



HAL
open science

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C-O dans les polymères oxygénés

Louis Monsigny

► **To cite this version:**

Louis Monsigny. Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C-O dans les polymères oxygénés. Catalyse. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS026 . tel-02129387

HAL Id: tel-02129387

<https://theses.hal.science/tel-02129387>

Submitted on 14 May 2019

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

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

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°571 : sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat: Chimie

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 12/02/2019, par

M. Louis MONSIGNY

Composition du Jury :

Emmanuel Magnier	Président
Directeur de recherche, Université Versailles Saint-Quentin, UMR 8180	
Gilles Alcaraz	Rapporteur
Directeur de recherche, Université de Rennes 1, UMR 6226	
Jean-Baptiste Sortais	Rapporteur
Professeur des Universités, Université Paul Sabatier, UPR 8241	
Laurence Grimaud	Examineur
Directrice de recherche, Ecole Normale Supérieure, UMR 8640	
Jean-Claude Berthet	Directeur de thèse
Ingénieur de recherche, CEA Saclay, UMR 3685	
Thibault Cantat	Co-directeur de thèse
Ingénieur de recherche, CEA Saclay, UMR 3685	

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du Jury de m'avoir fait l'honneur de leur participation. Je remercie donc Emmanuel Magnier et Laurence Grimaud d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie également Jean-Baptiste Sortais et Gilles Alcaraz d'avoir accepté d'être rapporteurs et de leur lecture attentive de mon manuscrit.

Je remercie vivement mes directeurs de thèse Thibault Cantat et Jean-Claude Berthet pour la confiance qu'ils ont placée en moi et la liberté qu'ils m'ont accordée pour mener les travaux de recherche dans le laboratoire. Je les remercie également de m'avoir guidé lorsque j'en ai eu besoin et formé à la recherche et au raisonnement scientifique. J'ai beaucoup appris à leur côté (dans tous les domaines) et je les remercie de l'opportunité qu'ils m'ont offerte de travailler avec eux.

Je souhaite également remercier les membres du LCMCE pour les nombreux échanges que nous avons eus tout au long de ces trois ans. Merci à Niklas von Wolff, Solène Savourey, Joëlle Char, Emmanuel Nicolas, Alicia Aloisi, Arnaud Imberdis, Gianluca Destro Lidie Rousseau, Louise Ponsard, Aurélien Adénot, Nora Hellou, Alexia Ohleier, Clément Hoarau et Gabriel Durin et aux membres permanents Guillaume Lefèvre, Caroline Genre, Jean-Pierre Dognon et Michel Ephritikhine. Merci à Tawfiq Nasr-Allah pour les innombrables discussions en tant que co-bureau mais aussi après. Merci également à Clément Chauvier pour toutes nos discussions, pour son soutien et pour m'avoir forcé à aller toujours plus loin. Merci à Joffrey Pigeat et Timothé Godou pour tout. Merci à Elias Feghali de m'avoir fait confiance pour prendre la suite de ces travaux et d'avoir répondu présent dès que j'en ai eu besoin pendant ces trois ans. Je remercie également Guillaume Bousrez avec qui j'ai travaillé au cours de la première année de ma thèse. Enfin, je remercie Lucile Anthore pour toutes les discussions scientifiques (ou non) que nous avons eu mais aussi pour son écoute et sa bienveillance (et le « refuge »).

Je remercie également Pierre Thuéry, Patrick Berthault et Gaspard Huber pour leur contribution à mon travail de thèse. Je les remercie de la patience et du temps qu'ils ont pris pour m'expliquer la cristallographie et la RMN.

Je souhaiterais également remercier les personnes qui m'ont inspiré et transmis leur passion pour la chimie et les sciences en général. Je commencerai donc naturellement par mon

grand-père, M.M., qui a, depuis toujours, pris du temps pour discuter avec moi de chimie/biochimie/physique ainsi que de ces propres recherches. C'est à travers toutes ces discussions qu'il m'a transmis sa passion pour la science et la recherche scientifique, ce qui m'a mené à soutenir ma thèse 50 ans après lui. Je sais gré également à certains de mes professeurs universitaires qui m'ont convaincu et conforté dans mes choix professionnels : je pense en particulier à Chrystel Lopin-Bon, Caroline West et Arnaud Tatibouët qui ont su transmettre leur savoir et leur passion avec pédagogie et bienveillance. Je souhaite enfin remercier mes différents encadrants de stage qui ont su m'orienter, me diriger et m'accompagner (pas seulement lors de mon séjour au sein de leur laboratoire). Je remercie donc vivement Sabine Berteina-Raboin, Julien Pétrignet et Gilles Doisneau pour leur bienveillance à mon égard mais aussi pour la complicité que nous avons développée au cours de ces années.

J'ai une pensée toute particulière pour Clémence qui, outre me soutenir, m'a supporté et m'a accompagné pendant tout ce temps. Je l'en remercie du plus profond de mon cœur.

Pour finir, je souhaite remercier ma famille et mes amis pour leur soutien indéfectible et leur encouragement (et leur manque d'objectivité). Je pense sincèrement que, sans vous, rien de tout cela n'aurait été possible. Je remercie mes cousins (Antoine, Thibault et Agathe), Aurélien, Jordan et Serge, MC, Bou', Basu, et les autres se reconnaîtront. Merci à Annie pour tout. Je ne remercierai jamais assez ma mère, pour son soutien sans faille et pour tout ce qu'elle a fait pour moi et qu'elle fait toujours. Merci à Valère et Mathilde qui ont toujours cru en moi-même lorsque ce n'était pas mérité.

Pour finir, cette thèse n'aurait pas été la même sans les auteurs suivants (qui ne le sauront jamais) : Booba, Dosseh, Vald ainsi que Jay-Z et Lorenzo. Je n'oublie pas non plus les Twisted Sister, Toto, Bonnie Tyler, Queen et beaucoup d'autres.

Avant-propos

Considérations générales

Je soussigné, Louis Monsigny, certifie que tous les travaux de cette thèse sont mon propre travail, et qu'aucun élément n'a déjà été soumis ou approuvé pour l'obtention d'un diplôme à l'Université Paris-Saclay ou toute autre Université.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués dans le Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Catalyse pour l'Energie (LCMCE, UMR 3685 NIMBE, CEA Saclay) sous la co-direction du Dr. Jean-Claude BERTHET et du Dr. Thibault CANTAT.

L'introduction générale de ce document présente le contexte et la problématique de cette thèse. S'en suivront quatre chapitres abordant les recherches développées au cours de ces trois années de thèse. Chaque chapitre peut être lu indépendamment. Néanmoins, une progression logique de ces études soutend tout au long de ce manuscrit. La conclusion générale présente le résumé des travaux conduits pendant la thèse et précède les thèmes de réflexion pour les développements futurs de recherches. Enfin, une partie expérimentale conséquente consolide les résultats présentés dans ce manuscrit. Les références bibliographiques prennent en compte la littérature jusqu'en septembre 2018, sachant que certains travaux ont été publiés depuis. Ces références sont numérotées par chapitre et sont rassemblées à la fin de chacun d'eux. Les composés sont numérotés indépendamment dans chaque chapitre.

Abbreviations, sigles et unités utilisées

GC : Chromatographie en phase Gazeuse

DFT: Density Functional Theory

DRX: Diffraction des Rayons X

DPn : Degré de Polymérisation moyen

SEC : Size Exclusion Chromatography

HSQC : Heteronuclear Single Quantum
Coherence

IR-TF : Spectroscopie infrarouge à
transformée de Fourier

PDI : Indice de polydispersité

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

MS : Spectrométrie de Masse

t.a: Température ambiante

UE : Union européenne

UV : Ultraviolet

ΔH : Différence enthalpique

ΔG : Différence d'énergie libre

ΔS : Différence d'entropie

m % : pourcentage massique

Listes des produits chimiques et des substituants

BDM : Benzènediméthanol

BHET : bis(hydroxyéthylène)téréphtalate

BPA : bisphénol A

COD : cyclooctadiène

Cy : cyclohexyle

DEC : diéthylcarbonate

DEG : diéthylène glycol

EG : éthylène glycol

Et : éthyle

EtOH : éthanol

Et₂O : éther diéthylique

HBpin : pinacolborane

HCl : acide chlorhydrique

*i*Pr : isopropyle

Me : méthyle

*n*Bu : *n*-butyle

NEt₃ : triéthylamine

P3HB : polyacide 3-hydroxybutyrique

PC-BPA : polycarbonate du bisphénol A

PCL : Polycaprolactone

PDMS : polydiméthylsiloxane

PDO : Polydioxanone

PEC : poly(carbonate d'éthylène)

PEG : polyéthylène glycol

PET : polyéthylène téréphtalate

PG : propylène glycol

Ph : phényle

PLA : polyacide lactique

PMDS : pentaméthylidisiloxane

PMHS : polyméthylhydrosiloxane

POCOP : 2,6-bis (di-*tert*-butylphosphinito)
phényle

PPC : poly(carbonate de propylène)

PVC : polychlorure de vinyle

*t*Bu : *tert*iobutyle

OTf : triflate

THF : tétrahydrofurane

TMDS : 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane

TMM : triméthylèneméthane

TMS : triméthylsilyle

TMSCl : chlorure de triméthylsilyle

TMSOTf : triflate de triméthylsilyle

Table des matières

Introduction générale	1
L'Homme, sa (thermo)dynamique et son écosystème.....	1
Un exemple de transition : l'économie du plastique	4
Objectif de la thèse.....	5
Références.....	8
Chap. I. Dépolymérisation de lignines de bois avec un catalyseur d'iridium(III).....	11
I.1. Introduction : la biomasse et la pertinence de son utilisation comme source alternative de produits carbonés.	11
I.1.i. Généralités sur la biomasse.....	12
I.1.ii. Structure de la lignine	14
I.1.iii. De l'importance des liaisons β -O-4'	17
I.1.iv. Les différentes méthodes d'extraction	17
I.2. Etat de l'art sur la dépolymérisation de la lignine.....	19
I.2.i. Les différentes stratégies de dépolymérisation de la lignine	19
I.2.ii. Intérêts de la dépolymérisation réductrice de la lignine	20
I.2.iii. Dépolymérisation réductrice avec des catalyseurs hétérogènes.	22
I.2.iv. Réduction de la lignine en milieu homogène.....	25
I.2.v. Observations sur l'état de l'art	37
I.3. Résultats et discussions.....	40
I.3.i. Hydrosilylation de modèles de lignine avec Et_3SiH et le catalyseur de Brookhart	40
I.3.ii. Bilan et comparaison avec $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	45
I.3.iii. Hydrosilylation de lignines de résineux en présence de Et_3SiH et du catalyseur de Brookhart.....	47

I.3.iv. Hydrosilylation de lignines de feuillus en présence de Et ₃ SiH et du catalyseur de Brookhart.....	50
I.3.v. Calcul de l'efficacité	53
I.3.vi. Synthèse de dérivés phénoliques	54
I.3.vii. Comparaison avec B(C ₆ F ₅) ₃	55
I.4. Conclusions.....	56
I.5. Références.....	59
Chap. II. Dépolymérisation de plastiques oxygénés avec un catalyseur d'iridium(III).....	65
II.1. Introduction.....	65
II.1.i. « Le plastique, c'est fantastique ».....	65
II.1.ii. Le plastique, un matériau pas si « magique »	66
II.1.iii. Les méthodes de recyclage et leurs limitations	68
II.2. Etat de l'art sur la dépolymérisation de plastiques oxygénés.....	71
II.2.i. Les différents polymères considérés dans ce chapitre.	71
II.2.ii. Réactions de dépolymérisation avec une base de Lewis.....	72
II.2.iii. Hydrogénation catalytique de polymères oxygénés	75
II.2.iv. Hydrosilylation catalytique de polymères oxygénés	83
II.2.v. Observations sur l'état de l'art	85
II.3. Dépolymérisation de plastiques oxygénés avec le système 1 /triéthylsilane en éthers silylés	87
II.3.i. Dépolymérisation du PEG avec le système 1 /Et ₃ SiH	87
II.3.ii. Dépolymérisation de polyesters avec le système 1 /Et ₃ SiH.....	89
II.3.iii. Comparaison avec B(C ₆ F ₅) ₃	95
II.3.iv. Dépolymérisation de polycarbonates avec le système 1 /Et ₃ SiH	97
II.3.v. Dépolymérisation de plastiques oxygénés promue par le système 1 /TMDS	102
II.3.vi. Réduction du polychlorure de vinyle avec le système 1 /triéthylsilane	105

II.4. Conclusions.....	107
II.5. Références.....	109
Chap. III. Dépolymérisation catalytique de plastiques oxygénés avec des sources de fluorure	115
III.1. Introduction.....	115
III.2. Etat de l'art sur l'activation nucléophile d'hydrosilanes par des sources de fluorure.....	117
III.2.i. Généralités sur l'activation nucléophile des silanes	117
III.2.i. Hydrosilylation de dérivés carbonyles avec le système F ⁻ /Hydrosilane.....	118
III.2.ii. Observations et remarques sur l'état de l'art	124
III.3. Résultats et discussion	126
III.3.i. Optimisation de la réduction du PC-PBA avec le système TBAF/hydrosilanes.....	127
III.3.ii. Hydrosilylation de polycarbonates avec le système TBAF/TMDS	130
III.3.iii. Dépolymérisation de polyesters avec le système TBAF/hydrosilanes	131
III.3.iv. Comparaison avec le catalyseur d'iridium 1	134
III.3.v. Dépolymérisation du PDO et du PET avec le système TABF/(MeO) ₃ SiH	135
III.4. Conclusion	137
III.5. Références.....	138
Chap. IV. Hydrosilylation de liaisons C=O catalysée par le triflate d'uranyle UO₂(OTf)₂	143
IV.1. Introduction.....	143
IV.2. Etat de l'art.....	143
IV.2.i. Généralités sur la catalyse promue par des complexes d'actinides	144
IV.2.ii. Catalyse de composés oxygénés par des complexes d'actinides	145
IV.2.iii. Catalyses promues par des complexes de l'ion uranyle	150
IV.2.iv. Réduction de composés oxygénés catalysée par des complexes d'actinides.....	157

IV.2.v. Discussion sur l'état de l'art de la réduction catalysée par l'uranyle.....	162
IV.3. Résultats et discussion	164
IV.3.i. Optimisation de la réaction d'hydrosilylation d'aldéhydes catalysée par des complexes d'uranyles	164
IV.3.ii. Ethérisation réductrice d'aldéhyde catalysée par le complexe $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$ (1)	167
IV.3.iii. Cyclotrimérisation des aldéhydes aliphatiques.....	171
IV.3.iv. Réduction d'aldéhydes en alcools silylés avec le système $\mathbf{1}/^i\text{Pr}_3\text{SiH}$	173
IV.3.v. Etude du mécanisme de la réaction d'hydrosilylation catalysée par le triflate d'uranyle 1	174
IV.4. Conclusions.....	187
IV.5. Références.....	189
Conclusion générale et perspectives.....	195
Conclusion générale.....	195
Perspectives et développements.....	198
Vers de nouvelles applications.....	198
Remplacement des hydrosilanes par des sources renouvelables d'hydrures.	202
Références.....	204
Partie expérimentale	207
General considerations.....	207
Supporting information of Chap. I.....	209
Typical procedures for the catalytic hydrosilylation of lignin model molecules	209
Typical procedure for the hydrolysis of silylated aromatic compounds	216
Supplementary equations	217
Typical procedures for the catalytic hydrosilylation of lignins.....	222
Characterizations of softwood and hardwood lignins.	227
Definition of the yield, theoretical yield and efficiency in the depolymerization of lignin .	244

Hydrosilylating depolymerization of lignin: comparison of the two catalysts $B(C_6F_5)_3$ and $[1][B(C_6F_5)_4]$	257
References	261
Supporting information of the Chap. II	263
Reduction of polyesters and polycarbonates with $1/Et_3SiH$ system.....	263
Reduction of polyesters and polycarbonates with $1/TMDS$ system.....	280
Hydrolysis of the silylated alcohols	290
Supplementary equations and remarks.....	292
Depolymerization of polyesters and polycarbonates on the mini-mole scale for isolation of pure silyl ethers.	297
Supporting information of the Chap. III.....	299
Optimization of the reaction of reduction of PC-PBA	299
Hydrolysis of the products of depolymerization	304
Supporting information of the Chap. IV.....	307
Synthesis and characterization of some uranium complexes	307
Optimization of the reaction of reductive coupling of benzaldehyde catalyzed by uranyl complexes.....	316
Procedures for the reduction of aldehydes with triethylsilane and $UO_2(OTf)_2$	317
Procedures for the reduction of aldehydes with triisopropylsilane and $UO_2(OTf)_2$	324
Mechanistic investigation.....	326
Procedures of cyclotrimerisation of aldehydes with $UO_2(OTf)_2$	337
Références	341

Liste des figures

Figure 1 : Représentation d'une structure dissipative. (adapté du livre « Les déchets : du big bang à nos jours » de Christian Duquennoi)	2
Figure 2 : Les différents types d'écosystèmes (adapté du livre « Les déchets : du big bang à nos jours » de Christian Duquennoi)	3
Figure 3 : Stratégie de l'économie circulaire de l'industrie du plastique.....	5
Figure 4 : Stratégie et objectifs de la thèse.....	7
Figure I.1 : Structure des parois végétales du bois comprenant la cellulose, l'hémicellulose et la lignine d'après Fellows. ¹² ©Forêt.Nature (paru dans la revue trimestrielle d'avril-juin 2018)...	13
Figure I.2 : Structure moléculaire de la lignine proposée par Adler <i>et coll.</i> ¹⁴	13
Figure I.3 : Les trois monolignols et leur polymérisation radicalaire pour la formation de la lignine.....	15
Figure I.4 : Liaisons les plus abondantes entre les monomères de lignine.	16
Figure I.5 : Dépolymérisation de la lignine Dioxasolv de noix catalysée par l'acide triflique en présence d'éthylène glycol (Barta et De Vries) ⁴⁵⁻⁴⁷	20
Figure I.6 : Diagramme modifié de Van Krevelen incluant la biomasse	21
Figure I.7 : Dépolymérisation de la lignine Organosolv de chêne catalysée par l'aluminium triflique en présence d'hydrogène et d'un catalyseur de palladium (Hensen) ⁵⁰	23
Figure I.8 : Protection d'un modèle de lignine avec du formaldéhyde par Luterbacher <i>et coll.</i> ⁵² .	23
Figure I.9 : Dépolymérisation réductrice de la lignine en présence de formaldéhyde en présence de Ru/C et d'hydrogène. ⁵²	24
Figure I.10 : Dépolymérisation réductrice de la lignine de bouleau avec un catalyseur de nickel sur charbon et du méthanol comme source d'hydrogène. ⁵³	24
Figure I.11 : Réaction du méthanol piégeant les intermédiaires réactifs de la dépolymérisation de la lignine	25
Figure I.12 : Hydrogénation d'un oligomère de phénol mimant des liaisons 4-O-5 de la lignine avec un catalyseur au nickel selon Hartwig <i>et coll.</i> ⁶⁷	26
Figure I.13 : Dépolymérisation réductrice de la lignine en présence d'hydrogène avec un catalyseur de ruthénium et le système NaBH ₄ /I ₂ selon Ragauskas. ⁷²	27

Figure I.14 : Réduction d'une modèle β -O-4' et d'un polymère PHPE avec un catalyseur de ruthénium selon Bergman et Ellman. ⁷³	28
Figure I.15 : Mécanisme de la coupure neutre rédox d'un modèle de lignine par le complexe [Ru(H) ₂ (CO)(PPh ₃)(xantphos)] proposé par Beckham <i>et coll.</i> ⁷⁵	29
Figure I.16 : Essais de réduction de modèles β -O-4' avec le système Ru(II)/Xantphos par James <i>et coll.</i> ⁷⁴	30
Figure I.17 : Essai de dépolymérisation de la lignine par hydrogénolyse avec le catalyseur [RuH ₂ (CO)(PPh ₃)(Xantphos)]. ⁷⁶	31
Figure I.18 : Phosphines polydentes utilisées par Leitner et Klankermayer. ⁷⁸	31
Figure I.19: Coupure rédox d'une modèle de liaison β -O-4' développée par Leitner et Klankermayer. ⁷⁹	32
Figure I.20 : Essai de dépolymérisation de la lignine organosolv issue du hêtre par le système [Ru(Triphos ₂)(TMM)]. ⁸¹	32
Figure I.21: Hydrosilylation de composés modèles de lignine promue par le B(C ₆ F ₅) ₃ selon Cantat <i>et coll.</i> ⁸⁵	33
Figure I.22 : Essais de dépolymérisation de lignines en présence d'hydrosilanes et du catalyseur B(C ₆ F ₅) ₃ par Brook <i>et coll.</i> ⁸⁶	34
Figure I.23 : Hydrosilylation convergente de la lignine catalysée par le B(C ₆ F ₅) ₃ selon Cantat <i>et coll.</i> ⁸⁷	35
Figure I.24 : Mécanisme d'hydrosilylation de liaisons C(sp ³)-O catalysé par le B(C ₆ F ₅) ₃	36
Figure I.25 : Différentes voies proposées pour la réduction de liaisons β -O-4' de la lignine.	36
Figure I.26 : Activations électrophiles de l'hydrosilane promues par le catalyseur de Brookhart (A) et le B(C ₆ F ₅) ₃ (B)	38
Figure I.27 : Hydrosilylation de la méthylcellulose avec B(C ₆ F ₅) ₃ et du glucose persylilé avec le catalyseur 1	39
Figure I.28 : Coupure réductrice d'un modèle simple α -O-4' 2 avec Et ₃ SiH et le catalyseur 1....	40
Figure I.29 : Coupure réductrice de modèles simples β -O-4' 5a et 5b et du modèle 7 avec Et ₃ SiH et le catalyseur 1	41
Figure I.30 : Réaction de marquage au deutérium de la coupure réductrice de 5a avec Et ₃ SiD et le catalyseur 1.....	43
Figure I.31 : Coupure réductrice du modèle réaliste de β -O-4' 9 avec Et ₃ SiH et le catalyseur 1..	43

Figure I.32 : Influence des substituants méthoxy sur la surface d'énergie potentielle de la liaison C _α -O dans le modèle de lignine, activé par des cations silyliums.	44
Figure I.33 : Réactivité des modèles de lignine avec le système 1/Et ₃ SiH.....	45
Figure I.34 : Comparaison des sélectivités de B(C ₆ F ₅) ₃ et 1 sur le modèle 9 avec un excès d'hydrosilane.	46
Figure I.35 : Dépolymérisation réductrice de la lignine Formacell de pin industriel en 10G avec le système 1/Et ₃ SiH.....	47
Figure I.36 : Exemples de molécules di-aromatiques qui sont attendues lors de la dépolymérisation de la lignine avec le système 1/Et ₃ SiH.	48
Figure I.37 : Dépolymérisation de lignines de résineux avec le système 1/Et ₃ SiH en 10G.....	49
Figure I.38 : Dépolymérisation réductrice de lignines Formacell de bois durs en composés 10G et 10S avec le système 1/Et ₃ SiH	51
Figure I.39 : RMN 2D HSQC de la lignine de chêne vert et de la lignine de platane.	52
Figure I.40 : Hydrolyse des éthers silylés 10G et 10S obtenus à partir de lignine avec ⁿ Bu ₄ NF·3H ₂ O	55
Figure I.41 : Dépolymérisation réductrice de lignine de pin industriel (lignine de bois tendre) en 10G avec 2,9 μmol de 1 (en haut) et 2,9 μmol de B(C ₆ F ₅) ₃ (en bas) avec Et ₃ SiH	56
Figure II.1 : Evolution de la production du plastique dans le monde depuis 1950. ¹	65
Figure II.2 : Représentation du cycle de vie des plastiques actuel (en noir) et futur (en vert).....	67
Figure II.3 : Cycle du carbone global dans l'économie du plastique, selon Pilipovic ¹⁴ (Neutre en vert, actuel en rouge).....	69
Figure II.4 : Quelques polymères commerciaux considérés dans ce chapitre.....	72
Figure II.5 : Stratégies de dépolymérisation des polyesters avec différents nucléophiles.	73
Figure II.6 : Réactions de transestérification (A) et d'aminolyse (B) du PET et de glycolyse du PC-BPA (C) catalysées par la TBD et DBU.	74
Figure II.7 : Hydrogénation du benzoate d'éthyle avec le catalyseur Ru-PNN selon Milstein. ⁶³ ..	75
Figure II.8 : Dépolymérisation réductrice de polycarbonates catalysée par des complexes de type pinceur selon Ding ⁶⁶ , Robertson ⁶⁸ et Rueping. ⁶⁹	76
Figure II.9 : Mode d'activation de H ₂ réalisé par : A) le complexe Ru-MACHO B) le complexe Ru-PNN C) Intermédiaire proposé pour la réduction de dérivés carboxyles.....	78

Figure II.10 : Dépolymérisation par hydrogénation catalytique du polyacide (1-hydroxydécanoïque) en diols et sa repolymérisation par déshydrogénation selon Robertson et coll. ^{68, 75}	79
Figure II.11 : Hydrogénation catalytique de différents polyesters selon Robertson <i>et coll.</i> ⁶⁸	80
Figure II.12: Hydrogénation catalytique du PET en diols selon Clarke et collaborateurs. ⁷⁶	81
Figure II.13 : Dépolymérisation de différents polyesters par hydrogénation catalytique selon Klankermayer. ⁷⁷	82
Figure II.14 : Dépolymérisation réductrice de polyesters et de polycarbonates avec le B(C ₆ F ₅) ₃ selon Cantat <i>et coll.</i> ⁷⁹	84
Figure II.15 : Stratégie de dépolymérisation réductrice avec le système 1/hydrosilane.	86
Figure II.16 : Hydrosilylation du PEG en EG-Si catalysée par le complexe de Brookhart 1	87
Figure II.17 : Evolution de la réduction du PEG Mw = 20000 g.mol ⁻¹ enregistrée par RMN ¹³ C DEPT 135 (A) DEPT 135 dans C ₆ H ₅ Cl à 30 min. (B) 6h (C) 12h. ◇ = EG-Si	88
Figure II.18 : Activation électrophile de l'hydrosilane promue par le catalyseur 1 et la réduction correspondante d'esters	89
Figure II.19 : Réduction du PCL en 1,6-hexandiol silylé avec le système Et ₃ SiH/1.	90
Figure II.20 : Réduction de la PDO en alcools silylés avec le système Et ₃ SiH/1.	91
Figure II.21 : Réduction du PLA en alcools silylés avec le système Et ₃ SiH/1.	92
Figure II.22 : Tentatives de réduction de polyhydroxyalcanoates avec le système Et ₃ SiH/1.	93
Figure II.23 : Courbes représentant le temps de réaction en fonction de la température de fusion du polymères.	93
Figure II.24 : Dépolymérisation réductrice du PES et PET avec Et ₃ SiH et le complexe 1	94
Figure II.25 : Quelques exemples de produits pouvant être obtenus à partir du 1,4-phénylènediméthanol et leurs applications potentielles	95
Figure II.26 : Comparaison des réactions d'hydrosilylation du PET et du PLA catalysées par B(C ₆ F ₅) ₃ et 1.	96
Figure II.27 : Dépolymérisation du PPC avec le système 1/Et ₃ SiH.	97
Figure II.28 : Evolution de la réaction de dépolymérisation mélange d PPC et de PLA enregistrée par DEPT 135 ◇ = PG-Si; ○ = MeOSiEt ₃ ; □ = PLA	98
Figure II.29: Evolution de la réaction de dépolymérisation du mélange de PPC et de PLA enregistrée par RMN ¹ H. ◇ = PG-Si; ○ = MeOSiEt ₃ ; □ = PLA; × = méthane	99

Figure II.30 : Réduction compétitive du carbonate de propylène et du lactide racémique avec le système 1/Et ₃ SiH.....	100
Figure II.31 : Stabilité thermodynamique des adduits silylium-base de Lewis pour l'ester et le carbonate et l'équilibre correspondant.	101
Figure II.32 : Réduction du PC-BPA en alcool silylé correspondant avec le système 1/Et ₃ SiH et transformation en alcool par traitement avec TBAF.....	102
Figure II.33 : Réduction du PC-BPA avec le système 1/TMDS et réaction d'hydrolyse du milieu réactionnel.	103
Figure II.34 : Dépolymérisation réductrice du PLA et PCL avec le système 1/TMDS en hydrocarbures correspondants.	104
Figure II.35 : Déchloration réductrice du PVC en PE catalysé par le système 1/Et ₃ SiH.....	106
Figure II.36 : Réaction de compétition de réduction du PVC et du PLA et comparaison entre les systèmes 1/Et ₃ SiH et B(C ₆ F ₅) ₃ /Et ₃ SiH.....	106
Figure III.1 :Addition nucléophile sur un carbone et un silicium tétraédrique	117
Figure III.2 : Hybridations de complexes de silicium SiL ₄ , SiL ₅ et SiL ₆ et diagramme d'orbitale moléculaire de l'hybride à 3 centres-4 électrons.....	118
Figure III.3 : Hydrosilylation d'esters en présence d'hydrosilane et de fluorure stœchiométrique ¹⁹	119
Figure III.4 : Réactivité de différents hydrosilanes pour la réduction d'esters avec le CsF.	120
Figure III.5 : Hydrosilylation d'ester catalysée par TBAF et le mécanisme « zipper » selon Lawrence et coll. ²²	120
Figure III.6 : Hydrosilylation d'amides primaires en dérivés nitriles ²⁴ et de nitriles en amines ²⁵ selon Beller et coll.....	121
Figure III.7 : Réduction du CO ₂ et formylation/méthylation d'amines avec le système TBAF/hydrosilane.....	122
Figure III.8 : Etapes de la formylation d'amines avec le CO ₂ selon Dyson <i>et coll.</i> et He <i>et coll.</i> ³²	123
Figure III.9 : Réduction du CO ₂ en méthanol via un carbonate cyclique selon Dyson et coll. ³³	123
Figure III.10 : Catalyseurs pour la dépolymérisation de polymères oxygénés par hydrosilylation	124

Figure III.11 : Réduction de carbonates organiques avec le système TBAF/PhSiH ₃ suivie d'une étape d'hydrolyse	126
Figure III.12 : Comportement de (MeO) ₃ SiH en présence de KO ^t Bu	129
Figure III.13 : Dépolymérisation réductrice de polycarbonates avec le système TBAF/TMDS .	130
Figure III.14 : Dépolymérisation réductrice de la polycaprolactone en 6 avec le système TBAF/TMDS	131
Figure III.15 : Intermédiaire réactionnel de la réaction d'hydrosilylation du PCL.....	132
Figure III.16 : Dépolymérisation réductrice du PLA avec le système TBAF/TMDS.....	133
Figure III.17 : Réaction compétitive d'hydrosilylation entre PPC et PLA avec le système TBAF/(MeO) ₃ SiH.....	134
Figure III.18 : Comparaison des sélectivités des catalyseurs de Brookhart et TBAF dans la réaction de réduction du PLA.....	135
Figure III.19 : Dépolymérisation réductrice du PDO et du PET avec le catalyseur TBAF	136
Figure IV.1 : Mécanisme opératoire des actinides : métathèse de la liaison σ	144
Figure IV.2 : Exemples de catalyseurs d'actinides et d'hydrosilylations catalytiques promues par un complexe organométallique de thorium.....	145
Figure IV.3 : Réaction de Tishchenko catalysée par des complexes d'actinides selon Eisen <i>et coll.</i> ¹⁶	146
Figure IV.4 : Mécanisme de la réaction de Tishchenko catalysée par des complexes d'actinides selon Eisen <i>et coll.</i> ¹⁶	147
Figure IV.5 : Catalyseurs développés par Eisen et coll. pour la réaction de Tishchenko. ^{18, 19}	147
Figure IV.6 : Hydroalcoxylation d'alcyne intramoléculaires catalysée par un complexe de thorium selon Marks et coll. ²⁰	148
Figure IV.7 : Addition d'alcools sur des carbodiimides catalysée par des complexes d'actinides selon Eisen <i>et coll.</i> ²⁴	149
Figure IV.8 : Oxydation photochimique d'alcanes dans l'eau par l'uranyle selon Bakac <i>et coll.</i> ^{30,31}	151
Figure IV.9 : Mécanisme général de la catalyse photochimique promue par l'uranyle. ^{32, 33}	151
Figure IV.10 : Exemples de photocatalyses par des complexes d'uranyle.	152
Figure IV.11 : Déshydratation d'amides primaires catalysée par un complexe d'uranyle en présence de MSTFA selon Enthaler <i>et coll.</i> ³⁷	153

Figure IV.12 : Mécanisme de la déshydratation d'amides primaires catalysée par un complexe d'uranyle selon Enthaler <i>et coll.</i> ³⁷	154
Figure IV.13 : Polymérisation de la ϵ -caprolactone catalysée par un complexe d'uranyle selon Baker <i>et coll.</i> ³⁹	155
Figure IV.14 : Polymérisations catalytiques par ouverture de cycles par un complexe d'uranyle selon Baker <i>et coll.</i>	156
Figure IV.15 : Réaction d'acylation d'alcools catalysée par un complexe d'uranyle selon Takao <i>et coll.</i> ⁴⁰	156
Figure IV.16 : Cycle synthétique pour l'homologation réductrice du monoxyde de carbone promue par l'uranium selon Liddle <i>et coll.</i> ⁴¹	157
Figure IV.17 : Réductions stœchiométriques du CO avec des complexes d'uranium III.	158
Figure IV.18 : Réductions stœchiométriques du CO ₂ avec des complexes d'actinides III.	159
Figure IV.19 : Estérification asymétrique d'aldéhydes avec des alcools selon Eisen <i>et coll.</i> ⁵⁰ ...	160
Figure IV.20 : Mécanisme de la réaction tandem d'estérification et de transfert de proton catalysée par un complexe de thorium selon Eisen <i>et coll.</i>	160
Figure IV.21 : Hydroboration d'aldéhydes et de cétones catalysée par un complexe de thorium selon Eisen <i>et coll.</i> ⁵¹	161
Figure IV.22 : Réduction de la liaison U-O en présence d'hydrosilane et d'acide de Lewis (haut) ou de bases de Lewis (bas)	163
Figure IV.23 : Couplage réducteur d'aldéhyde par hydrosilylation avec le système 1/Et ₃ SiH ...	168
Figure IV.24 : Courbe représentant le rendement en fonction des constantes de Hammett (σ_{para}) des substituants du benzaldéhyde.	169
Figure IV.25 : Couplage réducteur d'aldéhyde par hydrosilylation avec le système 1/Et ₃ SiH ...	171
Figure IV.26 : Equilibre du phénylacétaldéhyde et de son trioxane catalysé par 1 dans le CD ₂ Cl ₂	171
Figure IV.27 : Cyclotrimérisation d'aldéhydes en trioxane catalysée par 1	172
Figure IV.28 : Réduction d'aldéhydes en alcools silylés catalysée par le système 1/ ⁱ Pr ₃ SiH.....	173
Figure IV.29 : Courbes représentant le Ln de la constante de vitesse observée en fonction du Ln de i) la concentration du catalyseur (haut, gauche), ii) la concentration de l'hydrosilane (haut, droite) et iii) la concentration du substrat (bas).....	175
Figure IV.30 : Ligands de l'ion uranyle dérivés du salicylaldéhyde.	176

Figure IV.31 : Vues du complexe 26 avec des ellipsoïdes de probabilité de déplacement de 50%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.	178
Figure IV.32 : Vue du complexe 27 avec des ellipsoïdes de probabilité de déplacement de 50%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.	178
Figure IV.33 : Vue du complexe 28 avec des ellipsoïdes de probabilité de déplacement de 50%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.	178
Figure IV.34 : Réaction de marquage avec Et ₃ SiD pour la réduction d'aldéhyde catalysé par 1	180
Figure IV.35 : Réaction de l'alcool benzylique silylé 2b avec [UO ₂ (OTf) ₂] avec ou sans benzaldéhyde	181
Figure IV.36 : Evolution de la réaction du benzaldéhyde et de l'alcool benzylique silylé en présence du catalyseur 1. □: CH ₂ de 2a, ◇: acétal 29, ○: CHO, ▲: CH ₂ de 2b.....	181
Figure IV.37 : Evolution de la réaction du α-D-benzaldéhyde et de l'alcool benzylique silylé en présence du catalyseur 1. □: CDH de l'éther 2a, ◇: acétal 29-d, ○: CDO, ▲: CH ₂ de 2b	182
Figure IV.38 : Différentes voies envisagées de transformation de l'acétal 29 en éther 2a et en aldéhyde 2 catalysé par l'uranyle 1	183
Figure IV.39 : Réaction de l'alcool benzylique silylé 2b et 2c avec du benzaldéhyde catalysée par 1.	184
Figure IV.40 : Mécanisme proposé de la réduction d'aldéhyde catalysé par le système 1/Et ₃ SiH	185
Figure IV.41 : Enthalpie libre de réaction de différents mode d'activation de l'hydrosilane envisagé dans cette catalyse à l'uranium.....	186

Liste des tableaux

Tableau I-1: Proportions (%) des différents types de liaisons présents dans la lignine. ²²	16
Tableau I-2 : Quelques procédés organosolv d'extraction de la lignine	18
Tableau I.3 : Optimisation de la dépolymérisation de la lignine de pin industriel avec le système 1/Et ₃ SiH.....	48
Tableau I-4 : Abondance de liaisons β-O4' dans la lignine et calcul de l'efficacité de dépolymérisation avec les conditions expérimentales suivantes : 70 °C dans le chlorobenzène, 30- 48 h, 1 (10-20 m%), 300-364 m% Et ₃ SiH.....	53
Tableau III-1 : Prix (par mole) de différents catalyseurs d'hydrosilylation et de réactifs hydrosilanes.....	116
Tableau III-2 : Optimisation des conditions de réduction du PC-BPA par hydrosilylation avec un nucléophile.	128
Tableau IV-1 : Optimisation du couplage réducteur du benzaldéhyde (2) avec le triéthylsilane catalysé par des complexes d'uranyle (VI).....	165
Tableau IV-2 : Optimisation du couplage réducteur du benzaldéhyde (2) avec des hydrosilanes catalysé par le complexe 1	166

Introduction générale

Introduction générale

L'Homme, sa (thermo)dynamique et son écosystème

La thermodynamique, la science des systèmes physiques et chimiques à l'équilibre, permet aujourd'hui de comprendre la matière et de prédire certaines de ses transformations. Les deux premiers principes de la thermodynamique introduisent les notions de conservation de la matière et de l'énergie, de l'irréversibilité d'une transformation ainsi que la notion d'entropie (S) qui peut être vue comme une mesure du désordre d'un système. Cette science nous indique également que tous systèmes isolés évoluent irrémédiablement et spontanément vers son équilibre thermodynamique, *i.e.* vers l'état le plus stable ($\Delta G < 0$) et le plus désordonné ($\Delta S > 0$). Cependant, ces principes ne s'appliquent en rien aux systèmes biologiques, et à l'Homme en particulier, car leurs structures font preuve d'une grande organisation micro- et macroscopique capable même de s'auto-organiser. Ilya Prigogine (prix Nobel de chimie, 1977)¹ l'a formulé ainsi « La plus simple des cellules vivantes emploie pour son métabolisme plusieurs milliers de réactions chimiques conjointes, par conséquent exige un délicat mécanisme de coordination et de régulation [...]; d'évidence, cette organisation ne résulte pas d'une tendance au désordre moléculaire. »² C'est ainsi qu'il a introduit la notion de « structure dissipative ». (Figure 1) Ces structures sont des systèmes qui évoluent en créant de l'ordre qu'on appelle néguentropie (entropie négative, $\Delta S_{\text{système}} < 0$).³

Pour ce faire, l'organisme « dissipatif » doit être en système ouvert avec son environnement. Son organisation et sa faible entropie ne sont possibles qu'au prix de la consommation d'une grande quantité de matière et d'énergie. L'excédent d'entropie que la thermodynamique impose ($\Delta S > 0$) doit donc être transféré vers l'extérieur du système, *i.e.* dans son environnement, à travers ses déchets. ($\Delta S_{\text{global}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{environnement}} > 0$)

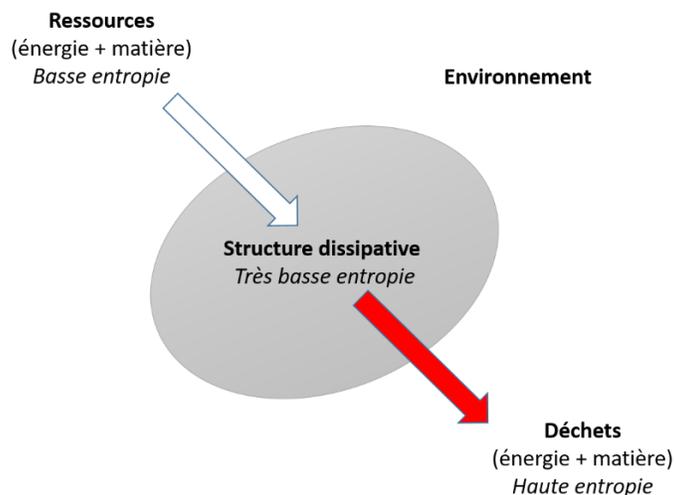


Figure 1 : Représentation d'une structure dissipative. (adapté du livre « Les déchets : du big bang à nos jours » de Christian Duquennoi)

Pour maintenir son écosystème en place, l'Homme doit donc consommer une énorme quantité d'énergie et de matières « organisées ». Ces ressources servent non seulement à la survie de chaque individu mais aussi à toutes les composantes de la société telles que les infrastructures et les moyens de transport ainsi que les productions agricoles et industrielles, mais aussi la production d'électricité, de chauffage. Cette consommation de matière et d'énergie fait partie d'un flux continu de ressources qui entraîne la production de déchets. Jusqu'à présent, l'Homme utilisait ces ressources aussi vite qu'il le pouvait pour se développer, améliorer ses conditions de vie et croître rapidement. Ce type d'écosystème est qualifié de reproducteur ou opportuniste. (Figure 2, écosystèmes de type I)

Cependant, ce type de stratégie n'est pas soutenable (ou durable) : les écosystèmes de type I meurent par épuisement de leurs ressources ou par intoxication par leurs propres déchets. L'exemple marquant de la crise de l'oxygène des cyanobactéries dans l'ère précambrienne ($\approx 2,4$ milliards d'années) en est une illustration.⁴ Les cyanobactéries, qui sont des organismes anaérobies strictes (ne tolérant pas l'oxygène), se sont développées frénétiquement, ayant des matières premières en abondance dans leur environnement. Pouvant promouvoir la photosynthèse, elles ont absorbé le CO_2 , et libéré du dioxygène dans l'atmosphère jusqu'à ce que le taux d'oxygène terrestre les empoisonne et entraîne une extinction massive de leur espèce.

Introduction générale

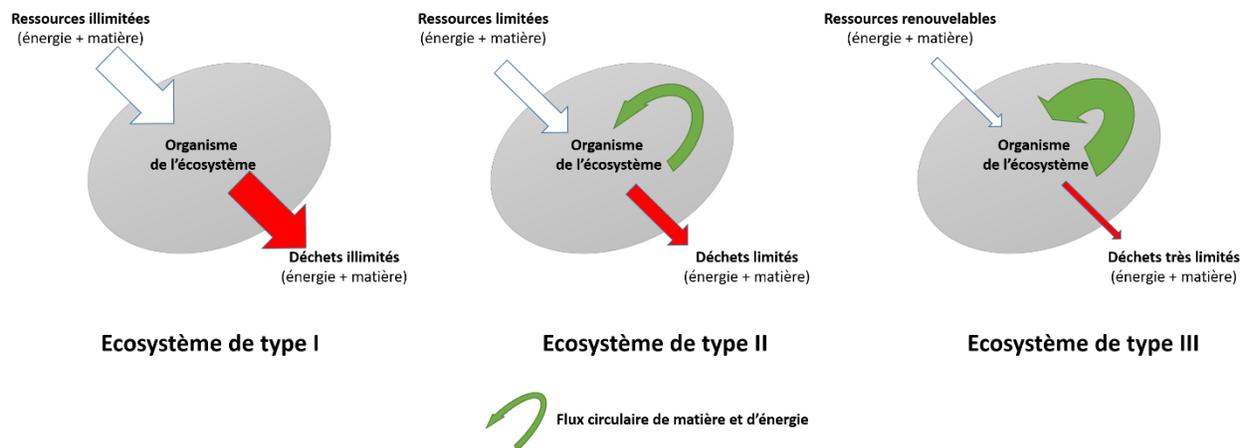


Figure 2 : Les différents types d'écosystèmes (adapté du livre « Les déchets : du big bang à nos jours » de Christian Duquennoi)

L'Homme prend conscience, petit à petit, des limites de ce type d'écosystème et des dégâts qu'il inflige à son environnement. En effet, son utilisation massive de ressources fossiles (pétrole, charbon et gaz) engendre de nombreux problèmes écologiques ; les pollutions telles que le relargage de gaz à effets de serre (très hautes entropies) ont des conséquences désastreuses pour le climat et notre planète. Outre l'aspect écologique, la raréfaction et la fluctuation des coûts de ces réserves épuisables entraînent des tensions économiques et politiques de plus en plus insoutenables.

Ces constatations amènent l'humanité à évoluer vers une modération de sa consommation des ressources fossiles et à diminuer sa production de déchets. Idéalement, l'anthroposphère doit effectuer une transition vers un écosystème de type III dans lequel les matières importées sont renouvelables et en quantité infime, et par conséquent, la production de déchets est presque inexistante et compatible avec la biosphère. Dans ce système, le recyclage des déchets joue un rôle fondamental instaurant un flux circulaire de la matière et de l'énergie. (Figure 2, flèches vertes) Les écosystèmes naturels de type III sont par exemple les forêts ou les récifs coralliens. En somme, il faudrait seulement prendre à la nature ce que nous sommes en mesure de lui rendre.

Pour réaliser une telle transition (écologique et économique), l'Homme doit entreprendre un changement de fonctionnement se basant principalement sur l'utilisation de matières et d'énergie renouvelables et l'amélioration du recyclage de ses déchets. Cette transition est pour l'instant sporadique mais pour le moins existante. C'est ce qui définit un écosystème de type II, un écosystème fragile et instable de transition entre le type I et le type III qui ne dépend que de la

volonté des organismes le constituant. En effet, des perturbations peuvent faire retourner au type I ou évoluer vers le type III de façon assez imprévisible.

