_2HSiCl). La préparation de ces derniers débute par une même étape, la réduction carbothermique de la silice SiO_2 ou de silicates SiO_4^{4-} (sources naturelles de silicium) à très haute température ($1900\text{ }^\circ\text{C}$).^[4] Cette réaction fait passer le degré d’oxydation formel du silicium de +IV à 0 et ceci justifie les conditions très dures employées pour la synthèse du silicium métal ($\text{Si}(0)$) ($E^0(\text{SiO}_{2(s)},\text{H}^+/\text{Si}_{(s)}) = -0,97\text{ V vs. ESH}$). Le $\text{Si}(0)$ est ensuite réoxydé en présence de chlorométhane (CH_3Cl) par le procédé Müller-Rochow à des températures de l’ordre de 200 à 300 $^\circ\text{C}$ ou par l’acide chlorhydrique (HCl) à 300 $^\circ\text{C}$ pour donner le trichlorosilane. Il apparaît ainsi que l’obtention des silanes de base, à partir desquels tous les dérivés organiques du silicium sont obtenus par fonctionnalisation (étape 3, **Figure III-1**), repose sur une séquence réactionnelle énergétiquement défavorable de par la manipulation du degré d’oxydation du silicium selon : $\text{Si}(+IV) \rightarrow \text{Si}(0) \rightarrow \text{Si}(+IV)$.

1. Préparation du silicium métal par réduction carbothermique de la silice: **réduction**



2. Oxydation du silicium métal par le chlorométhane ou HCl : **oxydation**



3. Fonctionnalisation du trichlorosilane pour obtention des hydrosilanes de "spécialité"

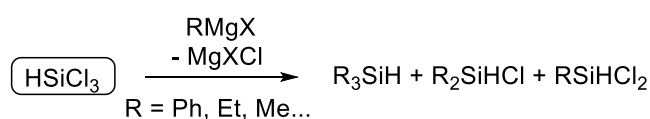
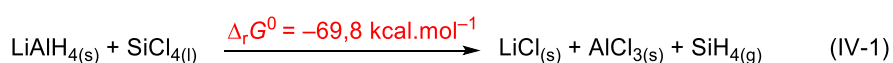


Figure III-1 : Procédés de préparation des silanes de « base » (sections 1 et 2) et fonctionnalisation du trichlorosilane pour l’obtention des hydrosilanes de spécialité (par ex. : le triéthylsilane, Et_3SiH).

En conséquence, la préparation des hydrosilanes bénéficierait du développement de procédés neutres d’un point de vue redox pour le silicium (degré d’oxydation +IV maintenu), c’est-à-dire qui ne seraient pas basés sur la réduction carbothermique de la silice. Des recherches sont actuellement menées en ce sens pour accéder aux chlorosilanes et plus précisément à SiCl_4 à partir de SiO_2 . Il est connu depuis les années 50 que la silice SiO_2 peut être fonctionnalisée directement en présence d’alcool et de bases pour donner des orthosilicates de formule $\text{Si}(\text{OR})_4$ qui sont très usités en polymérisation inorganique par voie sol-gel.^[5] Il a également été montré récemment que ces silicates (notamment $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) peuvent être convertis avec de très bon rendements en tétrachlorosilane SiCl_4 en présence d’acide chlorhydrique.^[6]

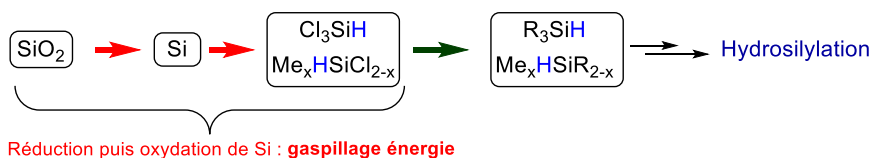
A l'instar du HSiCl_3 , SiCl_4 peut ensuite subir une ou plusieurs fonctionnalisations avec des réactifs de Grignard pour donner les chlorosilanes de spécialité ($\text{R}_x\text{SiCl}_{4-x}$). Il est ainsi possible d'obtenir les chlorosilanes à partir de la silice sans avoir recours à une étape coûteuse de réduction du silicium.

Néanmoins, la formation d'un hydrosilane à partir d'un chlorosilane est également une étape coûteuse en énergie puisqu'elle est basée sur l'utilisation d'hydrures du groupe principal tels que LiAlH_4 dont seul une partie du contenu énergétique se retrouve dans l'hydrosilane.^[7] Par exemple, la formation de SiH_4 ou de Me_3SiH à partir de SiCl_4 (équation IV-1 ci-dessous) ou de Me_3SiCl (équation IV-2) et de LiAlH_4 sont largement exergoniques dans les conditions standard (respectivement $-69,8$ et $-125,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$; valeurs calculées à partir des données du NIST). Une grande partie de l'énergie contenue dans LiAlH_4 est donc perdue, notamment sous forme de chaleur.



Comme pour NaBH_4 , LiAlH_4 est produit par l'intermédiaire de procédés énergivores, le plus souvent à haute température à partir du trichlorure d'aluminium AlCl_3 et de l'hydrure de lithium, LiH , lui-même produit industriellement par réaction entre le lithium métallique fondu et de l'hydrogène moléculaire H_2 à hautes températures et pressions ($E^0(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V}$). Par ailleurs, la grande réactivité de LiAlH_4 en présence d'eau et la génération, en quantité stœchiométrique, de sels d'aluminium non recyclables en limite l'utilisation à grande échelle. Il n'existe donc pas à l'heure actuelle de procédés satisfaisants d'un point de vue énergétique et environnemental pour la préparation des hydrosilanes, pourtant indispensables aux réactions d'hydrosilylation. La **Figure III-2** ci-dessous résume les problèmes précités à savoir le passage par le silicium métal (section 1), ou l'alternative neutre d'un point de vue redox, mais qui nécessite l'utilisation de LiAlH_4 (section 2).

1. Synthèse d'hydrosilanes par réduction et oxydation du silicium :



2. Synthèse redox neutre d'hydrosilanes mais génération hydrure par LiAlH_4 :

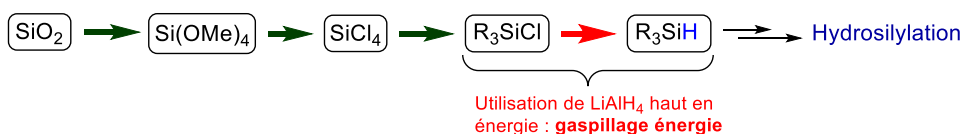


Figure III-2 : Résumé des problèmes liés à la préparation des hydrosilanes (sections 1 et 2).

Forts de ces constatations, nous nous proposons d’opérer un changement de paradigme en utilisant les formiates silylés ($R_3Si-OCHO$) en remplacement des hydrosilanes dans diverses réactions chimiques connues pour être caractéristiques de ces derniers (par exemple l’hydrosilylation de fonctions insaturées). Cette approche a pour conséquence directe la disparition des problèmes liés à la préparation des hydrosilanes puisque les formiates silylés peuvent être obtenus par une chaîne de réactions à la fois neutre d’un point de vue redox (Si(+IV) conservé) et leur synthèse à partir des chlorosilanes s’effectue très simplement à partir d’acide formique (HCO_2H) ou de l’un de ses dérivés (**Figure III-3**). L’acide formique, contrairement à $LiAlH_4$, est formé dans des conditions douces par électro-réduction du CO_2 à $2e^-$ ou par hydrogénation catalytique du CO_2 , ce qui a pour double conséquence de réintégrer le CO_2 dans une chaîne de valeur ajoutée et de diminuer grandement la demande énergétique de la présente approche.

Synthèse redox neutre de formiates silylés comme équivalents renouvelables d’hydrosilanes :

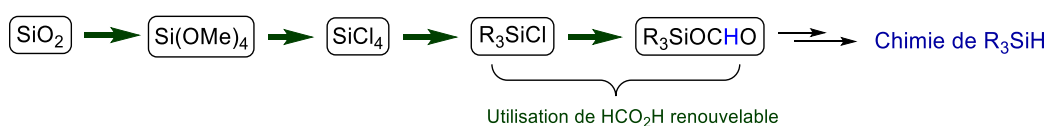


Figure III-3 : Présentation d’un éventuel procédé pour la préparation des formiates silylés.

L’intérêt d’utiliser un formiate silylé à la place de l’hydrosilane véritable correspondant se matérialise également lors des réactions d’hydrosilylation. La **Figure III-4** ci-dessous présente les bilans thermodynamiques obtenus par calculs DFT (M06-2X/6-31++G**) pour la réduction du benzaldéhyde par différents réducteurs. Tandis que l’hydrogénation par transfert avec l’acide formique est exergonique de $-13,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Eq. IV-3), une valeur amplement suffisante pour rendre la réaction quantitative comme discutée au Chap. I, le bilan d’hydrosilylation avec le triméthylsilane est environ 2 fois plus favorable ($\Delta G = -27,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$; Eq. IV-4). Me_3Si-H est donc plus réducteur que l’AF, mais son contenu énergétique est en réalité largement inutile pour la réduction de la vaste majorité des liaisons $C=O$. La réduction par le formiate silylé $Me_3Si-OCHO$ est plus équilibrée ($\Delta G = -13,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et cette valeur suggère qu’un tel réducteur possède des propriétés redox comparables à celles de l’AF.

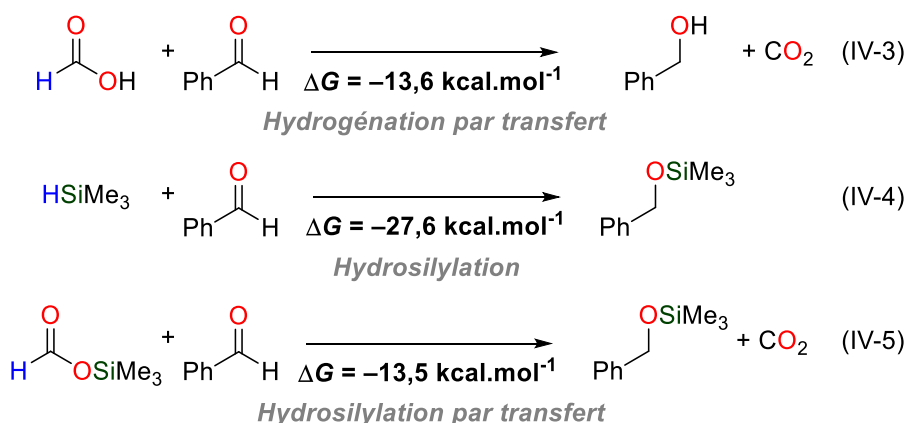


Figure III-4 : Thermodynamique de réduction du benzaldéhyde par différents réducteurs (M06-2X/6-31++G**).

Avec les réactions d'**hydrosilylation par transfert**, il est ainsi possible d'obtenir des produits d'hydrosilylation dans des conditions énergétiques plus favorables que par véritable hydrosilylation car les propriétés redox des formiates silylés sont mieux positionnées que celles des hydrosilanes pour la réduction de fonctions classiques de la chimie organique. Un corollaire à cela est qu'il n'est généralement pas envisageable de recycler le silicium après réduction si l'hydrosilylation n'est qu'à visée réductrice (et non de fonctionnalisation avec l'atome de silicium). Avec les formiates silylés, nous verrons qu'un tel protocole peut être énergétiquement viable. Notons enfin que contrairement à l'AF dont la déshydrogénation est souvent cinétiquement favorisée lors d'hydrogénations par transfert, les formiates de silicium étant aprotiques, une telle voie de décomposition est inaccessible lors des hydrosilylations par transfert.

1.2. Etat de l'art sur les réactions d'hydrosilylation par transfert

1.2.1. Hydrosilylation par transfert radicalaire d'alcènes, d'alcynes et de carbonyles

Historiquement, le terme d'hydrosilylation par transfert (*transfer hydrosilylation*) a été employé pour la première fois par Studer *et al.* à partir du début des années 2000 dans le cadre d'études portant sur le remplacement des hydrures d'étain toxiques (tel que l'hydrure de tributylétain $\text{Bu}_3\text{Sn-H}$) en chimie radicalaire. Plus précisément, les auteurs ont pu montrer que des cyclohexa-1,4-diènes (1,4-CHD) substitués en position 2 par des groupements silyles permettent d'effectuer des réactions de déshalogénéation, de désoxygénation ou encore de cyclisation radicalaire qui sont typiques des hydrures d'étain.^[8] En présence d'accepteurs de radicaux tels qu'un alcène ou un alcyne et d'un initiateur (par exemple l'AIBN, 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile)), les produits obtenus par réaction avec les 1,4-CHD silylés sont des produits d'hydrosilylation radicalaire (**Figure III-5**).^[9] Par exemple, le cyclohexène **I** réagit avec le 1,4-CHD **II** en présence d'AIBN (0,3 équivalent molaire par rapport à l'alcène) dans l'hexane à 85 °C pour donner le cyclohexane silylé **III** avec un rendement 60 %. Dans les mêmes conditions réactionnelles, le phenylacétylène (**IV**) est également réactif et le vinylsilane **V**, majoritairement sous la forme de l'isomère Z, est obtenu avec un bon rendement de 73 %.

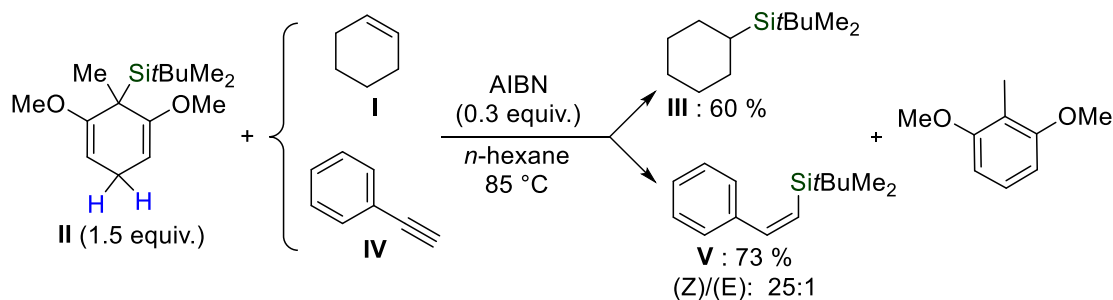


Figure III-5 : Exemples d'hydrosilylation radicalaire par transfert d'un alcène et d'un alcyne avec le 1,4-CHD **II**

Le mécanisme généralement accepté pour cette réaction est présenté sur la **Figure III-6** ci-dessous. L’initiation, typiquement par un peroxyde, conduit au radical délocalisé **VI** issu de l’abstraction d’un des hydrogènes du 1,4-CHD. La fragmentation de **VI** conduit au radical silyle R_3Si^\bullet qui peut alors s’additionner sur un accepteur insaturé tel qu’une oléfine pour donner le radical β -silylé **VII**. Ce dernier propage ensuite la chaîne par abstraction d’un hydrogène à partir d’une autre molécule de 1,4-CHD en générant concomitamment le produit d’hydrosilylation par transfert.

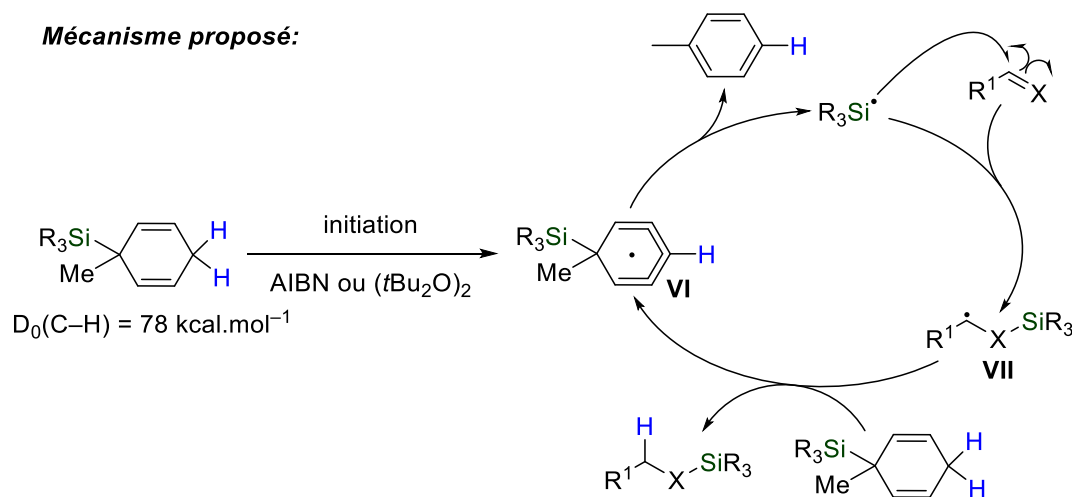


Figure III-6 : Mécanisme proposé pour l’hydrosilylation radicalaire par transfert avec les 1,4-CHD silylés.

Outre la fonctionnalisation des oléfines ou des alcynes, l’hydrosilylation radicalaire par transfert a pu être combinée à des cyclisations radicalaires. Ces réactions permettent spécifiquement l’utilisation de 1,4-CHD portant des groupements silylés non encombrés tels que le triméthylsilyle (TMS) (**VIII**, **Figure III-7**). Avec ce dernier et à 140 °C en présence de peroxyde de di-*tert*-butyle, le produit **X** cyclisé est obtenu avec un rendement de 73 % à partir du diène **IX**. Il a enfin été montré que des aldéhydes non aromatiques tels que le cyclohexanal (**XI**) ou encore des cétones telles que la cyclohexanone peuvent être réduits en leurs éther silylés correspondants (e.g. **XII**) par les 1,4-CHD dans des conditions relativement dures, en tube scellé à 140 °C dans l’hexane.

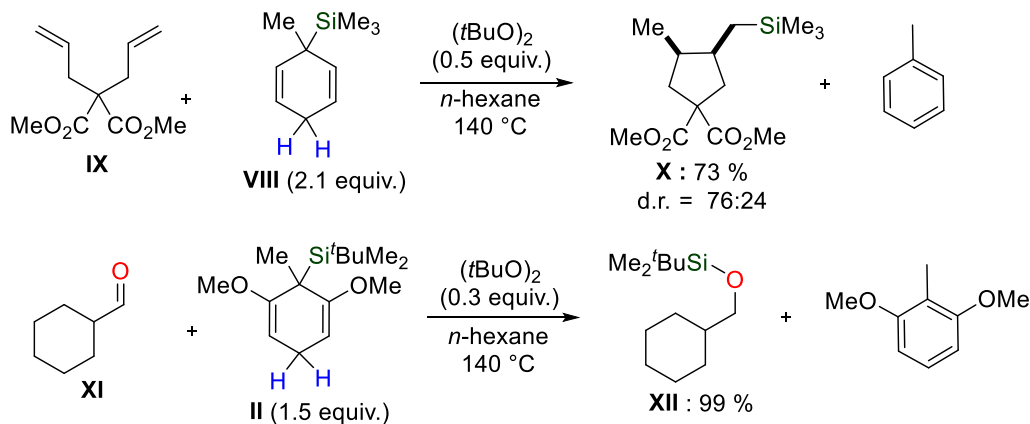
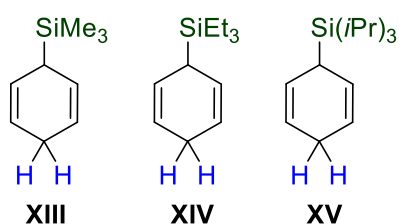


Figure III-7 : Hydrosilylation par transfert radicalaire avec les 1,4-CHD silylés **VIII** et **I**.

N'utilisant pas d'hydrosilane, l'ensemble de ces réactions est dénommé **hydrosilylation par transfert**. L'intérêt de cette méthodologie réside en ce qu'elle permet de contourner un problème bien connu en chimie radicalaire d'hydrosilylation, à savoir la difficulté de l'activation de la liaison Si-H par des radicaux alkyles ($D_0(\text{Si-H}) = 95 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans $\text{Me}_3\text{Si-H}$). Cette liaison est en effet remplacée par le groupement 1,4-CHD qui possède des hydrogènes facilement activables ($D_0(\text{C-H}) = 78 \text{ kcal.mol}^{-1}$) en position 2. Notons toutefois que la substitution du groupe silyle permet de moduler la force de la liaison Si-H comme en témoigne le réactif de Chatgililoglu ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}_3\text{Si-H}$, TTMSS) qui est très usité en chimie radicalaire ($D_0(\text{Si-H}) = 79 \text{ kcal.mol}^{-1}$).^[10]

1.2.2. Hydrosilylation par transfert de substrats organiques insaturés

La publication séminale dans le domaine de l'hydrosilylation ionique par transfert a été publiée en 2013.^[11] Il s'agissait dans ce premier rapport de montrer que divers 1,4-CHD substitués par des groupements triméthylsilyle (**XIII**), triéthylsilyle (**XIV**) ou encore triisopropylsilyle (**XV**) sont capables de libérer les hydrosilanes correspondants en présence d'un catalyseur acide de Lewis, à savoir le



tris(pentafluorophényl)borane ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$). Les auteurs ont ainsi pu montrer que **XIII**, un liquide dans les conditions normales de pression et température, en présence de 5 mol% de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ dans le dichlorométhane à température ambiante (TA), entraîne la libération du silane gazeux Me_3SiH ainsi que du benzène. La même

expérience conduite en rajoutant un alcène dans le milieu réactionnel, par exemple le 1-méthylcyclohexène (**XVI**) conduit au produit d'hydrosilylation **XVII** avec un rendement isolé de 87 % (**Figure III-8**). Le précurseur du triéthylsilane, Et_3SiH (**XIV**) permet aussi l'hydrosilylation par transfert d'alcènes, mais les réactions sont plus lentes qu'avec **XIII**. Le 1,4-CHD **XV** dans lequel le groupe silyle est très encombré ne peut transférer ce dernier à un substrat organique et seule la libération du silane $i\text{Pr}_3\text{Si-H}$ en solution est observée. La même réactivité a ensuite été étendue à des précurseurs du monosilane SiH_4 gazeux.^[12]

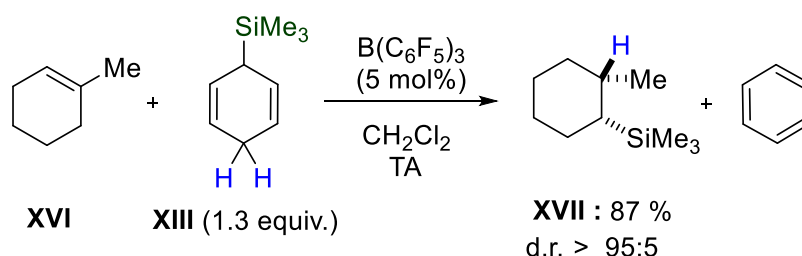


Figure III-8 : Hydrosilylation par transfert du 1-méthylcyclohexène catalysée par le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Comme suggéré par Oestreich et Simmoneau puis corroboré par des calculs DFT^[13], l'hydrosilylation ionique par transfert d'alcènes consiste en deux cycles catalytiques consécutifs, tous deux promus par le même catalyseur, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**Figure III-9**). En premier lieu, le borane se coordine

réversiblement au groupement méthylène C–H du 1,4-CHD. Cet équilibre conduit à l’abstraction de l’atome d’hydrogène pour former le cation cyclohexadiényle **XVIII** stabilisé par mésomérie et par la présence du silicium (effet β). Le borohydrure $[\text{H}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ réduit ensuite rapidement le cation silylium en hydrosilane $\text{R}_3\text{Si}-\text{H}$ avec la libération de l’arène aromatique comme force motrice. Le second cycle (cycle II, à droite sur la **Figure III-9**) consiste en une hydrosilylation classique catalysée par le borane électrodéficient que nous avons déjà décrite au chapitre I. La nouveauté de ces réactions ne réside donc pas dans l’étape d’hydrosilylation à proprement parler, mais bien dans la libération de l’hydrosilane véritable à partir des 1,4-CHD silylés catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

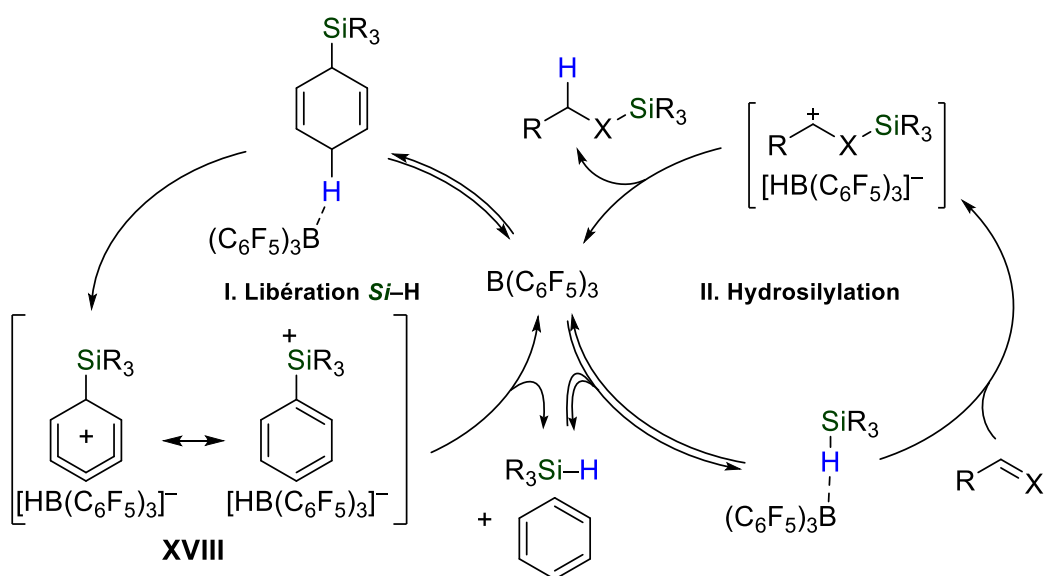


Figure III-9 : Mécanisme proposé pour l’hydrosilylation ionique par transfert catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

En conséquence du mécanisme proposé, tout substrat organique connu pour être réactif en hydrosilylation classique catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ peut en principe réagir en hydrosilylation par transfert en présence d’un 1,4-CHD silylé si tant est que le catalyseur n’est pas désactivé dans ces nouvelles conditions. A cet égard, le groupe d’Oestreich a montré que des alcynes non terminaux tels que le diphenylacétylène (**XIX**), des cétones (l’acétophénone **XX**) ou encore des imines encombrées (**XXI**) pouvaient subir une hydrosilylation par transfert avec **XIII** comme donneur d’hydrosilane.^[14] Néanmoins, du fait des propriétés coordinantes des cétones ou des imines (complexation σ avec le catalyseur acide de Lewis), les réactions avec celles-ci se font dans le benzène, à plus haute température que pour les alcènes et les alcynes (**Figure III-10** ci-dessous). Les aldéhydes ne sont quant à eux pas tolérés car ils désactivent totalement le catalyseur. Le même rapport montre également que des variations peuvent être introduites à la fois sur le catalyseur, mais aussi sur les précurseurs d’hydrosilanes.

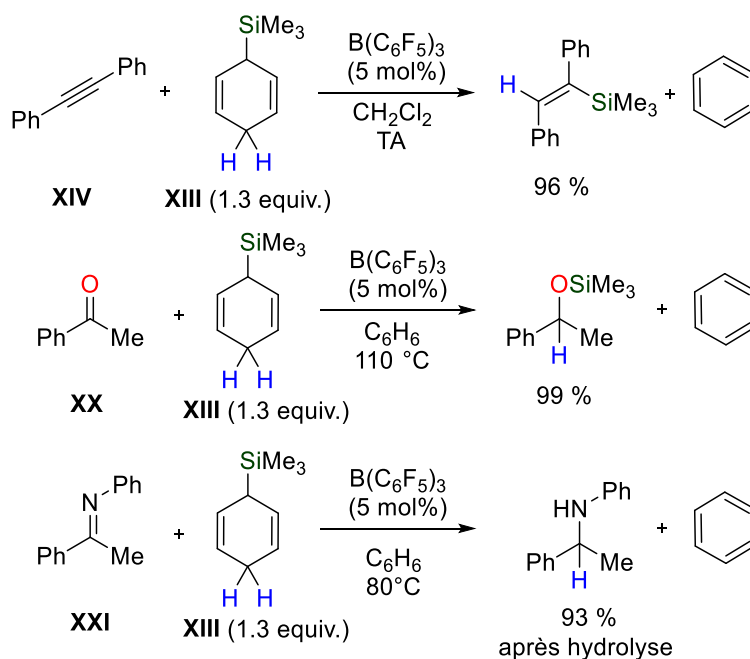


Figure III-10 : Hydrosilylation par transfert d'alcynes, de cétones et d'imines catalysé par le $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$

1.2.3. Couplage déshydrogénant par transfert : synthèse d'alcool silylés

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, le catalyseur employé dans les réactions d'hydrosilylation par transfert ionique catalyse en réalité deux réactions successives que sont la libération de l'hydrosilane à partir des 1,4-CHD silylés puis l'hydrosilylation directe de fonctions insaturées. En se basant sur ce schéma mécanistique, le groupe d'Oestreich a ainsi pu montrer que d'autres réactions typiques des hydrosilanes et catalysées par $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ pouvaient être effectuées en transfert à partir du précurseur silylé **XIII**. Par exemple, le couplage déshydrogénant entre des alcools et des hydrosilanes pour donner des alcools silylés (éther silylés) et de l'hydrogène (**Figure III-11**). L'intérêt de ces méthodes de couplage déshydrogénant, comparé à celui des méthodes classiques pour la silylation d'alcool utilisant des chlorosilanes ($\text{R}_3\text{Si-Cl}$) en combinaison d'amines repose sur leur grande économie d'atomes et la génération d'un gaz comme unique sous-produit de réaction. En effet, lorsqu'un chlorosilane est employé en silylation d'alcool, une quantité stœchiométrique de sels d'ammonium est générée, ce qui pose des problèmes de purification et de recyclage.

Ces difficultés ont été surmontées en utilisant **XIII** comme précurseur de l'hydrosilane gazeux $\text{Me}_3\text{Si-H}$, en présence du $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ (5 mol%) et d'alcools, primaires pour la plupart, à 0 °C dans le dichlorométhane.^[15] Dans ces conditions, l'octanol (**XXII**) est silylé avec un rendement de 89 % et seuls du benzène et de l'hydrogène sont obtenus comme sous-produits de la réaction. Notons toutefois que dans ce protocole, les alcools sont en fait rajoutés au minimum 30 min après le catalyseur et le précurseur d'hydrosilane de manière à minimiser la désactivation du catalyseur par complexation (forte) avec l'alcool et permettre ainsi la libération de l'hydrosilane. Ce système de couplage déshydrogénant par

transfert se ramène donc en réalité à deux réactions monotopes (**XIII** → Me₃Si–H puis Me₃Si–H → R–OSiMe₃).

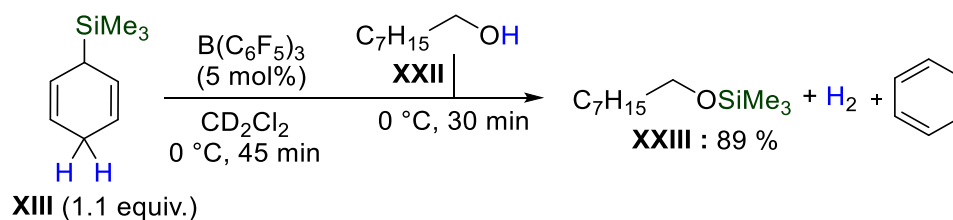


Figure III-11 : Couplage déshydrogénant par transfert de l’octanol (**XXII**) catalysé par le B(C₆F₅)₃.

En modifiant les conditions expérimentales établies pour les alcools primaires, les alcools secondaires peuvent également être silylés. Par exemple, les éthers silylés dérivés du (–)-menthol ou du cholestérol sont obtenus avec des rendements respectifs de 78 % et 95 %. Dans certains cas, une sur-réduction des alcools silylés en produits de désoxygénation saturés est observée.

1.3. Remarques sur la synthèse et la recyclabilité des 1,4-CHD silylés

Toutes les réactions de transfert d’hydrosilane mentionnées dans les parties précédentes reposent sur l’utilisation des 1,4-CHD silylés. La synthèse de ces derniers, quel que soit leur degré de substitution, s’effectue en premier lieu par déprotonation des 1,4-CHD en position bis-allylique (position 2) par une base forte (pK_a > 40) telle que le *tert*-butyllithium (^tBuLi) ou le *sec*-butyllithium (^sBuLi) en présence d’un additif comme la TMEDA (tétraméthyléthylènediamine) à basse température (typiquement – 78 °C). L’organolithien obtenu dans cette étape est ensuite mis en réaction avec un chlorosilane (par exemple le chlorotriméthysilane) pour donner les 1,4-CHD silylés tels que **XIII**. D’autres étapes peuvent être nécessaires si des 1,4-CHD silylés davantage substitués sont désirés (par exemple le composé **II** page 155).

Nous avons par ailleurs vu plus haut que toutes les réactions de transfert libèrent des composés aromatiques comme le benzène (lorsque **XIII** est employé) ou le diméthoxytoluène (à partir de **II**). Outre le problème de toxicité que peut représenter la manipulation de ces composés (par exemple le benzène est un cancérogène avéré), leur recyclage en 1,4-CHD par rupture de leur aromaticité requiert l’utilisation de réactifs au contenu énergétique très élevé.^[16] La réaction de Birch est en effet la méthode de choix pour effectuer ce type de transformation, mais celle-ci repose sur l’utilisation de métaux alcalins tels que le sodium, dans l’ammoniaque liquide à basse température et ceci pose à la fois des problèmes de sécurité (les métaux alcalins sont très réactifs, notamment avec l’eau), de coûts et d’efficacité énergétique. La **Figure III-12** ci-dessous résume ainsi la préparation du 1,4-CHD silylé **XIII** et une méthode théorique de recyclage des composés aromatiques générés dans les réactions de transfert.

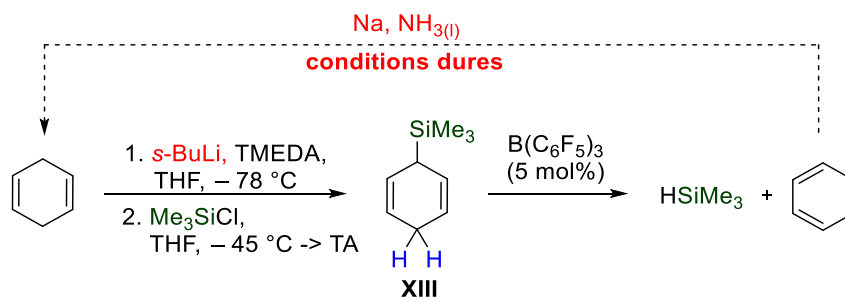


Figure III-12 : Préparation du cyclohexa-1,4-diène silylé (XIII) et recyclage énergivore du benzène libéré.

1.4. Conclusions

Cet état de l'art révèle que l'ensemble des systèmes connus à l'heure actuelle pour promouvoir des réactions de transfert d'hydrosilanes (en hydrosilylation ionique ou radicalaire et en couplage déshydrogénant) repose sur les cyclohexa-1,4-diènes silylés. Bien que ces derniers puissent être engagés dans des hydrosilylations par transfert avec des substrats organiques variés (alcènes, alcynes, carbonyles, alcools), leur préparation à partir des composés aromatiques correspondants nécessite des procédés coûteux en énergie. L'utilisation des 1,4-CHD silylés ne résout donc pas le problème de la préparation des hydrosilanes par les méthodes conventionnelles (e.g. LiAlH₄ + chlorosilane), mais possède l'avantage de faciliter des réactions de silylation avec des silanes gazeux tels que Me₃Si-H ou SiH₄ en utilisant des précurseurs liquides ou solides facilement manipulables.

Les formiates silylés possèdent quant à eux le potentiel de résoudre ces deux problèmes : d'une part leur préparation est aisée à partir d'acide formique renouvelable et ils peuvent également permettre de substituer les hydrosilanes gazeux par leurs analogues en phase condensée (par exemple Me₃Si-H → Me₃Si-OCHO).

Les développements qui vont suivre démontreront que les formiates silylés peuvent effectivement être utilisés comme équivalents d'hydrosilanes dans l'hydrosilylation d'aldéhydes puis dans le couplage déshydrogénant par transfert d'alcools et d'acides carboxyliques.

2. Hydrosilylation par transfert d’aldéhydes avec les formiates silylés

2.1. Synthèse et caractérisation des formiates silylés

Les formiates silylés tri-substitués peuvent être obtenus à partir des chlorosilanes correspondants (R_3Si-Cl) en présence d’acide formique et d’une base de Brønsted en quantité stœchiométrique (1^{re} génération). La triéthylamine est généralement la base de choix employée dans la majorité des synthèses des formiates de silicium qui sont obtenus, quelles que soient leurs propriétés stéréo-électroniques, avec de bons rendements après distillation fractionnée (environ 60 %). Par exemple, le formiate de triéthylsilyle (**1a**, TES) est formé avec la même efficacité que celui de triisopropylsilyle (**1e**, TIPS), très encombré, ou de triéthoxysilyle (**1d**, TEOS), fortement acide de Lewis (**Figure III-13**). Le formiate de triméthylsilyle (**1b**, TMS) est quant à lui préparé avec la pyridine comme base, dans un minimum d’éther diéthylique (Et_2O). En effet, celui-ci est volatil et possède un point d’ébullition proche de celui de la TEA (éb. 84–86 °C sous 1 atm contre 89,5 °C pour la TEA). Dans ces conditions, **1b** est isolé avec un rendement de 67 %. La pureté des produits obtenus par cette méthode est généralement supérieure à 90 %, mais les formiates sont le plus souvent contaminés par des quantités variables de silanol (R_3Si-OH) qui ne peuvent pas toujours être séparés par distillation fractionnée (formation d’azéotropes).

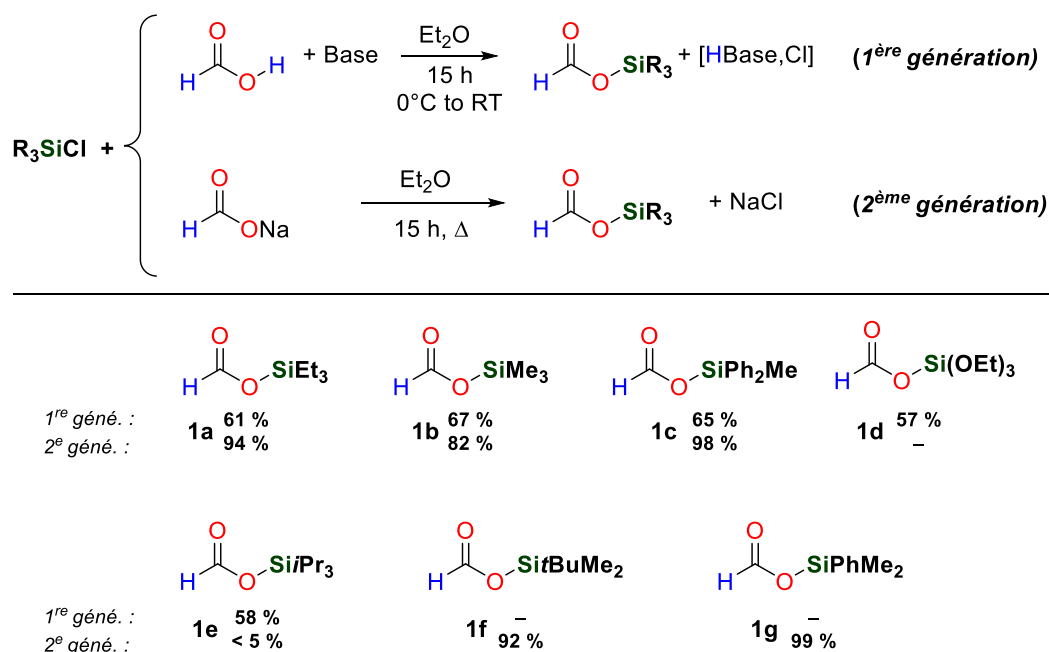


Figure III-13 : Synthèse des mono formiates silylés **1a-g** à partir de l’acide formique (1^{re} génération) ou du formiate de sodium anhydre (2^e génération).

Pour cette raison, nous avons également développé une voie d’accès aux formiates silylés à partir du formiate de sodium (HCO_2Na) anhydre (2^{ème} génération).^[17] Ce protocole nécessite de chauffer l’ensemble des réactifs à des températures supérieures à 50 °C (en tube scellé) et permet d’isoler les formiates silylés analytiquement purs avec d’excellents rendements (> 82 %) après filtration du chlorure de sodium. Contrairement au protocole avec l’acide formique, le chlorure de triisopropylsilyle (TIPS-

Cl) ne réagit pas dans ces conditions, même après 48 h 120 °C. Des diformiates silylés peuvent également être préparés avec d'excellents rendements (> 90 %) par cette méthode (**Figure III-14**). La conversion complète des dichlorosilanes encombrés nécessite toutefois des temps de réaction accrus comparés aux monoformiates susmentionnés (> 48 h à 90 °C pour **2c-d**).

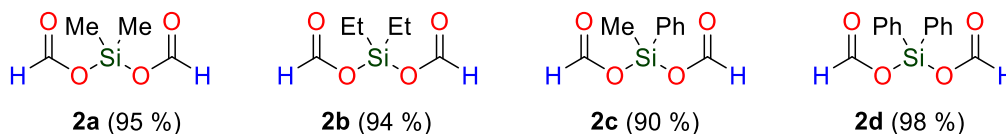


Figure III-14 : Bis(formyloxy)silanes formés à partir du formiate de sodium et du dichlorosilane correspondant.

Une autre voie classique de préparation des formiates silylés est l'hydrosilylation du CO₂, mais elle n'a pas été employée car l'application visée des formiates de silicium est précisément de fournir une alternative aux hydrosilanes.^[18]

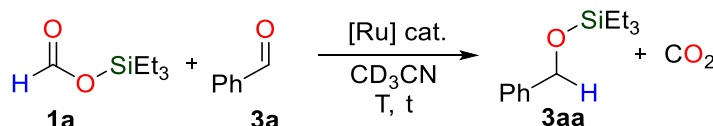
2.2. Optimisation du système catalytique d'hydrosilylation par transfert du benzaldéhyde

Pour évaluer la possibilité de transférer formellement un hydrosilane à partir des formiates silylés à un oxydant organique, nous avons initialement sélectionné le formiate de triéthylsilyle (**1a**) comme substitut de Et₃Si-H, classiquement utilisé en hydrosilylation de fonctions polaires. Le benzaldéhyde (**3a**, PhCHO) a été retenu comme oxydant modèle. Contrairement aux bis(formyloxy)borates du chapitre précédent, les formiates silylés sont thermiquement stables et le clivage des liaisons C-H et Si-O dans le résidu formiate non labile de **1a** nécessite l'assistance d'un catalyseur. Nous avons donc débuté notre étude en utilisant le complexe de ruthénium dimérique [(*p*-cymène)RuCl₂]₂ (**4**), lequel présente une activité catalytique en déshydrogénation de l'AF, c'est-à-dire un processus dans lequel la liaison C-H d'un formiate est clivée.^[19] En présence d'une quantité catalytique de **4** (2 mol% soit 4 mol% de ruthénium par rapport à **3a**), le benzaldéhyde est chauffé à 100 °C dans l'acétonitrile avec un excès de **1a** (2 équiv.). L'éther silylé correspondant (**3aa**) est obtenu sélectivement avec un rendement de 73 % (73 % de conversion) après 26 h à 100 °C (entrée 1, **Tableau III-1**). Dans le THF ou le benzène, la formation de **3aa** n'est pas observée et de faibles conversions du benzaldéhyde sont observées (< 20 %). Quel que soit le solvant, le catalyseur se désactive progressivement comme en témoignent l'apparition de particules noires insolubles (probablement du Ru⁽⁰⁾) et la stagnation de la conversion de **3a** au cours du temps.

De manière à augmenter l'activité mais aussi la stabilité du système catalytique, l'influence de divers ligands de type phosphine a été étudiée à 70 °C dans l'acétonitrile. L'ajout des monophosphines PPh₃ et PCy₃ (2 équiv par rapport à **4**) est sans effet sur l'activité catalytique (entrées 2 et 3) et la conversion reste négligeable après 22 h de réaction. Des résultats similaires sont obtenus avec les phosphines bidentées dppe (diphénylphosphinoéthane) et dppbz (diphénylphosphinobenzène), bien qu'avec la seconde l'éther silylé **3aa** soit obtenu avec un rendement d'environ 10 % après 22 h à 70 °C (entrée 4).

La phosphine tridentée $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (triphos) permet quant à elle un accroissement significatif de la productivité du complexe **4**. En effet, après 15 h à 70 °C, la conversion est de 20 % et après 22 h dans les mêmes conditions, l’ether silylé est obtenu sélectivement avec un rendement d’environ 90 % (entrée 6).

Tableau III-1 : Optimisation de l’hydrosilylation par transfert du benzaldéhyde avec $\text{Et}_3\text{Si-OCHO}$ (**1a**).



Entrée	[Ru] (mol%)	Ligand	Temps/T	Rendement ^[a] en 3aa [%]
1 ^[b]	[(<i>p</i> -cymène)RuCl ₂] ₂ (2)	–	26 h/100°C	73
2 ^[b]	[(<i>p</i> -cymène)RuCl ₂] ₂ (2)	PPh ₃	22 h/70°C	< 5
3 ^[b]	[(<i>p</i> -cymène)RuCl ₂] ₂ (2)	PCy ₃	22 h/70°C	< 5
4 ^[b]	[(<i>p</i> -cymène)RuCl ₂] ₂ (2)	dppbz	22 h/70°C	10
5 ^[b]	[(<i>p</i> -cymène)RuCl ₂] ₂ (2)	dppe	22 h/70°C	< 5
6 ^[b]	[(<i>p</i> -cymène)RuCl ₂] ₂ (2)	triphos	15 h/70°C 22 h/70 °C	20 90
7	[RuCp*(MeCN) ₃]PF ₆ (4)	triphos	48 h/100°C	< 5
8	RuCl ₂ (DMSO) ₄ (3)	triphos	1 h/ 95 °C	>95
9	Ru(Me-allyl) ₂ (COD) (4)	triphos	50min/70°C	>99
10	Ru(Me-allyl) ₂ (COD) (4)	–	7 h/70°C	>99
11	Ru(Me-allyl) ₂ (COD) (4)	dppp	3.5 h/70°C	>99
12	[Ru(TMM)(triphos)] (4)	–	1 h/70 °C	>99

Conditions réactionnelles : PhCHO (0,1 mmol), $\text{Et}_3\text{Si-OCHO}$ (0,12 mmol), MeCN (0,4 mL ; 0,25 M). [a] Rendements déterminés par RMN ¹H par rapport au mésitylène (10 µL). [b] 0,2 mmol de **1a**

D’autres complexes de ruthénium combiné au ligand tripode ont par la suite été évalués comme catalyseurs d’hydrosilylation par transfert du benzaldéhyde. Le complexe cationique $[\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$, connu pour activer les hydrosilanes par addition oxydante, est complètement inactif, qu’il soit introduit seul ou en présence de ligands phosphines (entrée 7). Le complexe monomérique $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$, insoluble dans MeCN à 70 °C, se solubilise rapidement en présence de triphos à 95 °C et catalyse efficacement la réduction de **3a**. L’ether silylé **3aa** est en effet obtenu quantitativement après 1 h de réaction alors qu’il n’est pas observé dans les mêmes conditions en l’absence de ligand. En fin de catalyse, nous avons pu montrer qu’une grande partie du ruthénium est stockée sous la forme du dimère $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{triphos})_2]\text{Cl}$ dont la structure a été confirmée par DRX. Ce complexe peut être préparé indépendamment par réaction entre $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ et le triphos dans le toluène.^[20]

Le complexe $[\text{Ru}(\text{Me-allyl})_2(\text{COD})]$ (**5**, COD = 1,5-cyclooctadiène) permet un accroissement significatif de la cinétique d'hydrosilylation par transfert avec **1a**. En présence de triphos et de 4 mol% de **5**, l'alcool benzylique silylé **3aa** est obtenu quantitativement après seulement 50 min à 70 °C (entrée 9). $[\text{Ru}(\text{Me-allyl})_2(\text{COD})]$ est intrinsèquement plus réactif que les complexes $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ ou $[(p\text{-cymène})\text{RuCl}_2]_2$ puisque l'activité catalytique se conserve également en l'absence de ligand. La réaction est dans ce cas quantitative après 7 h à 70 °C (entrée 10), alors qu'aucune conversion de **3a** n'est notée avec les dichlorures de ruthénium sans triphos (à 70 °C pour **4** et 95 °C pour $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$). Ce résultat suggère que la présence de chlorure est délétère pour l'activité catalytique.

Le suivi de la réaction par RMN du ^{31}P lorsque le triphos est utilisé comme ligand démontre qu'une grande partie de ce dernier n'est en réalité que dicoordiné à **5** (présence de singulets à environ $\delta_{\text{P}} = -26$ ppm caractéristique d'un $-\text{PPh}_2$ non coordonné). Ceci a été confirmé par l'analyse de la structure de cristaux formés spontanément dans le milieu catalytique qui sont ceux du complexe $[\text{Ru}(\text{Me-allyl})_2(\kappa^2\text{-triphos})]$ (**6**). Pour s'assurer de l'intérêt d'une coordination κ^3 du triphos, la diphosphine dppp (1,2-diphénylphosphinopropane) qui se coordine de la même façon que le triphos κ^2 (angles de morsure similaires) a été testé. L'activité catalytique de **5** en présence de dppp est ainsi plus faible qu'avec le triphos (3,5 h à 70 °C, entrée 11), ce qui suggère qu'au moins une espèce tricoordinée est formée dans le milieu réactionnel. En accord avec ces observations, le complexe $[\text{Ru}(\text{TMM})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**7**, TMM = triméthylèneméthane), qui a été synthétisé en combinant **5** et le triphos dans le toluène à 110 °C avec un rendement de 65 % (**Figure III-15**), permet la réduction quantitative de PhCHO en 1 h à 70 °C (entrée 12). Il est à noter que **7** est faiblement soluble dans l'acétonitrile et qu'ainsi l'activité réelle de ce catalyseur est probablement plus importante (charge effective à 70 °C < 4 mol%).

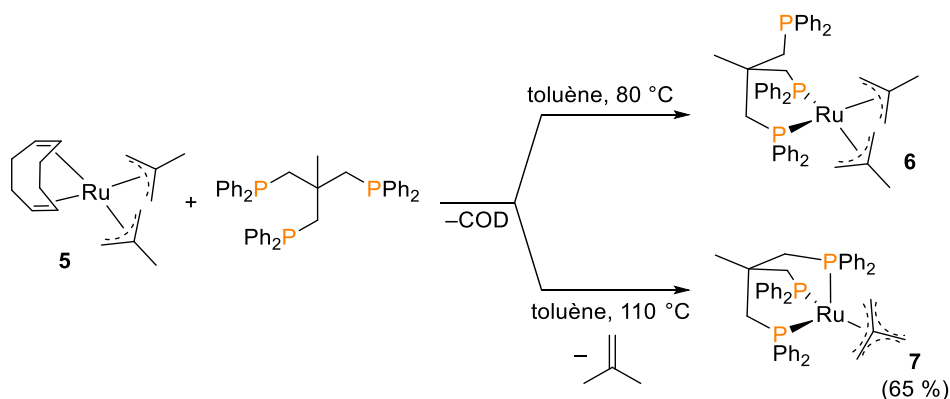


Figure III-15 : Synthèse des complexes $[\text{Ru}(\text{Me-allyl})_2(\kappa^2\text{-triphos})]$ (**6**) et $[\text{Ru}(\text{TMM})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**7**) à partir de **5** et du triphos.

L'ensemble de ces expériences d'optimisation suggère que l'activité catalytique d'hydrosilylation par transfert est d'autant plus importante que le système catalytique considéré (i) est dénué de chlorures (ii) contient le ligand triphos **tricoordiné** (κ^3 -triphos) et (iii) est soluble (vrai de manière générale). A cet effet, nous avons supposé qu'un complexe de ruthénium(II), supporté par le ligand triphos

tricoordiné et contenant un ou deux résidus formiates lié(s) au ruthénium devrait être actif en catalyse. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons synthétisé le complexe de structure similaire $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**8**) qui devrait en principe permettre de générer *in-situ* un complexe formiate après transmétallation avec un formiate de silicium (e.g. **1a**).

La synthèse du complexe **8**, décrite pour la première fois par Cole-Hamilton *et al.* en 2013,^[21] débute par la formation du complexe $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\text{PPh}_3)_3]$, à partir du précurseur commercial $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ et de $\text{NaOAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ puis le triphos est introduit par substitution des trois triphénylphosphines. Les auteurs ont ainsi obtenu le complexe **8** avec un rendement global de 55 % et la structure cristalline a été résolue par DRX pour le monohydrate **8**· H_2O . Nous avons mis au point une méthode de préparation alternative qui s’effectue en une seule étape à partir de composés tous commerciaux. En premier lieu, nous avons montré que le groupement TMM dans le complexe **7** peut subir une double protonolyse avec l’acide acétique. En présence de 2 équivalents molaires de ce dernier, le complexe **7** est en effet entièrement converti en **8** qui peut être isolé avec un rendement de 66 % (**Figure III-16**). Le complexe **7** étant d’après la **Figure III-15** ci-dessus formé à partir de **5** et du triphos, il est en fait possible de réaliser la coordination du ligand et la protonolyse du TMM (ou des résidus 2-méthylallyles) par l’acide acétique de manière monotope. Ainsi, lorsque le complexe **5** (commercial), le triphos et l’AcOH sont chauffés dans le THF pendant 15 h à 90 °C, le bis(acétoxy)ruthénium(II) **8** est isolé avec un rendement de 78 %. En solution, les deux acétates sont équivalents comme en témoignent les uniques résonances pour les méthyles des ligands acétates ($\delta_{\text{P}} = 1,87$ ppm et $\delta_{\text{C}} = 25,7$ ppm) ainsi que pour les trois phosphores ($\delta_{\text{P}} = 41,0$ ppm), ce qui traduit un échange rapide entre les modes de coordination κ^1 et κ^2 pour chacun des acétates. La formulation de **8** a été confirmée par DRX à partir de cristaux obtenus par diffusion de pentane dans une solution du complexe dans le dichlorométhane à température ambiante (**Figure III-17**). Il est à noter que cette méthode de préparation monotope du complexe **8** devrait pouvoir être transposée à d’autres acides carboxyliques, et plus généralement à d’autres ligands L_3 voire L_2 (dans ce cas, les deux carboxylates devraient être bidentates).^[22]

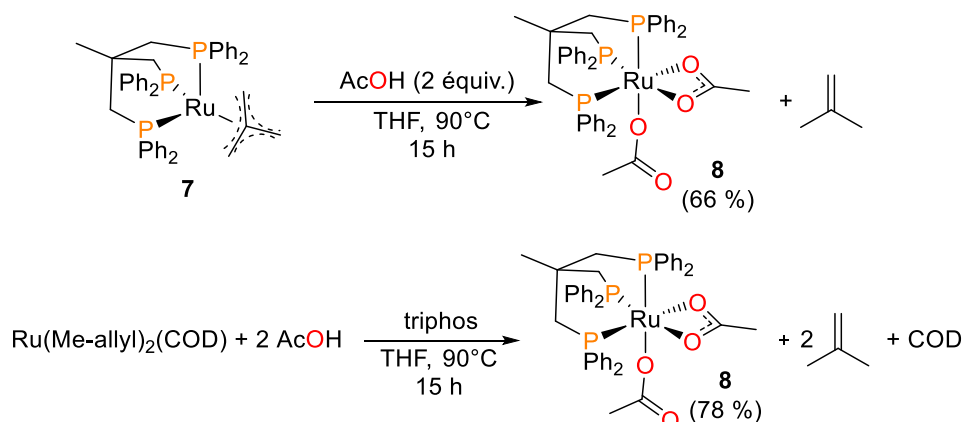


Figure III-16 : Protonolyse du TMM par l’acide acétique dans le complexe **7** (haut) et synthèse monotope du complexe **8** (bas).

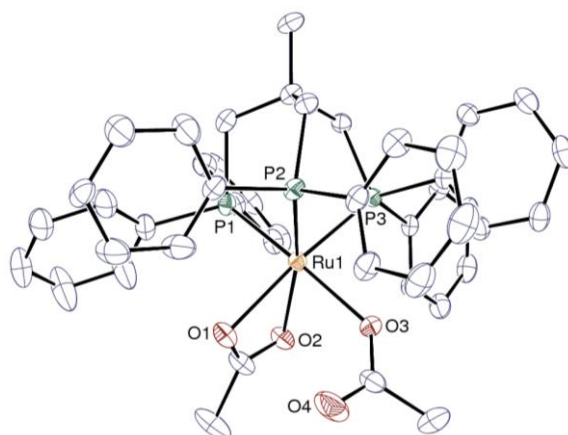
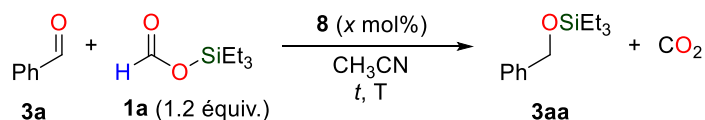


Figure III-17 : Représentation ORTEP du complexe $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**8**).

Le complexe **8** permet d'accélérer largement l'hydrosilylation du benzaldéhyde **3a** par transfert formel de $\text{Et}_3\text{Si-H}$ à partir de **1**. En effet, en conservant la charge catalytique de 4 mol% employée avec les autres précurseurs de ruthénium (Tableau III-1), l'éther silylé **3aa** est obtenu quantitativement en moins de 5 min à 70 °C (entrée 1, Tableau III-2) et en 30 min avec 2 mol% (entrée 2). Dans ce dernier cas, l'efficacité se conserve sur une plus grande échelle (0,5 mmol) puisque le produit **3aa** est obtenu avec un rendement isolé de 91 % après purification sur colonne de chromatographie, qui s'apparente davantage à une filtration du catalyseur qu'à une véritable séparation (voir Figure III-18 ci-dessous).

Tableau III-2 : Optimisation de l'hydrosilylation du benzaldéhyde par transfert avec **1a** catalysée par **8**



Entrée	x [mol%]	t ^[c] / T	Rendement en 3aa [%] ^[a]
1	4	5 min/70 °C	>99
2	2	0,5 h/70 °C	>99 (91) ^[b]
3	4	14 h/RT	>99
4	1	2,5 h/70 °C	66
5	2	4 h/50 °C	>99

Conditions réactionnelles : PhCHO (0,1 mmol), $\text{Et}_3\text{Si-OCHO}$ (0,12 mmol), MeCN (0,4 mL ; 0,25 M). [a] Rendements déterminés par RMN ^1H par rapport au mésitylène (10 μL). [b] rendement isolé après purification sur colonne de chromatographie (échelle 0,5 mmol). [c] Temps de réaction nécessaire pour obtenir la conversion complète de **3a**

L'intérêt des ligands acétates apparaît à température ambiante puisque **8** est suffisamment activé pour promouvoir la réduction de **3a** en *ca.* 14 h avec 4 mol% de **8** sans le moindre chauffage (entrée 3). Un tel comportement n'avait jamais été observé avec les complexes comportant les ligands réactifs chlorures ou allyles. En outre, alors que la réduction de PhCHO catalysée par $[(p\text{-cymène})\text{RuCl}_2]_2$ était inefficace dans le THF, les effets de solvant sont négligeables lorsque **8** est le catalyseur d'hydrosilylation par transfert. Ces résultats semblent indiquer qu'une période d'induction solvo-

dépendante pour générer une espèce active, par exemple le déplacement du TMM dans **7**, est inexistante à partir de **8**.

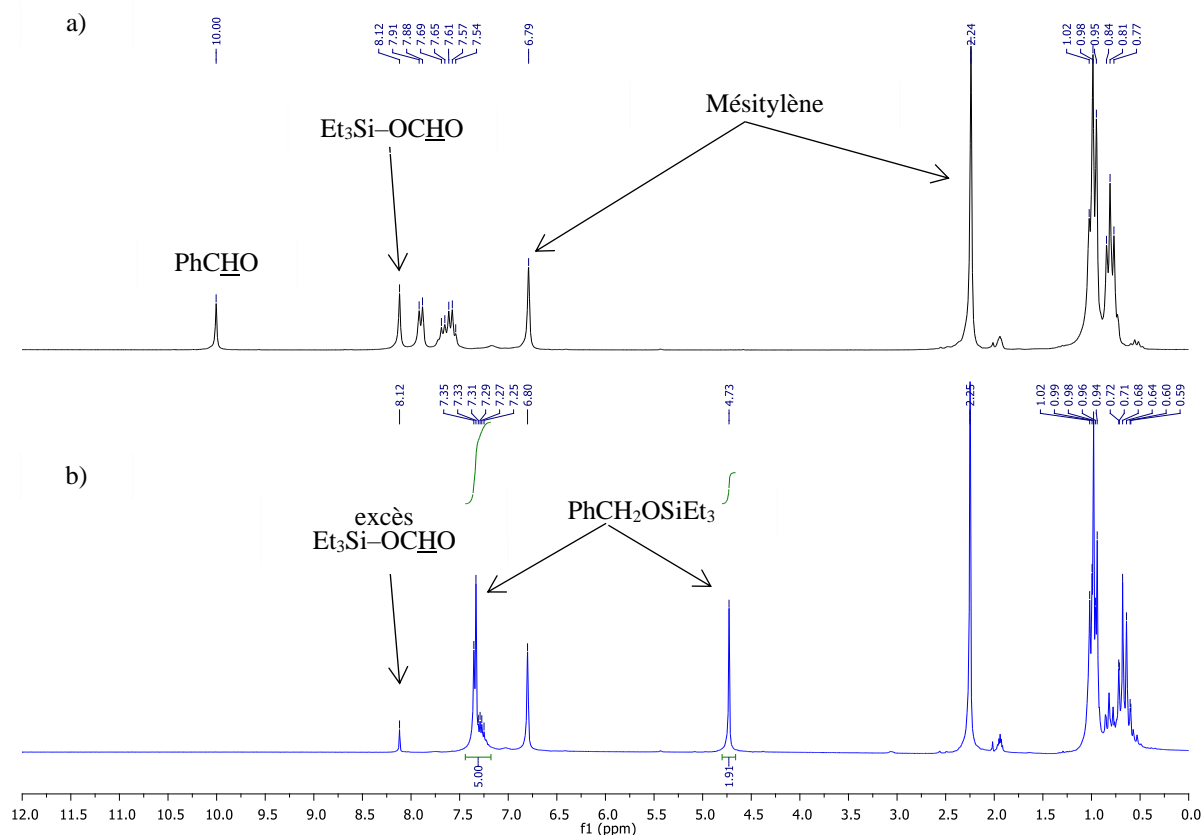


Figure III-18 : Spectres RMN ^1H typiquement obtenus pour l’hydrosilylation par transfert de PhCHO (**3a**) avec $\text{Et}_3\text{Si-OCHO}$ (**1a**) catalysée par **8** (2 mol%). a) Brut réactionnel avant chauffage (noir). b) Brut réactionnel après 30 min à 70 °C (bleu).

2.3. Hydrosilylation par transfert du benzaldéhyde : influence du formiate silylé

Une fois les conditions optimales établies, le transfert formel de différents hydrosilanes a été évalué en faisant réagir les formiates silylés correspondants avec PhCHO en présence d’une quantité catalytique de **8** (**Figure III-19**). A l’instar de **1a**, le formiate de triméthylsilyle $\text{Me}_3\text{Si-OCHO}$ (**1b**) réagit rapidement avec **3a** pour donner l’alcool protégé **3ab** avec un rendement quantitatif après 30 min à 70 °C. **1b** peut donc être considéré comme un équivalent synthétique du triméthylsilane $\text{Me}_3\text{Si-H}$ pour l’hydrosilylation (par transfert) d’aldéhydes. Cet hydrosilane étant gazeux dans les CNPT (eb. 6,7 °C) et très inflammable, son utilisation en chimie d’hydrosilylation est très peu développée. Il n’existe en effet à notre connaissance aucun rapport décrivant la réduction d’aldéhydes avec $\text{Me}_3\text{Si-H}$ à l’exception des travaux de Chatani et Murai sur la carbonylation réductrice d’aldéhydes.^[23] Remarquons que dans ce cadre, les auteurs ont dû développer un appareillage spécifique pour l’introduction du silane gazeux dans leur milieu réactionnel.^[24] **1b** étant quant à lui liquide dans les CNPT, sa manipulation s’en trouve largement facilitée, dans des conditions de sécurité accrue, ce qui permet donc d’entrevoir de nouvelles

voie d'introduction du groupement TMS en chimie organique qui enrichissent celles déjà offertes par les 1,4-CHD triméthylsilylés du groupe d'Oestreich.

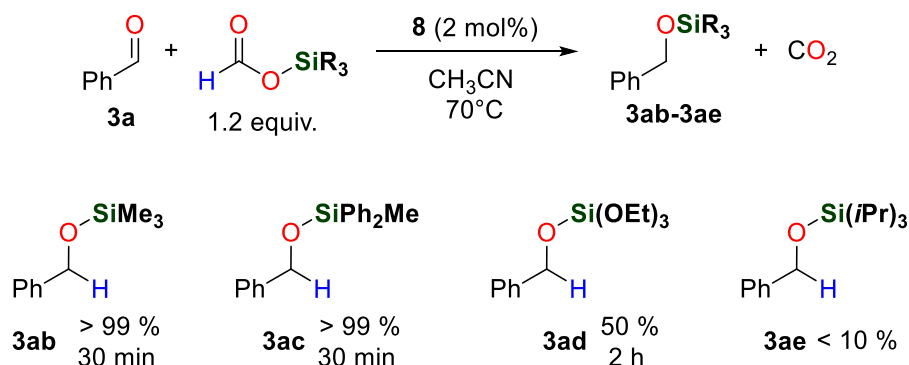


Figure III-19 : Hydrosilylation par transfert de PhCHO avec différents formiates silylés.

Bien que plus encombré que ses congénères TES ou TMS, le groupe diphenylméthylsilyle présent dans **1c** est aisément transféré au benzaldéhyde. L'éther silylé correspondant (**3ac**) est en effet le seul produit de réduction observée après 30 min à 70 °C. L'équivalent synthétique du triéthoxysilane ((EtO)₃Si-H) toxique, à savoir le formiate **1d**, peut également transférer le groupe TEOS à PhCHO. Le benzyloxytriéthoxysilane **3ad** n'est toutefois obtenu qu'avec 50 % de rendement après 2 h à 70 °C du fait de réactions compétitives, notamment la formation du formiate de benzyle PhCH₂OCHO.

Il en va différemment pour le formiate de triisopropylsilyle (**1e**) dans lequel l'atome de silicium est stériquement protégé par les trois radicaux isopropyle. Dans ce cas, la conversion complète de **3a** est atteinte après environ 2 h à 70 °C, mais seules des traces de l'éther silylé correspondant (**3ae**) sont détectées en solution (< 10 %). Le produit majoritaire, formé avec un rendement de 90 %, présente des résonances RMN qui correspondent au carbonate silylé **9e** ($\delta_{\text{H}} = 5,11$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 70,2$ ppm et $\delta_{\text{C}} = 153,9$ ppm pour $-\text{OC}(\text{O})\text{OTIPS}$). Celui-ci est d'ailleurs suffisamment stable pour être isolé après colonne de chromatographie. Le carbonate résulte formellement de l'insertion du CO₂ libéré lors de la décarboxylation de **1e** dans la liaison Si-O de l'éther silylé **3ae** (Figure III-20) qui fait de **1e** non pas un agent d'hydrosilylation mais d'*hydrocarboxylation* par transfert du benzaldéhyde. Alors que ce type de réactivité n'a pas de précédent dans la littérature, l'insertion du CO₂ dans une liaison N-Si pour former des carbamates silylés est relativement bien documentée.^[25]

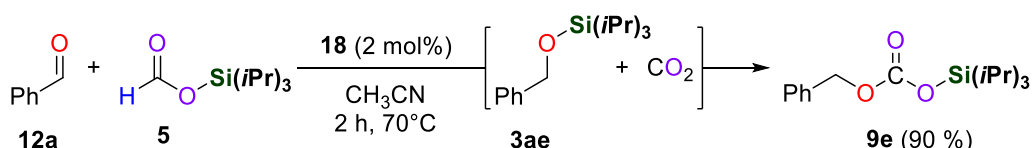


Figure III-20 : Formation du carbonate silylé **9e** à partir de **3a** et **5**.

La formation de tels produits de carboxylation n'est généralement pas observée avec les autres formiates silylés **1a-d** moins encombrés. Néanmoins, lors de l'optimisation de la réaction avec **1a**

(Et₃Si–OCHO), il a été noté que sous certaines conditions un produit similaire à **9e** se forme de manière **intermédiaire**. Par exemple, lorsque la charge catalytique en complexe **8** est diminuée à 1 mol% (entrée 4, **Tableau III-2** ci-dessus) ou que la concentration initiale des réactifs est doublée (0,5 M au lieu de 0,25 M), outre l’ether silylé **3aa** ($\delta_H = 4,73$ ppm et $\delta_C = 65,3$ ppm), le carbonate **9a** (attribué par analogie avec **9e** ; $\delta_H = 5,10$ ppm et $\delta_C = 70,1$ ppm) est observé comme intermédiaire réactionnel. La **Figure III-21** ci-dessous présente des spectres RMN ¹H obtenus avec le système catalytique {(Ru(Meallyl)₂(COD)] + triphos} avec 2. équiv de **1a** par rapport à **3a** qui illustrent la fugacité de **9a** qui s’interconvertit rapidement en **3aa**. Dans ces conditions, le carbonate **9a** se forme le plus rapidement (sous *contrôle cinétique*), mais est progressivement converti en **3aa** plus stable (sous *contrôle thermodynamique*).

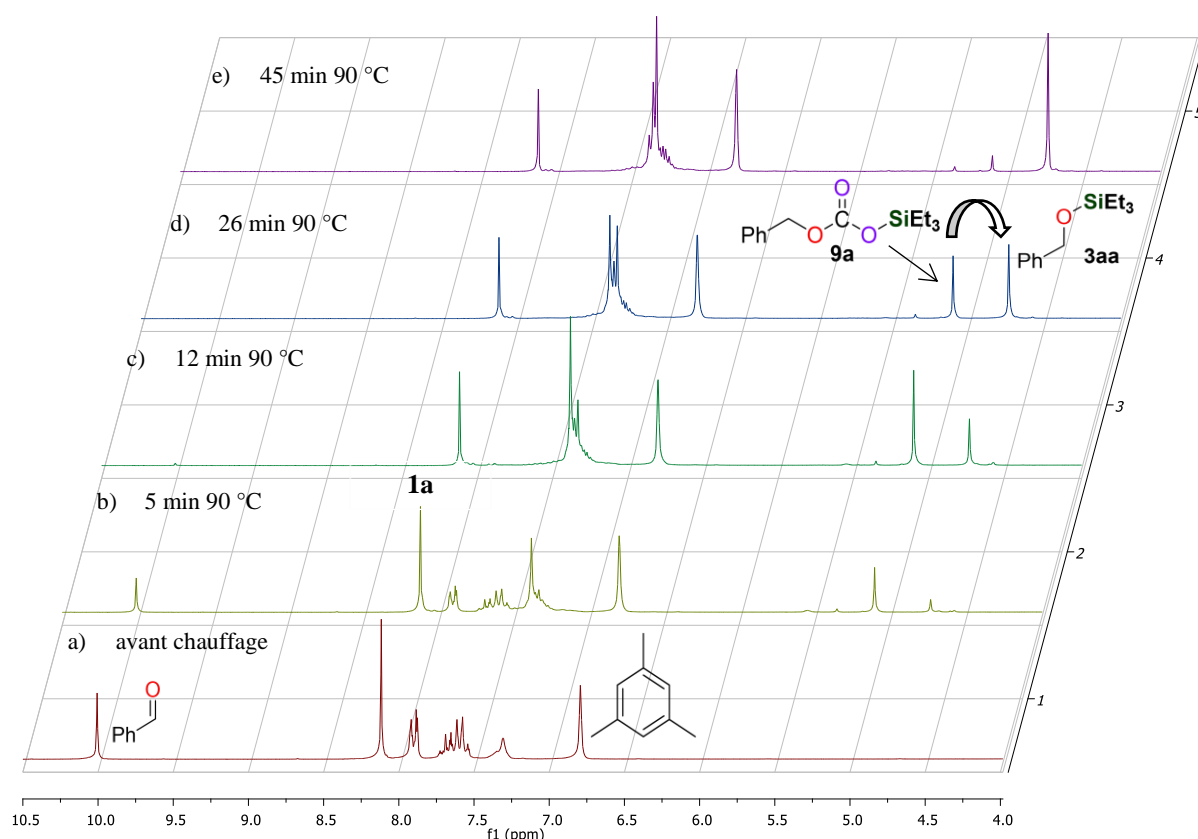


Figure III-21 : Spectres RMN ¹H obtenus pour l’hydrosilylation de **3a** avec **1a** catalysée par le complexe **5** en présence de triphos à 90 °C. Le carbonate **9a** est progressivement converti en l’alcool silylé **3aa** après conversion complète de **3a**.

Il est à noter que dans les conditions optimisées de l’hydrosilylation par transfert (2 mol% **8**, 0,25 M **3a** et 1,2 équiv. de **1a**), le composé **9a** n’a pas été observé. Plus généralement, si celui-se forme, sa durée vie sera d’autant plus courte que la charge catalytique est importante (réversibilité) ou que la concentration en CO₂ dissous est faible (d’où la dépendance à la concentration initiale puisque nous travaillons en système fermé isochore).

D’après ce qui précède, l’efficacité de l’hydrosilylation par transfert dépend des propriétés stéréo-électroniques du groupement silylé. Si ce dernier est très encombré (cas du TIPS) ou appauvri en

électrons (cas du TEOS), des réactions compétitives apparaissent, mais celles-ci restent fondamentalement des réductions puisque l'aldéhyde se retrouve toujours quantitativement sous la forme de l'alcool benzylique silylé ($\text{PhCH}_2\text{OSiR}_3$), formylé (PhCH_2OCHO) ou carboxylé ($\text{PhCH}_2\text{OC(O)OSiR}_3$).

2.4. Hydrosilylation par transfert d'aldéhydes variés

Le substitut du triéthylsilane **1a** a ensuite été engagé avec différents aldéhydes de manière à évaluer la généralité de la réaction (Tableau III-3). Les dérivés du benzaldéhyde **3b-g** substitués en position *para* par un halogénure (Cl ou Br), un groupement méthoxy, thiométhoxy ou encore alkyle sont totalement convertis en leurs éthers silylés **3ba-ga** correspondants en 30 min à 70 °C (entrées 1 à 6). De la même manière, l'introduction d'un méthyle en *ortho* dans **3h**, c'est-à-dire l'augmentation de la gêne stérique autour de la fonction aldéhyde n'a pas d'influence notable sur le transfert du groupe TES puisque l'alcool silylé **3h** est également obtenu quantitativement (entrée 7). La présence d'autres fonctions réductibles telles qu'une cétone, un ester, un cyano ou encore un groupe nitro est bien tolérée dans ces conditions réactionnelles. L'hydrosilylation par transfert des aldéhydes **3i-l** s'effectue en effet de manière hautement chimiosélective sur le groupe formyle et les éthers **3ia-la** sont obtenus avec d'excellents rendements (> 91 %, entrées 8 à 11).

A ce stade, l'ensemble des dérivés du benzaldéhyde sont réduits sélectivement par le formiate de silicium **1a** avec la même efficacité. Pour analyser l'éventuelle influence de la substitution du noyau aromatique sur la cinétique de transfert du groupe TES, les constantes de vitesse associées à la réduction de différents aldéhydes *para* substitués ($X = \text{OMe}, \text{Me}, \text{Cl}, \text{CN}$ et NO_2) ont été déterminées relativement à celle du benzaldéhyde par la méthode décrite par le groupe de Harper.^[26] Les mesures ont été effectuées en défaut de **1a** et les constantes de vitesse relatives déterminées après 2 h de réaction à 50 °C (à 70 °C toutes les réactions sont terminées en moins de 30 min). La **Figure III-22** ci-dessous présente les résultats obtenus sous forme d'une corrélation de Hammett. A l'exception du 4-cyanobenzaldéhyde (**3k**) qui est réduit presque 7 fois plus vite que PhCHO par un mécanisme très probablement différent des autres aldéhydes, la substitution n'a que peu d'influence sur l'hydrosilylation par transfert ($0 < \rho < 0,1$). Par exemple, le 4-nitrobenzaldéhyde (**3l**) n'est réduit qu'environ 1,2 fois plus vite que PhCHO, alors même que l'électrophilie du carbonyle est considérablement accrue du fait de l'effet mésomère attracteur (-M) du $-\text{NO}_2$. Dans le cas des dérivés du benzaldéhyde, l'hydrosilylation par transfert avec **1a** n'est donc que peu sensible aux effets électroniques sur le noyau aromatique. Ces résultats suggèrent que l'étape cinétiquement déterminante n'est pas la réduction du carbonyle.

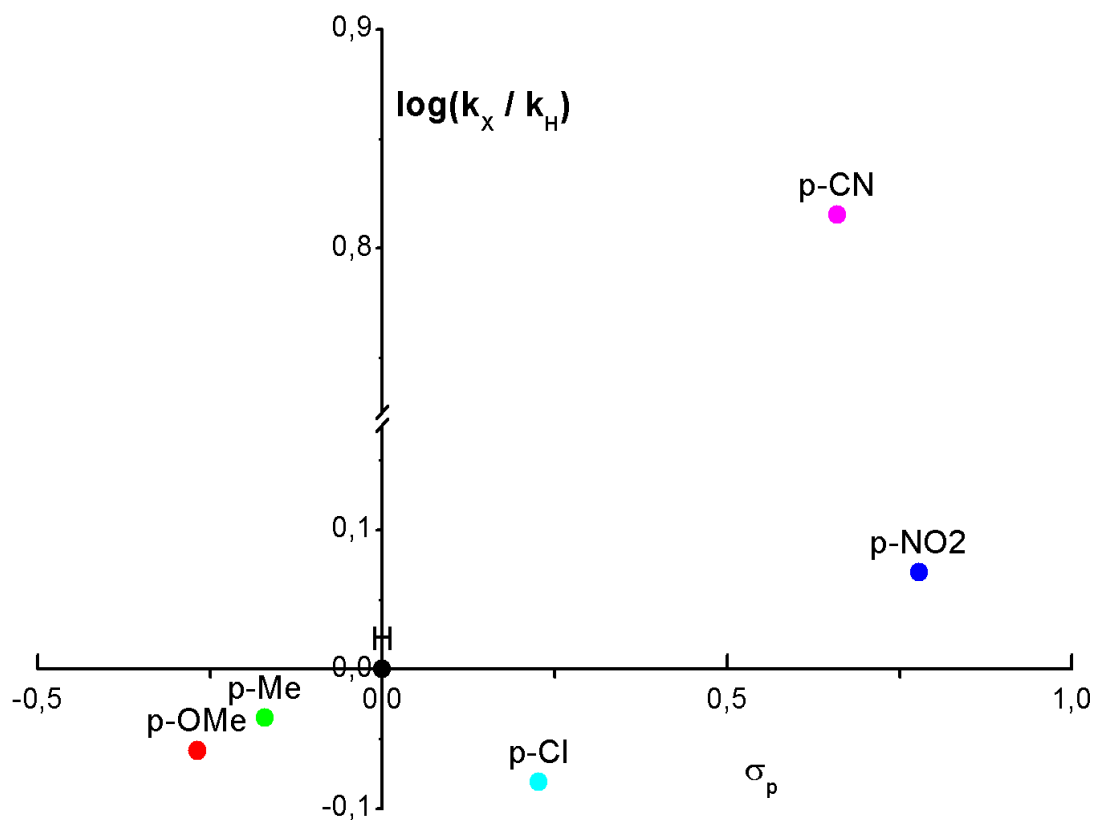
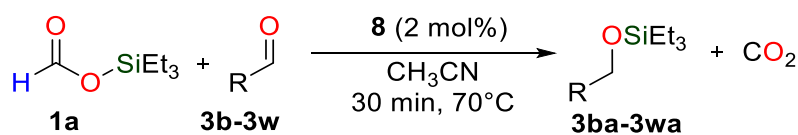


Figure III-22 : Constantes cinétiques relatives pour l’hydrosilylation par transfert de différents aldéhydes *para*-substitués consignées sous forme d’une corrélation de Hammett.

Tableau III-3 : Hydrosilylation par transfert de différents aldéhydes avec 1a



Entrée	Ether silylé	Rendement ^[a] [%]	Entrée	Ether silylé	Rendement ^[a] [%]
1		> 99	12		> 99 ^[b]
2		> 99	13		> 99
3		> 99	14		97 ^[c] (95)
4		> 99 (95)	15		> 99
5		> 99 (92)	16		> 99
6		> 99	17		> 99
7		> 99	18		> 99 (95)
8		> 99	19		> 99 (90)
9		> 99 (93)	20		> 99
10		91	21		> 99 (85)
11		> 99	22		> 99 (98)

Conditions réactionnelles : aldéhyde (0,1 mmol), Et₃Si–OCHO (0,12 mmol), MeCN (0,4 mL ; 0,25 M), 30 min à 70 °C [a] Rendements déterminés par RMN ¹H par rapport au mésitylène (10 µL). Rendements isolés entre parenthèses (échelle 0,5 mmol). [b] Conversion complète après 1,5 h. [c] Conversion complète après 1 h.

Les aldéhydes comportant un atome d’azote sous la forme d’une amine tertiaire dans le *para*-diméthylaminobenzaldéhyde (**3m**) ou au sein d’un hétérocycle dans la pyridine-2-carboxaldéhyde (**3n**) ou le *N*-méthylpyrrole-2-carboxaldéhyde (**3o**) sont réduits quantitativement (> 97 %). Ces fonctions n’empoisonnent donc pas le catalyseur, mais il est à noter que la conversion complète de **3m** et **3o** requiert respectivement 90 et 60 min contre 30 min pour la majorité des aldéhydes. Il est probable que ce comportement résulte de la coordination réversible de l’atome d’azote sur le ruthénium durant la catalyse. Les aldéhydes furaniques (**3p**) et thiophénique (**3q**) sont quant à eux réduits quantitativement sans difficulté (entrées 15 et 16). L’hydrosilylation par transfert est donc une nouvelle méthode de réduction douce du furfural qui est aujourd’hui considéré comme une matière première renouvelable.^[27]

Les aldéhydes aliphatiques énoles sont des substrats particulièrement difficiles à réduire sélectivement par des méthodes d’hydrogénation ou d’HpT (par exemple avec l’acide formique et ses dérivés). La présence d’une base de Brønsted est en effet traditionnellement requise dans ces protocoles, ce qui favorise la formation de produits d’aldolisation qui peuvent devenir majoritaires.^[28] Opérant en conditions neutres, l’hydrosilylation par transfert de l’hexanal (**3r**) ou du cyclohexéanal **3s**, tous deux énoles, s’effectue quantitativement à 70 °C sans observation de sous-produits (entrées 17 et 18). L’éther silylé **3s** dans lequel l’intégrité de l’insaturation est préservée peut être isolé après purification sur colonne de chromatographie avec un rendement de 95 %.

La présence d’une insaturation conjuguée au carbonyle dans les aldéhydes α,β -insaturés est également source de problèmes en hydrogénation car l’aldéhyde saturé (hydrogénation de la C=C) correspondant est thermodynamiquement favorisé d’environ 35 kJ.mol⁻¹ par rapport à l’alcool allylique (hydrogénation de la C=O).^[29] La sélectivité entre ces différents produits d’hydrogénation est donc généralement contrôlée par des catalyseurs de structures judicieusement choisies. Lorsque le réducteur est un hydrosilane, la liaison C=O est généralement réduite sélectivement en raison de l’oxophilie de l’atome de silicium. Néanmoins, les éthers d’énols silylés résultant d’une hydrosilylation 1,4 peuvent également être obtenus, notamment avec des catalyseurs dérivés de métaux de transition tardifs.^[30] Dans notre cas, les doubles liaisons C=C sont préservées dans le cyclohexène **3t** (entrée 19) ou dans les dérivés de l’aldéhyde cinnamique **3u-w** (entrées 20 à 22) et seuls les éthers silylés correspondant à une hydrosilylation 1,2 sont obtenus quantitativement.

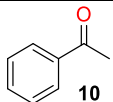
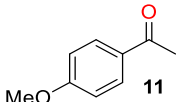
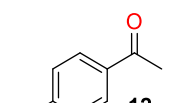
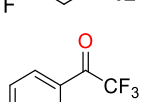
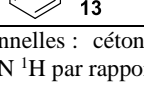
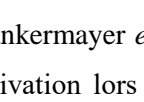
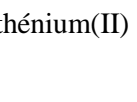
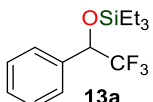
2.5. Tentative d’hydrosilylation par transfert de cétones

De ce qui précède, il ressort que l’hydrosilylation par transfert d’aldéhydes de natures très diverses est possible avec le formiate silylé **1a**. Ces résultats se transposeront très probablement au substitut du triméthylsilane Me₃Si–OCHO (**1b**). Cette nouvelle méthodologie peut donc se substituer à un certain nombre de réductions chimiosélectives d’aldéhydes qui utilisent des hydrosilanes ou des hydrures du groupe 13 comme réducteurs.^[31] Nous avons par la suite cherché à déterminer si le panel d’oxydants réactifs en hydrosilylation par transfert pouvait s’ouvrir aux cétones. L’hydrosilylation *classique* de ces

dernières suivie éventuellement de l'hydrolyse de l'éther silylé correspondant est en effet une méthode de choix pour l'obtention d'alcools secondaires (protégés ou libres), notamment chiraux, utilisés dans l'industrie pharmaceutique ou dans la chimie fine.^[32] L'extension d'une telle réactivité en hydrosilylation par transfert ne serait donc pas seulement intéressante d'un point de vue fondamental, mais également en termes d'applications pratiques. Les résultats obtenus avec des dérivés de l'acétophénone sont présentés dans le **Tableau III-4** ci-dessous.

L'acétophénone (**10**) ne réagit pas avec **1a** (ou **1b**) en présence de 2 mol% du complexe **8** dans les conditions optimisées pour les aldéhydes. Elle peut être recouvrée sans changement après plus de 24 h à 100 °C (entrée 1). Ce résultat démontre que la chimiosélectivité observée lors de l'hydrosilylation par transfert du *para*-acétylbenzaldehyde (**3i**, entrée 8, Tableau III-3) ne résulte pas seulement d'une préférence cinétique pour la réduction de la fonction aldéhyde, mais plutôt d'une absence de réactivité absolue du groupement acétyle. L'introduction d'un groupement méthoxy électrodonneur (dans **11**) ou d'un fluorure électroattracteur (**12**) en position *para* du groupement acétyle n'a aucun effet sur l'issue de la réaction (entrées 2 et 4). Une possible explication pour l'absence d'activité catalytique en présence de ces substrats est que le catalyseur se désactive par un chemin réactionnel qui n'est énergétiquement pas favorable en présence d'un aldéhyde. Nous avons en effet pu montrer que le formiate silylé **1a** chauffé seul dans l'acétonitrile à 100 °C en présence de **8** peut subir une décarbonylation conduisant à la formation du complexe $[\text{RuH}_2(\kappa^3\text{-triphos})(\text{CO})]$ inactif en réduction et dont la structure a été confirmée par DRX à partir de cristaux formés dans le milieu réactionnel.^[33]

Tableau III-4 : Hydrosilylation par transfert de dérivés de l'acétophénone

Entrée	Cétones	Additif	T/t	Produits	Rendement ^[a] [%]
1		–	100 °C/24 h	–	N.R.
2		–	100 °C/24 h	–	N.R.
3		HNTf ₂			
4		–			
5		Me ₃ SiOTf	100 °C/24 h	–	N.R.
6		Sc(OTf) ₃			
7		–	70 °C/30 min		> 99

Conditions réactionnelles : cétone (0,1 mmol), Et₃Si-OCHO (0,12 mmol), MeCN (0,4 mL ; 0,25 M) [a] Rendements déterminés par RMN ¹H par rapport au mésitylène (10 μL)

Leitner, Klankermayer *et al.* ont pu montrer que l'ajout d'additifs acides permet de minimiser ces voies de désactivation lors de l'hydrogénation de dérivés d'acides carboxyliques catalysée par des complexe de ruthénium(II) comportant la triphos comme ligand ancillaire.^[34] Dans notre cas, l'ajout

d’un acide de Brønsted (HNTf₂) ou de Lewis (TMSOTf ou Sc(OTf)₃) respectivement à **11** ou **12** (entrées 3, 5 et 6) ne permet pas de récupérer de l’activité catalytique. Avec TMSOTf, une très faible quantité de l’éther d’énol silylé est observée. L’absence de réactivité de ces cétones ne semblent toutefois pas être d’origine purement stérique puisque la trifluoroacétophénone (**13**) structurellement très similaire à **10** (mais électroniquement éloignée) est réduite comme les aldéhydes en moins de 30 min à 70 °C (entrée 7). Notons enfin que le trifluoroacétate d’éthyle (CF₃C(O)OEt), pourtant relativement activé, est inerte à toute transformation en présence de **1a**, et ce même après chauffage jusqu’à une température de 130 °C.

La réduction de cétones est donc envisageable par hydrosilylation par transfert, mais reste à ce stade limitée à un substrat particulièrement activé. Cette caractéristique est quelque peu surprenante car le système catalytique composé d’un complexe de ruthénium(II) et du ligand triphos (notamment le complexe [Ru(TMM)(κ³-triphos)] (**7**) a été employé dans la réduction de substrats organiques peu électrophiles comme les acides carboxyliques, les esters ou les amides dans des conditions d’hydrogénation ou d’hydrogénation par transfert avec l’acide formique.^[34-35] Pour comprendre l’exceptionnelle chimiosélectivité de l’hydrosilylation par transfert et préciser les principales caractéristiques de cette nouvelle réaction, son mécanisme a été étudié expérimentalement et modélisé par des calculs DFT. Les résultats obtenus en ce sens sont présentés dans les parties suivantes.

2.6. Etudes expérimentales du mécanisme d’hydrosilylation par transfert

2.6.1. Génération des hydrosilanes vrais à partir des formiates silylés

Comme pour les hydrogénations par transfert avec l’AF ou les hydroborations par transfert décrites dans le chapitre précédent, la première question mécanistique qui se pose est de savoir si l’espèce transférée (H₂, H–B et en l’occurrence H–Si pour l’hydrosilylation par transfert) est véritablement impliquée dans la réduction. Dans le cas des formiates silylés, la formation de l’hydrosilane correspondant par décarboxylation du résidu formiate est largement endergonique. Par exemple, la libération de Et₃Si–H ou Me₃Si–H à partir de **1a** ou **1b** est thermodynamiquement défavorable, respectivement de +14,8 et +15,5 kcal.mol⁻¹ dans l’acétonitrile (**Figure III-23** ; calculs conduits au niveau M062X/6-31++G**/PCM=MeCN de théorie). Ces valeurs sont relativement proches de celle obtenue expérimentalement par Rathke *et al.* pour la décarboxylation du formiate de tributylétain (Bu₃SnOCHO ↔ Bu₃Sn–H + CO₂) dans le THF (ΔG = +18,2 kcal.mol⁻¹ à 298 K dans l’approximation d’Ellingham).^[36] Okawara et Ohara avaient d’ailleurs montré dès 1965 que la décarboxylation de Bu₃Sn–OCHO nécessite des températures supérieures à 150 °C et l’application d’un vide dynamique pour déplacer l’équilibre vers la formation de l’hydrure d’étain qui doit être distillé au fur et à mesure de sa formation.^[37]

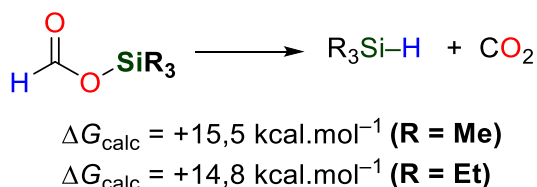


Figure III-23 : Thermodynamique de libération des hydrosilanes à partir des formiates silylés **1** et **2** (M062X/6-31++G**/PCM=MeCN).

Par analogie avec ces résultats, il est très peu probable qu'un authentique hydrosilane soit formé pendant la catalyse d'hydrosilylation par transfert. Il est d'ailleurs à noter que la réduction du benzaldéhyde **3a** par Et₃Si-H dans des conditions identiques à celles appliquées avec **1a** conduit à l'éther silylé **3aa** avec un rendement inférieur à 10 % après 24 h à 70 °C (**Figure III-24**), alors que la réaction est quantitative en moins de 30 min avec Et₃Si-OCHO. De plus, à partir de **1a**, Et₃Si-H n'a jamais été observé en solution lors des expériences de catalyse.

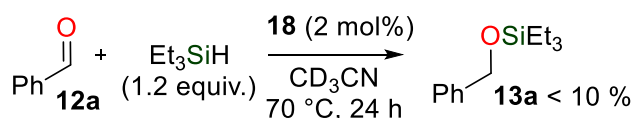


Figure III-24 : Hydrosilylation du benzaldéhyde avec le triéthylsilane dans les conditions de l'hydrosilylation par transfert.

Pour toutes ces raisons, les formiates silylés se distinguent des 1,4-CHD silylés du groupe d'Oestreich à partir desquels la libération des hydrosilanes est très exergonique (**Figure III-25**). Ces derniers sont en effet des *précurseurs* d'hydrosilanes, les réductions s'effectuant par hydrosilylation classique, alors que les formiates silylés sont de véritables *équivalents* d'hydrosilane. En laissant de côté les considérations énergétiques discutées en introduction, une conséquence de cette distinction est notamment d'ordre sécuritaire. Bien que les 1,4-CHD silylés permettent de s'affranchir de la manipulation de silanes gazeux comme Me₃Si-H, ceux-ci étant toutefois libérés dans le milieu réactionnel, les risques, bien que minimisés, sont déplacés lors des synthèses. Ces problèmes deviennent caducs dans le cas des formiates silylés.

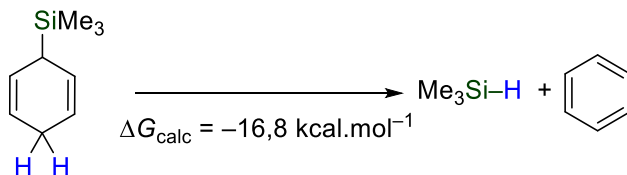


Figure III-25 : Thermodynamique de libération du triméthylsilane à partir du 2-TMS-1,4-CHD décrit par Oestreich *et al.* (M062X/6-311+G**/PCM=CH₂Cl₂).

2.6.2. Expériences stœchiométriques à partir du complexe **8**

La libération des hydrosilanes à partir des formiates silylés ayant été écartée, le rôle du catalyseur (**8**) pour promouvoir le transfert de l'hydrure de **1a** directement au benzaldéhyde (et non à un groupe

silylé) a été étudié. Seul en solution dans l’acétonitrile, le complexe **8** ($C = 0,05 \text{ M}$) est en équilibre (défavorable) avec le complexe monosolvaté $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})_2(\kappa^3\text{-triphos})(\text{MeCN})]$ (d, $\delta_P = 42,9 \text{ ppm}$, 2P; t, $\delta_P = 31,6 \text{ ppm}$, 1P; $J_{PP} = 42,5 \text{ Hz}$) dans lequel un des acétates initialement bidenté se retrouve monocoordiné à l’atome de ruthénium ($\kappa^2 \rightarrow \kappa^1$). Un tel complexe n’est pas observé lorsque **8** est dissous dans le THF, moins coordinant que l’acétonitrile.

L’ajout du formiate silylé **1a** (4 équiv.) à la solution précédente conduit à la solubilisation complète de **8** en même temps qu’à l’apparition de bulles de gaz. La **Figure III-26** ci-dessous montre le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtenu 5 min après l’ajout de **1a**. Il apparaît en premier lieu que les acétates liés au ruthénium dans **8** sont échangés avec les formiates de **1a** et cette réaction est rapide à température ambiante. En effet, le singulet caractéristique de **8** ($\delta_P = 41,5 \text{ ppm}$) a disparu au profit de deux nouvelles résonnances à $\delta_P = 41,9 \text{ ppm}$ et $\delta_P = 42,6 \text{ ppm}$ attribuées respectivement au complexe mixte formiato/acétato $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{OCHO})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**14**) et au bis(formato) $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-OCHO})(\kappa^1\text{-OCHO})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**15**).^[35c] La formation de l’acétate silylé $\text{Et}_3\text{Si-OAc}$ ($\delta_H = 2,01 \text{ ppm}$) est également notée en RMN ^1H , confirmant ainsi l’échange des acétates avec le formiate silylé.

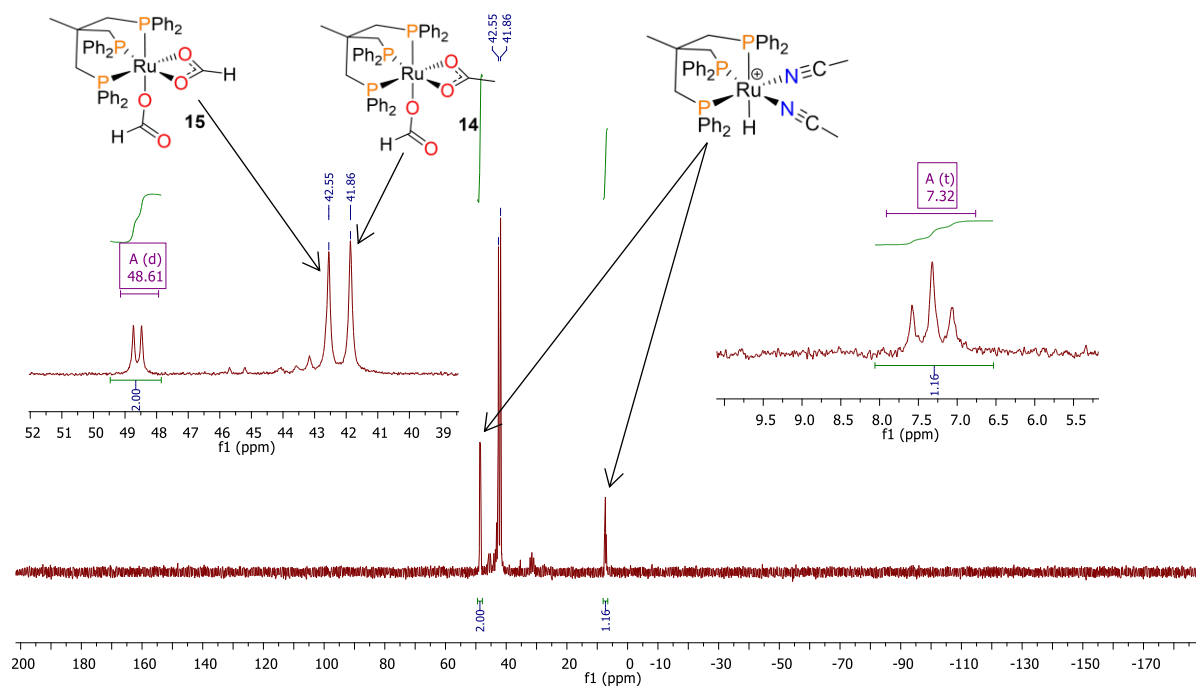


Figure III-26 : Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtenu 5 min après l’addition de 4 équivalents de $\text{Et}_3\text{Si-OCHO}$ au complexe $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**8**) dans CD_3CN .

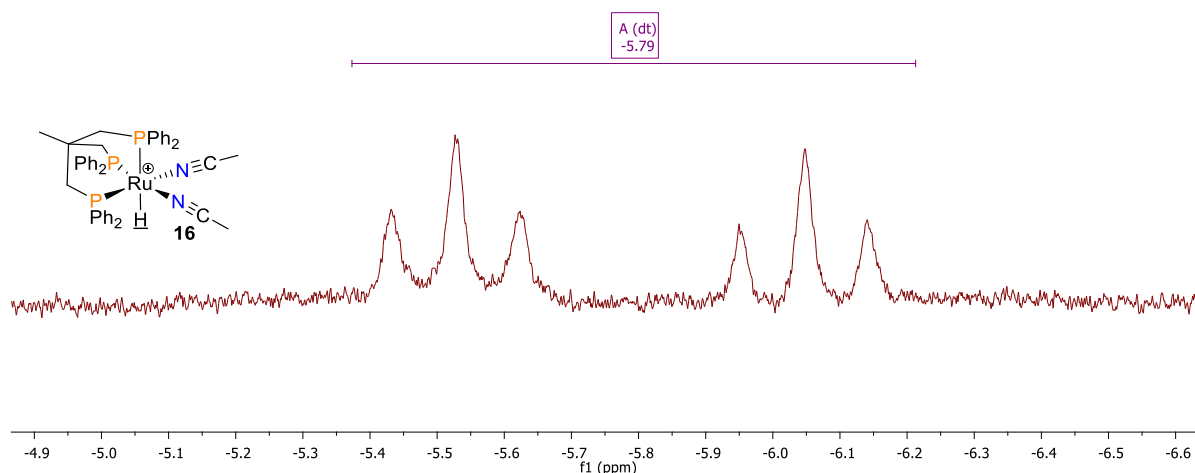


Figure III-27 : Spectre RMN ^1H centré sur la résonance du complexe hydrure de ruthénium obtenu *ca.* 5 min après l'ajout de 4 équivalents de $\text{Et}_3\text{Si-OCHO}$ au complexe $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**8**) dans CD_3CN .

Les ligands formiates dans les complexes **14** et/ou **15** subissent ensuite une décarboxylation rapide et réversible à température ambiante pour donner l'unique complexe cationique d'hydrure de ruthénium(II) (**16**) $[\text{RuH}(\kappa^3\text{-triphos})(\text{MeCN})_2]^+$ (le contre-ion pouvant être un formiate ou un acétate). Ce dernier présente des résonances caractéristiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($\delta_{\text{P}} = 48,6$ ppm; d, 2P; $\delta_{\text{P}} = 7,3$ ppm, t, 1P; $J_{\text{PP}} = 20,9$ Hz), en particulier le déplacement du phosphore en position *trans* de l'hydrure qui résonne à haut champ du fait du fort effet *trans* de ce dernier (effet thermodynamique encore appelé « influence *trans* »).^[38] La **Figure III-27** ci-dessus présente également la résonance de l'hydrure en RMN ^1H ($\delta_{\text{H}} = -5,8$ ppm; dt, $^2J_{\text{PcisH}} = 19,5$ Hz, $^2J_{\text{PtransH}} = 104$ Hz), qui permet de confirmer sans ambiguïté la structure du complexe par analogie avec le rapport du groupe de Bianchini.^[39] Notons que le complexe **16** reste stable dans le milieu réactionnel après 1,5 h à température ambiante. Néanmoins, l'ajout du benzaldéhyde **3a** (1 équiv par rapport à **8**) au mélange précédent conduit après 10 min à température ambiante à une diminution de l'intensité des signaux caractéristiques de l'hydrure et à l'apparition de l'éther silylé **3aa** ($\delta_{\text{H}} = 4,73$ ppm). Après environ 15 h, plus aucune espèce contenant un hydrure n'est détectable par RMN et l'aldéhyde est presque entièrement converti en **3aa** (conversion > 80 %).

La **Figure III-28** ci-dessous résume l'ensemble des espèces (majoritaires) formées à partir de **8** en présence de **1a** puis de PhCHO . Cette séquence stœchiométrique démontre (i) qu'au moins un complexe hydrure (**16**) est formé par décarboxylation à température ambiante de formiates issus de **1a** et (ii) que **3aa** est formé à partir de ces hydrures en présence d'un excès de **1a**. Ces observations justifient *a posteriori* le choix du complexe **8** comme pré-catalyseur d'hydrosilylation par transfert, comme il avait été envisagé lors de l'optimisation de la réaction (*vide supra*).