Un exemple de transition : l'économie du plastique

L'évolution actuelle de l'économie du plastique illustre parfaitement la volonté de transition écologique de l'Homme présentée précédemment.

Par leurs propriétés uniques combinant entre autres légèreté, flexibilité, étanchéité, résistance à l'humidité, durabilité et leurs faibles coûts, les matériaux plastiques offrent de nombreux avantages pour les activités humaines et favorisent le remplacement des matériaux classiques tels que le verre, le bois et les métaux. Obtenue à partir de ressources fossiles, la production de ces polymères organiques connaît une croissance exponentielle depuis les années 50 (335 millions de tonnes par an en 2017)⁵ et consomme désormais (matière première et énergie comprises) près de 12% de la production mondiale de pétrole, de gaz et de charbon.⁵

Le flux de plastiques dans notre société a longtemps été linéaire, à l'image des écosystèmes de type I, caractérisé par une utilisation démesurée de ressources épuisables et la génération d'une grande quantité de déchets. (Figure 3) Jusqu'alors, les déchets plastiques étaient principalement mis en décharge ou enfouis. En plus des conséquences écologiques qu'implique l'utilisation des ressources fossiles, les plastiques « fuient » dans l'environnement ce qui a un effet désastreux sur les autres écosystèmes, sur le climat, la faune et la flore. Ces fuites sont tellement importantes que, selon une étude de Ocean Cleanup, il existe un « septième continent » constitué de plastique qui occupe 1,6 millions de km² dans l'océan Pacifique.⁶

Dans une optique de transition écologique, certains pays et des industriels ont récemment proposé le développement d'une économie circulaire du plastique s'inspirant des écosystèmes de type III.⁷ Cette nouvelle économie repose sur i) la réduction des fuites dans l'environnement en optimisant la filière des collectes, ii) le découplage de la production de plastiques des matières premières fossiles en glissant vers des ressources bio-sourcées, (Figure 3) et iii) le développement des méthodes de recyclage pour donner une seconde vie à ces déchets ou récupérer leur contenu chimique. (Figure 3)

Introduction générale

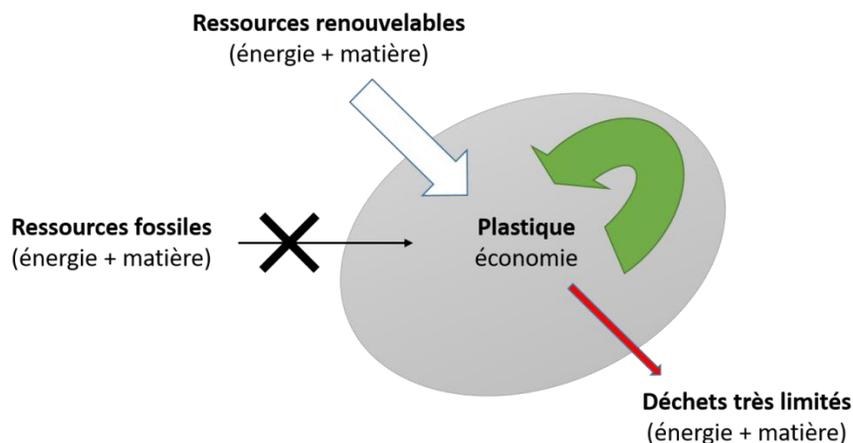


Figure 3 : Stratégie de l'économie circulaire de l'industrie du plastique

De telles améliorations sur la production et le destin des déchets plastiques, permettraient d'instaurer un flux circulaire de la matière au sein de l'anthroposphère et ainsi assurer la pérennité de ce secteur tout en diminuant les impacts environnementaux de ces matériaux. Cependant, l'industrie est encore loin d'être écologique : aujourd'hui, moins de 1% des plastiques commerciaux sont bio-sourcés⁸ et le taux de recyclage des déchets, bien qu'en augmentation constante, n'est pas satisfaisant. Pour exemple, l'Europe, élève modèle du recyclage des plastiques, ne traite que 8% des déchets avec des processus permettant de conserver la matière.

Objectif de la thèse

Dans ce contexte, il paraît primordial de développer de nouveaux systèmes de recyclage de plastiques permettant de récupérer leurs monomères correspondants ou des molécules dérivées. Il faut également développer des systèmes efficaces pour la production de molécules à haute valeur ajoutée à partir de la biomasse. Ces deux axes de valorisation peuvent être mis en place à travers une stratégie de réduction. Cette approche permet de remplacer des liaisons C–O par des liaisons C–H et pourra être avantageusement utilisée pour la dépolymérisation de matériaux tels que la biomasse et de nombreux plastiques oxygénés. En effet, ces matériaux sont des polymères oxygénés faisant intervenir des liaisons fortes C–O assurant l'intégrité et la robustesse de leur architecture moléculaire. La rupture de la liaison C–O permettra non

seulement de couper les liens qui constituent ces polymères mais aussi de converger vers un nombre restreint de molécules en diminuant le nombre de fonctions et donc d'isoler aisément des produits chimiques purs.

Cependant, une telle valorisation de ces matériaux est encore aujourd'hui un véritable défi. En effet, les plastiques aussi bien que la biomasse sont des matériaux hautement hétérogènes qui sont souvent constitués de mélanges de polymères. Ils présentent une densité importante de fonctionnalités chimiques empêchant l'accès des systèmes de réduction aux sites réactifs. De plus, ces matériaux contiennent diverses impuretés et/ou additifs capables d'empoisonner ou de désactiver les divers catalyseurs utilisés. Leur dépolymérisation nécessite classiquement des conditions de réactions dures et fait preuve de peu de sélectivité menant très souvent à un mélange complexe de produits chimiques.

Une valorisation efficace de la biomasse et des déchets plastiques oxygénés appellent donc au développement de catalyseurs efficaces pour la réduction de liaisons C–O fortes présentes dans ces polymères. Ces catalyseurs devront également être robustes afin de ne pas se désactiver en présence de nombreuses impuretés et de fonctionnalités. Enfin, ils devront être sélectifs pour promouvoir une dépolymérisation convergente vers un faible nombre de molécules.

Les travaux présentés ici auront pour objectif de développer de tels systèmes catalytiques pour le recyclage de déchets lignocellulosiques et de polymères plastiques oxygénés. (Figure 4) Ces sujets seront traités à travers une stratégie particulière de réduction de liaisons C–O : l'hydrosilylation.

Les travaux pionniers d'Elias Feghali (au LCMCE) faisaient intervenir un organocatalyseur de bore le tris(pentafluorophényle)borane ($B(C_6F_5)_3$) en présence d'hydrosilanes pour la réduction de la lignine et des plastiques oxygénés. Peu stable voire inutilisable dans certains solvants organiques, nous avons considéré l'utilisation d'autres catalyseurs acides de Lewis. Il s'avère que le complexe d'iridium(III) de Brookhart $[Ir(POCOP)H(THF)][B(C_6F_5)_4]$ (POCOP = 1,3-(tBu_2PO) $_2C_6H_3$) est un catalyseur très actif pour les réactions d'hydrosilylation de liaisons C–O et C=O. Ce complexe, qui active les hydrosilanes par voie électrophile, a pu être efficacement appliqué à la dépolymérisation de la lignine (Chap. I, valorisation de la biomasse) et de plastiques oxygénés (Chap. II). Aussi, notre recherche de nouveaux systèmes d'hydrosilylation nous a amené à considérer des catalyseurs faisant intervenir

Introduction générale

d'autres types de mécanismes tels que l'activation nucléophile des hydrosilanes. Nous avons montré que de simples catalyseurs comme les fluorures pouvaient efficacement déconstruire des polymères manufacturés et notamment, de vrais déchets ménagers (Chap. III). Enfin, dans le but de la valorisation de déchets, il nous est apparu que l'utilisation d'un métal provenant des retraits de l'industrie serait élégante. Des complexes d'uranium qui sont des déchets de l'étape de l'enrichissement isotopique de l'industrie nucléaire ont pu être engagés dans des réactions d'hydrosilylation d'aldéhydes et ont montré une activité remarquable.

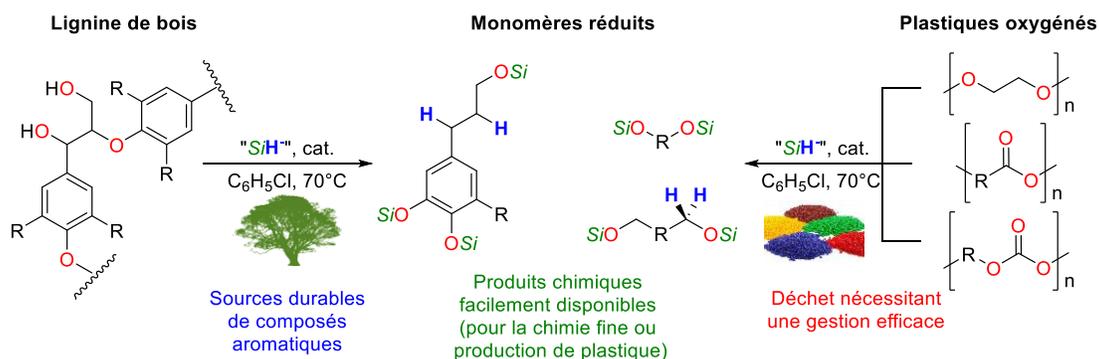


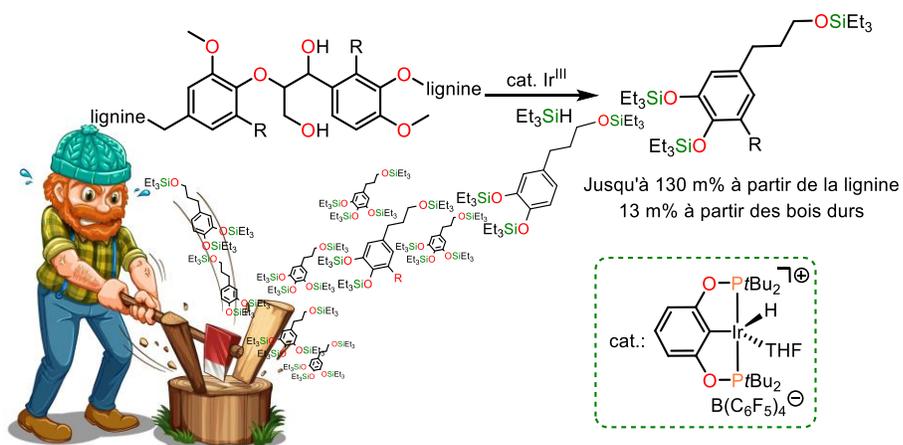
Figure 4 : Stratégie et objectifs de la thèse

Références

1. Ilya Prigogine – Biographical. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2018. Sun. 9 Dec 2018. <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1977/prigogine/biographical/>>
2. Ilya Prigogine, *From Being to Becoming: Time and Complexity in the Physical Sciences*, 1980, San Francisco, W. H. Freeman & Co.
3. E. Schrödinger, *What is Life ?*, Londres, **1944**.
4. L. Kirschvink Joseph and E. Kopp Robert, *Phil. Trans. R. Soc. B*, **2008**, 363, 2755-2765.
5. PlasticsEurope: *Plastics The Facts 2017*
https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf
6. L. Lebreton, B. Slat, F. Ferrari, B. Sainte-Rose, J. Aitken, R. Marthouse, S. Hajbane, S. Cunsolo, A. Schwarz, A. Levivier, K. Noble, P. Debeljak, H. Maral, R. Schoeneich-Argent, R. Brambini and J. Reisser, *Sci. Rep.*, **2018**, 8, 4666.
7. World Economic Forum, Ellen MacArthur Foundation, *The New Plastics Economy – Catalysing Action*, 2017
https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/New-PlasticsEconomy_Catalysing-Action_13-1-17.pdf (accès le 19/11/2018).
8. M. Rujnic-Sokele and A. Pilipovic, *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, **2017**, 35, 132-140.

Chapitre I :

Dépolymérisation de la lignine de bois avec un catalyseur d'iridium(III)



Une partie des informations présentées dans ce chapitre a fait l'objet de la communication scientifique suivante : L. Monsigny, E. Feghali, J.-C. Berthet, T. Cantat, *Green Chem.*, **2018**, *20*, 1981-1986.

Chap. I. Dépolymérisation de lignines de bois avec un catalyseur d'iridium(III)

I.1. Introduction : la biomasse et la pertinence de son utilisation comme source alternative de produits carbonés.

La société actuelle est fortement dépendante des ressources fossiles carbonées telles que le pétrole, le gaz naturel et le charbon qui sont indispensables pour la production de carburants, d'électricité et de chauffage et dont sont issus les produits de base de l'industrie chimique.¹ Cette utilisation massive de réserves carbonées épuisables engendre de nombreux problèmes écologiques, économiques et sociétaux. En effet, la fluctuation de leurs coûts entraîne des tensions économiques et politiques et les pollutions inhérentes à leurs utilisations (relargage de gaz à effets de serre, etc.) ont des conséquences néfastes pour le climat et notre planète.

Actuellement 90% des produits chimiques organiques sont obtenus à partir de matières premières fossiles.² L'industrie chimique (plastiques, pharmaceutiques, etc.) consomme à elle seule 8% de la production mondiale des ressources fossiles pour fournir la matière brute de la chimie. Ce chiffre ne tient pas compte de la consommation de pétrole et de charbon dédiée à l'énergie nécessaire à la transformation des produits chimiques.

Dans une optique environnementale et avec la volonté de diminuer notre dépendance aux ressources fossiles, un des principaux défis des prochaines décennies est donc de trouver et d'utiliser des alternatives plus durables que le pétrole.^{3,4} Un substituant viable aux ressources fossiles doit être renouvelable, disponible en quantité de par le monde et avoir une empreinte carbone nulle ou très faible en plus d'un coût de production réduit.⁵ La biomasse lignocellulosique regroupant l'ensemble des matières végétales (arbres, herbes, plantes agricoles ...) est l'une des seules ressources répondant à ces différents critères. L'utilisation de la biomasse comme ressource primaire de carbone ne doit pas entrer en compétition avec l'industrie agroalimentaire et les besoins de l'alimentation humaine. C'est pourquoi les « déchets » de la biomasse tels que les déchets agricoles ou les résidus de bois sont tout désignés comme sources de produits carbonés complexes.

Contrairement au pétrole, la biomasse est une matière carbonée oxygénée, solide et très hétérogène. Elle est principalement composée de plusieurs polymères hautement fonctionnalisés qui font d'elle un matériau composite très résistant aux traitements chimiques. Les difficultés et les limites de la valorisation de ce matériau sont donc dues en partie à ses caractéristiques physico-chimiques complexes et notamment à sa structure hautement hétérogène.

I.1.i. Généralités sur la biomasse

Le bois et les parois végétales sont composés de trois polymères : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

La cellulose : Composante principale de la paroi des cellules végétales, et donc du bois, la cellulose produite par photosynthèse est la source de biomasse la plus abondante sur Terre (~ 40% de la biomasse totale). C'est un polymère de D-glucose dont les unités sont réunies par des liaisons β -1,4-glycosidiques formant un faisceau linéaire (Figure I.1).⁶ Il est à noter que quelle que soit l'essence du bois, la cellulose a toujours la même structure chimique. La cellulose trouve depuis longtemps de nombreuses applications dans l'industrie textile, la production de pâte à papier et de cartons, les isolants thermiques et acoustiques ou les emballages alimentaires.⁶ Avec le développement récent des bioraffineries, la cellulose peut être convertie en produits chimiques à haute valeur ajoutée tels que des polyols, des acides (lévulinique, lactique, succinique, etc.) ayant des applications dans l'industrie cosmétique, pharmaceutique ou agroalimentaire. De plus, la fermentation de la cellulose permet d'obtenir du bioéthanol dont les applications comme bio-carburants sont très prometteuses.⁷

L'hémicellulose est également un polysaccharide permettant de relier les faisceaux de cellulose entre eux et d'assurer un pont avec la lignine (Figure I.1). A la différence de la cellulose, ce polysaccharide est un polymère branché et hétérogène principalement constitué de divers pentoses et hexoses. En plus du glucose, on retrouve en majorité du xylose, du mannose, du galactose et de l'arabinose.⁸ A l'instar de la cellulose, l'hémicellulose trouve des applications diverses et peut être transformée en biomatériaux mais aussi en produits chimiques organiques tels que le furfural qui trouve des applications dans le secteur du textile ou pharmaceutiques.⁹⁻¹¹ Etant composée de dérivés saccharidiques, l'hémicellulose peut aussi être efficacement transformée en bio-carburants par réaction de fermentation.⁷

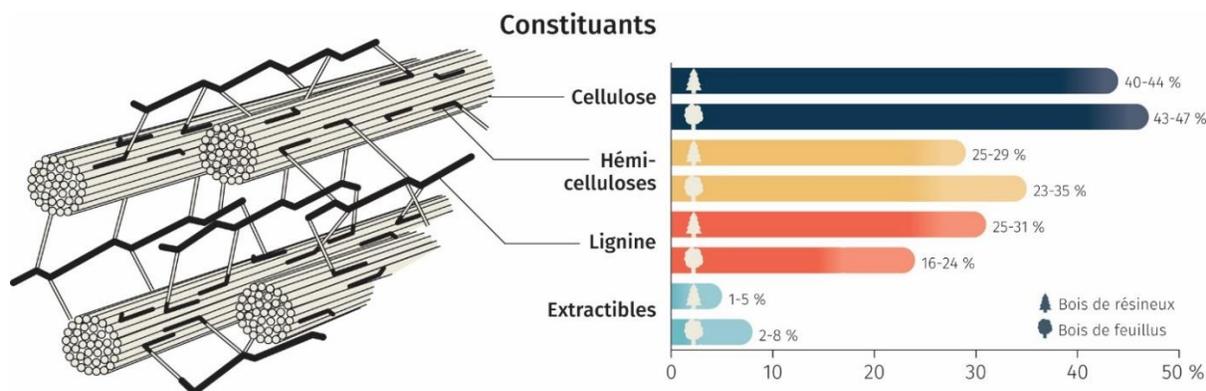


Figure I.1 : Structure des parois végétales du bois comprenant la cellulose, l'hémicellulose et la lignine d'après Fellows.¹² ©Forêt.Nature (paru dans la revue trimestrielle d'avril-juin 2018)

La lignine : est un polymère aromatique recelant 30% de la masse de carbone de la biosphère et représente 15-30% de la masse du bois. Ce matériau peut être vu comme une source durable de produits aromatiques qui pourrait avantageusement remplacer la pétrochimie sur le long terme. Sa structure hautement hétérogène composée de nombreux noyaux aromatiques procure une grande rigidité à la cellule végétale et est responsable de la solidité du bois. La conformation et la structure de ce matériau le rendent récalcitrant aux attaques chimiques et biochimiques.¹³

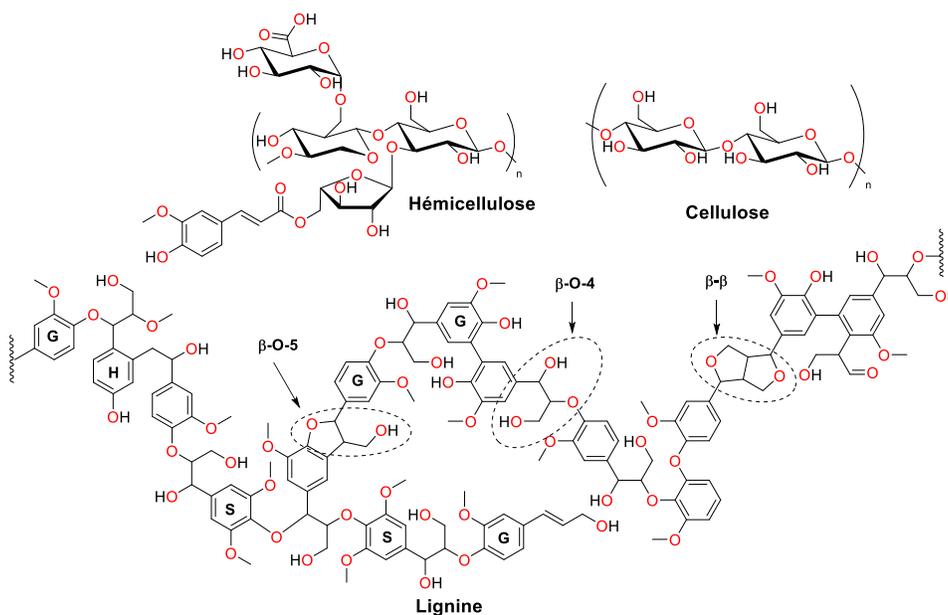


Figure I.2 : Structure moléculaire de la cellulose, de l'hémicellulose et de lignine proposée par Adler et coll.¹⁴

Par conséquent, ce composé est très peu valorisé par les bio-raffineries et l'industrie papetière qui génèrent à elles seules plus de 50 millions de tonnes de lignine chaque année dans le monde. Ce matériau est donc principalement brûlé afin de fournir de l'énergie aux processus d'extraction de cellulose par exemple.⁷ Du fait de cette application énergétique, la lignine n'est plus considérée juridiquement comme un déchet industriel, cependant, sa valorisation n'est manifestement pas optimale.¹⁵ La dépolymérisation de la lignine pourrait permettre de produire à l'échelle industrielle des composés aromatiques durables pour les différents secteurs de la chimie, et présenterait ainsi un avantage économique en assurant la viabilité des bioraffineries et en évitant l'utilisation d'hydrocarbures fossiles.

Ces voies de valorisation chimique existantes sont viables mais leurs développements actuels restent très limités. Les chiffres montrent qu'à peine 3% de la lignine produite par ces industries est commercialisée. Le principal produit aromatique issu de la lignine est la vanilline pour des applications alimentaires. La société Borregaard produit ce composé à partir de la lignine avec un rendement dérisoire de 0,3% en masse à partir du bois de résineux mais la production est viable du fait de la forte valeur ajoutée de la vanilline. Le développement de nouvelles voies de valorisation de ce bio-polymère vers des produits à haute valeur ajoutée est, encore aujourd'hui, un défi difficile à surmonter car il impose de trouver de nouveaux procédés catalytiques qui soient efficaces et sélectifs.

A l'heure actuelle, la stratégie principale de la valorisation de la lignine cible le clivage de liaisons éthers. Pour optimiser les rendements et l'efficacité des dépolymérisations de la lignine, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance de la structure de la lignine employée ainsi que de la proportion des types de liens éthers dans la lignine. La structure de la lignine est fortement dépendante de i) l'essence de l'arbre, ii) de la méthode d'extraction de la lignine et iii) du système de dépolymérisation. Ces trois points sont abordés ci-dessous.

I.1.ii. Structure de la lignine

L'hétérogénéité de la structure de la lignine est principalement due à la biosynthèse de ce polymère issu de la polymérisation radicalaire oxydante de dérivés aromatiques à chaîne propanol. Ces monomères aromatiques sont les constituants de base de la lignine et sont appelés monolignols (Figure I.3). Ce sont les alcools *p*-coumariliques, alcools conyféryliques et alcools

synapiliques. Ces différents composés se différencient par le nombre de substituants méthoxy sur le noyau aromatique. Ils sont communément abrégés en H (*p*-hydroxyphényle, aucun méthoxy), G (guaiacyle, un méthoxy) et S (syringyle, deux méthoxy).^{16, 17} La distribution relative de ces monolignols dans la lignine dépend fortement de l'essence du bois.^{18, 19} En général, les lignines de gymnospermes (ou bois mou ou encore bois de résineux) contiennent exclusivement des unités G. A contrario, les lignines d'angiospermes (ou bois durs ou encore bois de feuillus) contiennent des unités S majoritairement (70%) ainsi que des unités G en quantité plus faible.

La lignification des monomères H, G et S (*i.e.* la polymérisation) est initiée par différentes enzymes qui oxydent les groupements phénoliques pour donner un radical phénoxy. (Figure I.3) Celui-ci ne donne pas lieu à une polymérisation en chaîne anarchique expliquant la structure de la lignine. Celle-ci résulte au contraire de la combinaison de deux radicaux pour donner un dilignol qui sera lui-même transformé en radical permettant ainsi par couplage bi-radicalaire la croissance de chaîne en lignine. A cause du système π -conjugué des monolignols, les liaisons entre ces monomères peuvent se former aussi bien sur les chaînes alkyles que sur les noyaux aromatiques pour former des liaisons éthers C–O aussi bien que des liaisons C–C.

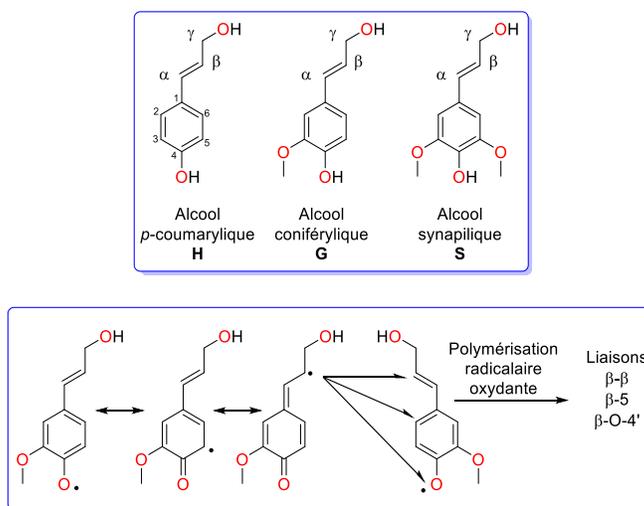


Figure I.3 : Les trois monolignols et leur polymérisation radicalaire pour la formation de la lignine.

Les liaisons les plus connues et les plus abondantes de la lignine sont les liaisons éthers C–O de type aryle-éther, aryle-glycérol et β -aryle-éther (Figure I.4). Ainsi, les liaisons β -O-4' et α -O-4' représentent deux tiers des liens entre les unités aromatiques de la lignine.^{20,21} La lignine

contient également une quantité non-négligeable des liaisons C–C que l'on peut retrouver dans les liaisons 5-5' (diphényle), β -5' (phénylcoumarane), β - β' (résinole) et β -1' (spirodiénone). (Figure I.4)

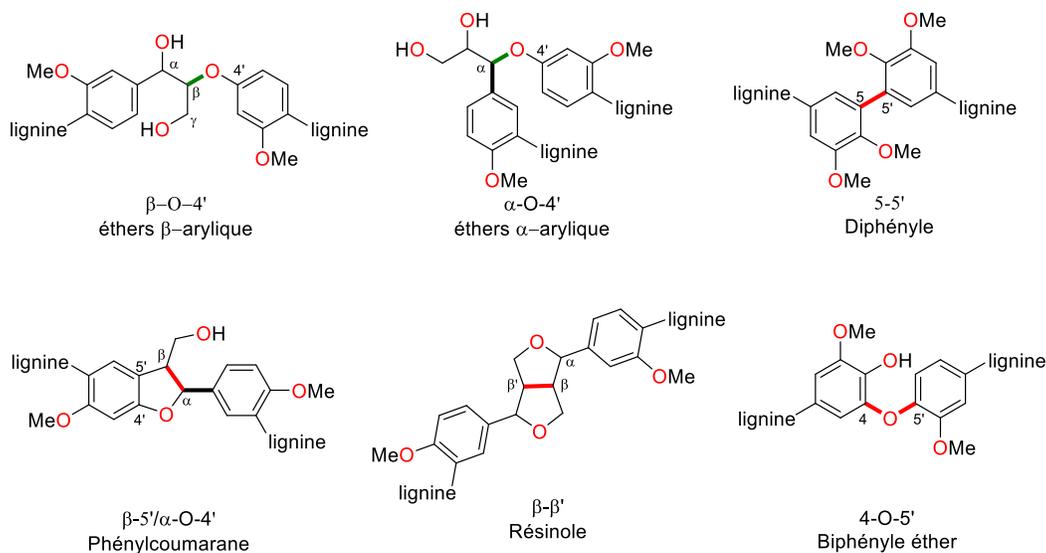


Figure I.4 : Liaisons les plus abondantes entre les monomères de lignine.

De façon générale, les lignines de bois durs contiennent plus de liaisons β -O-4' et α -O-4' que les lignines de bois tendres avec une occurrence de 50 à 65% de liaison β -O-4' et 4 à 8% de liaisons α -O-4' pour les bois durs contre 46-50% de liaisons β -O-4' et 6 à 8% de liaisons α -O-4' pour les bois tendres. (Tableau I-1) Cette présence de liaisons éthers plus importante dans les bois de feuillus (durs) que dans les bois tendres (de résineux) s'explique par la composition des lignines. La présence de méthoxy en positions 3 et 5 du cycle aromatique des unités S (qui n'est présent que dans les bois durs) empêche la formation de liaison biphenylique de type 5-5' et β -5'.

Tableau I-1: Proportions (%) des différents types de liaisons présents dans la lignine.²²

Liaisons	Bois tendres	Bois durs
β -O-4'	45-50	50-65
β -5'/ α -O-4'	9-12	4-6
α -O-4'	6-8	4-8
4-O-5'	4	6-7
5-5'	10-25	4-10
Autres	3	2-3

I.1.iii. De l'importance des liaisons β -O-4'

La plupart des méthodes de dépolymérisation de la lignine se concentre sur la rupture des liaisons C–O afin de récupérer des molécules de faible poids moléculaire en particulier les composés mono-aromatiques dérivés des monolignols. Ces méthodes visent à fournir des composés aromatiques à haute valeur ajoutée qui seraient bio-sourcés, et non plus obtenus à partir du pétrole, pour la synthèse de polymères, de carburants ou encore de médicaments.

L'accent mis sur la coupure des liaisons éthers de la lignine, et particulièrement de β -O-4' et α -O-4' est tout à fait pertinent car, en plus de leurs abondances, les liaisons C–O sont les liens les plus faciles à rompre dans la lignine. En effet, les liaisons C–O de la lignine présentent une énergie de dissociation beaucoup plus faible que celle des liaisons C–C ($BDE_{C-O} = 49-72 \text{ kcal.mol}^{-1}$ vs $BDE_{C-C} 101-118 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans la lignine). Le groupe de Beckham a montré que la liaison β -O-4' avait une BDE de 70 kcal.mol^{-1} et la liaison α -O-4' de 55 kcal.mol^{-1} .²³

Pour avoir de hauts rendements en monomères à partir de la lignine, il est donc primordial qu'elle ait une teneur en liaisons éthers conséquente et éviter la formation de liaisons C–C pendant les traitements du bois. Cependant, la proportion de ces liens est fortement dépendante de i) l'essence de l'arbre, ii) de la méthode d'extraction de la lignine et iii) du système de dépolymérisation.²⁴

I.1.iv. Les différentes méthodes d'extraction

En plus d'être considérée comme un déchet, la lignine est un vrai problème pour l'industrie du papier et pour les bioraffineries. Pour l'une, elle est responsable du jaunissement du papier et de son vieillissement alors que, pour les autres, elle forme une barrière naturelle de protection qui empêche l'accès des champignons et des bactéries à la cellulose et l'hémicellulose. Le bois doit donc être efficacement délignifié et, pour ce faire, il existe plusieurs méthodes de prétraitement permettant de séparer les trois constituants, *i.e.* la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Les méthodes d'extraction de la lignine les plus utilisées par l'industrie papetière sont le procédé Kraft et le procédé lignosulfite. Ces procédés sont principalement basés sur des transformations chimiques en milieu basique et visent à l'obtention de la cellulose et de

l'hémicellulose sous leur forme la plus pure possible. Ces méthodes d'extraction ont une forte influence sur la structure de la lignine induisant la formation de liaisons C–C et surtout elles incorporent des atomes de soufre qui sont délétères pour les futures applications.²⁵ Il est connu que les procédés Kraft et sulfite produisant la grande majorité de la lignine industrielle conduisent à des lignines soufrées et dont les structures sont fondamentalement différentes de celle de la lignine dans l'espèce végétale.²⁶

A contrario, les procédés organosolv²⁷⁻³⁰ qui sont plus communs dans les bioraffineries permettent d'extraire la lignine du bois dans des conditions douces (sans acide fort ni base concentrée) gardant ainsi une structure de la lignine proche de celle du bois. Ces méthodes impliquent typiquement des solvants organiques ou un mélange de solvants et d'eau (éthylène glycol, butanol-eau, éthanol-eau, benzène-eau, etc.).²⁷ Ces mélanges sont combinés avec des acides en quantités catalytiques, tels que l'acide chlorhydrique, sulfurique, oxalique, etc. Les procédés les plus utilisés sont les procédés Acetocell, Alcell, Acetosolv et Formacell. Le Tableau I-1 ci-dessous décrit succinctement des méthodes organosolv d'extraction de la lignine, et leurs conditions opératoires.

Tableau I-2 : Quelques procédés organosolv d'extraction de la lignine

Procédé	Solvants d'extraction	Conditions
Alcell ²⁶	Ethanol - eau	195°C
Acetosolv ³¹	Acide acétique - HCl _(aq)	0.2% HCl, 3 h, reflux
Formacell ³²	Acide acétique - acide formique - eau	30/55/15 v/v/v, 3.5h, 105°C
Organocell ³³	Méthanol, NaOH anthraquinone	50% MeOH, 195°C

Il est important de savoir que les lignines extraites selon ces procédés ne sont en réalité que des fragments (parfois dénaturés) de la lignine native contenue dans le bois qui, elle, est un polymère. Par la suite, nous utiliserons des lignines extraites selon le procédé Organosolv Formacell qui est un procédé qui dénature le moins la lignine native. Par ailleurs, le choix de ce procédé est motivé par la réactivité supérieure de cette lignine par rapport aux autres.

I.2. Etat de l'art sur la dépolymérisation de la lignine.

I.2.i. Les différentes stratégies de dépolymérisation de la lignine

Il existe plusieurs méthodes de valorisation de la lignine telles que la gazéification, la pyrolyse, la catalyse acide ou basique, l'oxydation^{22, 34, 35} ou encore la réduction. Parmi celles-ci, la gazéification et la pyrolyse sont des procédés thermiques qui ne nécessitent pas de catalyseurs et sont particulièrement utilisées pour la production de carburants.³⁶⁻³⁸ La gazéification de la biomasse permet notamment d'obtenir du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) intéressant pour la fabrication de produits chimiques ou de carburants par le procédé Fisher-Tropsch. Ces différentes méthodes de dépolymérisation de la lignine ont fait l'objet de nombreuses revues.^{18, 24, 37, 39-42}

Dans cette partie, nous nous intéresserons surtout aux méthodes de réduction de la lignine. Les calculs de rendements molaires des produits issus de la dépolymérisation de la lignine sont difficiles à obtenir (principalement à cause de la difficulté de la caractérisation de la structure de la lignine). Dans cette partie, nous nous contenterons de donner un rendement massique (m%) qui est défini comme le rapport entre la masse de produits isolés et la masse initiale de lignine. La sélectivité de la réaction est, quant à elle, définie comme étant le ratio de la masse d'une molécule mono-aromatique considérée sur la masse totale de l'ensemble des produits mono-aromatiques de dépolymérisation.

Dépolymérisation en conditions acides ou basiques: La dépolymérisation en milieu acide est sûrement l'une des méthodes les plus courantes de la chimie de la lignine. Ces dernières années, une attention croissante s'est portée sur l'utilisation d'acides de Lewis (*e.g.* NiCl_2 , FeCl_3 ou $\text{Sc}(\text{OTf})_3$) et des acides solides tels que les zéolites ou les oxydes métalliques (*e.g.* $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Tout comme les voies basiques (NaOH , KOH),⁴³ ces méthodes de dépolymérisation de la lignine sont considérées comme inefficaces pour l'obtention de produits aromatiques purs à cause des réactions parasites de repolymérisation et de condensation des fragments de lignine.

Récemment, de nombreux efforts ont été déployés pour surmonter ces problèmes de repolymérisation.⁴⁴ Une approche intéressante a été proposée par le groupe de Barta et De Vries

et consiste à combiner la dépolymérisation catalysée par un acide avec un composé permettant de piéger les intermédiaires réactifs (aldéhydes, cétones de Hibbert ou cations benzyliques).⁴⁵⁻⁴⁷ Pour ce faire, Barta et son équipe ont utilisé l'acide triflique à 10 mol% dans le dioxane et à 140°C pour déconstruire de la lignine de noix. La première approche proposée pour piéger les intermédiaires est l'utilisation de nucléophiles tels que l'éthylène glycol. Cette méthode a permis l'obtention de produits mono-aromatiques présentant un groupement acétal sur la chaîne aliphatique (Figure I.5).

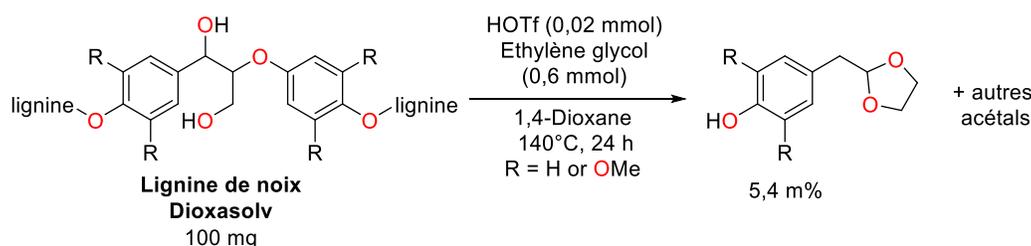


Figure I.5 : Dépolymérisation de la lignine Dioxasolv de noix catalysée par l'acide triflique en présence d'éthylène glycol (Barta et De Vries)⁴⁵⁻⁴⁷

I.2.ii. Intérêts de la dépolymérisation réductrice de la lignine

Les matières premières bio-sourcées sont généralement des matériaux polymères peu solubles dans les solvants organiques (lignine, cellulose...) contenant de fortes liaisons C–O et hautement oxygénés, tandis que ceux dérivés du pétrole ont une teneur en atomes H et C élevée (dû à une synthèse en milieu anaérobique). Ils sont donc diamétralement opposés sur le diagramme de Van Krevelen (diagramme H/C vs O/C). (Figure I.6) La production de produits chimiques à valeur ajoutée à partir de biomatériaux pour remplacer les matières fossiles exige donc des voies de valorisation distinctes des méthodes développées pour la pétrochimie. C'est pourquoi les méthodes de réduction présentent un intérêt particulier dans le domaine de la transformation de la biomasse. En effet, la réduction consiste à remplacer des liaisons C–O par des liaisons C–H diminuant ainsi le degré de fonctionnalisation et augmentant concomitamment la valeur énergétique de ces produits.

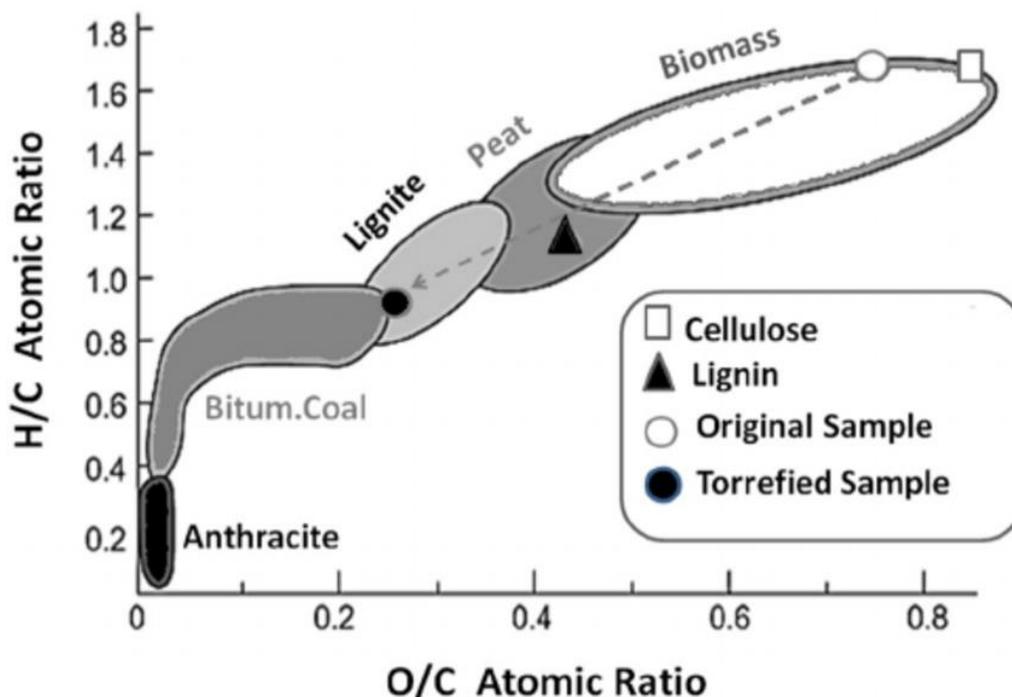


Figure I.6 : Diagramme modifié de Van Krevelen incluant la biomasse

Plus précisément, la dépolymérisation réductrice de la lignine pourrait idéalement converger vers un petit nombre de dérivés aromatiques tels que les monolignols (Figure I.3) ou des analogues du propylcathécol.

De nombreux systèmes de catalyseurs hétérogènes ont été développés et testés avec succès pour la réduction de la lignine. Ces catalyseurs sont essentiellement des alliages de nickel, de molybdène et de cobalt, généralement fixés sur des supports en alumine ou en carbone. Toutefois, en raison de l'hétérogénéité des systèmes catalytiques et celle de la lignine, les réactions nécessitent des conditions de réactions dures pour promouvoir le clivage des liaisons éther ($T = 250\text{ °C}$, $P > 30\text{ bars en H}_2$).⁴⁸ Ces conditions dures entraînent un manque de sélectivité et donnent un mélange de produits aromatiques (mono ou di-aromatiques), difficilement séparables avec des rendements faibles.

Cependant, ces 10 dernières années ont connu des avancées majeures avec, notamment, le développement de méthodes hautement sélectives et avec d'excellents rendements en produits mono-aromatiques (proches du rendement maximum théorique). Dans la partie suivante de l'introduction, nous nous sommes concentrés sur quelques exemples représentatifs des avancées majeures dans la chimie de réduction de la lignine ; ceux qui permettent l'obtention de produits

purs et isolés à partir de ce bio-polymère. Il est remarquable que les systèmes décrits ci-dessous aient aussi été appliqués directement sur le bois. Dans ce dernier cas, la lignine est le premier polymère du bois à réagir. Cette méthode a ouvert la voie à un nouveau domaine de cette chimie appelé « *lignin-first fractionation* ». ⁴⁴

I.2.iii. Dépolymérisation réductrice avec des catalyseurs hétérogènes.

G. Beckham et B. Sels ont très récemment rationalisé les méthodes réductrices et les systèmes qui permettaient d'obtenir de bons rendements en produits mono-aromatiques à partir de la lignine. ^{44, 49} A partir d'une analyse exhaustive de la littérature, ils ont conclu que les principes pour une dépolymérisation efficace de ce biopolymère résidaient dans le piégeage des intermédiaires réactifs i) par un nucléophile ou par hydrogénation *in situ*, ii) par une protection de la lignine *in situ* ou préalable ou encore iii) par un solvant réactif qui, en plus de piéger ces intermédiaires, sera le réducteur amenant les atomes d'hydrogène.

Piégeage des intermédiaires réactifs par hydrogénation : En se basant sur le système de Barta et De Vries, l'équipe de Hensen a amélioré les conditions de réactions pour obtenir d'excellents rendements en produits mono-aromatiques allant jusqu'à 55 m% avec une sélectivité exceptionnelle de 76% vers un dérivé du propylcatéchol. (Figure I.7) Les auteurs de ces travaux ont utilisé du palladium sur charbon (1 mol%) avec du triflate d'aluminium (Al(OTf)₃) en guise d'acide de Lewis. ⁵⁰ Sous une pression de 30 bars d'hydrogène dans le méthanol, le produit aromatique présentant un méthoxy au bout de la chaîne propyle a été obtenu avec un rendement de 42 m% après 2 h à 180°C. Ici, l'hydrogène et le méthanol ont servi de stabilisants pour les intermédiaires réactifs. Récemment, un système d'hydrogénation en conditions acides à base de zinc (Zn(OAc)₂) et de palladium (Pd/C) a permis d'obtenir un produit mono-aromatique avec une sélectivité parfaite et un rendement proche du rendement théorique (54 m%). ⁵¹

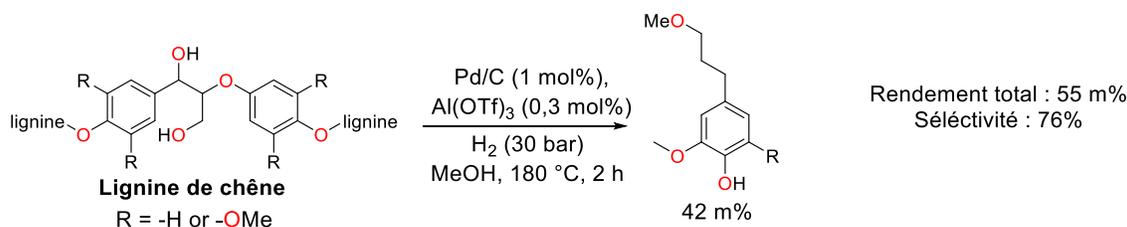


Figure I.7 : Dépolymérisation de la lignine Organosolv de chêne catalysée par le triflate d'aluminium (III) en présence d'hydrogène et d'un catalyseur de palladium (Hensen)⁵⁰

Protections préalables ou in situ de la lignine : Luterbacher *et coll.* ont montré que le bois pouvait être prétraité avec du formaldéhyde, menant à une lignine protégée par des fragments acétals.⁵² Plus particulièrement, les liaisons β -O-4' forment des cycles à 6 chaînons par la condensation de l'alcool en position α et γ sur le formaldéhyde. Cette modification préalable de la lignine permet de supprimer les réactions parasites telles que la repolymérisation des produits aromatiques lors de l'hydrogénolyse. (Figure I.10)

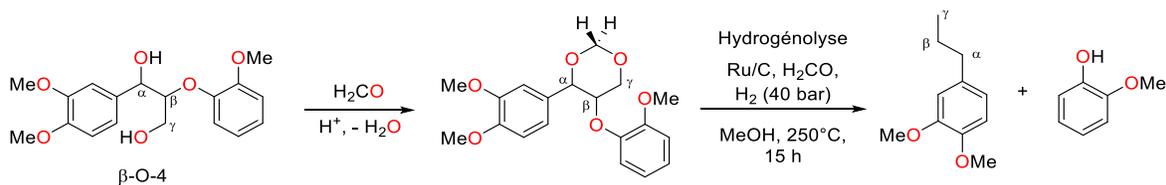


Figure I.8 : Protection d'un modèle de lignine avec du formaldéhyde par Luterbacher *et coll.*⁵²

Ce même groupe a également démontré que cette stabilisation au formaldéhyde pouvait se réaliser *in situ* pendant l'hydrogénolyse de la lignine.⁵² C'est ainsi qu'en présence de ruthénium sur charbon et sous pression d'hydrogène (40 bar), la lignine de bouleau est convertie en un mélange de dérivés mono-aromatiques avec un rendement exceptionnel de 77 m%. Il est remarquable que ce rendement en produits aromatiques soit obtenu directement à partir du bois de bouleau sans aucun traitement préalable.