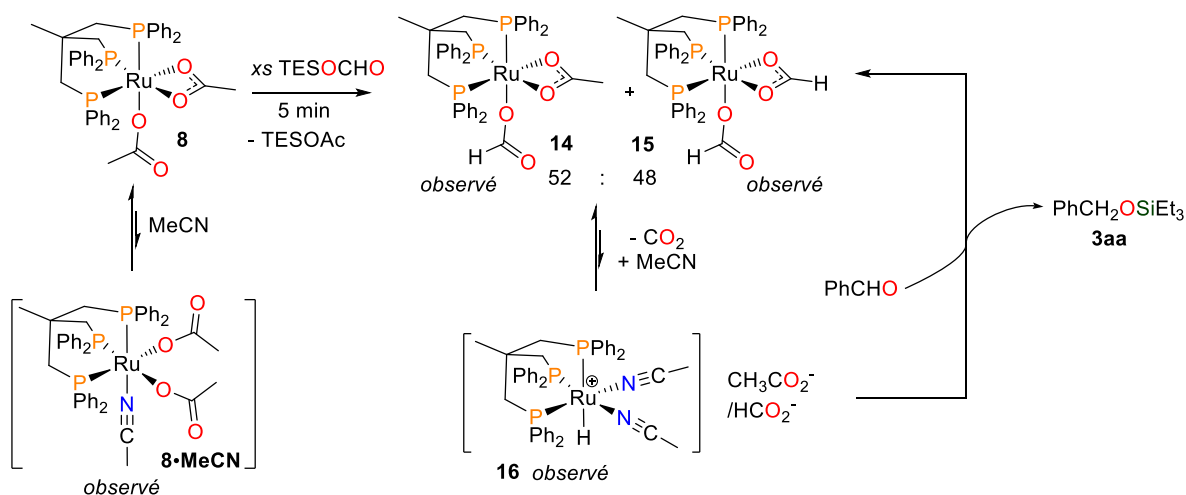


Figure III-28 : Complexes de ruthénium formés par ajout de **1a** puis de PhCHO à une solution du complexe **8** dans MeCN.

La même séquence réactionnelle conduite dans le THF, solvant dans lequel l’hydrosilylation par transfert fonctionne aussi très bien, procède similairement, à ceci près que seules des espèces neutres sont observées. En effet, lorsque le formiate silylé **1a** est ajouté à une solution de **8** dans le THF, outre les complexes acétato et formato **14** et **15**, les deux complexes hydrures [RuH(κ^2 -OAc)(κ^3 -triphos)] (**17**) ($\delta_P = 61,8$ ppm; d, 2P; $J_{PP} = 18,9$ Hz)^[40] et [RuH(κ^2 -OCHO)(κ^3 -triphos)] (**18**)^[35c] ($\delta_P = 63,0$ ppm; d, 2P $J_{PP} = 18,8$ Hz) sont observés (**Figure III-29**). L’ajout de PhCHO conduit également à l’éther **3aa**.

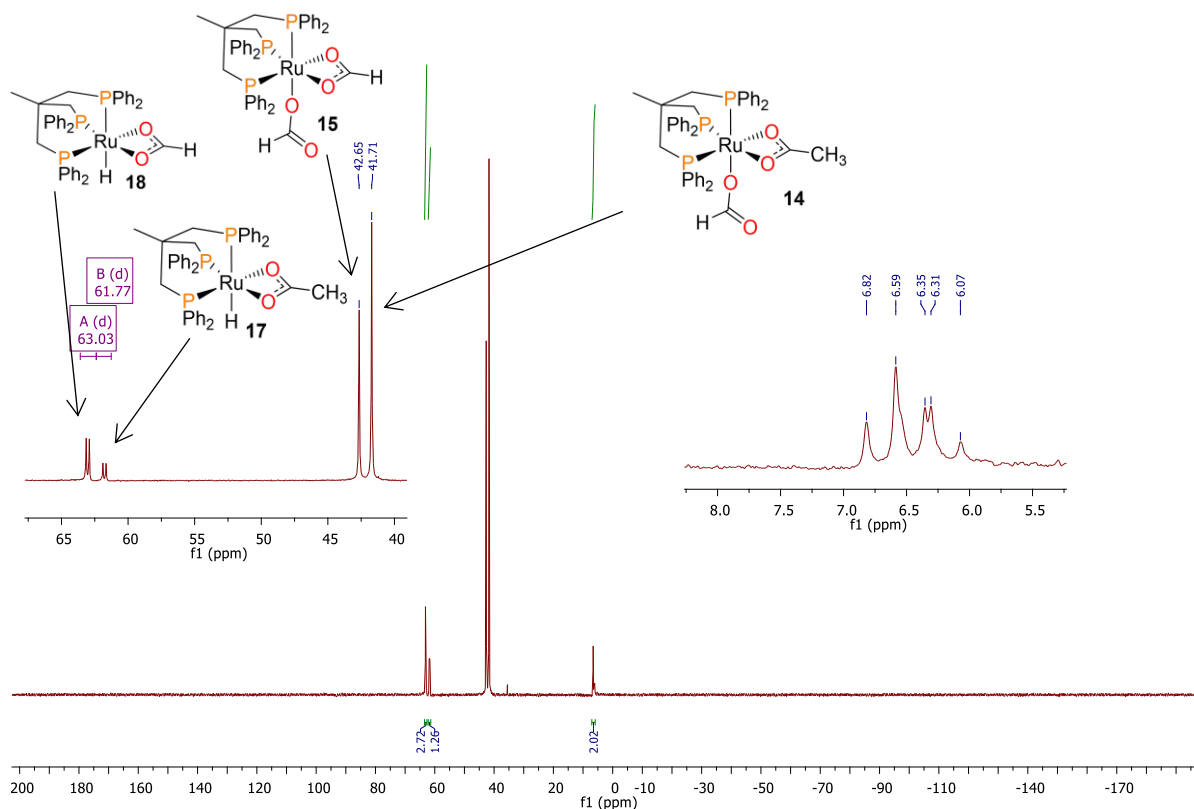


Figure III-29 : Spectre RMN ³¹P{¹H} obtenu 5 min après l’addition de 4 équivalents de Et₃Si–OCHO au complexe [Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -triphos)] (**8**) dans le THF-*d*₈.

2.7. Etudes théoriques du mécanisme d'hydrosilylation par transfert

2.7.1. Considération générales

En premier lieu, le ligand triphos $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ a été modélisé par le ligand simplifié $\text{HC}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ (triphos^{Me}) de manière à réduire le temps de calcul. Cette simplification sous-estime l'encombrement stérique induit par les groupements phényles dans les complexes modélisés et modifie les propriétés électroniques des phosphines et donc du ruthénium (les méthyles sont σ -donneur alors que les phényles sont π -accepteurs). Néanmoins, ce modèle a déjà été utilisé par Beller, Peruzzini et Gonsalvi^[41] et dans notre groupe pour décrire le mécanisme de réactions catalytiques impliquant des complexes de Ru^{II}-triphos et il permet d'expliquer certains faits expérimentaux. Nous vérifierons dans un second temps que les principales conclusions faites dans le cadre de ce modèle demeurent lorsque le système réel est considéré (à un niveau de théorie plus bas). Les calculs sur le triphos^{Me} ont été conduits au niveau M06/6-311+G(d,p) (C, H, O, P, Si) + SDD (Ru) de théorie dans l'acétonitrile (PCM). Ceux sur le système réel au niveau M06/6-31G(d) (C, H, O, P, Si) + SDD (Ru) et B3LYP-D3/6-31G(d) (C, H, O, P, Si) + SDD (Ru) avec le même PCM. Le formiate silylé modélisé est $\text{Me}_3\text{Si}-\text{OCHO}$ (**1b**) qui expérimentalement donne des résultats comparables à **1a**, mais évite d'avoir à explorer l'espace conformationnel offert par les radicaux éthyles.

2.7.2. Surfaces d'énergie potentielle avec le ligand simplifié (triphos^{Me})

En accord avec les observations expérimentales (**Figure III-26** ci-dessus), la formation du complexe **15**¹¹ à partir de **8** et de **1b** est exergonique (**Figure III-30**, $\Delta G = -6.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Le complexe bisformate de ruthénium(II) $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-OCHO})(\kappa^1\text{-OCHO})(\kappa^3\text{-triphos}^{\text{Me}})]$ (**15**) a donc été choisi comme origine des énergies sur les surfaces d'énergies potentielles présentées dans la suite.

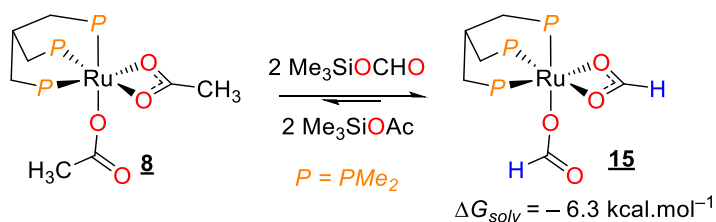


Figure III-30 : Thermodynamique de formation de **15** à partir de **8**. (M06/6-311+G**/Ru(SDD)/PCM = MeCN)

La décarboxylation d'un des résidus formiates de **15** nécessite en premier lieu le changement de denticité du formiate κ^2 pour former le complexe à 16 électrons $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OCHO})_2(\kappa^3\text{-triphos}^{\text{Me}})]$ (**19**). Une élimination bêta-hydrure rapide ($\Delta G^\ddagger = 17,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **TS19-18**) conduit ensuite à l'hydrure neutre $[\text{RuH}(\kappa^2\text{-OCHO})(\kappa^3\text{-triphos}^{\text{Me}})]$ **18** dans une étape globale faiblement endergonique (**15** \rightarrow **18** :

¹¹ Les numéros soulignés renvoient aux complexes modélisés avec le ligand simplifié de manière à les distinguer de leurs pendants expérimentaux.

$\Delta G = 2,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Dans l’acétonitrile, le ligand formiate présent dans le complexe neutre **18** peut être substitué par deux molécules de solvant pour former le complexe cationique **16**. La formation de ce dernier est en effet thermodynamiquement favorisée ($\Delta G = -1,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **18** \rightarrow **16**) et cette tendance se retrouve expérimentalement puisque $[\text{RuH}(\kappa^3\text{-triphos})(\text{MeCN})_2]^+$ est le seul complexe hydruire observé en solution dans MeCN.

L’ajout du benzaldéhyde (**3a**) au complexe neutre **18** conduit au complexe **20** par changement de denticité du ligand $\kappa^2\text{-HCO}_2^-$ et coordination σ du carbonyle au ruthénium. L’insertion de la C=O de l’aldéhyde dans la liaison Ru–H de **20** est aisée, l’énergie d’activation correspondante n’étant que de $\Delta G^\ddagger = 2,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (**TS**₂₀₋₂₁). Le complexe alcoolate de ruthénium **21** ainsi obtenu évolue finalement rapidement vers le complexe à 18 électrons **22** plus stable (**21** \rightarrow **22** : $\Delta G = -8,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Un autre chemin réactionnel de type Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) a été analysé pour la formation des complexes benzyloxy de ruthénium. Celui-ci implique la réduction directe de l’aldéhyde coordiné au ruthénium par un transfert d’hydrure en sphère externe à partir d’un des ligands formiates dans le complexe **MPV**₁. Néanmoins, la barrière cinétique associée à l’état de transition **TS**_{MPV} est de $\Delta G^\ddagger = 21,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$, soit plus de 11 kcal.mol^{-1} au-dessus de celle de l’élimination $\beta\text{-H}$ (**TS**₁₆₋₁₈), ce qui fait que ce processus est très peu probable. La réduction du benzaldéhyde à partir de **8** est donc énergétiquement accessible à la fois d’un point de vue thermodynamique (**15** \rightarrow **22** : $\Delta G = 1,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et cinétique ($\delta E = 17,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

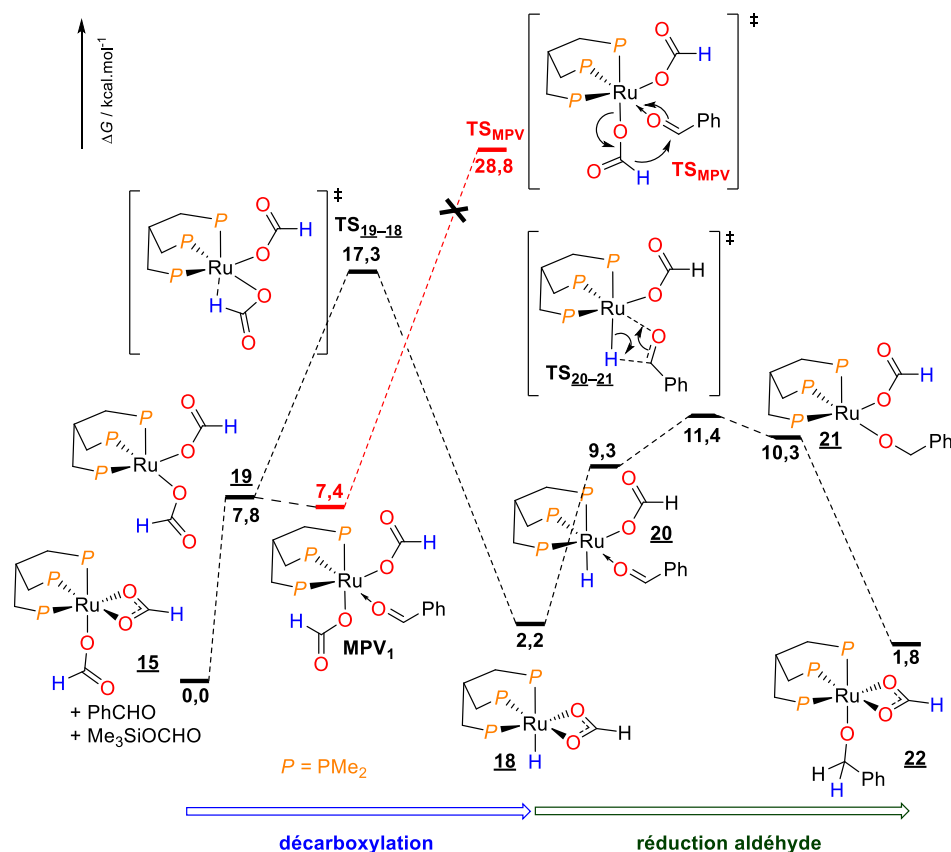


Figure III-31 : Surface d’énergie potentielle neutre calculée pour la réduction du benzaldéhyde par le complexe **15**

La même surface de réduction de **3a** a été recalculée en prenant en compte différentes espèces cationiques, dont certaines comme $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})_2(\kappa^3\text{-triphos})(\text{MeCN})]$ ou $[\text{RuH}(\kappa^3\text{-triphos})(\text{MeCN})_2]^+$ (**16**) sont observées expérimentalement (**Figure III-32**). Les tendances obtenues sont qualitativement en accord avec le fait qu'expérimentalement $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})_2(\kappa^3\text{-triphos})(\text{MeCN})]$ (**15·MeCN**) est moins stable que le complexe neutre **15** ($\Delta G = +1,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **15** \rightarrow **15·MeCN**) et qu'ainsi l'équilibre est largement en faveur des réactifs. De la même manière, le complexe hydrure cationique **16** est plus stable que le composé neutre **18**. Notons toutefois que les calculs suggèrent que le complexe **16** n'est en réalité qu'un état dormant du catalyseur neutre. La barrière d'activation d'insertion de **3a** dans la liaison Ru–H de **16** est en effet plus haute en énergie de $2,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (**TS_{2cat}**) par rapport à celle obtenue à partir du complexe hydrure **18** neutre (**TS₂₀₋₂₁**, **Figure III-31**). Les deux étapes élémentaires de décarboxylation et d'insertion de **3a** sont donc plus favorables avec des complexes neutres, comme pouvait le laisser penser le fait que dans le THF aucune espèce cationique n'est observée, alors que la réaction fonctionne parfaitement.

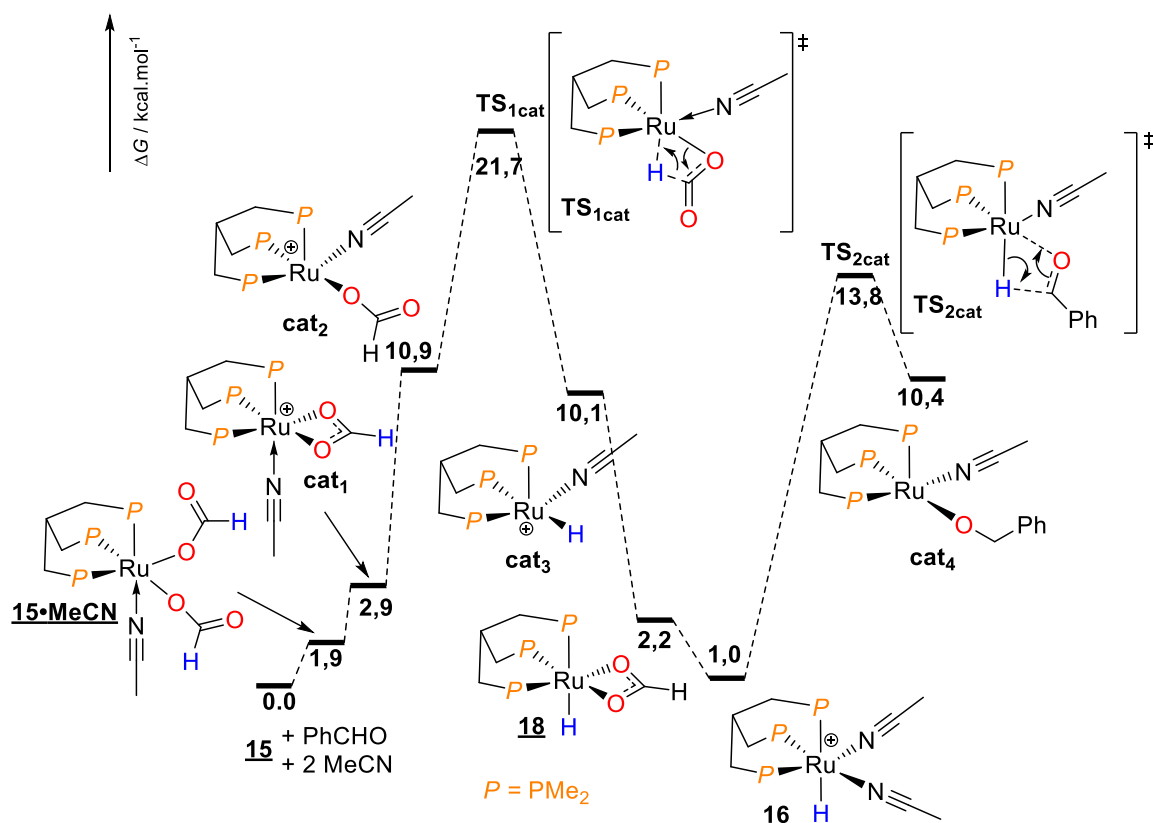


Figure III-32 : Surface d'énergie potentielle cationique calculée pour la réduction du benzaldéhyde par le complexe **8**

La régénération du complexe **15** implique une étape de *transmétallation* pour échanger le ligand benzyloxy des complexes **21** ou **22** avec le formiate présent dans Me₃Si–OCHO (**1b**). Deux principaux chemins mécanistiques ont pu être mis en évidence pour cette étape (**Figure III-33**). En premier lieu, le formiate silylé **1b** peut interagir avec le complexe **21** pour former l'adduit cyclique **23** ($\Delta G = +8,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **21** \rightarrow **23**) dans lequel l'atome de silicium est pentavalent avec une

géométrie locale de type bipyramide trigonale déformée et l’oxygène sp^3 du formiate interagit avec l’atome de ruthénium. La métathèse de liaison σ , qui marque la rupture de la liaison Si–O_{formiate} et le raccourcissement de la liaison Si–O_{benzyloxy} s’effectue par l’intermédiaire de l’état de transition cyclique à 4 chaînons **TS₂₃₋₂₅** qui possède une énergie d’activation de 20,3 kcal.mol⁻¹. Une alternative consiste en le transfert en sphère externe du groupe silylé par un mécanisme de type substitution nucléophile (S_NSi). L’alcoolate de ruthénium **22** possède en effet une nucléophilie suffisante pour interagir avec une molécule de **1b** incidente par l’intermédiaire de l’état de transition ouvert **TS₂₂₋₂₄** ($\Delta G^\ddagger = 18,3$ kcal.mol⁻¹). La silylation de l’alcoolate de ruthénium et le départ de l’anion formiate sont concertés, ce qui conduit directement au complexe cationique **24**. Le complexe **15** est finalement régénéré par l’expulsion de l’éther silylé **3aa** après coordination de l’anion formiate présent dans la seconde sphère de coordination de **24**. Remarquons qu’un mécanisme impliquant la silylation de l’anion PhCH₂O⁻ en dehors de la première sphère de coordination du ruthénium(II) est peu probable (bien que cinétiquement très facile) car la dissociation de l’alcoolate à partir du complexe **22** est très endergonique ($\Delta G = +24,9$ kcal.mol⁻¹ pour **22** → {[Ru(κ^2 -OCHO)(κ^3 -triphos)]⁺, PhCH₂O⁻}. L’influence du solvant sur une telle étape dissociative n’a pas été étudiée.

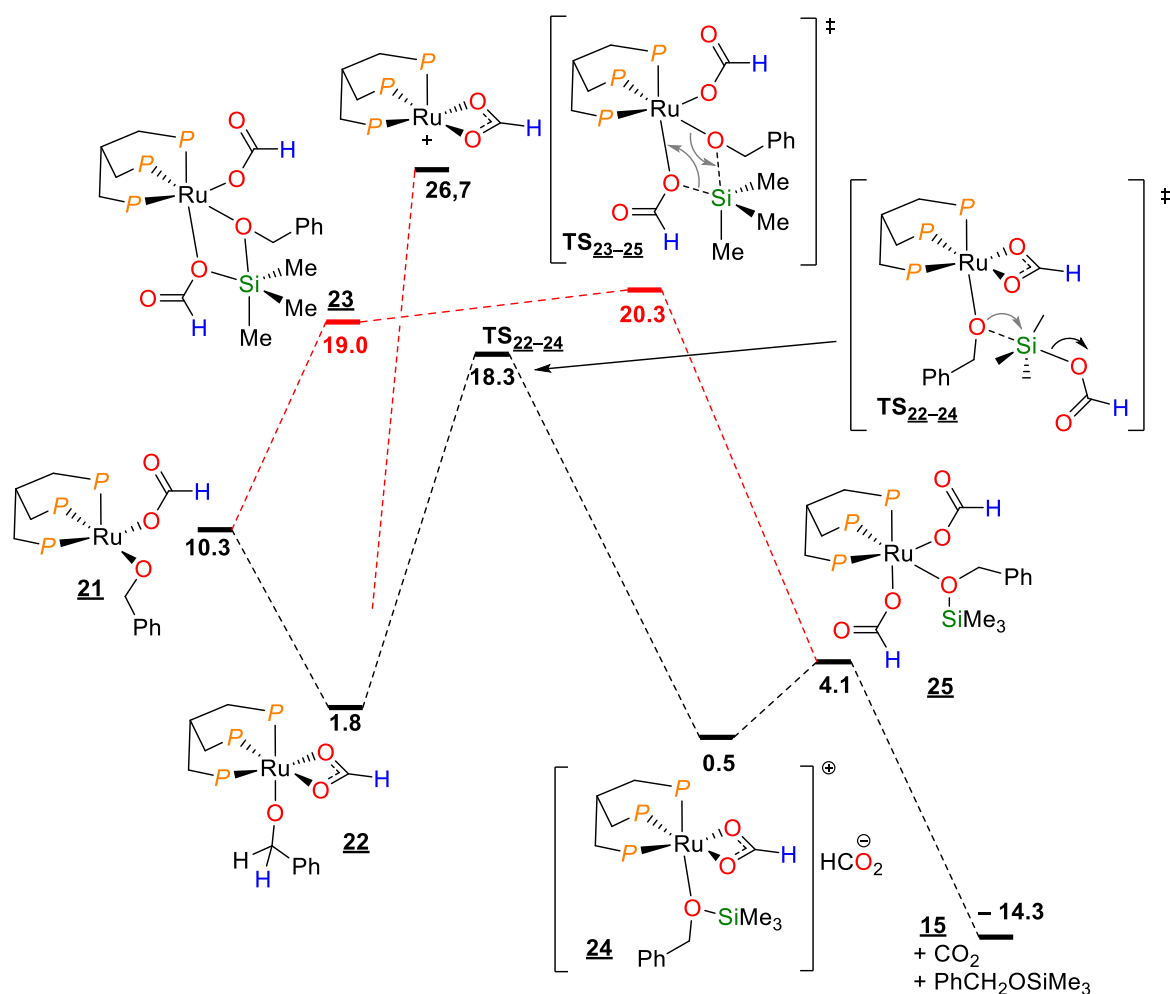


Figure III-33 : Surface d’énergie potentielle neutre calculée pour la transmétalement avec le formiate silylé **1b**

2.7.3. Conclusions et application du modèle à la réduction de l'acétophénone

D'après les calculs précédents, le mécanisme d'hydrosilylation par transfert se décompose en trois étapes élémentaires (**Figure III-34**). En premier lieu, un ligand formiate est décomposé par une décarboxylation cinétiquement accessible pour donner un complexe hydrure de ruthénium neutre (**18**). L'aldéhyde est ensuite réduit rapidement par insertion du carbonyle dans la liaison Ru–H. L'alcoolate de ruthénium résultant est finalement silylé en sphère externe en présence de **1b** et cette étape contrôle la vitesse de l'ensemble du processus. Globalement, la réduction de **3a** en **3ab** est exergonique de 14,3 kcal.mol⁻¹ et nécessite de passer une barrière cinétique relativement faible de +18,3 kcal.mol⁻¹ (à partir de **15**) dans ce modèle. La surface d'énergie potentielle précédente a été recalculée pour l'acétophénone (**10**) et il apparaît que la cinétique d'hydrosilylation par transfert de cet oxydant est toute autre. Bien que l'insertion de la cétone dans la liaison Ru–H soit toujours accessible cinétiquement ($\Delta G^\ddagger = 15,6$ kcal.mol⁻¹ contre $\Delta G^\ddagger = 11,4$ kcal.mol⁻¹ pour **3a** en accord avec l'augmentation de la gêne stérique et la baisse de l'électrophilie du carbonyle), l'étape de transmétallation est désormais haute en énergie. La barrière cinétique associée à la silylation de l'alcoolate secondaire est en effet de +33,6 kcal.mol⁻¹ contre 18,3 kcal.mol⁻¹ (à partir de **15**) pour l'alcoolate primaire. Ainsi, cette étape est non seulement cinétiquement déterminante, mais gouverne également l'exceptionnelle chimiosélectivité de l'hydrosilylation par transfert en discriminant énergétiquement un alcoolate primaire d'un secondaire lors du transfert du groupe silyle.

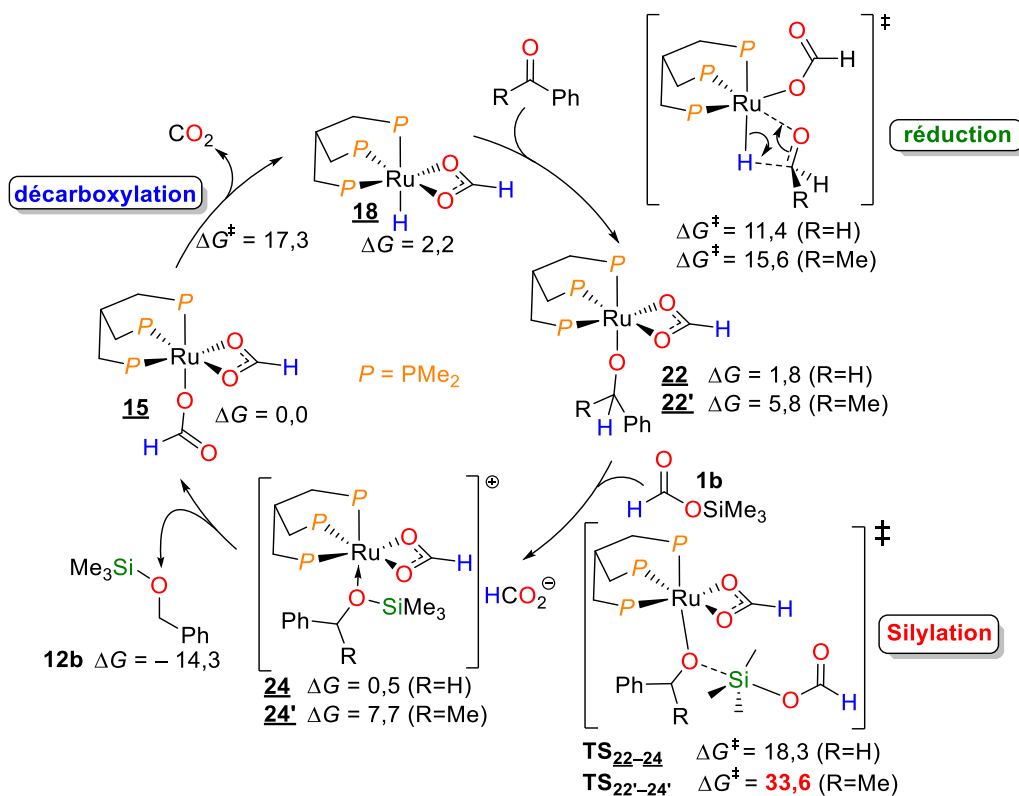


Figure III-34 : Mécanisme proposé pour l'hydrosilylation par transfert du benzaldéhyde et de l'acétophénone avec le formiate silylé **1b** (énergie en kcal.mol⁻¹).

La grande différence d’énergie entre les deux processus de transmétallation est une conséquence de la divergence structurale observée dans les états de transition correspondants. La **Figure III-35** présente les principaux paramètres géométriques de ces deux états de transition. En particulier, l’alcoolate secondaire interagit davantage avec l’atome de silicium et moins avec celui de ruthénium par rapport à l’alcoolate primaire, comme en témoignent les longueurs des liaisons Ru–O et O–Si, alors même que les géométries des complexes **22** et **22'** sont similaires. Bien qu’une analyse plus détaillée serait requise pour rationaliser rigoureusement une telle différence d’énergie entre les deux états de transition **TS₂₂₋₂₄** et **TS_{22'-24'}**, il est probable que l’interaction répulsive entre le groupement méthyle de l’acétophénone et ceux du groupement silylé de **1b** en soit la principale origine. L’approche de **1b** impose une rotation autour de la liaison C–O de l’alcoolate secondaire pour éloigner le méthyle, ce qui diminue le recouvrement entre l’oxygène de l’alcoolate et l’atome de silicium qui doit s’approcher davantage pour atteindre la géométrie de l’état de transition (O_{alcoolate}–Si : 2,309 Å contre 2,433 Å pour l’alcoolate primaire). Ceci a également pour conséquence une interaction moindre entre l’alcoolate secondaire et le ruthénium, qui ressemble davantage au cation [Ru(κ^2 -OCHO)(κ^3 -triphos)]⁺ haut en énergie (**Figure III-33** ci-dessus).

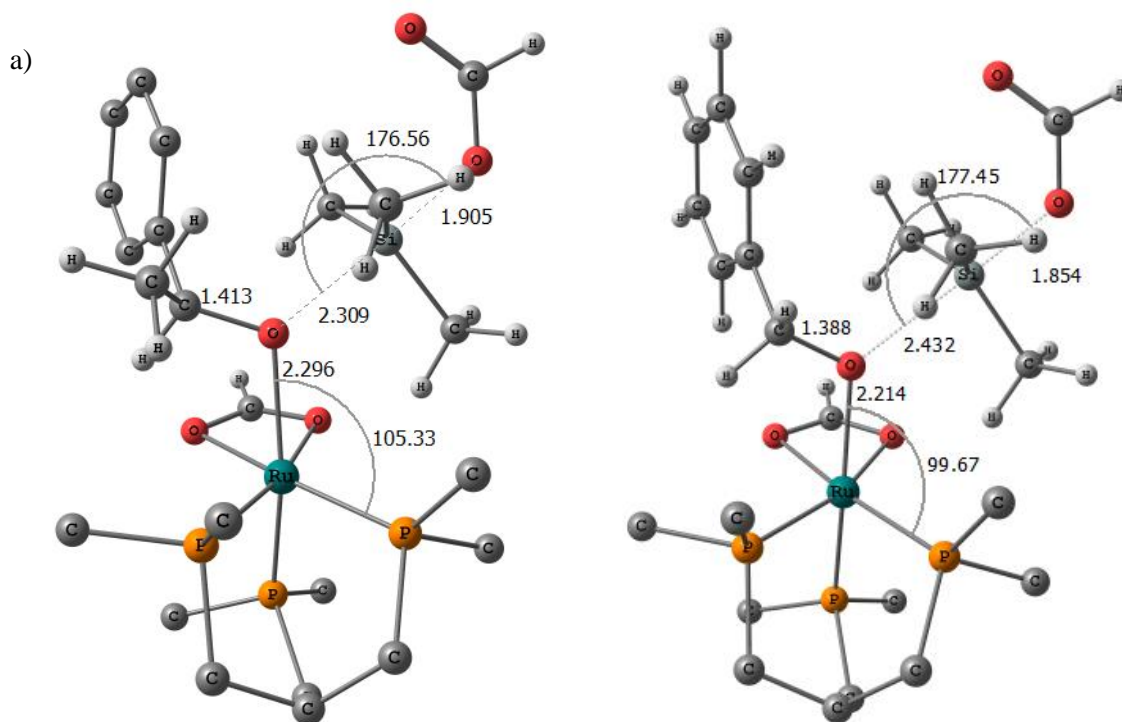


Figure III-35 : Représentation des états de transition a) de silylation de l’alcoolate secondaire issu de la réduction de **10** (**TS₂₂₋₂₄**) et b) de silylation de l’alcoolate primaire issu de la réduction de **3a** (**TS₂₂₋₂₄**). Les hydrogènes du ligand triphos^{Me} ont été retirés pour des raisons de clarté.

2.7.4. Surfaces d’énergie potentielle avec le ligand réel

Nous avons vérifié que les conclusions tirées dans le cadre de la modélisation simplifiée du système catalytique restent valables avec le système réel, en particulier le fait que la transmétallation impose la

vitesse et la sélectivité de l'hydrosilylation par transfert (**Figure III-36**). Avec les fonctionnelles M06 ou B3LYP corrigée de la dispersion (B3LYP-D3), alors que les étapes de décarboxylation d'un formiate et d'insertion de l'aldéhyde possèdent des énergies d'activation similaire quel que soit le modèle (16,8–18,1 kcal.mol⁻¹ et 10,7–12,5 kcal.mol⁻¹, respectivement), la barrière associée à la transmétallation est significativement relevée ($\Delta G^\ddagger(M06) = 27,5$ kcal.mol⁻¹ et $\Delta G^\ddagger(B3LYPD3) = 23,8$ kcal.mol⁻¹ pour **22** → **24**) avec l'introduction des –PPh₂. Dans ce cas, l'augmentation de la gêne stérique rend plus difficile l'approche d'une molécule de formiate silylé incidente pour interagir avec l'alcoolate de ruthénium, lui-même lié plus fortement au ruthénium puisque relativement appauvri en électrons (comparé à une substitution par PMe₂). La silylation en sphère externe reste favorisée d'au moins 5 kcal.mol⁻¹ comparée à la métathèse de liaisons σ . La modélisation au niveau M06 donne ainsi une barrière d'activation globale de $\delta E = 30,5$ kcal.mol⁻¹ calculée entre l'intermédiaire le plus bas (le complexe hydrure neutre **18**) et l'état de transition de transmétallation (le plus haut accessible). Au niveau B3LYP-D3, celle-ci est de $\delta E = 24,5$ kcal.mol⁻¹ entre **15** et **TS₂₂₋₂₄** pour l'hydrosilylation de **3a** et de 37,3 kcal.mol⁻¹ pour celle de l'acétophénone **10** (calculée relativement à **15**).

L'ensemble des tendances mises en évidence avec le modèle simplifié (PMe₂) se transpose donc au système réel et seules les valeurs des barrières de transmétallation sont significativement modifiées. En particulier, celle obtenue avec la fonctionnelle B3LYP-D3 est davantage en accord avec les résultats expérimentaux.

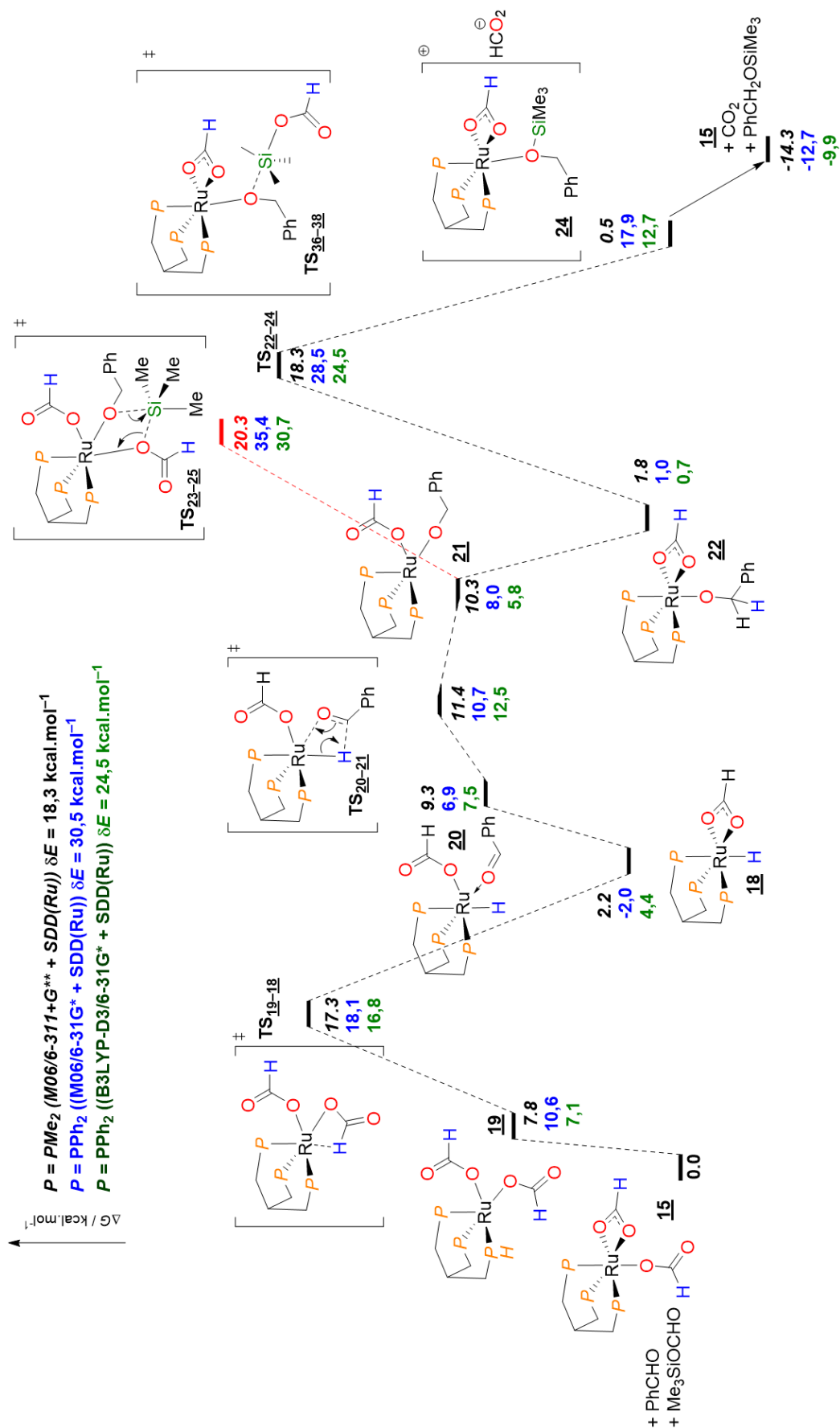


Figure III-36 : Influence du modèle (niveau de théorie et espèces modélisées) sur les surfaces d’énergie potentielle calculées pour l’hydrosilylation par transfert de **3a** avec **1b** catalysé par **15**.

2.8. Conclusions

Les formiates silylés ont été appliqués avec succès dans les premières hydrosilylations d'aldéhydes par transfert formel d'hydrosilanes. Une grande variété d'aldéhydes aromatiques, aliphatiques ou α,β -insaturés peuvent être convertis en leurs éthers silylés correspondants avec d'excellents rendements et une très grande chimio-sélectivité en présence d'un catalyseur à base de ruthénium, aisément préparé à partir de précurseurs commerciaux. Ce protocole d'hydrosilylation par transfert montre que les formiates silylés peuvent supplanter les hydrosilanes véritables, dont la préparation est énergivore, pour la réduction d'aldéhydes. Une cétone activée a également été réduite, ce qui laisse entrevoir d'autres applications en chimie d'hydrosilylation pour ces nouveaux réducteurs.

L'étude du mécanisme réactionnel a montré que les hydrosilanes véritables ne sont pas libérés à partir des formiates silylés, faisant de ces derniers des *équivalents* d'hydrosilanes, contrairement aux 1,4-CHD silylés développés par Oestreich *et al.* qui sont des *précurseurs* d'hydrosilanes. Le catalyseur de ruthénium permet une séquence réactionnelle plus favorable énergétiquement qui se décompose en la décarboxylation des formiates, suivie de la réduction de l'aldéhyde et finalement de la silylation des alcoolates primaires par transmétallation. Cette dernière étape est cinétiquement déterminante et gouverne l'exceptionnelle chimio-sélectivité de la réaction en discriminant énergétiquement la silylation d'un alcoolate primaire de celle d'un secondaire.

3. Silylation de liaisons O–H par couplage déshydrogénant d’alcools avec des formiates silylés

3.1. Découverte et intérêt de la réaction

Lors de l’étude de l’hydrosilylation par transfert des aldéhydes, nous avons noté que lorsque ces derniers contiennent une fonction hydroxylique (O–H), outre le produit d’hydrosilylation de la liaison C=O, une part non négligeable de la liaison O–H se retrouve également sous forme silylée. Par exemple, lorsque l’isovanilline (**3x**) est mis en réaction avec **1a** (1,2 équiv.) en présence de 2 mol% du complexe **8**, le composé attendu **3xa** (27 % de rendement) s’accompagne, après 30 min à 70 °C, des produits de silylation de la O–H phénolique (**Figure III-37** ; **3xa’/3xa’’** :19 %/39 %). L’ajout d’un équivalent supplémentaire de **1a** permet de converger vers la formation exclusive du produit bis-silylé **3xa’’** avec un rendement quantitatif (par rapport à l’isovanilline de départ). L’hydrogène moléculaire ainsi que le CO₂ sont les seuls sous-produits observés.

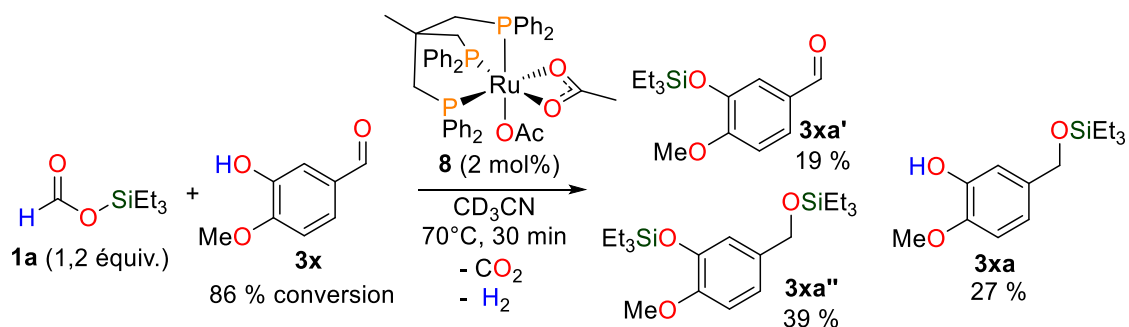
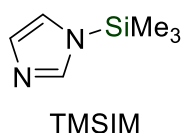
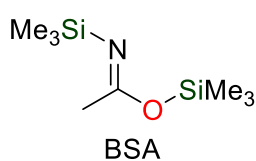


Figure III-37 : Découverte de la silylation déshydrogénante de fonctions hydroxyliques lors de l’hydrosilylation par transfert de l’isovanilline.

La haute chimiosélectivité de l’hydrosilylation par transfert est donc limitée, à ce jour, à des aldéhydes non hydroxyliques. Néanmoins, cette réactivité laisse entrevoir le développement d’une nouvelle réaction, à savoir la silylation *déshydrogénante* et *décarboxylante* d’alcools avec les formiates silylés. La silylation des fonctions alcool, phénol ou acide carboxylique est en effet d’une grande importance dans différents domaines de la chimie. En synthèse organique, la formation d’éthers silylés est couramment utilisée pour la protection temporaire de groupements hydroxyliques.^[42] A cet égard, une grande variété de groupes silylés avec des propriétés stéro-électroniques distinctes sont désormais disponibles commercialement, ce qui a considérablement facilité la synthèse totale de produits naturels.^[43] Par ailleurs, un éther de silyle fait généralement preuve d’une stabilité thermique et d’une volatilité accrues comparées à celles de l’alcool libre correspondant, notamment du fait de la disparition des interactions de type liaisons hydrogène. Pour ces raisons, la dérivatisation par silylation (typiquement avec un groupe TMS) est largement employée en chimie analytique pour l’analyse de composés hydroxyliques par chromatographie en phase gazeuse et/ou spectrométrie de masse.^[44]

La silylation de fonctions hydroxyliques est classiquement réalisée à l'aide de chlorosilanes (R_3Si-Cl) ou de triflates silylés ($R_3Si-OTf$) en présence d'une quantité stœchiométrique d'une base de Brønsted et éventuellement d'un catalyseur nucléophile (e.g. la DMAP).^[45] Bien que ces protocoles soient généralement simples à mettre en œuvre et donnent de bons rendements, le sel (e.g. $Et_3N \cdot HCl$) généré lors de la silylation doit être séparé du produit de réaction. Cette étape, éventuellement suivi d'une purification, n'est dans certains cas pas envisageable parce qu'impraticable, notamment pour la dérivatisation de composés non volatils dans des laboratoires d'analyse. De plus, si le réactif initial possède une ou des fonctions qui se dégradent en milieu basique, des méthodes alternatives doivent être trouvées. Pour pallier ces difficultés, des agents de silylation ont été développés pour réagir en milieu neutre et/ou sans générer de produits ioniques. Il s'agit par exemple des donneurs de groupe TMS



comme le bis(triméthylsilyl)acétamide (BSA)^[46] ou le *N*-triméthylsilylimidazole (TMSIM)^[47] représentés ci-contre, qui sont utilisés en dérivatisation d'alcools et largement disponibles commercialement. Les hydrosilanes sont également des substitués de choix aux chlorosilanes en ce sens que le seul sous-produit de la silylation est l'hydrogène gazeux H_2 et que ces réactifs opèrent en milieu neutre. Un grand nombre de catalyseurs basés sur des complexes de métaux de transition^[48] ou des composés du groupe principal^[49]

ont ainsi été utilisés pour promouvoir la rupture de la liaison $Si-H$ et la formation de la $Si-O$ par *couplage déshydrogénant*. Nous pouvons citer les plus simples d'entre eux comme par exemple le *tert*-butanolate de potassium, la soude ou encore l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ (**Figure III-38**).

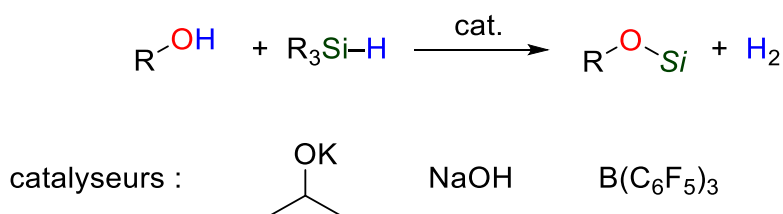


Figure III-38 : Exemples de catalyseurs de couplage déshydrogénant entre un alcool et un hydrosilane.

Néanmoins, deux limitations caractérisent les hydrosilanes comme agents de silylation de fonctions hydroxyliques. En premier lieu, le transfert du groupe TMS à partir du triméthylsilane (Me_3Si-H) n'est jamais réalisé du fait de la nature gazeuse et pyrophorique de ce silane. Le 2-TMS-cyclohexa-1,4-diène développé par Oestreich *et al.* peut alors être utilisé comme substitut liquide du TMSH, mais, à l'instar de l'ensemble des hydrosilanes, il est préparé de manière très énergivore (cf. Introduction).^[15] Cette dernière caractéristique constitue le second désavantage des hydrosilanes, qui n'est que très peu discutée dans la littérature. *A contrario*, les formiates silylés sont obtenus à partir de l'acide formique renouvelable dans des conditions énergétiques favorables (cf. chapitre I). Dans la suite, nous montrerons comment ceux-ci peuvent remplacer les hydrosilanes, en particulier le triméthylsilane, pour la silylation

sans base d’alcools, de phénols et d’acides carboxyliques par couplage déshydrogénant et décarboxylant avec libération de produits exclusivement gazeux.

3.2. Optimisation de la réaction et influence du groupe silylé

En se basant sur le cas de l’isovanilline décrit ci-dessus, la réaction a été optimisée sur le 4-méthoxyphénol (**25**) en présence du formiate de triéthylsilyle (**1a**), utilisé comme équivalent du triéthylsilane $\text{Et}_3\text{Si-H}$. La silylation tolère des conditions très variées, en particulier les effets de solvants sont négligeables puisque l’éther silylé **25a** est obtenu avec la même efficacité dans l’acétonitrile, le THF, mais aussi le benzène ou le dichlorométhane (voir la partie expérimentale pour le détail de l’optimisation). Nous avons finalement retenu des conditions expérimentales proches de celles de l’hydrosilylation par transfert des aldéhydes à ceci près que la charge catalytique en complexe **8** est abaissée à 1 mol% (**Figure III-39**). Après 40 min à 70 °C dans MeCN en présence de **1a** (1,2 équiv.), le produit de silylation **25a** est obtenu quantitativement avec la libération concomitante de H_2 ($\delta_{\text{H}} = 4,57$ ppm) et CO_2 ($\delta_{\text{C}} = 125,9$ ppm). **25a** peut être isolé après filtration du catalyseur sur silice avec un rendement de 97 %. Notons que la réaction peut être conduite avec le formiate silylé introduit dans les proportions stœchiométriques (1 : 1,05 **25** / **1a**), mais la réaction est plus lente (1,5 h) et dans le cas où l’alcool contient de l’eau, il se peut que la conversion de l’alcool ne soit pas complète du fait de l’hydrolyse d’une partie du formiate silylé.

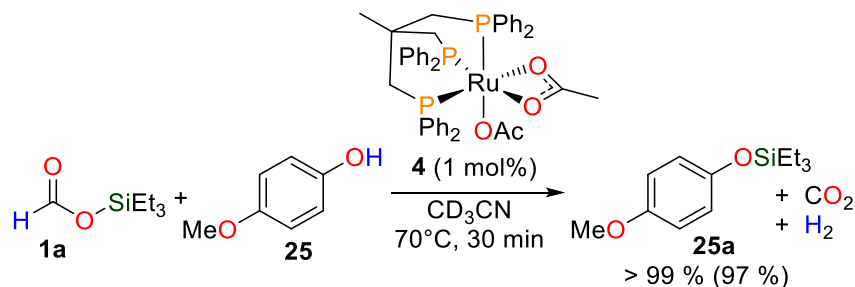


Figure III-39 : Silylation du 4-méthoxyphénol (**25**) par couplage déshydrogénant et décarboxylant avec **1a** dans les conditions optimisées.