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

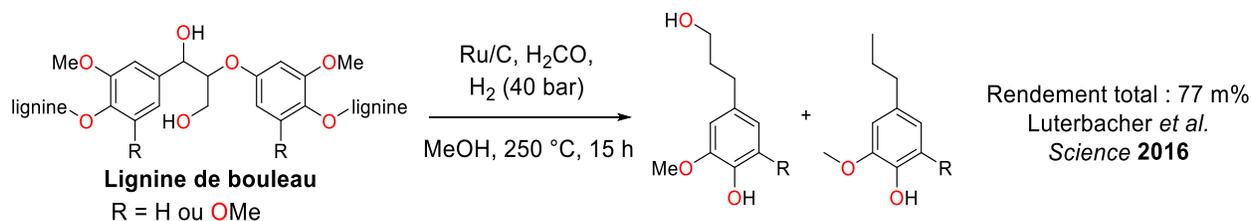


Figure I.9 : Dépolymérisation réductrice de la lignine en présence de formaldéhyde en présence de Ru/C et d'hydrogène.⁵²

Solvolyse et donneurs d'atomes d'hydrogène : Les alcools et les acides sont des alternatives intéressantes à l'utilisation de l'hydrogène car ils ne nécessitent pas l'utilisation de hautes pressions. Ces molécules « donneurs d'hydrogène » sont utilisées à la fois comme solvants de réaction et comme réducteurs et ont un impact important sur la lignine. Par exemple, en 2013, Song *et coll.* ont développé une catalyse élégante utilisant un catalyseur de nickel sur charbon en présence de méthanol comme donneur d'hydrogène.⁵³ Dans des conditions optimisées (200°C, 6 h et 10 bar d'argon), la lignine native de bouleau est efficacement dépolymérisée en propylguaïcol et propylsyringol (présence de 1 et 2 groupements méthoxy sur le cycle aromatique) avec un rendement de 54 m%. (Figure I.10) Pour ces deux composés aromatiques, une sélectivité exceptionnelle de 89% a été obtenue. Il a été proposé que la lignine soit tout d'abord fragmentée en plus petites unités à travers une réaction de solvolyse.



Figure I.10 : Dépolymérisation réductrice de la lignine de bouleau avec un catalyseur de nickel sur charbon et du méthanol comme source d'hydrogène.⁵³

Cette méthanolyse est promue par l'acidité du nickel sur charbon qui permet de rompre certaines liaisons C–O. Les plus petits fragments de lignine sont par la suite hydrogénés en dérivés monomériques du phénol. Il est à noter qu'en plus d'être le solvant et un donneur d'hydrogène, le méthanol est aussi un nucléophile permettant de piéger les intermédiaires réactifs de types cationiques ou cétones comme représenté dans la Figure I.11.

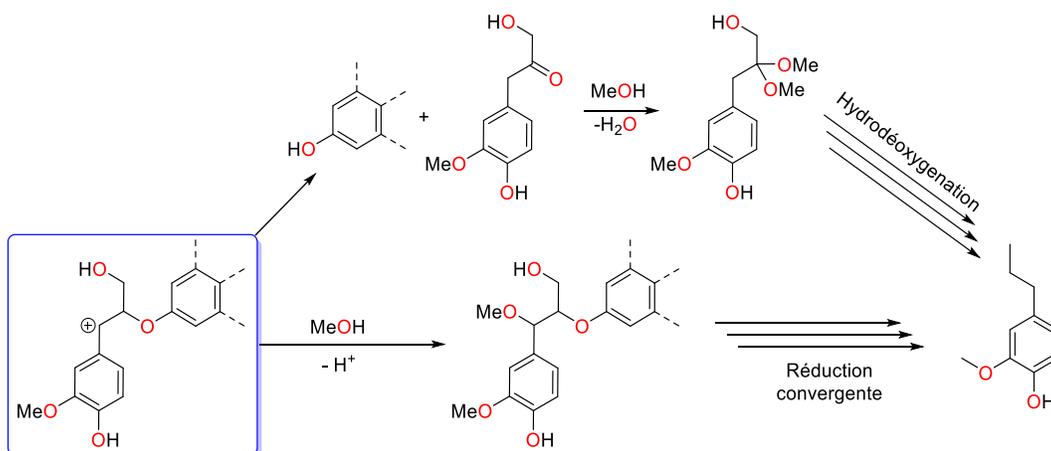


Figure I.11 : Réaction du méthanol piégeant les intermédiaires réactifs de la dépolymérisation de la lignine

Depuis lors, beaucoup de systèmes efficaces pour la récupération de mono-aromatiques par hydrogénation de la lignine utilisent le méthanol comme solvant en combinaison avec une atmosphère d'hydrogène (20 – 60 bar) et d'un catalyseur solide tel que le palladium (Pd/C),⁵⁴ des alliages de nickel et de fer (NiFe/C),⁵⁵ de nickel sur alumine,⁵⁶ de ruthénium,⁵⁷ etc.^{58, 59} D'autres sources hydrogénantes ont été efficacement utilisées comme solvants pour la dépolymérisation de la lignine comme l'éthanol,⁶⁰⁻⁶² l'isopropanol⁶³ ou l'acide formique.^{64, 65}

I.2.iv. Réduction de la lignine en milieu homogène

Mis à part les systèmes de dépolymérisation de la lignine cités ci-dessus, les méthodes de réduction avec un catalyseur hétérogène mènent en général à de faibles rendements et une très faible sélectivité.²⁴ Les origines de cette limitation sont très diverses : la faible interaction de ces deux matériaux hétérogènes, la grande insolubilité de la lignine dans les solvants organiques, la forte hétérogénéité de structure, une importante densité de fonctions oxygénées et la présence de nombreuses impuretés telles que les sucres et les lipides. A cause de ces caractéristiques, la dépolymérisation de la lignine nécessite des conditions de température et de pression très dures.

Un avantage de la catalyse homogène sur la catalyse hétérogène est que les complexes de métaux de transition solubles ont la capacité de pénétrer la structure macromoléculaire de la lignine beaucoup plus facilement que les catalyseurs hétérogènes. La catalyse homogène permet

donc des conditions de réactions à des températures et des pressions plus douces et offre une meilleure chimiosélectivité.^{18,66}

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux systèmes catalytiques en phase homogène impliquant une étape de réduction de polymères oxygénés (lignine ou assimilée). La plupart des systèmes développés pour la réduction de la lignine en solution ont été testés sur des molécules modèles mimant les liaisons de la lignine et un faible nombre de systèmes catalytiques ont été appliqués avec succès à la lignine. Il y a actuellement 3 stratégies principales de réduction de la lignine avec un catalyseur moléculaire. Elles sont présentées ci-après en fonction du réducteur.

Hydrogénation : En 2011, Hartwig et ses collègues ont décrit une catalyse hautement efficace pour la réduction de liaisons aryléther avec un complexe de nickel(II)-SⁱPr généré *in situ* (Figure I.12).⁶⁷ En présence de 2,3 équivalents de tert-butanolate de potassium, le polyphénol mimant les liaisons de la lignine de type 4-O-5' est efficacement destructuré en un mélange de phénol (42,5%) et de benzène (7%) sous 1 atm d'hydrogène.

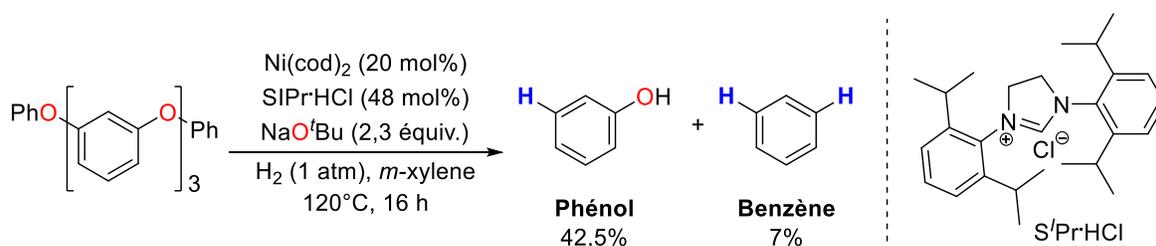


Figure I.12 : Hydrogénation d'un oligomère de phénol mimant des liaisons 4-O-5 de la lignine avec un catalyseur au nickel selon Hartwig *et coll.*⁶⁷

En plus de cet oligomère, de nombreux aryles éthers, méthoxyaryles et méthoxybenzyles ont également été efficacement rompus. La réactivité relative de ces substrats étherés suit l'ordre: Ar–OAr >> Ar–OMe > ArCH₂–OMe. Il est à noter que, sur la base des travaux de Chatani^{68,69} et Martin,^{70,71} le groupe d'Hartwig a également utilisé du triéthylsilane Et₃SiH ou plusieurs hydrures d'aluminium à la place de H₂ pour réaliser de telles coupures de la liaison C(sp²)-O. Quel que soit le réducteur, les tentatives de réduction de lignines avec ces systèmes catalytiques ont échoué. Il est probable que la grande quantité de fonctions alcools à la surface de la lignine chélate le complexe de Ni et désactive complètement le catalyseur.

En 2009, Ragauskas *et coll.* ont étudié plusieurs nouvelles méthodes de dépolymérisation en phase homogène de la lignine de pin (lignine éthanosolv) sous atmosphère de dihydrogène. Les complexes de ruthénium (II) et de rhodium (II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ont été considérés pour catalyser cette réaction sous une pression de 49 atm d'hydrogène à 175°C.⁷² Le complexe $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ s'est avéré le catalyseur le plus actif et a permis une diminution de 12,2% de la masse molaire moyenne (Mw) du polymère de 2440 à 2100 g.mol⁻¹. Cette diminution de Mw correspond à une réduction du degré de polymérisation (DP = nombre de monomères moyens dans un polymère) de la lignine de 12 à 10-11 unités mono-aromatiques. L'analyse de la distribution de masses moléculaires a indiqué une augmentation de la fraction de faible masse moléculaire (200-300 g.mol⁻¹) correspondant aux produits mono-aromatiques ou diaromatiques.

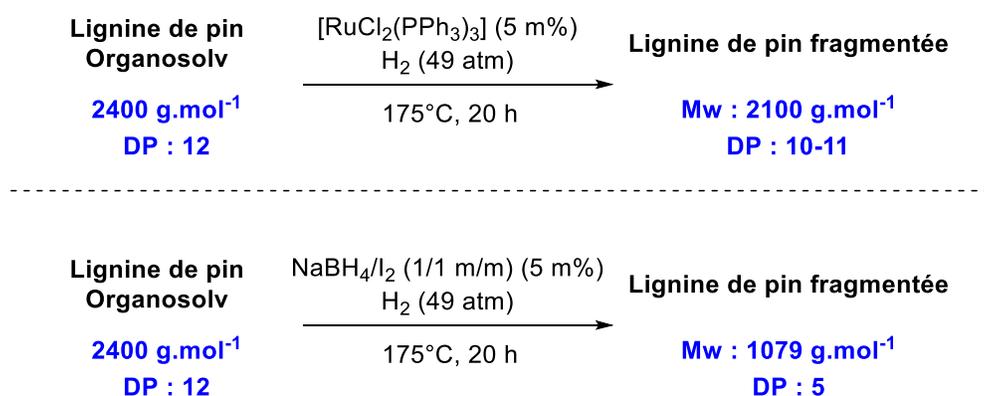


Figure I.13 : Dépolymérisation réductrice de la lignine en présence d'hydrogène avec un catalyseur de ruthénium et le système NaBH₄/I₂ selon Ragauskas.⁷²

Dans cette étude, les meilleures performances catalytiques ont été obtenues avec un mélange borohydrure/iode (NaBH₄/I₂ 1/1 m/m) conduisant à une diminution de 55% de la Mw (de Mw = 2400 g.mol⁻¹ à Mw = 1079 g.mol⁻¹; Dp = 5 unités aromatiques) et une quantité significative de composés mono-aromatiques. Néanmoins, aucun produit n'a été isolé du mélange réactionnel et le mécanisme de la réaction n'est pas connu.

Dépolymérisation neutre d'un point de vue redox : En 2010, Ellman et ses collaborateurs ont développé une approche élégante du clivage catalytique des liaisons C(sp³)-O d'éthers des modèles de lignine avec un catalyseur à base de ruthénium(II) en conditions neutres

d'un point de vue de l'oxydo-réduction. Cette stratégie se base sur un processus de transfert d'hydrogène intramoléculaire (appelé « *borrowing hydrogen* » en anglais ou *hydrogénation par auto-transfert*) qui implique une oxydation générant H₂ suivie d'une hydrogénation. En présence de quantité catalytique de [RuH₂(CO)(PPh₃)₃]⁷³ et de Xantphos (4,5-Bis(diphénylphosphino)-9,9-diméthylxanthène), le modèle de liaison β-O-4' PhCH(OH)CH₂OPh est facilement converti en acétophénone (93%) et phénol (84%). La réaction fait intervenir la déshydrogénation de l'alcool benzylique en cétone produisant ainsi du H₂ qui sera ensuite réintégré dans la liaison éther menant à la scission de cette liaison. Dans des conditions catalytiques similaires ([Ru] et ligand, 5 mol%), le polymère PHPE mimant la lignine (poly(hydroxyphényléthanol)) donne quantitativement la 4-hydroxyacétophénone (Figure I.14). James et son groupe ont montré que le catalyseur actif était l'espèce de Ru(0), [Ru(CO)(PPh₃)(Xantphos)].⁷⁴

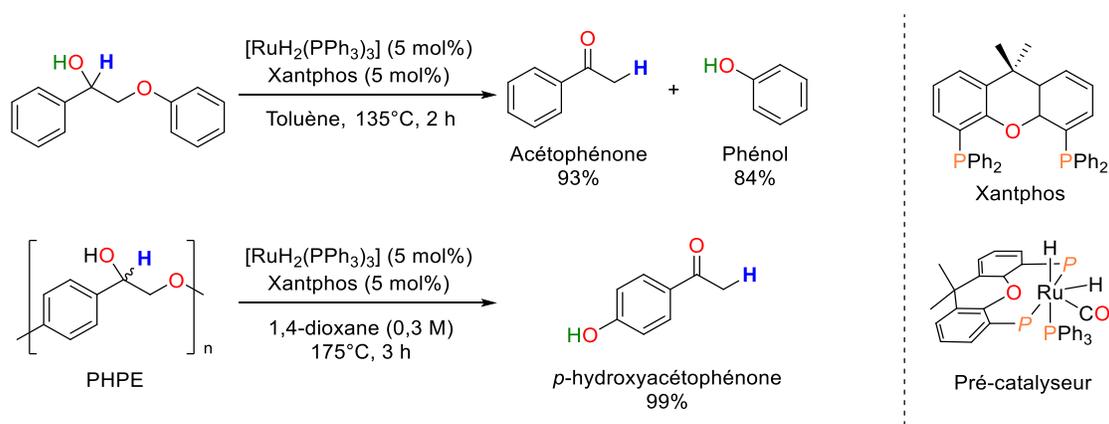


Figure I.14 : Réduction d'un modèle β-O-4' et d'un polymère PHPE avec un catalyseur de ruthénium selon Bergman et Ellman.⁷³

Le mécanisme de la réaction a été décrit par le groupe de Beckham.⁷⁵ La voie de réaction la plus favorable calculée par DFT est présentée en Figure I.15 et montre une réaction tandem de déshydrogénation de la fonction alcool et du clivage réducteur des liaisons éther par le catalyseur ruthénium-xantphos. Le cycle catalytique débute par une élimination réductrice du complexe [Ru(H)₂(CO)(PPh₃)(Xantphos)] pour former du dihydrogène et l'espèce active [Ru(CO)(PPh₃)(Xantphos)]. Une addition oxydante du complexe dans la liaison O–H de l'alcool se produit alors et l'espèce alcoolate-hydrure de ruthénium (II) évolue par β-élimination (abstraction du H_α du modèle β-O-4') et élimination réductrice de H₂ pour former une espèce

Ru(0). Ce complexe est en équilibre avec le complexe d'énolate de ruthénium(II). Ce complexe permet la coupure de la liaison β -O-4' par addition oxydante dans la liaison C(sp³)-O de la liaison éther.

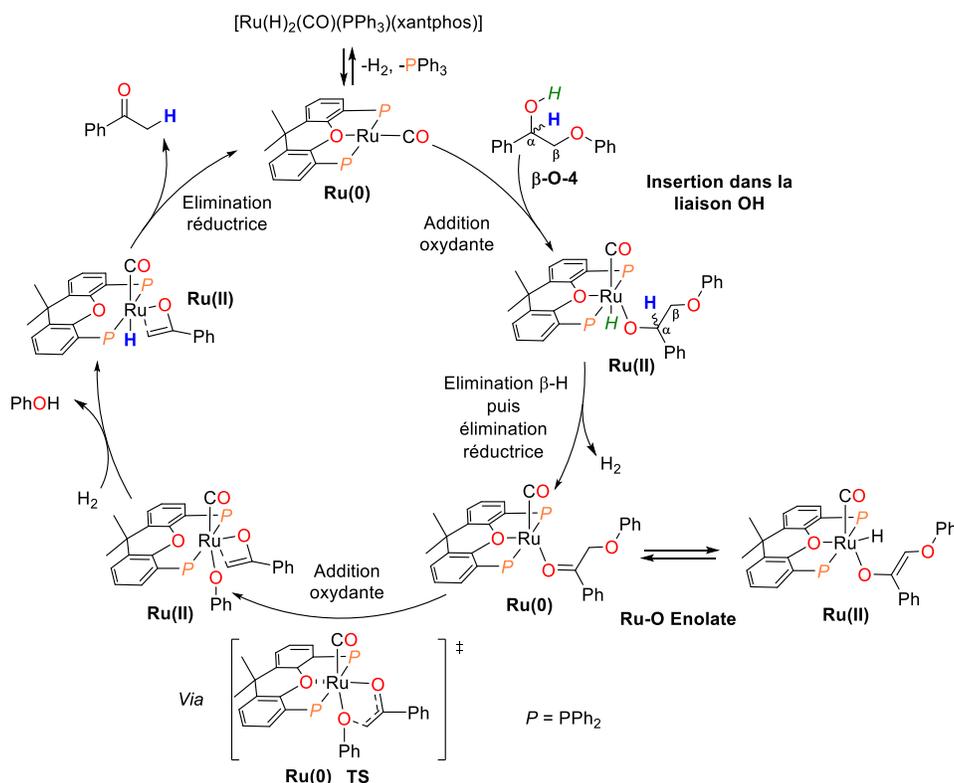


Figure I.15 : Mécanisme de la coupure neutre rédox d'un modèle de lignine par le complexe $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{xantphos})]$ proposé par Beckham *et coll.*⁷⁵

Les calculs de DFT révèlent une structure inhabituelle de l'état de transition à 5 centres pour l'étape d'addition oxydante du complexe de Ru(0) dans l'énol induisant la rupture de la liaison C(sp³)-O (noté TS dans la Figure I.15). Cet état de transition noté TS mène à un complexe phénolate métallacycle de Ru(II). Cette étude montre aussi une préférence cinétique significative pour l'ordre de libération du produit du catalyseur, *e.g.* d'abord la libération du phénol puis de l'acétophénone. Il est à noter que dans cette étude, ce chemin réactionnel a été comparé aux mesures cinétiques, et l'accord est excellent entre les barrières d'activation prédites et mesurées.

James *et coll.* ont observé la formation de complexes correspondant à l'énolate de ruthénium (proche de l'état de transition cyclique à 5 chaînons lors de tentatives de coupures de

modèles plus réalistes de la lignine.⁷⁴ Alors que le modèle simple de β -O-4' (sans fonction γ -OH Figure I.16, haut) est clivé en dérivés acétophénone et guaiacol (2-méthoxyphénol) avec d'excellents rendements, la présence d'un groupe γ -OH dans les modèles plus complexes de β -O-4', inhibe leur hydrogénéolyse. Ce comportement est dû à une coordination des fonctions hydroxyles du modèle au catalyseur menant à la formation de métallacycles inactifs dans la réaction de coupure de liaisons éthers (Figure I.16, bas). Ces différents complexes présentés en Figure I.16 ont été isolés indépendamment et caractérisés par leur structure cristalline.

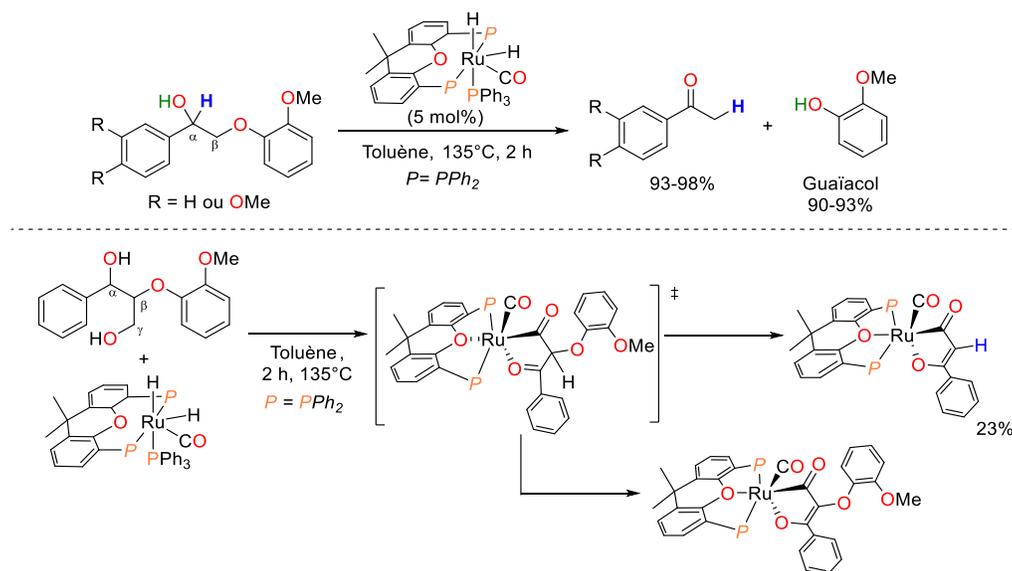


Figure I.16 : Essais de réduction de modèles β -O-4' avec le système Ru(II)/Xantphos par James *et coll.*⁷⁴

James et coll. ont également essayé de dépolymériser plusieurs sortes de lignine en employant les mêmes conditions neutres d'un point de vue redox que pour la coupure des modèles β -O-4'. Plusieurs types de lignine extraits selon des procédés industriels ont été testés comme la lignine alcaline (Aldrich), la lignine Kraft (MeadWestvaco Corp.) ainsi qu'une lignine provenant de la société Lignol Energy Corp. Aucune réactivité du système [RuH₂(CO)(PPh₃)–(Xantphos)] n'a été observée sur ces dernières lignines (Figure I.17). Les auteurs en ont conclu que, comme pour les modèles les plus complexes de la liaison β -O-4', la présence de fonctions γ -OH supplémentaires inhibe la catalyse. Récemment, James et son groupe ont observé en RMN ¹H les signaux de fragments aromatiques lors du traitement de la lignine Kraft, préalablement

acétylée dans les conditions d'hydrogénolyse décrites pour les molécules modèles. Aucun produit n'a cependant pu être caractérisé (Figure I.17).⁷⁶

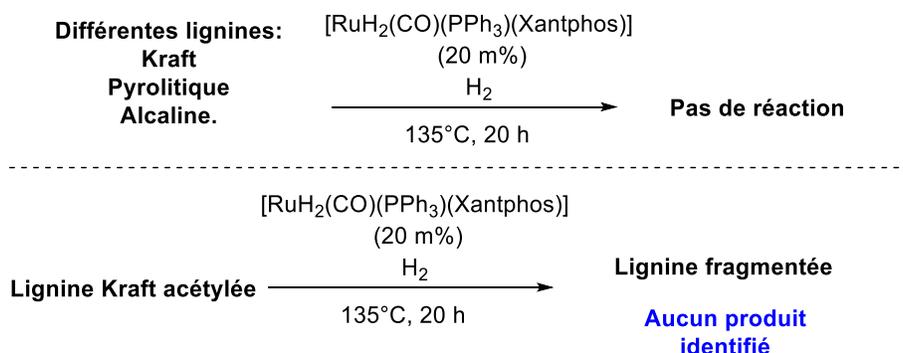


Figure I.17 : Essai de dépolymérisation de la lignine par hydrogénolyse avec le catalyseur $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Xantphos})]$.⁷⁶

En 2014, le groupe de Jameel rapporte que l'hydroxyde de potassium (KOH) peut se substituer au ligand Xantphos pour cliver efficacement la liaison $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ en présence de Ru(II).⁷⁷ Les complexes $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ et $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ en présence de KOH présentaient la meilleure activité catalytique. La base influencerait en effet la formation d'un intermédiaire énolique nécessaire au clivage C–O.

En 2013, Leitner, Klankermayer et leurs collaborateurs ont développé de nouveaux catalyseurs au ruthénium pour effectuer la coupure de liaison $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ d'éthers, en particulier ceux de modèles de lignine, en combinant $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{méthallyle})_2]$ (COD = 1,5-cyclooctadiène, méthallyle = $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$) avec deux ligands phosphine Triphos1 et Triphos2 (Triphos1 = tris (diphénylphosphinoéthyl)phosphine ; Triphos2 = bis(diphénylphosphinoéthyl)phénylphosphine) (Figure I.18).⁷⁸

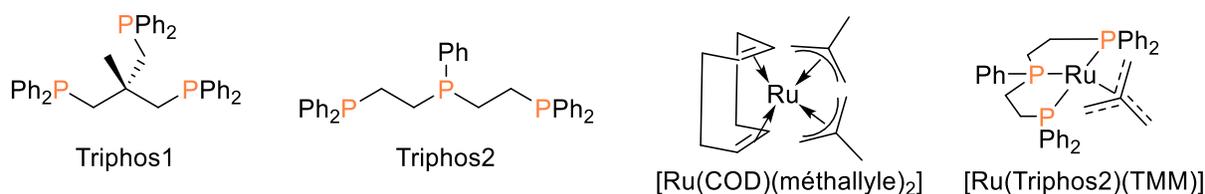


Figure I.18 : Phosphines polydentées utilisées par Leitner et Klankermayer.⁷⁸

Ils ont identifié le vrai catalyseur comme étant l'espèce $[\text{Ru}(\text{Triphos2})(\text{TMM})]$ (TMM = triméthylèneméthane) (Figure I.19). En présence de 5 mol% de $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{méthallyl})_2]$ et de Triphos1 ou Triphos2 dans le toluène, le modèle de lignine a été facilement converti en 2 heures en phénol et acétophénone par clivage de la liaison éther. Si les deux catalyseurs $[\text{Ru}(\text{Triphos})(\text{TMM})]$ se sont révélés efficaces, les meilleurs rendements en composés monoaromatiques ont été obtenus avec le ligand Triphos2 (Figure I.19).⁷⁹

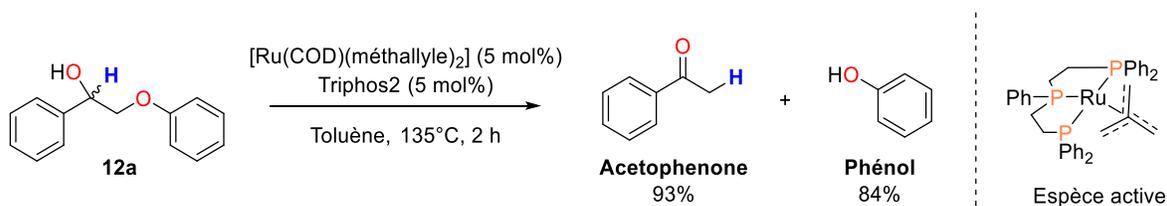


Figure I.19: Coupure rédox d'un modèle de liaison β-O-4' développée par Leitner et Klankermayer.⁷⁹

Le mécanisme est probablement similaire à celui proposé pour le complexe $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Xantphos})]$ de Ellmann (Figure I.15). Bien que le catalyseur $[\text{Ru}(\text{Triphos2})(\text{TMM})]$ se soit révélé hautement actif pour la scission de liaisons β-O-4' dans les molécules modèles, la dépolymérisation de la lignine avec ce système n'a pas démontré de résultats probants.⁸⁰ En effet, en l'espace de 24 h à 160°C sous atmosphère d'hydrogène, le poids molaire moyen de la lignine de hêtre a diminué de 22% ($M_w = 4300 \text{ g.mol}^{-1}$ à 3352 g.mol^{-1}), ce qui correspond à une évolution du degré de polymérisation de 21 à 17. L'analyse des produits de la réaction, obtenus avec un rendement de 5,2 m%, ont mis en évidence la présence de dérivés mono-aromatiques de phénols, de composés aldéhydiques et cétoniques dérivés des précurseurs de coniféryle et de sinapyle. Cependant, aucun produit pur n'a été isolé à partir de ce mélange complexe.

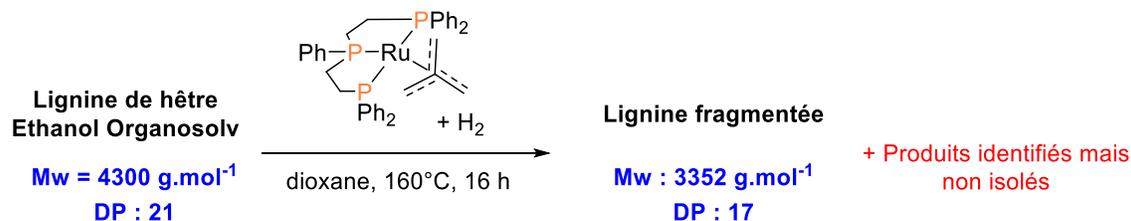


Figure I.20 : Essai de dépolymérisation de la lignine organosolv issue du hêtre par le système $[\text{Ru}(\text{Triphos2})(\text{TMM})]$.⁸¹

Hydrosilylation : Les hydrosilanes sont des réducteurs organiques liquides et faciles à manipuler, couramment utilisés à la place de H₂ dans les réactions de réduction. Certains déchets de l'industrie des silicones, tels que le polyméthylhydrosiloxane (**PMHS**) et le tétraméthylidisiloxane (**TMDS**) présentent un grand intérêt car ils sont peu coûteux (**PMHS** 0,01 € / mmol silane), stables à l'air et non toxiques.⁸² Contrairement à la molécule H₂ apolaire, la polarité de la liaison Si^{δ+} - H^{δ-} facilite l'activation de l'hydrosilane mais aussi le transfert d'hydrure sur des substrats insaturés. De plus, la liaison Si-H (BDE = 90 kcal.mol⁻¹)⁸³ est moins énergétique que celle de l'hydrogène (BDE = 104 kcal.mol⁻¹).⁸⁴ Enfin, lors de la réduction de fonctions oxygénées avec l'hydrosilane, la formation d'une liaison C-H et d'une liaison Si-O est la force motrice de cette réaction. Tout cela fait des hydrosilanes des réducteurs cinétiquement et thermodynamiquement favorisé par rapport à l'hydrogène.

Ces caractéristiques des hydrosilanes ont incité Cantat et Feghali à évaluer leur capacité à dépolymériser la lignine. En 2014, ils ont décrit un système d'hydrosilylation d'une série de composés modèles de la lignine impliquant des liaisons β-O-4' à travers une activation électrophile du silane promue par l'acide de Lewis B(C₆F₅)₃.⁸⁵ Dans des conditions douces (à température ambiante), les composés ont été transformés en phénol et en alcools primaires en utilisant des hydrosilanes en tant que sources réductrices (Et₃SiH, **PMHS** et **TMDS**). (Figure I.21)

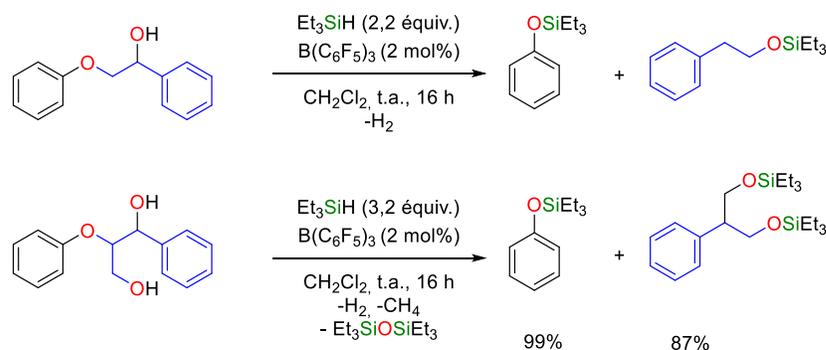


Figure I.21: Hydrosilylation de composés modèles de lignine promue par le B(C₆F₅)₃ selon Cantat *et coll.*⁸⁵

Brook *et coll.* ont appliqué cette méthode à la lignine. À l'aide de **PMHS** et de pentaméthylidisiloxane (**PMDS**), la lignine Kraft traitée par sonication a été solubilisée et déconstruite dans le toluène à 50°C en l'espace de 3 h.⁸⁶ Les analyses des produits de la réaction

montrent une large distribution de poids moléculaire compatible avec l'hydrosilylation du polymère. Les lignines de résineux se solubilisent partiellement (environ 30% de la masse de lignine) en présence de catalyseur à base de bore (10 m%) et 410 m% de triéthylsilane, mais elles ne réagissent pas avec **PMHS** et **PMDS**. Cependant, ces deux derniers silanes se sont montrés très efficaces pour la dépolymérisation de lignines de feuillus. Les lignines de bois durs sont presque complètement solubilisées (95%) avec du **PMDS** (482% en masse) et 10 m% de catalyseur et l'analyse de la fraction soluble révèle des fragments de lignine silylés ayant des masses inférieures à $600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces masses correspondent à des fragments impliquant de 3 à 8 unités mono-aromatiques. Cependant, aucun produit n'a été isolé ou clairement caractérisé.

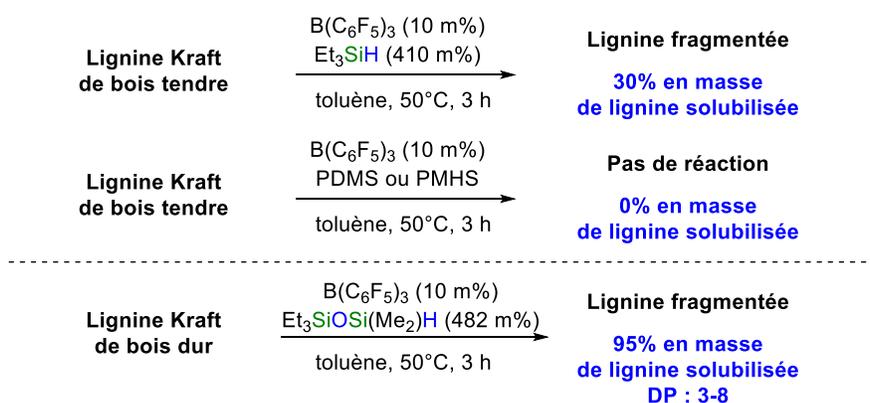


Figure I.22 : Essais de dépolymérisation de lignines en présence d'hydrosilanes et du catalyseur $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ par Brook *et coll.*⁸⁶

Cantat et Feghali ont appliqué leur procédé organocatalytique de dépolymérisation réductrice convergente à 15 échantillons réels de lignine.⁸⁷ Le catalyseur $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ en présence de triéthylsilane convertit efficacement à température ambiante une série de lignines organosolv Formacell de résineux et de feuillus en une gamme étroite de dérivés phénoliques silylés à partir desquels des produits purs ont pu être isolés pour la première fois. Ainsi, avec 305 m% de triéthylsilane et de 25 m% $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, la masse moléculaire moyenne de la lignine de pin est passée de $952 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $268 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La technique GC indique la formation d'un seul propylcatéchol silylé dérivé du coniféryle (deux groupes MeO sur l'aromatique) isolés par colonne chromatographique à 24 m% (Figure I.23). Le traitement de différentes essences de lignines de résineux donne également le même produit unique avec des rendements allant de 18 à 25 m%. A partir de la lignine de feuillus, une dépolymérisation réductrice a permis d'obtenir un

mélange de deux composés mono-aromatiques dérivés du coniféryle et du synapyle (aromatiques substitués par deux ou trois groupes méthoxy). Le composé mono-aromatique prédominant est le dérivé synapyle et est isolé à 23-51 m% alors que le dérivé coniféryle n'est obtenu qu'à 6-15 m%.

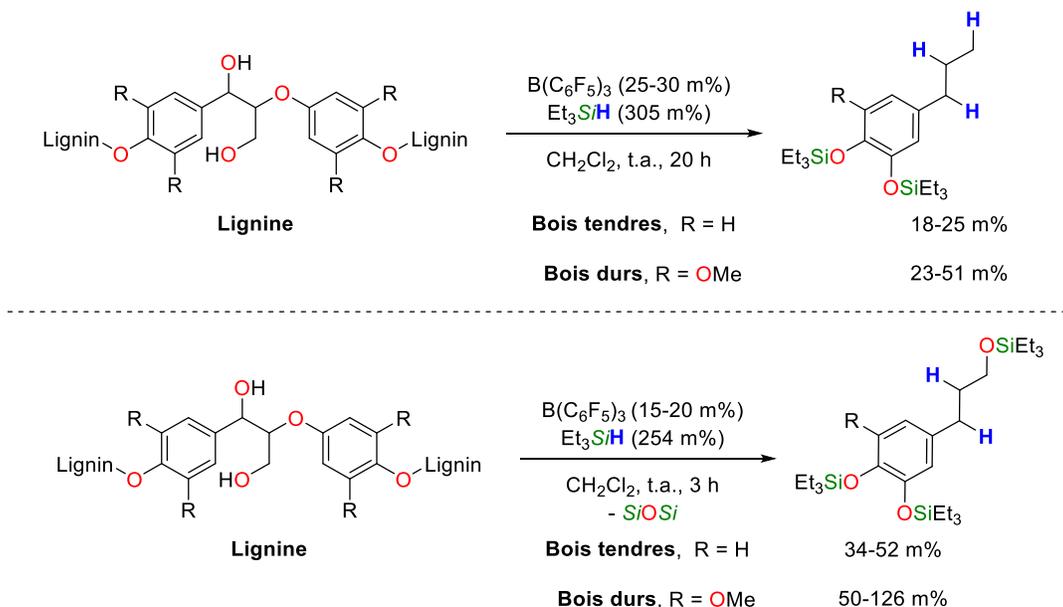


Figure I.23 : Hydrosilylation convergente de la lignine catalysée par le $B(C_6F_5)_3$ selon Cantat *et coll.*⁸⁷

Cette bonne sélectivité peut être expliquée par le mécanisme de la réaction d'hydrosilylation. Le catalyseur $B(C_6F_5)_3$ est un acide de Lewis activant l'hydrosilane. En effet, le $B(C_6F_5)_3$ active l'hydrosilane formant une espèce coordonnée $\eta^1-\sigma$ (Si-H).^{88, 89} Ce complexe est capable de réagir avec une molécule oxygénée (cétones, dérivés d'acides carboxyliques, alcools ou encore éthers) pour former un oxonium silylé et un hydrure de bore. L'oxonium ainsi généré est un électrophile très réactif qui est réduit par l'hydroborate $[H-B(C_6F_5)_3]^-$. (Figure I.24) Récemment, le groupe d'Oestreich a montré que cette activation de l'hydrosilane passait par une substitution nucléophile concertée (S_N2) sur le centre silicium notée $S_N2@Si$ sur la Figure I.24.⁹⁰ C'est d'ailleurs cette étape qui est l'étape cinétiquement déterminante (RDS). Bien que la formation de l'oxonium ne soit pas thermodynamiquement favorisée, la réduction rapide de cet intermédiaire instable permet de déplacer l'équilibre de formation et permet ainsi la catalyse en régénérant le catalyseur de bore.

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

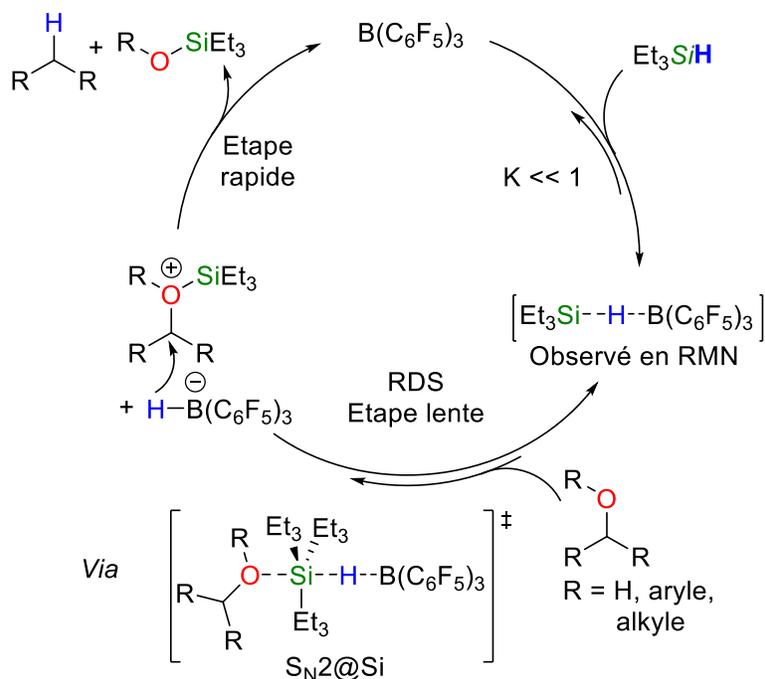


Figure I.24 : Mécanisme d'hydrosilylation de liaisons C(sp³)-O catalysé par le B(C₆F₅)₃.

Lorsque cette réaction est appliquée à la lignine, l'étape de transfert d'hydrure est très rapide devant la formation de l'oxonium. Cette différence de réactivité permet de piéger les intermédiaires réactifs tels que les cations éventuels qui pourraient se former par déhydroxylation de la lignine (Figure I.25). *In fine*, cette différence de vitesse de réaction permet d'éviter le phénomène de repolymérisation de la lignine avec formation de liaisons C–C.

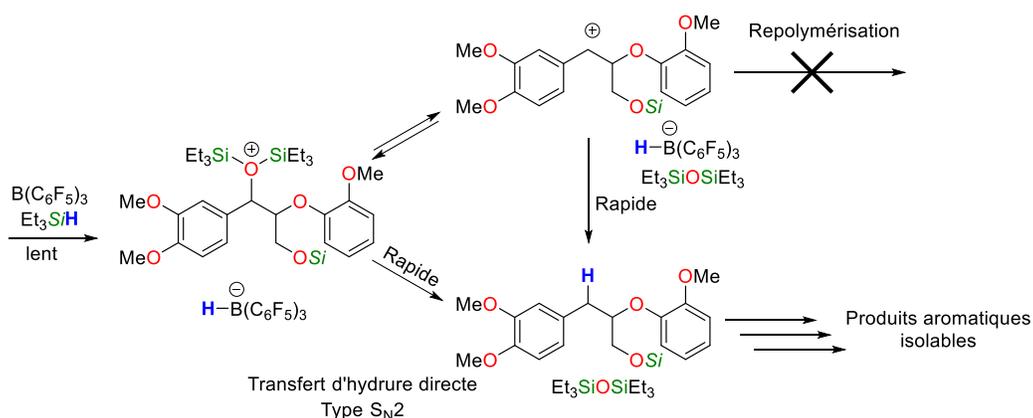


Figure I.25 : Différentes voies proposées pour la réduction de liaisons β-O-4' de la lignine.

I.2.v. Observations sur l'état de l'art

Cet état de l'art exhaustif sur les voies de réduction de la lignine en phases homogènes (ou polymères assimilés) permet de tirer des conclusions importantes.

Tout d'abord, la structure polymérique complexe, hétérogène et fonctionnellement dense empêche les catalyseurs hétérogènes et/ou homogènes d'accéder aux sites réactifs, ce qui nuit à une dépolymérisation efficace. En catalyse homogène, il paraît clair que la grande densité de fonctions hydroxyles de la lignine empoisonne aussi le catalyseur, par exemple, par chélation comme observé avec le système Ru/Xantphos de Bergman et Ellman.⁷³

Cette désactivation du catalyseur peut également être induite par les impuretés contenues dans la matrice de la lignine et issues du procédé d'extraction. Ces impuretés sont essentiellement des traces d'eau, de soufre et de métaux mais aussi les glycosides restants, issus de la cellulose et l'hémicellulose, ou encore des acides gras.⁴⁰

De plus, la plupart des méthodes homogènes de dépolymérisation de la lignine ont été testées sur des modèles de liaisons β -O-4' chimiquement purs. Les méthodes qui ont pu être extrapolées à la lignine sont rares et nécessitent typiquement des conditions de réactions (température, pression de H₂, temps, etc) beaucoup plus dures que pour les modèles de lignine.