La nature du groupe silylé n’a que peu d’influence sur l’activité catalytique de silylation du phénol **25** (**Figure III-40**). Le groupe TMS est ainsi transféré en moins de 30 min à 70 °C à partir de $\text{Me}_3\text{Si-OCHO}$ (**1b**) et celui-ci constitue donc bien une alternative au 1,4-CHD du groupe d’Oestreich pour le transfert du triméthylsilane gazeux à des alcools. De la même manière, les groupements encombrés TIPS ou *tert*-butyldiméthylsilylé (TBDMS) se retrouvent quantitativement dans les éthers silylés **25e** et **25f** sans que des sous-produits tels que les carbonates évoqués dans le cas des aldéhydes soient observés. Le groupement TBDMS est largement employé en synthèse organique pour la protection d’alcools car ce groupement est environ 10^4 fois plus stable à l’hydrolyse que le groupement O-TMS. La présente préparation de **25f** fournit ainsi une bonne alternative au protocole classique développé par Corey *et al.* avec TBDMS-Cl qui nécessite un excès d’imidazole dans le DMF.^[45b] Enfin, la silylation avec le

formiate tétraoxygéné **1d** conduit après 2,5 h à l'éther silylé **25d** avec un rendement de 62 % qui s'explique par des réactions de redistribution des ligands éthoxy.

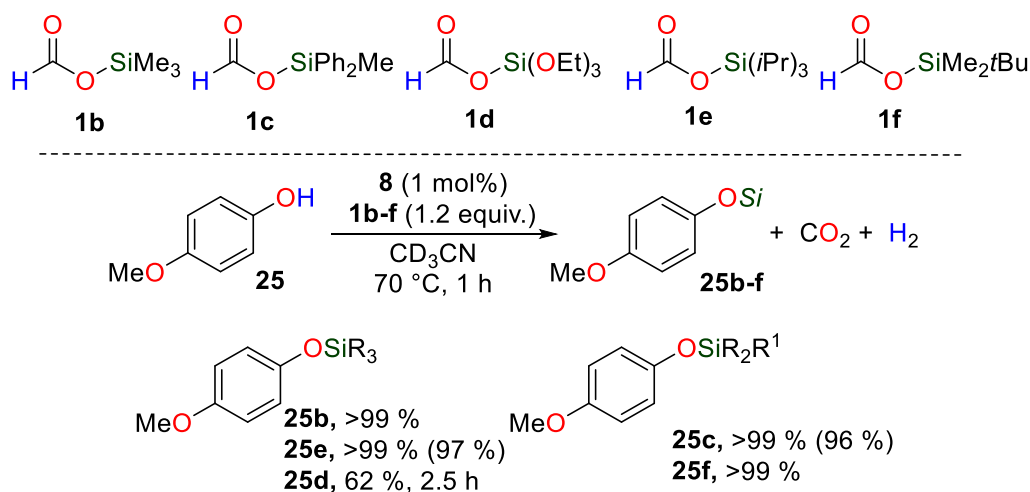


Figure III-40 : Silylation déshydrogénante du phénol **25** avec différents formiates silylés. Rendements isolés entre parenthèses.

3.3. Généralisation de la silylation déshydrogénante à d'autres alcools.

L'activité catalytique obtenue pour la silylation de **25** se transpose aisément à d'autres phénols présentant un atome de brome électroattracteur (**26**) ou un groupement benzyloxy (**27**) en position *para* de l'alcool ou encore un résidu diméthylamino en position *mé*ta (**28**). Les éthers silylés correspondant sont obtenus avec d'excellents rendements après transfert des groupements TMS (**26b**), TES (**27a** et **28a**) ou TBDMS (**26f**) (**Figure III-41**). La silylation de la liaison O–H phénolique avec **1a** est également envisageable en présence d'une amine primaire comme dans le 4-aminophénol (**29**) ou encore d'un amide secondaire protique (**30**) qui n'est ni silylé ni réduit pendant la réaction.

Les alcools primaires **31-40** sont à l'instar des phénols tous silylés après 1 h à 70 °C. Par exemple, l'alcool benzylique (**31**) réagit avec **1a**, **1b** ou **1f** (plus encombré) pour donner les produits protégés quantitativement après 30 min à 70 °C. Ce résultat contraste avec la silylation de **31** avec le 2-TMS-1,4-CHDN qui conduit en présence du catalyseur B(C₆F₅)₃ au toluène par désoxygénation de **31b**. Avec **1e**, la formation du carbonate **9e** ($\delta_H = 5,11$ ppm) est également notée comme à partir du benzaldéhyde (voir page 169), et est observé à l'état de trace dans ces conditions. La présence d'un groupe nitro (**32**), d'un iodure (**33**), d'éthers (**37-38**) ou encore d'une insaturation dans l'alcool allylique **39** est tolérée et les éthers silylés correspondant sont tous obtenus avec de très bons rendements (> 93 %). L'intérêt de ce protocole pour la dérivation de produits non volatils peut être illustrée par la triple silylation du 2-méthylglycérol (**40**) solide (fus. 193-195 °C) qui en présence de 3,5 équivalents de **1b** donne l'éther **40b** liquide (eb. 112 °C/1 mmHg)^[50] avec un rendement quantitatif après 3.

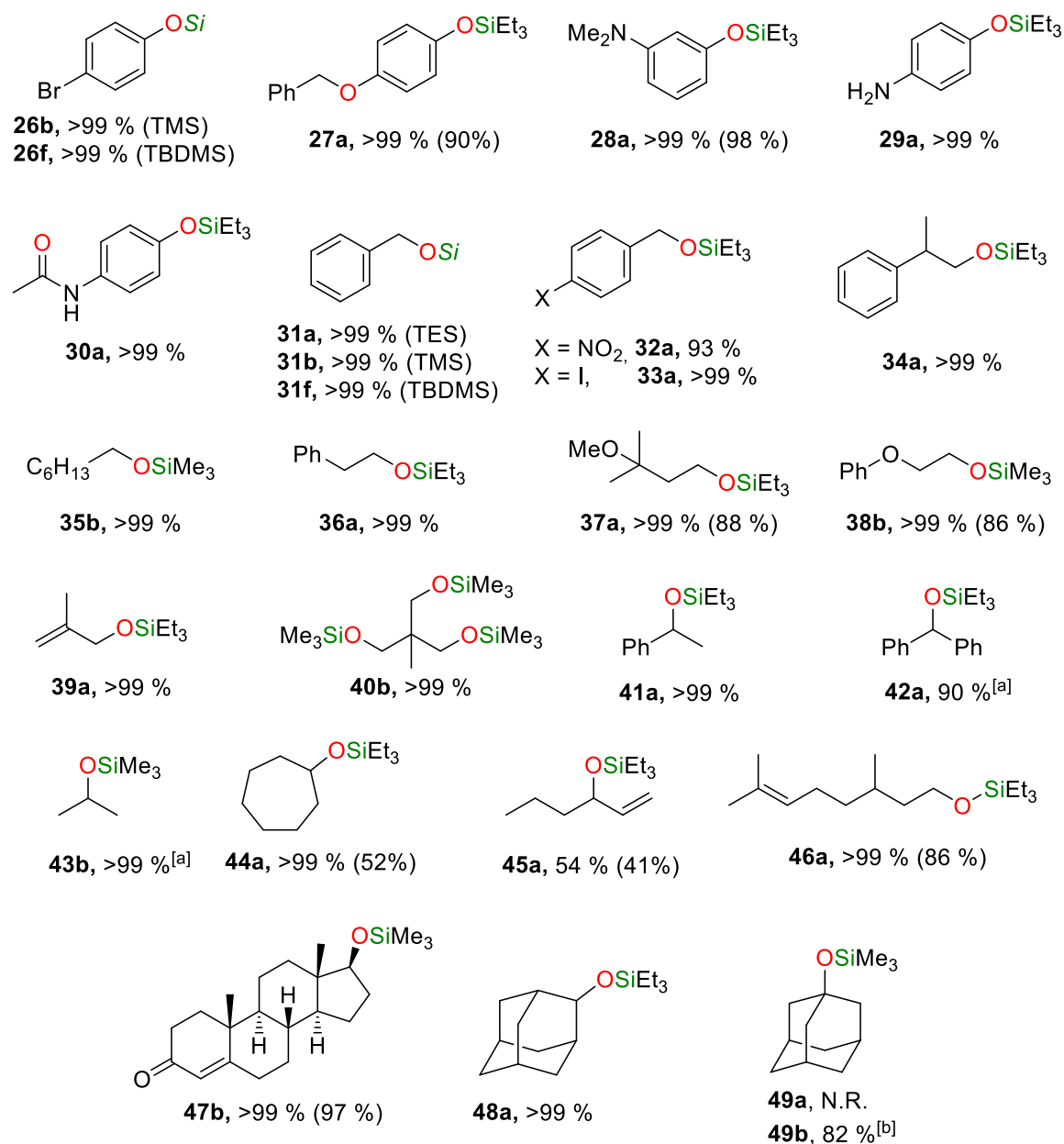


Figure III-41 : Résultats obtenus pour la silylation de divers alcools et phénols avec les formiates silylés. Conditions réactionnelles : alcool (0,1 mmol) ; formiate silylé (0,12 mmol) ; complexe **8** (1 mol%); MeCN (0,4 mL; 0,25 M); sauf indication contraire: 1 h à 70 °C. Rendements déterminés par RMN ¹H par rapport au mésitylène (10 µL); Rendements isolés entre parenthèses obtenus après purification sur colonne de chromatographie (0,5 mmol). [a] 2 mol% **8**. [b] Conversion complète après 5,5 h.

De la même manière, les alcools secondaires sont silylés avec **1a** ou **1b** avec d’excellents rendements (> 90 % pour **41-44**), mais les réactions sont généralement plus lentes que pour les alcools primaires. Par exemple, les éthers silylés **41a** et **42a** sont obtenus après 1 h à 70 °C dans un milieu réactionnel contenant une charge catalytique en complexe **8** doublée par rapport à celle pour les alcools primaires (2 mol%). Remarquons que le produit silylé **41a** n’était pas obtenu en utilisant l’acétophénone comme réactif dans les mêmes conditions. Il est donc probable que le mécanisme de silylation déshydrogénante et celui d’hydrosilylation par transfert diffèrent notablement, au moins dans le cas des alcools secondaires. Contrairement à l’alcool allylique primaire **39a**, l’éther silylé **45a** est obtenu avec un

rendement médiocre de 54 % (et 41 % après purification sur colonne de chromatographie) du fait de la compétition avec le transfert d'hydrogène 1,3 conduisant à l'isomérisation de **45** en 3-hexanone.^[51]

La praticabilité de la silylation déshydrogénante pour la synthèse organique a été établie avec la testostérone naturelle (**47**), un stéroïde polyfonctionnel présentant une cétone α,β -insaturée. Outre le fait que ces deux insaturations restent intactes pendant la réaction avec **1b**, l'alcool protégé **47b** est obtenu avec un rendement isolé de 97 % après une simple filtration sur silice pour retenir le catalyseur et le léger excès de formiate silylé polaire et volatil.

Finalement, la silylation du 1-adamantanol (**49**) tertiaire et bicyclique a été envisagée. Le transfert du groupe TES à **49** à partir de **1a** n'a pu être réalisé, même après 24 h à 100 °C alors qu'il procède facilement sur l'analogie secondaire **48** qui est quantitativement converti en l'éther silylé **48a** en 1 h. Il a toutefois été possible de transférer le groupement TMS, moins encombré que le TES, au substrat tertiaire. L'éther **49b** est ainsi obtenu avec un rendement de 82 % après 5,5 h à 70 °C. La classe de l'alcool a donc un effet important sur l'activité catalytique qui décroît proportionnellement à l'augmentation de l'encombrement stérique du substrat.

3.4. Silylation d'acides carboxyliques

En se basant sur les résultats obtenus avec les alcools, l'extension de la silylation déshydrogénante aux acides carboxyliques présentant également une fonction hydroxylique a été étudiée. Les esters silylés correspondants trouvent en effet de multiples applications en science des matériaux ou en chimie organique,^[52] mais leur préparation à partir d'hydrosilanes par couplage déshydrogénant n'a que très peu été étudiée.^[18g, 18h, 53]

L'acide acétique (**50**) ainsi que l'acide benzoïque (**51**) réagissent avec le formiate de triéthylsilyle **1a** dans les mêmes conditions que les alcools pour donner les esters **50a** et **51a** avec de très bons rendements, respectivement de 90 % et 99 % après 2 h et 2,5 h à 70 °C (**Figure III-42**). L'acidité prononcée du milieu réactionnel ne désactive donc pas le catalyseur et ce protocole peut également être appliqué à la protection de l'acide lévulinique (**52**), un acide biogénique obtenu à partir de la biomasse cellulosique. La fonction carbonyle présente dans **52** reste intacte pendant la silylation et après 3 h à 70 °C, le produit monosilylé **52a** est obtenu avec un rendement de 85 %. Celui-ci, relativement sensible à l'hydrolyse, peut être isolé après filtration du catalyseur sur célite avec un rendement de 70 %. Il est toutefois important de noter que si le mélange réactionnel est laissé à chauffer après conversion complète de l'acide (i.e. après silylation complète de la liaison O–H), une partie de la cétone peut être réduite par hydrogénation, vraisemblablement avec H₂ provenant de l'étape de silylation déshydrogénante. Ce comportement a été observé dans une expérience laissée environ 5 h à 70 °C (alors que 3 h suffisent pour atteindre la conversion complète de l'acide). Si la réaction était conduite en système ouvert, cette réactivité ne pourrait être observée.

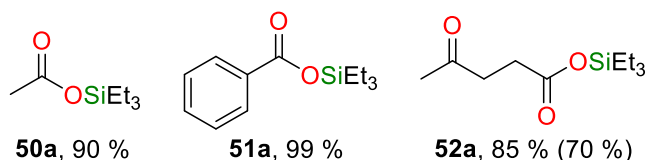


Figure III-42 : Silylation déshydrogénante d’acides carboxyliques catalysée par **8**.

3.5. Propositions mécanistiques

L’hydrosilylation par transfert des aldéhydes, qui permet de générer les mêmes alcools primaires silylés que par le couplage déshydrogénant et décarboxylant entre ces derniers et les formiates silylés, s’effectue vraisemblablement par une séquence de décarboxylation/réduction et transmétallation. Nous avons ainsi expliqué l’absence de réactivité des cétones par le fait que les alcoolate secondaires correspondants ne peuvent pas subir cette dernière étape pour des raisons cinétiques. Dans la présente réaction de silylation, les alcools secondaires sont réactifs en présence du complexe **8** et des formiates silylés. La brève étude mécanistique qui va suivre se propose donc d’explicitier les spécificités de la silylation déshydrogénante qui la distingue de l’hydrosilylation par transfert des aldéhydes.

En premier lieu, le complexe **8** n’est pas un catalyseur d’hydrosilylation car en présence de triéthylsilane ($\text{Et}_3\text{Si-H}$), qui n’est jamais observé expérimentalement, le 4-méthoxyphénol **25** ne subit aucune transformation, et ce même après 30 h à 70 °C (Figure III-43). Pour les mêmes raisons qu’avec les aldéhydes, il est donc très peu probable que les formiates silylés servent de précurseurs d’hydrosilanes. Notons encore que la distinction entre *précurseurs* et *équivalent* d’hydrosilane permet d’appréhender la différence fondamentale de réactivité entre notre protocole et celui développé par Oestreich. Comme nous l’avons détaillé en introduction, avec les 1,4-CHD silylés l’ajout de l’alcool doit être retardé de 30 min pour permettre au catalyseur de générer le silane (typiquement $\text{Me}_3\text{Si-H}$) en solution sans se désactiver par formation d’adduits stables entre l’oxygène de l’alcool et l’atome de bore du $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

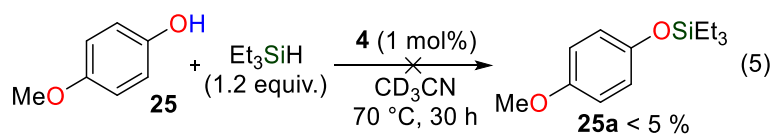
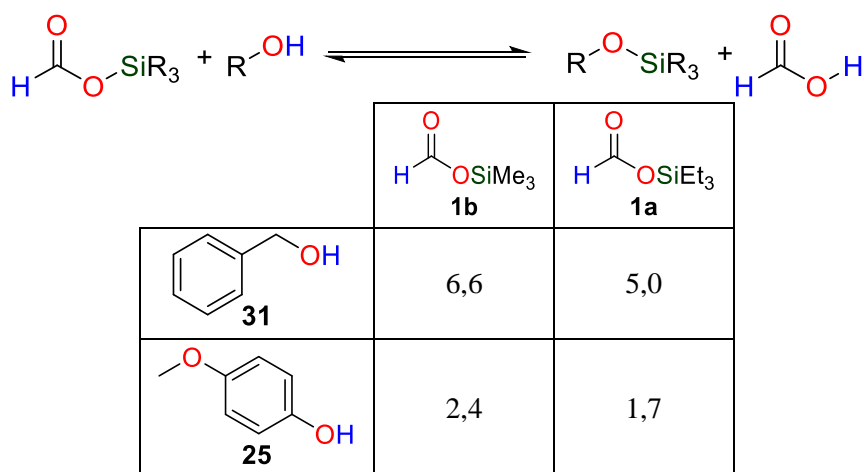


Figure III-43 : Tentative de couplage déshydrogénant entre le triéthylsilane et le phénol **25** catalysé par le complexe **8**.

Le seul intermédiaire réactionnel identifié par RMN ^1H et ^{13}C lors de la silylation de **25** avec **1a** en présence du catalyseur **8** est l’acide formique. En réalité, un équilibre s’établit dans le milieu réactionnel entre le phénol libre **25** et l’éther silylé correspondant (**25a**) avec la libération concomitante d’acide formique. Celui-ci peut être caractérisé en l’absence de catalyseur car dans ce cas la cinétique d’équilibration est fortement ralentie. Il faut en effet environ 110 h à 70 °C pour observer une stabilisation des concentrations de l’ensemble des réactifs et des produits. La constante d’équilibre

associée a ainsi pu être déterminée et vaut $K_{343K}^0 = 1,7$ c'est-à-dire $\Delta_r G_{343K}^0 = -0,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $25 + 1a \leftrightarrow 25a + \text{HCO}_2\text{H}$. Ce phénomène d'équilibration est relativement général puisque le phénol est également en équilibre avec **25b** et l'alcool benzylique (**31**) avec **31a** et **31b**. Des constantes présentées dans le **Tableau III-5** ci-dessous, il ressort que l'équilibre est d'autant plus en faveur des produits que le formiate silylé est peu encombré et que la classe de l'alcool est basse. La force motrice de la réaction semble être liée à la formation de liaisons Si–O forte (i.e. dans les alcoolates ou phénolates de silicium) qui compensent la déprotonation défavorable des alcools ou phénols par rapport à celle de l'acide formique ($\text{p}K_a(\text{PhOH}) = 15,4$ contre $\text{p}K_a(\text{HCO}_2\text{H}) = 3,8$). Autrement dit, la *trans*-silylation entre un formiate silylé et un alcool ou un phénol est d'autant plus favorisée (thermodynamiquement) que ce dernier est plus basique.

Tableau III-5 : Constantes d'équilibre (K_{343K}^0) déterminées expérimentalement pour la *trans*-silylation de l'alcool benzylique ou du 4-méthoxyphénol par les formiates silylés **1a** et **1b**.



Une tendance inverse a été observée par Kozuka *et al.* lors de l'étude de la réaction de *trans*-silylation entre l'acétate silylé $\text{Me}_3\text{Si}-\text{OAc}$ et divers acides carboxyliques.^[54] En particulier, lorsque l'acide formique (2 équiv.) est ajouté à une solution de $\text{Me}_3\text{Si}-\text{OAc}$ dans le chloroforme, la réaction est largement en faveur du formiate silylé **1b** et de l'acide acétique ($\text{p}K_a = 4,5$) et la réaction inverse n'est pas observée. Dans ce contexte, la force des liaisons Si–O étant vraisemblablement comparable entre $\text{Me}_3\text{Si}-\text{OAc}$ et **1b**, la force motrice de cette réaction *isodesmique* est la libération d'un acide plus faible (liaison O–H plus forte).

Dans le cas du formiate silylé encombré **1e**, le transfert du groupe TIPS au phénol **25** n'est quant à lui pas observé sans catalyseur, même après 7 jours à 70 °C. L'équilibre n'a ainsi pu être paramétrisé du fait d'un blocage cinétique de la réaction de *trans*-silylation. Néanmoins, nous avons vu qu'en présence du complexe **8** comme catalyseur, l'éther silylé **25e** est obtenu quantitativement en 30 min à 70 °C à partir de **25** et **1e**. Par ailleurs, à conversion intermédiaire du phénol (e.g. 15 min), l'acide

formique est détecté en solution. Ces observations suggèrent que le catalyseur joue un double rôle dans cette réaction.

En premier lieu, le complexe de ruthénium **8** facilite l’échange entre un ligand formiate et phénolate/alcoolate sur l’atome de silicium. Ce processus se ramenant fondamentalement à un transfert de proton, il est raisonnable de considérer que des bases de Brønsted comme les acétates ou les formiates liés à l’atome de Ru dans **8** (ou **15**), une fois dissociés, peuvent accélérer cette étape. La **Figure III-44** ci-dessous montre en effet qu’à température ambiante, où des phénomènes dissociatifs sont peu probables, l’effet du complexe **8** (1 mol%) sur la vitesse de *trans*-silylation entre **25** et **1a** est relativement limité (courbe bleue à comparer à la courbe rouge sans catalyseur). Néanmoins, l’ajout d’une quantité catalytique de triéthylamine (10 mol%) à une solution de **25** et **1a** permet instantanément et à température ambiante l’établissement de l’équilibre précité. Ainsi, à 70 °C (courbe verte), le catalyseur accélère l’échange de proton et l’écart avec la courbe noire s’explique par le déplacement continu de l’équilibre par décomposition catalytique de l’acide formique, généré par *trans*-silylation, en CO₂ et H₂.

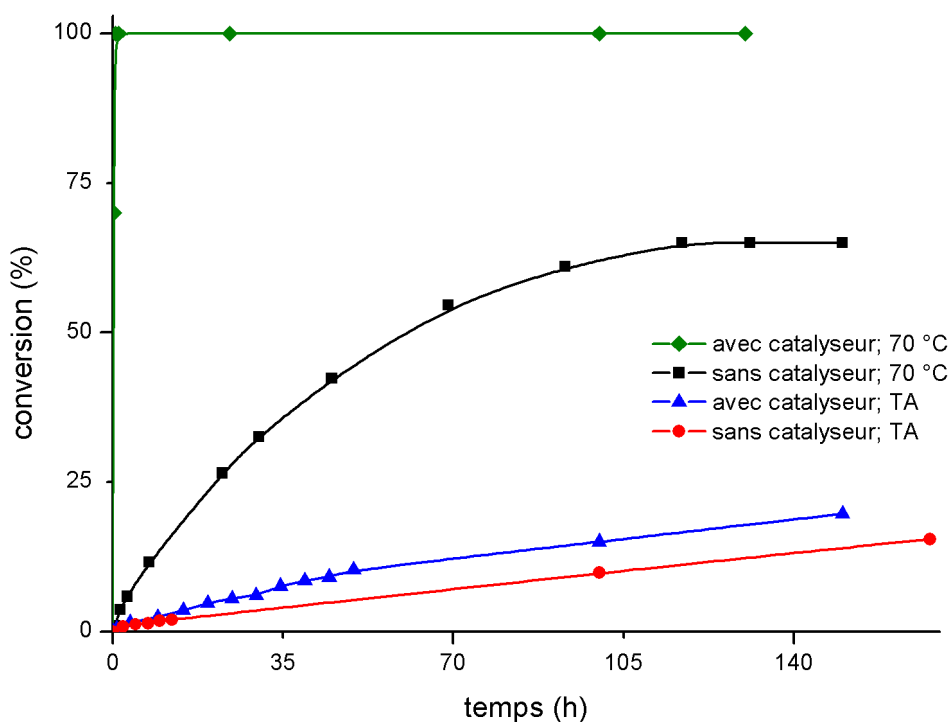


Figure III-44 : Profils cinétiques de la silylation du phénol **25** avec **1a** avec ou sans catalyseur (**8**) à 70 °C ou TA.

L’activité catalytique de décomposition de l’AF par le complexe **8** a en effet été confirmée : une solution d’acide formique dans l’acétonitrile est décomposée quantitativement en CO₂ et H₂ après 1 à 70 °C avec 1 mol% de **8**, soit des conditions identiques à celles appliquées lors des réactions de silylation du phénol **25** (**Figure III-45**). **8** est donc un exemple rare de catalyseur de DH de l’AF en l’absence d’additif basique.^[55]

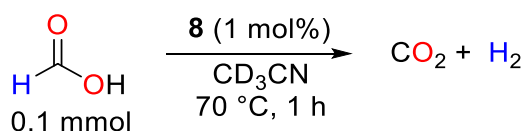


Figure III-45 : Déshydrogénation de l'acide formique catalysée par le complexe **8**

Par ailleurs, puisque l'ajout d'une base de Brønsted est connu pour avoir un effet bénéfique sur les activités catalytiques de déshydrogénation de l'AF,^[56] la triéthylamine non seulement catalyse l'équilibre de *trans*-silylation mais permet également d'accélérer l'ensemble de la silylation déshydrogénante et décarboxylante du phénol **25**. Alors que la conversion complète de ce dernier nécessite environ 3 h à 50 °C sans additif basique, ce temps est divisé par deux en présence de 10 mol% de NEt₃ (**Figure III-46**).

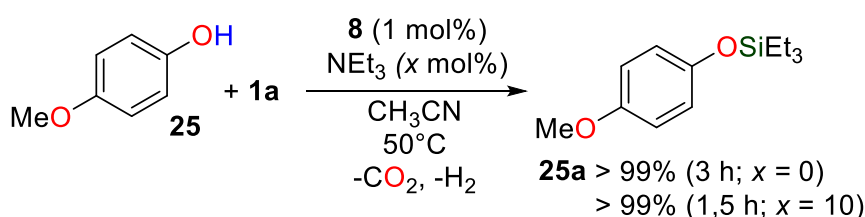


Figure III-46 : Influence de la triéthylamine sur la silylation déshydrogénante et décarboxylante du phénol **25**.

3.6. Conclusions

Une autre réaction typique des hydrosilanes, à savoir la silylation déshydrogénante d'alcools, a pu être réalisée en employant les formiates silylés. Le transfert de groupements silylés possédant des propriétés stéréo-électroniques variées à un grand nombre d'alcools primaires et secondaires ou à des acides carboxyliques a été accompli. Les éthers ou esters silylés résultants sont obtenus avec d'excellents rendements et les seuls sous-produits de réaction sont les gaz H₂ et CO₂, rendant ce protocole particulièrement pratique comparé aux méthodes traditionnelles de silylation basées sur les chlorosilanes. Les alcools tertiaires se sont avérés moins réactifs, leur silylation étant présentement limitée au formiate silylé Me₃Si–OCHO (**1b**). Ce dernier est un *équivalent* liquide du triméthylsilane gazeux qui offre une alternative renouvelable au 4-TMS-cyclohexa-1,4-diène développé par Oestreich *et al.*

Le couplage déshydrogénant et décarboxylant procède par un mécanisme distinct des hydrosilylations par transfert d'aldéhydes, permettant ainsi la silylation d'alcools secondaires (**Figure III-45**). En premier lieu, la silylation s'effectue à travers un équilibre baso-catalysé de *trans*-silylation entre l'alcool et le formiate silylé conduisant à l'éther silylé et à l'acide formique. Le complexe de ruthénium **8** permet de déplacer continûment cet équilibre par décomposition irréversible de l'acide formique en CO₂ et H₂. Cette séquence mécanistique suggère que l'étape de transmétallation, qui est

limitante dans le cas de l’hydrosilylation des aldéhydes par transfert, peut être remplacée dans des conditions bien choisies par une trans-silylation en sphère externe du métal.

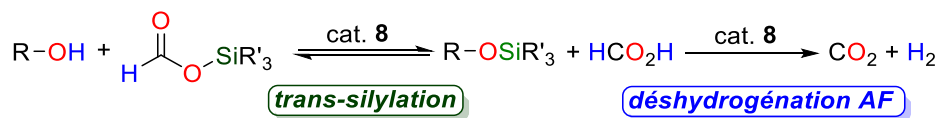


Figure III-47 : Schéma mécanistique proposé pour la silylation déshydrogénante et décarboxylante des alcools et phénols

4. Résultats préliminaires pour l'unification de la chimie C₁ avec les formiates silylés comme sources de carbones, d'hydrures et/ou de protons

4.1. Découverte de la dismutation du formiate de triéthoxysilyle

En suivant la même logique qu'avec les formiates de bore, la question de savoir si la dismutation des formiates silylés, c'est-à-dire leur *auto-hydrosilylation* par transfert, est cinétiquement accessible s'est naturellement posée. Bien qu'aucun produit de dismutation n'ait été observé lors des réductions des aldéhydes, des cétones ou durant les silylations d'alcools avec les formiates de trialkylsilyle (e.g. **1a** ou **1b**), le méthoxysilane (EtO)₃Si–OCH₃ issu de la dismutation du formiate de triéthoxysilyle ((EtO)₃Si–OCHO, **1d**) est le seul produit de réduction silylé formé en présence d'acétophénone (**10**). Après 2 h à 70 °C avec le complexe **8** comme catalyseur, l'hydrosilylation par transfert de **10** n'a en effet pas lieu, mais **1d** est entièrement converti en (EtO)₃Si–OCH₃ qui s'accompagne du formiate de méthyle (HC(O)OCH₃) probablement issu d'une étape de transestérification entre **1d** et un résidu méthoxy (**Figure III-48**).

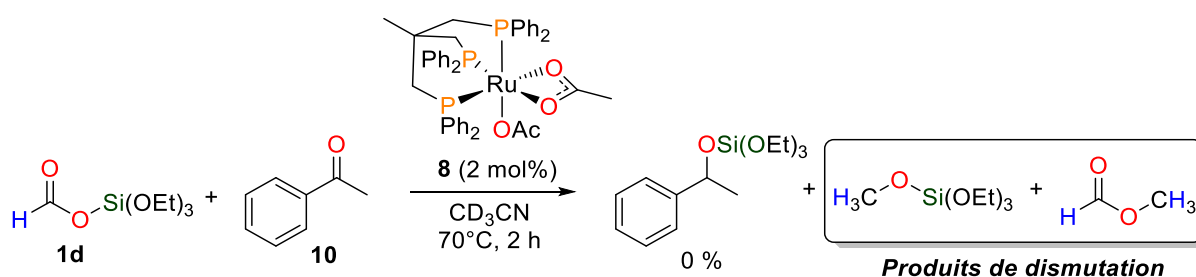


Figure III-48 : Observation des produits de dismutation de **1d** lors d'une tentative d'hydrosilylation par transfert de l'acétophénone.

Ce phénomène de dismutation n'est pas influencé par l'acétophénone puisque dans les mêmes conditions réactionnelles et en son absence les produits de dismutation sont obtenus dans les mêmes proportions (40 % de rendement en (EtO)₃Si–OCH₃ et 25 % de rendement pour le formiate de méthyle). La formation du formiate de méthyle peut être évitée lorsque la réaction est conduite non dans l'acétonitrile mais dans le DMSO. Dans ce dernier cas, le méthoxysilane est formé exclusivement avec un rendement de 80 % encore jamais atteint pour la dismutation d'un quelconque dérivé de l'acide formique (**Figure III-49**).

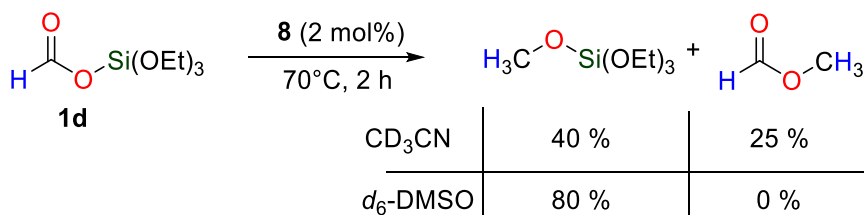
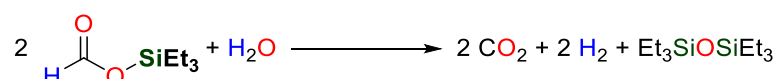


Figure III-49 : Dismutation de **1d** dans l'acétonitrile et dans le DMSO.

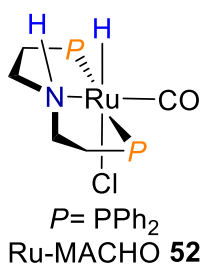
Un tel comportement n’est jamais observé avec aucun autre des formiates silylés précités et l’acidité de l’atome de silicium dans **1d** semble donc capitale pour qu’un processus réducteur se mette en place. Par exemple, lorsque le formiate de triéthylsilyle **1a** est chauffé seul en présence d’une quantité catalytique du complexe **8**, aucune réaction ne se produit après 24 h à des températures allant jusqu’à 100 °C. En présence d’eau, par exemple provenant du solvant (comme dans le DMSO, même de qualité anhydre et séché rigoureusement), la seule réaction observée à haute température est l’hydrolyse du formiate silylé suivie de la décomposition de l’acide formique en CO₂ et H₂ qui s’accompagne du siloxane correspondant selon l’équation :



C’est d’ailleurs pour éviter ce type de dégradation que la synthèse de « seconde génération » des formiates silylés a été mise au point car lorsque ces derniers sont contaminés par une source de proton (H₂O, silanol, ou acide formique) les silylations déshydrogénantes deviennent plus favorables cinétiquement. Notons toutefois à ce stade que les protocoles d’hydrosilylation par transfert des aldéhydes ou des alcools tolèrent parfaitement la présence d’impuretés protiques.

4.2. Généralisation de la dismutation aux formiates de trialkylsilyle

L’absence de réactivité des formiates de trialkylsilyle en dismutation nous a par la suite conduit à évaluer d’autres catalyseurs métalliques. L’inactivité du complexe **8** dans différents processus réducteurs avec les formiates silylés peut en effet avoir plusieurs origines. En premier lieu, nous avons vu que les étapes de transmétallation peuvent être cinétiquement inaccessibles lorsque celles-ci s’effectuent dans la première sphère de coordination du ruthénium, c’est-à-dire sur des alcoolates liés au métal. De plus, la décarbonylation des formiates silylés conduit à des complexes de type ruthénium carbonyle (e.g. [RuH₂(κ³-triphos)(CO)] ou [RuH(κ³-triphos)(CO)₂]⁺) peu réducteurs et donc vraisemblablement inactifs pour la réduction des dérivés d’acides peu électrophiles que sont les formiates silylés. En émettant l’hypothèse qu’au moins l’une de ces caractéristiques est à l’origine de l’absence d’activité catalytique de **8**, le remplacement du triphos par un ligand pince bifonctionnel (PNP) également tridentate de type amino-phosphine HN{CH₂CH₂PR₂}₂ a été étudié. La combinaison d’un tel ligand avec un métal du groupe 8 (Ru ou Fe) a en effet été fructueuse dans un certain nombre de



processus réducteur comme l’hydrogénation des esters,^[57] des nitriles^[58] ou du CO₂,^[59] mais aussi dans la déshydrogénation d’alcools^[60] et de l’acide formique.^[61] La versatilité des complexes actifs dans ces processus, notamment le dénommé Ru-MACHO représenté ci-contre ([RuHCl(CO)(HN{CH₂CH₂PPh₂}₂)], **52**) pour la réduction d’esters, est non seulement due à une bonne tolérance à la carbonylation (la dissociation d’une seconde molécule de CO est réversible), mais aussi à la

coopération métal-ligand qui permet d'abaisser les barrières cinétiques de réduction (ou d'oxydation dans le cas des déshydrogénations).^[62]

Pour valider l'hypothèse précitée, un certain nombre de précurseurs de ruthénium ont été mis en réaction avec différents ligands PNP aliphatiques substitués par différents groupements sur les atomes de phosphore (Ph, Cy, *t*Bu ou *i*Pr) et le formiate silylé **1a**. Après une phase d'optimisation des conditions réactionnelles qui ne sera pas détaillée, la combinaison du complexe $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ avec le ligand PNP^{Ph} ($\text{HN}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2$) donne les meilleurs résultats et conduit effectivement à la dismutation de **1a** en méthoxysilane $\text{Et}_3\text{Si}-\text{OCH}_3$ dans le THF avec un rendement de 84 % après 2,5 h à 110 °C (**Figure III-50**). Notons qu'un résultat comparable est obtenu avec le complexe préformé Ru-MACHO, mais une base telle que le *tert*-butylate de potassium (*t*-BuOK) est alors requise comme dans les procédés d'hydrogénation des esters.

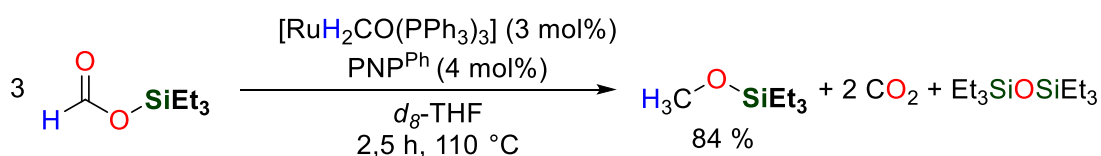


Figure III-50 : Dismutation de **1a** en méthoxysilane et CO_2

Dans l'optique d'effectuer les catalyses de dismutation avec un complexe bien défini, permettant notamment une étude mécanistique approfondie, plutôt que la combinaison *in situ* d'un précurseur et du ligand PNP^{Ph} (qui est une huile), différentes synthèses ont été entreprises à partir de $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ et du ligand. Néanmoins, seuls des mélanges de différents complexes ont été obtenus dans ce cas, à la fois dans le THF ou le benzène après chauffage des solutions jusqu'à 160 °C. En particulier, le déplacement de la dernière des trois triphénylphosphines de $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ ne semble s'effectuer que partiellement. Par analogie avec le complexe **8**, un complexe bis(acétate) de ruthénium portant le ligand ancillaire PNP^{Ph} a alors été synthétisé en supposant que l'échange acétate \rightarrow formiate serait aisé et qu'il conduirait à un complexe actif en catalyse.

La synthèse développée à cet effet est relativement simple et débute par la formation du complexe monomérique $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(p\text{-cymène})]$ (**53**) à partir de **4** et d'acétate d'argent.^[63] Le déplacement de l'arène η^6 par le ligand libre PNP^{Ph} s'effectue ensuite proprement pour obtenir après 16 h à 110 °C dans le THF le complexe **54** $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\text{PNP}^{\text{Ph}})]$ avec un rendement de 60 % (**Figure III-51**). Dans **54**, les deux phosphores sont équivalents et résonnent en RMN ^{31}P à 73,9 ppm, mais les deux acétates de denticité différente, contrairement à **8** présentent des résonances distinctes à température ambiante ($\delta_{\text{H}} = 1,47$ et 1,67 ppm ; $\delta_{\text{C}} = 187$ et 183 ppm) et ne sont donc pas engagés dans un processus d'échange rapide $\kappa^2 \leftrightarrow \kappa^1$. Le complexe **54** étant octaédrique, deux isoméries de coordination sont envisageables pour le ligand PNP^{Ph} , à savoir une coordination méridionale (*mer*) ou faciale (*fac*). L'analyse de la structure RX de **54** résolue à partir de cristaux obtenus par diffusion de

pentane dans une solution du complexe dans le dichlorométhane démontre que l’isomère *fac*-**54** est formé exclusivement (**Figure III-52**). L’acétate monocoordiné (κ^1) est en *trans* de l’atome d’azote et celui bidenté est dans le même plan que les deux atomes de phosphore. Remarquons que **54** est le premier exemple d’un complexe carboxylate de ruthénium portant un ligand ancillaire PNP aliphatique, et que l’isomérisation *fac* est rarement rencontrée avec de tels ligands combinés à des métaux du groupe 8.^[64]

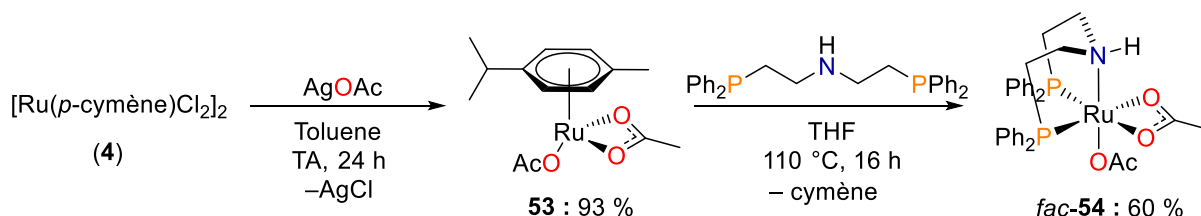


Figure III-51 : Synthèse du complexe **54**

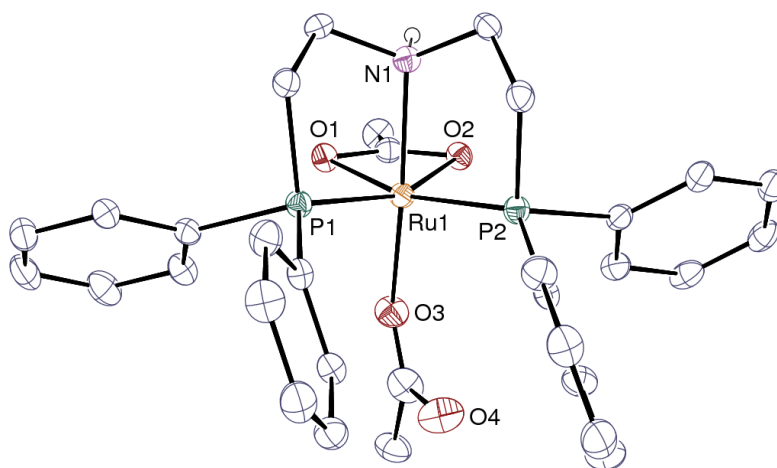


Figure III-52 : Représentation ORTEP de **54**. Ru1–O3 2.097(3) ; Ru1–N1 2.113(3) ; Ru1–O1 2.193(3) ; Ru1–P1 2.2168(9) ; Ru1–P2 2.2297(10) ; Ru1–O2 2.255(2).

Le complexe **54** présente une activité catalytique de dismutation comparable à celle obtenue lors du mélange *in situ* de $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ et de PNP^{Ph} . Après 2,5 h à 110 °C dans le THF, le formiate formiate silylé **1a** est en effet entièrement décomposé en méthanol silylé avec un rendement de 93 %, c’est-à-dire que 93 % des liaisons C–H présentes initialement dans **1a** sont conservées dans le méthoxysilane (**Figure III-53**, haut).

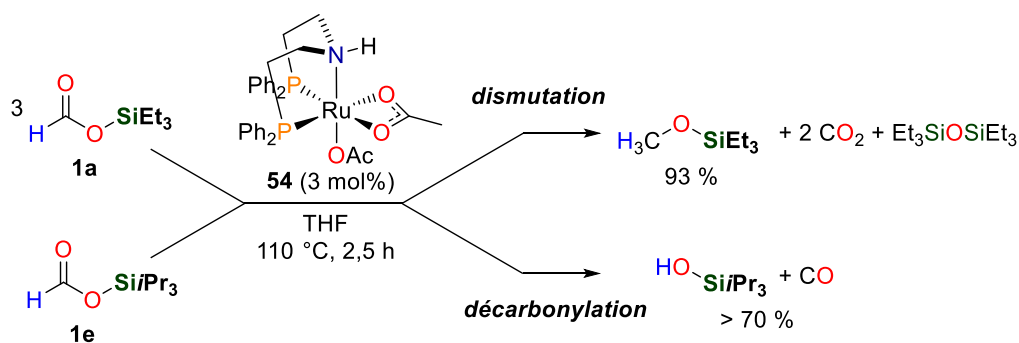


Figure III-53 : Obtention de différents produits C₁ par décomposition des formiates silylés **1a** ou **1e**

Lorsque le formiate silylé plus encombré **1e** est mis en présence du catalyseur **54** dans les mêmes conditions de dismutation, le méthoxysilane correspondant n'est observé qu'avec un rendement < 20 %. Le silanol $i\text{Pr}_3\text{Si-OH}$ ($\delta_H = 4,32$ ppm pour O-H) est le produit majoritaire, formé avec un rendement de 70 % après 2,5 h à 110 °C. L'analyse des gaz de réaction par chromatographie en phase gazeuse montre la présence de monoxyde de carbone (CO) dont l'origine est la décarbonylation du formiate silylé **1e** qui n'empoisonne donc pas le catalyseur (**Figure III-53**, bas).

Ces résultats préliminaires démontrent que pour un catalyseur fixé, la réactivité des formiates silylés peut être orientée vers de l'hydrosilylation par transfert (dismutation en méthoxysilane) ou vers la production de CO simplement en faisant varier la nature du groupement silylé. Autrement dit, il est possible d'obtenir sélectivement deux grands intermédiaires de la chimie C_1 que sont le méthanol (après hydrolyse) ou le monoxyde de carbone. Un tel comportement à partir de l'acide formique ou de l'un de ses esters d'alkyle n'a jamais été décrit.

En se basant sur ce chemin de décarbonylation, il est envisageable de coupler cette étape à une silylation déshydrogénante telle que décrite précédemment entre le silanol protique et une autre molécule de formiate silylé (**Figure III-54**). Le bilan de ces deux étapes conduit à la production de gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) qui est largement utilisé industriellement non seulement dans le procédé Fischer-Tropsch pour la production d'hydrocarbures^[65] mais aussi dans l'hydroformylation des alcènes pour la production d'aldéhydes.^[66] Des résultats préliminaires ont été obtenus en ce sens en faisant varier la nature des substituants des atomes de phosphore du ligand PNP aliphatique. Par exemple la combinaison du ligand PNP^{Adm} (Adm = adamantyle) encombré avec le précurseur $[\text{Ru}(\text{Me-allyl})_2(\text{COD})]$ en présence de **1a** ne conduit pas à la dismutation de ce dernier (< 10 %) comme avec PNP^{Ph} . Il se forme en effet préférentiellement le mélange gazeux H_2 et CO_2 (et par extrapolation CO) ainsi que le siloxane $\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$, c'est-à-dire ce que l'on pourrait dénommer un mélange « du gaz à l'eau silylé » par analogie avec l'équilibre du gaz à l'eau classique : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

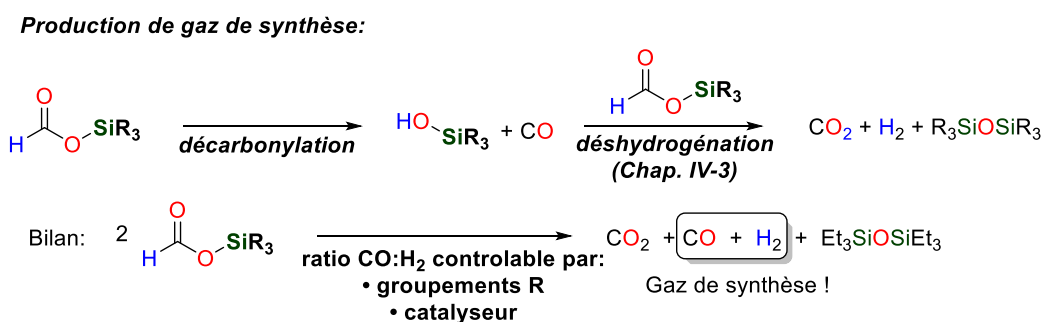


Figure III-54 : Production de gaz de synthèse d'origine renouvelable à partir des formiates silylés

4.3. Conclusions

L'ensemble de ces résultats, en cours de développement, montre que les formiates silylés ne sont pas seulement des *équivalents* renouvelables d'hydrosilanes dans des réactions d'hydrosilylation par

transfert. Le contenu carboné de ces derniers peut également être exploité pour générer plusieurs des grands intermédiaires de la chimie C₁ avec une facilité sans précédent pour un dérivé de l’acide formique. En particulier, la production de CO et H₂ à partir des formiates silylés laisse entrevoir de nouvelles applications en chimie organique comme l’hydroformylation des alcènes et fait de ces réactifs des *équivalents* liquides de gaz de synthèse combinant la source de carbone et d’hydrogène au sein du même réactif. Une telle propriété n’est à ce jour que l’apanage de composés tels que le formaldéhyde ou les alcools.^[67]

5. Références

- [1] a) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Org. Prep. Proced. Int.* **2007**, *39*, 523-559; b) B. Marciniec, in *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances* (Ed.: B. Marciniec), Springer Netherlands, Dordrecht, **2009**, pp. 289-339; c) B. Marciniec, in *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances* (Ed.: B. Marciniec), Springer Netherlands, Dordrecht, **2009**, pp. 3-51.
- [2] a) D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440-1459; b) Y. Nakajima, S. Shimada, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603-20616.
- [3] F. J. Fernandez-Alvarez, A. M. Aitani, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 611-624.
- [4] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [5] a) A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *Organometallics* **1988**, *7*, 1165-1171; b) R. M. Laine, K. Y. Blohowiak, T. R. Robinson, M. L. Hoppe, P. Nardi, J. Kampf, J. Uhm, *Nature* **1991**, *353*, 642-644; c) L. N. Lewis, F. J. Schattenmann, T. M. Jordan, J. C. Carnahan, W. P. Flanagan, R. J. Wroczynski, J. P. Lemmon, J. M. Anostario, M. A. Othon, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2608-2615.
- [6] J. M. Roberts, D. V. Eldred, D. E. Katsoulis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 1813-1818.
- [7] H. Gilman, R. K. Ingham, A. G. Smith, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1743-1749.
- [8] S. Amrein, A. Timmermann, A. Studer, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2357-2360.
- [9] S. Amrein, A. Studer, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3559-3574.
- [10] a) C. Chatgililoglu, J. Lalevee, *Molecules* **2012**, *17*, 527-555; b) C. Chatgililoglu, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 188-194.
- [11] A. Simonneau, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 11905-11907.
- [12] A. Simonneau, M. Oestreich, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 816-822.
- [13] K. Sakata, H. Fujimoto, *Organometallics* **2015**, *34*, 236-241.
- [14] S. Keess, A. Simonneau, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 790-799.
- [15] A. Simonneau, J. Friebel, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 2077-2083.
- [16] a) R. A. Benkeser, C. A. Tincher, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 139-143; b) C. Eaborn, R. A. Jackson, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 2055-2061.
- [17] a) A. G. Brook, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4827-4829; b) F. A. LeBlanc, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 789-792; c) C. C. Chong, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12116-12120.
- [18] a) A. Jansen, H. Görls, S. Pitter, *Organometallics* **2000**, *19*, 135-138; b) W. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17462-17465; c) L. Zhang, J. Cheng, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4782-4784; d) K. Motokura, D. Kashiwame, N. Takahashi, A. Miyaji, T. Baba, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10030-10037; 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) E. A. Jaseer, M. N. Akhtar, M. Osman, A. Al-Shammari, H. B. Oladipo, K. Garces, F. J. Fernandez-Alvarez, S. Al-Khattaf, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 274-279; g) M. Chauhan, B. P. S. Chauhan, P. Boudjouk, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1027-1029; h) Y. Ojima, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1405-1411.
- [19] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962-3965.
- [20] L. F. Rhodes, C. Sorato, L. M. Venanzi, F. Bachechi, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 604-610.
- [21] J. Coetzee, D. L. Dodds, J. Klankermayer, S. Brosinski, W. Leitner, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11039-11050.
- [22] G. A. Grasa, A. Zanotti-Gerosa, S. Ghosh, C. A. Teleha, W. A. Kinney, B. E. Maryanoff, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5328-5331.
- [23] N. Chatani, H. Tokuhisa, I. Kokubu, S. Fujii, S. Murai, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 193-197.
- [24] T. Murai, E. Yasui, S. Kato, Y. Hatayama, S. Suzuki, Y. Yamasaki, N. Sonoda, H. Kurosawa, Y. Kawasaki, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7938-7946.
- [25] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3857-3898.
- [26] H. M. Yau, A. K. Croft, J. B. Harper, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8937-8939.