Finalement, la plupart des méthodes efficaces pour la dépolymérisation de la lignine mènent à un mélange complexe de produits difficilement séparables. Dans l'optique de développement de bio-raffineries, ces mélanges sont une limitation importante car les étapes de purification de produits sont un frein à la viabilité économique. Cette idée a été énoncée ainsi par G. Beckham « There is a world of difference between a valuable mixture of chemicals and a mixture of valuable chemicals » (Art Power).⁹¹

Les méthodes catalytiques décrivant le clivage réducteur ou rédox de la lignine en phases homogènes sont donc rares et souvent peu efficaces. Seule l'hydrosilylation décrite par notre laboratoire a démontré une efficacité (rendement et sélectivité) exceptionnelle pour l'isolement de composés mono-aromatiques purs à partir de la lignine. C'était d'ailleurs le premier exemple de la littérature permettant l'isolement de produits purs à partir de ce bio-polymère.⁸⁷

Cependant, la stabilité du catalyseur semble fortement liée à la présence d'impuretés et à la nature des solvants. Il est également très sensible à l'air et à l'humidité. Par conséquent, la dépolymérisation de la lignine requiert une quantité importante de catalyseur boré (jusqu'à

30 m% soit 10 mol%) et celui-ci ne présente aucun avantage économique par rapport aux complexes métalliques car il est aussi cher, sinon plus cher que la plupart des métaux précieux. ($B(C_6F_5)_3 \sim 110 \text{ €/mmol}$, $[Ir(COD)Cl]_2 \sim 40 \text{ €/mmol}$, COD = 1,5-cyclooctadiene (Sigma-Aldrich)). Enfin, $B(C_6F_5)_3$ est peu sélectif et l'obtention sélective de produits aromatiques présentant une fonctionnalité sur la chaîne propyle est difficile (Figure I.23). Des catalyseurs plus stables et plus sélectifs sont donc nécessaires pour étendre le potentiel de cette dépolymérisation hydrosilylante de la lignine.

Le complexe pinceur à base d'iridium(III) dit complexe de Brookhart est un catalyseur bien connu pour l'hydrosilylation de liaisons $C(sp^3)-O$ simples et $C=O$ doubles.⁹²⁻⁹⁶ (Figure I.26) Notamment, le groupe de Brookhart a démontré que le catalyseur **1** pouvait cliver efficacement les liaisons $C(sp^3)-O$ de molécules d'alkyléthers pour produire des éthers de silyles et des alcanes.⁹² Les études mécanistiques de la réaction d'hydrosilylation catalysée par le complexe **1** ont montré qu'il y avait une grande similarité entre le $B(C_6F_5)_3$ et le catalyseur de Brookhart.⁹⁷⁻⁹⁹

Ces catalyseurs, tous deux acides de Lewis, sont maintenant fréquemment comparés en raison de leur mode d'activation similaire électrophile du silane.⁹⁷ Comme le montre la Figure I.26, les deux systèmes activent les silanes en formant initialement une espèce coordonnée $\eta^1-\sigma(Si-H)$.¹⁰⁰ Ces intermédiaires réagissent avec une molécule oxygénée (cétones, dérivés d'acides carboxyliques, alcools, éthers ...) pour générer un oxonium et le catalyseur hydrure comme pour le $B(C_6F_5)_3$ (cf. Figure I.24).¹⁰¹

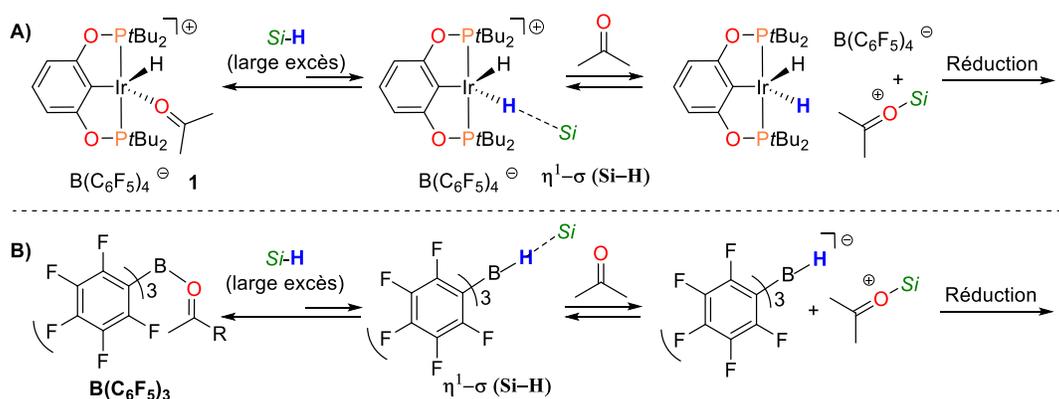


Figure I.26 : Activations électrophiles de l'hydrosilane promues par le catalyseur de Brookhart (A) et le $B(C_6F_5)_3$ (B)

Ces deux catalyseurs sont très actifs malgré leur forte oxophilie. Le groupe de Gagné a d'ailleurs montré que ces deux catalyseurs étaient capables de réduire des dérivés glycosidiques en alcanes.^{98, 99} (Figure I.27) Ces travaux démontrent que la présence de divers sites et/ou fonctionnalités coordinantes (ici des hydroxyles) n'altère pas la réactivité de ces deux catalyseurs. Le comportement chimique similaire de **1** et $B(C_6F_5)_3$ nous a mené à comparer leur stabilité dans les réactions de réduction de liaisons $\alpha-O-4$ et $\beta-O-4$ aussi bien sur des modèles que sur des échantillons de lignines réelles.

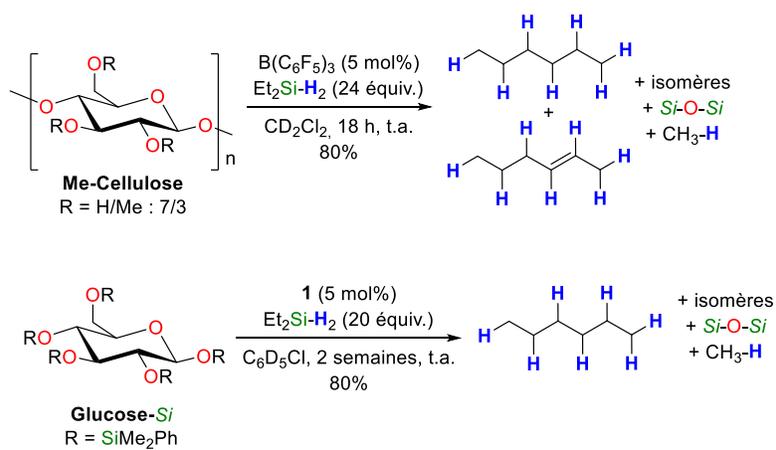


Figure I.27 : Hydrosilylation de la méthylcellulose avec $B(C_6F_5)_3$ et du glucose persilylé avec le catalyseur **1**

I.3. Résultats et discussions

I.3.i. Hydrosilylation de modèles de lignine avec Et_3SiH et le catalyseur de Brookhart

L'efficacité du complexe d'iridium dans la coupure catalytique de liaisons α -O-4' et β -O-4' a été tout d'abord évalué sur les modèles de lignine, présentés précédemment. A température ambiante, le traitement du benzyl phényl éther en présence de 1.2 équivalent de triéthylsilane et de 2 mol% de catalyseur a mené efficacement à l'hydrosilylation sélective de la liaison $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ avec la formation du composé **4** comme produit majoritaire (92%) ainsi que de toluène et de phénoxysilane **3a** (<5%) (Figure I.28). Il est à noter que la liaison $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-O}$ du composé **2** est conservée au cours de la réaction, conformément aux précédents résultats du groupe de Brookhart.⁹² Le composé **4** est un produit diarylique qui est vraisemblablement le résultat d'une alkylation de type Friedel-Craft de **3a** avec un intermédiaire cationique PhCH_2^+ (issu de la désoxygénation du substrat **2** avec un cation silylium). Le produit **4** présente deux isomères résultant d'une alkylation du phénoxysilane en position *ortho* et *para* qui sont facilement différenciables en RMN ^{13}C par le déplacement chimique des groupements méthylènes $\delta_{\text{C}}[-\text{CH}_2- (o\text{-4})] = 36,7$ ppm et $\delta_{\text{C}}[-\text{CH}_2- (p\text{-4})] = 41,3$ ppm

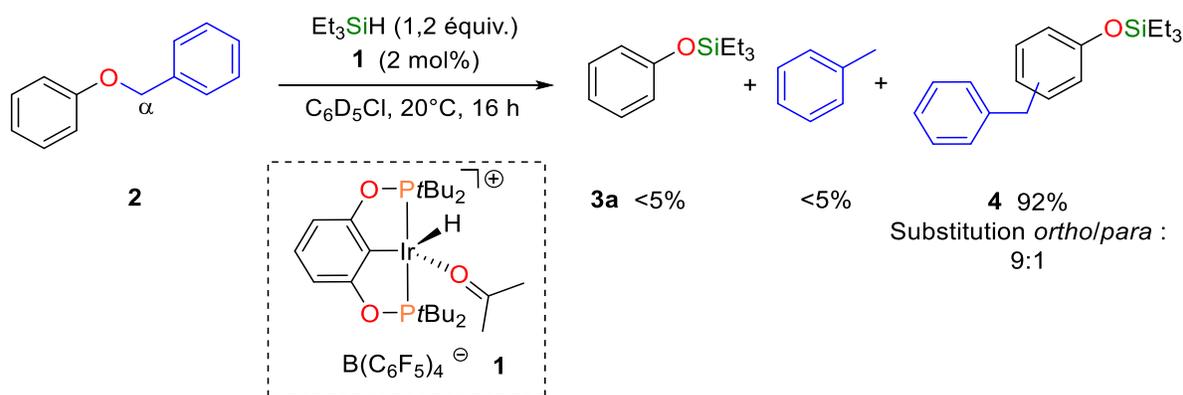


Figure I.28 : Coupure réductrice d'un modèle simple α -O-4' **2** avec Et_3SiH et le catalyseur **1**

La RMN montre clairement que l'isomère majoritaire du produit **4** est le (2-benzylphénoxy)triethylsilane (*o*-**4**). Il est à noter qu'aucune réaction de Friedel-Craft avec le solvant n'a été observée. La chimio- et régio-sélectivité de cette substitution électrophile aromatique (S_EAr) indique qu'un processus intramoléculaire est favorisé par rapport à une réaction intermoléculaire. En effet, le groupement siloxy ($OSiEt_3$) est un groupement encombrant qui défavorise la formation de l'intermédiaire de Wheland en position *ortho*.

Les molécules **5** et **7** sont des modèles simples de lignines comportant une liaison β -O-4' avec un groupe hydroxyle en position α pour les composés **5a** et **5b** et deux groupes hydroxyles en position α et γ dans le modèle le plus réaliste **7**. Au contraire du modèle **2**, aucune rupture de liaison C–O n'est observée quand les composés **5a/b** et **7** sont exposés à 2 mol% du catalyseur **1** avec un excès de silane ($Et_3SiH > 5$ équivalents) à température ambiante. Seule la silylation déshydrogénante des fonctions hydroxyles est observée. Cependant, en chauffant le milieu réactionnel à 70°C, le composé **5a** réagit avec 3 équivalents de Et_3SiH en présence de 2 mol% de **1** pour donner les dérivés silylés du phénol **3a** et du phényléthanol **6** avec un rendement de 92% (Figure I.29).

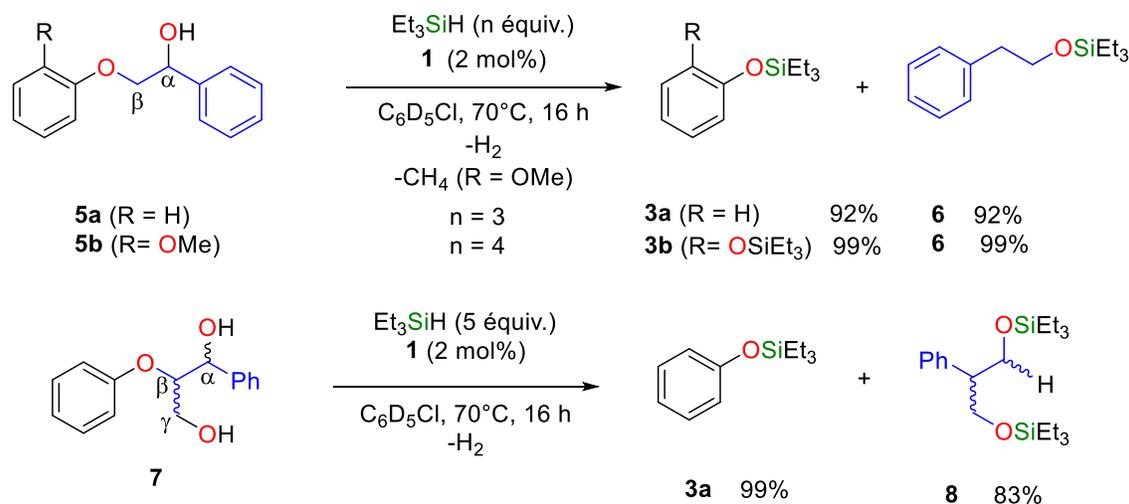


Figure I.29 : Coupure réductrice de modèles simples β -O-4' **5a** et **5b** et du modèle **7** avec Et_3SiH et le catalyseur **1**.

A l'instar du composé **5a**, le dérivé coniféryle **5b** a été converti en catéchol silylé **3b** et en composé **6** avec un rendement de 99%, quand 4 équivalents de Et_3SiH sont utilisés. L'hydrogène H_2 et le méthane CH_4 sont observés en GC comme co-produits de cette coupure réductrice du

modèle **5b**. La coupure des liaisons β -O-4' dans les modèles **5a** et **5b** se déroule aussi avec d'autres hydrosilanes tels que le diéthylsilane (Et_2SiH_2), ou des hydrosilanes polymériques comme le polyméthylhydrosiloxane (PMHS), ou le tetraméthylidisiloxane (TMDS). Cependant, à cause de la présence de nombreuses liaisons Si-H dans ces derniers, les analyses des produits sont compliquées et souvent inexploitable par la présence d'un grand nombre de produits silylés (produits mono-, di-, tri-silylés ou produits cycliques).

Dans des conditions analogues, le modèle **7** a été converti avec succès en **3a** et en dérivé **8** avec d'excellent rendements, 99 et 83% respectivement. Comme précédemment, cette réaction opère *via* l'hydrosilylation des liaisons O–H et des liaisons $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--O}$ (Figure I.29). Alors que le catalyseur de Brookhart a démontré son efficacité pour la coupure des liaisons $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--O}$ dans les modèles **3**, **5a/b** et **7**, les éthers silylés primaires **6** et **8** résultant de ces réactions de coupure des liaisons β -O-4' ne sont pas touchés. Ces observations sont cohérentes avec les résultats d'hydrosilylation de liaisons C–O des éthers reportés par le groupe de Brookhart.⁹² En effet, le catalyseur à base d'iridium est sensible à l'encombrement stérique. Le groupement Et_3Si –engendre une gêne stérique importante, la réduction d'alcools silylés en alcanes correspondants est, par conséquent, plus lente que la réduction d'éthers (alkyléther ou aryl-alkyléther).

Cependant, la formation sélective du composé **6** à partir de **5a/b**, ainsi que la celle de **8**, est surprenante car l'alcool de la chaîne alkyle n'est plus en position benzylique. Ce composé est très probablement le produit d'un réarrangement semi-pinacolique faisant intervenir la migration du groupement phényle, comme cela a été observé expérimentalement et confirmé par calculs DFT avec le système $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{Et}_3\text{SiH}$.⁸⁵

Une réaction de marquage au deutérium nous a permis de confirmer cette hypothèse. En effet, en présence de 2,5 équivalents de triéthylsilane deutérié (Et_3SiD) et de 2 mol% de catalyseur **1**, le modèle **5a** est sélectivement transformé en **3a** et en alcool phénéthyle **6-d₁** présentant un atome de deutérium sur le carbone portant la fonction éther de silyle (Figure I.30, voie B). Cette expérience permet aussi d'écarter la formation d'un intermédiaire époxyde (Figure I.30, voie A). Ces résultats sont en accord avec les observations décrites par Feghali *et coll.*⁸⁵

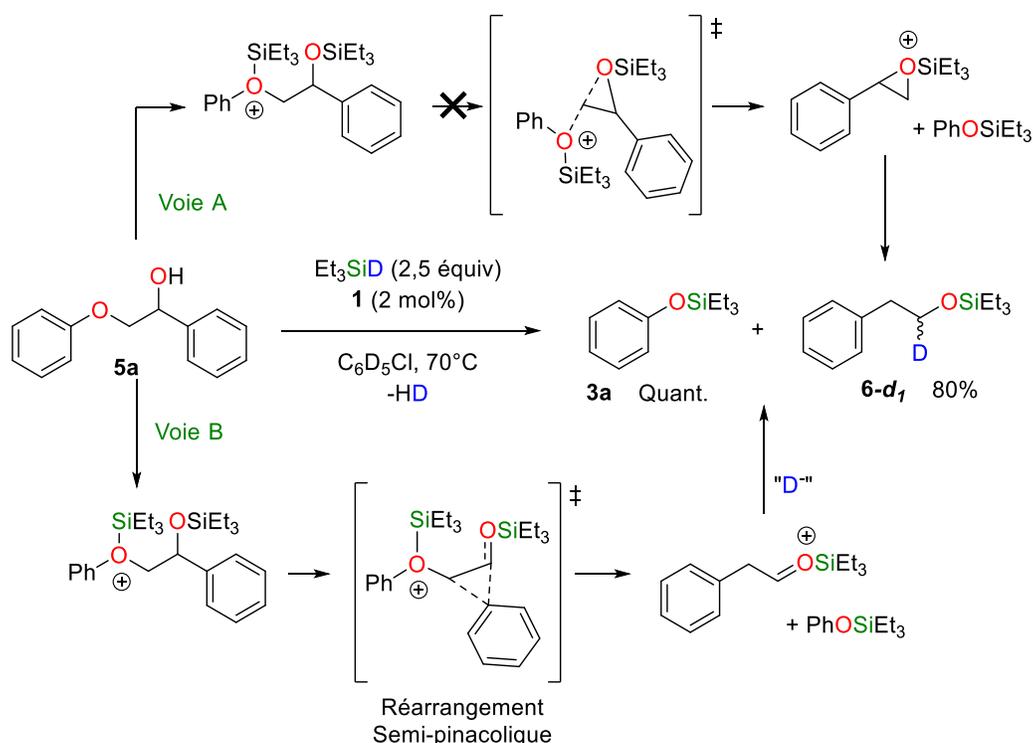


Figure I.30 : Réaction de marquage au deutérium de la coupure réductrice de **5a** avec Et_3SiD et le catalyseur **1**.

Le composé **9** dérive de l'alcool coniférylique et diffère du modèle **7** par la présence de substituants méthoxy sur les cycles aromatiques. Le modèle **9** est structurellement plus réaliste des liaisons présentes dans la lignine.⁴⁰ L'hydrosilylation de **9** avec un excès de Et_3SiH (8 équiv.) et 2 mol% de **1** offre le composé tri-silylé **10G** avec un rendement de 87% ainsi que le catéchol silylé **3b** (Figure I.31). Comme indiqué précédemment, la réduction de la liaison $\text{C}_7\text{-OSi}$ du composé **10G** pour obtenir le dérivé propyle n'est pas observée dans ces conditions. Une faible conversion de désoxygénation du composé **10G** est tout de même obtenue dans des conditions plus dures (90°C , 5 jours).

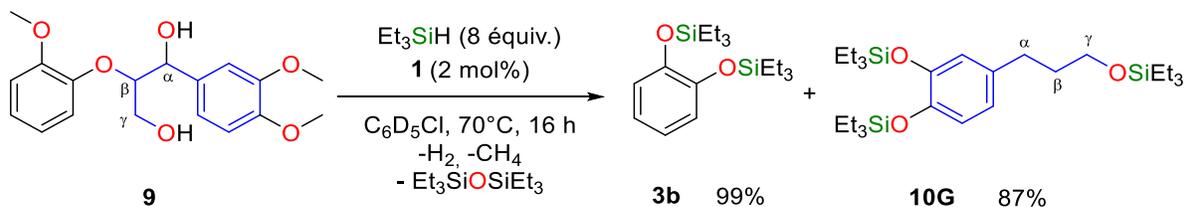


Figure I.31 : Coupure réductrice du modèle réaliste de $\beta\text{-O-4'}$ **9** avec Et_3SiH et le catalyseur **1**.

La formation de **10G** démontre que la réduction de **9** diffère de la réduction des molécules modèles **5** et **7** par l'absence de réarrangement semi-pinacolique. Cette distinction révèle l'importance des substituants des noyaux aromatiques sur la réactivité des modèles de lignine. Pour mieux comprendre ce changement de réactivité, des calculs DFT (M06-2X/6-31G*/PCM=PhCl) ont été effectués sur des modèles de **5** et **9**. (Figure I.32) Lors de l'activation du modèle silylé **5a** avec le cation R_3Si^+ (généralisé par l'activation électrophile de l'hydrosilane avec le catalyseur acide de Lewis), le clivage de la liaison $C_\alpha-O$ du composé **5a** est cinétiquement favorisé. Pourtant, la formation du cation correspondant $6a^+$, portant une charge positive sur C_α , est endergonique ($\Delta G = +4,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et **5a** se réarrange plutôt en intermédiaire $6a^+$ par un réarrangement semi-pinacolique ($\Delta G = -10,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Ce dernier cation s'accumule alors avant sa réduction en composé **6** (et **3a**). En revanche, lorsque des substituants méthoxy sont introduits sur le cycle phényle (comme dans **9**), la stabilité de $MeO-6a^+$ augmente et sa formation devient exergonique ($\Delta G = -2,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et cinétiquement favorisée, conduisant ainsi à un éther de silyle primaire. Ce comportement résulte directement de l'effet mésomère donneur des substituants méthoxy qui stabilisent la charge positive sur le centre C_α par mésomérie dans les unités aromatiques G et S.

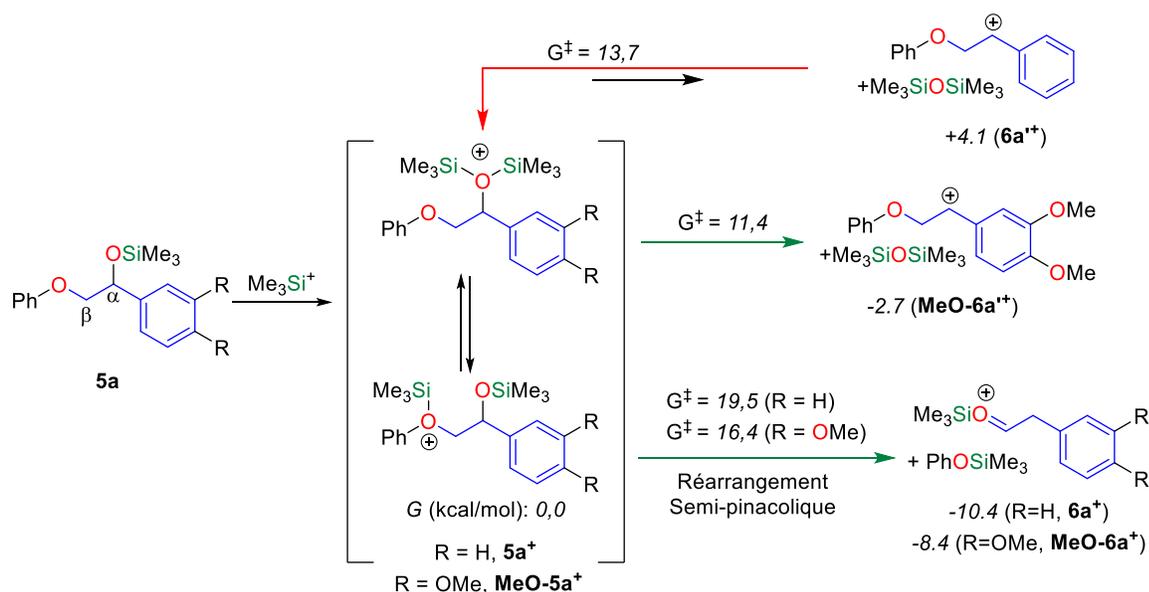


Figure I.32 : Influence des substituants méthoxy sur la surface d'énergie potentielle de la liaison $C_\alpha-O$ dans le modèle de lignine, activé par des cations silyliums.

I.3.ii. Bilan et comparaison avec $B(C_6F_5)_3$.

Le catalyseur de Brookhart **1** a montré son efficacité dans la coupure de liaison $C(sp^3)-O$ de molécules modèles de lignine. Les composés **5a-b** et **7** sont efficacement et sélectivement hydrosilylés en dérivés du phénol et en phényléthanol/phénylpropanol. Ces derniers sont les produits d'un réarrangement semi-pinacolique. Lorsque des groupements méthoxy sont introduits sur l'aromatique portant la chaîne carbonée (comme dans **9**), la coupure de la liaison $C-O$ se produit sans réarrangement semi-pinacolique.

Cette différence de réactivité entre les modèles **5/7** et **9** met en exergue la nécessité d'utiliser des molécules modèles élaborées, proches de la structure réelle de la lignine. Ce polymère est en effet composé principalement de dérivés aromatiques portant des groupements méthoxy. Les réarrangements semi-pinacoliques ne devraient donc pas être observés lorsque la réaction d'hydrosilylation avec **1** sera appliquée sur la lignine.

Il serait intéressant d'introduire de nouveaux modèles, plus simples que **9**, qui reflèteraient mieux la réactivité de la lignine que les modèles **5** et **7**. Les calculs DFT montrent que les réarrangements semi-pinacoliques ne sont pas favorables pour les composés **5a-OMe** et **6a-OMe** dans des conditions d'hydrosilylation par activation électrophile. Il serait intéressant de confirmer cette tendance expérimentalement et d'introduire ces molécules comme des modèles uniquement pour ce type de réaction.

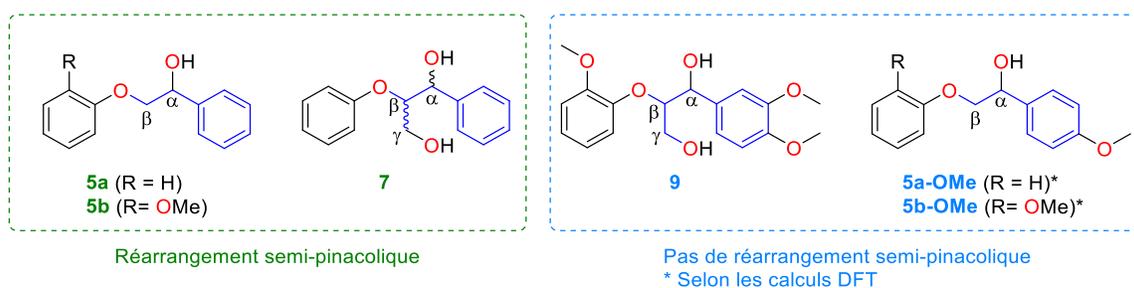


Figure I.33 : Réactivité des modèles de lignine avec le système $1/Et_3SiH$

Un modèle juste et précis de lignine dépend fortement des systèmes de dépolymérisation de la lignine. Par exemple, dans le cas d'un système neutre au point de vue rédox ($Ru(II)/Xantphos$), la réduction de la liaison $C(sp^3)-O$ de modèles de lignine était limitée aux

modèles **5** et **7** (modèles sans fonctionnalité γ -OH). Cet exemple confirme la nécessité d'utiliser des modèles proches, l'application de ce système sur la lignine n'ayant pas été possible.

Les figures 28 à 32 fournissent des tendances intéressantes de comparaison des catalyseurs **1** et $B(C_6F_5)_3$ pour l'hydrosilylation de modèles de lignines (conditions de réaction: 2 mol% de catalyseurs, Et_3SiH comme réducteur, 16 h). Les deux catalyseurs partagent des schémas mécanistiques similaires, laissant les liaisons $C(sp^2)-O$ intactes et favorisant les réarrangements semi-pinacoliques pour les composés **5** et **7**. Tandis que $B(C_6F_5)_3$ est actif à température ambiante, un léger chauffage ($70^\circ C$) est nécessaire pour que le clivage se réalise avec le catalyseur **1**. Ce dernier catalyseur présente globalement une chimiosélectivité accrue par rapport au borane car celui-ci (**1**) réduit sélectivement les liaisons $C_\alpha-O$ et $C_\beta-O$ du composé **9** avec un excès d'hydrosilane, alors que les liaisons $C_\alpha-O$, $C_\beta-O$ et $C_\gamma-O$ sont toutes coupées en concurrence avec le système $B(C_6F_5)_3/Et_3SiH$, conduisant ainsi au produit totalement réduit **10G'** comme représenté en Figure I.34.

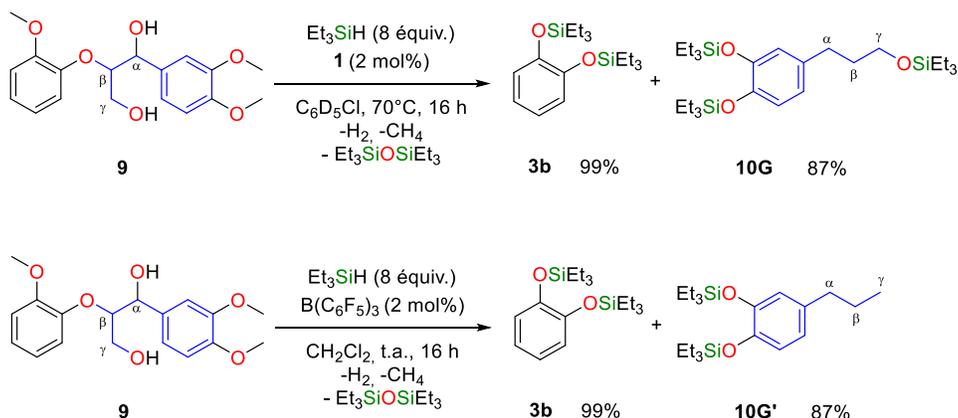


Figure I.34 : Comparaison des sélectivités de $B(C_6F_5)_3$ et **1** sur le modèle **9** avec un excès d'hydrosilane.

I.3.iii. Hydrosilylation de lignines de résineux en présence de Et_3SiH et du catalyseur de Brookhart

Disposant d'un système catalytique efficace pour la coupure réductrice des liaisons $\alpha\text{-O-4'}$ et $\beta\text{-O-4'}$, la dépolymérisation de la lignine naturelle a ensuite été tentée afin de voir si on pouvait obtenir une gamme étroite de produits, en une seule étape. La lignine, extraite du pin industriel avec le procédé Formacell[®] est mise en suspension dans le chlorobenzène en présence du catalyseur de Brookhart **1** (25 m% par rapport à la lignine, ce qui correspond à environ 3,5 mol% par unité aromatique) et un léger excès de Et_3SiH (273 m%, environ 5 fonctionnalités Si-H par unité aromatique). (Figure I.35) La dissolution de la lignine est complète après 24 h à 90°C et le composé **10G** est obtenu comme seul produit mono-aromatique. Celui-ci est isolé avec un rendement de 99 m% sous forme d'huile incolore après une chromatographie sur colonne (Figure I.35). La masse de **10G** obtenue correspond à un rendement molaire de 38% en composés aromatiques (voir partie expérimentale pour le calcul de rendement molaire). La formation de **10G** montre la transposition réussie du système d'hydrosilylation **1**/ Et_3SiH sur la lignine naturelle et illustre la capacité du catalyseur **1** à convertir des substrats hautement fonctionnalisés et très hétérogènes.



Figure I.35 : Dépolymérisation réductrice de la lignine Formacell de pin industriel en **10G** avec le système **1**/ Et_3SiH

Les composés di ou tri-aromatiques attendus n'ont pas pu être isolés car ils sont retenus sur la colonne chromatographique. Ces composés polyaromatiques sont principalement issus des liaisons C-C existantes entre les monomères de la lignine qui ne peuvent être rompues avec la présente méthode. Ces produits représenteraient une quantité importante des produits hydrosilylés ≈ 140 m% à partir de la lignine de pin industrielle. Certains produits di-aromatiques que l'on aurait pu obtenir sont représentés en Figure I.36.

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

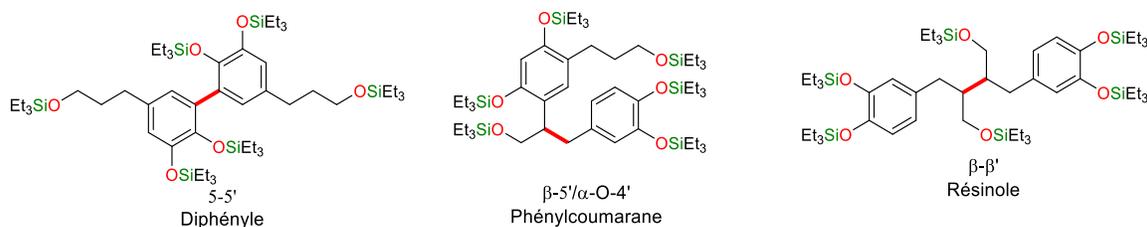
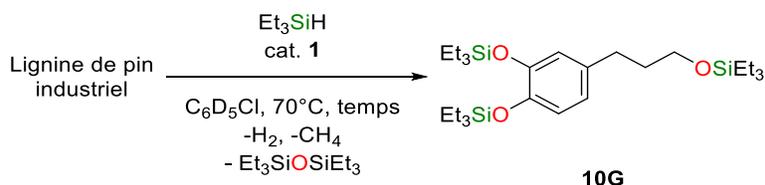


Figure I.36 : Exemples de molécules di-aromatiques attendues lors de la dépolymérisation de la lignine avec le système **1**/ Et_3SiH .

A partir du résultat prometteur présenté en Figure I.35, une optimisation de la dépolymérisation de la lignine de pin industriel a été conduite avec le système **1**/hydrosilane. Avec la même quantité d'hydrosilane (273 m%) et une charge catalytique plus importante de **1** (50 m%), l'hydrosilylation de la lignine à 70°C dans le chlorobenzène ne mène qu'à 65 m% de composé **10G**. (Tableau I.3, entrée 1) Ce faible rendement est principalement attribué à la formation du produit de sur-réduction de **10G** qui correspondant au dérivé propylcatéchole.

Tableau I.3 : Optimisation de la dépolymérisation de la lignine de pin industriel avec le système **1**/ Et_3SiH



Entrée	1 (m%) ^(a)	Et_3SiH (m%) ^(a)	Temps (h)	10G (m%) ^(a)	Rendement ^(b)
1	50	273	16	65 ^(c)	25
2	20	273	24	110	42
3	20	300	24	120	46
4	10	300	48	120	46
5	5	300	72	0	0

^(a) m% = m / m de lignine ^(b) Le rendement molaire est défini comme le ratio entre le nombre de mole de **10G** isolé et le nombre molaire d'unités monoaromatiques dans la lignine ^(c) Des traces de produits de sur-réduction de **10G** sont observées.

La diminution de la quantité du catalyseur **1** à 20 m% et un temps plus long de réaction (24 h) permet de récupérer 110 m% de **10G** ce qui correspond à un excellent rendement

molaire de 42%. (Tableau I.3, entrée 2) Dans des conditions similaires, avec 300 m% de triéthylsilane, la réaction a pu atteindre le rendement maximal théorique de 120 m% en **10G** en 24 h à 70°C. (Tableau I.3, entrée 3) Lorsque seulement 10 m% de catalyseur sont engagés dans la réaction (correspondant 1,5 mol% par rapport aux unités aromatiques), la réaction de dépolymérisation de la lignine de pin donne un rendement similaire en 48 h. Il est remarquable qu'une si faible quantité de catalyseur puisse réaliser cette réaction en présence d'une grande densité de fonctionnalités et d'impuretés comme les sucres ou encore les acides gras.

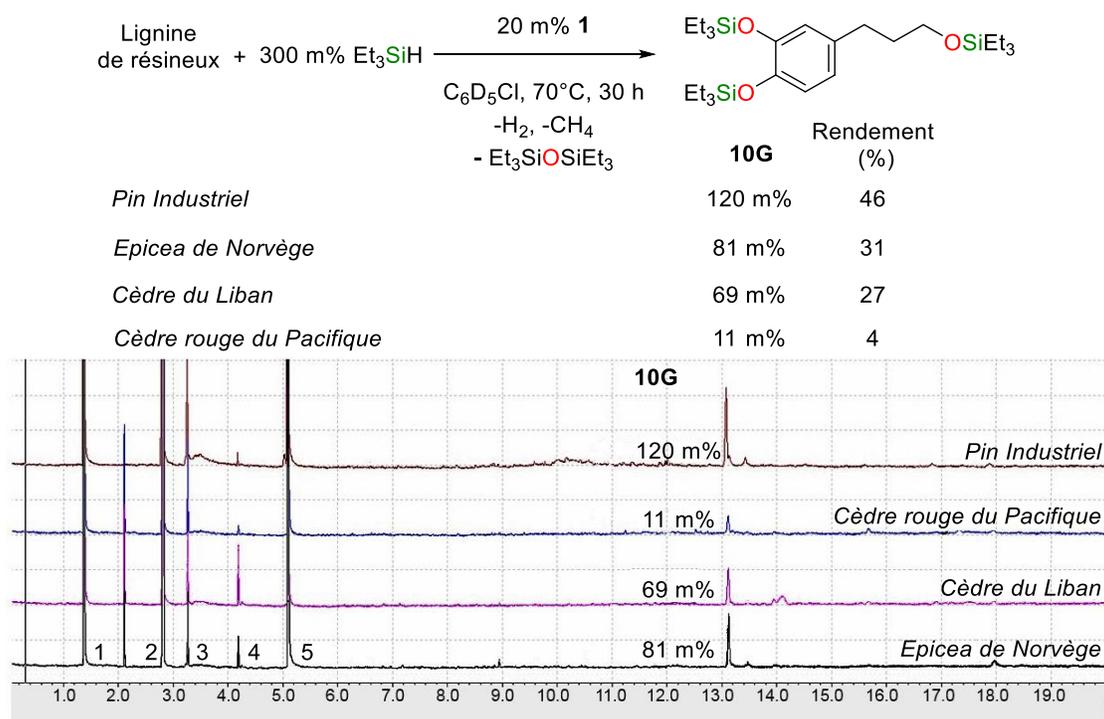


Figure I.37 : Dépolymérisation de lignines de résineux avec le système 1/Et₃SiH en 10G
Chromatogrammes GC-MS du brut réactionnel pour une variété de lignines de résineux. 1) CH₂Cl₂ (solvant ajouté pour les analyses GC-MS), 2) C₆H₅Cl, 3) Et₃SiCl, 4) Et₃SiH, 5) Et₃SiOSiEt₃

En présence de 5 m% de **1**, aucun produit de dépolymérisation ne peut être identifié par spectroscopies GC-MS et RMN, bien que l'échantillon de lignine ait été complètement solubilisé. (Entrée 5, Tableau I.3). Cela suggérerait qu'une quantité minimale de catalyseur est nécessaire car des impuretés courantes dans la lignine, telles que les glucides et les lipides résiduels, sont connues pour désactiver et/ou empoisonner les catalyseurs.⁴⁰

En remplaçant le pin industriel par d'autres essences de résineux, notamment le cèdre rouge du Pacifique, le cèdre du Liban et l'épicéa de Norvège, les lignines Formacell ont été

déconstruites en propylcathécol **10G**, avec des rendements respectifs de 11, 69 et 81 m%, les rendements molaires variant de 4 à 31% (Figure I.37). Comme le montrent les chromatogrammes de la Figure I.37, les réactions sont très sélectives et **10G** est la seule espèce récupérée après chromatographie sur colonne. Les autres composés tels que les diaromatiques sont retenus sur la colonne GC-MS en raison de leurs poids « excessifs ».

I.3.iv. Hydrosilylation de lignines de feuillus en présence de Et_3SiH et du catalyseur de Brookhart

La dépolymérisation des lignines de bois durs a ensuite été étudiée. En plus de contenir une plus grande proportion de liaisons clivables $\beta\text{-O-4'}$ que les résineux, ces lignines présentent à la fois des résidus sinapyles (S) et coniféryles (G). Elles sont donc plus oxydées et nécessitent, pour leur réduction, une plus grande charge d'hydrosilane que les lignines de bois mous. En conséquence, l'hydrosilylation d'échantillons de lignine de peuplier noir, de chêne vert, de platanes et de hêtre commun a été faite à 70°C dans le chlorobenzène, avec 20 m% de catalyseur et 364 m% de Et_3SiH (soit environ 6,3 équivalents molaires par unité aromatique). (Figure I.38).

Les chromatogrammes GC-MS enregistrés après 48 h montrent que **10S** et **10G** sont les principaux produits mono-aromatiques. Contrairement aux lignines de résineux, ils mettent également en évidence un certain nombre de produits secondaires mineurs et indéterminés (voir partie expérimentale). Pour les lignines de feuillus, les quantités de **10S** sont supérieures à celles de **10G**. Les rendements respectifs varient respectivement entre 80 et 130 m% et entre 20 et 42 m% conformément à leurs proportions relatives dans les lignines (rapport **10S/10G** \approx 70/30, déterminé à partir des RMN 2D HSQC quantitatives, voir partie expérimentale). Là encore, les rendements molaires moyens dépendent du type de bois et sont assez élevés, allant de 36% pour le peuplier noir à 58% pour le chêne à feuilles persistantes (Figure I.38).

Chap. I : Dépolymérisation de lignines de bois avec un catalyseur d'iridium(III)

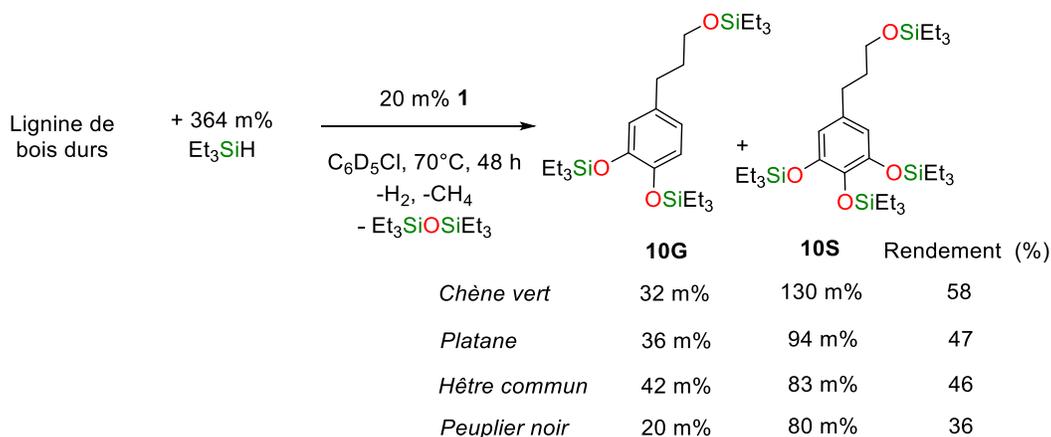


Figure I.38 : Dépolymérisation réductrice de lignines Formacell de bois durs en composés 10G et 10S avec le système 1/ Et_3SiH

Les différences de rendements observés pour les lignines peuvent être expliquées en partie par la présence d'impuretés. Bien qu'il soit difficile de quantifier la quantité de sucres présents dans la matrice de la lignine, il est tout de même possible d'approximer cette teneur en composés saccharidiques. La RMN 2D HSQC quantitative nous permet de rationaliser, par exemple, la différence de rendement entre la dépolymérisation de la lignine de chêne vert et la lignine de platane. En effet, les signaux attribués aux sucres dans le spectre RMN de la lignine de chêne vert (Figure I.39, gauche) sont moins intenses que ceux du spectre de la lignine de platane (Figure I.39, droite). Il est estimé (par intégration RMN) qu'il y a deux fois plus d'impuretés dans la lignine de platane que dans celle de chêne vert.

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

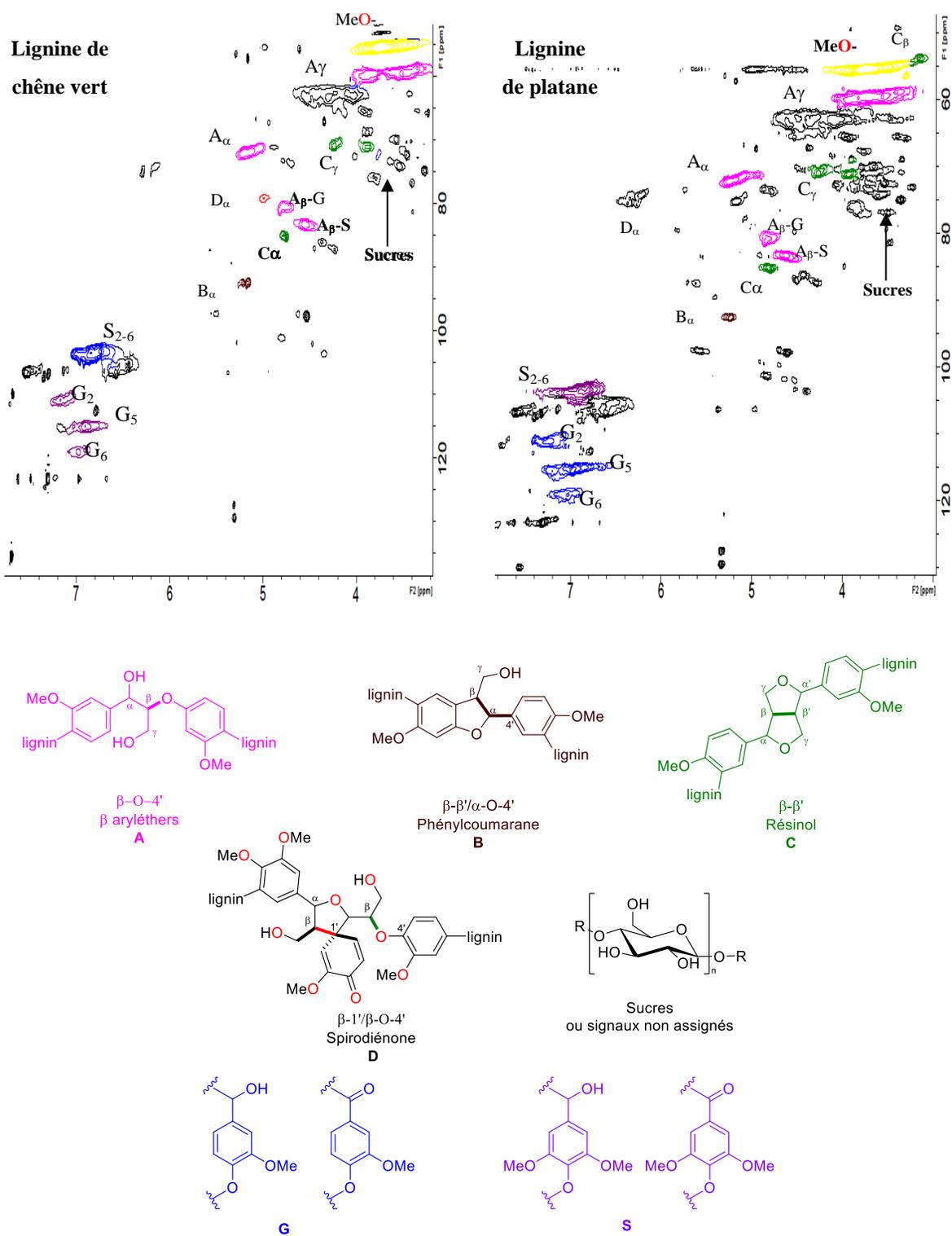


Figure I.39 : RMN 2D HSQC de la lignine de chêne vert et de la lignine de platane.