- [27] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sadaba, M. Lopez Granados, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1144-1189.
- [28] X. Wu, J. Liu, X. Li, A. Zanotti-Gerosa, F. Hancock, D. Vinci, J. Ruan, J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6718-6722.
- [29] P. Gallezot, D. Richard, *Catalysis Reviews* **1998**, *40*, 81-126.
- [30] I. Ojima, T. Kogure, *Organometallics* **1982**, *1*, 1390-1399.
- [31] a) B. Chatterjee, C. Gunanathan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 888-890; b) Y. Do, J. Han, Y. H. Rhee, J. Park, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3363-3366.
- [32] K. Riener, M. P. Högerl, P. Gigler, F. E. Kühn, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 613-621.
- [33] V. I. Bakhmutov, E. V. Bakhmutova, N. V. Belkova, C. Bianchini, L. M. Epstein, D. Masi, M. Peruzzini, E. S. Shubina, E. V. Vorontsov, F. Zanobini, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 479-489.
- [34] T. vom Stein, M. Meuresch, D. Limper, M. Schmitz, M. Hölscher, J. Coetzee, D. J. Cole-Hamilton, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13217-13225.
- [35] a) J. R. Cabrero-Antonino, E. Alberico, K. Junge, H. Junge, M. Beller, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3432-3442; b) F. M. A. Geilen, B. Engendahl, M. Hölscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14349-14358; c) S. Savourey, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10466-10470.
- [36] R. J. Klingler, I. Bloom, J. W. Rathke, *Organometallics* **1985**, *4*, 1893-1894.
- [37] M. Ohara, R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 484-485.
- [38] B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 5-80.
- [39] C. Bianchini, A. Meli, S. Moneti, F. Vizza, *Organometallics* **1998**, *17*, 2636-2645.
- [40] A. B. Chaplin, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 381-390.
- [41] G. Manca, I. Mellone, F. Bertini, M. Peruzzini, L. Rosi, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, A. Ienco, L. Gonsalvi, *Organometallics* **2013**, *32*, 7053-7064.
- [42] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, in *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**, pp. 16-366.
- [43] a) T. Maehara, K. Motoyama, T. Toma, S. Yokoshima, T. Fukuyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1549-1552; b) A. W. Schuppe, T. R. Newhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 631-634.
- [44] J. M. Halket, V. G. Zaikin, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2003**, *9*, 1-21.
- [45] a) E. J. Corey, H. Cho, C. Rücker, D. H. Hua, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3455-3458; b) E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190-6191; c) P. Patschinski, C. Zhang, H. Zipse, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8348-8357.
- [46] J. F. Klebe, H. Finkbeiner, D. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3390-3395.
- [47] L. Birkofer, A. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 417-429.
- [48] a) D. E. Barber, Z. Lu, T. Richardson, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4709-4711; b) J. M. S. Cardoso, R. Lopes, B. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 173-177; c) S. Chang, E. Scharrer, M. Brookhart, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *130*, 107-119; d) K. Garcés, F. J. Fernández-Alvarez, V. Polo, R. Lalrempuia, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1691-1697; e) H. Ito, T. Saito, T. Miyahara, C. Zhong, M. Sawamura, *Organometallics* **2009**, *28*, 4829-4840; f) H. Ito, A. Watanabe, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1869-1871; g) X. L. Luo, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2527-2535; h) D. Mukherjee, R. R. Thompson, A. Ellern, A. D. Sadow, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 698-702; i) S. Vijamarri, V. K. Chidara, J. Rousova, G. Du, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3886-3892.
- [49] a) J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4887-4892; b) D. Gao, C. Cui, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11143-11147; c) V. Gevorgyan, J.-X. Liu, M. Rubin, S. Benson, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8919-8922; d) A. A. Toutov, K. N. Betz, M. C. Haibach, A. M. Romine, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5776-5779; e) A. Weickgenannt, M. Oestreich, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 406-410.
- [50] B. A. Omotowa, M. R. Judd, B. Twamley, J. n. M. Shreeve, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1588-1594.
- [51] R. C. van der Drift, E. Bouwman, E. Drent, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *650*, 1-24.
- [52] a) J. Tan, M. Akakura, H. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7198-7202; b) J. M. Weinberg, S. P. Gitto, K. L. Wooley, *Macromolecules* **1998**, *31*, 15-21.
- [53] G. B. Liu, H. Y. Zhao, T. Thiemann, *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 2717-2727.
- [54] S. Kozuka, T. Kitamura, N. Kobayashi, K. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1950-1952.

- [55] a) A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science* **2011**, 333, 1733; b) S. Oldenhof, B. de Bruin, M. Lutz, M. A. Siegler, F. W. Patureau, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 11507-11511.
- [56] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 3962-3965.
- [57] a) W. Kuriyama, T. Matsumoto, O. Ogata, Y. Ino, K. Aoki, S. Tanaka, K. Ishida, T. Kobayashi, N. Sayo, T. Saito, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, 16, 166-171; b) O. Ogata, Y. Nakayama, H. Nara, M. Fujiwhara, Y. Kayaki, *Org. Lett.* **2016**, 18, 3894-3897.
- [58] a) C. Bornschein, S. Werkmeister, B. Wendt, H. Jiao, E. Alberico, W. Baumann, H. Junge, K. Junge, M. Beller, **2014**, 5, 4111; b) S. Lange, S. Elangovan, C. Cordes, A. Spannenberg, H. Jiao, H. Junge, S. Bachmann, M. Scalone, C. Topf, K. Junge, M. Beller, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 4768-4772; c) J. Neumann, C. Bornschein, H. Jiao, K. Junge, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2015, 5944-5948.
- [59] J. Kothandaraman, A. Goepfert, M. Czaun, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 778-781.
- [60] a) J. Kothandaraman, S. Kar, R. Sen, A. Goepfert, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2549-2552; b) M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Nature* **2013**, 495, 85-89; c) L. Zhang, G. Raffa, D. H. Nguyen, Y. Swesi, L. Corbel-Demilly, F. Capet, X. Trivelli, S. Desset, S. Paul, J.-F. Paul, P. Fongarland, F. Dumeignil, R. M. Gauvin, *J. Catal.* **2016**, 340, 331-343.
- [61] E. A. Bielinski, P. O. Lagaditis, Y. Zhang, B. Q. Mercado, C. Würtele, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 10234-10237.
- [62] a) E. Alberico, A. J. J. Lennox, L. K. Vogt, H. Jiao, W. Baumann, H.-J. Drexler, M. Nielsen, A. Spannenberg, M. P. Checinski, H. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 14890-14904; b) H. Jiao, K. Junge, E. Alberico, M. Beller, *J. Comput. Chem.* **2016**, 37, 168-176; c) S. Qu, H. Dai, Y. Dang, C. Song, Z.-X. Wang, H. Guan, *ACS Catal.* **2014**, 4, 4377-4388.
- [63] a) E. Kossoy, Y. Diskin-Posner, G. Leitun, D. Milstein, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 497-504; b) D. A. Tocher, R. O. Gould, T. A. Stephenson, M. A. Bennett, J. P. Ennett, T. W. Matheson, L. Sawyer, V. K. Shah, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1571-1581.
- [64] C. Bianchini, P. Innocenti, M. Peruzzini, A. Romerosa, F. Zanobini, *Organometallics* **1996**, 15, 272-285.
- [65] Q. Zhang, J. Kang, Y. Wang, *ChemCatChem* **2010**, 2, 1030-1058.
- [66] a) R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5675-5732; b) J. Pospesch, I. Fleischer, R. Franke, S. Buchholz, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2852-2872.
- [67] a) T. Morimoto, K. Kakiuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5580-5588; b) L. Wu, Q. Liu, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6310-6320.

Partie IV : Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

1. Conclusion générale

Mes travaux de thèse ont porté sur l'investigation de la chimie de formiates d'éléments du groupe principal, principalement du bore et du silicium, dans le but initial d'évaluer leur potentiel de substitution des hydroboranes, borohydrures ou hydrosilanes classiquement utilisés comme réducteurs « activés » à l'échelle du laboratoire ou dans l'industrie pharmaceutique. La ligne directrice étant de conserver les avantages cinétique et thermodynamique induits par la présence d'un élément du groupe 13 ou 14 oxophile lors de la réduction de liaisons C=O tout en rendant renouvelable la partie hydridique. Nous avons vu en effet que la préparation des hydrures de bore ou de silicium à partir de leurs formes naturelles oxygénées est particulièrement énergivore, et que le contenu énergétique de ces réducteurs surpasse largement ce qui est thermodynamiquement nécessaire pour la réduction de la majorité des liaisons C=O. En conséquence, le recyclage de la forme oxydée de ces réducteurs n'est que peu développé et ils sont donc considérés comme à « usage unique ». La situation est différente dans un formiate de bore ou de silicium : l'élément du groupe principal reste oxygéné et le contenu réducteur (i.e. les électrons disponibles pour la réduction) est déplacé spatialement dans la liaison C–H du résidu formiate. Ces composés pourraient donc être potentiellement recyclables après réduction d'une liaison C=O ($E-O \rightarrow E-O$; $E = B$ ou Si) et l'apport énergétique initial se résume à la formation du formiate qui peut se faire par réduction à $2e^-$ du CO_2 (hydrogénation ou électrolyse).

1.1. Chapitres II et III : chimie de réduction des formiates de bore

Le chapitre II est réellement fondateur pour l'évolution de l'ensemble de ces réflexions. Nous avons en effet démontré que des dérivés de dialkylboranes tels que le 9-BBN ou le dicyclohexylborane catalysent la déshydrogénation de l'acide formique en présence d'une quantité sous-stœchiométrique de triéthylamine ($TON_{max} = 100$) à 130 °C dans l'acétonitrile. Bien que les activités catalytiques atteintes soient relativement éloignées de celles des complexes de métaux de transition les plus efficaces ($TON > 100\ 000$), ces composés sont les premiers exemples de catalyseurs non-métalliques de déshydrogénation de l'AF. L'étude mécanistique qui en a découlé a permis d'identifier les complexes ate du bore, à savoir les bis(formyloxy)borates, comme états dormants des catalyseurs. Des calculs DFT ont ensuite suggéré que ceux-ci sont des *précurseurs* de borohydrure et donc par extension des réducteurs activés dont la première application est la réduction catalytique des protons (H^+) de l'acide formique.

Comme nous l'avions remarqué dès le chapitre I à partir d'une analyse concise de la littérature, pour un catalyseur quelconque, la déshydrogénation de l'acide formique est généralement favorisée cinétiquement par rapport à la réduction d'un oxydant différent du proton par hydrogénation par

transfert. Cet *a priori* s'est vérifié lors des tentatives d'hydrogénations par transfert du benzaldéhyde avec l'acide formique. En présence d'une quantité catalytique de $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$, l'alcool benzylique n'est observé qu'avec de très faibles rendements et la déshydrogénation surpasse largement la réduction de l'oxydant organique. L'utilisation de bis(formyloxy)borates comme réducteurs *catalytiques* en présence d'autres oxydants que le proton n'a donc pas été fructueuse. Néanmoins, les propriétés réductrices de ces formiates de bore apparaissent nettement lorsqu'ils sont utilisés comme réducteurs *stœchiométriques*. La **Figure IV-1** ci-dessous résume à cet effet l'ensemble des réactivités observées à partir du bis(formyloxy)borate $\mathbf{7}^-$ qui s'apparentent à des réductions.

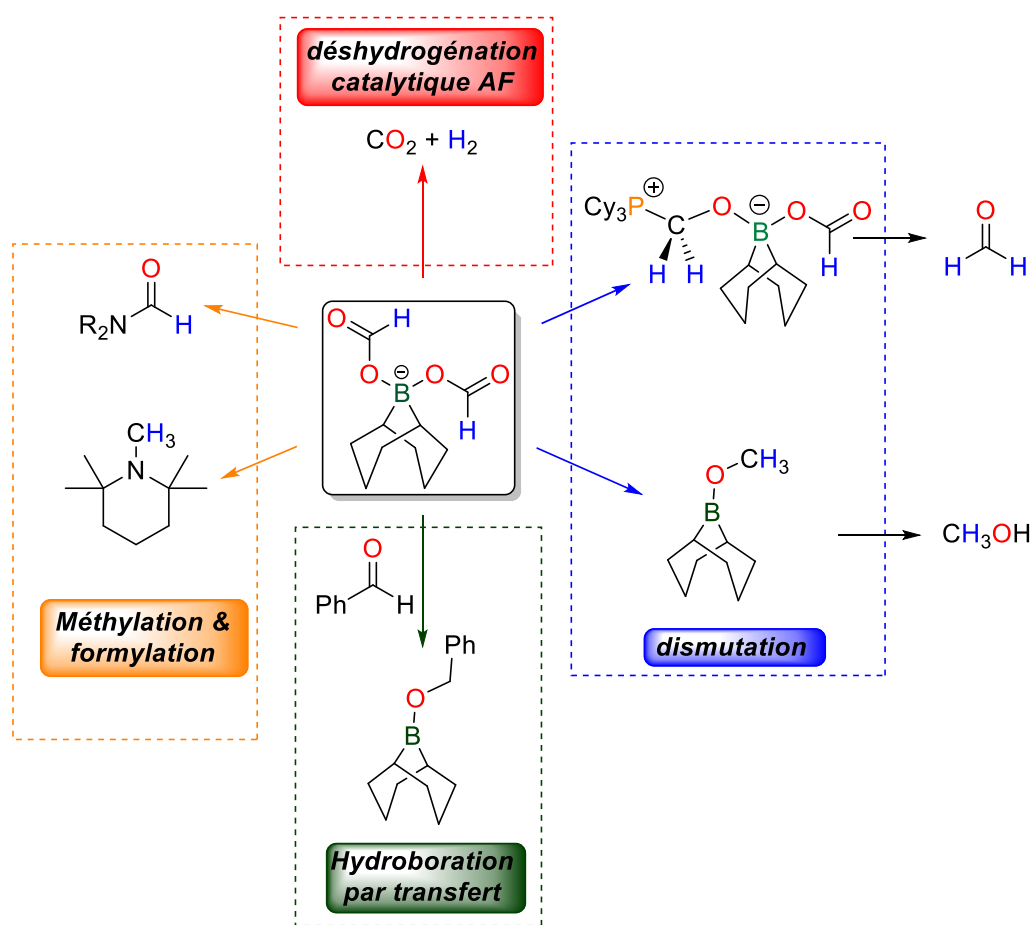


Figure IV-1 : Résumé des réactivités observées à partir du bis(formyloxy)borate anionique $\mathbf{7}^-$.

En premier lieu, la réduction chimiosélective d'aldéhydes non énolisables peut être réalisée en présence d'un excès du bis(formyloxy)borate $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ et conduit à la formation quantitative des éthers borylés correspondants (en vert sur la **Figure IV-1**). Ce processus sans précédent peut être inclus dans le nouveau concept d'*hydroboration par transfert* qui n'avait jamais été formalisé et qui consiste à réaliser, par analogie avec les hydrogénations par transfert, une réaction d'hydroboration sans utiliser explicitement d'hydroborane (ou de borohydrure). Dans ce cadre, il a été découvert que les résidus formiates sont amphotères d'un point de vue redox en servant non seulement de sources d'hydrures (rôle de réducteur), mais également d'oxydants (source de carbone) dans un processus de dismutation qui

s'apparente à une *auto*-hydroboration par transfert d'un formiate de bore. La dismutation de ces derniers, qui est cinétiquement compétitive avec la réduction des aldéhydes, offre une nouvelle voie d'accès aux méthoxyboranes et par extension au méthanol après hydrolyse (en bleu sur la **Figure IV-1**).

Le phénomène de dismutation s'avère être relativement général et peut être contrôlé par la nature du contre-cation du bis(formyloxy)borate. Outre le méthoxyborane qui est obtenu par thermolyse des borates d'ammonium tertiaires (protiques) ou de sodium (aprotique), un dérivé du formaldéhyde peut être obtenu sélectivement à partir de $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, \mathbf{7}^-]$, ou encore l'amine méthylée PMP à partir de $[\text{TMPH}^+, \mathbf{7}^-]$. Ces exemples démontrent que l'hypothèse initiale, à savoir que les bis(formyloxy)borates présentent des propriétés réductrices, était correcte. Néanmoins, ces propriétés ne sont exploitables que du fait de la limitation des chemins réactionnels de déshydrogénation de par la stœchiométrie des bis(formyloxy)borates qui présentent deux fois plus d'équivalents hydrure (H^- sous forme HCO_2^-) que de proton (H^+ sous forme de Et_3NH^+ par exemple). Dans le cas où le ratio H^+/H^- tend vers 1 comme dans les borates d'ammoniums secondaires, la déshydrogénation est cinétiquement favorisée et seules les amines formylées sont obtenues (en orange sur la **Figure IV-1**). Pour cette même raison, les rendements en méthoxyborane plafonnent aux alentours de 50 %, c'est-à-dire que seule la moitié des liaisons C–H initialement présentes dans les bis(formyloxy)borates d'ammoniums tertiaires sont préservées dans les dérivés méthoxy, le reste étant perdu sous forme de H_2 . Ceci ne peut être amélioré avec le borate aprotique $[\text{Na}^+, \mathbf{7}^-]$ car bien que le ratio H^+/H^- soit nul, la thermodynamique de dismutation *complète* des formiates n'est pas favorable.

De l'ensemble de ces constatations, il est apparu que la dismutation, thermodynamiquement favorisée, des mono(formyloxy)boranes $\text{R}_2\text{B}-\text{OCHO}$ par nature aprotiques pourrait être une solution à l'ensemble des difficultés rencontrées avec les bis(formyloxy)borates. Plus généralement, la complexité limitée de tels formiates de bore en ferait de meilleurs candidats que les borates anioniques pour l'évaluation de leur réactivité en chimie de réduction comme substitués des hydroboranes correspondants. Néanmoins, l'insolubilité de ces composés et l'absence de chemins cinétiquement accessibles pour la décomposition des formiates après dissociation putative du bore trigonal en limite les applications pratiques. Il a toutefois pu être montré que lorsque le bore est initialement tétraédrique comme dans l'adduit neutre $\text{BBNOCHO}(\text{Pyr})$ **19**, la dismutation, bien que très lente (*ca.* 100 h à 150 °C), est possible vraisemblablement du fait de la stabilisation de cations borénioms ou boronioms intermédiaires.

1.2. Chapitre IV : chimie de réduction des formiates de silicium

Une autre stratégie a été développée pour le transfert du groupement hydrosilane à partir des formiates silylés en se basant sur l'analyse du comportement des formiates d'éléments du groupe 13. Pour faciliter la dissociation puis la décomposition d'un résidu formiate à partir de $\text{R}_3\text{Si}-\text{OCHO}$, un pré-catalyseur métallique a été employé. En effet, contrairement aux bis(formyloxy)borates anioniques qui sont suffisamment activés pour réagir sans catalyseur (mais à haute température), les formiates

silylés sont thermolytiquement stables et la cinétique de réduction d'un oxydant aldéhydique tel que le benzaldéhyde est infiniment lente. Le complexe de ruthénium $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**8**) s'est ainsi avéré extrêmement efficace pour catalyser l'**hydrosilylation par transfert** d'un grand nombre d'aldéhydes en moins de 30 min à 70 °C en présence de différents formiates silylés. Contrairement aux éthers borylés, les éthers silylés obtenus par ce processus sont valorisables en tant que tels car ils sont stables et constituent une forme protégée des alcools correspondants. Une propriété fondamentale de ce système catalytique est sa très grande chimiosélectivité vis-à-vis des aldéhydes. L'acétophénone ou encore le trifluoroacétate d'éthyle ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OEt}$) relativement électrophile ne subissent en effet aucune transformation notable dans les mêmes conditions réactionnelles. L'étude du mécanisme réactionnel a permis d'une part de vérifier l'implication de complexes hydrures de ruthénium qui sont formés par élimination β -hydrure d'un formiate lié au ruthénium, et d'autre part de démontrer par le calcul que la transmétallation est non seulement l'étape cinétiquement déterminante mais aussi celle qui gouverne la chimiosélectivité de l'hydrosilylation par transfert. Cette dernière ne s'apparente donc ni à une hydrosilylation classique ni à une hydrogénation par transfert car l'étape limitante de transmétallation est spécifique des formiates silylés.

Une autre réaction typique des hydrosilanes a pu être conduite avec succès avec les formiates silylés, à savoir la silylation déshydrogénante (et décarboxylante) de composés à fonctions hydroxyliques comme les alcools ou les acides carboxyliques. Cette réaction permet de générer les alcools ou acides protégés sous forme d'éthers ou d'esters silylés en ne générant que des gaz comme sous-produits, dans des conditions non basiques et avec d'excellents rendements. En particulier, l'utilisation du formiate de triméthylsilyle ($\text{Me}_3\text{Si-OCHO}$) permet d'effectuer des triméthylsilylations déshydrogénantes sans avoir recours au triméthylsilane ($\text{Me}_3\text{Si-H}$) gazeux et pyrophorique. L'étude purement expérimentale du mécanisme de cette transformation a mis en lumière une voie alternative de silylation qui ne passe pas par la première sphère de coordination du complexe métallique et ne s'apparente donc pas à la transmétallation d'alcoolates de ruthénium comme observée avec les aldéhydes. En effet, l'étape de silylation résulte d'un équilibre baso-catalysé de *trans*-silylation qui conduit à la formation d'acide formique dont la décomposition en CO_2 et H_2 déplace continûment l'équilibre vers la formation des alcools silylés. Pour cette raison, les alcools secondaires sont réactifs dans ce protocole de silylation alors même que la transmétallation d'un alcoolate secondaire de ruthénium n'est cinétiquement pas accessible.

Ces deux nouvelles réactions que sont l'hydrosilylation par transfert des aldéhydes et la silylation déshydrogénante et décarboxylante d'alcools constituent la preuve que les formiates silylés peuvent se substituer aux hydrosilanes dans des réactions typiques de ces derniers. Les formiates de silicium peuvent également faire preuve d'une réactivité singulièrement différente des hydrosilanes lorsque le caractère amphotère redox des résidus formiates, mis en évidence avec les formiates de bore, est exploité. Ainsi, un système catalytique basé sur le ligand pince bifonctionnel PNP^{Ph} a été brièvement

présenté, qui permet la dismutation des formiates silylés en méthoxysilanes à pression atmosphérique et sans le moindre additif avec des rendements excédant 90 % encore jamais atteints dans la littérature. Il a été découvert dans ce contexte que les formiates silylés peuvent plus généralement servir de plateforme (renouvelable) pour générer un ensemble de produits C_1 (**Figure IV-2**) en faisant simplement varier la nature du groupe silylé et/ou du ligand bifonctionnel. Il est ainsi possible de générer, à la demande, du monoxyde de carbone, du méthanol (silylé), du CO_2 , de l'hydrogène ou un mélange de ces composés et en particulier du gaz de synthèse ($CO + H_2$). Une telle flexibilité ne peut, à l'heure actuelle, être obtenue à partir de l'acide formique ou de ses esters. Ces résultats sont actuellement en développement au laboratoire et seront présentés plus en détail lors de la soutenance.

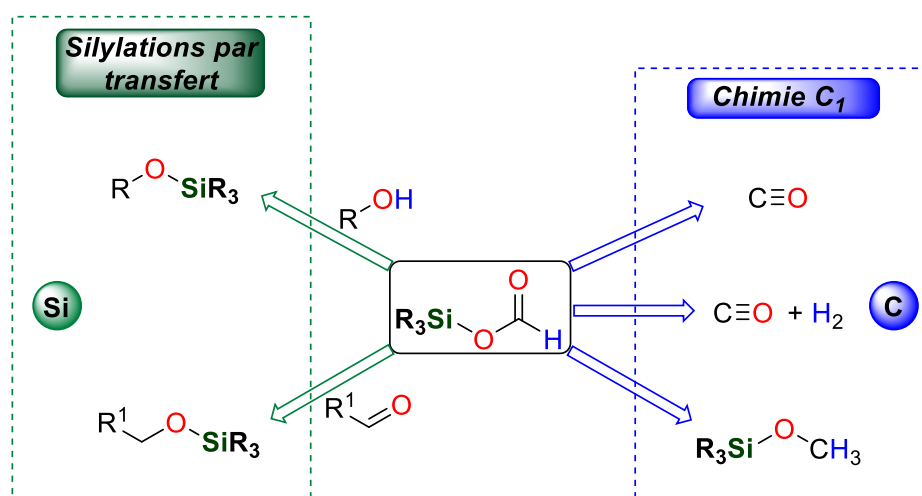


Figure IV-2 : Résumé des réactivités mises en évidence pour les formiates silylés : ambivalence entre chimie d'hydrosilylation et chimie C_1 .

1.3. Hydroélémentation par transfert

L'ensemble des réactions développées au cours de ce travail de thèse peut être inclus dans le concept plus général d'*hydroélémentation par transfert*. Dans sa forme la moins restrictive, ce type de réaction consiste à transférer un groupement E-H (E = H, B, Si, Sn...) à un accepteur (A sur la **Figure IV-3**) à partir d'un *donneur* de E-H (D). L'exemple le plus connu est l'*hydrogénation par transfert* et de nombreux donneurs d'hydrogène ont été rapportés comme l'isopropanol, l'acide formique, l'hydrazine ou encore des hydrocarbures insaturés comme le cyclohexadiène et ses isomères.^[1] Dans la chimie du bore, quelques exemples incluant notamment les bis(formyloxy)borates ou le tri(isopropoxy)borane ont été décrits au chapitre III. Pour le silicium, ceux-ci se résument à l'heure actuelle aux cyclohexa-1,4-diènes silylés et aux formiates silylés dont nous avons développé la chimie. Le groupe d'Oestreich a par ailleurs récemment étendu les réactions de transfert à partir des cyclohexa-1,4-diènes à des *hydrogermylations* ou encore à des *hydroalkylations par transfert*.^[2]

Bien que toutes ces réactions soient conceptuellement liées, le transfert du groupe E-H à un accepteur peut en réalité s'effectuer d'une multitude de manières en fonction de la nature du donneur,

de la présence ou non d'un catalyseur etc. Il apparaît donc pertinent de distinguer ce que j'appellerai une hydroélémentation par transfert *apparente* d'une hydroélémentation par transfert *effective*, de manière à préciser si le groupe transféré (E–H) intervient dans le mécanisme de la réaction. Si tel est le cas, nous opterons pour la définition *apparente* car seul le bilan global correspond à une réaction de transfert du groupement E–H et le mécanisme de « transfert » s'apparente en réalité à une hydroélémentation classique (catalysée ou non). Dans ce cas le donneur sera dénommé *précurseur* de E–H. *A contrario*, s'il est prouvé avec un degré de certitude suffisant que E–H n'intervient pas dans le mécanisme réactionnel, la définition *effective* pourra être adoptée et le donneur sera caractérisé comme *équivalent* ou *substitut* de E–H. En accord avec ces définitions, les études mécanistiques détaillées dans cette thèse font des bis(formyloxy)borates des *précurseurs* de borohydrure (hydroboration par transfert *apparente* d'aldéhydes ou des formiates de bore eux-mêmes par dismutation), alors que les formiates silylés sont des *équivalents* d'hydrosilanes lors des hydrosilylations par transfert *effectives* des aldéhydes.

Plusieurs remarques s'imposent à ce stade : en premier lieu notons qu'une hydroélémentation par transfert *effective* est nécessairement *apparente*, mais la réciproque est fautive. Cette première définition est en conséquence plus précise car elle traduit un effort d'éclaircissement mécanistique. Néanmoins, un mécanisme réactionnel ne pouvant qu'être approché et demeurant de ce fait sujet à controverse, il est possible qu'une telle distinction ne soit pas toujours applicable. Enfin, pour un donneur de E–H fixé, celui-ci peut passer du statut de *précurseur* à *substitut* de E–H (et réciproquement) lors d'une modification des conditions réactionnelles (type d'accepteur, présence ou non d'un catalyseur etc.). Par exemple, alors que les bis(formyloxy)borates sont des *précurseurs* de borohydrures dans l'hydroboration par transfert d'aldéhydes en l'absence de catalyseur, il est possible que ceux-ci deviennent, à l'instar des formiates silylés, des *substituts* en présence d'un catalyseur en évitant *de facto* la formation endergonique des borohydrures correspondants.

Concept de l'hydroélémentation par transfert:

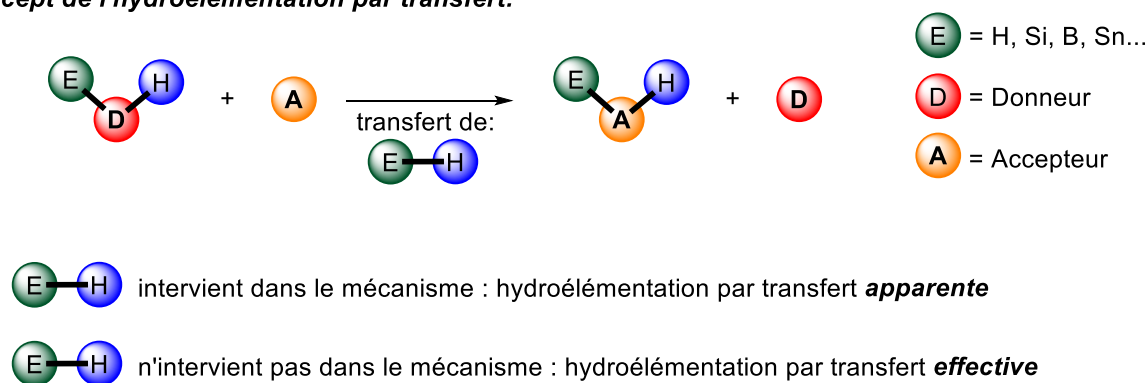


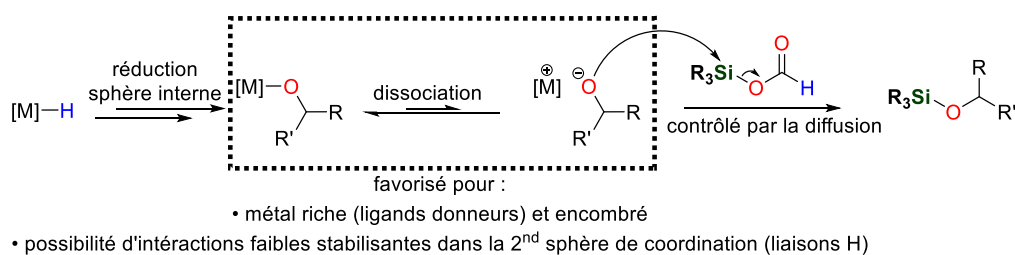
Figure IV-3 : Le concept d'hydroélémentation par transfert *apparente* ou *effective*

2. Perspectives

2.1. Extension du concept d'hydroélémentation par transfert aux cétones et dérivés d'acide

La première perspective ouverte par ce travail de thèse est la poursuite de l'exploration du potentiel des formiates silylés comme *équivalents* d'hydrosilanes dans des réactions d'hydrosilylation par transfert *effective* qui, contrairement aux hydroborations par transfert, possèdent un réel potentiel applicatif. En premier lieu, il s'agira d'étendre ces réactions à d'autres oxydants organiques oxygénés que les aldéhydes, notamment aux cétones puis éventuellement aux dérivés d'acides carboxyliques. Toutes choses étant égales par ailleurs, le succès d'une telle approche pour la réduction de cétones dépendra essentiellement du développement d'un système catalytique dans lequel l'étape de transmétallation est facilitée. Deux stratégies différentes pourront être évaluées (**Figure IV-4**). Si l'étape de réduction s'effectue en sphère interne comme avec le complexe $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$, l'alcoolate formé dans la première sphère de coordination du métal devra pouvoir se dissocier du centre métallique (**Figure IV-4a**). Cette étape sera d'autant plus favorable que le métal est riche et encombré ou encore que l'alcoolate libre pourra être stabilisé dans la seconde sphère de coordination par des interactions de faible énergie (par exemple des liaisons hydrogène). Si une telle dissociation est thermodynamiquement favorable, la transmétallation s'effectuera en sphère externe et devrait être extrêmement rapide en accord avec les résultats de Feasley et Hudrlík qui ont démontré que des nucléophiles chargés et ioniques comme *n*-BuONa réagissent instantanément avec l'acétate de triméthylsilyle pour donner les alcools silylés correspondants.^[3]

a) Favoriser la dissociation de l'alcoolate secondaire après insertion de la cétone dans M-H.



b) Eviter la formation des métaux alcoxydes: coopération M-L pour activation Si-O

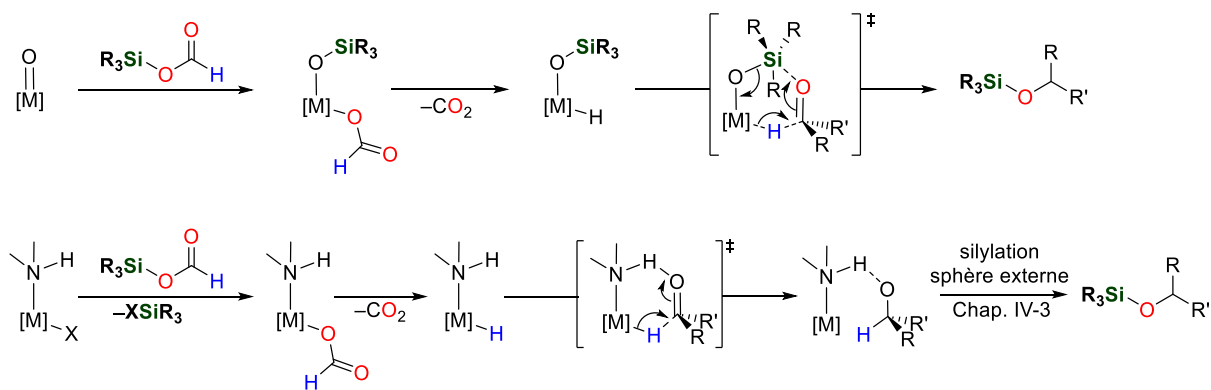


Figure IV-4 : Principes pour la mise au point de catalyseurs d'hydrosilylation par transfert des cétones.

Une autre approche consiste à relayer les étapes de réduction puis de transmétallation en sphère externe (**Figure IV-4b**). Par analogie avec les catalyseurs bifonctionnels développés dans le cadre de l'hydrogénation (directe ou par transfert) des carbonyles, il s'agira de mettre au point des complexes qui permettront par coopération métal-ligand d'induire le transfert d'hydrure et celui du groupement silylé (non nécessairement concertés) dans la seconde sphère de coordination du métal. En se basant sur la chimie d'hydrosilylation développée par le groupe de Abu-Omar avec des complexes oxo ou dioxo du rhénium, il pourra être intéressant d'évaluer l'activité catalytique de tels complexes en hydrosilylation par transfert. En effet, un exemple récent démontre que le clivage de la liaison Si–O du triflate de triméthylsilyle ($\text{Me}_3\text{Si}-\text{OTf}$) est possible par addition sur la liaison $\text{Re}=\text{O}$ du complexe $[(\text{PNN})\text{Re}(\text{O})_2][\text{OTf}]$ (**Figure IV-5**).^[4] Avec les formiates silylés, l'activation de la liaison Si–O suivie d'une décarboxylation putative du formiate lié au rhénium conduirait à un complexe réducteur dont l'étude des propriétés de transfert du groupement Si–H à un oxydant serait intéressante. Une seconde possibilité consiste en l'étude de complexes plus classiques comportant un ligand participatif de type amino-phosphine. Dans ce cas, l'étape de réduction se résume à une hydrogénation et l'étape de silylation s'effectue en sphère externe comme au chapitre IV-3, ce qui permet *a priori* la silylation d'alcools secondaires.

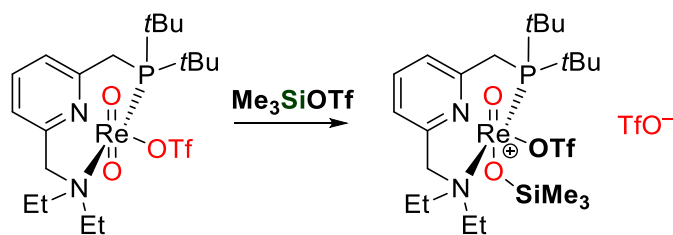


Figure IV-5 : Exemple d'activation d'une liaison Si–O par un complexe dioxo de rhénium.^[4]

Dans le cas des dérivés d'acide, outre la moindre électrophilie des carboxyles et d'éventuelles difficultés de transmétallation, se rajoute la compétition (cinétique) entre l'hydrosilylation par transfert du substrat (e.g. un ester) et la dismutation des formiates de silicium qui sont également des dérivés d'acides peu encombrés (au niveau du carbone). L'étude détaillée du mécanisme de dismutation pour un catalyseur donné (e.g. **54** présenté à la fin du Chap. IV) permettra d'évaluer la faisabilité d'une extension à d'autres dérivés d'acide en en délimitant les principales caractéristiques (influence du groupement silylé, thermodynamique des étapes élémentaires, nature de l'ECD etc.).

2.2. Hydrosilylation par transfert d'aldéhydes organo-catalysé

Il serait enfin intéressant d'évaluer le potentiel des bis(formyloxy)borates comme catalyseurs d'hydrosilylation par transfert des aldéhydes. Ces derniers sont en effet capables de promouvoir la décomposition des résidus formiates et la réduction des aldéhydes (Chap. III). Un cycle catalytique tel que celui présenté sur la **Figure IV-6** ci-dessous est donc envisageable en faisant l'hypothèse que la

transmétallation B–O → Si–O est cinétiquement accessible. Contrairement aux tentatives d'hydrogénation par transfert avec l'acide formique comme réducteur stœchiométrique, ces hydrosilylations par transfert putatives ne seront pas gênées par la compétition cinétique avec la déshydrogénation.

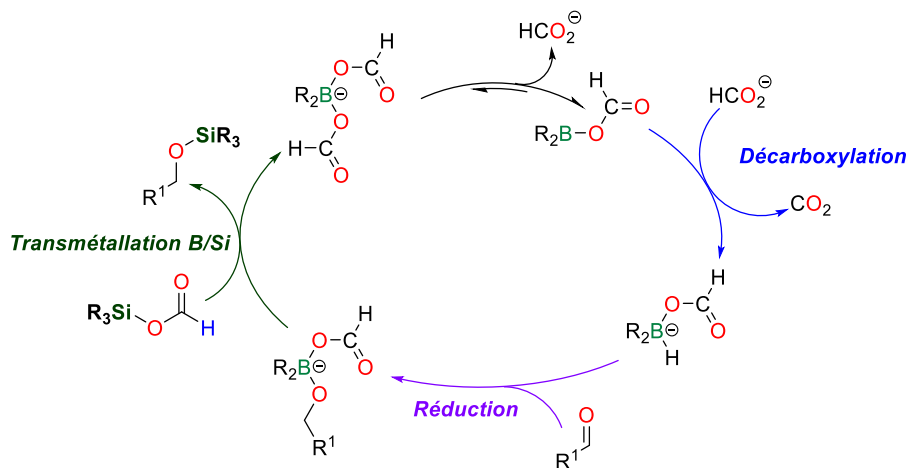


Figure IV-6 : Hydrosilylation par transfert d'aldéhydes catalysée par un bis(formyloxy)borate

2.3. Hydrosilylation par transfert d'alcènes et d'alcyne

Le graal de l'hydrosilylation par transfert serait de pouvoir fonctionnaliser des alcènes (ou des alcyne) car cette réaction, généralement conduite avec des hydrosilanes vrais, possède un intérêt industriel considérable, en particulier dans l'industrie des silicones. Dans ce contexte, les arguments énergétiques développés en introduction du chapitre IV prendrait alors tout leur sens. D'un point de vue thermodynamique, l'hydrosilylation par transfert du styrène (Eq. 1, **Figure IV-7**) est légèrement exergonique ($M06-2X/6-31++G^{**}$ en phase gaz) et peut être déplacée continûment vers la droite par libération du CO_2 gazeux. Néanmoins, des processus réducteurs (tout aussi intéressants) impliquant la formation de liaison carbone-carbone par intégration de la partie carbonée des formiates silylés dans les produits sont plus favorables énergétiquement (Eqs. 2 et 3, **Figure IV-7**).

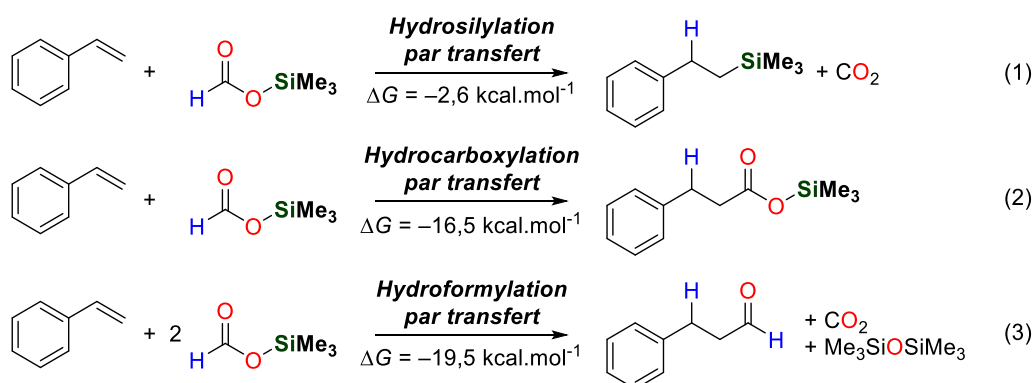


Figure IV-7 : Thermodynamique ($M06-2X/6-31++G^{**}$) de réactions d'hydro-fonctionnalisation du styrène par le formiate silylé $Me_3Si-OCHO$

Il s'agit des réactions d'hydrocarboxylation et d'hydroformylation par transfert du styrène qui sont favorisée d'au moins 10 kcal.mol^{-1} par rapport à l'hydrosilylation simple. En faisant l'hypothèse raisonnable qu'aucune addition oxydante dans la liaison Si–O du formiate silylé n'est accessible pour le catalyseur métallique [M], la sélectivité (cinétique) pour chacun de ces produits est gouvernée par la réactivité du composé alkyle-métal formé après l'insertion de l'oléfine dans la liaison M–H (**Figure IV-8**). Le produit d'hydrosilylation par transfert résulte d'une attaque nucléophile du résidu alkyle sur l'atome de silicium du formiate silylé. Cette étape est en compétition directe avec une addition nucléophile sur le carboxyle (voie 3) ou l'insertion (voie 2), du CO_2 (s'il est disponible) dans la liaison [M]– C_{sp^3} qui donne après transmétallation le produit d'hydrocarboxylation.

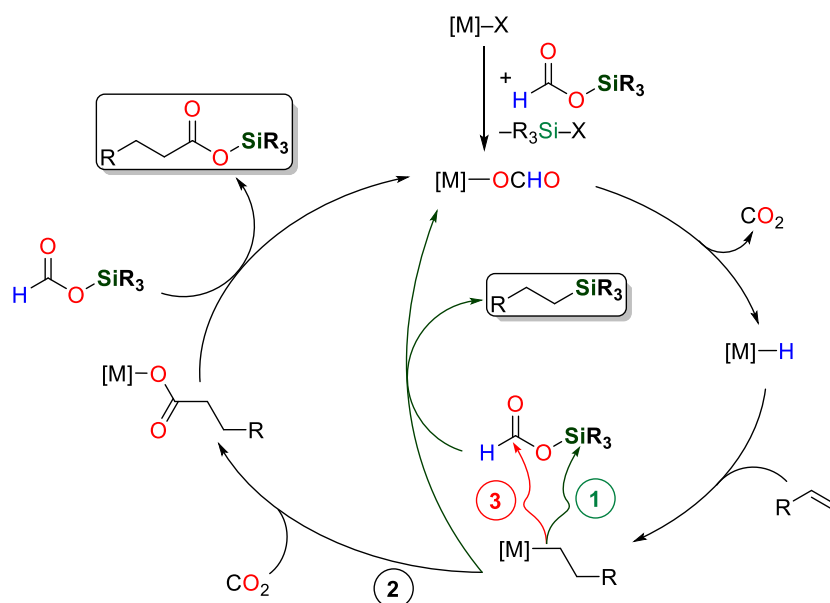


Figure IV-8 : Cycle catalytique proposé pour l'hydrosilylation par transfert (1) des alcènes (redox neutre pour le métal) et compétition avec l'hydrocarboxylation (2) et l'hydroformylation (3) par transfert.

2.4. Recyclage des sous-produits silylés après réduction de liaisons C=O

Une des raisons d'être de l'hydrosilylation par transfert de liaisons C=O réside dans la possibilité de recycler les sous-produits silylés en formiates silylés de départ. Nous avons déjà vu qu'une telle étape est très énergivore dans le cas des hydrosilanes car elle repose sur l'utilisation de réducteurs puissants comme LiAlH_4 . Les réductions avec les formiates silylés conduisent aux éthers silylés ($\text{R}_3\text{Si}-\text{OR}'$) et aux siloxanes ($\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}_3$) lors du transfert de plus de 2 électrons comme dans la dismutation. Ces deux types de produits peuvent être convertis relativement simplement en formiate de départ en présence d'acide formique. Nous illustrerons un tel procédé sur l'exemple de la dismutation des formiates silylés en méthoxysilane et CO_2 (**Figure IV-9**). Le méthoxysilane (e.g. $\text{Et}_3\text{Si}-\text{OCH}_3$) est d'après le Chap. IV en équilibre avec le méthanol libre en présence d'acide formique et ces réactions de *trans*-silylation sont catalysées par des bases de Brønsted. Il est donc envisageable de pouvoir récupérer le formiate silylé initial par simple ajout d'un excès d'acide formique en présence de triéthylamine. Le méthanol étant

plus volatil (eb. 64,7 °C) que l'ensemble des autres réactifs et produits, sa séparation par distillation fractionnée peut également permettre de déplacer l'équilibre vers la formation du formiate de silicium. Notons à cet effet que la formation de formiate de méthyle par estérification de l'acide formique avec le méthanol faciliterait encore davantage la séparation (eb. 31,8 °C). Le dioxyde de carbone libéré dans tout processus d'hydrosilylation par transfert peut être ultimement reconverti en acide formique par électro-réduction à $2e^-$, assurant ainsi un bilan carbone globalement neutre. Les siloxanes peuvent quant à eux être clivés en présence d'acides carboxyliques et d'une quantité catalytique d'acide sulfurique^[5] pour donner les esters silylés correspondants permettant ainsi le recyclage de ces molécules souvent considérés comme dénuées d'intérêt synthétique.

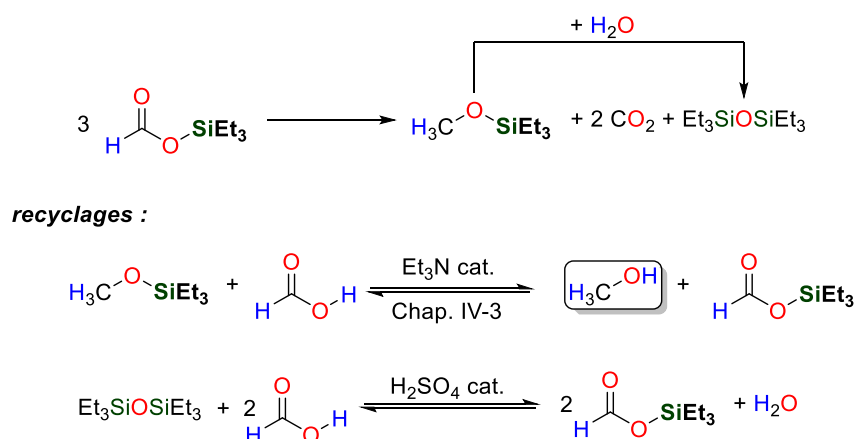


Figure IV-9 : Procédés de recyclage des différents sous-produits silylés issus de la dismutation du formiate de triéthylsilyle.

L'ensemble de ces réactions une fois optimisées sur des cas pratiques permettront d'assurer l'économie d'atomes des processus d'hydrosilylation par transfert dans le cas où l'atome de silicium n'est pas désiré dans les produits finaux, par exemple pour récupérer le méthanol libre après dismutation. Cette approche globale est résumée sur la **Figure IV-10** ci-dessous.

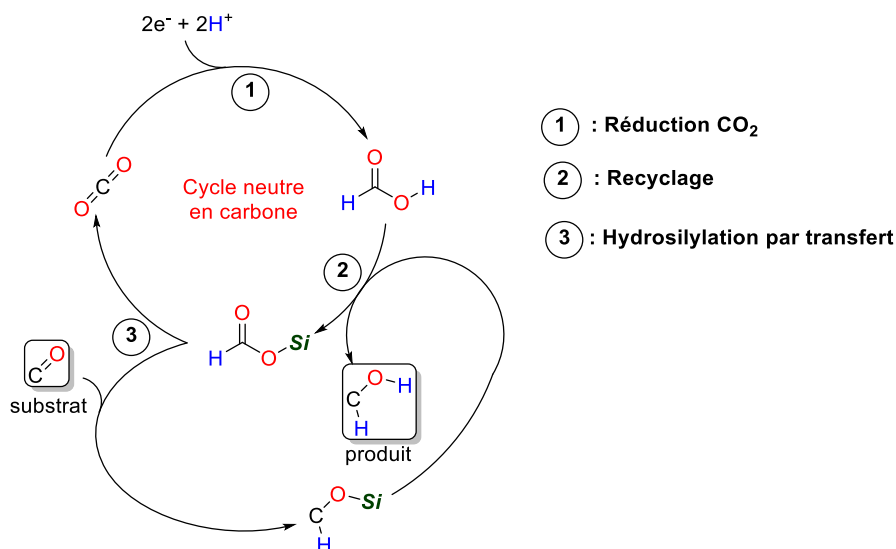


Figure IV-10 : Résumé de l'approche globale d'hydrosilylation par transfert de liaisons $\text{C}=\text{O}$.

3. Références

- [1] B. Štefane, F. Požgan, in *Hydrogen Transfer Reactions: Reductions and Beyond* (Eds.: G. Guillena, D. J. Ramón), Springer International Publishing, Cham, **2016**, pp. 1-67.
- [2] S. Keess, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4688-4695.
- [3] P. F. Hudrlik, R. Feasley, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 1781-1784.
- [4] M. G. Mazzotta, M. Xiong, M. M. Abu-Omar, *Organometallics* **2017**, *36*, 1688-1691.
- [5] M. Hideyuki, H. Yoshikazu, N. Jiro, N. Taichi, N. Yoichiro, *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 1475-1478.

Partie V : Partie expérimentale

General Considerations on Experimental Procedures and Spectroscopic Characterizations

1. Experimental procedures

All reactions and manipulations were performed in a recirculating mBraun LabMaster DP inert atmosphere (Ar) drybox and/or vacuum Schlenk lines. Glassware was dried overnight at 120 °C or flame-dried in vacuum before use. Tetrahydrofuran (THF), toluene, pentane and *d*₆-benzene were dried over a sodium(0)/benzophenone mixture and vacuum-distilled before use. Acetonitrile and dichloromethane were dried over CaH₂ and vacuum-distilled before use.

2. NMR spectroscopy and GC-MS analysis

Unless otherwise noted, ¹H, ¹³C, ³¹P and ¹¹B NMR spectra were obtained on a Bruker DPX 200 MHz spectrometer at 20 °C. Chemical shifts for ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra were referenced to residual protons of the solvent, relative to tetramethylsilane ($\delta_{\text{H}} = 0,00$ ppm). ¹¹B NMR spectra were externally referenced using neat BF₃•Et₂O ($\delta_{\text{B}} = 0,00$ ppm). ³¹P spectra were externally referenced using H₃PO₄ (85 %) ($\delta_{\text{P}} = 0,00$ ppm). Coupling constants *J* are given in Hz, using the following abbreviation for the multiplicity: s (singlet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), m (multiplet), bs (broad singlet, large). Mass spectrometer data were collected on a Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra gas chromatograph mass spectrometer equipped with a Supelco SLBTM-ms fused silica capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm).