I.3.v. Calcul de l'efficacité

L'efficacité de la dépolymérisation de la lignine avec le catalyseur **1** est quantifiée comme étant le rapport du rendement massique expérimental en produits mono-aromatiques et du rendement massique théorique (voir partie expérimentale). Elle illustre donc la capacité du catalyseur à couper les liaisons C–O de la lignine. Le calcul de l'efficacité nécessite la connaissance de la masse moléculaire moyenne de la lignine Formacell (déterminée par des analyses SEC) et du contenu en liaisons clivables (par exemple, teneur en β -O-4'). La quantité de liaisons β -O-4' a été évaluée à partir des spectres RMN des échantillons de lignine (expérience RMN HSQC quantitative) selon deux approches classiques : méthode i) l'intégration du signal de corrélation C_{α} - H_{α} de chaque liaison de la lignine a été calibrée par rapport à l'intégration des tâches de corrélation des unités aromatiques G et S. Dans ce cas, la teneur en liaisons de la lignine est exprimée pour 100 aromatiques.

Tableau I-4 : Abondance de liaisons β -O-4' dans la lignine et calcul de l'efficacité de dépolymérisation avec les conditions expérimentales suivantes : 70 °C dans le chlorobenzène, 30-48 h, **1 (10-20 m%), 300-364 m% Et₃SiH.**

Lignine	Teneur en β -O-4'	Rendements molaires (%)	Rendements théoriques (%)	Efficacités ^(c)
Pin industriel	35.1 ^(a) (63%) ^(b)	46%	46%	100%
Epicea de Norvège	20.2 (46%)	31%	35%	89%
Cèdre libanais	38.9 (59%)	27%	46%	58%
Cèdre rouge du Pacifique	21 (20%)	4%	10%	42%
Chêne vert	48.1 (70%)	58%	60%	96%
Platane	42.5 (65%)	47%	60%	79%
Hêtre commun	43.7 (65%)	46%	60%	77%
Peuplier noir	47.2 (76%)	36%	60%	60%

^(a) pour 100 aromatiques; ^(b) pourcentage de β -O-4' basé sur le nombre total de liaisons inter-aromatiques déterminé par RMN HSQC (β -O-4' + β - β' + β -5' + β -1' = 100). ^(c) L'efficacité est définie comme étant le ratio du rendement expérimental de **10G** et **10G + 10S** (en m%) et du rendement théorique (m%)

A partir de cette méthode, les teneurs en β -O-4' varient de 42 à 48 pour 100 aromatiques pour la lignine de feuillus et de 20 à 39 pour 100 aromatiques pour les résineux (Tableau I-4).

Méthode ii) la quantité de chaque liaison de lignine est estimée par rapport à la quantité totale de liaisons « interunités » (dans la région de la chaîne latérale). La somme des intégrations des corrélations $C\alpha$ - $H\alpha$ de chaque liaison (A, B, C et D) est arbitrairement calibrée à 100, *i.e.* $A + B + C + D = 100$. Par exemple, $A\% = \frac{A}{A+B+C+D}$ (voir partie expérimentale pour les calculs détaillés). Avec la méthode ii, les teneurs en β -O-4' varient de 65 à 70% pour la lignine de feuillus et de 20 à 63% pour les résineux (Tableau I-4). En accord avec la littérature, nos résultats révèlent une teneur plus élevée en liaisons β -O-4' dans la lignine de feuillus que dans le bois résineux.

Etant donné que la première approche (i) conduisait à un faible rendement théorique et, donc à des efficacités aberrantes ($> 100\%$, voir partie expérimentale pour une discussion plus approfondie), seule la deuxième approche a été considérée. Cette dernière a donné des valeurs cohérentes avec des taux d'efficacité compris entre 42 et 100% (Tableau I-4).

I.3.vi. Synthèse de dérivés phénoliques

La synthèse de composés phénoliques à partir des espèces silylées est important car ceux-ci sont des synthons précieux pour l'industrie chimique. La déprotection des alcools des composés **10S** et **10G** avec du fluorure de tétrabutyl ammonium trihydraté donne les propylhydroxycathécols correspondants avec des rendements molaires de 55% à partir de la lignine de chêne à feuilles persistantes (30 m% / masse de lignine) et 36% à partir de la lignine de pin industriel (26,5 m%), respectivement (Figure I.40). Ce sont les rendements les plus élevés en composés mono-aromatiques isolés jamais obtenus à partir de la lignine dans des conditions homogènes.³⁹ Le coût des catalyseurs ainsi que le rejet de déchets (siloxanes, fluorosilanes) sont toutefois des inconvénients de ce procédé.

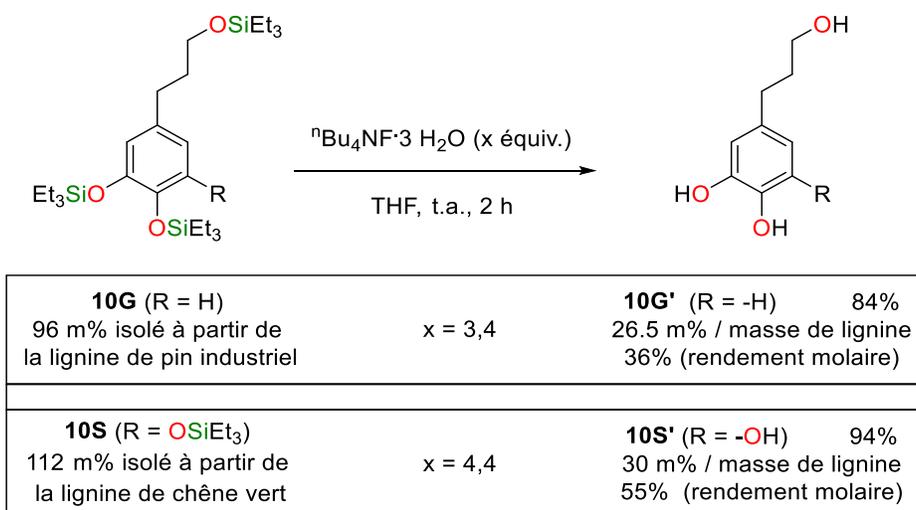


Figure I.40 : Hydrolyse des éthers silylés **10G** et **10S** obtenus à partir de lignine avec ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

I.3.vii. Comparaison avec $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Alors que la dépolymérisation réductrice de la lignine pouvait être obtenue en quelques heures à 25°C avec $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, le catalyseur de Brookhart apparaît moins réactif et nécessite de chauffer à 70°C. Pour comparer précisément les deux systèmes catalytiques, des expériences de dépolymérisation de la lignine de pin ont été effectuées avec les mêmes quantités molaires de catalyseur (2,9 μmol), à savoir 10 m% du catalyseur **1** et 3 m% de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Dans ces conditions, comme résumé dans la Figure I.41, le catalyseur au bore s'est révélé inefficace à température ambiante et à 70°C, aussi bien dans le dichlorométhane que dans le chlorobenzène. Aucune trace de composé **10G** n'a pu être détectée par GC-MS. Ce manque d'activité de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ résulte certainement de sa dégradation ou de son empoisonnement en présence de lignine vraie. Ces comparaisons révèlent également la robustesse supérieure du catalyseur à l'iridium, qui affiche un TON de 28 en considérant le rendement molaire en produits monoaromatiques par rapport à la charge du catalyseur. Si l'on considère que la production de **10G** à partir de lignine de résineux nécessite 6 hydrosilylations de liaisons C–O et O–H par unité aromatique, le TON est alors d'environ 170.

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

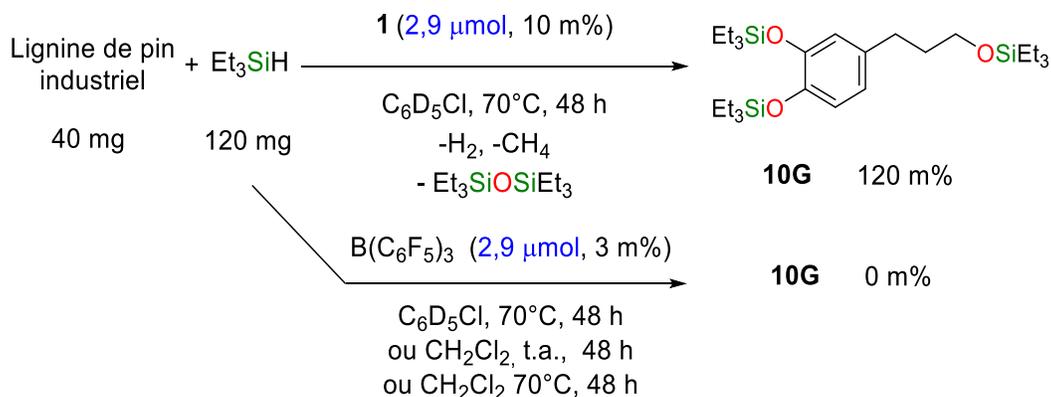


Figure I.41 : Dépolymérisation réductrice de lignine de pin industriel (lignine de bois tendre) en **10G** avec 2,9 μmol de **1** (en haut) et 2,9 μmol de B(C₆F₅)₃ (en bas) avec Et₃SiH

Une autre différence essentielle entre les deux catalyseurs **1** et B(C₆F₅)₃ réside dans leur chimiosélectivité distincte. Alors que les espèces silylés **10G** (ou **10G+10S**) sont obtenues sélectivement en traitant des lignines de résineux ou de feuillus avec le complexe **1** et un excès d'hydrosilane, seuls les dérivés sur-réduits avec la chaîne propyle sont obtenus avec l'utilisation de B(C₆F₅)₃ dans des conditions similaires.

I.4. Conclusions

Actuellement, 99% des produits aromatiques sont issus de la pétrochimie. L'utilisation massive de ces ressources fossiles que sont le pétrole, le charbon et le gaz naturel, engendre de nombreux problèmes écologiques, économiques et sociétaux. Leur raréfaction et la fluctuation de leurs coûts entraînent des tensions économiques et politiques et les pollutions inhérentes à leurs utilisations du pétrole (relargage de gaz à effets de serre, etc.) ont des conséquences néfastes pour le climat et notre planète. Dans ce contexte, l'utilisation de la biomasse lignocellulosique et en particulier le bois pour produire des produits chimiques se présente comme une alternative attrayante à nos matières premières non renouvelables. La valorisation de la lignine en particulier est le centre d'attention de nombreuses recherches. Parce qu'il provient de monolignoles aromatiques, ce biopolymère peut être considéré comme une source durable et inépuisable de composés aromatiques. Cependant, la lignine est principalement brûlée pour fournir de l'énergie dans l'industrie papetière. La valorisation chimique de ce biopolymère nécessite la

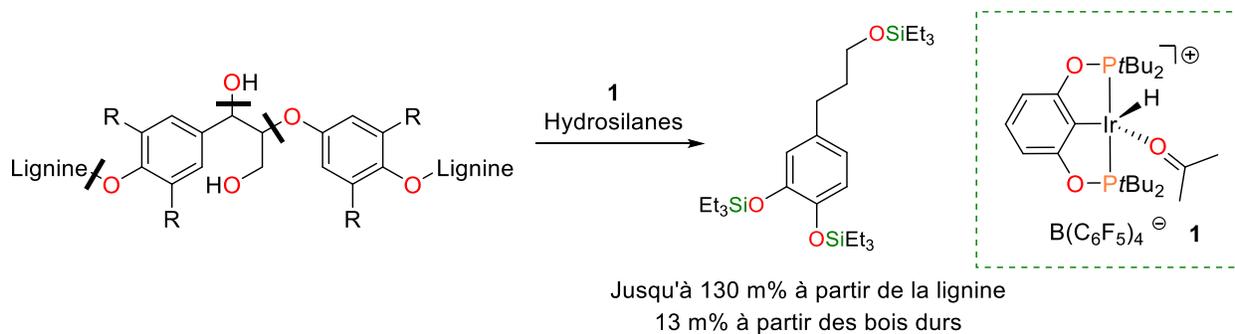
déconstruction sélective de sa structure polymérique en une gamme étroite de molécules. Une telle entreprise reste un défi en raison de la stabilité chimique et de l'hétérogénéité de la lignine, de l'absence de catalyseurs robustes et actifs ainsi que des conditions de réaction d'application générale.

Les procédés de dépolymérisation mis en place visent préférentiellement le clivage des liaisons C–O et surtout une désoxygénation de la lignine pour fournir des produits similaires à ceux obtenus par la pétrochimie. Toutefois, vu l'hétérogénéité chimique de la lignine et sa complexité structurale (trois types de résidus liés ensemble par au moins sept types de liaisons) l'accès des catalyseurs aux sites réactifs de la lignine est très difficile.

Depuis l'année 2010, les approches réductrices et oxydo-réductrices pour le clivage des liaisons de la lignine se sont multipliées dans la société scientifique. Cependant, encore peu de systèmes s'avèrent efficaces dans la valorisation de ce biopolymère et aucun système homogène ayant fait ses preuves sur des modèles n'a pu être transposé sur le matériau réel. Seul l'hydrosilylation de la lignine promue par l'organocatalyseur $B(C_6F_5)_3$ a été réalisée avec succès et a permis de récupérer des dérivés phénols purs. Cependant, ce catalyseur est cher et étant sensible aux impuretés et à l'air et l'humidité, des quantités importantes de ce composé de bore sont nécessaires pour la valorisation de la lignine. Par conséquent, il existe un besoin de développer de nouveaux catalyseurs robustes de dépolymérisation de la lignine en phase homogène qui puissent opérer dans des conditions douces et avec une grande sélectivité.

Le catalyseur de Brookhart **1** a répondu à tous ces critères en réalisant la dépolymérisation de la lignine par hydrosilylation avec des températures inférieures à 100°C et des rendements atteignant 46%. Avec seulement 1-3 mol% de **1**, la réduction de ce biopolymère est très sélective vers le composé **10G** ou **10S**. Les produits de sur-réduction ne sont observés que dans de rares cas. Bien que **1** présente une activité catalytique inférieure à $B(C_6F_5)_3$, ce complexe présente une stabilité et une sélectivité supérieures et représente un exemple très rare de catalyseur homogène capable de dépolymériser la lignine en mono-aromatiques isolables.

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés



En résumé, nous avons décrit ici la première utilisation du complexe d'iridium de Brookhart comme catalyseur dans le clivage réducteur de molécules modèles de la lignine et de lignines de résineux et de feuillus. C'est aussi la première utilisation du catalyseur **1** pour l'hydrosilylation d'un polymère naturel ou manufacturé. A notre connaissance, les rendements obtenus avec ce système sont les plus élevés en composés mono-aromatiques isolés jamais obtenus à partir de la lignine dans des conditions homogènes.

I.5. Références

1. Union des Industries Chimiques, Rapport détaillé 2016; file:///C:/Users/lmonsign/Downloads/Rapport%20de%CC%81taille%CC%81%202016.pdf
2. The European Chemical Industry Council; CEFIC; Facts And Figures 2017, <http://fr.zone-secure.net/13451/451623/#page=1> accès le 0.5/12/2018
3. M. I. Hoffert, K. Caldeira, G. Benford, D. R. Criswell, C. Green, H. Herzog, A. K. Jain, H. S. Kheshgi, K. S. Lackner, J. S. Lewis, H. D. Lightfoot, W. Manheimer, J. C. Mankins, M. E. Mauel, L. J. Perkins, M. E. Schlesinger, T. Volk and T. M. Wigley, *Science*, **2002**, 298, 981-987.
4. A. P. C. Faaij, *Energy Policy*, **2006**, 34, 322-342.
5. A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, Jr., J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer and T. Tschaplinski, *Science*, **2006**, 311, 484-489.
6. D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink and A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 3358-3393.
7. M. D. Jean-Luc Wertz, Séverine Coppée, Aurore Richel, *Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries*, CRC Press **2017**.
8. H. V. Scheller and P. Ulvskov, *Annu. Rev. Plant Biol.*, **2010**, 61, 263-289.
9. W. Farhat, R. A. Venditti, M. Hubbe, M. Taha, F. Becquart and A. Ayoub, *ChemSusChem*, **2017**, 10, 305-323.
10. W. Farhat, R. Venditti, A. Quick, M. Taha, N. Mignard, F. Becquart and A. Ayoub, *Indus. Crops Prod.*, **2017**, 107, 370-377.
11. I. S. a. V. I. Popa, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, ed. A. G. Mohamed Naceur Belgacem, Elsevier 2008, ch. 13, pp. 289-304.
12. W. O. S. Doherty, P. Mousavioun and C. M. Fellows, *Indus. Crops Prod.*, **2011**, 33, 259-276.
13. M. E. Himmel, S. Y. Ding, D. K. Johnson, W. S. Adney, M. R. Nimlos, J. W. Brady and T. D. Foust, *Science*, **2007**, 315, 804-807.
14. E. Adler, *Wood Sci. Technol.*, **1977**, 11, 169-218.
15. Selon le Code de l'Environnement (art. L541-1), un déchet est « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien, meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon »
<https://www.legifrance.gouv.fr/affichCodeArticle.do?cidTexte=LEGITEXT000006074220&idArticle=LEGIARTI000006834444&dateTexte=20090210>. Accès le 19 novembre 2018
16. R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph and W. Boerjan, *Plant Physiol.*, **2010**, 153, 895-905.
17. R. Vanholme, K. Morreel, C. Darrah, P. Oyarce, J. H. Grabber, J. Ralph and W. Boerjan, *The New phytologist*, **2012**, 196, 978-1000.
18. M. D. Karkas, B. S. Matsuura, T. M. Monos, G. Magallanes and C. R. J. Stephenson, *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, 14, 1853-1914.

19. A. J. Ragauskas, G. T. Beckham, M. J. Bidy, R. Chandra, F. Chen, M. F. Davis, B. H. Davison, R. A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, P. Langan, A. K. Naskar, J. N. Saddler, T. J. Tschaplinski, G. A. Tuskan and C. E. Wyman, *Science*, **2014**, 344.
20. M. P. Pandey and C. S. Kim, *Chem. Eng. Technol.*, **2011**, 34, 29-41.
21. Z. Strassberger, S. Tanase and G. Rothenberg, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 25310-25318.
22. P. C. Rodrigues Pinto, E. A. Borges da Silva and A. r. E. d. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50, 741-748.
23. S. Kim, S. C. Chmely, M. R. Nimlos, Y. J. Bomble, T. D. Foust, R. S. Paton and G. T. Beckham, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 2846-2852.
24. W. Schutyser, T. Renders, S. Van den Bosch, S. F. Koelewijn, G. T. Beckham and B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 852-908.
25. S. Laurichesse and L. Avérous, *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39, 1266-1290.
26. J. H. Lora and W. G. Glasser, *J. Polym. Environ.*, **2002**, 10, 39-48.
27. N. Akhtar, K. Gupta, D. Goyal and A. Goyal, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **2016**, 35, 489-511.
28. F. Luck, *Catal. Today*, **1996**, 27, 195-202.
29. Y. Sun and J. Cheng, *Bioresour. Technol.*, **2002**, 83, 1-11.
30. P. Alvira, E. Tomas-Pejo, M. Ballesteros and M. J. Negro, *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101, 4851-4861.
31. J. C. Parajó, J. L. Alonso and D. Vázquez, *Bioresour. Technol.*, **1993**, 46, 233-240.
32. L. Kham, Y. Le Bigot, M. Delmas and G. Avignon, *Indus. Crops Prod.*, **2005**, 21, 9-15.
33. A. Lindner and G. Wegener, *J. Wood Chem. Technol.*, **1988**, 8, 323-340.
34. R. Behling, S. Valange and G. Chatel, *Green Chem.*, **2016**, 18, 1839-1854.
35. L. Das, P. Kolar and R. Sharma-Shivappa, *Biofuels*, **2014**, 3, 155-166.
36. P. Gallezot, *Catal. Today*, **2007**, 121, 76-91.
37. P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1538-1558.
38. V. S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M. Z. Memon, N. Shah, E. J. Anthony and P. S. Fennell, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9, 2939-2977.
39. Z. Sun, B. Fridrich, A. de Santi, S. Elangovan and K. Barta, *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 614-678.
40. R. Rinaldi, R. Jastrzebski, M. T. Clough, J. Ralph, M. Kennema, P. C. A. Bruijninx and B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 8164-8215.
41. M. V. Galkin and J. S. M. Samec, *ChemSusChem*, **2016**, 9, 1544-1558.
42. P. J. Deuss and K. Barta, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 306, 510-532.
43. A. Toledano, L. Serrano and J. Labidi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2012**, 87, 1593-1599.
44. T. Renders, S. Van den Bosch, S. F. Koelewijn, W. Schutyser and B. F. Sels, *Energy Environ. Sci.*, **2017**, 10, 1551-1557.
45. P. J. Deuss, C. S. Lancefield, A. Narani, J. G. de Vries, N. J. Westwood and K. Barta, *Green Chem.*, **2017**, 19, 2774-2782.
46. P. J. Deuss, M. Scott, F. Tran, N. J. Westwood, J. G. de Vries and K. Barta, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 7456-7467.
47. P. J. Deuss, C. W. Lahive, C. S. Lancefield, N. J. Westwood, P. C. Kamer, K. Barta and J. G. de Vries, *ChemSusChem*, **2016**, 9, 2974-2981.
48. J. Zakzeski, P. C. Bruijninx, A. L. Jongerius and B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 3552-3599.

49. W. Schutyser, T. Renders, S. Van den Bosch, S. F. Koelewijn, G. T. Beckham and B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 852-908.
50. X. Huang, O. M. Morales Gonzalez, J. Zhu, T. I. Korányi, M. D. Boot and E. J. M. Hensen, *Green Chem.*, **2017**, *19*, 175-187.
51. I. Klein, C. Marcum, H. Kenttämäa and M. M. Abu-Omar, *Green Chem.*, **2016**, *18*, 2399-2405.
52. L. Shuai, M. T. Amiri, Y. M. Questell-Santiago, F. Heroguel, Y. Li, H. Kim, R. Meilan, C. Chapple, J. Ralph and J. S. Luterbacher, *Science*, **2016**, *354*, 329-333.
53. Q. Song, F. Wang, J. Cai, Y. Wang, J. Zhang, W. Yu and J. Xu, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 994.
54. W. Schutyser, S. Van den Bosch, T. Renders, T. De Boe, S. F. Koelewijn, A. Dewaele, T. Ennaert, O. Verkinderen, B. Goderis, C. M. Courtin and B. F. Sels, *Green Chem.*, **2015**, *17*, 5035-5045.
55. Y. Zhai, C. Li, G. Xu, Y. Ma, X. Liu and Y. Zhang, *Green Chem.*, **2017**, *19*, 1895-1903.
56. S. Van den Bosch, T. Renders, S. Kennis, S. F. Koelewijn, G. Van den Bossche, T. Vangeel, A. Deneyer, D. Depuydt, C. M. Courtin, J. M. Thevelein, W. Schutyser and B. F. Sels, *Green Chem.*, **2017**, *19*, 3313-3326.
57. S. Van den Bosch, W. Schutyser, R. Vanholme, T. Driessen, S. F. Koelewijn, T. Renders, B. De Meester, W. J. J. Huijgen, W. Dehaen, C. M. Courtin, B. Lagrain, W. Boerjan and B. F. Sels, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, *8*, 1748-1763.
58. H. Luo, I. M. Klein, Y. Jiang, H. Zhu, B. Liu, H. I. Kenttämäa and M. M. Abu-Omar, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, *4*, 2316-2322.
59. Z. Sun, B. Fridrich, A. de Santi, S. Elangovan and K. Barta, *Chem Rev.*, **2018**, *118*, 614-678.
60. T. Renders, S. Van den Bosch, T. Vangeel, T. Ennaert, S.-F. Koelewijn, G. Van den Bossche, C. M. Courtin, W. Schutyser and B. F. Sels, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, *4*, 6894-6904.
61. M. V. Galkin and J. S. Samec, *ChemSusChem*, **2014**, *7*, 2154-2158.
62. M. V. Galkin, A. T. Smit, E. Subbotina, K. A. Artemenko, J. Bergquist, W. J. Huijgen and J. S. Samec, *ChemSusChem*, **2016**, *9*, 3280-3287.
63. X. Wang and R. Rinaldi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 11499-11503.
64. M. Oregui-Bengoechea, I. Gandarias, P. L. Arias and T. Barth, *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 754-766.
65. A. Kloekhorst, Y. Shen, Y. Yie, M. Fang and H. J. Heeres, *Biomass Bioenergy*, **2015**, *80*, 147-161.
66. P. J. Deuss, K. Barta and J. G. de Vries, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4*, 1174-1196.
67. A. G. Sergeev and J. F. Hartwig, *Science*, **2011**, *332*, 439-443.
68. M. Tobisu, K. Yamakawa, T. Shimasaki and N. Chatani, *Chem Commun.*, **2011**, *47*, 2946-2948.
69. M. Tobisu, T. Morioka, A. Ohtsuki and N. Chatani, *Chem Sci*, **2015**, *6*, 3410-3414.
70. P. Alvarez-Bercedo and R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 17352-17353.
71. J. Cornella, E. Gomez-Bengoia and R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 1997-2009.
72. M. Nagy, K. David, G. J. P. Britovsek and A. J. Ragauskas, *Holzforschung*, **2009**, *63*, 513-520.
73. J. M. Nichols, L. M. Bishop, R. G. Bergman and J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 12554-12555.
74. A. Wu, B. O. Patrick, E. Chung and B. R. James, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 11093-11106.

75. S. C. Chmely, S. Kim, P. N. Ciesielski, G. Jiménez-Osés, R. S. Paton and G. T. Beckham, *ACS Catal.*, **2013**, *3*, 963-974.
76. A. Wu, J. M. Lauzon and B. R. James, *Catal. Lett.*, **2014**, *145*, 511-518.
77. W. Huo, W. Li, M. Zhang, W. Fan, H.-m. Chang and H. Jameel, *Catal. Lett.*, **2014**, *144*, 1159-1163.
78. T. vom Stein, T. Weigand, C. Merkens, J. Klankermayer and W. Leitner, *ChemCatChem*, **2013**, *5*, 439-441.
79. T. vom Stein, T. den Hartog, J. Buendia, S. Stoychev, J. Mottweiler, C. Bolm, J. Klankermayer and W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 5859-5863.
80. Thèse de Thorsten vom Stein, Université technique de Rhénanie-Westphalie à Aix-la-Chapelle (RWTH Aachen University), 2016. <https://publications.rwth-aachen.de/record/459448/files/5211.pdf>
81. Thèse de Thorsten vom Stein, Université technique de Rhénanie-Westphalie à Aix-la-Chapelle (RWTH Aachen University), 2016. <https://publications.rwth-aachen.de/record/459448/files/5211.pdf>
82. D. Addis, S. Das, K. Junge and M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6004-6011.
83. J. M. Kanabus-Kaminska, J. A. Hawari, D. Griller and C. Chatgililoglu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5267-5268.
84. S. J. Blanksby and G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, *36*, 255-263.
85. E. Feghali and T. Cantat, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 862-865.
86. J. Zhang, Y. Chen and M. A. Brook, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2014**, *2*, 1983-1991.
87. E. Feghali, G. Carrot, P. Thuery, C. Genre and T. Cantat, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, *8*, 2734-2743.
88. M. Oestreich, J. Hermeke and J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 2202-2220.
89. M. C. Lipke, A. L. Liberman-Martin and T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 2260-2294.
90. S. Rendler and M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 5997-6000.
91. https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/10/f37/beckham_optimized_2017.pdf
92. J. Yang, P. S. White and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17509-17518.
93. J. Yang, P. S. White, C. K. Schauer and M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4141-4143.
94. S. Park and M. Brookhart, *Organometallics*, **2010**, *29*, 6057-6064.
95. S. Park and M. Brookhart, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3643-3645.
96. S. Park, D. Bezier and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 11404-11407.
97. T. Robert and M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 5216-5218.
98. M. P. McLaughlin, L. L. Adduci, J. J. Becker and M. R. Gagne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 1225-1227.
99. L. L. Adduci, M. P. McLaughlin, T. A. Bender, J. J. Becker and M. R. Gagne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 1646-1649.
100. J. Yang, P. S. White, C. K. Schauer and M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4141-4143.
101. T. T. Metsanen, P. Hrobarik, H. F. Klare, M. Kaupp and M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 6912-6915.

Chapitre II :

Dépolymérisation de plastiques oxygénés avec un catalyseur d'iridium(III)

Une partie des informations présentées dans ce chapitre a fait l'objet de la communication scientifique suivante : L. Monsigny, J.-C. Berthet, T. Cantat, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, *6*, 10481-10488.

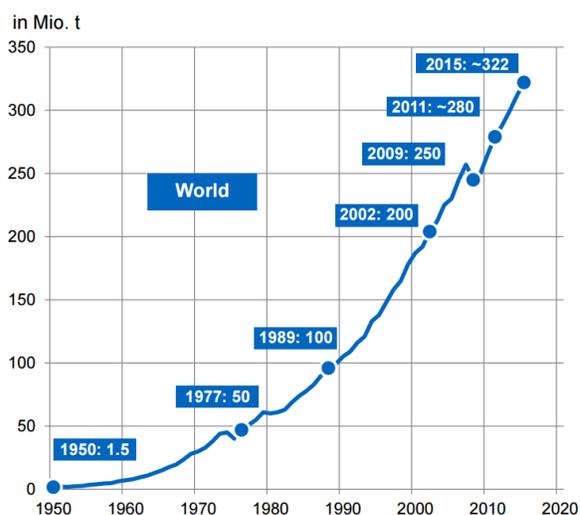
Chap. II. Dépolymérisation de plastiques oxygénés avec un catalyseur d'iridium(III)

II.1. Introduction

II.1.i. « Le plastique, c'est fantastique »

Chiffrée à environ 1,5 Mt/an dans les années 50 et de l'ordre de 46 Mt en 1975, la production mondiale de plastiques a connu une croissance exponentielle et atteint 335 millions de tonnes (60 millions en Europe) en 2016, dépassant ainsi toutes les prévisions économiques.^{1,2}

Ces polymères occupent une place incontournable dans nos sociétés modernes et leurs applications vont croissant dans de nombreux domaines en se substituant aux matériaux les plus classiques comme le verre, le bois ou les métaux. On estime que la production de plastiques devrait doubler d'ici 20 ans et atteindre le milliard de tonnes/an d'ici 2050. Les plastiques ont des qualités attractives et des propriétés inégalées : polyvalence, légèreté, flexibilité, résistance à l'humidité, durabilité et sont relativement peu coûteux. Ces avantages expliquent les énormes développements et les nouveautés dans divers domaines tels que les transports, la construction, l'emballage, la médecine ou encore l'électronique. Les plastiques répondent donc parfaitement aux évolutions individuelles et sociétales.³



L'importance du plastique dans la société actuelle peut aussi être mesurée par son poids économique. Rien qu'en Europe, l'industrie du plastique représente plus de 1.5 million d'emplois répartis dans plus de 60 000 entreprises en Europe (producteurs de matières premières, transformateurs de plastiques, recycleurs de plastiques et fabricants de machines en plastique).¹ L'industrie européenne des plastiques a réalisé un chiffre d'affaires de près de 350 milliards

d'euros en 2016 avec une balance commerciale positive de 15 milliards d'euros (différence entre les valeurs des exportations et des importations de matières premières).¹

Toutefois, si ces matériaux irremplaçables sont bénéfiques pour les activités humaines, l'utilisation généralisée des plastiques et les mégatonnes de déchets générés chaque année ne sont pas sans conséquences écologiques et économiques.

II.1.ii. Le plastique, un matériau pas si « magique »

Aujourd'hui, les plastiques sont presque entièrement issus du pétrole et de gaz fossiles. Entre 4 et 6% de la production annuelle de pétrole sont utilisés comme source carbonée pour les plastiques. Leur fabrication nécessitant également de l'énergie, il est estimé que l'industrie plastique consomme à elle seule 12% de la production mondiale en ressources fossiles.

Les plastiques peuvent avoir un temps de vie très court (usage unique) ce qui génère des millions de tonnes de déchets par an. Une grande partie de ces déchets est déversée dans l'environnement, ce qui engendre de véritables problèmes écologiques sur la faune et la flore. Il est estimé qu'au moins 8 millions de tonnes de plastique aboutissent chaque année dans les océans.⁴ Depuis le début de leur production, on estime que 8500 Mt de matériaux plastiques ont été produites et qu'environ 150 Mt de ces matériaux souillent les océans. Sans action, d'ici 2050, la masse de plastique dans les océans dépassera celle des poissons.⁷

Seule une faible partie de ces déchets est collectée pour être retraitée ou recyclée. L'Europe, par exemple, considérée comme la communauté la plus sérieuse et la plus efficace en termes de gestion de cette pollution, ne collecte que 45% de ses déchets plastiques. Seulement 27 Mt de déchets sont récupérées alors que 60 Mt de plastiques sont produites chaque année.¹

Face à ces énormes quantités, la diversité chimique des polymères et leur flux continu dans l'environnement, une récupération efficace, une gestion pratique (collecte, séparation...) et un recyclage pertinent sont nécessaires. Ces actions commencent à être mises en place grâce aux efforts de mouvements écologistes et de certains Etats pour limiter les menaces humaines contre la planète. Sous les pressions écologiques, politiques et les incitations économiques, les comportements sociétaux et industriels commencent à évoluer pour limiter le gaspillage, adopter le tri sélectif et mieux gérer les ressources. L'industrie réfléchit à de nouveaux procédés plus

écologiques afin d'opérer sa mue et s'insérer dans un modèle d'économie circulaire.⁵ (Figure II.2)

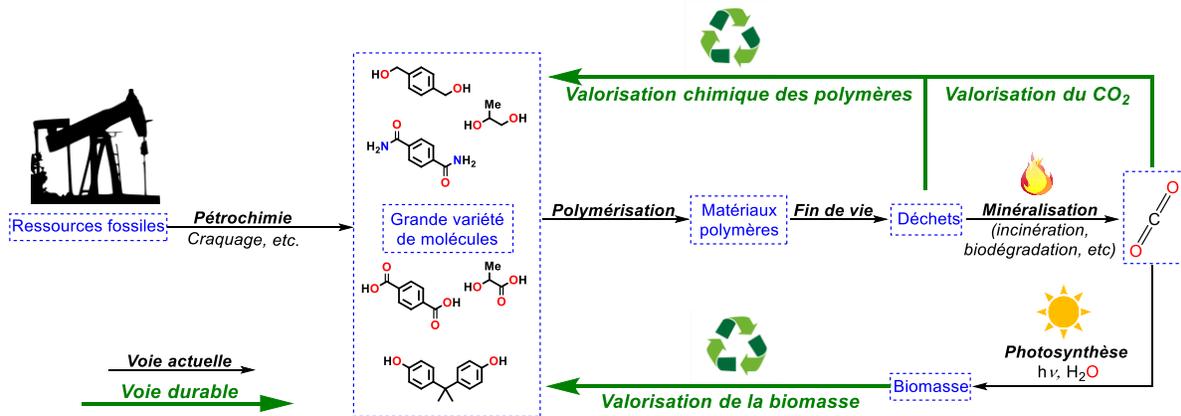


Figure II.2 : Représentation du cycle de vie des plastiques actuel (en noir) et futur (en vert)

Récemment, l'Union Européenne a fixé des directives strictes visant à augmenter la proportion de déchets plastiques recyclés. Notamment, 50% des emballages devront être recyclés d'ici 2020 et ce taux devra augmenter jusqu'à 75% en 2025. Actuellement, sur les 27 Mt de déchets plastiques collectées en Europe, seules 8.4 Mt (31%) de plastiques sont recyclées mécaniquement (avec conservation de matière), le reste étant enfoui (27.3%) ou brûlé à des fins énergétiques (41.6%). (Figure II.2, chemin noir) Une nouvelle économie du plastique doit donc être envisagée à moyen terme et repose sur i) la réduction des fuites dans l'environnement en optimisant la filière des collectes, ii) le découplage de la production de plastiques des matières premières fossiles en glissant vers des ressources bio-sourcées, (Figure II.2, chemin vert en bas) iii) le développement des méthodes de recyclage pour donner une seconde vie à ces déchets ou récupérer leur contenu chimique. (Figure II.2, chemin vert en haut)

II.1.iii. Les méthodes de recyclage et leurs limitations

Actuellement, les principales approches européennes pour réduire l'impact des plastiques sur l'environnement sont :

- L'incinération,
- Le recyclage mécanique,
- La biodégradation.

Ces voies de valorisation des déchets plastiques sont présentées ci-dessous.⁶⁻⁸

L'incinération : En plus de réduire le volume de déchets plastiques, la combustion permet de récupérer une partie de l'énergie contenue dans les matériaux.⁶ Elle est particulièrement utile pour les plastiques mixtes hautement contaminés pour lesquels le recyclage est coûteux ou impossible. De plus, cette méthode de recyclage est intéressante car le contenu énergétique des plastiques est important. 1 kg de plastique brûlé dégage environ 11 000 kcal. A titre de comparaison, 1 L de fioul de chauffage a une valeur calorifique nette de 10 200 kcal et 1 kg de charbon de bois dégage 4 800 kcal.⁸ On estime qu'en brûlant 1 tonne de déchets, environ 250 litres de fioul domestique pourraient être économisés. Néanmoins, l'incinération n'est pas la panacée. La combustion des plastiques gaspille la matière carbonée dans un flux de CO₂ qui n'est généralement pas valorisé (Figure II.2).

Le recyclage mécanique est une méthode permettant de valoriser le déchet plastique en conservant la matière carbonée. Ce procédé consiste à fondre et à remodeler le plastique usagé pour lui offrir une seconde vie. Ce processus est de plus en plus utilisé notamment dans une démarche de ré-utilisation des matières et s'inscrit parfaitement dans le concept d'économie circulaire. En 2016, le taux de recyclage mécanique en Europe a dépassé le taux de mise en décharge pour la première fois. Cette avancée est la démonstration de la volonté aussi bien politique, industrielle que sociétale d'évoluer vers une gestion plus écologique de nos déchets. Cependant, les plastiques de deuxième génération (obtenus par ce type de valorisation) ont des usages plus limités que des plastiques vierges en raison de la présence d'impuretés et de contaminants. Ce type de plastiques recyclés ne pourra donc pas être utilisé pour des applications alimentaires ou médicales.

La *biodégradation* la dégradabilité est la capacité d'un matériau à se dégrader en eau, en biomasse et CO₂ (ou CH₄ en milieu anaérobie) en présence de microorganismes *e.g.* de bactéries, d'algues ou de champignons. En présence d'oxygène, d'air et d'eau, on parle d'oxo-dégradation. Le retraitement naturel (biodégradabilité et oxo-dégradabilité), qui est maintenant mis en avant et promu comme « alternative verte », est actuellement sujet à controverse.

En effet, un certain nombre d'additifs chimiques sont ajoutés aux polymères fabriqués pour accélérer ou favoriser leur dégradation. Les plastiques sont donc des polymères mélangés à différents additifs comme des stabilisants, des pigments ou des charges minérales. Certains de ces additifs sont toxiques pour l'Homme tels que le bisphénol A ou encore les phtalates.⁹⁻¹¹ Leur libération progressive dans l'environnement par lessivage n'est pas bien comprise et soulève des préoccupations écologiques et sanitaires. De plus la dégradation est rarement complète puisque les taux de décomposition dépendent de facteurs physiques tels que les niveaux d'exposition aux ultraviolets, à l'oxygène et la température, ou aux micro-organismes.¹² En conséquence, des quantités importantes de plastiques s'accumulent dans les décharges et dans l'environnement sous forme de petits morceaux de débris, entraînant à la fois des problèmes de récupération et des dommages environnementaux majeurs.¹³

Les produits principaux de la dégradation complète des plastiques (bio)dégradables sont le CO₂ ou le CH₄ en milieu anaérobie. Ces deux gaz à effet de serre sont les principaux responsables du réchauffement climatique actuel. La biodégradation n'a donc d'autres vertus que de garder nos paysages visuellement propres et de nous donner bonne conscience.¹⁴ Cette démarche de dégradation ne s'inscrit dans un cycle neutre en carbone que pour des plastiques bio-sourcés qui représentent, à ce jour, seulement 1% des matériaux plastiques.¹⁴ (Figure II.3).

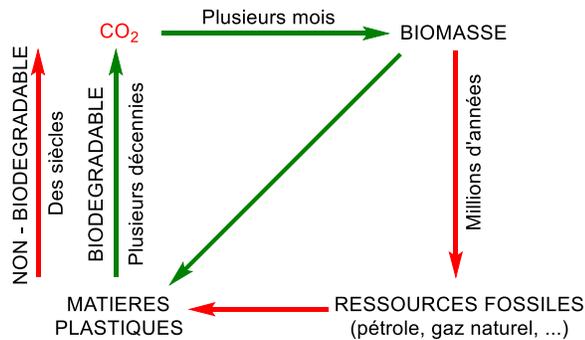


Figure II.3 : Cycle du carbone global dans l'économie du plastique, selon Pilipovic¹⁴ (Neutre en vert, actuel en rouge)

La mise en décharge, au même titre que la minéralisation, *i.e.* l'incinération et la biodégradation ne sont pas des voies de valorisation optimales pour les plastiques. En effet, ceux-ci étant majoritairement produits à partir de matières premières pétrolières non-renouvelables, ces méthodes de « recyclage » ne permettent pas la conservation de la masse carbonée et contribuent fortement aux problèmes écologiques actuels.

Le recyclage des plastiques reste encore peu développé car le coût des plastiques recyclés est plus élevé que celui des plastiques vierges produits par pétrochimie. En outre, dans leur seconde vie, souvent ces matériaux ne retrouvent pas leurs applications initiales mais des applications économiquement moins intéressantes.

Dans le futur, le *recyclage chimique des plastiques* constituera une voie innovante par rapport aux autres méthodes en permettant la récupération de produits chimiques purs utiles pour re-fabriquer des plastiques de grande qualité (à travers la récupération des monomères correspondants) mais aussi de nouveaux produits chimiques intéressants pour la chimie lourde ou la chimie fine.⁸ Cette voie de valorisation, encore peu développée, est considérée comme une alternative viable d'un point de vue écologique et économique car elle considère les déchets plastiques comme une *ressource potentielle*. On récupérerait en effet leur matière carbonée pour produire des produits chimiques ce qui donnerait une viabilité économique à ce secteur.^{8, 15-17} Cette approche chimique, qui s'inscrit pleinement dans une optique d'économie circulaire, nécessite néanmoins des efforts importants sur le long terme pour trouver des procédés de dégradation efficaces et sélectifs, de nouveaux catalyseurs favorisant la découpe des polymères. Ces futures méthodes de dépolymérisation devront aussi démontrer une grande robustesse face la densité de fonctionnalités présentes dans ces matériaux (Figure II.4) mais aussi à la présence de contaminants (additifs, colorants, *etc.*) qu'ils contiennent. Ces voies de recyclage risquent aussi de nécessiter des étapes d'extractions et purifications longues et coûteuses pour isoler les produits de dépolymérisation.

II.2. Etat de l'art sur la dépolymérisation de plastiques oxygénés

II.2.i. Les différents polymères considérés dans ce chapitre.

Dans ce chapitre, les polymères considérés sont des polyesters et polycarbonates dont les unités monomères sont reliées par des fonctions oxygénées. Ce sont les polymères oxygénés les plus communs et les plus importants économiquement.

Le polyéthylène téréphtalate (**PET**) est certainement le polyester le plus courant et le quatrième polymère le plus produit au monde (13% de la production mondiale de plastique).¹⁸ Ce polymère aromatique trouve une large gamme d'applications dans le textile ou encore dans l'emballage alimentaire en raison de ses propriétés physiques remarquables. Plus spécifiquement, le **PET** montre une excellente imperméabilité aux gaz et à l'alcool, ce qui favorise son utilisation comme contenant alimentaire (liquides et aliments solides). C'est le polymère le plus recyclé au monde, principalement utilisé en Europe et aux États-Unis. Selon l'agence européenne pour l'environnement (AEE), le taux de bouteilles en **PET** recyclé atteint 57% en 2017 en Europe,¹⁹ un chiffre encourageant, uniquement assombri par la part importante des processus de recyclages mécaniques qui conduisent à des matériaux de plus faible valeur, principalement des fibres pour tapis ou des vêtements. (Figure II.4)

D'autres polyesters, tels que l'acide polylactide (**PLA**) et le poly(β -hydroxybutyrate) (**P3HB**) sont des polymères relativement nouveaux et amenés à jouer des rôles significatifs dans divers secteurs (emballage, médical...). Les deux polymères suscitent un grand intérêt en raison de leur production à partir de sources renouvelables et de leur biodégradabilité dans des conditions relativement douces.^{20, 21} Le **PLA** commence ainsi à être largement utilisé dans le secteur de l'emballage et on estime que sa production en Europe devrait croître de 300% entre 2015 et 2020.²²

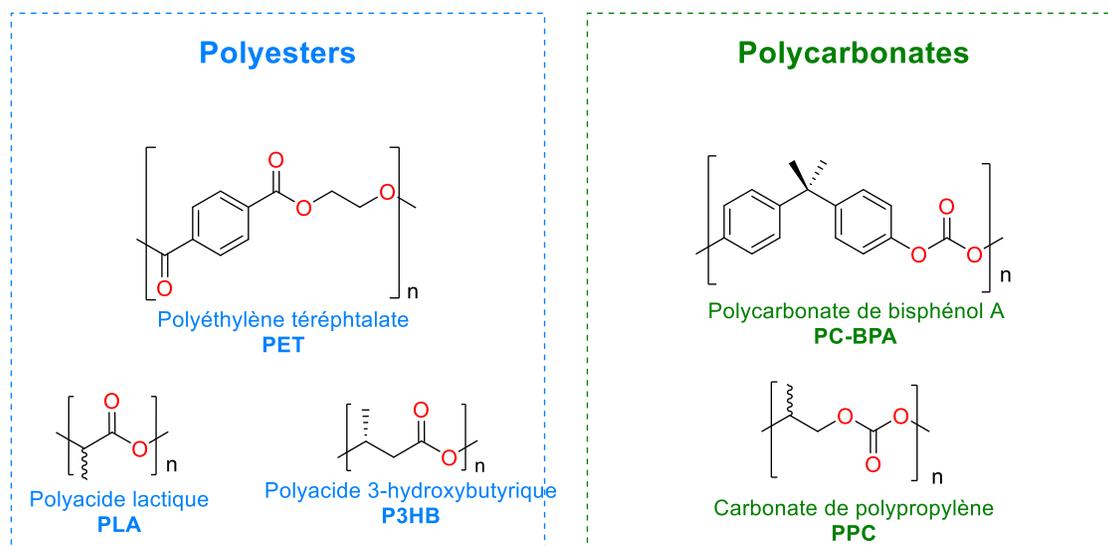


Figure II.4 : Quelques polymères commerciaux considérés dans ce chapitre.