3. Crystallography

The data were collected at 150(2) K (200(2) K for (Cy₂B–OCHO)₆•4THF which undergoes a phase transition at lower temperatures) on a Nonius Kappa-CCD area detector diffractometer^[1] using graphite-monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The crystals were introduced into glass capillaries with a protective coating of Paratone-N oil (Hampton Research). The unit cell parameters were determined from ten frames, then refined on all data. The data (combinations of φ - and ω -scans with a minimum redundancy of 4 for 90% of the reflections) were processed with HKL2000. Absorption effects were corrected empirically with the program SCALEPACK^[2] when necessary. The structures were solved by direct methods with SHELXS-97^[3] or by intrinsic phasing with SHELXT,^[4] expanded by subsequent difference Fourier synthesis and refined by full-matrix least-squares on *F*² with SHELXL-2014.^[5] All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms bound to heteroatoms were found on difference Fourier maps and the carbon-bound hydrogen atoms were introduced at calculated positions. All hydrogen atoms were treated as riding atoms with an isotropic displacement parameter equal to 1.2 times that of the parent atom (1.5 for CH₃, with optimized

geometry). Further details, related in particular to disorder effects, are given in the CIFs. Crystal data and structure refinement parameters are given in **Table 1**. The molecular plots were drawn with ORTEP-3.^[6] Published structures were deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre and the deposition numbers are indicated in Table 1.

Table 1: Crystal data and structure refinement details

	[2 ⁺ , I ⁻]	[TBDH ⁺ , 7 ⁻]	[TMPH ⁺ , 7 ⁻]	[Cy ₃ PH ⁺ , 7 ⁻]	[Et ₃ NH ⁺ , 9 ⁻]	30a	31	30b
chemical formula	C ₁₆ H ₂₉ BN ₃	C ₁₇ H ₃₀ BN ₃ O ₄	C ₁₉ H ₃₆ BNO ₄	C ₂₈ H ₅₀ BO ₄ P	C ₂₀ H ₄₀ BNO ₄	C ₂₅ H ₄₇ B ₂ NO ₅	C ₂₈ H ₅₀ BO ₃ P	C ₃₂ H ₆₀ B ₃ NO ₄
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	401.13	351.25	353.30	492.46	369.34	463.25	476.46	555.24
crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic
space group	<i>C2/c</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>Cc</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
<i>a</i> (Å)	17.3182(7)	7.1546(4)	11.0485(6)	11.1604(7)	10.8630(6)	10.6867(2)	19.1313(10)	10.5845(9)
<i>b</i> (Å)	19.7092(5)	12.8526(7)	22.2891(12)	11.4336(7)	11.2446(7)	14.3031(2)	21.5741(15)	11.0144(7)
<i>c</i> (Å)	12.0924(5)	20.4294(6)	8.1947(3)	12.9009(9)	11.3017(4)	17.0535(3)	16.3900(11)	13.8285(13)
α (°)	90	90	90	64.743(3)	72.947(5)	90	90	90.335(5)
β (°)	120.773(2)	90	95.694(3)	68.006(3)	65.299(4)	91.9943(6)	124.724(3)	90.142(4)
γ (°)	90	90	90	77.056(4)	62.655(4)	90	90	90.788(5)
<i>V</i> (Å ³)	3546.3(2)	1878.59(16)	2008.08(17)	1376.43(16)	1105.23(11)	2605.10(8)	5560.0(6)	1612.0(2)
<i>Z</i>	8	4	4	2	2	4	8	2
<i>D</i> _{calcd} (g cm ⁻³)	1.503	1.242	1.169	1.188	1.110	1.181	1.138	1.144
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	1.804	0.087	0.079	0.131	0.074	0.079	0.125	0.071
<i>F</i> (000)	1632	760	776	540	408	1016	2096	612
reflections collected	60769	42486	73000	70576	51755	87423	80213	78638
independent reflections	5407	3552	3789	5204	4192	4906	10370	6116
“observed” reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4446	3234	3037	4441	3115	4413	9104	4369
<i>R</i> _{int}	0.027	0.021	0.023	0.036	0.026	0.016	0.039	0.046
parameters refined	191	237	238	307	238	301	596	364
<i>R</i> 1 ^a	0.024	0.038	0.037	0.047	0.039	0.036	0.048	0.074
w <i>R</i> 2 ^b	0.060	0.088	0.101	0.131	0.112	0.095	0.099	0.203
<i>S</i>	1.049	1.068	1.047	1.083	1.061	1.041	1.066	1.107
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0.61	-0.13	-0.17	-0.27	-0.18	-0.16	-0.25	-0.39
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0.60	0.16	0.25	0.35	0.14	0.27	0.37	0.84
CCDC number	1035083	1035084	1450409	1450410	1454182	1450411	1450412	1450413

Table 1: continued

	19	[Cs ⁺ , 7 ⁻]	[Cs ⁺ , 9 ⁻]	(Cy ₂ B– OCHO) ₆ ·4THF	33	[TBDH ⁺ , 18 ⁻]	8	fac-54
chemical formula	C ₁₄ H ₂₀ BNO ₂	C ₁₀ H ₁₆ BCsO ₄	C ₁₈ H ₃₂ BCsO ₅	C ₉₄ H ₁₇₀ B ₆ O ₁₆	C ₁₄ H ₂₂ BN ₃	C ₁₉ H ₃₄ BN ₃ O ₄	C ₄₅ H ₄₅ O ₄ P ₃ Ru	C ₃₂ H ₃₅ NO ₄ P ₂ Ru
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	245.12	343.95	472.15	1621.15	243.15	379.30	843.79	660.62
crystal system	orthorhombic	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic	monoclinic	triclinic	orthorhombic
space group	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P2₁/n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> (Å)	10.7670(2)	29.8814(19)	11.5220(5)	11.5184(6)	7.2728(4)	14.8288(5)	9.485(5)	23.8130(7)
<i>b</i> (Å)	12.8036(5)	7.4869(4)	14.5883(10)	14.6526(7)	12.9363(9)	15.6343(3)	10.463(4)	26.3176(13)
<i>c</i> (Å)	18.9389(8)	11.0836(7)	14.7928(10)	16.1480(9)	15.0530(12)	17.9414(6)	21.2989(11)	11.0564(5)
α (°)	90	90	117.076(3)	97.730(3)	89.318(3)	90	98.934(4)	90
β (°)	90	94.510(4)	92.452(4)	108.931(2)	81.811(4)	101.771(2)	100.233(3)	90
γ (°)	90	90	91.275(4)	98.573(3)	86.069(4)	90	103.437(3)	90
<i>V</i> (Å ³)	2610.85(16)	2471.9(3)	2209.5(2)	2500.0(2)	1398.49(17)	4072.0(2)	1980.0(13)	6929.1(5)
<i>Z</i>	8	8	4	1	4	8	2	8
<i>D</i> _{calcd} (g cm ⁻³)	1.247	1.848	1.419	1.077	1.155	1.237	1.415	1.267
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0.081	2.991	1.697	0.070	0.069	0.085	0.560	0.577
<i>F</i> (000)	1056	1344	960	892	528	1648	872	2720
reflections collected	59510	62691	112800	123007	66700	130422	106014	160099
independent reflections	2468	3186	11411	9438	5310	7705	7514	6577
“observed” reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2140	2401	7957	7006	3585	6044	6158	5183
<i>R</i> _{int}	0.018	0.056	0.047	0.025	0.051	0.021	0.045	0.026
parameters refined	163	145	451	588	330	491	469	367
<i>R</i> 1 ^a	0.039	0.036	0.034	0.064	0.043	0.045	0.042	0.045
w <i>R</i> 2 ^b	0.101	0.086	0.078	0.200	0.122	0.131	0.112	0.123
<i>S</i>	1.045	0.979	0.960	1.150	0.995	1.034	1.095	1.049
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0.18	-1.16	-0.87	-0.48	-0.29	-0.22	-1.25	-0.44
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0.26	1.24	0.68	0.50	0.26	0.41	0.88	0.90
CCDC number							1495006	

Experimental and computational details for part II

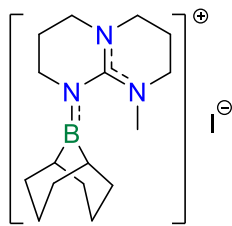
(Boron)

1. General considerations

Boranes (*B*-I-9-BBN, *B*-OMe-9-BBN, *B*-OTf-9-BBN, 9-BBN dimer, BCy₂I and BCy₂Cl, PinBOMe, CatBCl, CatBBr, BCl₃, BH₃•SMe₂, PhBCl₂, BMes₂F) and H¹³CO₂H were obtained from Aldrich and used as received. HCO₂H (99 %, highest grade commercially available) was obtained from Acros and degassed prior to use. Sodium formate (HCO₂Na) was purchased from Aldrich and dried at 120°C under high-vacuum for 2 hours prior to use. Triethylamine and *N,N*-diisopropylethylamine (DIPEA) were purchased respectively from Carlo Erba and Aldrich and degassed prior to use. 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TMP) was purchased from Alfa Aesar and degassed prior to use. 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine (PMP) was purchased from Aldrich and degassed prior to use. Cyclohexene was purchased from Aldrich, passed through a column of alumina, dried over CaH₂ and vacuum-distilled before use. Tricyclohexylphosphine (Cy₃P) solution (20 wt. % in toluene) was purchased from Aldrich and used as received. Crown ethers Dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) and 15-Crown-5 (15C5) were purchased from Aldrich and used as received. Benzaldehyde, 4-chlorobenzaldehyde and cinnamaldehyde were purchased from Aldrich and degassed prior to use.

2. Preparation and characterization of boron compounds

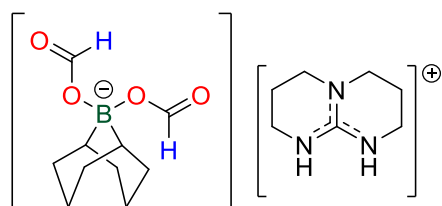
2.1. Synthesis of [2⁺, I⁻]



A 25-mL, flame dried round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with MTBD (53.1 mg, 0,347 mmol, 1 equiv) and 3.5 mL of THF. A solution of BBN-I (1 M in hexane, 350 μL, 0.350 mmol, 1.01 equiv.) was then added dropwise at RT over 5 min affording a white solid instantaneously. The resulting suspension was stirred for 2 hours at RT in the glovebox. The white precipitate was then filtered, washed with diethyl ether (3 x 5 mL) and dried under high-vacuum to afford 112 mg of [2⁺, I⁻] (0.28 mmol, 81 %). Crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained from the slow cooling of a saturated THF solution of [2⁺, I⁻].

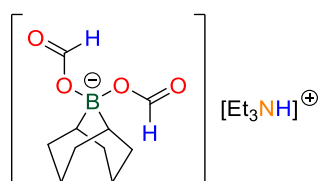
¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.13 (m, 1H), 3.95 (m, 1H), 3.75 (m, 2H), 3.48 (m, 4H), 3.10 (s, 3H), 2.49-1.18 (m, 18H) ppm. ¹³C NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): δ 158.7, 48.7, 48.4, 43.4, 41.2, 36.1, 35.5, 31.5, 30.9, 25.9, 24.9, 20.9, 20.4 ppm. ¹¹B NMR (64 MHz, CD₂Cl₂): δ 57.2 ppm. **Elemental Analysis:** calcd for C₁₆H₂₉BN₃ (M 401,14 g.mol⁻¹): C : 47.91, H : 7.29, N : 10.48. Found : C : 48.26, H 6.96; N 11.63.

2.2. Synthesis of bis(formyloxy)borates by dehydrogenative coupling



A 25-mL, flame dried round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with 9-BBN dimer (342 mg, 1.4 mmol, 0.5 equiv.) and 5 mL of toluene. The resulting suspension was stirred vigorously at RT to ensure complete dissolution of the hydroborane reagent. The flask was then sequentially charged with formic acid (258 mg, 211 μ L, 5.6 mmol, 2 equiv), added *via* syringe, and TBD (390 mg, 2.8 mmol, 1 equiv), poured in one portion. While H₂ release is quite slow when only formic acid is added, the addition of the base considerably increases the rate of H₂ evolution. The reaction mixture was stirred at RT for 2 h to ensure full conversion of the starting borane (until evolution of H₂ ends). Pentane (*c.a.* 5 mL) was added then added to the reaction mixture and the resulting white solid was isolated by filtration and washed with pentane (*c.a.* 3 x 2 mL). [TBDH⁺, 7⁻] was obtained in almost quantitative yield (930 mg, 2.6 mmol, 93 %), after removal of the volatiles under reduced pressure. Crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were obtained from the slow cooling of a saturated toluene solution of [TBDH⁺, 7⁻]. [TBDH⁺, 7⁻] was purified by recrystallization from warm toluene.

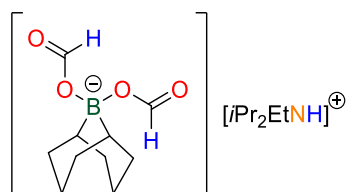
¹H NMR (200 MHz, CD₃CN) δ 8.40 (s, 2H), 6.94 (bs, 2H), 3.23 (dd, $J = 11.3, 5.3$ Hz, 8H), 2.06 – 1.21 (m, 16H), 0.72 (bs, 2H). **¹³C NMR (50 MHz, CD₃CN)** δ 167.23, 152.07, 47.43, 38.74, 32.07, 25.62, 21.16. **¹¹B NMR (64 MHz, CD₃CN)** δ 8.87. **Elemental Analysis:** calcd (%) for C₁₇H₃₀BN₃O₄ (351.25 g.mol⁻¹): C 58.13, H 8.61, N 11.96; found: C 58.12, H 8.58 N 12.16.



The procedure detailed for the synthesis of [TBDH⁺, 7⁻] was employed for the synthesis of [Et₃NH⁺, 7⁻], by replacing TBD with NEt₃. A colorless oil was obtained, which gradually crystallized at – 35°C in the glovebox freezer. The resulting waxy white solid was washed with pentane (3 x 2 mL) and dried under high vacuum to give [Et₃NH⁺, 7⁻] in 83 % yield (830 mg). Attempts to crystallize [Et₃NH⁺, 7⁻] in several solvents (Et₂O, THF, toluene, benzene, MeCN and pentane) failed due to the formation of an oil, whose solubility increases with solvent polarity. [Et₃NH⁺, 7⁻] may be best described as ionic liquid.

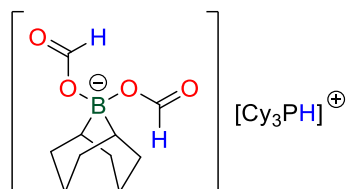
¹H NMR (200 MHz, CD₃CN) δ 8.60 (bs, 1H), 8.44 (s, 2H), 3.14 (q, $J = 7.3$ Hz, 6H), 1.88 – 1.36 (m, 12H), 1.24 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H), 0.75 (bs, 2H) ppm. **¹³C NMR (50 MHz, CD₃CN)** δ 167.84, 47.46, 32.09,

25.58, 9.04 ppm. ^{11}B NMR (64 MHz, CD_3CN) δ 8.98 ppm. **Elemental Analysis:** calcd (%) for $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{BNO}_4$ (313.25 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 61.35, H 10.30, N 4.47; found: C 58.29, H 10.13, N 4.28.



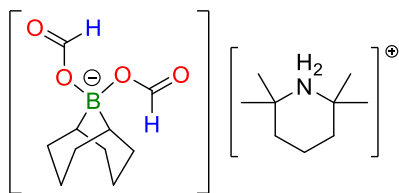
A 100-mL, flame dried round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with 9-BBN dimer (356 mg, 1.46 mmol, 0.5 equiv.) and 10 mL of toluene. The resulting suspension was stirred vigorously at RT to ensure complete dissolution of the hydroborane reagent. The flask was then sequentially charged with formic acid (221 μL , 5.85 mmol, 2 equiv.) added *via* syringe, and *N,N*-diisopropylethylamine (498 μL , 2.93 mmol, 1 equiv.), added in one portion. While H_2 release is quite slow when only formic acid is added, the addition of the base considerably increases the rate of H_2 evolution. The reaction mixture was stirred at RT for 15 h to ensure full conversion of the starting hydroborane (evolution of H_2 ends after *ca.* 30 min) The volatiles were removed *in vacuo* to afford a colorless crude oil, which upon trituration in pentane gives a white solid. The solid was further washed with pentane (3×2 mL) and Et_2O (3×2 mL), filtered and dried under high-vacuum to afford $[\textit{i}\text{-Pr}_2\text{EtNH}^+, \mathbf{7}^-]$ as a white powder in 77 % yield (766 mg).

^1H NMR (200 MHz, CD_3CN) δ 8.44 (s, 2H), 7.87 (bs, 1H), 3.68 (h, 2H), 3.15 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.88 – 1.15 (m, 27H), 0.74 (s, 2H). ^{13}C NMR (50 MHz, CD_3CN) δ 167.75, 55.47, 43.61, 32.08, 25.60, 18.57, 17.26, 12.85. ^{11}B NMR (64 MHz, CD_3CN) δ 9.03. **Elem. Anal. :** calc (%) for $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{BNO}_4$ (341.29 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 63.35, H 10.63, N 4.10; found: C 62.80, H 10.67, N 3.99.



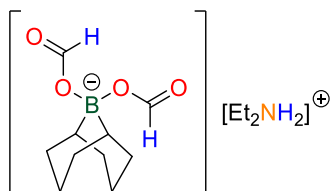
The procedure detailed for the synthesis of $[\textit{i}\text{-Pr}_2\text{EtNH}^+, \mathbf{7}^-]$ was employed for the synthesis of $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, \mathbf{7}^-]$, by replacing *i*-Pr₂EtN with Cy₃P (20 wt % in toluene). $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, \mathbf{7}^-]$ was obtained as a white powder, in 73 % yield. Crystals suitable for X-Ray analysis were obtained by diffusion of pentane through a saturated solution of $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, \mathbf{7}^-]$ in THF, at room temperature.

^1H NMR (200 MHz, CD_3CN) δ 8.44 (s, 2H), 2.51 (q, $J = 11.7$ Hz, 3H), 1.87 – 1.22 (m, 43H), 0.72 (s, 2H). ^{13}C NMR (50 MHz, CD_3CN) δ 166.85, 32.22, 28.88, 28.46, 28.12, 26.92, 26.66, 25.79. ^{11}B NMR (64 MHz, CD_3CN) δ 8.46 ^{31}P NMR (81 MHz, CD_3CN) δ 31.5 (s). **Elem. Anal. :** calc (%) for $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{BO}_4\text{P}$ (492.49 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 68.29, H 10.23 found: C 68.56, H 10.33



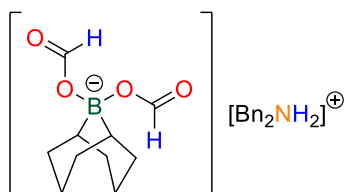
The procedure detailed for the synthesis of [*i*-Pr₂EtNH⁺, 7⁻] was employed for the synthesis of [TMPH⁺, 7⁻], by replacing *i*-Pr₂EtN with TMP. [TMPH⁺, 7⁻] was obtained as a white powder in 89 % yield and was recrystallized from acetonitrile. Crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained from the recrystallization crop.

¹H NMR (200 MHz, CD₃CN) δ 8.44 (s, 2H), 1.88 – 1.50 (m, 18H), 1.39 (s, 12H, 4 x CH₃), 0.74 (s, 2H). ¹³C NMR (50 MHz, CD₃CN) δ 169.13, 60.45, 37.22, 33.97, 29.24, 27.52, 18.51. ¹¹B NMR (64 MHz, CD₃CN) δ 8.30. Elem. Anal. : calc (%) for C₁₉H₃₆BNO₄ (353.31 g.mol⁻¹): C 64.59, H 10.27, N 3.96; found: C 64.15, H 10.31, N 4.02.



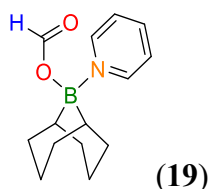
The procedure detailed for the synthesis of [*i*-Pr₂EtNH⁺, 7⁻] was employed for the synthesis of [Et₂NH₂⁺, 7⁻], by replacing *i*-Pr₂EtN with Et₂NH. [Et₂NH₂⁺, 7⁻] was obtained as a white powder in 81 % yield.

¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.63 (bs, 2H), 8.42 (s, 2H), 3.08 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 2.04 – 1.37 (m, 12H), 1.32 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.79 (s, 2H). ¹³C NMR (50 MHz, CD₂Cl₂) δ 169.13, 42.89, 31.75, 25.18, 11.52. ¹¹B NMR (64 MHz, CD₂Cl₂) δ 10.4.



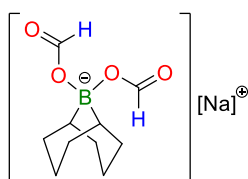
The procedure detailed for the synthesis of [*i*-Pr₂EtNH⁺, 7⁻] was employed for the synthesis of [Bn₂NH₂⁺, 7⁻], by replacing *i*-Pr₂EtN with Bn₂NH. [Bn₂NH₂⁺, 7⁻] was obtained as a white powder in 75 % yield.

¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.57 (s, 2H), 8.37 (s, 2H), 7.46 (s, 10H), 4.16 (s, 4H), 2.15 – 1.22 (m, 12H), 0.86 (s, 2H). ¹³C NMR (50 MHz, CD₂Cl₂) δ 169.26, 130.83, 130.40, 130.12, 129.77, 49.73, 31.79, 25.21, 23.45 (bs). ¹¹B NMR (64 MHz, CD₂Cl₂) δ 12.1.



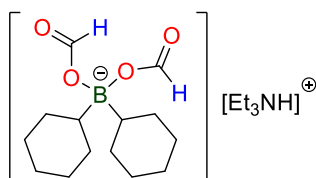
A 50-mL, flame dried round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with 9-BBN dimer (417 mg, 1.70 mmol, 0.5 equiv.) and 10 mL of toluene. The resulting suspension was stirred vigorously at RT to ensure complete dissolution of the hydroborane reagent. A 5-mL, oven-dried vial was then sequentially charged with pyridine (277 μ L, 3.4 mmol, 1 equiv.) followed by 2 mL of toluene and formic acid (256 μ L, 6.8 mmol, 2 equiv.) added *via* syringe in one portion. The latter solution was transferred into the flask containing the hydroborane and the resulting reaction mixture was stirred at RT for 15 h (evolution of H₂ ends after *ca.* 15 min). The volatiles were removed *in vacuo* to afford a white solid that was washed with pentane (3 \times 2 mL) and Et₂O (3 \times 2 mL), filtered and dried under high-vacuum to afford **19** as a white powder, in 83 % yield (700 mg). Crystals suitable for X-Ray analysis were obtained by diffusion of pentane through a solution of **19** in THF, at room temperature.

¹H NMR (200 MHz, CD₃CN) δ 8.92 – 8.69 (m, 2H, *ortho*), 8.29 – 8.12 (m, 1H *para*), 8.07 (s, 1H, OCHO), 7.82 – 7.68 (m, 2H, *meta*), 1.90 – 1.11 (m, 12H, BBN). ¹³C NMR (50 MHz, CD₃CN) δ 164.47, 146.58, 143.28, 126.95, 32.17, 31.15, 24.86, 24.78. ¹¹B NMR (64 MHz, CD₃CN) δ 7.1.



A 50-mL, flame dried round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with 9-BBN dimer (512 mg, 2.10 mmol, 0.50 equiv.) and 10 mL of THF. The resulting suspension was stirred vigorously at RT to ensure complete dissolution of the hydroborane reagent. The flask was then sequentially charged with formic acid (159 μ L, 4.20 mmol, 1 equiv.) added *via* syringe, and anhydrous sodium formate (286 mg, 4.20 mmol, 1 equiv.), poured in one portion. While H₂ release is quite slow when only formic acid is added, the addition of sodium formate considerably increases the rate of H₂ evolution. In THF, H₂ evolution ceases after *ca.* 15 min affording a colorless homogeneous solution. The reaction mixture was further stirred at RT for 15 h and pentane (3 mL) was then added to precipitate a white solid that was filtered and washed with pentane (3 \times 2 mL) and Et₂O (3 \times 2 mL). The resulting white powder was dried under high-vacuum to afford [Na⁺, **7**] in 83 % yield (830 mg).

¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.34 (s, 2H), 2.05 – 1.11 (m, 12H), 0.68 (s, 2H). ¹³C NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆) δ 165.45, 31.02, 24.65. ¹¹B NMR (64 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.77 (bs).



Following a reported procedure,^[7] a 50 mL, flame-dried, round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with cyclohexene (1.1 mL, 11.2 mmol) and dry diethyl ether (5 mL). In a glovebox, the resulting mixture was cooled down in the freezer at -35°C and borane-dimethyl sulfide complex (2.8 mL, 5.6 mmol, 2M in toluene) was added dropwise over 5 min. The reaction flask was then quickly removed from the glovebox and immersed in an ice-bath and the resulting reaction mixture was stirred for 3h at 0°C . The white solid formed was allowed to settle without stirring and the supernatant was removed carefully by syringe. The remaining solid was then dried under high-vacuum to give dicyclohexylborane (918 mg, 92 %) as a free-flowing powder that was used without further purification.

The procedure detailed for the synthesis of $[\text{TBDH}^+, \mathbf{7}^-]$ was employed for the synthesis of $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$, by replacing TBD with NEt_3 and 9-BBN dimer with C_2BH . A colorless oil was obtained, which crystallized by addition of cold pentane to afford a waxy white solid, that was washed with pentane (3 x 2 mL) and dried under high-vacuum to give $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$ (901 mg, 90 %). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained from the oily solid upon standing.

^1H NMR (200 MHz, CD_3CN) δ 8.77 (s, 1H, NH), 8.29 (s, 2H, HC(O)O), 3.13 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.65 (d, $J = 4.3$ Hz, 4H), 1.50 (d, $J = 12.8$ Hz, 4H), 1.24 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H), 1.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 1.01 – 0.73 (m, 4H), 0.48 (tt, $J = 12.0$ Hz, 2H, CH-B). **^{13}C NMR (50 MHz, CD_3CN)** δ 166.43, 47.39, 29.38, 28.50, 9.06. **^{11}B NMR (64 MHz, CD_3CN)** δ 11.2. **Elemental Analysis:** calcd (%) for $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{BNO}_4$ (369.30 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 65.04, H 10.92, N 3.79; found: C 63.05, H 11.03, N 3.41.

3. Procedures for the catalytic dehydrogenation of formic acid (Chap. II)

3.1. Generality

Definitions: In ^1H NMR experiments, conversion of formic acid was determined by integration of the formic acid/formate proton ($\underline{\text{H}}\text{-COOH}$) and the protons of the bis(formyloxy)borate species ($\text{R}_2\text{B}(\text{OCHO})_2^-$) versus the internal standard ($\text{C}_{Ar}\text{-}\underline{\text{H}}$, $\delta = 6.79$ ppm in CD_3CN). Qualitatively, H_2 ($\delta = 4.57$ ppm in CD_3CN , $\delta = 4.55$ ppm in $d_8\text{-THF}$) and $^{13}\text{CO}_2$ ($\delta = 125.8$ ppm in CD_3CN , $\delta = 125.69$ ppm in $d_8\text{-THF}$) are detected by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

In all experiments, the chemical shift of the formate proton slightly depends on the pH of the solution *i.e.* on the amount of free base and actual formate concentration. On the contrary the bis(formyloxy)borate protons do not exhibit pH-dependency ($\Delta\delta < 0.1$ ppm).

Turnover number at time t (TON) is:
$$\text{TON} = \frac{n_{\text{HCOOH}}^i - n_{\text{HCOOH}}^t}{n_{\text{cat.}}} = \frac{\rho}{x}$$

n_{HCOOH}^i is the initial number of moles of formic acid

n_{HCOOH}^t is the number of moles of formate (including bis(formyloxy)borate) at time t

$n_{\text{cat.}}$ is the initial number of moles of catalyst at time t

ρ is the measured conversion (%)

x is the molar percentage (mol%) of catalyst introduced for the reaction.

Turnover frequency number (TOF) after t hours is:
$$\text{TOF} (\text{h}^{-1}) = \frac{\text{TON}}{t}$$

Observation: For the reactions with $\text{R}_2\text{B-X}$ ($\text{R}_2\text{B} = \text{Cy}_2\text{B}$ or BBN , $\text{X} = \text{I}$, Cl , OTf , OMe) in CD_3CN , FA and the base must be either pre-mixed or added sequentially prior to the borane to ensure that the catalysis takes place. Indeed, when the borane and the base are added prior to formic acid, temporary deactivation of the catalyst was observed that resulted in a lengthy activation period of the catalytic system.

Control experiments.

The heating of the 5 HCOOH / 2 NEt_3 mixture in either CD_3CN or THF showed no detectable conversion after 48h at 130°C

The heating of pure HCOOH with BBN-I (5 mol%), but without external base (NEt_3 or MTBD) led to no reaction after 30 h at 130°C in acetonitrile.

3.2. Representative procedure for the catalytic dehydrogenation of 5 FA/ 2TEA.

Caution: Full decomposition of formic acid generates high pressure in a sealed tube!

In a glovebox, an oven-dried Wilmad NMR tube was charged with preformed and degassed $\text{HCO}_2\text{H} / \text{Et}_3\text{N}$ (5:2, molar ratio) (18.0 μL , 0.2 mmol FA), mesitylene as an internal standard and solvent (0.30 mL). To this homogeneous solution was added the borane (x mol%) via syringe and the tube was capped and shaken vigorously to ensure complete dissolution of the borane catalyst. When solid catalysts were used (e.g. $[\text{TBDH}^+, \mathbf{7}^-]$ or $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{9}^-]$), the addition order was reversed.

A first ^1H NMR spectrum was then acquired to set the initial formic acid (formate) / mesitylene ratio (the singlet 6.79 ppm in CD_3CN was used) and the tube was immersed in a pre-heated silicon-oil bath at the indicated temperature (oil-bath temperature). The reactions were periodically cooled down to room temperature and monitored by NMR spectroscopy.

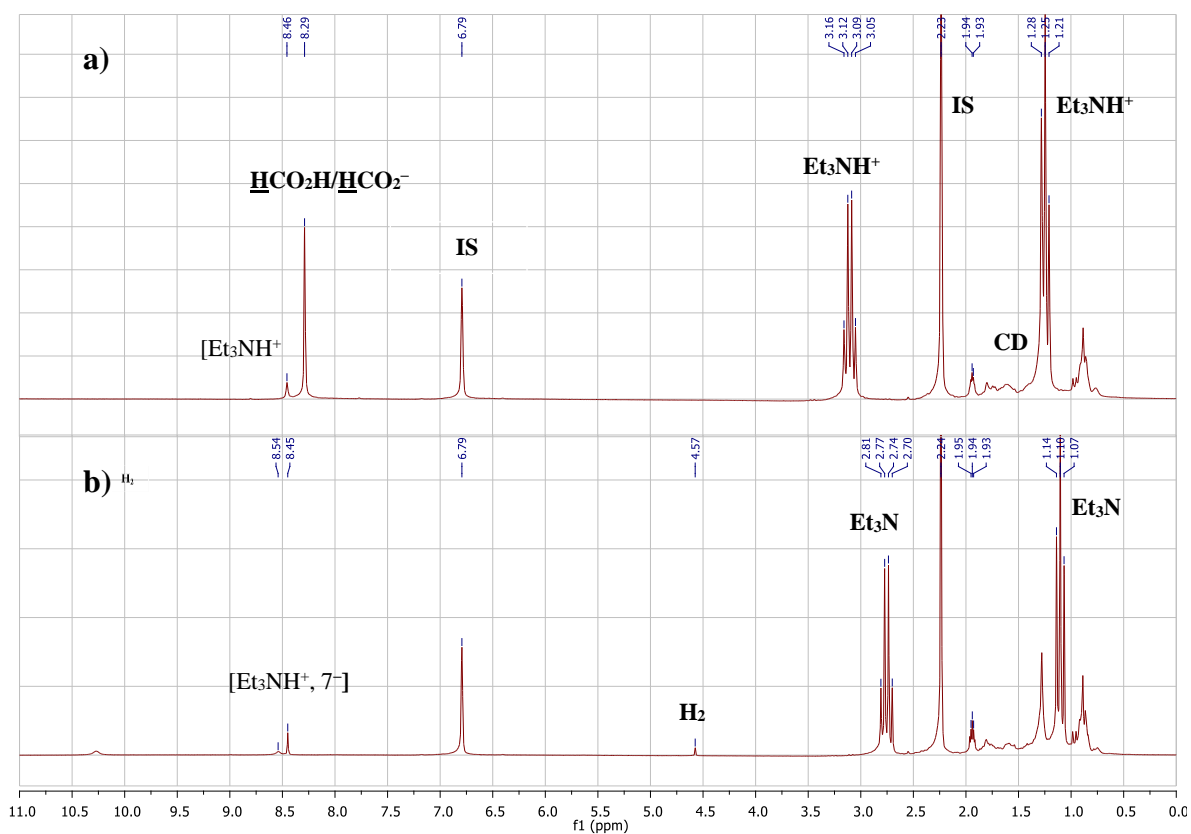


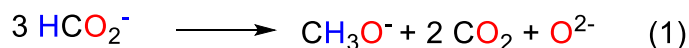
Figure V-1: Typical ^1H NMR spectra obtained in CD_3CN for the catalytic dehydrogenation of 5 FA/2 TEA with 5 mol% BBN-I. a) crude reaction mixture before heating; $t = 0$. b) crude reaction mixture after 19 h at 130°C , 87 % conversion, H_2 gas visible at $\delta = 4.57$ ppm.

4. Procedures for the disproportionation of formate anions (Chap. III).

4.1. Generality

Chemical equations for the formation of methoxyboranes by thermolysis of bis(formyloxy)borates.

Formal disproportionation of the formate anion:



Formal disproportionation of mono(formyloxy)boranes:



According to equations (1) or (2), 3 moles of formate anion are required to formally obtain one mole of methoxide anion. The yield of methoxyborane was therefore calculated as follows:

$$\rho(\text{MeO}[B]) = \frac{3 \times n(\text{MeO}[B])}{n_0(\text{HCOOH})}$$

- $\rho(\text{MeO}[B])$ is the yield of methoxyborane
- $n(\text{MeO}[B])$ is the number of moles of methoxyborane at time t as determined by NMR spectroscopy vs an internal standard
- $n_0(\text{HCOOH})$ is the initial number of moles of formic acid/formate anion

Yields of free methanol were calculated using the same formula after hydrolysis of the methoxyboranes with H_2O .

Experimental yield determination: From ^1H NMR experiments, yields of methoxyborane were determined by integration of the CH_3O protons ($\text{H}_3\text{CO}[B]$, $\delta = 3.72$ ppm for $[B] = \text{BBN}$ and $\delta = 3.65$ ppm for $[B] = \text{BCy}_2$ in CD_3CN) vs mesitylene as an internal standard ($\text{C}_{Ar}\text{-H}$, $\delta = 6.79$ ppm in CD_3CN). Yields of free methanol were determined with the same method. Qualitatively, H_2 ($\delta = 4.57$ ppm in CD_3CN , $\delta = 4.55$ ppm in $d_8\text{-THF}$) and $^{13}\text{CO}_2$ ($\delta = 125.8$ ppm in CD_3CN , $\delta = 125.69$ ppm in $d_8\text{-THF}$) are detected by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

4.2. Procedure for the thermolysis of isolated $[\text{Et}_3\text{NH}^+, 7^-]$

In a glovebox, a flame-dried NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with $[\text{Et}_3\text{NH}^+, 7^-]$ (0.125 mmol in typical experiments), mesitylene (as an internal standard) and acetonitrile- d_3 . The tube was immersed in a pre-heated silicon-oil bath at the indicated temperature (oil-bath temperature). The reactions were periodically cooled down to room temperature and monitored by NMR spectroscopy. Products yields were determined after complete decomposition of the formate ligands (> 95% conversion).

Representative NMR spectra are given in **Figure V-2** (^1H) and **Figure V-3** (^{11}B).

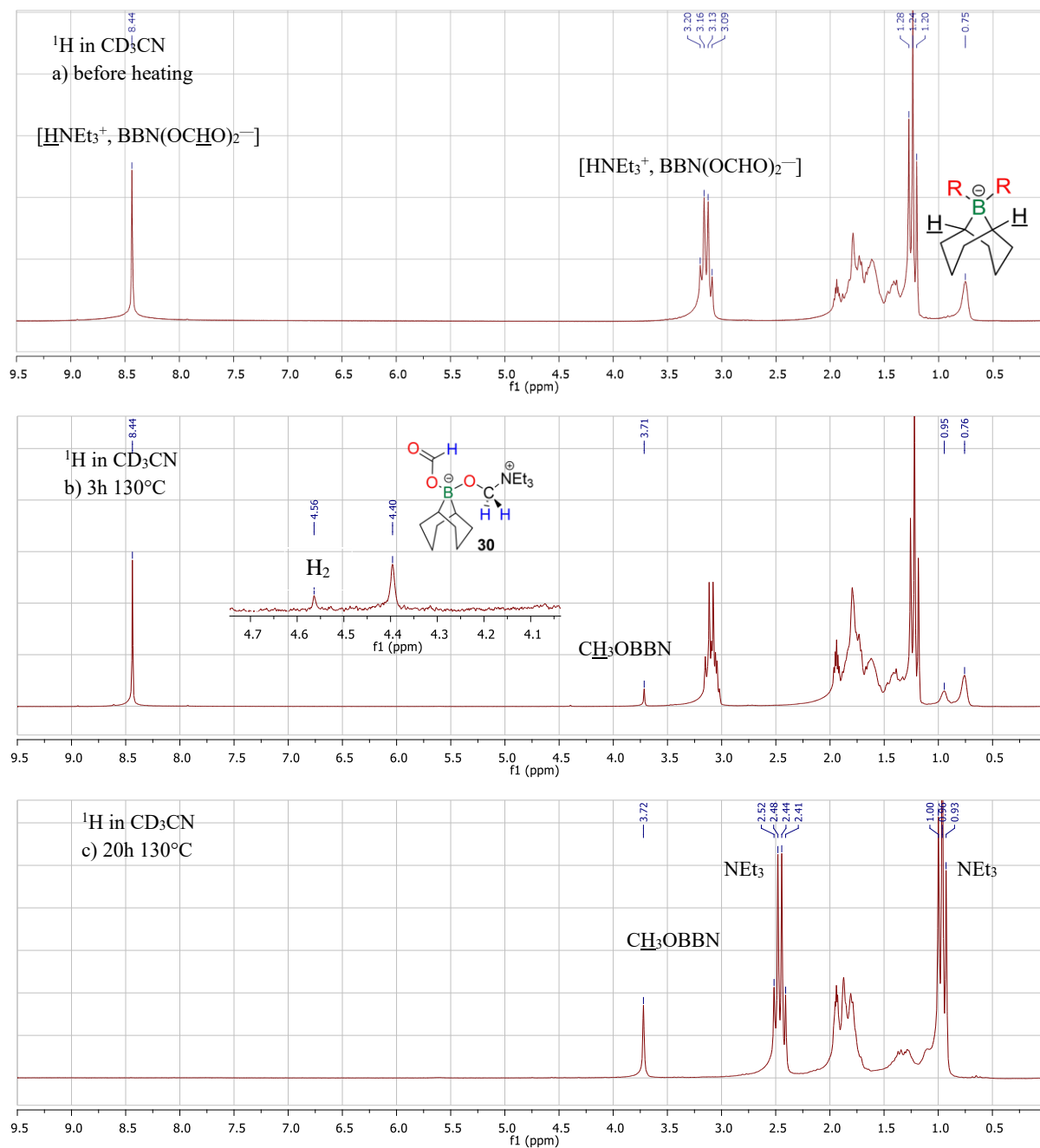


Figure V-2: Representative ^1H NMR spectra obtained in CD_3CN for the thermolysis of $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$. a) crude reaction mixture before heating; $t = 0$. b) crude reaction mixture after 3 h at 130°C , H_2 gas ($\delta = 4.56$ ppm) and intermediate $\mathbf{30}$ ($\delta = 4.40$ ppm) are observed. c) crude reaction mixture after 20 h at 130°C .

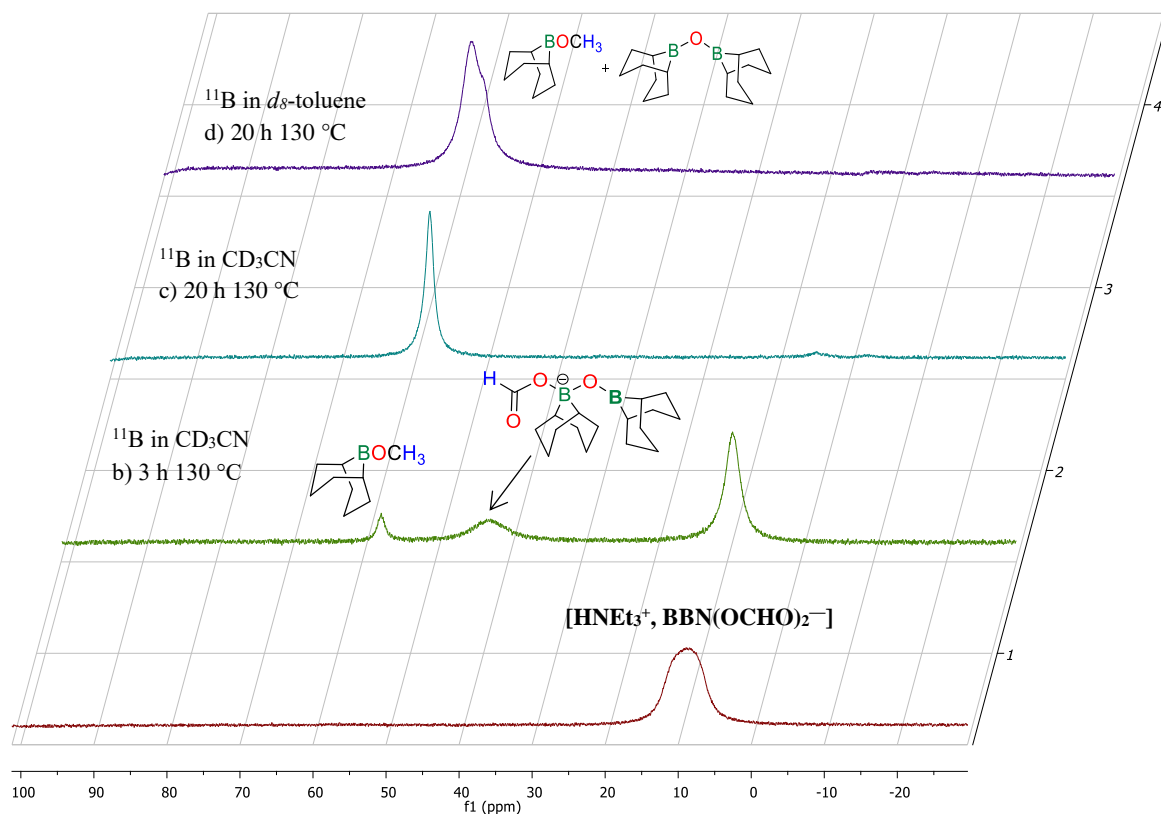


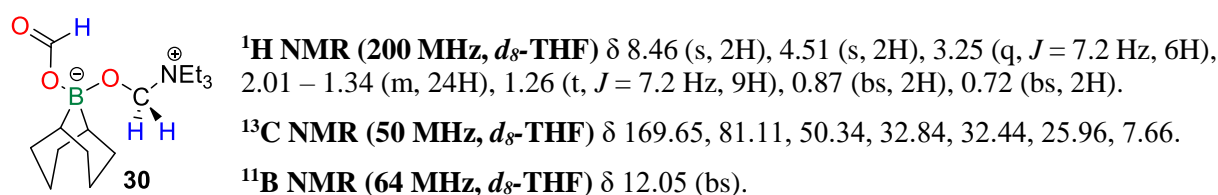
Figure V-3: Representative ^{11}B NMR spectra obtained in CD_3CN for the thermolysis of $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$. a) crude reaction mixture before heating; $t = 0$. b) crude reaction mixture after 3 h at 130°C . The broad signal ($\delta_{11\text{B}} = 42.96$ ppm) was attributed to the tricoordinate boroxane. See figure S17 c) crude reaction mixture after 20 h at 130°C . d) crude reaction mixture taken-up in d_8 -toluene after evaporation of volatiles (comprising NEt_3 and traces of BBNOCH_3). The spectrum shows the overlap between the signals of BBNOCH_3 and $(\text{BBN})_2\text{O}$. On the contrary, due to the insolubility of $(\text{BBN})_2\text{O}$ in CH_3CN at room temperature, no overlap is observed in the latter solvent.

When full conversion of the formate anions was reached, H_2O (*ca.* 10 equiv.) was added to the reaction mixture *via* syringe and the resulting solution was stirred at RT for 1 h. The reaction mixture was then distilled under reduced pressure to afford a MeCN solution of methanol. The formation of methanol was determined by ^1H NMR in d_3 -MeCN ($\delta = 3.28$ ppm) using mesitylene as an internal standard. Alternatively, to obtain a solution consisting only in MeOH, triethylamine may be removed *in vacuo* prior to carrying out the hydrolysis.

4.3. In-situ characterization of **30** and crystallization of **30a** and **30b**

In a glovebox, a flame-dried J-Young NMR tube was charged with $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ (62.7 mg, 0.2 mmol) and THF (0.35 mL). The tube was shaken vigorously until the resulting solution was homogeneous and 9-BBN dimer (24.4 mg, 0.1 mmol, 0.5 equiv) was then added in one portion. After *ca.* 1 min, copious H_2 evolution was noted with concomitant borane dissolution, which lasted over a period of 5 min to yield a colorless, homogeneous solution. Volatiles were removed under high-vacuum to afford a crude white solid that was taken-up in a minimum amount of THF (*ca.* 0.05 mL) and layered with pentane to obtain colorless crystals suitable for X-Ray diffraction. The crystals were then isolated by filtration and

washed with cold pentane and Et₂O to afford **3** (11 mg, < 92 % pure as judged by ¹H NMR analysis). Dissolution of the crystals in *d*₈-THF allowed further characterization:



4.4. Procedure for the thermolysis of [Na⁺, **7**⁻]

In a glovebox, a flame-dried NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with [Na⁺, **7**⁻] (0.125 mmol in typical experiments), mesitylene (as an internal standard) and acetonitrile-*d*₃. Crown ethers (DB18C6 or 15C5, 1 equiv) were used as additives in order to obtain homogeneous solutions. The tube was immersed in a pre-heated silicon-oil bath at 130 °C (oil-bath temperature). The reactions were periodically cooled down to room temperature and monitored by NMR spectroscopy. Products yields were determined when the formate conversion reached a plateau (typically within 20-25h).

Representative NMR spectra are given in **Figure V-4** (¹H).

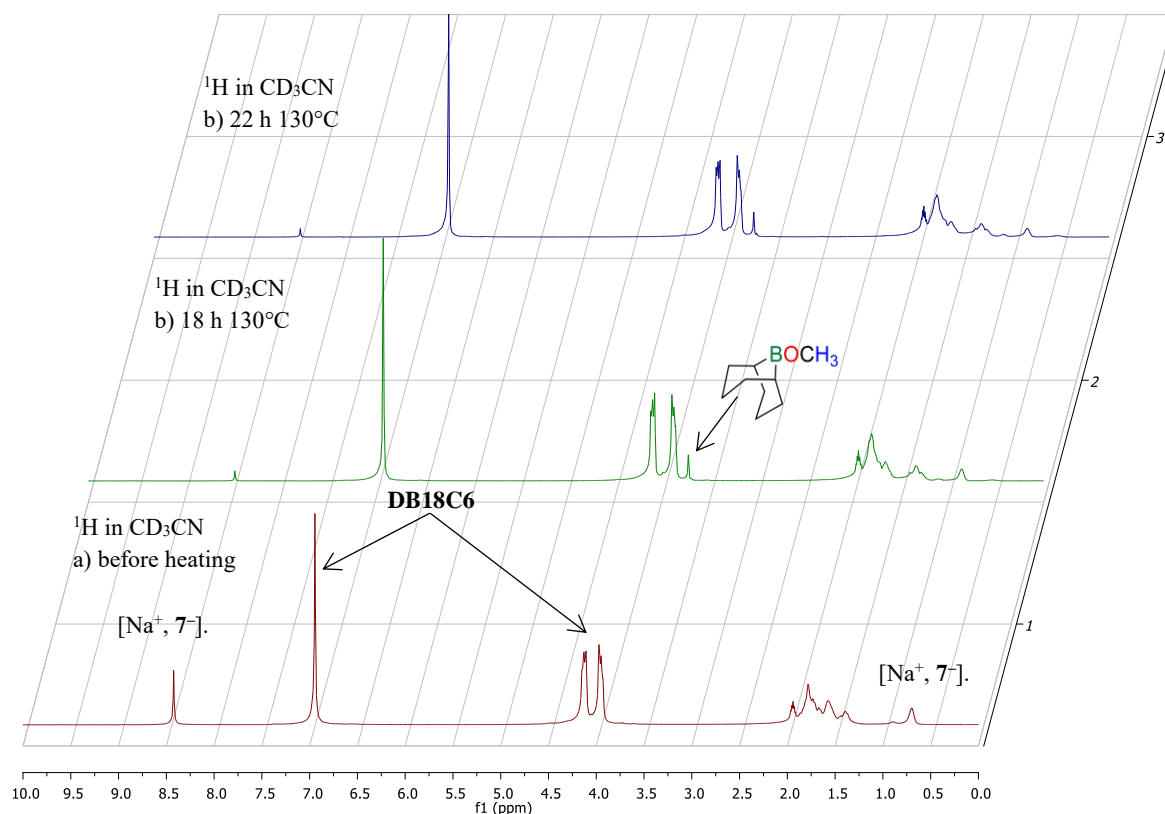


Figure V-4: ¹H NMR spectra obtained in CD₃CN for the thermolysis of [Na⁺, **7**⁻]. a) Crude reaction mixture before heating b) Crude reaction mixture after 18 h at 130°C c) Crude reaction mixture after 22 h at 130°C.

4.5. Thermolysis of $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, \mathbf{7}^-]$:

In a glovebox, a flame-dried J-Young NMR tube was charged with $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, \mathbf{7}^-]$ (0.125 mmol) and acetonitrile- d_3 (0.4 mL), sealed and brought out of the glovebox. The tube was immersed in a pre-heated silicon-oil bath at 130°C (oil-bath temperature). The reaction was periodically cooled down to room temperature and monitored by NMR spectroscopy. Representative NMR spectra obtained during the thermolysis of ^{13}C -enriched $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, ^{13}\text{C}\cdot\mathbf{7}^-]$ are given in **Figure V-5** (^{13}C) and **Figure V-6** (^{31}P).

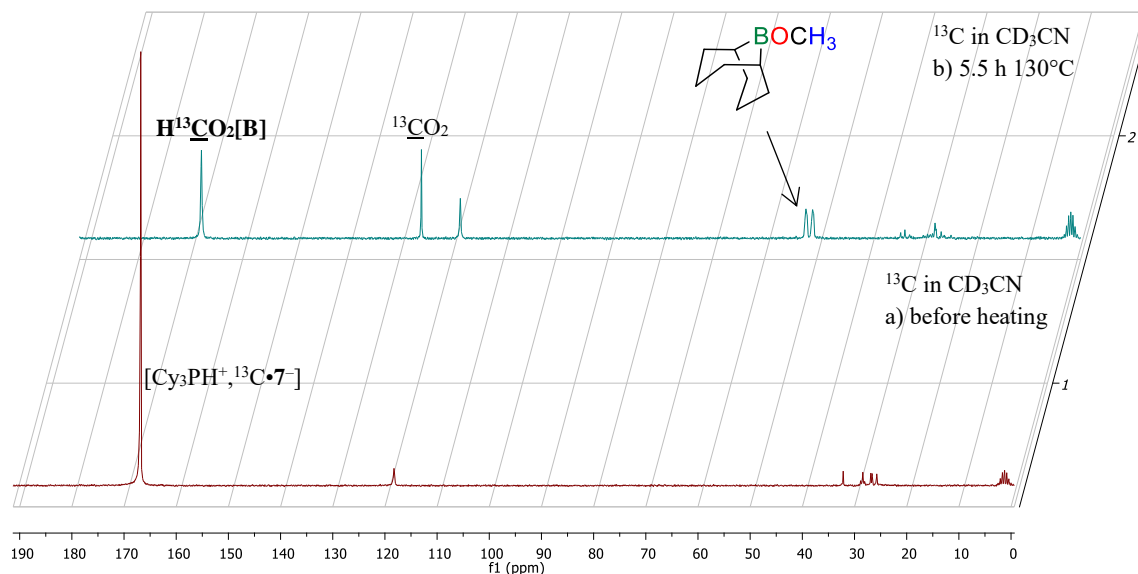


Figure V-5: ^{13}C NMR spectra obtained in CD_3CN for the thermolysis of $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, \mathbf{7}^-]$ a) Crude reaction mixture before heating. b) Crude reaction mixture after 5.5 h at 130°C ($^1J_{\text{C-H}} = 145$ Hz).