Enfin, les polycarbonates (**PC**) sont des polymères thermoplastiques dont les liaisons C–O sont plus stables en conditions hydrolytiques que celles des polyesters. Les principaux avantages de cette famille de polymères sont leurs caractéristiques très diverses comme, par exemple, une bonne résistance thermique, des propriétés mécaniques excellentes et leur transparence optique, qui les rendent incontournables dans de nombreux domaines industriels et ménagers. Le polycarbonate **PC-BPA**, dont l'un des monomères est le bisphénol A (**BPA**), est le polycarbonate le plus utilisé avec une production mondiale supérieure à 5 millions de tonnes en 2016. La libération non contrôlée de **BPA** par hydrolyse (biodégradation) du **PC-BPA** constitue une menace écologique et sanitaire¹¹ car le **BPA** est considéré depuis peu comme un perturbateur endocrinien.⁹⁻¹¹ Une gestion irréprochable des déchets de **PC-BPA** est donc absolument nécessaire.

II.2.ii. Réactions de dépolymérisation avec une base de Lewis

Dans cette partie, le nombre d'équivalents de réactifs ainsi que les charges catalytiques sont calculés en considérant le nombre de moles de monomères dans les polymères.

Plusieurs voies de recyclage des polyesters et polycarbonates pour la production de produits chimiques ont été développées. Elles visent à rompre les liaisons C–O par une réaction

d'addition-élimination d'un nucléophile sur les groupes carboxyles. Par exemple, l'aminolyse,^{23, 24} l'hydrolyse²⁵⁻³⁶ ou encore la transestérification^{23, 31, 37-49} sont des réactions bien connues en chimie organique qui ont été transposées à la dépolymérisation catalytique de polyesters^{38,39} et de polycarbonates.⁵⁰⁻⁵² En fonction du type de matériau, les conditions réactionnelles sont souvent très différentes mais nécessitent toujours des températures élevées et de hautes pressions. De plus, la nature des produits varient également considérablement.⁵³ Par exemple, dans le cas de la méthanolyse du **PET** (transestérification avec du méthanol), le milieu réactionnel doit être chauffé entre 180 et 280°C sous une pression de 20-40 atm. pour une dépolymérisation complète.⁵⁴

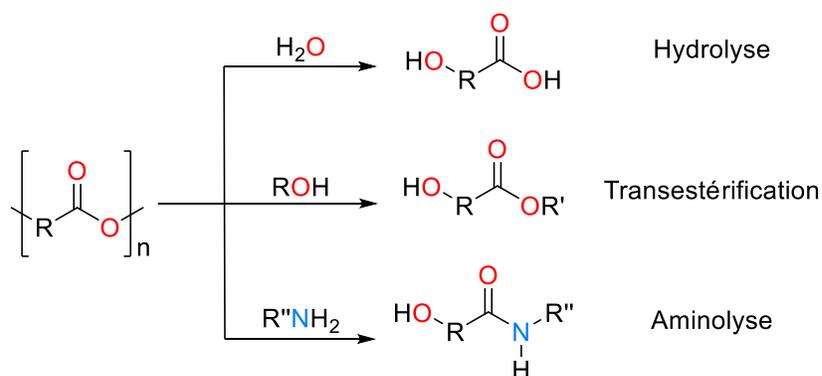


Figure II.5 : Stratégies de dépolymérisation des polyesters avec différents nucléophiles.

Le développement de nouveaux procédés de dépolymérisation impliquant des organocatalyseurs opérant dans des conditions douces suscite un grand intérêt depuis quelques années.¹⁸ Parmi les plus récents, les bases azotées telles que la **TBD** (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a] pyrimidine) sortent du lot grâce à leur grande polyvalence. (Figure II.6)

En 2013, le groupe de Hedrick a démontré le potentiel de la **TBD** en catalyse à travers l'aminolyse du **PET**. Cette réaction d'aminolyse d'ester,⁵⁵ décrite dès 2007, a été très efficacement transposée pour la dépolymérisation catalytique du **PET**⁵⁶ en présence d'un excès d'amine ou de diamine pour donner les amides correspondants et l'éthylène glycol (5 mol% **TBD**, T = 100-120°C, 1 h, sans solvant). Ces produits présentent un intérêt certain comme monomères vers la production de nouveaux plastiques.⁵⁷

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

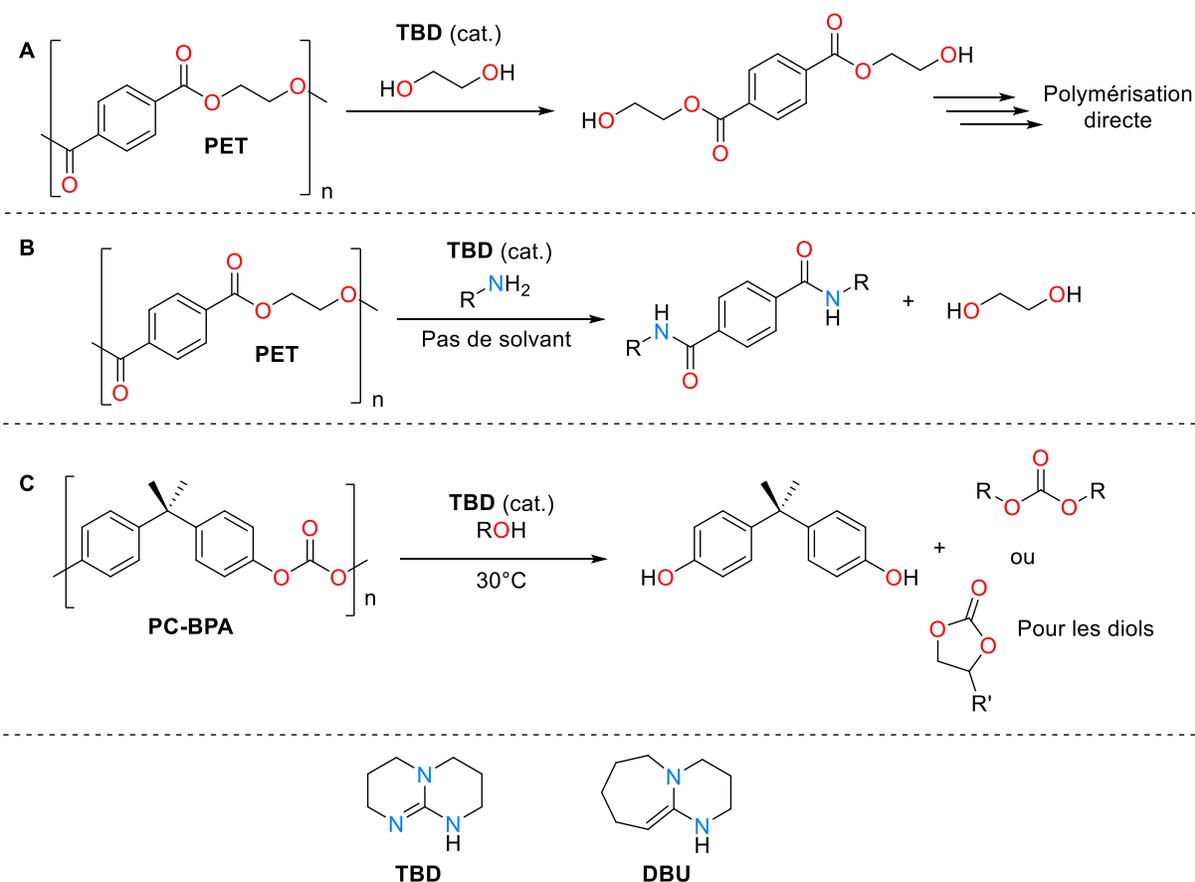


Figure II.6 : Réactions de transestérification (A) et d'aminolyse (B) du PET et de glycolyse du PC-BPA (C) catalysées par la TBD et DBU.

La **TBD** a aussi montré une efficacité pour l'alcoolyse du **PC-PBA**.⁵⁸ En présence d'un excès d'alcool tels que le méthanol, l'éthanol ou encore l'éthylène glycol (**EG** ; Figure II.6, A), la **TBD** (2 mol%) dans le 2-MeTHF dépolymérise le **PC-PBA** en **BPA** et en carbonate correspondants avec d'excellents rendements.⁵⁸

Très récemment, plusieurs études rapportent que la **DBU** (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène) présente les mêmes capacités que la **TBD** pour les réactions de dépolymérisation et peut être avantageusement utilisée pour la glycolyse,^{51, 59} et l'aminolyse de polyesters et de polycarbonates.⁶¹ Alternativement, le clivage des liaisons C–O de polyesters et de polycarbonates peut être avantageusement réalisé par des méthodes de réduction.⁶⁰

II.2.iii. Hydrogénation catalytique de polymères oxygénés

L'hydrogénation de liaisons C=O peut être considérée comme le mode de réduction le plus respectueux de l'environnement par rapport à tous les systèmes stœchiométriques actuels utilisant des hydrures métalliques. La réduction par H₂ est économique et ne libère que de l'eau ou des alcools comme sous-produits. L'hydrogène est une molécule non polaire présentant une forte liaison σ (BDE = 104 kcal.mol⁻¹),⁶¹ ce qui rend l'activation de H-H difficile. La réduction des liaisons fortement polarisées telles que les fragments R-C(=O)-R présents dans les dérivés d'acide carboxylique est difficile dans des conditions homogènes.⁶² Les profils cinétiques importants de ces réactions nécessitent généralement des températures élevées et des catalyseurs moléculaires efficaces capables de générer un complexe métal-hydrure réactif. De telles réactions dans des conditions douces sont difficiles et attirent une attention considérable pour des applications industrielles. La première méthode hautement efficace d'hydrogénation de dérivés carboxyliques (esters, acides, *etc.*) a été décrite par Milstein *et coll.* en 2006.⁶³ Dans ce travail pionnier, un complexe pinceur de ruthénium(II) (**Ru-PNN**) (PNN = 2-(di-*tert*-butylphosphinométhyl)-6-(diéthylaminométhyl)pyridine) s'est révélé efficace pour l'hydrogénation catalytique de dérivés carboxylés comme représenté sur la Figure II.7. Depuis, une grande variété de complexes pinceurs a été synthétisée en modifiant la nature du ligand pinceur et leurs efficacités ont été testées en hydrogénation.^{64, 65} De telles réductions hydrogénantes offrent des promesses pour le recyclage des déchets polymères oxygénés (polycarbonate, polyesters, polyamides...).

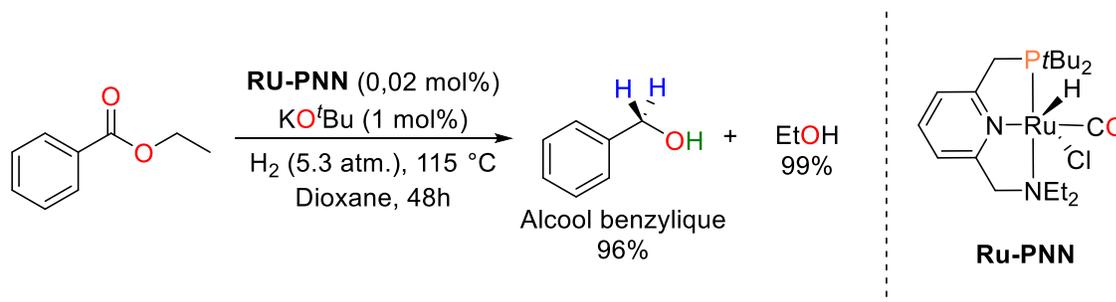


Figure II.7 : Hydrogénation du benzoate d'éthyle avec le catalyseur Ru-PNN selon Milstein.⁶³

Polycarbonates : Ding et ses collaborateurs ont décrit la première utilisation d'un catalyseur de type pinceur pour la dépolymérisation des plastiques en 2012.⁶⁶ Le catalyseur **Ru-MACHO**[®] (MACHO = NH(CH₂CH₂PPh₂) ou bis[2-(diphénylphosphino)éthyl]amine) s'avère robuste et très performant pour l'hydrogénation des polycarbonates organiques en alcools correspondants (Figure II.8). Le carbonate de polypropylène (**PPC**) est ainsi hydrogéné quantitativement, à l'échelle du gramme, en propylène glycol (**PG**) et en méthanol en présence de *tert*-butanolate de potassium (KO^tBu) utilisé comme additif sous 50 atm d'hydrogène à 140°C. Le complexe **Ru-MACHO**[®] est maintenant commercial, ainsi que le ligand qui est stable à l'air sous la forme de sel de chlorure d'ammonium.⁶⁷

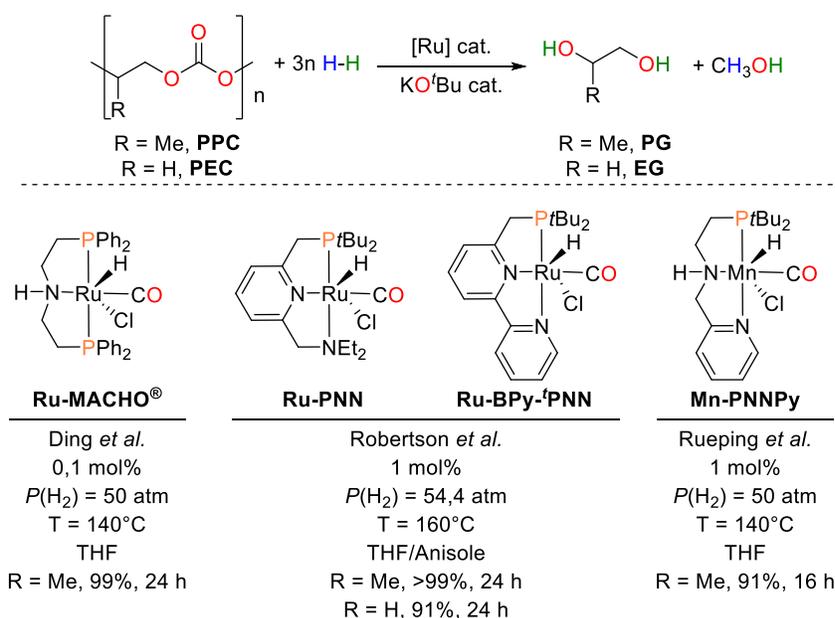


Figure II.8 : Dépolymérisation réductrice de polycarbonates catalysée par des complexes de type pinceur selon Ding⁶⁶, Robertson⁶⁸ et Rueping.⁶⁹

En 2014, le groupe de Robertson rapporte la dépolymérisation du **PPC** et du carbonate de polyéthylène (**PEC**) avec un complexe de ruthénium **Ru-PNN** initialement développé par Milstein et ses collaborateurs.⁶⁸ En présence de KO^tBu, le complexe **Ru-PNN** (1 mol%) catalyse la réduction du **PPC** et du **PEC** sous 54.4 atm d'hydrogène à 160°C en dérivés glycols correspondants, *i. e.* en éthylène glycol (**EG**) et en **PG**, respectivement, et en méthanol. Un mélange de solvants THF/anisole est utilisé afin d'augmenter la solubilité des polymères. Dans des conditions similaires, Robertson a montré que le complexe **Ru-BPy-tPNN** (BPy-tPNN = 6-di-

tert-butylphosphinométhyl-2,2'-bipyridine) a une efficacité similaire au complexe **Ru-PNN** pour la réduction du **PPC**. Ces deux catalyseurs (**Ru-PNN** et **Ru-BPy-^tPNN**) démontrent une grande activité pour la dépolymérisation de **PEC** en éthylène glycol (**EG**) et en méthanol. (91%, Figure II.8, R = H).

En 2018, Rueping et ses collaborateurs développent un nouveau catalyseur pinceur à base de métal non noble pour l'hydrogénation de carbonates et de polycarbonates.⁶⁹ Le catalyseur de manganèse(II) **Mn-PNNPy** (PNNPy = 2-(diphénylphosphanyl)-*N*-(pyridin-2-ylméthyl)éthan-1-amine) à 1 mol%, s'avère très efficace pour la réduction de différents carbonates cycliques en présence de 2,5 mol% de KO^tBu à 140°C sous 50 bar d'hydrogène. La réduction conduit aux glycols correspondants et au méthanol. Ce nouveau système a été appliqué à l'hydrogénation du **PPC**. Le rendement de cette dépolymérisation est excellent avec 91% en **PG** et 84% en méthanol.⁶⁹

Dans tous ces cas, les espèces actives des catalyseurs sont formées *in situ* par déprotonation par KO^tBu de la fonction NH pour le **Ru-MACHO**[®] et le **Mn-PNNPy** et du groupement méthylène pour le **Ru-PNN** et **Ru-BPy-^tPNN**. Les complexes amidures sont alors capables d'activer l'hydrogène moléculaire pour former des complexes (di)hydrures tels que ceux montrés dans la Figure II.9 (A et B). Dans ces deux cas, l'activation de l'hydrogène se déroule *via* la formation d'une liaison métal-hydrure et la protonation du ligand pour former une liaison N-H (Figure II.9, A) ou une liaison C-H (Figure II.9, B). Cette activation de H₂ par le métal assisté de son ligand est ce que l'on nomme la « coopérativité métal-ligand » (MLC).^{70, 71} Cette MLC favorise aussi le transfert d'hydrure sur des substrats organiques insaturés. Cette coopérativité a été démontrée par Milstein pour le complexe **Ru-PNN** par réaction de marquage isotopique de l'eau (D₂O and H₂¹⁷O).⁷²

Le mécanisme proposé pour la réduction de groupement carbonyle implique un chemin réactionnel en sphère externe avec un transfert de l'hydrure du ruthénium ([Ru]-H) sur le carbone du carbonyle et de proton (N-H pour **Ru-MACHO**[®] ou C-H pour **Ru-PNN**) sur l'atome d'oxygène de la fonction réduite. Ces transferts peuvent être concomitants ou successifs. (Figure II.9, C)

Un mécanisme en sphère interne a été également proposé pour le catalyseur de Milstein impliquant la décooordination d'un bras amine du ligand **PNN** suivie de la coordination des substrats. Cette voie implique une addition en position β d'un hydrure sur le carbonyle menant à

un alcoolate de ruthénium puis le relargage d'un alcoolate (ou d'un alcool après transfert du proton). Cependant, les études DFT de cette voie réactionnelle montrent un profil de réaction haut en énergie avec d'importantes barrières cinétiques.⁷³ De plus, le complexe **Ru-BPy-PNN** a une activité similaire au **Ru-PNN** alors qu'il n'a pas la possibilité de décoordiner un bras du ligand (à cause d'un manque de flexibilité du squelette carboné). Les mécanismes de sphères externes seraient donc les plus favorables.

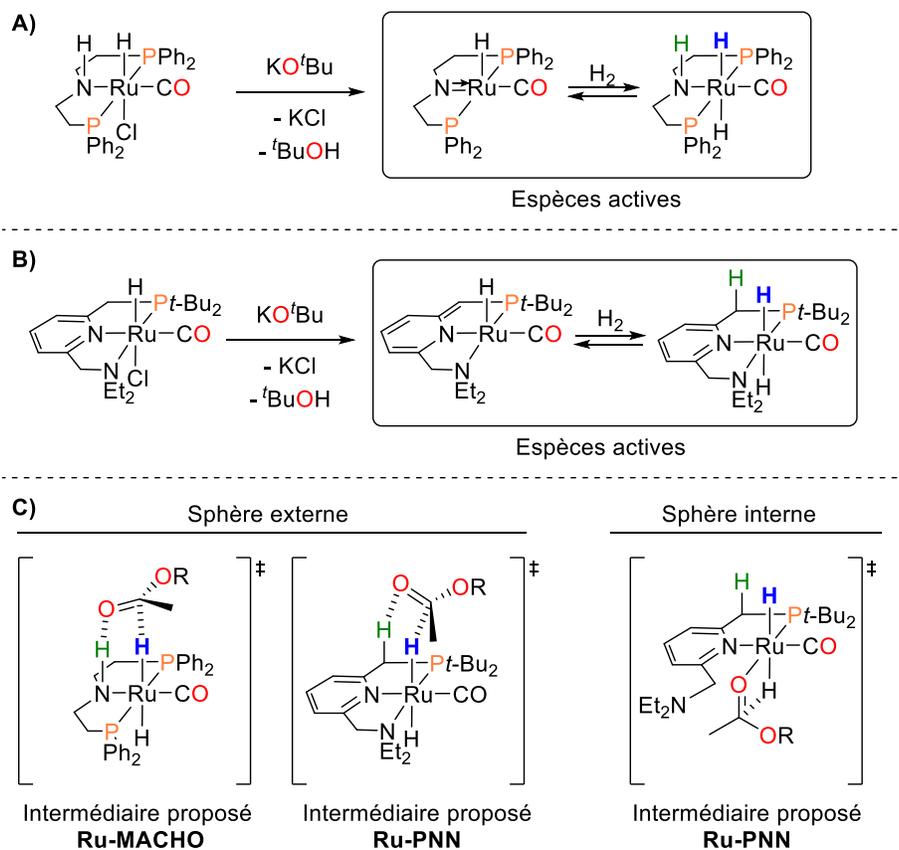


Figure II.9 : Mode d'activation de H₂ réalisé par : A) le complexe Ru-MACHO B) le complexe Ru-PNN C) Intermédiaire proposé pour la réduction de dérivés carboxyles.

Polyesters : Qui peut le plus, peut le moins : les carbonates organiques sont des oxydants pauvres par rapport à l'hydrogénation, ceci étant dû à la stabilisation par résonance des deux groupes alkoxy adjacents au carbonyle.⁷⁴ La réduction catalytique du groupement ROC(O)OR par un métal donne une indication claire sur la nature des substrats insaturés qui peuvent être hydrogénés par ce même catalyseur.

Le groupe de Robertson a efficacement dépolymérisé une large gamme de polyesters en diols par voie hydrogénante. Par exemple, le catalyseur **Ru-PNN** favorise l'hydrogénation de polyesters aliphatiques comme le polyacide (1-hydroxydécanoïque) en 1,10-décanediol sous une pression relativement faible de H₂ (13.6 atm.). Le α,ω-diol est obtenu sous forme de cristaux après une simple addition de MeOH et une filtration.

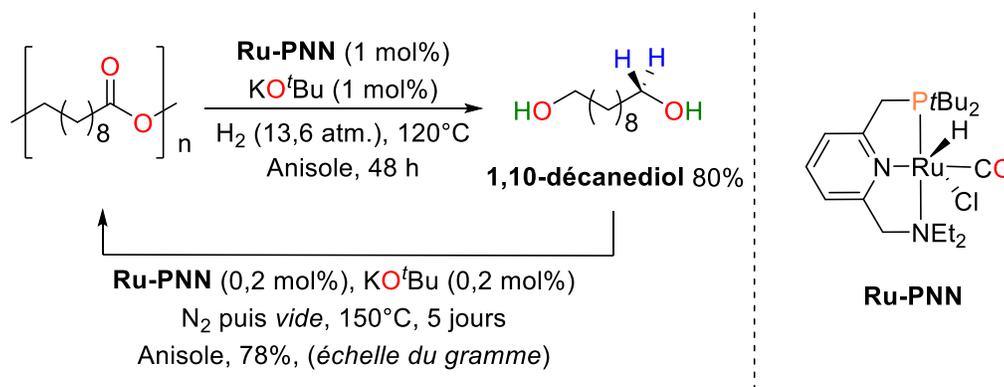


Figure II.10 : Dépolymérisation par hydrogénation catalytique du polyacide (1-hydroxydécanoïque) en diols et sa repolymérisation par déshydrogénation selon Robertson et coll.^{68, 75}

Ce polyester peut être synthétisé de manière « réversible » par une polymérisation déshydrogénante avec le même catalyseur **Ru-PNN**.⁷⁵ En effet, sous vide, le 1,10-décanediol est efficacement polymérisé en acide poly(1-hydroxydécanoïque) comme représenté sur la Figure II.10.

Le système catalytique **Ru-PNN**/KO^tBu est cependant inefficace pour dépolymériser le **PLA** (polyacide lactique) bio-sourcé et biodégradable dans ces conditions douces. Des températures, des pressions et une charge de catalyseur plus élevées n'induisent pas une dépolymérisation complète du **PLA**. Même à 160°C et sous une pression de 54,4 atm de H₂, la déconstruction du **PLA** par **Ru-PNN** n'a pas lieu. *A contrario*, avec le complexe de ruthénium **Ru-BPy**-^tPNN, l'hydrogénation de ce polyester est quantitative et donne le propylène glycol (**PG**) (Figure II.11).

Dans cette dernière réaction, le **PLA** utilisé est un véritable déchet plastique provenant de gobelets en plastique fabriqués par IngeoTM. La dépolymérisation complète de polymères « contaminés » révèle la stabilité du catalyseur, qui est capable de réagir même en présence de diverses impuretés telles que des pigments, des colles ou des résines. Cette dépolymérisation du

PLA souligne l'intérêt d'un tel procédé pour la recyclabilité de plastiques post-consommation pour lesquels aucune purification n'est nécessaire.

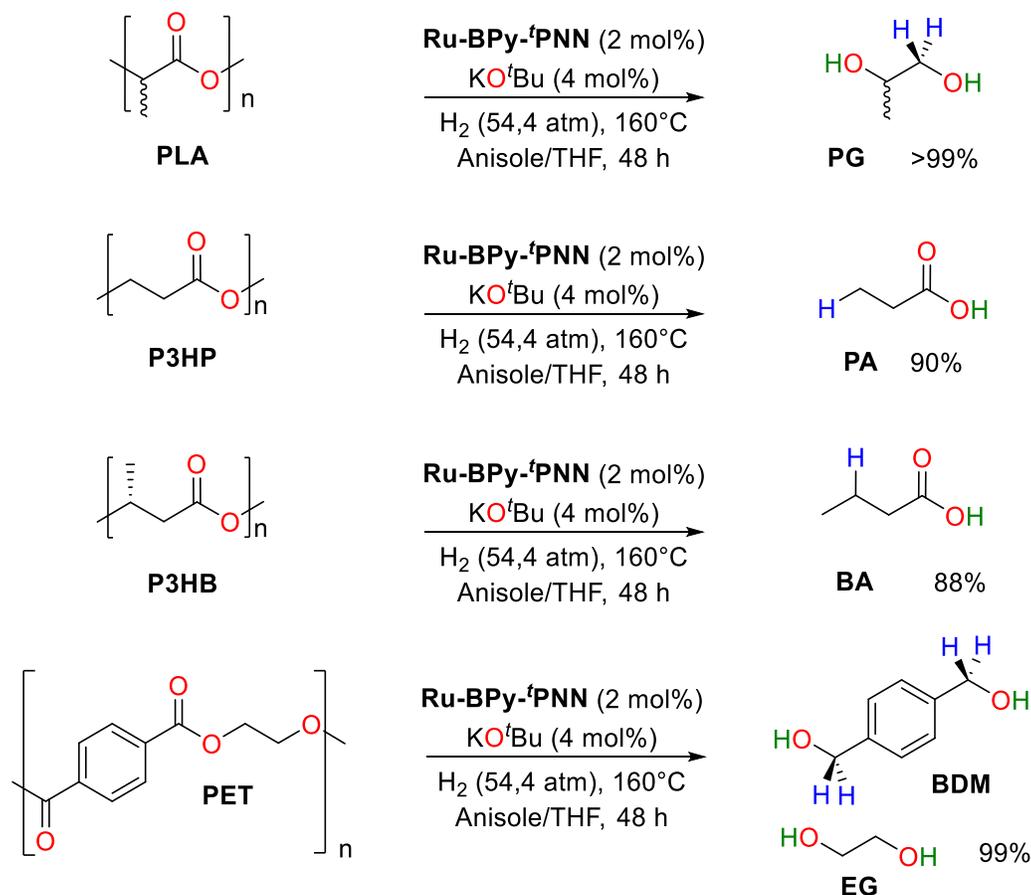


Figure II.11 : Hydrogénation catalytique de différents polyesters selon Robertson *et coll.*⁶⁸

Les polyhydroxyalcanoates tels que **P3HB** (polyacide 3-hydroxybutyrique) ou **P3HP** (poly acide hydroxypropionique) sont des polymères renouvelables bio-sourcés et biodégradables qui sont produits dans le cytoplasme d'organismes eucaryotes. Le **P3HB** et le **P3HP** ont une structure très similaire au **PLA**. Leurs monomères respectifs, *i.e.* le 1,3-butanediol et le 1,3-propanediol offrent le même spectre d'applications que le **PG**. De manière surprenante, **P3HB** et **P3HP** ne sont pas dégradés en leurs diols correspondants dans les conditions catalytiques utilisées pour la dépolymérisation du **PLA** (Figure II.11). Ils sont cependant convertis en acide butyrique (**BA**) et en acide propionique (**PA**) avec des rendements de 88 et 90%, respectivement.

En raison de l'insolubilité du **PET** dans la plupart des solvants organiques classiques, la dépolymérisation réductrice de ce polymère en diols correspondants est difficile. Elle est toutefois réalisée de façon efficace en hydrogénation catalytique par des complexes de Ru(II) en présence de KO^tBu. (Figure II.11 et Figure II.12) Ainsi, dans les conditions expérimentales mentionnées Figure II.11, des fragments de **PET** obtenus à partir de bouteilles d'eau Dasani™ sont déstructurés de manière catalytique avec le complexe de **Ru-BPy-tpNN** en du 1,4-benzènediméthanol (**BDM**).

Parmi les dix catalyseurs de Ru(II) examinés par Clarke *et coll.* pour la réduction d'esters, le complexe de **Ru-NH₂-PNN** (NH₂-PNN = *N*-(2-(diphénylphosphanyl)benzyl)éthane-1,2-diamine) est le plus actif.⁷⁶ Ce catalyseur **Ru-NH₂-PNN** est également efficace pour la dépolymérisation du **PET** en benzène 1,4-diméthanol (**BDM**), obtenu avec 73% de rendement (Figure II.12)

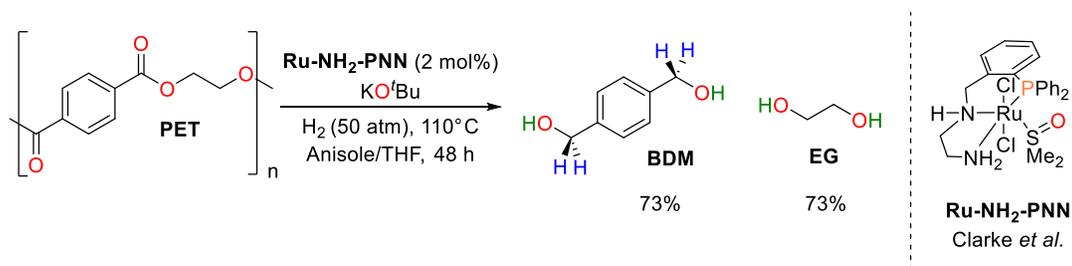


Figure II.12: Hydrogénation catalytique du PET en diols selon Clarke et collaborateurs.⁷⁶

Finalement, en 2018, Klankermayer a utilisé son catalyseur [**Ru(Triphos)(TMM)**] pour dépolymériser une large gamme de polyesters.⁷⁷ Sous 100 bars d'hydrogène et en présence d'acide triflimidique (HNTf₂ = (CF₃SO₂)₂NH) comme co-catalyseur, le **PLA** et la polycaprolactone (**PCL**) sont quantitativement dépolymérisés en éthylène glycol et en 1,6-hexanediol. Le **PET** et le **PBT** (poly butylène téréphtalate) sont récalcitrants à la réduction dans ces conditions offrant des rendements plus modestes en **BDM** de 27 et 22% respectivement. (Figure II.13)

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

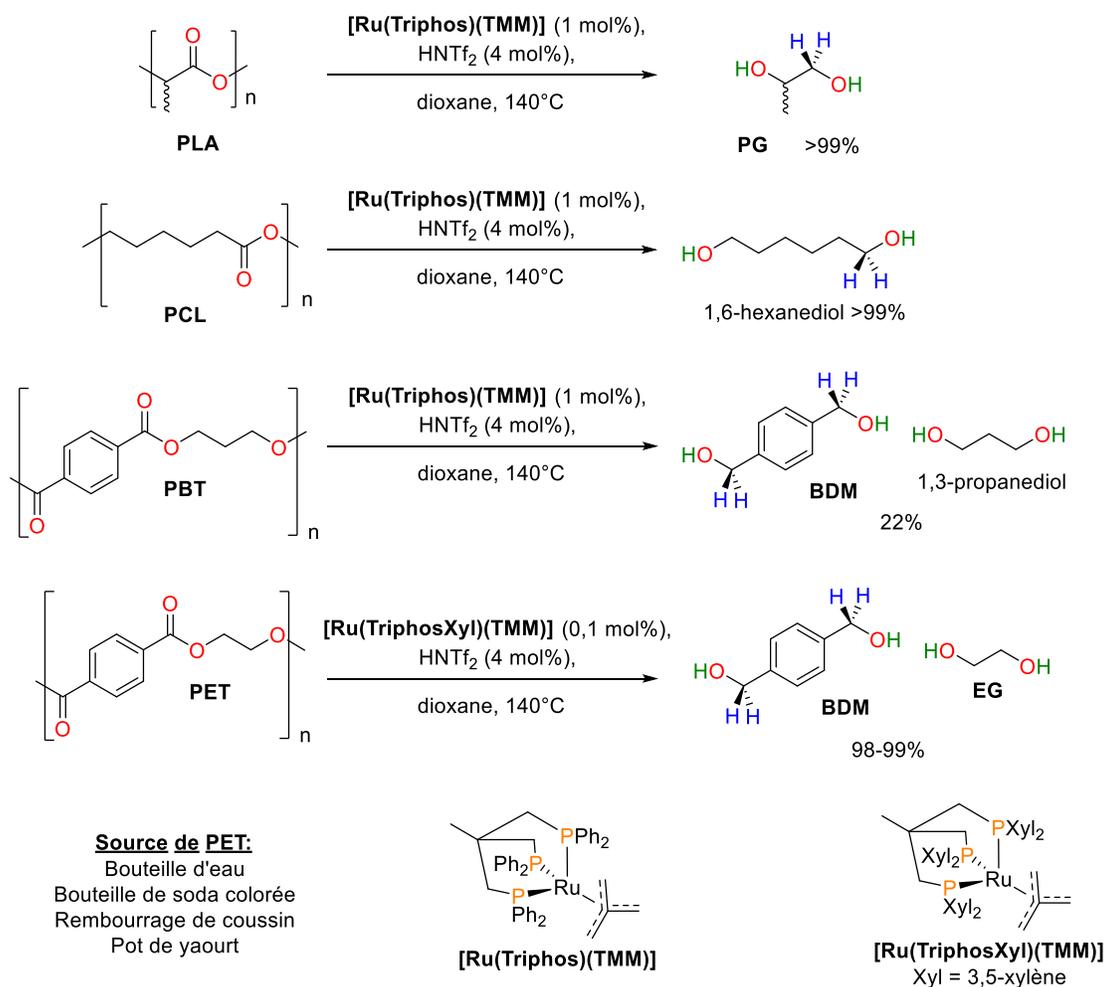


Figure II.13 : Dépolymérisation de différents polyesters par hydrogénation catalytique selon Klankermayer.⁷⁷

Ces rendements faibles de dépolymérisation du **PET** avec le complexe **[Ru(Triphos)(TMM)]** ont mené le groupe de Klankermayer à utiliser un complexe analogue plus robuste et réactif. Le catalyseur **[Ru(TriphosXyl)(TMM)]** a déjà montré ses capacités supérieures pour l'hydrogénation d'esters et de lactames.⁷⁸ Encore une fois celui-ci montre des performances supérieures conduisant à **BDM** avec des rendements quantitatifs à partir de **PET**. Le complexe **[Ru(TriphosXyl)(TMM)]** permet de dépolymériser de vrais déchets plastiques tels que des bouteille d'eau ou de soda, du rembourrage de coussin et des pots de yaourt avec de faibles charges catalytiques (0,2 à 0,5 mol%). (Figure II.13) Ce système a aussi été appliqué sur du polycarbonate de bisphénol A (**PC-BPA**).

II.2.iv. Hydrosilylation catalytique de polymères oxygénés

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, l'hydrosilylation présente un avantage thermodynamique et cinétique par rapport à l'hydrogène. L'application fructueuse du catalyseur $B(C_6F_5)_3$ dans la dépolymérisation réductrice de différentes lignines a encouragé Elias Feghali et Thibault Cantat à considérer la réduction de plastiques oxygénés tels que les polyesters.⁷⁹

Polyesters : Ainsi, Cantat *et coll.* ont pu réduire le **PLA** à température ambiante avec une quantité catalytique de $B(C_6F_5)_3$ en présence d'une grande variété d'hydrosilanes tels qu' Et_3SiH , **PMHS** or **TMDS**. Alors que le triéthylsilane mène sélectivement aux éthers silylés correspondant, *i.e.* le propylène glycol silylé (**PG-Si**, 65%), un léger excès de **PHMS** et **TMDS** offrent les produits de sur-réduction du **PLA**, *i.e.* l'alcane correspondant (le propane) et du siloxane. (Figure II.14)

Le catalyseur à base de bore $B(C_6F_5)_3$ s'avère aussi actif pour la dépolymérisation de **PET**. En présence de triéthylsilane, le 1,4-benzenediméthanol silylé (**BDM-Si**) et l'éthylène glycol silylé (**EG-Si**) sont obtenus avec un excellent rendement (91%) à partir du **PET**. Comme pour le **PLA**, l'utilisation de **TMDS** et de **PMHS** comme sources d'hydrures avec 5 à 7,5 mol% de $B(C_6F_5)_3$ mène aux produits de sur-réduction du **PET**, le *para*-xylène et l'éthane avec de bons rendements. (Figure II.14) Il est remarquable que le **PET** utilisé dans cette réaction soit un vrai déchet plastique provenant d'une bouteille de Perrier[®] colorée. Cette dépolymérisation réussie des polymères démontre la tolérance du catalyseur boré à la présence de colorants et d'autres additifs plastiques.

Polycarbonates : Cantat *et coll.* ont également démontré l'efficacité du système $B(C_6F_5)_3$ /silane pour la réduction catalytique de carbonates organiques. Ils ont appliqué avec succès leur méthode à la déconstruction réductrice du **PC-BPA** en éther silylé correspondant **BPA-Si**, obtenu avec d'excellents rendements avec Et_3SiH ou **TMDS** (Figure II.14). Bien que certaines applications industrielles de ce polymère toxique pour l'homme soient controversées, il reste largement utilisé dans les biens de consommation courants tels que les CD et les DVD.

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

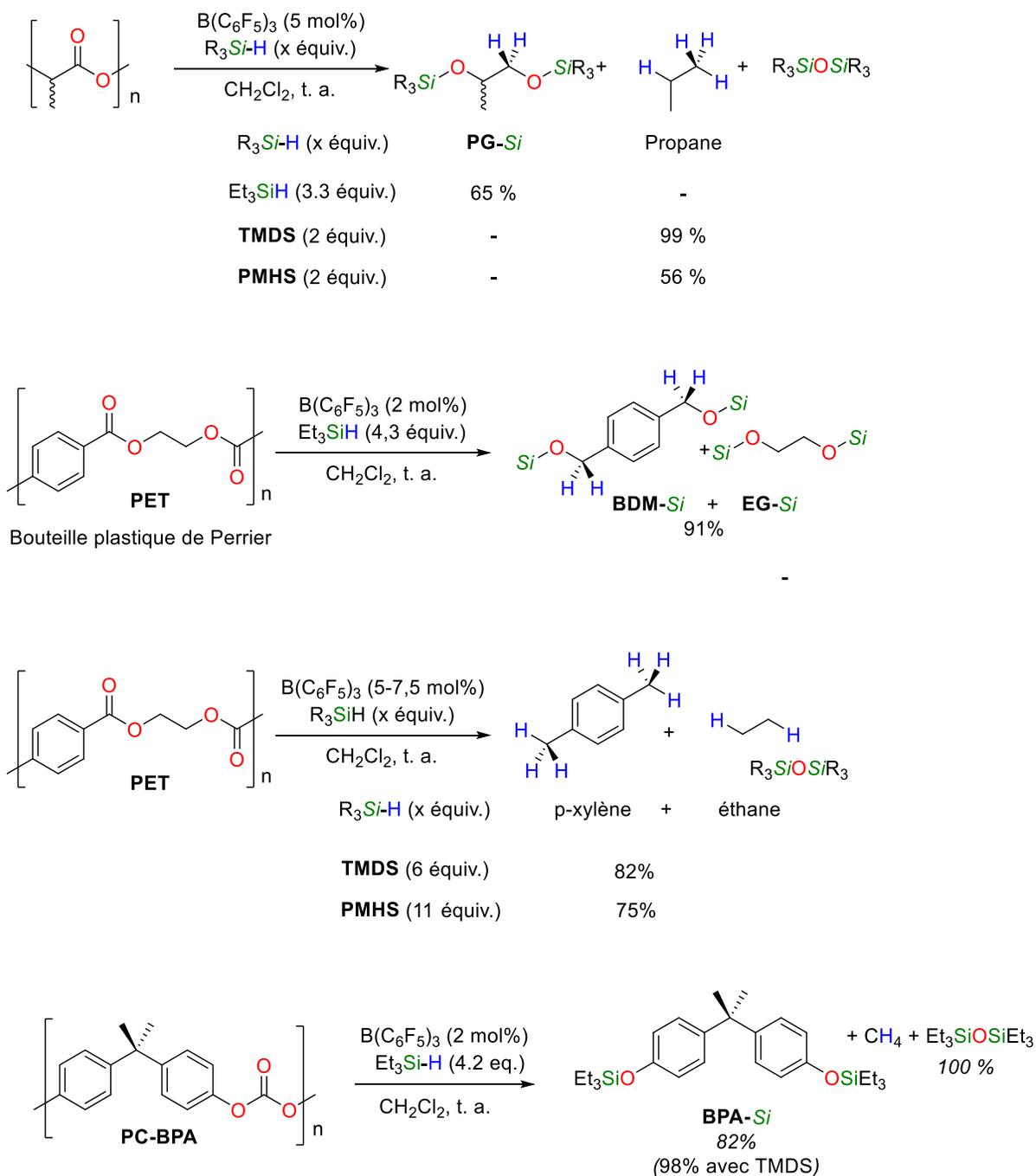


Figure II.14 : Dépolymérisation réductrice de polyesters et de polycarbonates avec le $B(C_6F_5)_3$ selon Cantat *et coll.*⁷⁹

II.2.v. Observations sur l'état de l'art

Récemment, les premiers exemples de dépolymérisations réductrices des polyesters et des polycarbonates ont été décrits dans la littérature. Cette voie réductrice est très intéressante puisqu'elle conduit à la formation de molécules moins oxygénées et ayant des applications diverses dans le domaine de la chimie fine. Dans ce contexte, le développement de méthodes de dépolymérisation réductrice efficaces et capables de recycler les déchets polymères en molécules chimiques de base, apparaît comme une stratégie prometteuse. D'un point de vue purement fondamental, lors du développement de nouveaux catalyseurs d'hydrogénation, une application systématique de ces nouveaux systèmes à la réduction de matériaux polymériques tels que le **PET** ou le **PC-PBA** permettrait de démontrer la robustesse et la grande stabilité face à la grande densité de fonctionnalités présentes sur ces matériaux mais aussi à la présence de contaminants (additifs, colorants, *etc.*) de ces nouveaux systèmes.

Bien que les méthodes d'hydrogénation de plastiques oxygénés se soit avérées efficaces avec un réducteur bon marché, elles nécessitent des conditions de réactions dures telles que des températures élevées ($> 140^{\circ}\text{C}$), et souvent de fortes pressions de H_2 (> 50 bars). Au contraire, l'utilisation d'hydrosilanes a permis la réduction efficace de plusieurs polyesters tels que le **PLA** et le **PET** en alcools silylés correspondant en quelques heures à température ambiante. Comme pour la lignine, l'activation électrophile d'un hydrosilane par le catalyseur $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ démontre la polyvalence de cette réaction.

Cependant, le catalyseur à base de bore $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ présente les mêmes inconvénients que lorsqu'il a été appliqué sur la lignine, c'est-à-dire : i) il est peu stable face aux impuretés et à la nature du solvant, et est très sensible à l'air et à l'humidité, ii) les réactions de dépolymérisation de plastiques demandent une charge catalytique importante, iii) le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ est cher (plus cher que les métaux précieux) et enfin iv) ce catalyseur est peu sélectif et un mélange d'alcools silylés et de produits de sur-réduction (alcane) est souvent observé.