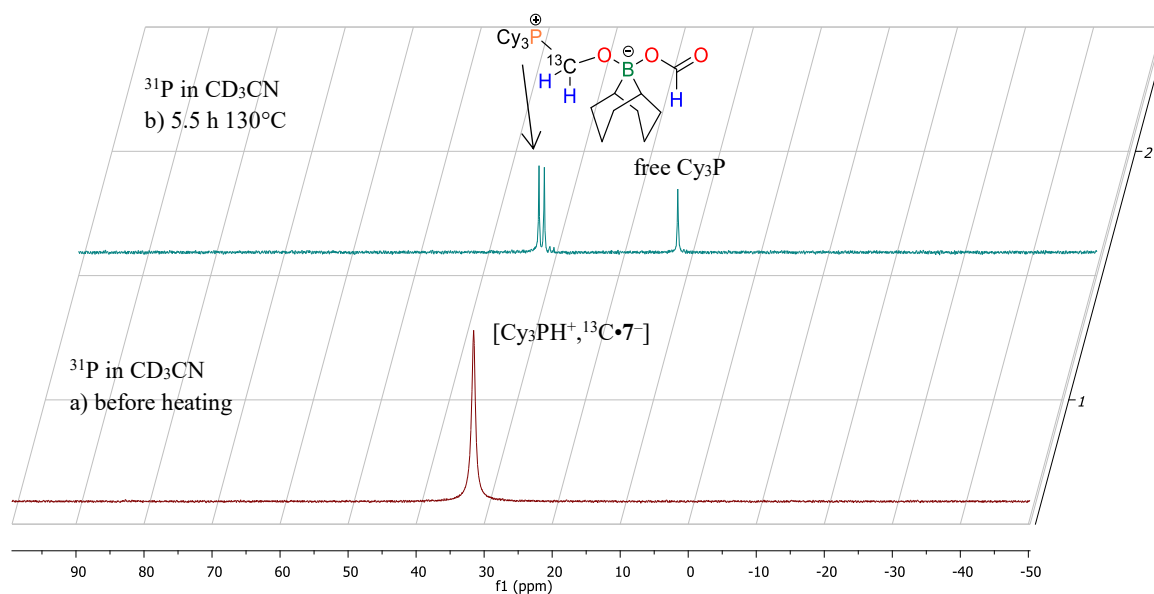


Figure V-6: ^{31}P NMR spectra obtained in CD_3CN for the thermolysis of $[\text{Cy}_3\text{PH}^+, ^{13}\text{C}\cdot\mathbf{7}^-]$. a) Crude reaction mixture before heating. b) Crude reaction mixture after 5.5 h at 130°C ($^1J_{\text{C-P}} = 64$ Hz).

Crystals of **31** suitable for X-ray diffraction were obtained by slow cooling of the crude reaction mixture, which had been taken up in THF (after removal of the volatiles).

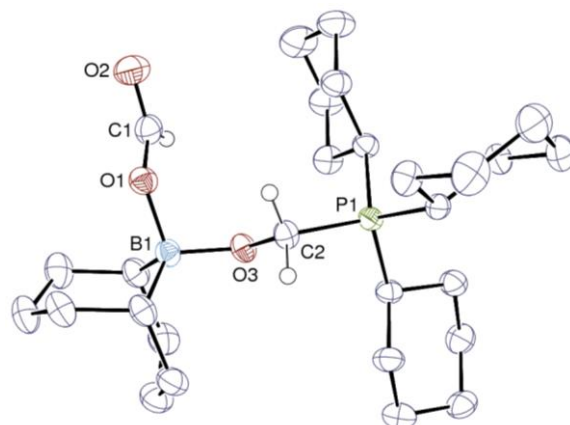


Figure V-7: ORTEP view of **31**. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms of the BBN and cyclohexyl groups have been omitted for clarity.

4.6. Methylation of TMP via the thermolysis of [TMPH⁺, 7⁻]

In a glovebox, a flame-dried J-Young NMR tube was charged with [TMPH⁺, 7⁻] (35.3 mg, 0.1 mmol), diphenylmethane (Ph₂CH₂) as internal standard (10 μL) and acetonitrile-*d*₃ (0.4 mL), sealed and brought out of the glovebox. The tube was immersed in a pre-heated silicon-oil bath at 130°C (oil-bath temperature). The reaction was periodically cooled down to room temperature and monitored by NMR spectroscopy. After 18 h, full conversion was reached and vacuum-transfer of the volatiles reveals the clean formation of PMP (1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine) and free TMP as judged by NMR and GC/MS analysis. Comparison with a commercial sample ultimately confirmed the formation of PMP.

Yield of PMP: **23** % (calculated vs. initial amount of TMPH⁺ in [TMPH⁺, 7⁻])

4.7. Transfer hydroboration of aldehydes with [Et₃NH⁺, 7⁻]

In a glovebox, a flame-dried J-Young NMR tube was charged with [Et₃NH⁺, 7⁻] (31.4 mg, 0.1 mmol, 2 equiv.), mesitylene as internal standard (10 μL) and acetonitrile-*d*₃ (0.4 mL). To the resulting homogeneous colorless solution was added the aldehyde (0.05 mmol, 1 equiv) and the tube was sealed and brought out of the glovebox. The tube was immersed in a pre-heated silicon-oil bath at 130°C (oil-bath temperature). The reaction was periodically cooled down to room temperature and monitored by NMR spectroscopy. Yields were determined vs. mesitylene by ¹H NMR for borylethers **22** (δ_{CH_2} = 5.07 ppm, s), **23** (δ_{CH_2} = 5.06 ppm, s), and **24** (δ_{CH_2} = 4.69 ppm, d, *J* = 4.8 Hz).

Borylethers **10a**, **10b** and **10c** can be hydrolyzed with H₂O (10 equiv.) following the same procedure as with the methoxyborane CH₃OBBN to afford the known benzyl,^[8] 4-chlorobenzyl^[9] and cinnamyl^[10] alcohols respectively.

4.8. Thermolysis of $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ under $^{13}\text{CO}_2$ atmosphere.

In a glovebox, a flame-dried medium-walled Wilmad NMR tube was charged with the $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ (0.125 mmol) and acetonitrile- d_3 (0.3 mL; 0.4 mol.L $^{-1}$), sealed and brought out of the glovebox. $^{13}\text{CO}_2$ (1 atm) was then introduced by three freeze-pump-thaw cycles. The tube was immersed in a pre-heated silicon-oil bath at 130°C (oil-bath temperature). The reaction was periodically cooled down to room temperature and monitored by NMR spectroscopy.

NMR spectra showing the involvement of an equilibrium between $\text{H}^{12}\text{CO}_2[\text{B}]$ and $\text{H}^{13}\text{CO}_2[\text{B}]$ are provided in **Figure V-8** (^1H).

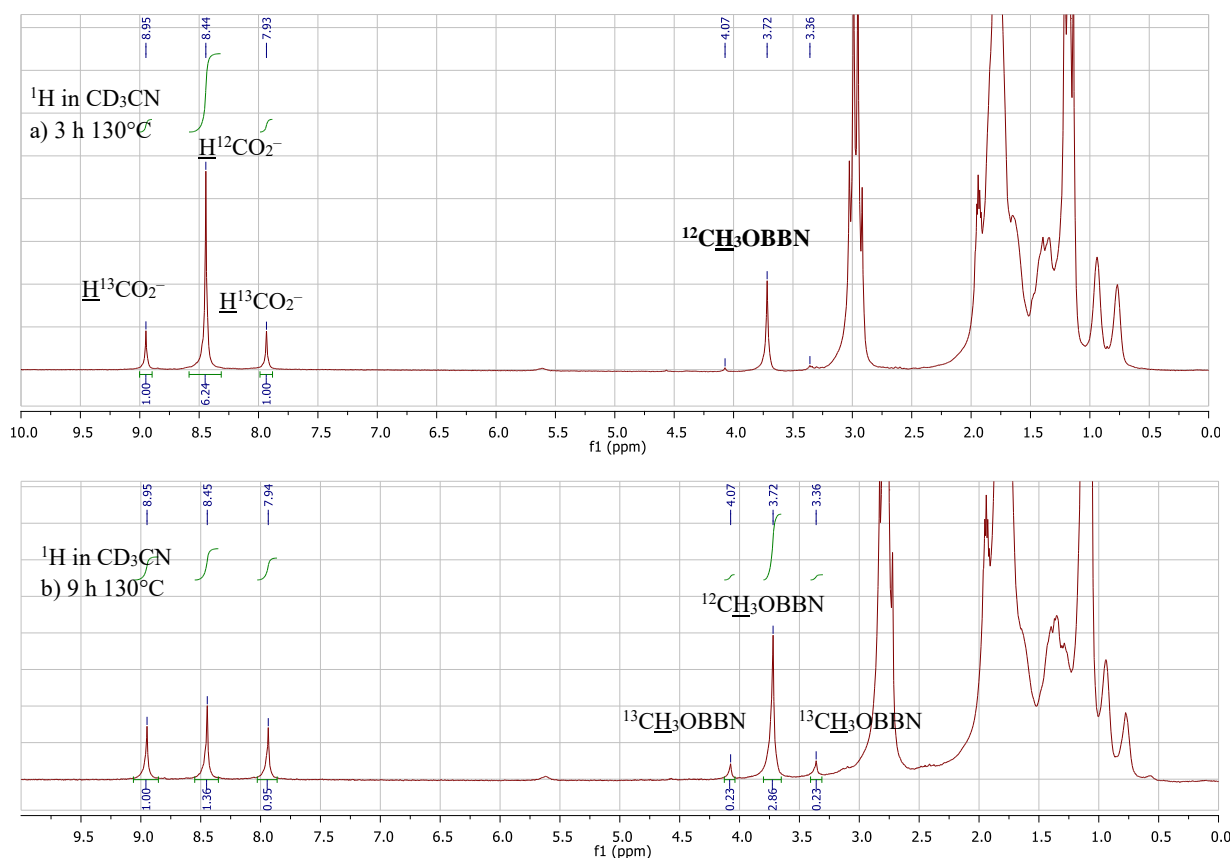


Figure V-8: ^1H NMR spectra obtained in CD_3CN for the thermolysis of $[\text{Et}_3\text{NH}^+, \mathbf{7}^-]$ under $^{13}\text{CO}_2$ atmosphere a) Crude reaction mixture after 3 h at 130°C; appearance of signals for $\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$ ($^1J_{\text{C-H}} = 202.7$ Hz) demonstrates the borane-mediated interconversion of CO_2 and formate anions. b) Crude reaction mixture after 9 h at 130°C ($^1J_{\text{C-H}}(^{13}\text{CH}_3\text{OBBN}) = 143.0$ Hz).

5. Computational details (Chap. II & III).

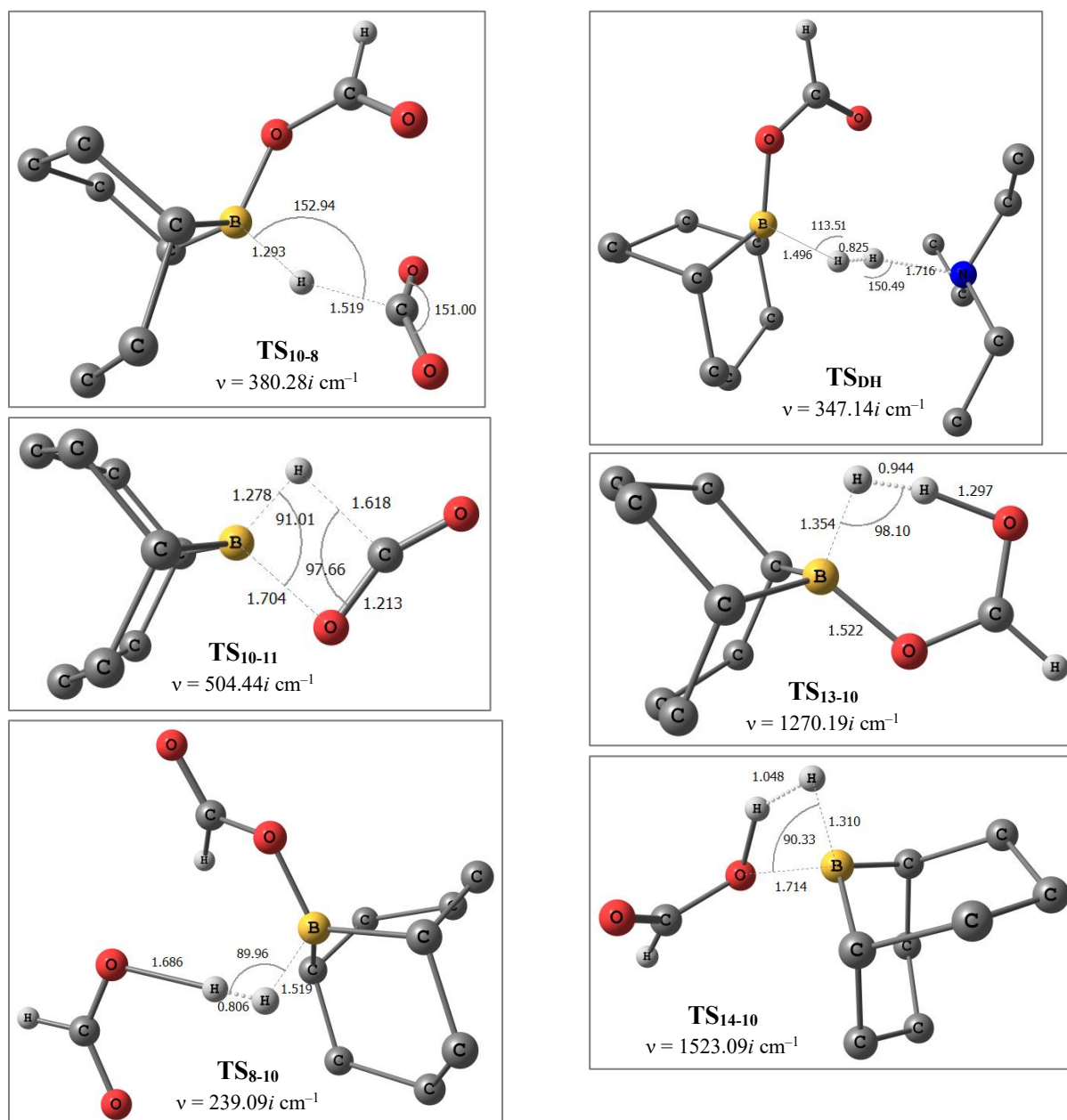
5.1. General consideration

Density functional theory^[11] was applied to determine the structural and energetic features of the intermediates and transition states described herein. Calculations were performed using Gaussian09 version D.01 code.^[12] The 6-311+G(d,p) basis set^[13] was used for atoms C, H, N, B and O. Unless otherwise stated the hybrid exchange correlation functional M06-2X was used.^[14] All structures were

calculated without geometrical constraint; stationary points were characterized by frequency calculations (one negative frequency for a transition state, no negative frequency for minima). Solvent effects (acetonitrile) were included in structure-optimization and frequency calculations using the PCM model implemented in the Gaussian code.^[15] All relative energies (corrected for ZPE contributions) and Gibbs free energies ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$) are reported in kcal.mol^{-1} . NBO analysis was performed using program NBO 3.1 implemented in Gaussian version B.01 code^[16] or NBO 6.0 implemented in Gaussian version D.01 code.^[17]

Hydride donor abilities were calculated according to the method established by Heiden *et al.* at the M06-2X/6-311++G(d,p) level of theory in acetonitrile (PCM).^[18]

5.2. Transition states for formic acid decomposition to H_2 and CO_2 (Chap. II)



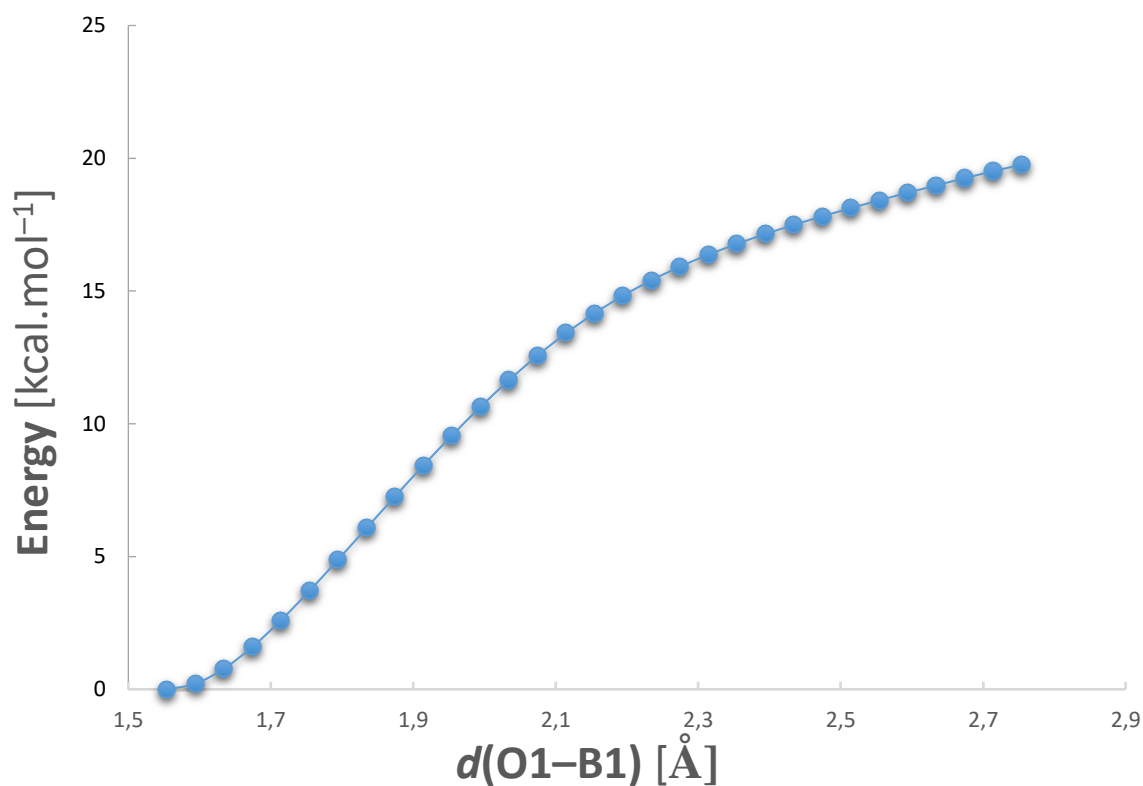
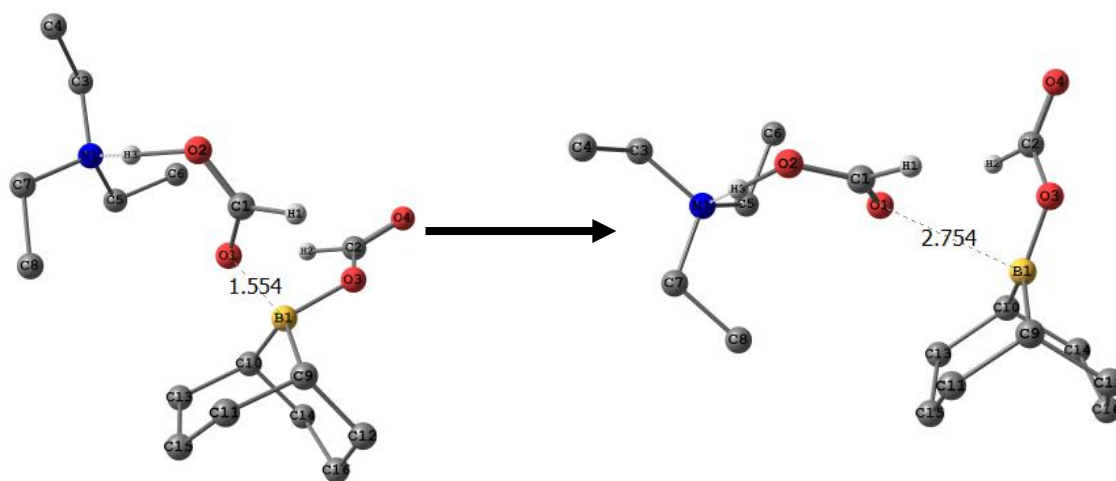
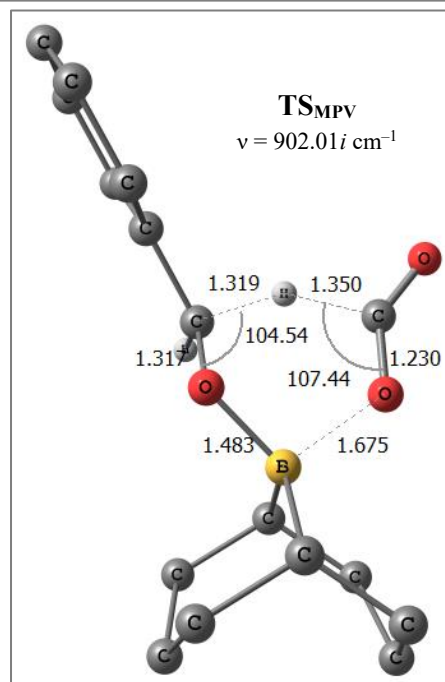
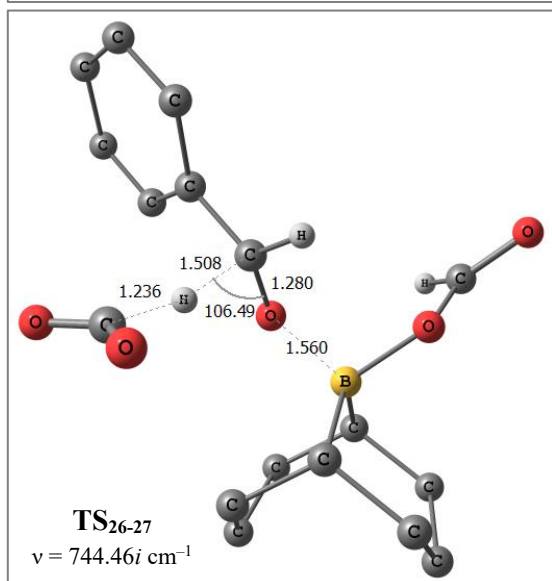
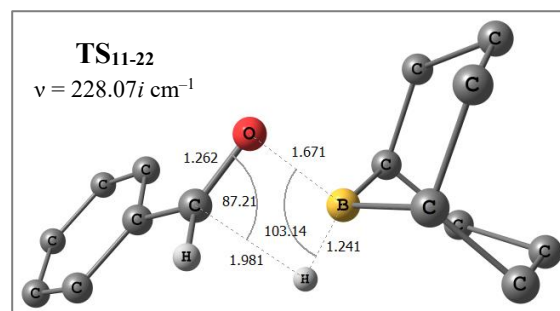
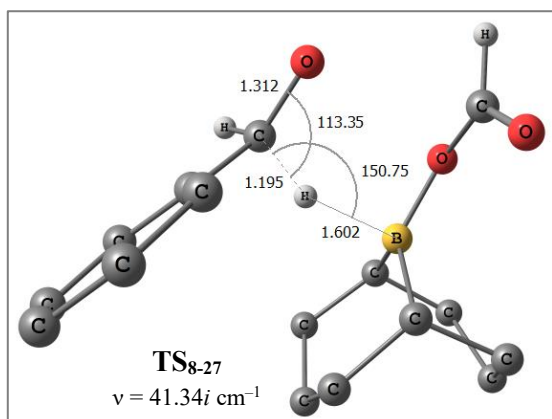
5.3. Relaxed scan for the dissociation of one formate anion from 7^- 

Figure V-9: Relaxed scan for the dissociation of one formate residue from triethylammonium bis(formyloxy)borate [Et_3NH^+ , 7^-]

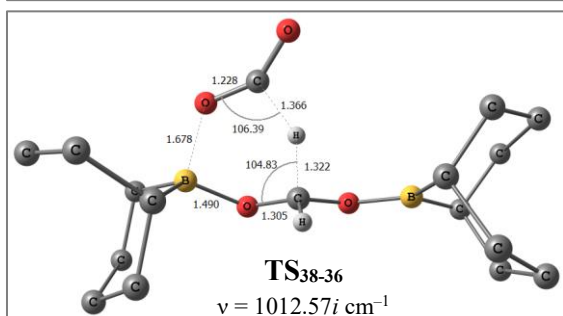
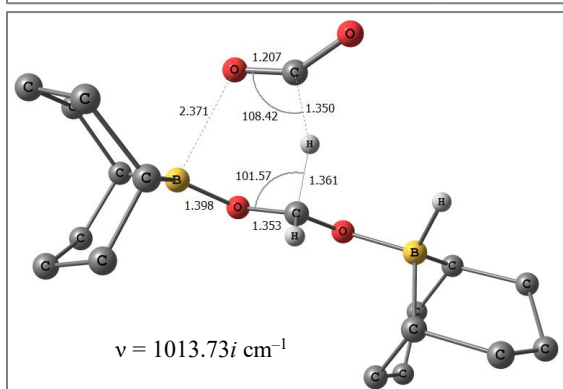
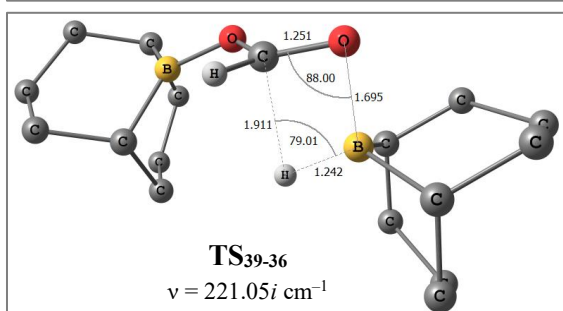
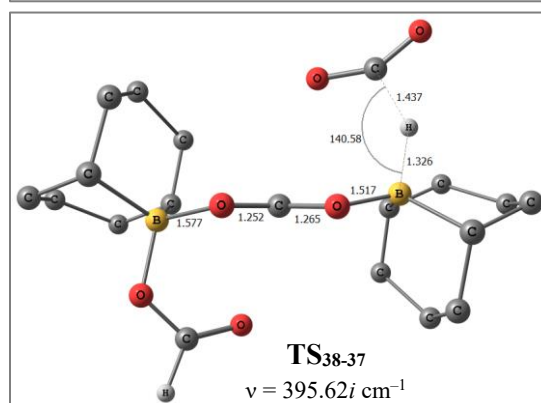
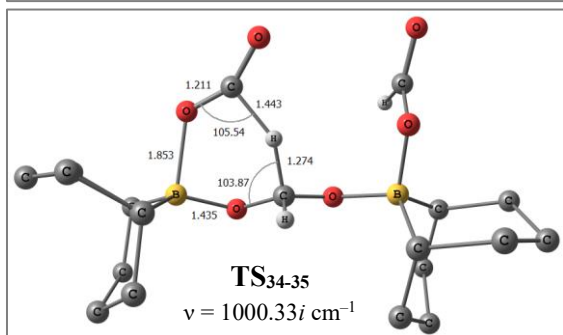
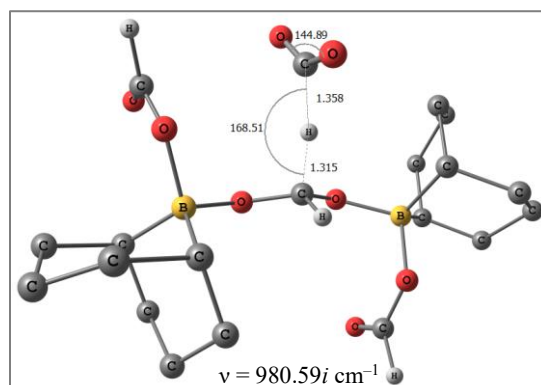
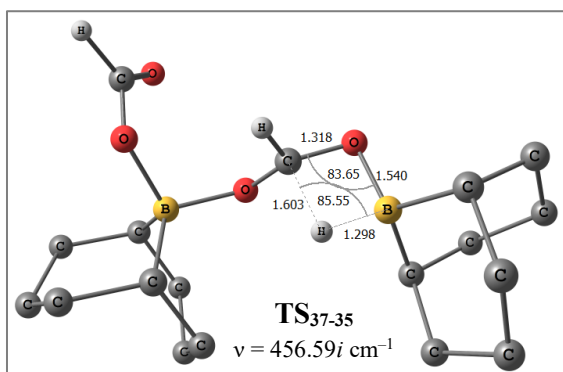


A similar outcome is obtained for the dissociation of a formate anion from 7^- in the absence of the stabilizing H-bonding interaction from the cationic triethylammonium moiety.

5.4. Geometry of transition states for the transfer hydroboration of benzaldehyde (Chap. III)



5.5. Geometry of transition states for the disproportionation of formate anions (Chap. III)



5.6. Discussion of tight vs. separated ion pairs models.

In the solid state, the cationic and anionic parts of the ammonium bis(formyloxy)borates interact *via* hydrogen bonding between one oxygen atom from a boron-bound formate and the hydrogen of the tertiary (or secondary) ammonium. A legitimate question is to assess to what extent this stabilizing interaction remains in solution. Acetonitrile being a highly polar solvent, it is reasonable to expect that the dissociation of the salt into solvent-separated ion pairs can at least occur partially. Therefore, for the sake of simplification, most of the charged species modeled in the computation are anions. When needed, the introduction of the triethylammonium cation (HNEt_3^+ , optimized in a distinct job) provided a neutral potential energy hypersurface. **Figure V-10** below displays the energetics of bis(formyloxy)borate dissociation and dehydrogenation of borohydride **8**⁻ in both models. While the dissociation of one formate moiety from **7**⁻ requires a similar amount of energy, the dehydrogenation step is significantly higher in energy in the tight ion pairs model because of the loss of the H-bonding interaction.

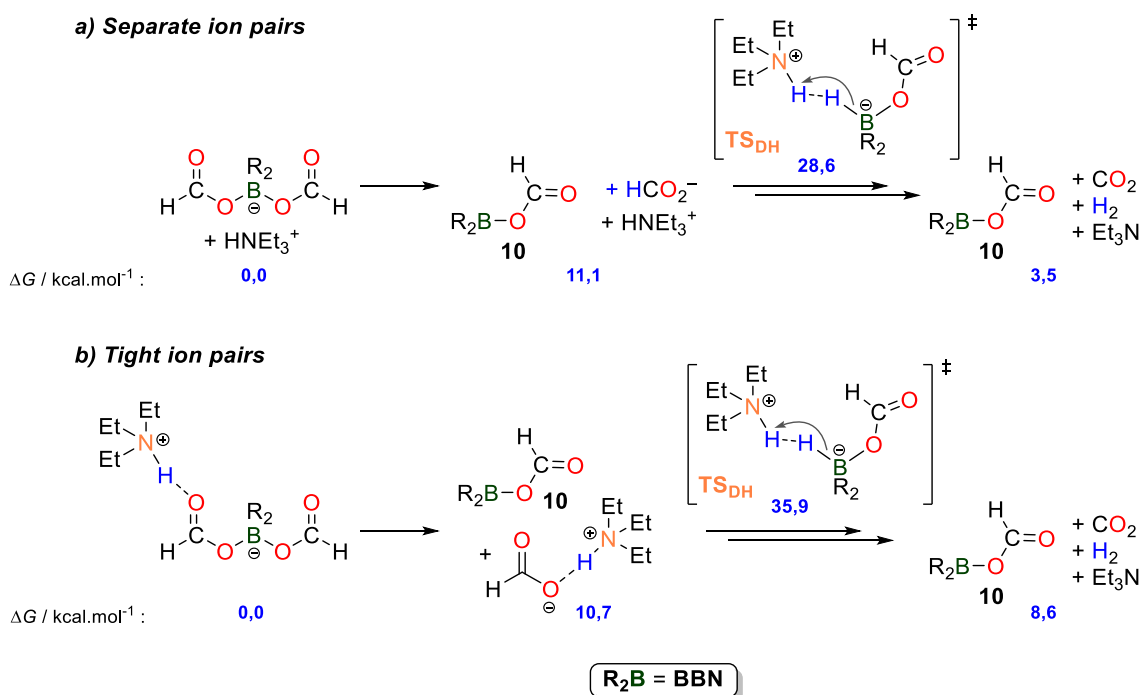


Figure V-10: Comparison of energies of TS_{DH} obtained within the separate (upper) or tight (bottom) ion pair models.

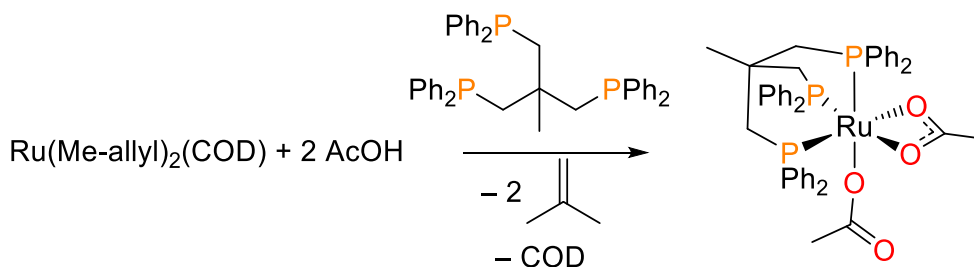
Experimental and computational details for Part III

(Silicon)

1. General considerations

Chlorosilanes TESCl (TES = triethylsilyl), TMSCl (TMS = trimethylsilyl), TEOSCl (TEOS = triethoxysilyl), DPMSCl (DPMS = diphenylmethylsilyl), TIPSCl (TIPS = triisopropylsilyl), triethylsilane and $\text{H}^{13}\text{CO}_2\text{H}$ were obtained from Aldrich and used as received. HCO_2H (> 99 % grade) was obtained from Acros and degassed prior to use. HCO_2Na (anhydrous) was purchased from Alfa Aesar, finely ground and dried at 60 °C under high vacuum prior to use. Triethylamine and pyridine were purchased respectively from Carlo Erba and Aldrich and were distilled and degassed prior to use. Benzaldehyde (**3a**) was washed with sodium carbonate, dried with magnesium sulfate and distilled under reduced pressure prior to use. Other aldehydes (**3b-w**), acetophenones (**10-12**), trifluoroacetophenone (**13**), carboxylic acids (**50-52**) and alcohols (**25-49**) were purchased from Aldrich and used as received. The complex $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$ was prepared according to a reported procedure.^[19] Complexes $[\text{RuCp}^*(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ and $\text{Ru}(\text{Me-allyl})_2(\text{COD})$ (**5**) as well as phosphine ligands were obtained from Aldrich and used as received. Complex **6** and **7** was prepared according to reported procedures.^[20]

2. Synthesis of complex 8



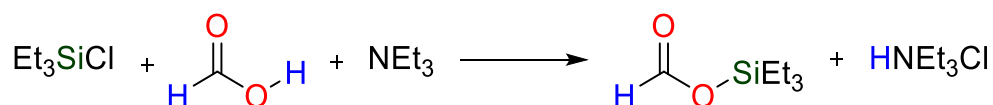
In a glovebox, a 100-mL round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with $\text{Ru}(\text{COD})(\text{methylallyl})_2$ (160 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.), triphos (0.5 mmol, 312 mg, 1 equiv.) and 20 mL of anhydrous THF. To the resulting homogeneous yellow solution, AcOH (70 μL , 1.2 mmol, 2.4 equiv) was added in one portion with a syringe. The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed into an oil bath (90 °C, oil temperature) for 15 h. After that time, the reaction mixture was cooled down to RT and the volatiles were removed under reduced pressure to afford a crude yellow solid. The latter was suspended in cold Et_2O (-20 °C, ca. 5 mL), filtered over a Büchner funnel and washed with cold Et_2O (5 mL). The resulting solid was dried under vacuum to give $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\text{triphos})]$ (**8**) (323 mg, 78 %) as a yellow fluffy powder. Single crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained by slow diffusion of pentane into a dichloromethane solution of **8** at RT.

¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.38 (m, 12H), 7.23 – 7.07 (m, 6H), 6.98 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H), 2.20 (s, 6H), 1.87 (s, 6H), 1.51 (s, 3H). **¹³C NMR (50 MHz, CD₂Cl₂)** δ 181.74 (s), 137.27 (dd, *J* = 29.0, 15.0 Hz), 132.78 (dd, *J* = 6.4, 3.2 Hz), 129.30 (s), 128.06 (dd, *J* = 6.4, 3.2 Hz), 39.07 – 38.41 (m), 38.32 – 37.57 (m), 35.00 – 33.74 (m), 25.66 (s). **³¹P NMR (81 MHz, CD₂Cl₂)** δ 40.99 (s). **Elemental Analysis:** calcd (%) for C₄₅H₄₅O₄P₃Ru (843.84 g.mol⁻¹): C 64.05, H 5.38, found: C 63.16, H 5.32.

3. Synthesis of silyl formates

3.1. First generation synthesis

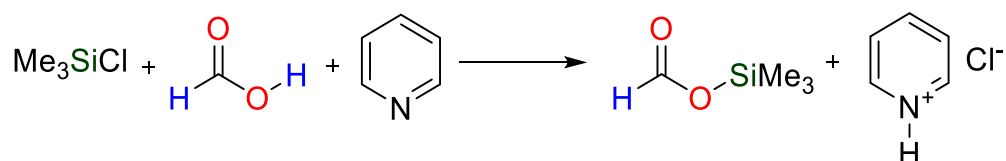
Representative procedures are given for Et₃Si–OCHO (**1a**) and for Me₃Si–OCHO (**1b**).



A 500 mL, flame-dried, two-necked round-bottomed flask equipped with a magnetic stirring bar, a rubber septum and a T-bore glass stopcock was charged in a glovebox with Et₃SiCl (TESCl, 10.4 mL, 62 mmol, 1 equiv.), anhydrous Et₂O (100 mL) and anhydrous HCO₂H (2.4 mL, 62 mmol, 1 equiv.). The flask was brought out of the glovebox and the solution was cooled down to 0 °C. Triethylamine (8.4 mL, 62 mmol, 1 equiv.) was then added dropwise bringing about the almost instantaneous precipitation of HNEt₃Cl as a white solid. Once the addition was complete, the resulting heterogeneous reaction mixture was warmed to RT and stirred overnight at RT. The crude reaction mixture was then filtered over a Büchner funnel and the white solid was washed with Et₂O (3 × 20 mL) and pentane (1 × 20 mL). The colorless filtrate was then transferred to a 500 mL round-bottomed flask equipped with a J-Young valve and the volatiles were carefully removed under reduced pressure at 0 °C (low-temperature evaporation is advisable since the triethylsilyl formate is slightly volatile). The resulting liquid was purified by distillation under reduced pressure (62 – 64 °C at 27 mmHg) to afford 6.1 g (61 %) of Et₃SiOCHO (**1a**) as a colorless liquid.

¹H NMR (200 MHz, THF) δ 8.07 (s, 1H), 1.08 – 0.91 (m, 9H), 0.88 – 0.70 (m, 6H). **¹³C NMR (50 MHz, THF)** δ 161.50, 6.85, 5.34.

The NMR data are in agreement with those reported in the literature.^[21] Silyl formates **1c–e** were prepared following the same protocol.



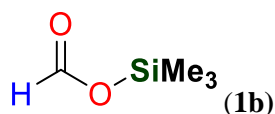
A 100 mL, flame-dried, two-necked round-bottomed flask equipped with a magnetic stirring bar, a rubber septum and a T-bore glass stopcock was charged in a glovebox with Me₃SiCl (TMSCl, 10.8 mL,

85 mmol, 1 equiv.), anhydrous Et₂O (20 mL, 4.25 M) and anhydrous HCO₂H (3.2 mL, 85 mmol, 1 equiv.). The flask was brought out of the glovebox and the solution was cooled down to 0 °C. Pyridine (6.9 mL, 85 mmol, 1 equiv.) was then added dropwise bringing about the almost instantaneous precipitation of PyHCl as a white solid. Once the addition was complete, the resulting heterogeneous reaction mixture was warmed to RT overnight with vigorous stirring. The crude reaction mixture was filtered over a Büchner funnel and the colorless filtrate was then transferred to a 50 mL round-bottomed flask and was directly purified by distillation at atmospheric pressure (84 – 86 °C) to afford 6.7 g (67 %) of Me₃SiOCHO as a colorless liquid. Residual diethyl ether can be removed by careful evaporation at -20 °C without significant loss of yield.

¹H NMR (200 MHz, THF) δ 8.02 (s, 1H), 0.28 (s, 9H). ¹³C NMR (50 MHz, THF) δ 161.6, -0.14.

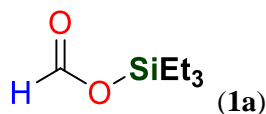
3.2. Second generation synthesis

General procedure: In a glovebox, a 250-mL round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with sodium formate (1.4 equiv.) and diethyl ether (*C* = 1 M). To the resulting suspension was added the silyl chloride (1 equiv.) dropwise at room temperature. The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 90 °C (oil temperature). At this temperature, the reactions were generally complete within 15 h for most of the trisubstituted silyl chlorides. The reaction can be conveniently monitored by ¹³C NMR spectroscopy by dissolving an aliquot of the crude reaction mixture into an NMR tube, which is analyzed in *d*₈-THF. When full conversion was reached, the crude reaction mixture was cooled to room temperature, filtered over a sintered glass funnel (grade 4 porosity) and the solvent removed *in vacuo* at 0 °C (for **1a**), -20 °C (for **1b**) or at room temperature to afford the pure silyl formates. Further purification was not required as judged by elemental analysis and NMR spectroscopy.



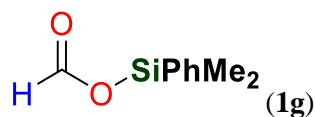
Colorless liquid (*d* = 0.91); 82 % isolated yield (4.1 g). Heating the reaction mixture below the boiling point of the corresponding silyl chloride (50 °C) was found essential to obtain significant conversion after 15 h.

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 8.01 (s, 1H), 0.28 (s, 9H). ¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) δ 161.25, -0.50. **Elemental Analysis:** calcd (%) for C₄H₁₀O₂Si (118.2 g.mol⁻¹): C 40.64, H 8.53, found: C 40.79, H 8.50.



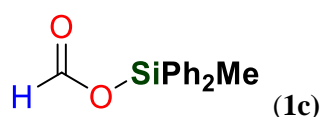
Colorless liquid; 94 % isolated yield (9.4 g)

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 8.06 (s, 1H), 0.99 (t, *J* = 7.6 Hz, 9H), 0.86 – 0.71 (m, 6H). **¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF)** δ 161.30, 6.67, 5.16. **Elemental Analysis:** calcd (%) for C₇H₁₆O₂Si (160.3 g.mol⁻¹): C 52.45, H 10.06, found: C 52.54, H 9.61.



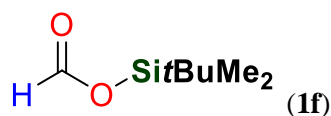
Colorless oil, 99 % isolated yield (4.95 g)

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ (s, 1H), 7.70 – 7.57 (m, 2H), 7.44 – 7.24 (m, 3H), 0.55 (s, 6H). **¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF)** δ 159.44, 134.30, 132.50, 129.11, 126.79, -3.37. **Elemental Analysis:** calcd (%) for C₉H₁₂O₂Si (180.3 g.mol⁻¹): C 59.96, H 6.71, found: C 59.40, H 6.68.



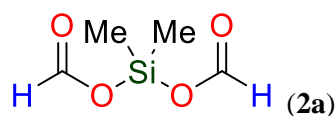
Colorless oil; 98 % isolated yield (4.9 g)

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 8.18 (s, 1H), 7.71 – 7.56 (m, 4H), 7.38 (m, 6H), 0.85 (s, 3H). **¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF)** δ 160.88, 135.09, 134.47, 130.99, 128.53, -2.64. **Elemental Analysis:** calcd (%) for C₇H₁₆O₂Si (243.3 g.mol⁻¹): C 69.39, H 5.82, found: C 69.03, H 5.67.



Colorless oil; 92 % isolated yield (4.6 g)

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 8.09 (s, 1H), 0.93 (s, 9H), 0.28 (s, 6H). **¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF)** δ 161.24, 25.54, 17.84, -4.63. **Elemental Analysis:** calcd (%) for C₇H₁₆O₂Si (160.3 g.mol⁻¹): C 52.45, H 10.06, found: C 52.75, H 9.96.



Colorless oil; 94 % isolated yield (4.7 g)

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 8.09 (s, 2H), 1.01 (s, 10H). **¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF)** δ 158.23, 3.76. **Elemental Analysis:** calcd (%) for C₄H₈O₄Si (148.2 g.mol⁻¹): C 32.42, H 5.44, found: C 32.63, H 5.56.

4. Procedures for the transfer hydrosilylation of aldehydes and the silylation of alcohols

4.1. Transfer hydrosilylation of aldehydes

NMR scale procedure: In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**8**) (2 mol%, 1.7 mg) followed by $d_3\text{-MeCN}$ (0.4 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added the aldehyde (0.1 mmol, 1 equiv.), the silyl formate (1.2 equiv.) and mesitylene (10 μL) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 70 $^\circ\text{C}$ (oil temperature). At this temperature, all the reactions were generally complete within 30 min with silyl formates **1a-c**. Yields of silyl ethers were determined by ^1H NMR integration versus mesitylene as an internal standard ($\delta_{\text{H}} = 6.79$ and 2.24 ppm in $d_3\text{-MeCN}$).

Representative NMR spectra for the transfer hydrosilylation of benzaldehyde **3a** with $\text{Et}_3\text{Si-OCHO}$ (**1a**) are given in **Figure V-11** (^1H).

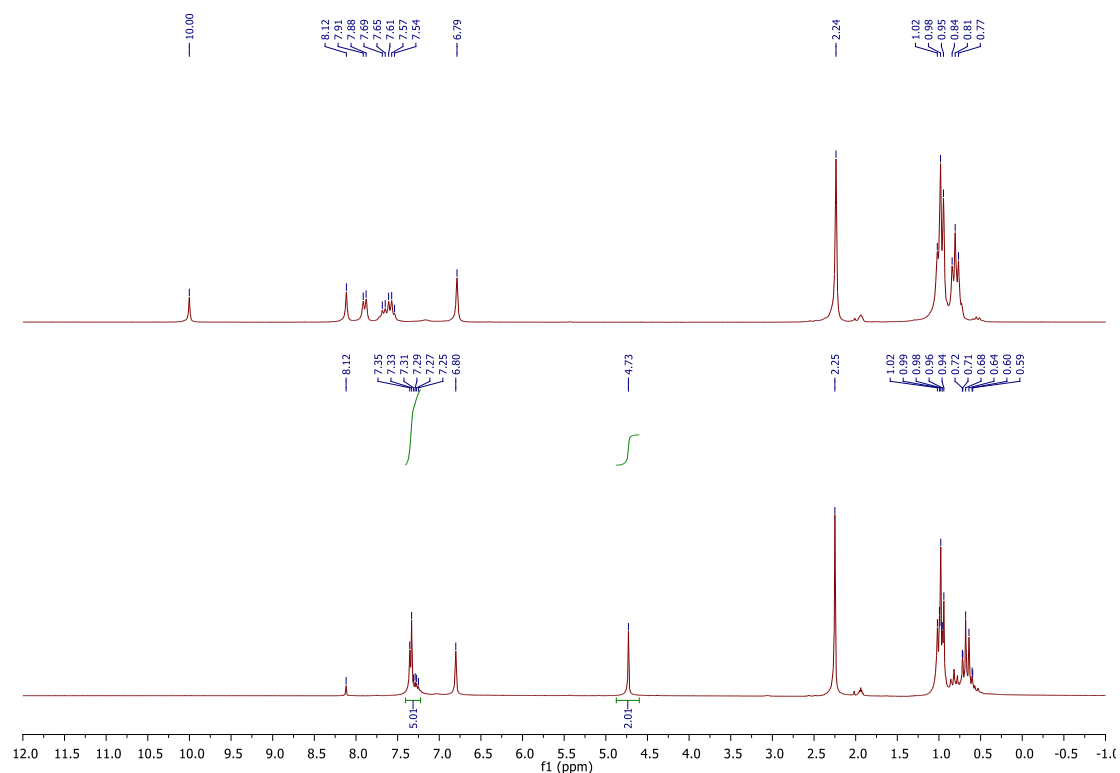


Figure V-11: Representative ^1H NMR spectra obtained in CD_3CN for the transfer hydrosilylation of benzaldehyde (**7a**) with Et_3SiOCHO (**1**). a) Crude reaction mixture before heating; $t = 0$. b) Crude reaction mixture after heating 30 min at 70 $^\circ\text{C}$. Yield: > 99 %.

The formation of known silyl ethers **3ba**^[22], **3ca**^[23], **3da**^[23], **3ga**^[23], **3ha**^[24], **3ia**^[25], **3ka**^[23], **3la**^[23], **3ma**^[26], **3na**^[27], **3pa**^[23], **3qa**^[23], **3ra**^[28], **3ua**^[7], **3ab**^[29], **3ac**^[30] and **3ad**^[31] was confirmed by ^1H and/or ^{13}C NMR analysis, and their spectroscopic data were identical to those reported in the literature.

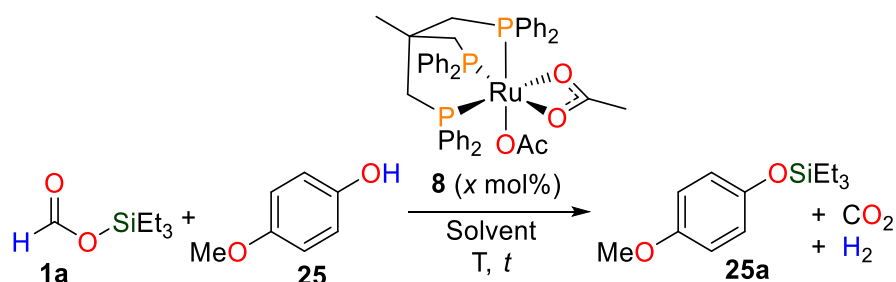
Up-scaled experiments were additionally carried out for unknown silyl ethers **3ea**, **3fa**, **3ja**, **3oa**, **3sa**, **3ta**, **3va** and **3wa** according to the following procedure:

General procedure 1 (GP1): In a glovebox, a flame-dried 10 mL Schlenk flask equipped with a J-Young valve was charged with [Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -triphos)] (**8**) (2 mol%, 8.5 mg) followed by MeCN (2 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogenous yellow solution was sequentially added the aldehyde (0.5 mmol, 1 equiv.) and Et₃SiOCHO (96 mg, 0.6 mmol, 1.2 equiv.). The flask was sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 70 °C (oil temperature) for 1 h. The volatiles were then removed under vacuum and the resulting crude mixture was purified by column chromatography on silica gel.

4.2. Dehydrogenative and decarboxylative coupling of alcohols with silyl formates

4.2.1. Optimization of the reaction conditions

Table 2: Optimization of the dehydrogenative and decarboxylative coupling of phenol **25 with **1a****



Solvent	x	Equiv. 1a	T (°C)	$t^{[a]}$	Yield ^[b] (%)
CD ₂ Cl ₂	1	1.4	70	30 min	>95
C ₆ D ₆	1	1.4	70	30 min	>95
THF- <i>d</i> ₈	1	1.4	70	30 min	>95
CD ₃ CN	1	1.4	70	30 min	>95
CD ₃ CN	0.5	1.4	70	1,5 h	>95
CD ₃ CN	2	1.4	70	15 min	>95
CD ₃ CN	0	1.4	70	1 h	<5
CD ₃ CN	0	1.4	70	100 h	15
CD ₃ CN	1	1.4	25	6 h	< 5
CD ₃ CN	1	1.4	50	3 h	>95
CD₃CN	1	1.2	70	40 min	>95
CD ₃ CN	1	1.05	70	1,5 h	>95

Reaction conditions: 4-methoxyphenol (**25**) (0.1 mmol), solvent (0,4 mL, 0.25 M). [a] time to reach full conversion of **25**. [b] Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude reaction mixture using mesitylene as an internal standard.

4.2.2. Procedures for the dehydrogenative silylation of alcohols

NMR scale procedure: In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**8**) (0.9 mg, 1 μmol , 1 mol%) followed by $d_3\text{-MeCN}$ (0.4 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added the alcohol (0.1 mmol, 1 equiv.), silyl formate (0.12 mmol, 1.2 equiv.) and mesitylene (10 μL , 0.072 mmol) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 70 °C (oil temperature). At this temperature, all the reactions were generally complete within 1 h with silyl formates **1a-e**. Yields of silyl ethers were determined by ^1H NMR integration versus mesitylene as an internal standard ($\delta_{\text{H}} = 6.79$ and 2.24 ppm in $d_3\text{-MeCN}$).

Representative ^1H NMR spectra for the dehydrogenative coupling of 4-methoxyphenol (**25**) with $\text{Et}_3\text{Si-OCHO}$ (**1a**) are given in **Figure V-12** (^1H).

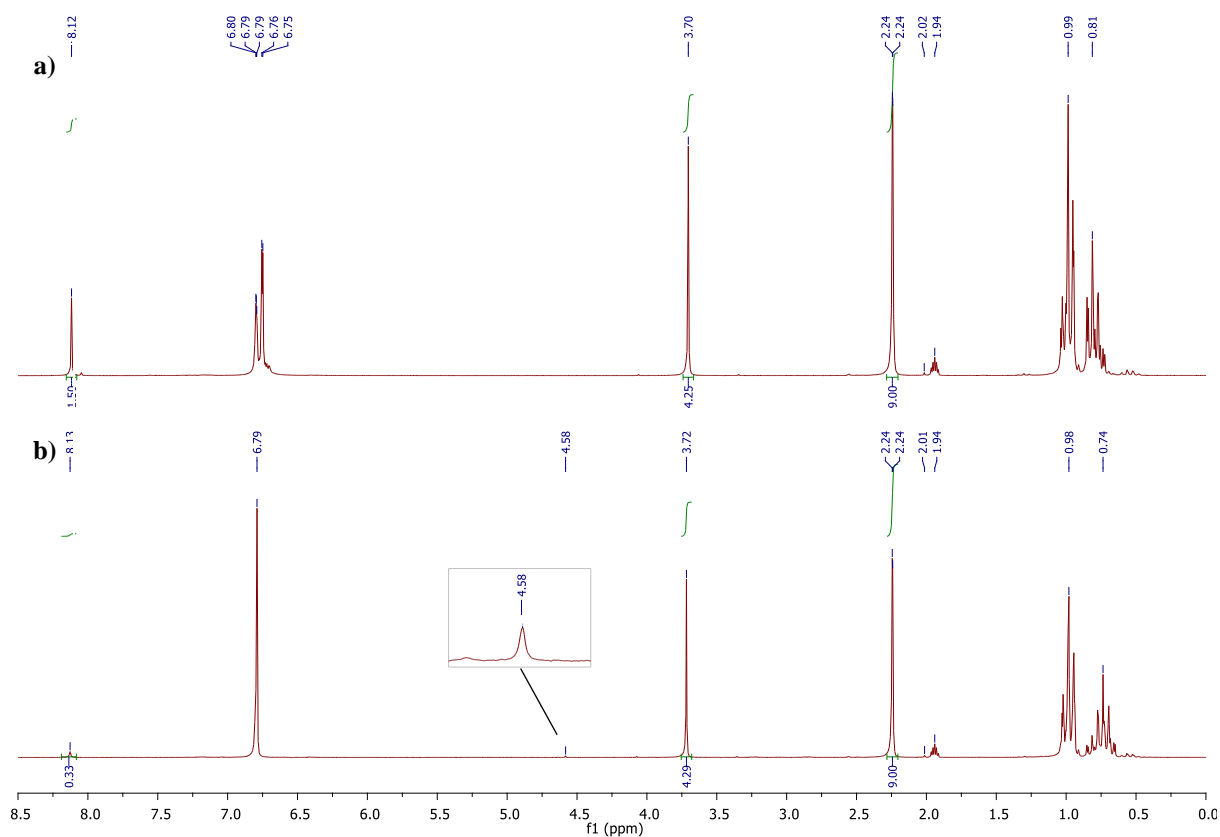


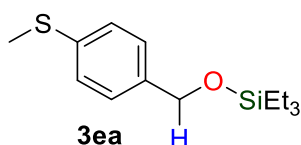
Figure V-12: Representative ^1H NMR spectra obtained in CD_3CN for the dehydrogenative coupling of 4-methoxyphenol (**25**) with Et_3SiOCHO (**1a**). a) Crude reaction mixture before heating; $t = 0$. b) Crude reaction mixture after heating 30 min at 70 °C. Yield: > 95%.

The formation of known silyl ethers **25a**^[32], **25b**^[33], **25d**^[34], **26b**^[35], **26d**^[36], **31a**^[37], **31b**^[38], **31d**^[39], **32a**^[40], **33a**^[41], **34a**^[23], **35b**^[42], **36a**^[43], **39a**^[44], **40b**^[45], **41a**^[46], **42a**^[47], **48a**^[33], **29b**^[48] and **43b** (commercially available) was confirmed by ^1H and/or ^{13}C NMR analysis, and their spectroscopic data were identical to those reported in the literature.

Up-scaled experiments were additionally carried out for unknown silyl ethers **3a**, **3c**, **3e**, **6a**, **7a**, **14a**, **15b**, **21a**, **22a**, **23a**, and **24b** according to the following procedure:

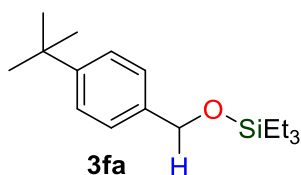
General procedure 2 (GP2): In a glovebox, a flame-dried 10 mL Schlenk flask equipped with a J-Young valve was charged with $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**8**) (4.3 mg, 5 μmol , 1 mol%) followed by MeCN (2 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogeneous yellow solution was sequentially added the alcohol (0.5 mmol, 1 equiv.) and silyl formate (1.2 equiv.). The flask was sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 70 °C (oil temperature) for 1 h. The volatiles were then removed under vacuum and the resulting crude mixture was purified by column chromatography on silica gel.

4.3. Characterization of new silyl ethers



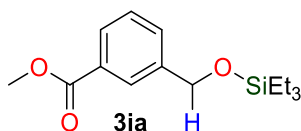
Following the general procedure **GP1**, the product **3ea** is obtained as a colorless oil (sensitive to oxidation) in 95 % isolated yield (127 mg) (98:2 petroleum ether/AcOEt).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 7.33 – 7.17 (m, 4H), 4.69 (s, 2H), 2.48 (s, 3H), 0.98 (t, $J = 7.8$ Hz, 9H), 0.82 – 0.44 (m, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 138.52, 136.83, 126.99, 126.88, 64.47, 16.29, 6.93, 4.59. **HRMS (ESI)** m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{OSSi}^+$ 269.1390; found : 269.1389.



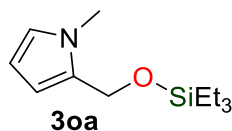
Following the general procedure **GP1**, the product **3fa** is obtained as a colorless oil in 92 % isolated yield (139 mg); (100 % petroleum ether).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 7.43 – 7.21 (m, 4H), 4.71 (s, 2H), 1.32 (s, 9H), 0.99 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 0.66 (q, $J = 7.8$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 150.01, 138.40, 126.23, 125.29, 64.66, 34.61, 31.54, 6.96, 4.61. **HRMS (ESI)** m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{NaOSi}^+$ 301.1958; found : 301.1958.



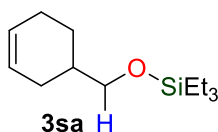
Following the general procedure **GP1**, the product **3ja** is obtained as colorless crystals (colorless oil, which gradually crystallizes at RT) in 93 % (140 mg), (95:5 petroleum ether/AcOEt)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 8.06 – 7.86 (m, 2H), 7.56 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.41 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 4.77 (s, 2H), 3.91 (s, 3H), 0.98 (t, $J = 7.8$ Hz, 9H), 0.66 (q, $J = 7.8$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 167.32, 141.89, 130.88, 130.18, 128.49, 128.35, 127.43, 64.37, 52.25, 6.91, 4.58. **HRMS (ESI)** m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{Si}^+$ 281.1567; found : 281.1566.



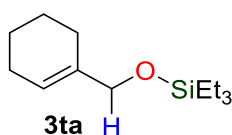
Following the general procedure **GP1**, the product **30a** is obtained as a colorless oil in 95 % isolated yield (98:2 petroleum ether/AcOEt). **30a** slowly decomposed in chloroform (the solution gradually turned from colorless to black).

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 6.60 – 6.49 (m, 1H), 6.01 – 5.71 (m, 2H), 4.62 (s, 2H), 3.62 (s, 3H), 0.93 (t, *J* = 7.8 Hz, 9H), 0.58 (q, *J* = 7.2 Hz, 6H). **¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF)** δ 132.56, 123.53, 109.12, 107.06, 57.93, 33.94, 7.26, 5.40. **HRMS (ESI) *m/z* [M + H]⁺** calcd. for C₁₂H₂₄OSi⁺ 226.1622; found : 226.1622.



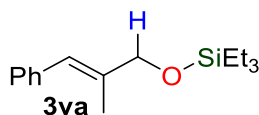
Following the general procedure **GP1**, the product **3sa** is obtained as a colorless liquid in 95 % isolated yield; (98:2 petroleum ether/AcOEt)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 5.67 (s, 2H), 3.64 – 3.31 (m, 2H), 2.09 (d, *J* = 11.9 Hz, 3H), 1.73 (dtd, *J* = 18.1, 12.9, 3.1 Hz, 3H), 1.43 – 1.10 (m, 1H), 1.05 – 0.86 (m, 9H), 0.72 – 0.48 (m, 6H). **¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃)** δ 127.25, 126.34, 67.84, 36.51, 28.41, 25.52, 24.89, 6.96, 4.54. **HRMS (ESI) *m/z* [M + H]⁺** calcd. for C₁₃H₂₇OSi⁺ 227.1826; found : 227.1822.



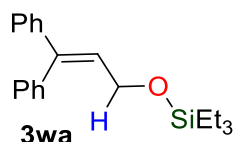
Following the general procedure **GP1**, the product **3ta** is obtained as a colorless liquid in 90 % isolated yield. (98:2 petroleum ether/AcOEt)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 5.66 (s, 1H), 3.98 (s, 2H), 2.16 – 1.81 (m, 4H), 1.62 (m, 4H), 0.96 (t, *J* = 7.8 Hz, 9H), 0.61 (q, *J* = 7.8 Hz, 6H). **¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃)** δ 137.27, 121.97, 67.39, 25.57, 25.03, 22.72, 22.69, 6.96, 4.58. **HRMS (ESI) *m/z* [M + H]⁺** calcd. for C₁₃H₂₇OSi⁺ 227.1826; found : 227.1823.



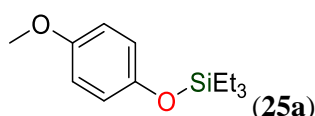
Following the general procedure **GP1**, the product **3va** is obtained as a yellow oil in 85 % yield (112 mg). (98:2 petroleum ether/AcOEt)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 7.40 – 7.14 (m, 5H), 6.56 (s, 1H), 4.20 (s, 2H), 1.86 (s, 3H), 1.01 (t, *J* = 7.8 Hz, 9H), 0.67 (q, *J* = 7.8 Hz, 9H). **¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃)** δ 138.13, 137.56, 129.02, 128.17, 126.25, 123.94, 68.35, 15.18, 6.97, 4.63. **HRMS (ESI) *m/z* [M + Na]⁺** calcd. for C₁₆H₂₆NaOSi⁺ 285.1645; found : 285.1643.



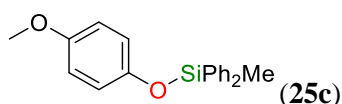
Following the general procedure **GP1**, the product **3wa** is obtained as a colorless oil in 98 % isolated yield (160 mg). (98:2 petroleum ether/AcOEt)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 7.44–7.11 (m, 10H), 6.29 (t, $J = 6.5$ Hz, 1H), 4.22 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 0.93 (t, $J = 7.8$ Hz, 9H), 0.56 (q, $J = 7.8$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 142.59, 142.14, 139.39, 129.92, 128.81, 128.24, 128.21, 127.73, 127.54, 127.46, 61.05, 6.90, 4.58. **HRMS (ESI)** m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{NaOSi}^+$ 347.1802; found : 347.1809.



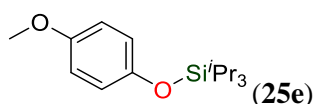
Following the general procedure **GP2**, the product **25a** is obtained as a colorless oil in 97% isolated yield (116 mg). (95:5 petroleum ether/AcOEt)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 6.77 (m, 4H), 3.76 (s, 3H), 0.99 (t, $J = 7.7$ Hz, 9H), 0.74 (q, $J = 7.7$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_3CN) δ 154.02, 149.23, 120.49, 114.42, 55.59, 6.64, 4.87. **HRMS (ESI)** m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Si}^+$ 239.1462; found : 239.1461.



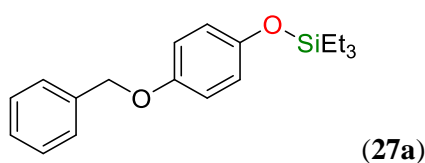
Following the general procedure **GP2**, the product **25c** is obtained as a colorless oil in 96 % isolated yield (153 mg), (95:5 petroleum ether/AcOEt)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 7.67 (m, 2H), 7.65 – 7.01 (m, 8H), 6.82 – 6.66 (m, 4H), 3.73 (s, 3H), 0.74 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 156.87, 151.41, 138.20, 137.06, 132.76, 130.64, 123.20, 117.10, 58.24, 0.02. **HRMS (ESI)** m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Si}^+$ 321.1305; found : 321.1305.



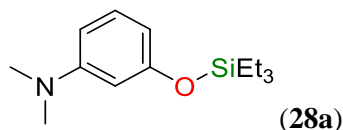
Following the general procedure **GP2**, the product **25e** is obtained as a colorless oil in 97 % isolated yield (137 mg), (95:5 petroleum ether/AcOEt)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 6.84 – 6.72 (m, 4H), 3.75 (s, 3H), 1.29 – 0.92 (m, 18H). $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 156.45, 152.45, 123.05, 117.03, 58.27, 20.58, 15.24. **HRMS (ESI)** m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Si}^+$ 281.1931; found : 281.1931.



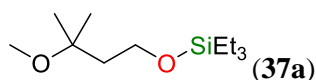
Following the general procedure **GP2**, the product **27a** is obtained as a colorless oil in 90 % isolated yield (140 mg). (95:5 petroleum ether/AcOEt)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 7.56 – 7.18 (m, 5H), 6.92 – 6.70 (m, 4H), 5.00 (s, 2H), 1.09 – 0.83 (m, 9H), 0.71 (m, 6H). **¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃)** δ 155.97, 152.16, 139.95, 131.20, 130.55, 130.22, 123.17, 118.23, 73.21, 9.31, 7.56. **HRMS (ESI) *m/z* [M + H]⁺** calcd. for C₁₉H₂₇O₂Si⁺ 315.1775; found: 315.1775.



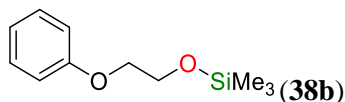
Following the general procedure **GP2**, the product **28a** is obtained as a colorless oil in 98 % isolated yield (123 mg). (95:5 petroleum ether/AcOEt)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 7.07 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.31 (m, 3H), 2.92 (s, 6H), 1.15 – 0.91 (m, 9H), 0.77 (dd, *J* = 11.2, 4.8 Hz, 6H). **¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃)** δ 159.16, 154.65, 132.18, 110.88, 108.63, 107.25, 43.26, 9.38, 7.71. **HRMS (ESI) *m/z* [M + H]⁺** calcd. for C₁₄H₂₆NOSi⁺ 252.1778; found : 252.1778.



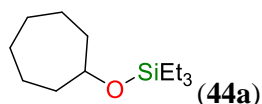
Following the general procedure **GP2**, the product **37a** is obtained as a colorless oil in 88 % isolated yield (102 mg). (95:5 petroleum ether/AcOEt)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 3.78 – 3.60 (m, 2H), 3.18 (s, 3H), 1.85 – 1.67 (m, 2H), 1.16 (s, 6H), 0.95 (t, *J* = 7.8 Hz, 9H), 0.70 – 0.45 (m, 6H). **¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃)** 76.42, 61.70, 51.80, 44.84, 28.14, 9.46, 7.02. **HRMS (ESI) *m/z* [M + H]⁺** calcd. for C₁₂H₂₉O₂Si⁺ 233.1931; found : 233.1931.



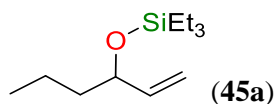
Following the general procedure **GP2**, the product **38c** is obtained as a colorless oil in 86 % isolated yield (107 mg). (95:5 petroleum ether/AcOEt)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 7.28 (dd, *J* = 10.6, 5.2 Hz, 2H), 6.93 (dd, *J* = 12.1, 4.8 Hz, 3H), 3.99 (m, 4H), 0.17 (s, 9H). **¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃)** δ 161.47, 132.09, 123.39, 117.15, 80.31, 64.08, 2.31. **HRMS (ESI) *m/z* [M + Na]⁺** calcd. for C₁₁H₁₈O₂SiNa⁺ 233.0968; found : 233.0969.



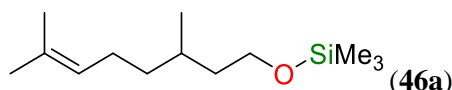
Following the general procedure **GP2**, the product **44a** is obtained as a colorless oil in 52 % isolated yield (60 mg). (100:0 petroleum ether/AcOEt)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 4.09 – 3.54 (m, 1H), 2.08 – 1.13 (m, 14H), 0.94 (dd, *J* = 10.2, 5.4 Hz, 9H), 0.60 (dd, *J* = 11.4, 4.4 Hz, 6H). **¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃)** δ 75.89, 40.68, 30.61, 25.41, 9.57, 7.50.



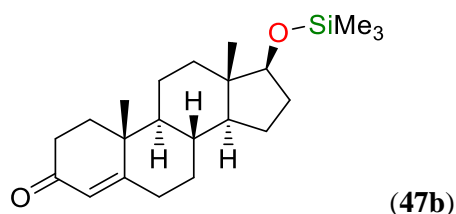
Following the general procedure **GP2**, the product **45a** is obtained as a colorless oil in 41 % isolated yield (87.4 mg). (95:5 petroleum ether/AcOEt)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 5.80 (m, 1H), 5.21 – 4.89 (m, 2H), 4.07 (m, 1H), 1.66 – 1.16 (m, 7H), 0.98 – 0.83 (m, 9H), 0.55 (m, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 144.54, 116.19, 76.38, 43.04, 21.18, 16.76, 9.52, 9.47, 9.05, 7.55.



Following the general procedure **GP2**, the product **46a** is obtained as a colorless oil in 86 % isolated yield (231 mg). 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 5.10 (dd, $J = 4.9, 3.6$ Hz, 1H), 3.78 – 3.42 (m, 2H), 1.97 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.62 (m, 8H), 1.25 (m, 4H), 0.88 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 0.11 (s, 9H). $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 133.81, 127.50, 63.56, 42.44, 39.87, 31.81, 28.40, 28.11, 22.23, 20.30, 2.21. **HRMS (ESI)** m/z [$M - \text{TMS} + \text{H}$] $^+$ calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}^+$ 157.1587; found : 157.1589.



Following the general procedure **GP2**, the product **46a** is obtained as a white powder in 97 % isolated yield (361 mg). (95:5 petroleum ether/AcOEt)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 5.72 (s, 1H), 3.54 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 2.54 – 2.18 (m, 4H), 2.10 – 1.19 (m, 12H), 1.18 (s, 2H), 0.96 (ddt, $J = 15.5, 10.4, 4.6$ Hz, 4H), 0.74 (s, 2H), 0.07 (s, 9H). $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 202.08, 173.98, 126.44, 84.04, 56.67, 52.78, 45.49, 41.29, 39.30, 38.36, 38.30, 36.61, 35.47, 34.22, 33.38, 26.05, 23.28, 20.04, 13.90, 2.83. **HRMS (ESI)** m/z [$M + \text{H}$] $^+$ calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Si}^+$ 361.2557; found : 361.2557.

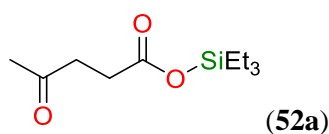
4.4. Carboxylic acid dehydrogenative silylation with $\text{Et}_3\text{Si-OCHO}$ (**1a**)

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**8**) (0.9 mg, 1 μmol , 1 mol%) followed by $d_3\text{-MeCN}$ (0.4 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added the carboxylic acid (0.1 mmol, 1 equiv.), $\text{Et}_3\text{Si-OCHO}$ **1a** (1.2 equiv.) and mesitylene (10 μL , 0.072 mmol) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 70 $^\circ\text{C}$ (oil temperature). At this temperature, all the reactions were generally complete within 3h. Yields of silyl ethers were determined by $^1\text{H NMR}$ integration versus mesitylene as an internal standard ($\delta_{\text{H}} = 6.79$ and 2.24 ppm in $d_3\text{-MeCN}$).

The formation of known silyl acetate (**27a**)^[49] and benzoate (**28a**)^[50], were confirmed by ^1H and ^{13}C NMR analysis, and their spectroscopic data were identical to those reported in the literature.

An up-scaled experiment was carried out for the silylation of levulinic acid (**52**) according to the following procedure:

In a glovebox, a flame-dried 10 mL Schlenk flask equipped with a J-Young valve was charged with $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**8**) (4.3 mg, 5 μmol , 1 mol%) followed by MeCN (2 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogeneous yellow solution was sequentially added levulinic acid (**52**, 0.5 mmol, 50.9 μL ; 1 equiv.) and **1a** (1.4 equiv.). The flask was sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 70 °C (oil temperature) for 3 h. The volatiles were removed *in vacuo*, the crude reaction mixture was diluted with anhydrous ether (*ca.* 1 mL) in a glovebox and filtered over a sintered glass funnel through a pad of celite. The volatiles were then removed under vacuum. The silyl ester **52a** was obtained in 70 % yield (80 mg) as a pale yellow oil.



$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 2.67 (m, 2H), 2.56 – 2.39 (m, 2H), 2.10 (s, 3H), 1.04 – 0.87 (m, 9H), 0.85 – 0.56 (m, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_3CN) δ 207.83, 173.97, 38.66, 30.11, 29.86, 6.69, 5.06.

5. Experimental mechanistic investigations

5.1. Hammett plot – relative rate data for the transfer hydrosilylation of benzaldehydes

Relative kinetic data were obtained according to the following formula derived by Harper *et al.*^[51]:

$$\frac{k_X}{k_H} = \frac{\ln\left(\frac{s_X}{s_{X,t=0}}\right)}{\ln\left(\frac{s_H}{s_{H,t=0}}\right)}$$

where s_X and s_H are respectively the amount of *para*-substituted benzaldehyde and unsubstituted benzaldehyde (**3a**) at time t . This equation is more general than the commonly used formula that equates the ratio k_X/k_H of two competing reactions to the ratio of the products (s_X/s_H).

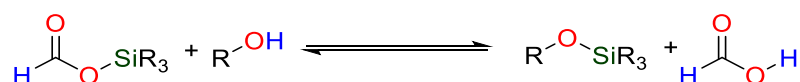
The relative rate constants were determined for 5 benzaldehydes bearing either electron-donating ($X = \text{OMe}$ (**3d**) and Me (**3g**)) or electron-withdrawing ($X = \text{Cl}$ (**3b**), CN (**3k**) and NO_2 (**3l**)) groups in the *para* position and plotted against the Hammett substituent constants σ_p .^[52]

The following procedure was employed for the competition experiments between benzaldehyde and *para*-substituted benzaldehydes:

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**8**) (2 mol%, 1.7 mg) followed by $d_3\text{-MeCN}$ (0.4 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added benzaldehyde (0.1 mmol, 10.2 μL , 1 equiv.) and *para*-substituted benzaldehyde (0.1 mmol). When the latter is solid (**3b**, **3k** and

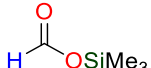
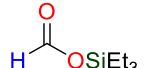
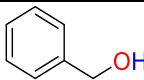
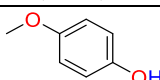
3l), it was added in the NMR tube prior to the solvent. Et₃Si–OCHO (0.05 mmol) was then added to the resulting homogeneous solution followed by mesitylene (10 μL) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and a first NMR spectrum was recorded to set the initial integration of the reactants (the reaction kinetic at RT is very slow). The tube was then immersed in a pre-heated oil bath at 50 °C (oil temperature) for 2 h and a second NMR spectrum was taken to obtain the relative rate constants.

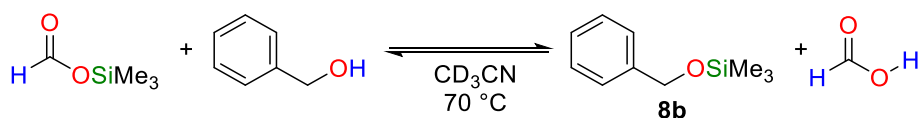
5.2. Equilibrium between silylformates and silylethers



In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with the alcohol (0.1 mmol, 1 equiv.) and *d*₃-MeCN (0.4 mL, *C* = 0.25 M). To the resulting homogeneous solution was added the silyl formate reagent (0.1 mmol, 1 equiv.). The NMR tube was then sealed and immersed in a pre-heated oil bath at 70 °C (oil temperature), leading to the partial displacement of the formate anion by an alkoxide anion at the silicon center. The equilibrium was generally reached after 7 days (ca. 170 h) at 70 °C and the corresponding equilibrium constants (*K*⁰_(343K), **Table 3**) were calculated based on the equilibrium concentrations as determined by NMR spectroscopy (a representative ¹H NMR spectrum is reported in **Figure V-13** below). The equilibrium constants are reported at 343 K though the NMR measurement were made at room temperature because of the slow kinetics of the equilibration process.

Table 3: Equilibrium constants (*K*⁰₃₄₃) for above depicted equilibria between free alcohols and silyl formates determined at 70 °C in acetonitrile.

		
	6.6	5.0
	2.4	1.7



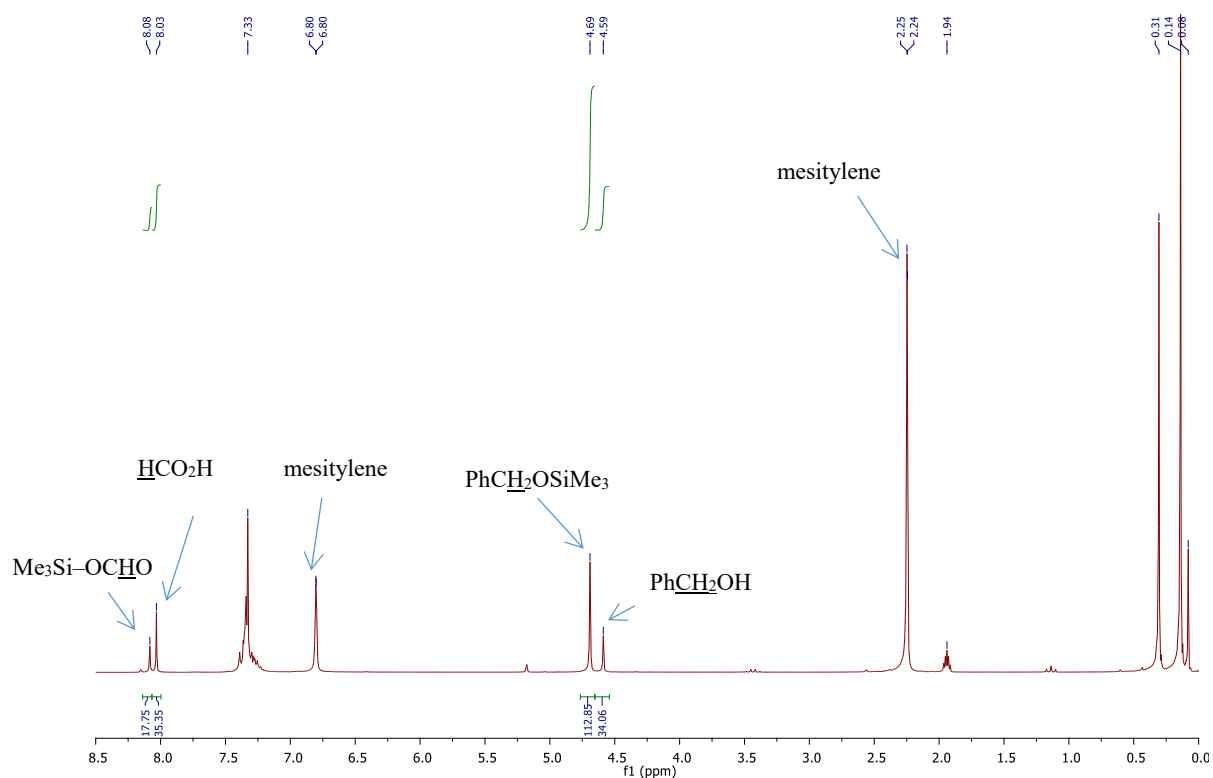


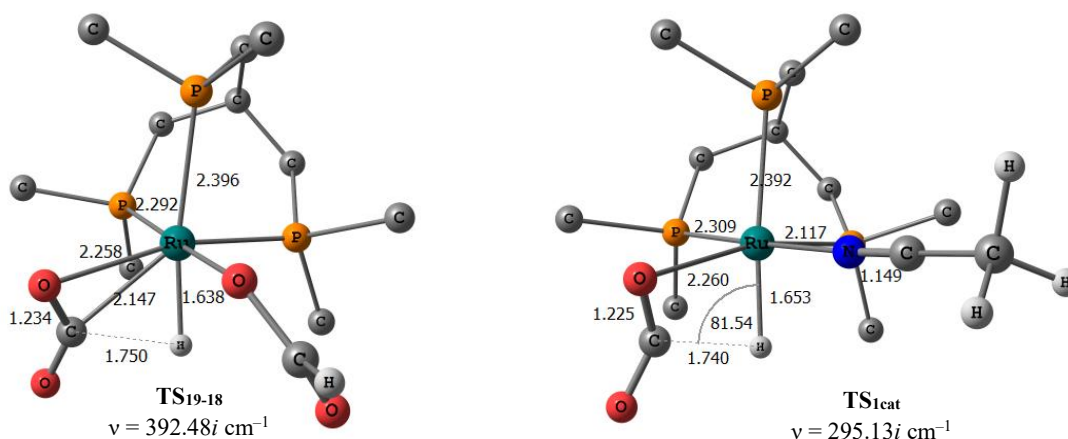
Figure V-13: ¹H NMR spectrum obtained at the equilibrium for the non-catalytic reaction between trimethylsilyl formate (**1b**) and benzyl alcohol after 7 days at 70 °C.

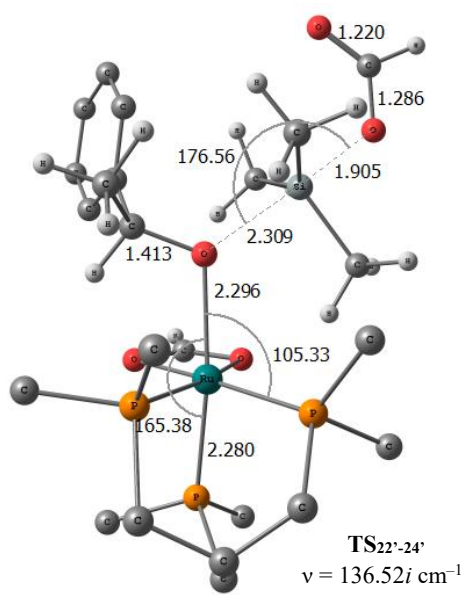
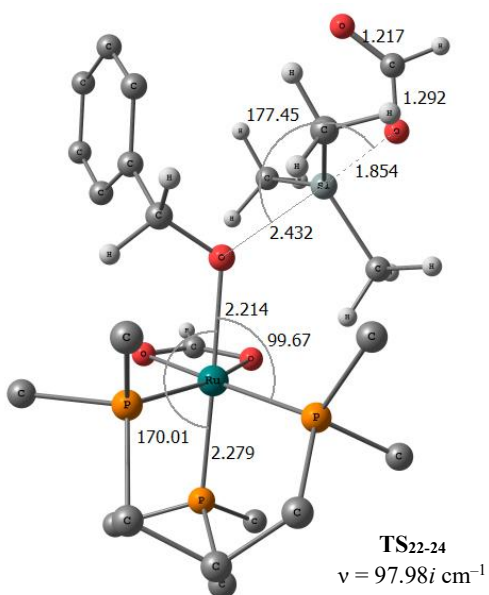
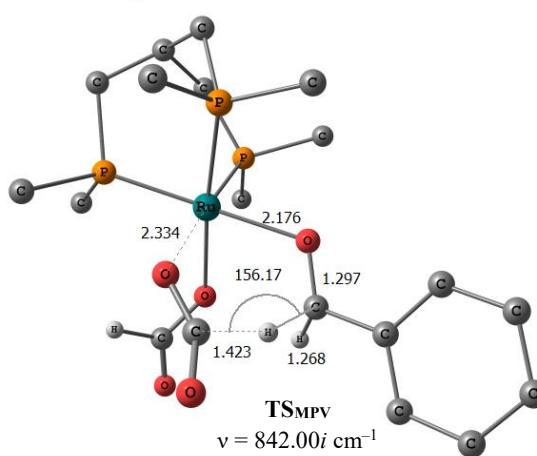
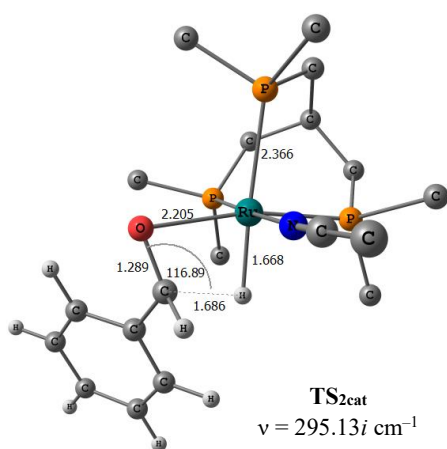
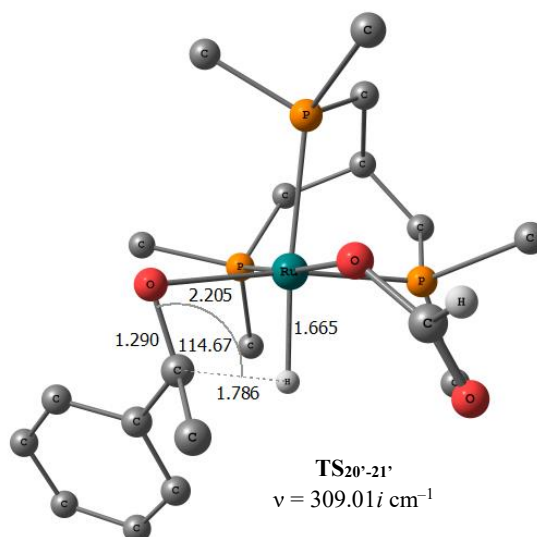
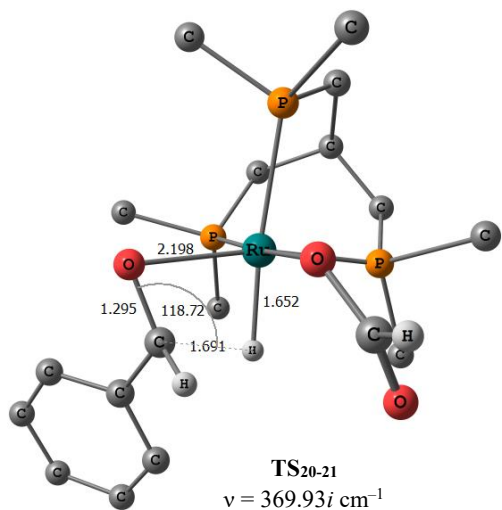
6. Computational details (Chap. IV)

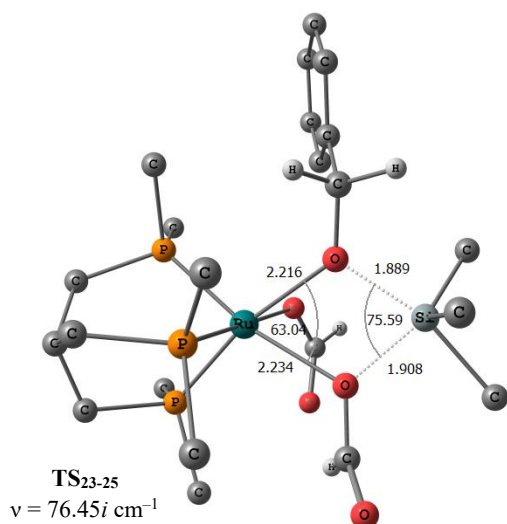
6.1. General consideration

Density functional theory^[11] was applied to determine the structural and energetic features of the intermediates and transition states described in Chapter IV. Calculations were performed using Gaussian09 version D.01 code.^[12] The triple-zeta 6-311+G(d,p) basis set^[13] was used for atoms C, H, P, O, N and Si with the simplified ligand triphos^{Me}. The double-zeta 6-31G(d) was used for atoms C, H, P, O, N and Si with the real ligand triphos. Ru was treated using the Stuttgart-Dresden pseudopotential and associated basis set.^[53] The hybrid exchange correlation functionals M06^[14] or B3LYP^[54] corrected with Grimme's dispersion correction (DFT-D3)^[55] were used. All structures were calculated without geometrical constraint; stationary points were characterized by frequency calculations (one negative frequency for a transition state, no negative frequency for minima). Solvent effects (acetonitrile) were included in structure-optimization and frequency calculations using the PCM model implemented in the Gaussian code.^[15] All relative energies (corrected for ZPE contributions) and Gibbs free energies ($T = 298\text{ K}$, $P = 1\text{ atm}$) are reported in kcal.mol^{-1} . Relaxed potential energy surface scans were carried out to locate the transition states of transmetalation and/or to connect transition states with the corresponding minima.

6.2. Transition states with the simplified ligand triphos^{Me}.

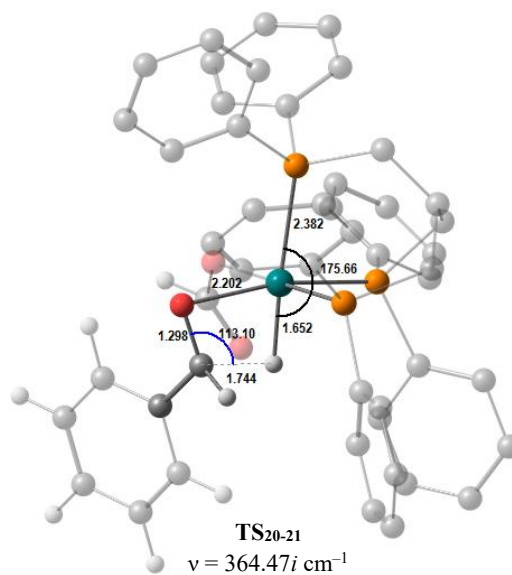
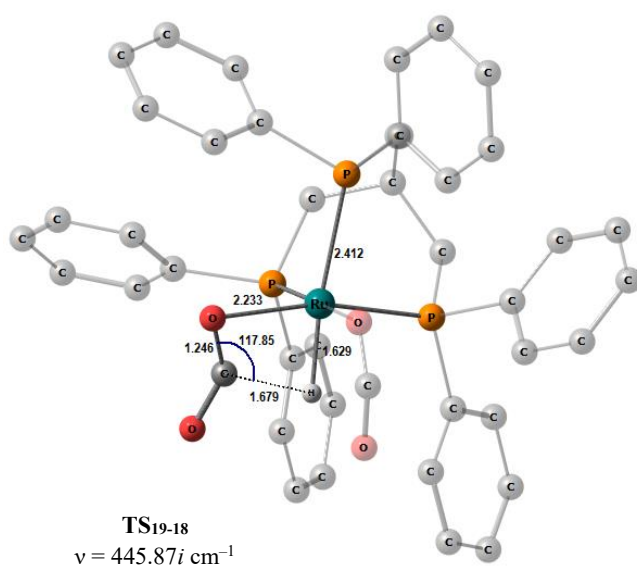


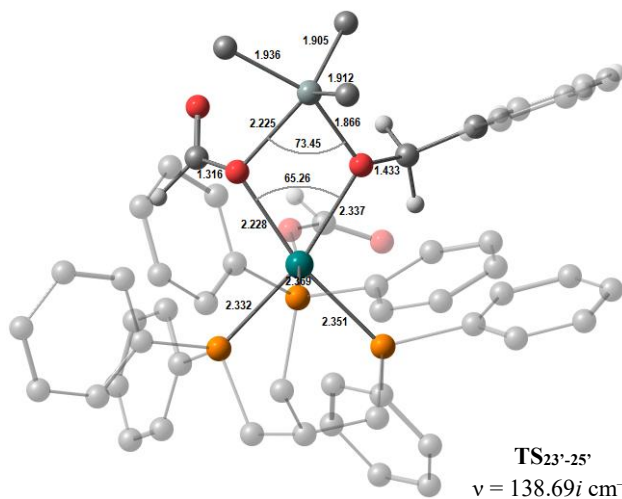
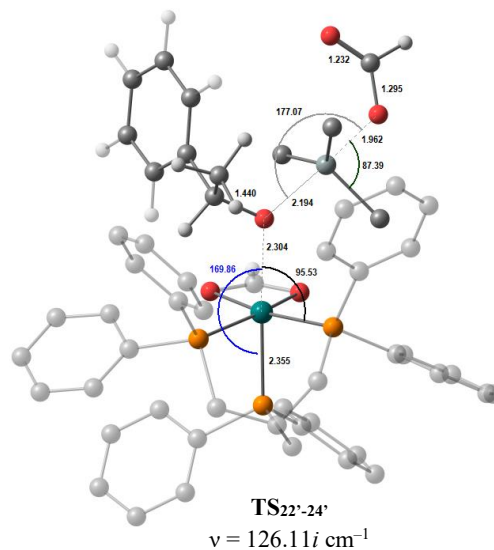
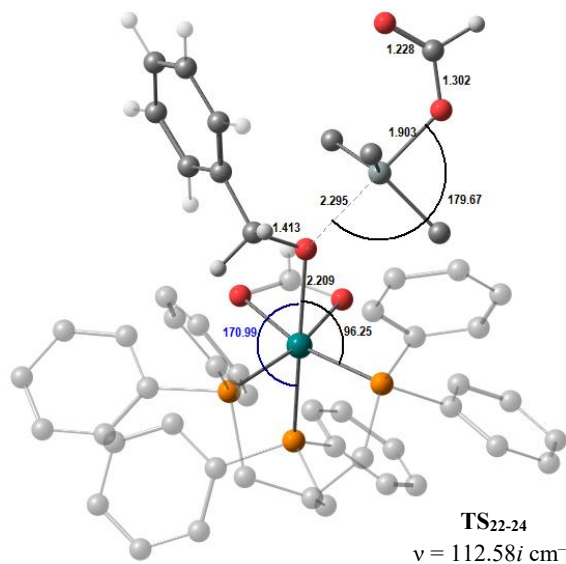




Geometries and imaginary frequencies obtained at the M06/6-311+G**/SDD(Ru) level of theory in acetonitrile.

6.3. Transition states for the real system





Geometries and imaginary frequencies obtained at the B3LYP-D3/6-31G*/SDD(Ru) level of theory in acetonitrile.

References

- [1] R. W. W. Hoof, COLLECT, Nonius BV: Delft, The Netherlands, **1998**.
- [2] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307–326.
- [3] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- [4] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2015**, 71, 3–8.
- [5] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, 71, 3–8.
- [6] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 849–854.
- [7] A. Abiko, *Org. Synth.* **2002**, 79, 103.
- [8] G. Bastug, S. Dierick, F. Lebreux, I. E. Markó, *Org. Lett.* **2012**, 14, 1306–1309.
- [9] N. Murai, M. Yonaga, K. Tanaka, *Org. Lett.* **2012**, 14, 1278–1281.
- [10] M. Mahesh, J. A. Murphy, H. P. Wessel, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4118–4123.
- [11] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: Oxford, U.K. **1989**
- [12] Gaussian 09, Revision D.01, 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, T. Keith, 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [13] a) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, 4, 294–301; b) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650–654.
- [14] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215–241.
- [15] a) S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117–129; b) G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 094107.
- [16] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, in *NBO Version 3.1*.
- [17] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, NBO 6.0.; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, **2013**.
- [18] Z. M. Heiden, A. P. Lathem, *Organometallics* **2015**, 34, 1818–1827.
- [19] M. A. Bennett, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, S. Ittel, W. Nickerson, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 74–78.
- [20] T. vom Stein, T. Weigand, C. Merckens, J. Klankermayer, W. Leitner, *ChemCatChem* **2013**, 5, 439–441.
- [21] M. Khandelwal, R. J. Wehmschulte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7323–7326.
- [22] S. Díez-González, N. M. Scott, S. P. Nolan, *Organometallics* **2006**, 25, 2355–2358.
- [23] B. Chatterjee, C. Gunanathan, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 888–890.
- [24] Y. Do, J. Han, Y. H. Rhee, J. Park, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 3363–3366.
- [25] A. L. Liberman-Martin, R. G. Bergman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 5328–5331.
- [26] F. Le Bideau, T. Coradin, D. Gourier, J. Hénique, E. Samuel, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 5215–5218.
- [27] N. Sakai, Y. Nonomura, R. Ikeda, T. Konakahara, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 489–491.
- [28] S. Park, M. Brookhart, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3643–3645.
- [29] Y. Nishiyama, H. Kajimoto, K. Kotani, T. Nishida, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5696–5700.
- [30] A. Weickgenannt, M. Oestreich, *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 406–410.

- [31] C. Boone, I. Korobkov, G. I. Nikonov, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2336-2340.
- [32] M. Pérez, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2014**, *111*, 10917-10921.
- [33] G. Rajagopal, H. Lee, S. S. Kim, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4735-4741.
- [34] H. J. Shirley, C. D. Bray, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 1504-1507.
- [35] C. Lohre, T. Dröge, C. Wang, F. Glorius, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6052-6055.
- [36] P. Magnus, N. Sane, B. P. Fauber, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16045-16047.
- [37] S. Park, M. Brookhart, *Organometallics* **2010**, *29*, 6057-6064.
- [38] A. Simonneau, J. Friebel, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 2077-2083.
- [39] C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14096-14100.
- [40] A. C. Fernandes, R. Fernandes, C. C. Romao, B. Royo, *Chem. Commun.* **2005**, 213-214.
- [41] V. Gevorgyan, M. Rubin, J.-X. Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1672-1675.
- [42] J. S. Davies, C. L. Higginbotham, E. J. Tremeer, C. Brown, R. C. Treadgold, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 3043-3048.
- [43] E. Feghali, T. Cantat, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 862-865.
- [44] R. Bourhis, E. Frainnet, F. Moulines, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 157-171.
- [45] B. A. Omotowa, M. R. Judd, B. Twamley, J. n. M. Shreeve, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1588-1594.
- [46] L. D. Field, B. A. Messerle, M. Rehr, L. P. Soler, T. W. Hambley, *Organometallics* **2003**, *22*, 2387-2395.
- [47] M. Mehta, M. H. Holthausen, I. Mallov, M. Pérez, Z.-W. Qu, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8250-8254.
- [48] T. Saito, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8588-8590.
- [49] Y. Ojima, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1405-1411.
- [50] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981-2984.
- [51] H. M. Yau, A. K. Croft, J. B. Harper, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8937-8939.
- [52] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [53] L. von Szentpály, P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, *Chem. Phys. Lett.*, *93*, 555-559.
- [54] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [55] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

Titre : Nouvelles réactions d'hydroboration et d'hydrosilylation par transfert avec des réducteurs renouvelables à base d'acide formique

Mots clés : Acide formique, hydrosilylation, hydroboration, catalyse homogène, calculs DFT.

Résumé : Les ressources fossiles que sont le gaz ou le pétrole permettent non seulement de couvrir la majeure partie des besoins énergétiques mondiaux, mais fournissent également les briques élémentaires carbonées utiles à des pans entiers de l'industrie chimique. L'utilisation massive de ces combustibles fossiles pose toutefois un problème écologique majeur, le réchauffement climatique, qui se doublera à terme d'un problème de disponibilité de ces ressources. Pour pallier ces difficultés, une des solutions envisagées consiste à abandonner progressivement les hydrocarbures fossiles au profit de ressources carbonées renouvelables telles que le CO₂ ou la biomasse lignocellulosique pour le stockage de l'énergie et/ou comme sources de produits chimiques. Cette entreprise, qui se propose de transformer des substrats fortement oxygénés contenant des liaisons C=O et C–O, requiert fondamentalement un apport d'énergie sous la forme de transferts d'électrons dans des réactions

de réduction pour former des liaisons C–H qui préexistent dans les produits dérivés du pétrole. Dans ce contexte, le présent travail doctoral se propose en premier lieu de définir les attributs d'un réducteur *renouvelable*, c'est-à-dire d'une espèce chimique adaptée à la réduction – limitée à des transferts d'hydrure – de ressources renouvelables oxygénées tel que le CO₂. Dans un second temps, les propriétés réductrices de nouveaux réducteurs renouvelables que sont les formiates de bore et de silicium seront étudiées. Ces composés combinent une source d'hydrure renouvelable, l'acide formique, avec un élément oxophile du groupe principal dont les propriétés stéréoélectroniques sont modulables. Par un dialogue entre expérience et théorie, il sera démontré que ces composés peuvent avantageusement remplacer les hydroboranes ou hydrosilanes, non renouvelables, dans différents processus réducteurs qui seront unifiés derrière le concept plus général d'*hydroélémentation par transfert*.

Title: Novel Transfer Hydroboration and Hydrosilylation Processes with Formic Acid Based Renewable Reductants

Keywords: Formic acid, hydroboration, hydrosilylation, homogenous catalysis, DFT calculations

Abstract: The utilization of cheap and abundant sustainable resources such as carbon dioxide or biomass derivatives as source of fuel and chemicals imposes the development of efficient reduction methods, able to promote the conversion of C–O bonds (π and σ) into C–H bonds in an energy and atom efficient manner. Within the realm of C–O reduction methods, the utilization of main group element-based hydrides (e.g. LiAlH₄ or NaBH₄) has proven highly beneficial in terms of selectivity and versatility in the reduction of various functional groups, including poorly electrophilic CO₂. This behavior not only stems from the positive kinetic attributes of these reductants in hydride transfer reactions but also from the oxophilicity of the main group elements that ensures the reductions are downhill processes. Yet, the latter appealing features comes at an energetic price, and the preparation of main group hydrides mainly relies on energy-demanding processes,

which in turn limit the recyclability of these reductants. With the goal in mind to circumvent these limitations while preserving the beneficial properties of the main-group element during reduction, one of the major objectives of the research project presented therein was to study the unknown reductive chemistry of boryl formate and silyl formates. The latter indeed combine a renewable hydride source (formic acid can be obtained by 2e⁻ electroreduction of CO₂) linked directly to the main group element by the oxygen atom of the formate, which hints at the recyclability of this class of main group element-based reductants. Through a joint experimental and theoretical study, it will be demonstrated that these compounds can advantageously replace non-renewable hydroboranes or hydrosilanes in various reducing processes, which will be unified behind the more general concept of *transfer hydroelementation*.