Comme il l'a été décrit dans le chapitre précédent, le complexe pinceur d'iridium(III) de Brookhart présente une grande similarité en termes de réactivité et de mécanisme réactionnel avec le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.⁸⁰⁻⁸² Bien qu'il soit moins réactif que $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, le catalyseur **1** est plus robuste et plus sélectif pour la dépolymérisation réductrice de la lignine. En effet, dans le chapitre I, nous avons montré que ce catalyseur était capable de dépolymériser efficacement et sélectivement la

lignine en présence d'hydrosilanes tels que le triéthylsilane avec une faible charge catalytique (jusqu'à 10 fois moins que le $B(C_6F_5)_3$). Le complexe **1** est aussi connu pour l'hydrosilylation de liaisons $C(sp^3)$ -O simples et $C=O$ doubles d'éthers, d'esters, d'époxyde etc.⁸³⁻⁸⁷ Nous avons donc décidé d'utiliser ce catalyseur pour la réduction de polymères oxygénés, et en particulier sur de vrais déchets ménagers. (Figure II.15)

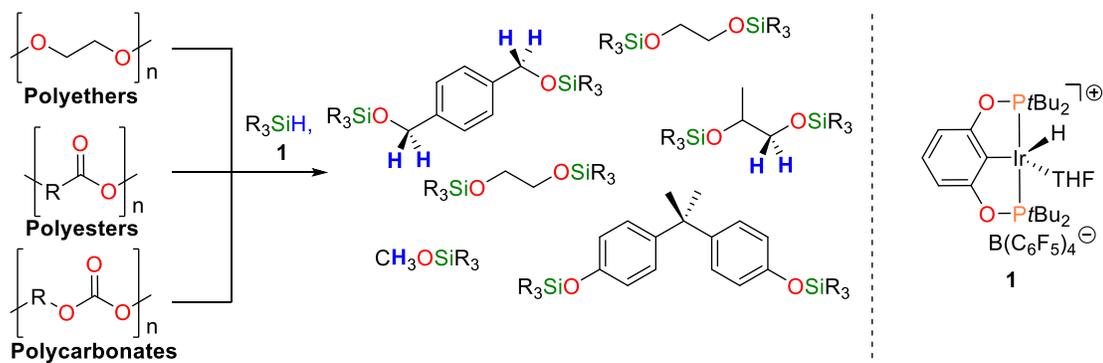


Figure II.15 : Stratégie de dépolymérisation réductrice avec le système **1**/hydrosilane.

II.3. Dépolymérisation de plastiques oxygénés avec le système 1/triéthylsilane en éthers silylés

II.3.i. Dépolymérisation du PEG avec le système 1/Et₃SiH

Durant l'étude de l'étendue de la réduction d'éthers, Brookhart *et coll.* ont appliqué leur système catalyseur 1/triéthylsilane à la dépolymérisation du polyéthylène glycol (PEG). A 65 °C, la réduction du PEG en éthylène glycol silylé (EG-Si) et en éthane atteint son achèvement en 4 h avec 1 mol% de catalyseur.⁸³

Le principal inconvénient de la valorisation chimique des polymères est le manque de solubilité dans les solvants organiques classiques qui peut empêcher la réaction de se produire ou considérablement ralentir la cinétique.

Pour débiter notre étude sur la dépolymérisation de plastiques oxygénés, nous avons donc décidé de reproduire la réaction de Brookhart sur des PEG avec différents poids moléculaires. Nous avons tout d'abord envisagé la réduction de PEG₄₀₀ commercial (masse molaire = 400 g.mol⁻¹) qui présente l'avantage d'être liquide. L'ajout de 0.5 mol% de catalyseur 1 à un mélange de PEG₄₀₀ (1 équiv.) et de Et₃SiH (2 équiv.) dans le chlorobenzène conduit instantanément à un dégagement gazeux abondant. Le suivi de la réaction par RMN du proton révèle que le gaz dégagé est principalement du dihydrogène (δ = 4.2 ppm) formé par un couplage déshydrogénant des extrémités de chaînes hydroxyles du PEG₄₀₀ avec l'hydrosilane. Une fois le dégagement gazeux terminé, le tube a pu être fermé et le mélange réactionnel a été chauffé à 65 °C. La réduction complète du PEG est atteinte en 5 h pour produire de l'éthylène glycol silylé (EG-Si) avec un rendement de 46% ainsi que de l'éthane et du siloxane.

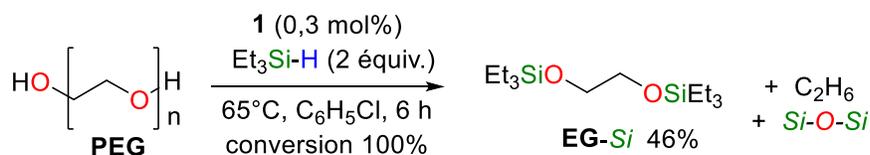


Figure II.16 : Hydrosilylation du PEG en EG-Si catalysée par le complexe de Brookhart 1

Pour comparer l'influence de la solubilité des polymères dans la réaction d'hydrosilylation avec le catalyseur **1**, nous avons effectué la réduction de **PEG** avec un haut poids moléculaire ($\approx 20\,000\text{ g.mol}^{-1}$). Le **PEG**₂₀₀₀₀ se présente sous forme de flocons blancs insolubles dans le chlorobenzène. Cependant, ces flocons en suspension dans une solution de chlorobenzène, de triéthylsilane et de catalyseur **1** (0,3 mol%) disparaissent très rapidement pour donner une solution limpide orange (Figure II.16). Le suivi RMN en carbone 13 de cette réaction montre que la dépolymérisation de ce matériau se produit rapidement pour donner des polyéthers solubles de masses molaires plus faibles ($\delta = 71\text{ ppm}$) et converge vers l'**EG-Si** comme produit majoritaire ($\delta = 67\text{ ppm}$). De cette façon, l'éthylène glycol silylé peut être obtenu en 6 h avec un excellent rendement de 46% et d'éthane (pour un rendement RMN quantitatif de 50%). Il est remarquable que la cinétique de la réaction ne soit pas ou peu impactée par la solubilité du polymère (5).

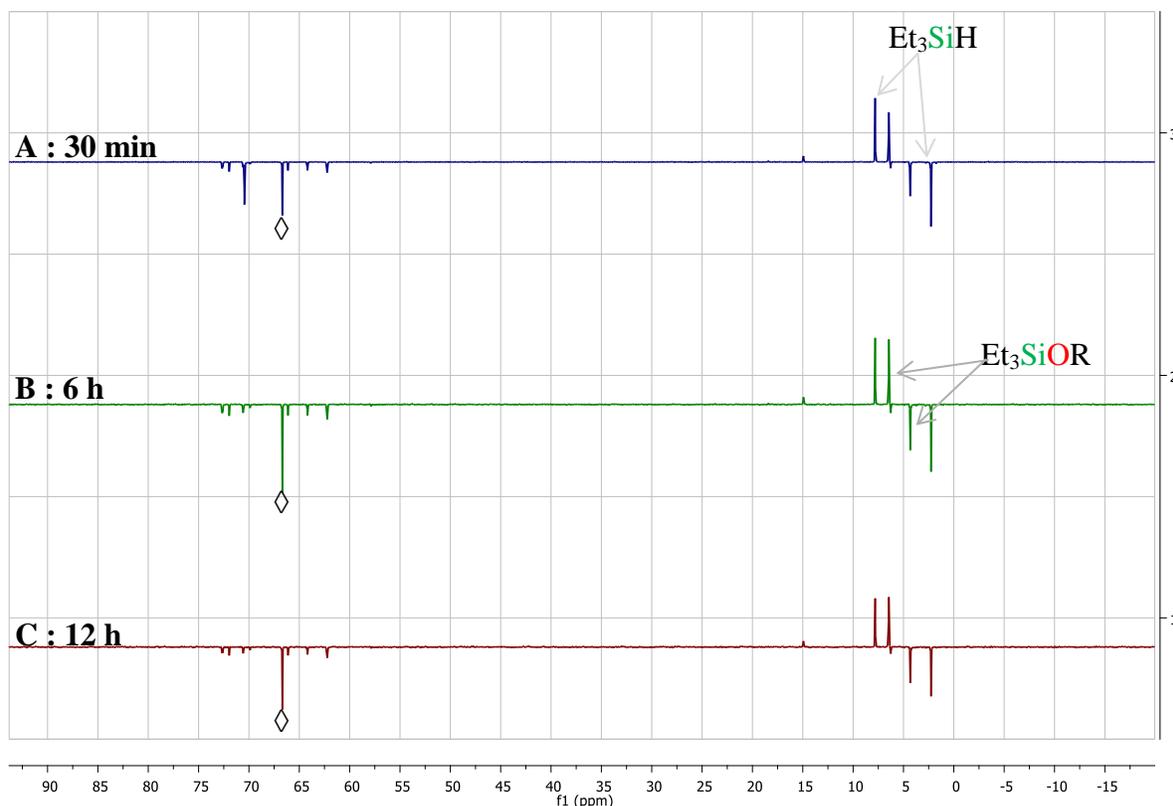


Figure II.17 : Evolution de la réduction du PEG Mw = 20000 g.mol⁻¹ enregistrée par RMN ¹³C DEPT 135 (A) DEPT 135 dans C₆H₅Cl à 30 min. (B) 6h (C) 12h. ◊ = EG-Si

Il est remarquable que l'**EG-Si** soit le seul produit observé en RMN avec l'éthane. Comme on peut le constater sur la Figure II.17, l'éthanol silylé qui pourrait être un produit ou un intermédiaire de réactions, n'est pas détecté. Ceci indique que la réduction du **PEG**, ainsi que celle de l'**EG-Si** est très sélective.

II.3.ii. Dépolymérisation de polyesters avec le système **1**/Et₃SiH

Avant d'aborder la réduction de polyesters, je me permets de rappeler le mécanisme d'activation du silane avec le catalyseur **1** mais aussi le mécanisme de réduction des esters avec ce système. L'activation de l'hydrosilane avec le catalyseur **1** est une activation dite électrophile du silane qui fait intervenir un adduit **1**/R₃SiH à travers un complexe η¹-σ. Par la suite, un nucléophile tel que l'acétone (Figure II.18) peut s'ajouter sur le centre silicium pour former un hydrure d'iridium et un oxonium silylé (par S_N2@Si). L'hydrure ainsi formé réduit alors l'adduit cétone/silylium pour donner l'éther de silyle correspondant.

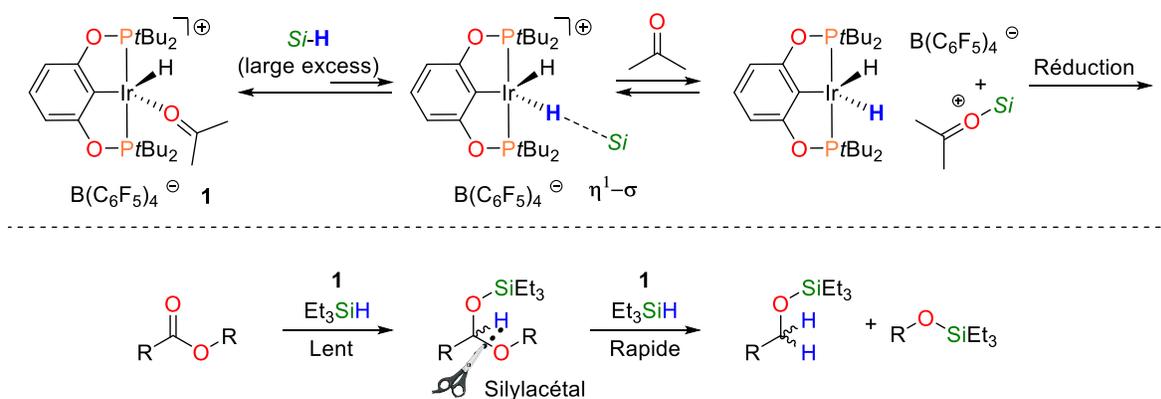


Figure II.18 : Activation électrophile de l'hydrosilane promue par le catalyseur **1** et la réduction correspondante d'esters

La réduction d'ester avec le catalyseur **1** fait intervenir ce même type de silylium intermédiaire. La première réduction (premier transfert d'hydrure sur l'ester) mène à un dérivé hémiacétal silylé (silylacétal, Figure II.18). A partir de ce composé, le second tour d'hydrosilylation donne sélectivement deux alcools silylés. Il est remarquable que la coupure de la liaison C-OSi de l'hémiacétal silylé ne soit jamais observée.

Disposant d'un système capable de réduire des matériaux insolubles, nous avons décidé d'étendre cette réaction de dépolymérisation à la réduction de polyesters et de polycarbonates. Le premier polyester envisagé est la polycaprolactone (**PCL**) qui est un polymère à bas point de fusion ($T_f = 60^\circ\text{C}$), ce qui nous permettrait le cas échéant de former une solution homogène ou une solution bi-phasique en chauffant. Cependant, les morceaux de **PCL** insolubles dans le chlorobenzène disparaissent très rapidement à température ambiante en présence de seulement 0,3 mol% de catalyseur **1** et de 3 équivalents de Et_3SiH (voir Figure II.19). Après deux heures sous agitation, la solution est limpide et les analyses RMN du proton et du carbone révèlent la dépolymérisation complète et sélective du **PCL** en 1,6-hexanediol silylé (**5**). Il est à noter que le produit **5** a pu être isolé à l'échelle du gramme avec un rendement de 95% (10 mmol de **PCL**).

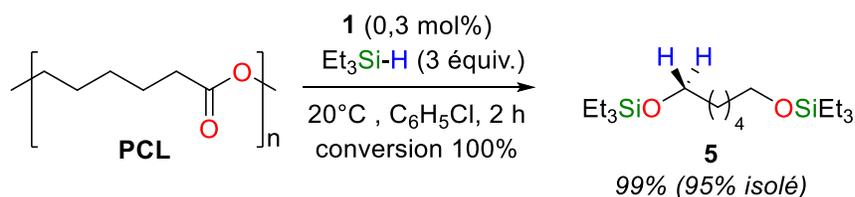


Figure II.19 : Réduction du **PCL** en 1,6-hexanediol silylé avec le système $\text{Et}_3\text{SiH}/\mathbf{1}$.

Cette dépolymérisation réussie du **PCL** dans des conditions douces nous a mené à réduire une série de polyesters aliphatiques et aromatiques qui diffèrent par la nature du lien espaceur entre les fonctions carboxyliques et par des points de fusion plus élevés que celui du **PCL**. Comme ce dernier, la polydioxanone (**PDO**, $T_f = 110^\circ\text{C}$) et le polyacide lactique (**PLA**, $T_f = 160^\circ\text{C}$) sont des polymères biodégradables. La valorisation chimique de ce type de polymères reste pertinente dans un but de conservation de la masse carbonée mais aussi pour éviter le relargage de dioxyde de carbone (ou de méthane en conditions anaérobiques) qui sont les principaux produits de leur bio-dégradation.

La **PDO** s'avère inerte dans les conditions de réduction utilisées pour la **PCL**, mais un chauffage supplémentaire à 65°C est suffisant pour dépolymériser correctement la **PDO** en un mélange des deux silyléthers (**DEG-Si**) et **EG-Si** avec de l'éthane gazeux et du siloxane $\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$ (Figure II.20). Bien que le **DEG-Si** soit le principal produit (82%), il n'a pas été possible d'atteindre une sélectivité complète, ce qui suggère que l'hydrosilylation de la **PDO** et du **DEG-Si** sont concomitantes. La formation sélective d'**EG-Si** est cependant possible avec un excellent

rendement (89%) dans des conditions plus dures : un excès d'hydrosilane (10 équiv.) avec une température plus élevée et un temps de réaction prolongé (90°C, 48 h) (Figure II.20)

Il est remarquable que l'**EG-Si** puisse être obtenu avec un si bon rendement alors que le catalyseur **1** le réduit facilement en éthane (*vide infra*). Cette sélectivité peut s'expliquer par la désactivation progressive du catalyseur. Des temps de réactions plus longs dans des mêmes conditions (0,5 mol% de **1**, 90°C) donnent des résultats similaires et la sur-réduction d'**EG-Si** n'est jamais observée. De plus, comme pour le **PEG**, l'éthanol silylé n'est pas obtenu en quantité suffisante pour être isolé ou observé en RMN. Il semble que la réduction du **DEG-Si** et de **EG-Si** soit sélective et ne produise que le diol correspondant et l'éthane.

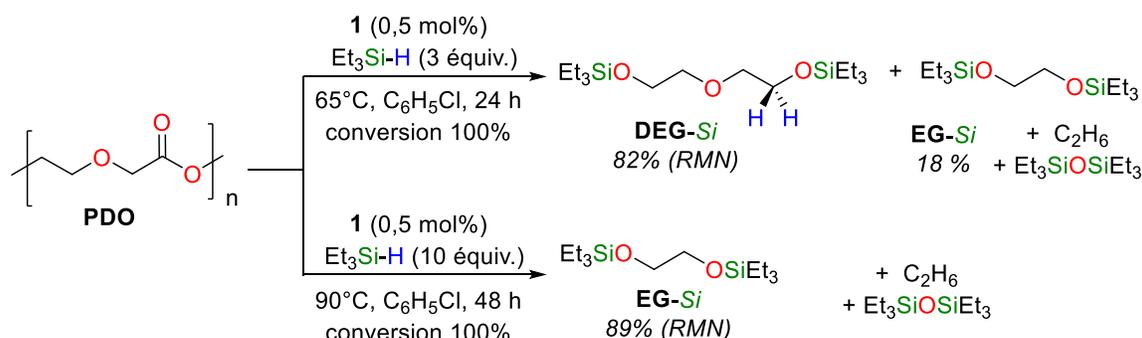


Figure II.20 : Réduction de la PDO en alcools silylés avec le système $\text{Et}_3\text{SiH}/\mathbf{1}$.

Un comportement similaire est observé avec le **PLA** (Figure II.21, haut). Bien que la dépolymérisation du **PLA** nécessite des temps de réaction plus longs que ceux de la **PDO** (60 h contre 48 h), la réaction a lieu en présence du complexe d'iridium **1** (0,5 mol%) et de Et_3SiH (3 équiv.) pour donner le propylène glycol silylé, **PG-Si**. (64%) et le produit sur-réduit **ⁿPrOSi** (31%). A l'instar de la **PDO**, les réductions du **PLA** et du **PG-Si** semblent compétitives sur le plan cinétique et **PG-Si** et **ⁿPrOSi** sont observés simultanément lors de la réduction progressive du **PLA** (voir SI, section II.5). Néanmoins, 1 mol% de catalyseur **1** à base d'iridium et un excès d'hydrosilane (10 équiv.) à 90°C sont suffisants pour donner **ⁿPrOSi** avec un rendement déterminé par RMN du proton de 92% avec de l'éthane et $\text{Et}_3\text{OSiEt}_3$ (Figure II.21, bas). Il est intéressant de noter que des résultats strictement similaires sont obtenus avec une poudre de **PLA** commerciale soluble dans le solvant ou de gros morceaux insolubles de **PLA** colorés d'imprimantes 3D (blanc, bleu et rouge; $\approx 0,4 \times 0,3 \times 0,3$ mm). Cela démontre la haute tolérance

du catalyseur **1** vis-à-vis des contaminants présents dans les plastiques comme les colorants et les additifs.

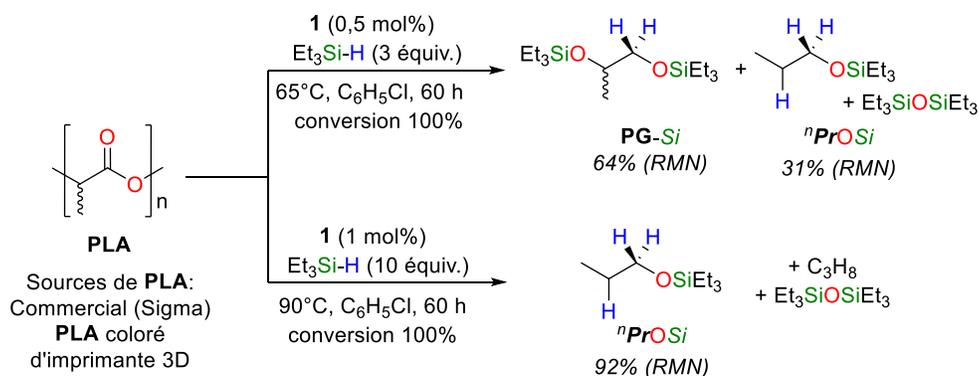


Figure II.21 : Réduction du PLA en alcools silylés avec le système $\text{Et}_3\text{SiH}/\mathbf{1}$.

Encore une fois, la réaction de dépolymérisation du **PLA** vers **ⁿPrOSi** montre une grande sélectivité. Aucun autre produit de réduction, tel que l'isopropanol silylé (issu de la réduction de l'alcool primaire de **PG-Si**), n'est observé durant la réaction. Cette sélectivité de réduction est classique. En effet, la réduction d'un alcool secondaire en condition acides (ici de Lewis) est plus favorable que la réduction d'un alcool primaire.

Malgré les similitudes structurelles entre le polyacide glycolique (**PGA**) et le polyacide 3-hydroxybutyrique (**P3HB**) avec le **PLA**, ces matériaux ne réagissent pas en présence de **1** et de Et_3SiH , quels que soient la quantité de réducteur, la température et les temps de réaction (2 semaines) (Figure II.22). Ces comportements distincts en hydrosilylation ne sont évidemment pas liés à des encombrements stériques différents ni à la solubilité des polymères (**PLA** soluble vs **PCL** insoluble). En revanche, de manière totalement empirique, nous avons remarqué que la tendance réactionnelle suivait l'ordre des températures de fusion des polymères aliphatiques comme représenté en Figure II.23. (En terme de réactivité, **PCL** (60°C) > **PDO** (110°C) > **PLA** (160°C) >> **P3HB** (175°C) > **PGA** (225°C)) Il est intéressant de noter que le groupe de Aiba¹² a déjà constaté une corrélation entre la vitesse de biodégradabilité et la température de fusion de différents polyesters.

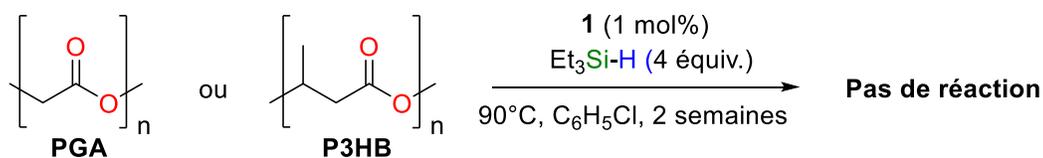


Figure II.22 : Tentatives de réduction de polyhydroxyalcanoates avec le système $\text{Et}_3\text{SiH}/\mathbf{1}$.

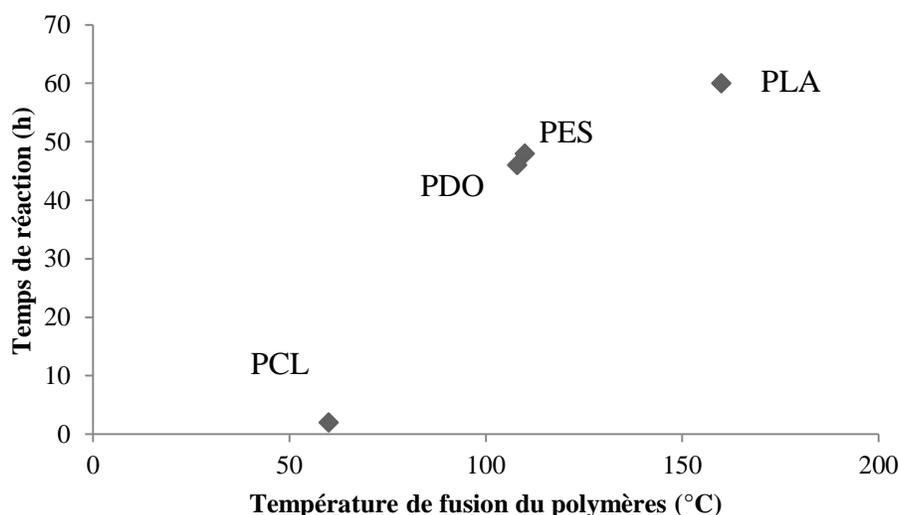


Figure II.23 : Courbes représentant le temps de réaction en fonction de la température de fusion du polymères.

Nous avons ensuite étudié la dépolymérisation du **PES** (polyéthylène succinate), un copolymère aliphatique biodégradable de l'éthylène glycol et de l'acide butanedioïque. En présence d'un excès de Et_3SiH (6 équiv.) et de 0,3 mol% **1**, le **PES** est facilement dépolymérisé à 65°C en butanediol silylé (**6**) et en éthylène glycol silylé (**EG-Si**) (Figure II.24). Fait intéressant, l'éther disilylé **6** a été produit quantitativement (99%). L'**EG-Si** est, quant à lui, formé avec un rendement faible (23%) en raison de sa réduction ultérieure en éthane et en siloxane $\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$. Des échantillons **PET** issu de fibres commerciales Dacron[®] ou de petits morceaux de bouteilles Evian[®] ont été finement moulus et séchés. Les poudres ont ensuite été converties à 70°C, en utilisant un léger excès de Et_3SiH (6 équiv.) et 1 mol% du complexe d'iridium **1**, en deux éthers silylés : le 1,4-benzènediméthanol silylé (**BDM-Si**) et l'**EG-Si** avec des rendements de 63% et 48% respectivement (isolés à partir de la réaction de 2 mmol de **PET**). (Figure II.24).

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

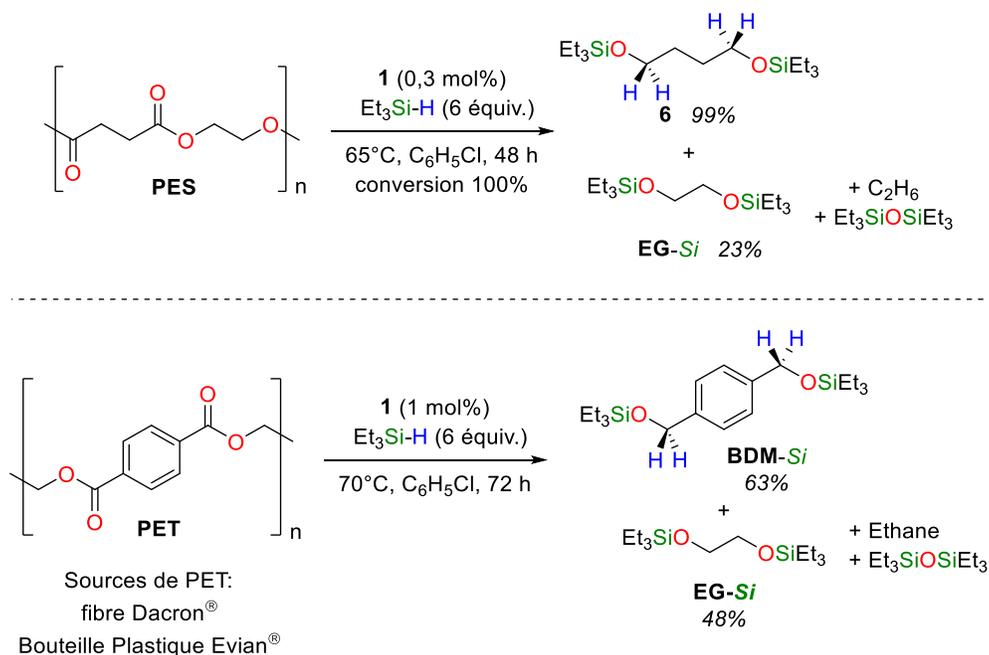


Figure II.24 : Dépolymérisation réductrice du PES et PET avec Et₃SiH et le complexe 1

De l'éthane et du siloxane sont également présents comme produits de la réduction de l'EG-Si et un chauffage prolongé (2 semaines à 90°C) conduit au paraxylène et à l'éthane. La formation de BDM-Si pourrait s'avérer prometteuse par cette voie de dépolymérisation réductrice puisque son hydrolyse donne le diol 1,4-benzènediméthanol (BDM), élément de base précieux pour la production de pesticides, de parfums ou de colorants comme représenté en Figure II.25 (voir SI, section IV.1).^{88, 89}

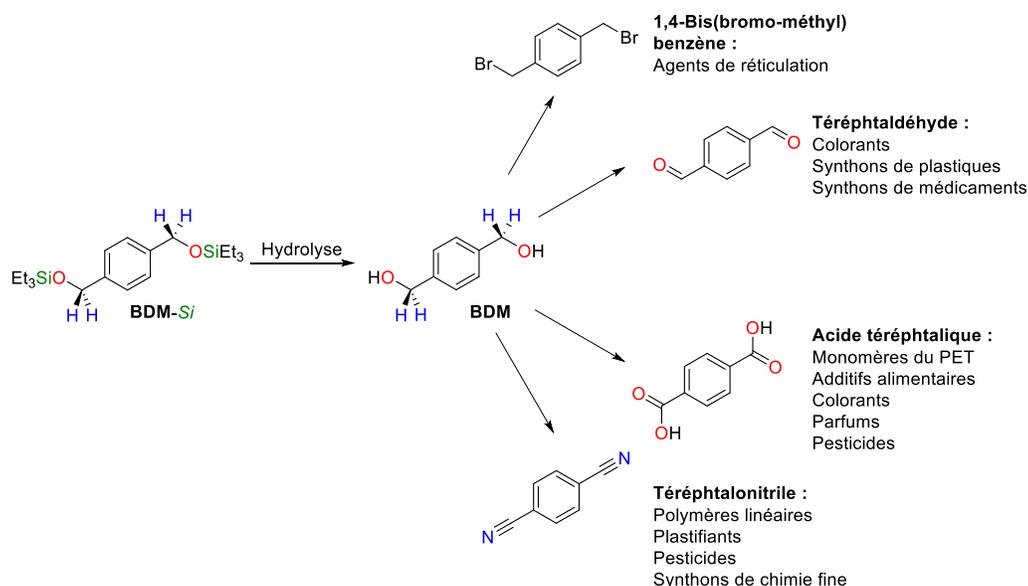


Figure II.25 : Quelques exemples de produits pouvant être obtenus à partir du 1,4-phénylènediméthanol et leurs applications potentielles

II.3.iii. Comparaison avec B(C₆F₅)₃

La réduction du **PET** nécessite des conditions légèrement plus dures que le **PLA** avec le système d'hydrosilylation actuel. Robertson, Klankermayer et leurs collaborateurs ont observé un comportement similaire dans leurs conditions d'hydrogénation.⁶⁸ Cependant, nous avons observé un comportement différent avec B(C₆F₅)₃ ; 16 h sont nécessaires pour dépolymériser le **PLA** avec un léger excès de Et₃SiH et 5 mol% de B(C₆F₅)₃ à température ambiante, tandis que la même réaction était obtenue en 3 h pour le **PET**. Comme observé auparavant avec les polymères naturels,⁹⁰ le catalyseur **1** est moins réactif que B(C₆F₅)₃ car il nécessite des temps de réaction plus longs et des températures plus élevées pour le **PLA** et le **PET** (Figure II.26).⁷⁹ Néanmoins, B(C₆F₅)₃ en présence d'excès de silane favorise le clivage rapide (en moins de 24 heures) de toutes les liaisons C–O à température ambiante, avec la formation d'alcane et de siloxane comme seuls produits. Le catalyseur d'iridium **1** présente, quant à lui, une sélectivité plus élevée permettant la conservation de fonctionnalités telles que les silyléthers. De plus, lorsque 5 mol% du borane sont nécessaires pour traiter le **PLA**, le catalyseur **1** à base d'iridium est efficace à un taux de 0,5 mol% ce qui démontre une stabilité bien supérieure.

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

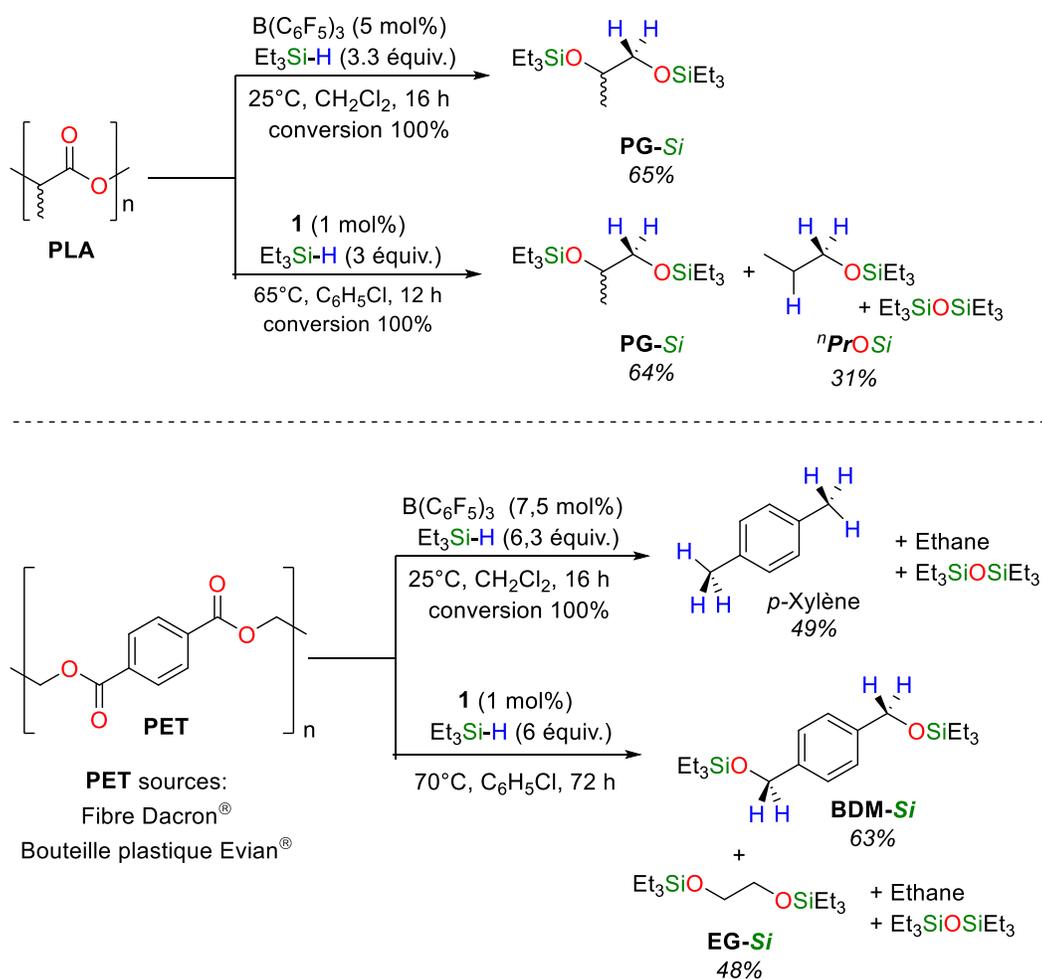


Figure II.26 : Comparaison des réactions d'hydrosilylation du PET et du PLA catalysées par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ et $\mathbf{1}$.

II.3.iv. Dépolymérisation de polycarbonates avec le système **1**/Et₃SiH

La réduction de matériaux polycarbonates a un intérêt particulier car les carbonates organiques sont généralement plus difficiles à réduire que les esters à cause de la délocalisation des doublets non liants du groupement CO₃.⁷⁴ L'hydrosilylation catalytique de polycarbonates (et de plastiques en général) n'a été décrit qu'en 2015 par le groupe de Cantat avec l'organocatalyseur B(C₆F₅)₃.⁷⁹ Robertson et Klankermayer ont publié en 2014 et 2018, respectivement l'hydrogénation catalytique de polycarbonates et de polyesters avec un complexe de ruthénium(II) (voir Figure II.8).⁶⁸

Nous avons considéré tout d'abord le polycarbonate de propylène (**PPC**) qui peut être vu comme l'assemblage de l'oxyde de propylène et du dioxyde de carbone. (Figure II.27) De façon surprenante, en utilisant les conditions d'hydrosilylation du **PLA** (0,5 mol% de **1** et 4 équiv. de Et₃SiH) à 65 °C, la dépolymérisation du **PPC** progresse plus rapidement et plus sélectivement que ce qui a été observé pour le **PLA** (3 h versus 60 h) offrant un rendement quantitatif en méthanol silylé et en disilyléther **PG-Si** (rendement RMN sur 0,2 mmol). Le dérivé du méthanol provient de la réduction du groupement carbonate et aucun autre sous-produit, tels que le méthane, le siloxane ou encore le propanol silylé "**PrOSi**", n'est observé.

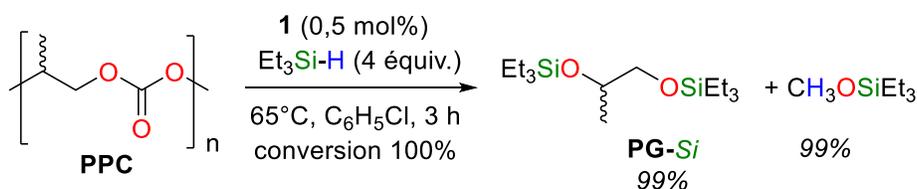


Figure II.27 : Dépolymérisation du PPC avec le système **1**/Et₃SiH

La sélectivité de cette réaction indique que, contrairement au **PLA** (Figure II.21), l'hydrosilylation du polycarbonate est plus rapide que la désoxygénation de **PG-Si**. Cette différence de réactivité a pu être exploitée pour la dépolymérisation sélective d'un mélange de morceaux de **PPC** (insoluble) et d'une fine poudre de **PLA** (soluble), dans du chlorobenzène. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre de leurs solubilités respectives, le **PPC** réagit plus vite que le **PLA**. La RMN du proton et du carbone 13 dévoile la formation de **PG-Si** à partir du

PPC qui disparaît rapidement dans le milieu réactionnel alors que le **PLA** soluble reste en l'état. Comme on peut le constater sur les figures III.28 et III.29, les pics caractéristiques du **PG-Si** sont apparus (^{13}C δ = 69.3, 68.7, 20.9 ppm et ^1H δ = 1.14 ppm (3H, d, 3J = 6.1 Hz)) avec ceux du méthanol silylé (^{13}C δ = 50.1 ppm et ^1H δ = 3.37 ppm (3H, s)) alors que les pics caractéristiques du **PLA** restent inchangés (^{13}C δ = 68.9 ppm et ^1H δ = 5.08 ppm (1H, pic large)).

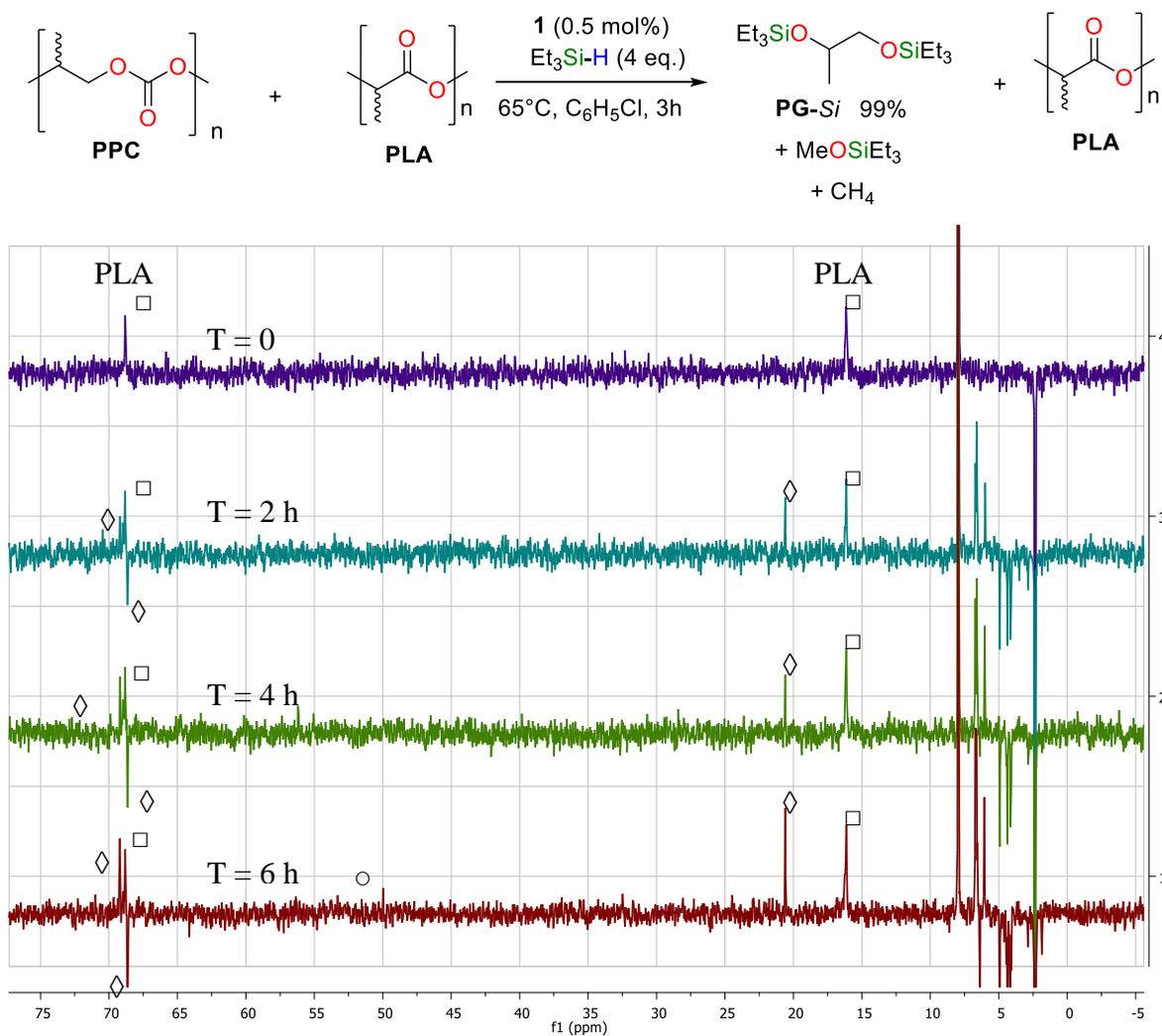


Figure II.28 : Evolution de la réaction de dépolymérisation mélange d PPC et de PLA enregistrée par DEPT 135 \diamond = PG-Si; \circ = MeOSiEt₃; \square = PLA

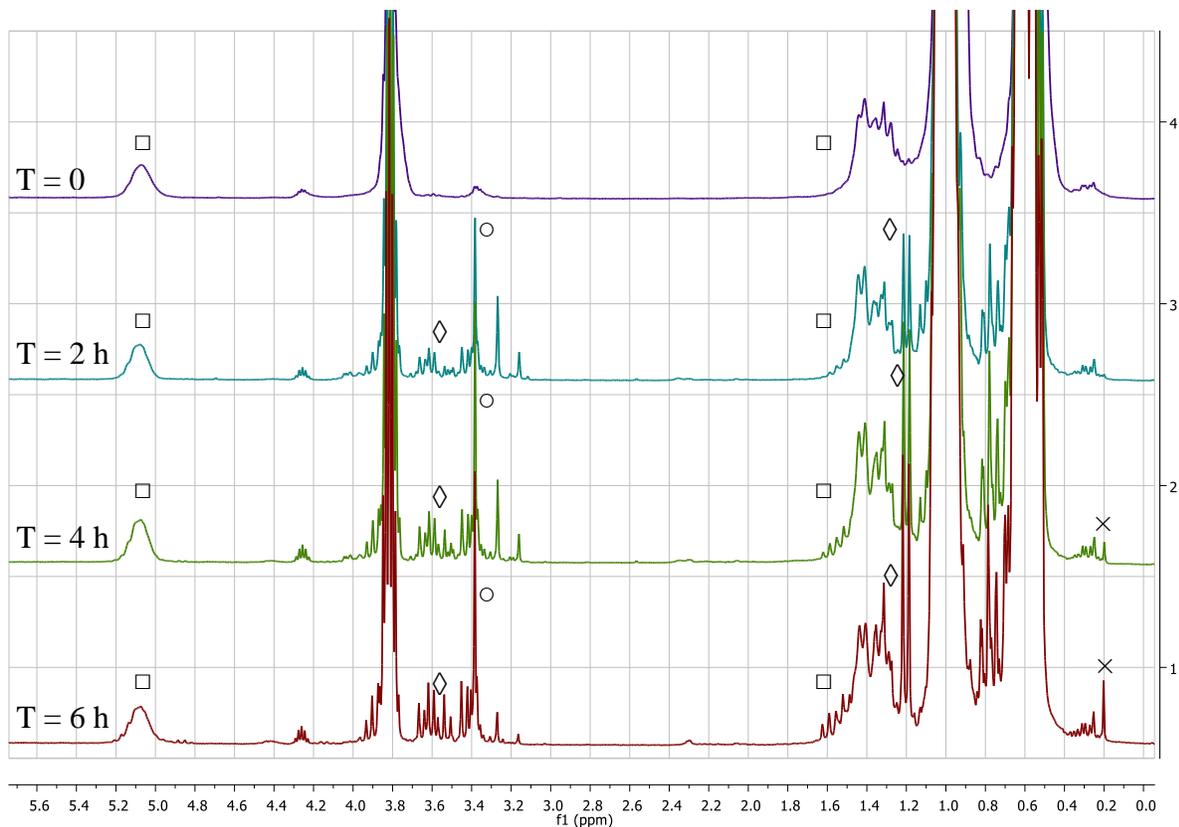


Figure II.29: Evolution de la réaction de dépolymérisation du mélange de PPC et de PLA enregistrée par RMN ^1H . \diamond = PG-Si; \circ = MeOSiEt $_3$; \square = PLA; \times = méthane

Cette réaction de compétition démontre que la réactivité des polymères n'est pas nécessairement liée à leur solubilité comme observé précédemment.

Alors que la réduction des groupements carbonyles et carboxyles suit classiquement l'ordre de réactivité suivante (aldéhydes > cétones > esters > carbonates), du fait du caractère électrophile du carbone du groupe carboxyle, la catalyse par le complexe de Brookhart **1** montre un ordre de réactivité différente. Nous nous sommes demandés si cette réactivité particulière était propre aux polymères (**PPC versus PLA**) ou si elle était générale et pouvait être transposée à des molécules simples.

Pour ce faire, un mélange de propylène carbonate et de lactide racémique est traité avec 1 mol% de **1** et 4 équivalents de triéthylsilane dans le chlorobenzène à température ambiante. (Figure II.30) Dans ces conditions, le carbonate monofonctionnel est réduit avant le lactide. Cette

chimiosélectivité d'hydrosilylation du **PPC** par rapport au **PLA** traduit donc une différence de réactivité entre les monomères carbonates et esters correspondants.

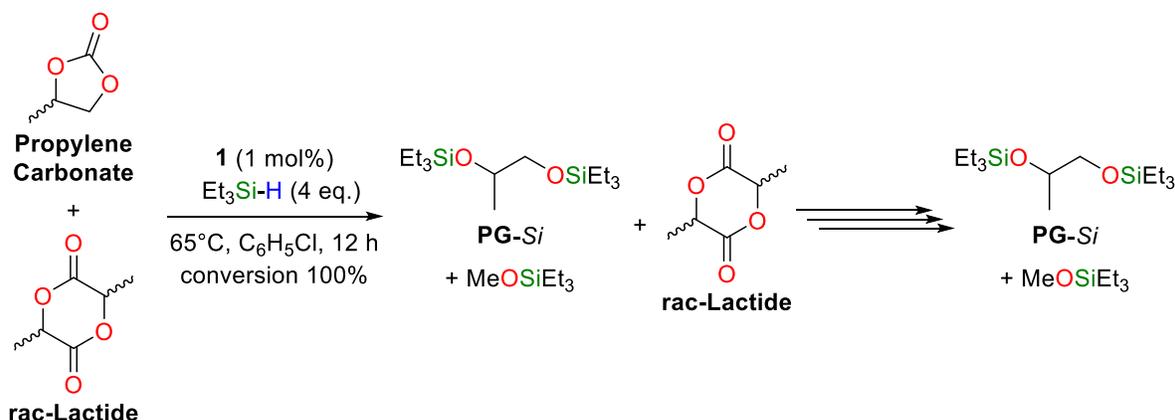


Figure II.30 : Réduction compétitive du carbonate de propylène et du lactide racémique avec le système 1/Et₃SiH

Intuitivement, nous pouvons rationaliser cette chimiosélectivité en comparant les densités électroniques de chaque espèce. Si la sélectivité de la réduction est gouvernée par l'adduit du silylium et d'une base de Lewis (ici, le groupement oxygéné carbonate ou ester) alors les groupements fonctionnels les plus riches en électrons et les plus « silaphiles » seront les composés les plus réactifs. Ici, le carbonate est plus riche en électrons que l'ester correspondant et par conséquent le plus réactif face à l'hydrosilylation catalysée par le complexe de Brookhart. Le groupe de Gagné⁹¹ a récemment formulé cette hypothèse ainsi : « *l'affinité inhérente des bases de Lewis pour l'ion silylium pourrait être corrélée à la sélectivité de réduction de molécules complexes.* » Il exprime donc que plus l'adduit silylium/base de Lewis est thermodynamiquement stable, plus la réduction de cette base de Lewis sera rapide. Afin de démontrer cette hypothèse, il a calculé par DFT la stabilité thermodynamique (l'équilibre thermodynamique) d'un échange d'un ion silylium sur un système modèle : l'échange d'un silylium entre la triphénylphosphine et de nombreuses bases de Lewis. Gagné a aussi montré dans cette étude que l'encombrement stérique a un effet important sur la stabilité de l'adduit silylium-base de Lewis.⁹¹

En appliquant un modèle similaire de complexation du silylium au propylène carbonate et au lactide, les enthalpies libres obtenues sont respectivement -20.6 et -27.8 kcal.mol⁻¹. (Figure II.31)

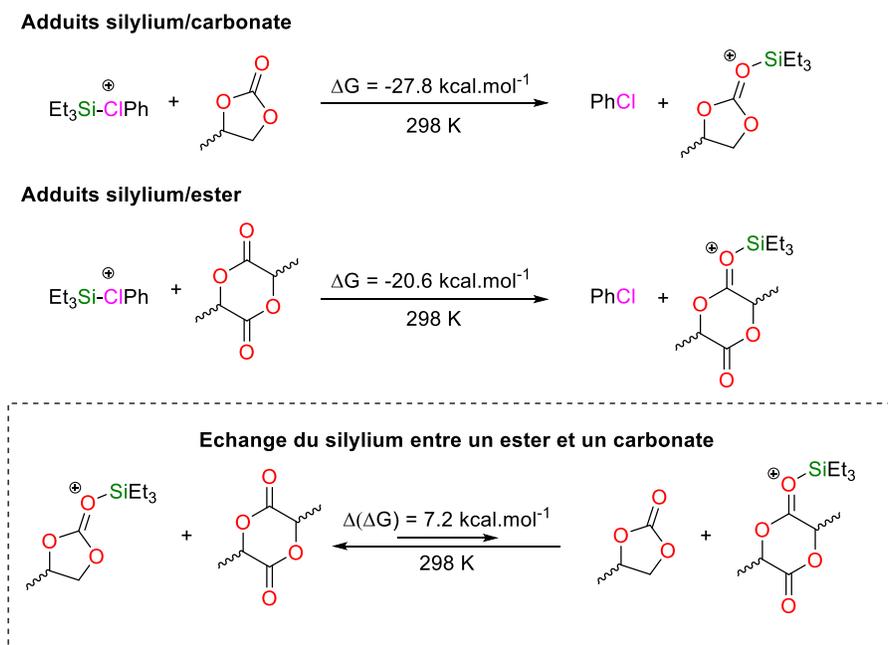


Figure II.31 : Stabilité thermodynamique des adduits silylium-base de Lewis pour l'ester et le carbonate et l'équilibre correspondant.

De façon satisfaisante, ces valeurs de ΔG (et par conséquent les équilibres correspondants) sont cohérentes avec l'expérience car la complexation est plus favorable sur le carbonate que sur l'ester. La différence d'énergies libres de ces complexations $\Delta(\Delta G) = 7.2$ kcal.mol⁻¹ permet de rationaliser la chimio-sélectivité observé dans la réaction de compétition de la Figure II.31. Il faut préciser que ce modèle fonctionne seulement si l'équilibre décrit ci-dessus est très rapide devant la vitesse de réduction du fragment carbonyle de l'ester et du carbonate.

La dépolymérisation du **PC-BPA** dans les mêmes conditions que celle du **PPC** est plus lente (6 h versus 3 h) et conduit au phénol disilylé **BPA-Si** avec un très bon rendement (88% isolé à partir de 1 mmol de polymère). (Figure II.32) Contrairement au **PPC**, le méthanol silylé n'est pas détecté en RMN ¹H et ¹³C mais le dégagement du méthane est observé par RMN du proton dans un tube RMN J-Young. Parallèlement, le sous-produit méthylbisphénol (**MeBPA-Si**) est

observé. Celui-ci résulte vraisemblablement de la méthylation de **BPA-Si** par le réactif méthylant MeOSiEt_3 généré *in situ*. Ce produit de Friedel-Craft est aussi observé en quantité plus importante (28%) dans la réaction d'hydrosilylation du **PC-BPA** catalysée au $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Le ratio entre **BPA-Si** et **Me-BPA-Si** reste inchangé quelles que soient les conditions de réactions. En effet, la réduction du **PC-BPA** à température ambiante en 24 h avec **1** dans des conditions similaires à celles décrites dans la Figure II.19 mène à la formation du **BPA-Si** (88%), **MeBPA-Si** (10%), du méthane et du siloxane.

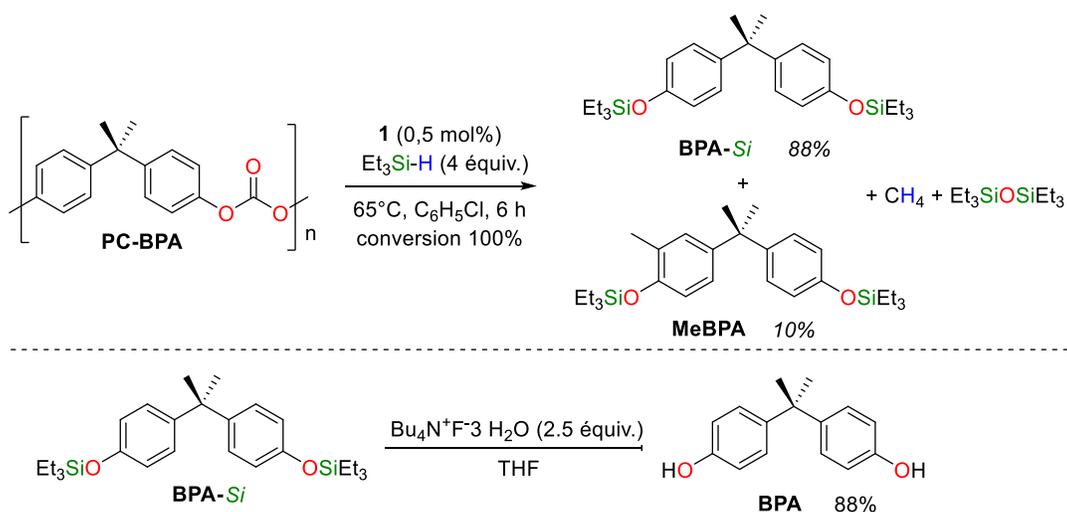


Figure II.32 : Réduction du PC-BPA en alcool silylé correspondant avec le système **1**/ Et_3SiH et transformation en alcool par traitement avec TBAF

Il est remarquable que dans le cas du **PC-BPA**, la réduction permet de récupérer le monomère correspondant. Une simple hydrolyse dans des conditions classiques (fluorure de tétrabutyle ammonium (**TBAF**), THF, 25°C , 2 h) permet d'isoler le bisphénol A (**BPA**) avec un excellent rendement isolé de 88%.

II.3.v. Dépolymérisation de plastiques oxygénés promue par le système **1**/TMDS

Une alternative intéressante au TBAF pour l'hydrolyse d'éthers silylés consiste à utiliser de l'hydroxyde de sodium dans du méthanol et de l'eau.^{92, 93} Cependant, l'hydrolyse avec de l'hydroxyde de sodium s'est révélée inefficace sur des éthers de triéthylsilyle.

Pour favoriser l'hydrolyse d'un alcool silylé, il faut un centre silicium exhibant une grande acidité de Lewis (et une plus grande électrophilie) et donc plus réactif face aux anions hydroxyles. C'est le cas des alkoxy-silanes ($[\text{RO}]_3\text{SiH}$) qui présentent une plus grande acidité de Lewis que les alkylsilanes correspondants. Cette constatation nous a donc amené à considérer le 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (**TMDS**), déchet de l'industrie du silicone, comme un réducteur potentiel. Le traitement de 1 mmol de **PC-BPA** (284 mg) avec **TMDS** (4 équ.) et **1** (0,5 mol%) conduit à la formation d'un gel après 12 h à 65°C. Ce gel est probablement un co-polymère de bisphénol A et de siloxane. Il est remarquable qu'aucun produit de Friedel-Craft ne soit observé dans les produits d'hydrosilylation avec le **TMDS**. L'hydrolyse du mélange brut avec NaOH dans un mélange eau/méthanol permet la formation du monomère **BPA** qui a pu être isolé après purification sur colonne chromatographique avec un rendement de 83% (0,83 mmol), après 2 h (Figure II.33).

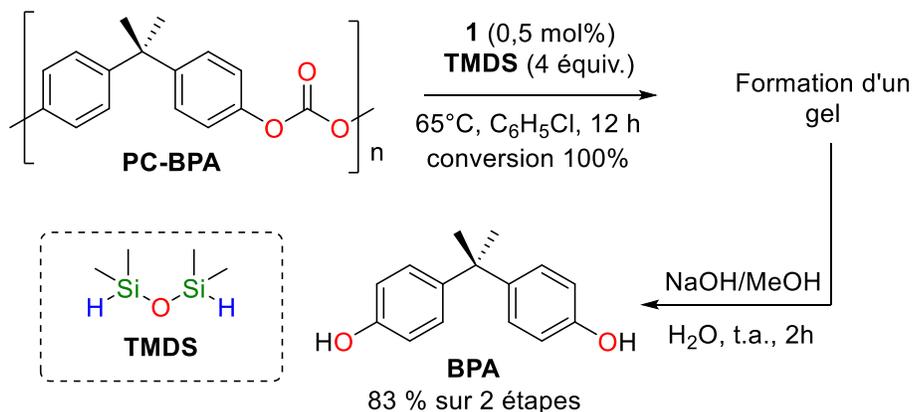


Figure II.33 : Réduction du PC-BPA avec le système **1**/TMDS et réaction d'hydrolyse du milieu réactionnel.

Contrairement aux conditions décrites dans la Figure II.19 (0.3 mol% de **1** à température ambiante), la réduction de la **PCL** avec **TMDS** ne se produit pas à température ambiante. Néanmoins, en présence de 0,3 mol% du complexe d'iridium **1** et 3 équiv. de **TMDS** (6 équivalents d'hydrures), le **PCL** a été complètement décomposé en 8 h à 65°C en de nombreux éthers de silyle pouvant être hydrolysés en 1,6-hexanediol avec le système NaOH / MeOH (Figure II.34). Afin d'obtenir un produit simple sans traitement ultérieur, nous avons considéré la transformation de la **PCL** en hexane. Pour ce faire, nous avons chauffé le milieu à 110°C en présence d'un excès de **TMDS**. En présence de 0,3 mol% de **1** avec 6 équiv. de **TMDS**

(Figure II.34), les spectres RMN ^1H et la DEPT 135 ^{13}C *in situ* ont révélé une réduction complète de la **PCL** en hexane et en siloxanes avec un rendement quantitatif. De manière surprenante, après avoir éliminé l'hexane, l'excès de **TMDS** et le solvant sous pression réduite, un liquide visqueux non volatil est isolé. La RMN du carbone ^{13}C , la RMN du silicium ^{29}Si ainsi que les analyses FT-IR confirment la formation de polydiméthylsiloxane **PDMS**.⁹⁴ Des chromatographies d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisées pour caractériser davantage les polysiloxanes résultants. Ces analyses révèlent des produits polymériques de très hautes polydispersités ($M_n = 1054 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w = 23209 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\text{PD} = 22,0$). Les chromatogrammes ont également révélé une distribution complexe des poids moléculaires

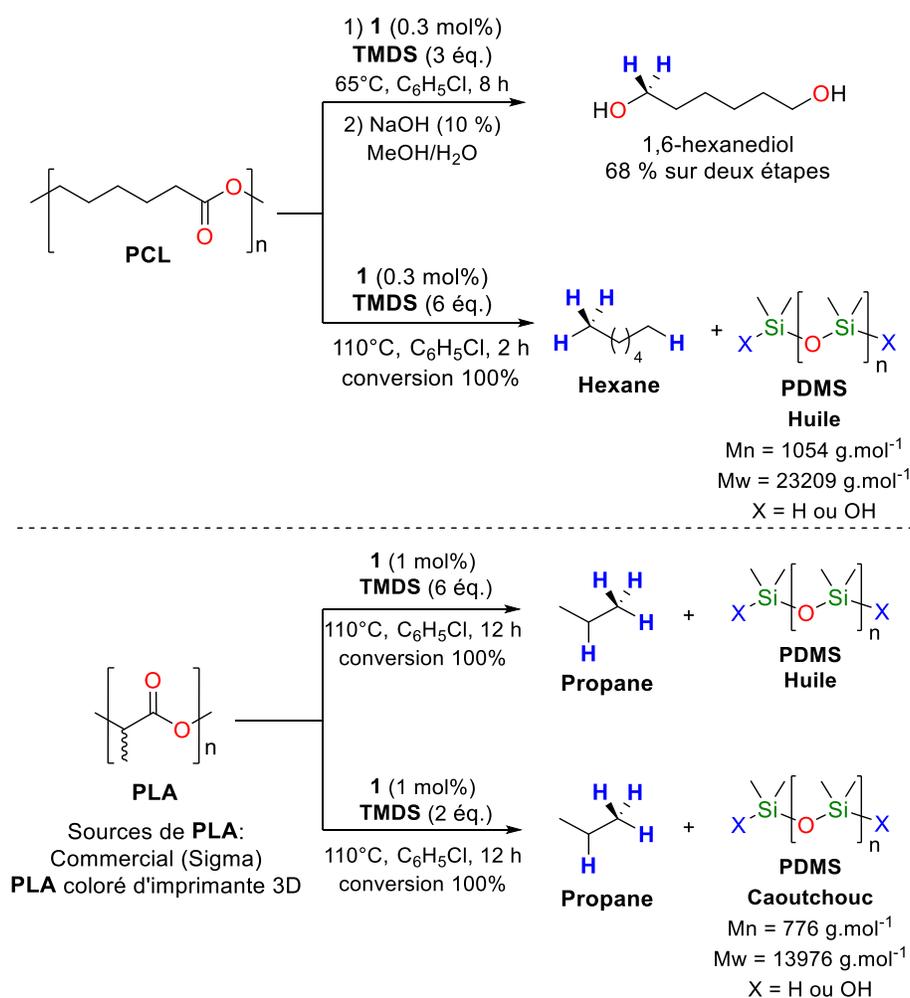


Figure II.34 : Dépolymérisation réductrice du PLA et PCL avec le système 1/TMDS en hydrocarbures correspondants.

L'utilisation de **TMDS** pour la désoxygénation complète des déchets plastiques est donc plus attrayante que Et_3SiH , car elle permet la formation d'un sous-produit précieux,⁹⁵ le **PDMS**, largement utilisé comme lubrifiant, silicone dans les implants mammaires,⁹⁶ additif alimentaire.⁹⁷ Le **TMDS** serait particulièrement utile dans la dépolymérisation des polymères bio-sourcés, afin de produire un carburant bien défini par réduction de la matrice de carbone et d'un polymère de silicium. Le **PLA** est considéré comme le candidat idéal pour tester cette idée. En présence de 1 mol% de catalyseur à l'iridium **1** et 6 équiv. de **TMDS**, le **PLA** est complètement déconstruit à 110°C en propane et en polysiloxane **PDMS** (Figure II.34). En raison de sa volatilité, le rendement en propane n'a pu être établi, mais la concentration en C_3H_8 est suffisante pour le détecter par RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C en DEPT 135 (voir SI, section III.2). La diminution de la quantité de **TMDS** à 2,0 équiv. n'affecte pas la vitesse de la réaction et mène au propane et au polysiloxane, en utilisant les mêmes conditions de charge catalytique, de température et de durée. Après élimination des substances volatiles, un caoutchouc de **PDMS** est récupéré (Figure II.34).

II.3.vi. Réduction du polychlorure de vinyle avec le système **1**/triéthylsilane

Outre les éthers et les esters, le groupe de Brookhart a démontré que le catalyseur à base d'iridium **1** est capable de promouvoir la réduction d'halogénure d'alkyles.^{98,99} La réduction de polymères halogénés a donc été envisagée à travers la déchloration réductrice du polychlorure de vinyle **PVC** (Figure II.35). Le **PVC** est un polymère actuellement utilisé pour la tuyauterie, les câbles, les fournitures de jardins ainsi que pour la fabrication de clôtures et de supports de tapis.

Alors qu'aucune réaction n'a été observée à 65°C et à 90°C en présence de 0,8 mol% de catalyseur **1** et 2 équivalent de triéthylsilane, les morceaux insolubles de **PVC** ont été réduits à 110°C en polyéthylène **PE** soluble. La RMN du carbone révèle en effet des pics caractéristiques de **PE** à 30 ppm¹⁰⁰ mais aussi la présence de chlorotriéthylsilane (Et_3SiCl). Alors que la production de **PE** n'a pas pu être quantifiée, un rendement de 39% a pu être obtenu pour Et_3SiCl en GC-MS. Bien que cette réaction ne permette pas de récupérer des monomères ou des dérivés des monomères du **PVC**, cette déchloration a l'avantage de transformer un polymère actuellement non-recyclable (le **PVC**) en polymère recyclable (**PE**).

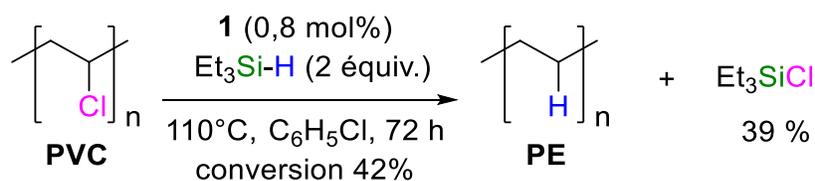


Figure II.35 : Déchloration réductrice du PVC en PE catalysé par le système 1/Et₃SiH

De façon surprenante, lorsqu'un mélange de **PVC** et de **PLA** a été traité avec du triéthylsilane et le catalyseur **1**, le **PLA** (soluble) reste intact à 110 °C, bien que sa dépolymérisation ait été observée à 65 °C en l'absence de **PVC**. Dans le même temps, le **PVC** qui est typiquement moins réactif a subi une déchloration en **PE** et en chlorosilane Et₃SiCl. Cette tendance de réactivité est surprenante étant donné que le **PVC** est typiquement moins réactif que le **PLA**. Des investigations plus mécanistes sont certainement nécessaires pour déchiffrer l'origine de ces sélectivités inattendues. Globalement, nous pouvons conclure que la réactivité des polymères isolés envers une méthode de dépolymérisation ne se transpose pas directement aux mélanges de déchets plastiques, où les tendances de réactivité peuvent être inversées.

Il est remarquable qu'un comportement différent ait été observé lorsque le catalyseur **1** est remplacé par l'organocatalyseur B(C₆F₅)₃. Dans ce cas, seul le **PLA** est dépolymérisé en propylène glycol silylé **PG-Si** quelle que soit la température de réaction et le **PVC**, quant à lui, resta inchangé.

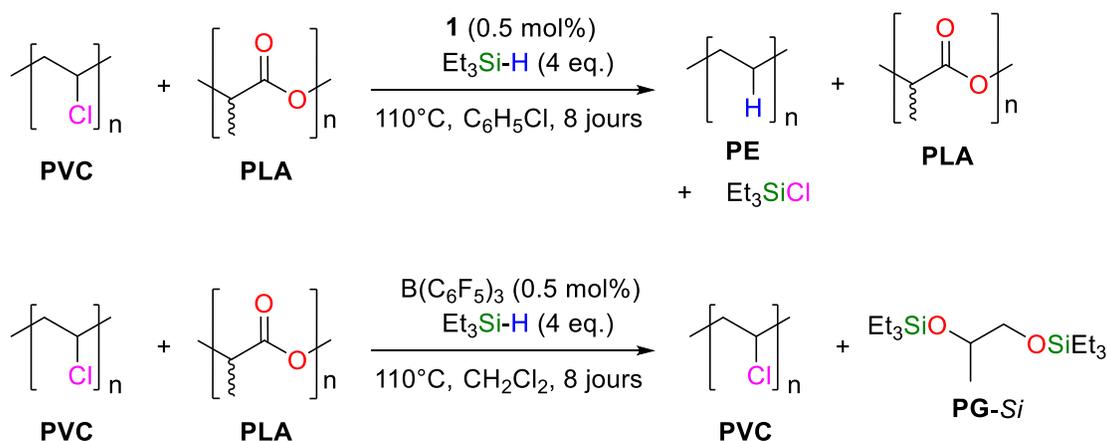
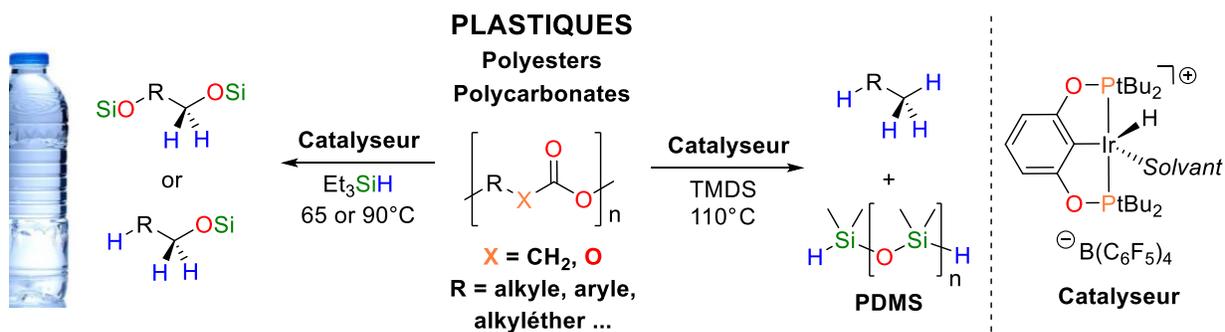


Figure II.36 : Réaction de compétition de réduction du PVC et du PLA et comparaison entre les systèmes 1/Et₃SiH et B(C₆F₅)₃/Et₃SiH

II.4. Conclusions

Les plastiques sont omniprésents dans notre société. Leur faible coût, leur grande facilité de production et leurs propriétés polyvalentes ont forcé leur utilisation dans tous les domaines en moins de 50 ans. Bien que ces matériaux nous procurent une qualité de vie supérieure (pour les transports, la construction, l'emballage, la médecine, l'électronique), ils sont essentiellement issus de la pétrochimie et leur utilisation pose la question de la gestion de leurs déchets. Plusieurs méthodes de recyclage ont été développées et leur utilisation dépend de la nature des matériaux à traiter ainsi que de l'application visée pour les produits issus du recyclage. Parmi ces méthodes, le recyclage chimique présente un grand potentiel car il ouvre des voies nouvelles pour l'utilisation des déchets des matériaux polymères et permet de récupérer des constituants de la pétrochimie, et donc de considérer les matériaux polymères comme une source de matières carbonées. Récemment, quelques travaux ont décrit des systèmes de dépolymérisation réductrice de polyesters et de polycarbonates. Bien que les méthodes d'hydrogénation de plastiques oxygénés se soit avérées très efficaces et qu'elles utilisent un réducteur bon marché, elles nécessitent des conditions de réactions dures telles que des températures élevées ($> 140^{\circ}\text{C}$), et souvent des fortes pressions de H_2 (> 50 bars). L'utilisation d'hydrosilane a permis la réduction efficace de plusieurs polyesters avec le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ tels que le **PLA** et le **PET** en alcools silylés correspondants en quelques heures à température ambiante. Cependant, ce catalyseur est cher et très sensible à l'air, à l'humidité et aux impuretés des matériaux. Ces réductions de polymères nécessitent donc une forte charge catalytique.



Dans ce chapitre, nous avons décrit la première utilisation du complexe **1** de Brookhart pour la dépolymérisation d'une large gamme de polymères oxygénés, comprenant de vrais déchets ménagers. Ceux-ci comprennent les polyesters (**PET**, **PCL**, **PLA**, etc.) et les polycarbonates (**PC-BPA**, **PPC**). En présence d'hydrosilanes, le catalyseur **1** coupe de manière sélective les liaisons C–O des esters et des carbonates pour donner des silyléthers et des alcanes. Un polymère chloré tel que le **PVC** a été déchloré en **PE** en utilisant le même protocole.

La méthode présente l'avantage de régénérer les monomères d'origine ou des produits chimiques de haute valeur ajoutée sous une forme pure. Par exemple, le bisphénol A est isolé avec un rendement de 83% à partir d'une séquence impliquant la dépolymérisation du **PC-BPA** avec **1** et du **TMDS** et l'hydrolyse ultérieure des produits de la réaction avec NaOH dans le méthanol. En outre, la réduction de polymères biosourcés tels que le **PLA** avec **TMDS** permet d'obtenir des biocarburants, sous forme d'hydrocarbures, et du **PDMS** (un polymère de silicium de valeur), dans un processus qui valorise à la fois le carbone et les matières premières.

II.5. Références

1. PlasticsEurope: Plastics The Facts 2017
2. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
3. . [Http: [//www.worldwatch.org/global-plastic-production-rises-recycling-lags-0](http://www.worldwatch.org/global-plastic-production-rises-recycling-lags-0)]
4. M. Eriksen, L. C. Lebreton, H. S. Carson, M. Thiel, C. J. Moore, J. C. Borerro, F. Galgani, P. G. Ryan and J. Reisser, *PloS one*, **2014**, *9*, e111913.
5. World Economic Forum, Ellen MacArthur Foundation, The New Plastics Economy – Catalysing Action, 2017
https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/New-PlasticsEconomy_Catalysing-Action_13-1-17.pdf (accès le 19/11/2018).
6. S. M. Al-Salem, P. Lettieri and J. Baeyens, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2010**, *36*, 103-129.
7. G. P. Karayannidis and D. S. Achilias, *Macromol. Mater. Eng.*, **2007**, *292*, 128-146.
8. D. E. Nikles and M. S. Farahat, *Macromol. Mater. Eng.*, **2005**, *290*, 13-30.
9. S. Biedermann, P. Tschudin and K. Grob, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, *398*, 571-576.
10. P. Palanza, L. Gioiosa, F. S. vom Saal and S. Parmigiani, *Environ. Res.*, **2008**, *108*, 150-157.
11. D. K. Tucker, S. Hayes Bouknight, S. S. Brar, G. E. Kissling and S. E. Fenton, *Environ. Health Perspect.*, **2018**, *126*, 087003.
12. Y. Tokiwa, B. P. Calabria, C. U. Ugwu and S. Aiba, *Int. J. Mol. Sci.*, **2009**, *10*, 3722-3742.
13. S. Kubowicz and A. M. Booth, *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, *51*, 12058-12060.
14. M. Rujnic-Sokele and A. Pilipovic, *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, **2017**, *35*, 132-140.
15. M. Hong and E. Y. X. Chen, *Green Chem.*, **2017**, *19*, 3692-3706.
16. A. Rahimi and J. M. García, *Nat. Rev. Chem.*, **2017**, *1*, 0046.
17. I. A. Ignatyev, W. Thielemans and B. Vander Beke, *ChemSusChem*, **2014**, *7*, 1579-1593.
18. C. Jehanno, M. M. Pérez-Madrigal, J. Demarteau, H. Sardon and A. P. Dove, *Polymer Chemistry*, **2018**, DOI: 10.1039/c8py01284a.
19. M. D. Schoenmakere, Y. Hoogeveen, J. Gillabel and S. Manshoven, The circular economy and the bioeconomy - Partners in sustainability, European Environmental Agency, 2018
20. A. P. Gupta and V. Kumar, *Eur. Polym. J.*, **2007**, *43*, 4053-4074.
21. B. Andreessen and A. Steinbuchel, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2010**, *76*, 4919-4925.
22. M. D. Schoenmakere, Y. Hoogeveen, J. Gillabel and S. Manshoven, The circular economy and the bioeconomy - Partners in sustainability, European Environmental Agency, 2018
23. F. A. Leibfarth, N. Moreno, A. P. Hawker and J. D. Shand, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2012**, *50*, 4814-4822.
24. M. Avadanei, M. Drobotă, I. Stoica, E. Rusu and V. Barboiu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2010**, *48*, 5456-5467.
25. N. Deirram and A. R. Rahmat, *APCBEE Procedia*, **2012**, *3*, 172-176.
26. G. P. Tsintzou and D. S. Achilias, *Waste and Biomass Valorization*, **2012**, *4*, 3-7.
27. G. Grause, R. Kärbrant, T. Kameda and T. Yoshioka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 4215-4223.

28. A. Ikeda, K. Katoh and H. Tagaya, *J. Mater. Sci.*, **2007**, *43*, 2437-2441.
29. T. Yoshioka, K. Sugawara, T. Mizoguchi and A. Okuwaki, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 282-283.
30. G. Grause, K. Sugawara, T. Mizoguchi and T. Yoshioka, *Polym. Degrad. Stab.*, **2009**, *94*, 1119-1124.
31. F.-S. Liu, Z. Li, S.-T. Yu, X. Cui, C.-X. Xie and X.-P. Ge, *J. Polym. Environ.*, **2009**, *17*, 208-211.
32. M. Taguchi, Y. Ishikawa, S. Kataoka, T. Naka and T. Funazukuri, *Catal. Commun.*, **2016**, *84*, 93-97.
33. D. Carta, G. Cao and C. D'Angeli, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2003**, *10*, 390-394.
34. M. Omura, T. Tsukegi, Y. Shirai, H. Nishida and T. Endo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 2949-2953.
35. K. Okamoto, K. Tushima and S. Matsumura, *Macromol. Biosci.*, **2005**, *5*, 813-820.
36. M. R. Mitchell, R. E. Link, M.-H. Yang and Y.-H. Lin, *J. Test. Eval.*, **2009**, *37*, 102271.
37. D. Kim, B.-k. Kim, Y. Cho, M. Han and B.-S. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*, 6591-6599.
38. M. M. A. Nikje, *Polimery*, **2011**, *56*, 381-384.
39. F. Liu, L. Li, S. Yu, Z. Lv and X. Ge, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, *189*, 249-254.
40. S. Hata, H. Goto, S. Tanaka and A. Oku, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *90*, 2959-2968.
41. X. Song, F. Liu, L. Li, X. Yang, S. Yu and X. Ge, *J. Hazard. Mater.*, **2013**, *244-245*, 204-208.
42. L. Rosi, M. Bartoli, A. Undri, M. Frediani and P. Frediani, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2015**, *408*, 278-286.
43. V. A. Kosmidis, D. S. Achilias and G. P. Karayannidis, *Macromol. Mater. Eng.*, **2001**, *286*, 640.
44. S. Hasegawa, M. Azuma and K. Takahashi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2008**, *83*, 1503-1510.
45. N. Halacheva and P. Novakov, *Polymer*, **1995**, *36*, 867-874.
46. N. E. Kamber, Y. Tsujii, K. Keets, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, G. W. Nyce and J. L. Hedrick, *J. Chem. Educ.*, **2010**, *87*, 519-521.
47. F. Pardal and G. Tersac, *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, *91*, 2567-2578.
48. S. Baliga and W. T. Wong, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1989**, *27*, 2071-2082.
49. M. Lu and S. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *80*, 1052-1057.
50. E. Quaranta, *Appl. Catal., B*, **2017**, *206*, 233-241.
51. E. Quaranta, D. Sgherza and G. Tartaro, *Green Chem.*, **2017**, *19*, 5422-5434.
52. D. J. Darensbourg and S.-H. Wei, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 5916-5922.
53. M. Watanabe, Y. Matsuo, T. Matsushita, H. Inomata, T. Miyake and K. Hironaka, *Polym. Degrad. Stab.*, **2009**, *94*, 2157-2162.
54. N. George and T. Kurian, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 14185-14198.
55. C. Sabot, K. A. Kumar, S. Meunier and C. Mioskowski, *Tet. Lett.*, **2007**, *48*, 3863-3866.
56. K. Fukushima, J. M. Lecuyer, D. S. Wei, H. W. Horn, G. O. Jones, H. A. Al-Megren, A. M. Alabdulrahman, F. D. Alsewailem, M. A. McNeil, J. E. Rice and J. L. Hedrick, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 1610-1616.
57. F. Gardea, J. M. Garcia, D. J. Boday, K. M. Bajjuri, M. Naraghi and J. L. Hedrick, *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, *215*, 2260-2267.
58. T. Do, E. R. Baral and J. G. Kim, *Polymer*, **2018**, *143*, 106-114.
59. E. Quaranta, C. C. Minischetti and G. Tartaro, *ACS omega*, **2018**, *3*, 7261-7268.

60. C. Chauvier and T. Cantat, *ACS Catal.*, **2017**, 7, 2107-2115.
61. S. J. Blanksby and G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 255-263.
62. J. Pritchard, G. A. Filonenko, R. van Putten, E. J. Hensen and E. A. Pidko, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 3808-3833.
63. J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David and D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1113-1115.
64. S. Werkmeister, J. Neumann, K. Junge and M. Beller, *Chemistry*, **2015**, 21, 12226-12250.
65. E. Peris and R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 1959-1968.
66. Z. Han, L. Rong, J. Wu, L. Zhang, Z. Wang and K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 13041-13045.
67. W. Kuriyama, T. Matsumoto, O. Ogata, Y. Ino, K. Aoki, S. Tanaka, K. Ishida, T. Kobayashi, N. Sayo and T. Saito, *Org. Proc. Res. Dev.*, **2011**, 16, 166-171.
68. E. M. Krall, T. W. Klein, R. J. Andersen, A. J. Nett, R. W. Glasgow, D. S. Reader, B. C. Dauphinais, S. P. Mc Ilrath, A. A. Fischer, M. J. Carney, D. J. Hudson and N. J. Robertson, *Chem Commun.*, **2014**, 50, 4884-4887.
69. V. Zubar, Y. Lebedev, L. M. Azofra, L. Cavallo, O. El-Sepelgy and M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 13439-13443.
70. G. A. Filonenko, M. P. Conley, C. Copéret, M. Lutz, E. J. M. Hensen and E. A. Pidko, *ACS Catal.*, **2013**, 3, 2522-2526.
71. J. R. Khusnutdinova and D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 12236-12273.
72. S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburd, L. Konstantinovski, L. J. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron and D. Milstein, *Science*, **2009**, 324, 74-77.
73. H. Li, M. Wen and Z. X. Wang, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 5716-5727.
74. P. A. Dub and T. Ikariya, *ACS Catal.*, **2012**, 2, 1718-1741.
75. D. M. Hunsicker, B. C. Dauphinais, S. P. Mc Ilrath and N. J. Robertson, *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, 33, 232-236.
76. J. A. Fuentes, S. M. Smith, M. T. Scharbert, I. Carpenter, D. B. Cordes, A. M. Slawin and M. L. Clarke, *Chemistry*, **2015**, 21, 10851-10860.
77. S. Westhues, J. Idel and J. Klankermayer, *Science Adv.*, **2018**, 4, eaat9669.
78. M. Meuresch, S. Westhues, W. Leitner and J. Klankermayer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 128, 1414-1417.
79. E. Feghali and T. Cantat, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 980-984.
80. T. Robert and M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 5216-5218.
81. M. P. McLaughlin, L. L. Adduci, J. J. Becker and M. R. Gagne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 1225-1227.
82. L. L. Adduci, M. P. McLaughlin, T. A. Bender, J. J. Becker and M. R. Gagne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 1646-1649.
83. J. Yang, P. S. White and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17509-17518.
84. J. Yang, P. S. White, C. K. Schauer and M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 4141-4143.
85. S. Park and M. Brookhart, *Organometallics*, **2010**, 29, 6057-6064.
86. S. Park and M. Brookhart, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 3643-3645.
87. S. Park, D. Bezier and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 11404-11407.
88. Y. Luo, S. Zhang, Y. Ma, W. Wang and B. Tan, *Polym. Chem.*, **2013**, 4, 1126-1131.
89. Y. Chen, Z. Yang, C.-X. Guo, C.-Y. Ni, H.-X. Li, Z.-G. Ren and J.-P. Lang, *CrystEngComm*, **2011**, 13, 243-250.
90. L. Monsigny, E. Feghali, J. C. Berthet and T. Cantat, *Green Chem.*, **2018**, 20, 1981-1986.

91. C. A. Roselli and M. R. Gagne, *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, *16*, 2318-2323.
92. R. Pal, T. L. Groy, A. C. Bowman and R. J. Trovitch, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 9357-9365.
93. K. Revunova and G. I. Nikonov, *Chemistry*, **2014**, *20*, 839-845.
94. A. C. Kuo, in *Polymer data handbook*, ed. J. E. Mark, Oxford University Press, Inc., 1999, pp. 411-435.
95. M. A. Brook, *Chemistry*, **2018**, DOI: 10.1002/chem.201800123.
96. M. A. Brook, *Biomaterials*, **2006**, *27*, 3274-3286.
97. H. Moretto, Schulze, M. and Wagner, G., in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, DOI: doi:10.1002/14356007.a24_057.
98. J. Yang and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12656-12657.
99. J. Yang and M. Brookhart, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, *351*, 175-187.
100. G. B. Galland, R. F. de Souza, R. S. Mauler and F. F. Nunes, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1620-1625.

Chapitre III :

Dépolymérisation catalytique de plastiques oxygénés avec des sources de fluorure



Une partie des informations présentées dans ce chapitre a fait l'objet d'une demande de dépôt de brevet et un manuscrit est en cours de rédaction.

Chap. III. Dépolymérisation catalytique de plastiques oxygénés avec des sources de fluorure

III.1. Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le catalyseur de Brookhart était un complexe très actif pour la dépolymérisation des plastiques. Il est cependant très onéreux et cela constitue un frein important à une application industrielle potentielle. Ce point nous a donc incité à rechercher de nouveaux catalyseurs à la fois bon marché et efficaces.

Il est important de savoir qu'aujourd'hui, les voies de recyclage ne sont pas matures en partie à cause du prix très faible des matières premières fossiles. En effet, il revient moins cher à un industriel de produire un plastique « de première qualité » à partir de produits pétrosourcés plutôt que de synthétiser un polymère « de seconde génération » à partir du recyclage de déchets. Pour que les filières de recyclage deviennent rentables, il faut donc que les produits chimiques issus de la dépolymérisation des déchets plastiques soient concurrentiels en termes de prix. Pour ce faire, il est nécessaire de développer des catalyseurs de dépolymérisation des plastiques les moins chers possibles.

Notre recherche de nouveaux catalyseurs a donc été guidée par le prix des composés que nous utiliserons pour la réaction de dépolymérisation. De plus, il nous a paru important d'évoluer vers des systèmes dits « verts » : un système qui n'emploie pas de métaux, ou tout du moins pas de métaux de transition cher (*e.g.* Ru, Ir, Pd, etc.) et promouvant efficacement des réactions de réductions, idéalement en l'absence de solvant. Finalement, le catalyseur idéal permettrait l'utilisation d'hydrosilanes bon marché tels que le TMDS et le PMHS dans des conditions douces de température et de pression, évitant ainsi l'emploi de silanes onéreux, *e.g.* PhSiH₃. (Tableau III-1)

Afin de trouver de tels catalyseurs, nous nous sommes inspirés de la littérature et avons porté notre attention sur des systèmes à base de fer,^{1, 2} de manganèse,³⁻⁵ ou même de zinc,⁶ capables d'hydrosilyler des esters organiques. Nous avons surtout considéré des organocatalyseurs ayant des propriétés de base de Lewis telles que la 1,5,7-

triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD),⁷ le *tert*-butanolate de potassium (KO^tBu),^{8, 9} ou encore le carbonate de césium (CsCO₃).¹⁰

Parmi les catalyseurs envisagés, la source de fluorure TBAF¹¹ (fluorure de tétra-butylammonium) est particulièrement attrayante : l'activation nucléophile des hydrosilanes par ce type de catalyseur permet des réactions à faibles coûts, dans des conditions douces et en l'absence de solvant avec le TMDS ou le PMHS. (Tableau III-1) Pour comparaison, il est à noter que les prix du TBAF et du fer pentacarbonyle (Fe(CO)₅) sont très proches (316 et 340 €/mol, respectivement). Ces deux composés sont des précurseurs ou des catalyseurs d'hydrosilylation efficace pour la réduction d'esters organique. Cependant, notre choix d'utiliser TBAF plutôt que Fe(CO)₅ comme catalyseur de dépolymérisation est lié à la toxicité importante de Fe(CO)₅ et notre volonté de limiter l'utilisation des métaux.

Tableau III-1 : Prix (par mole) de différents catalyseurs d'hydrosilylation et de réactifs hydrosilanes. (selon catalogue Sigma-Aldrich)

Catalyseurs	Prix (€/mol)	Hydrosilanes	Prix (€/mol de H)
B(C ₆ F ₅) ₃	76 797	PhSiH ₃	863.4
[(COE)IrCl ₂]	57 621	(MeO) ₃ SiH	664.5
TBD	1 166	(EtO) ₃ SiH	560.5
KO ^t Bu	648	TMDS	142.35
Fe(CO) ₅	340	Et ₃ SiH	110.46
TBAF	316	PMHS	17.8

Les sources de fluorure tels que le TBAF sont des catalyseurs d'hydrosilylation bien connus de la littérature. L'activation des hydrosilanes par l'ion F⁻ est une activation nucléophile que nous présentons ci-dessous.^{11, 12}

III.2. Etat de l'art sur l'activation nucléophile d'hydrosilanes par des sources de fluorure

III.2.i. Généralités sur l'activation nucléophile des silanes

Pour respecter la règle empirique de l'octet, le silicium, tout comme le carbone, s'engage dans quatre liaisons distinctes avec des atomes différents. Dans les composés CL_4 et SiL_4 , les molécules ont une géométrie tétraédrique, et affiche une hybridation sp^3 . (Figure III.1)

Bien que ces composés présentent des caractéristiques communes telles que le nombre d'électrons sur leur couche de valence (même colonne du tableau périodique des éléments), leurs propriétés changent fondamentalement lors d'une addition nucléophile. Alors que le carbone aura tendance à la substitution d'un groupement (noté LG) par un autre lors d'une addition nucléophile, le silicium est, quant à lui, capable de coordonner un ou deux groupements supplémentaires menant à un centre penta ou hexa-coordinné.¹³

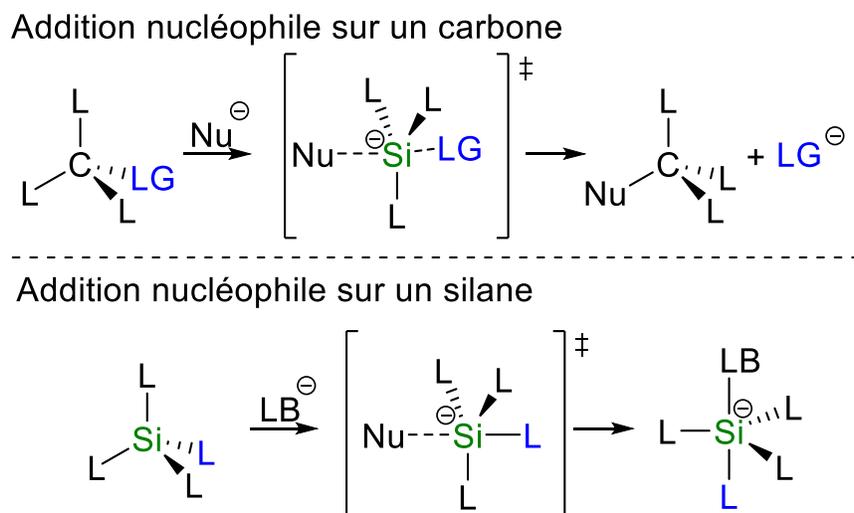


Figure III.1 : Addition nucléophile sur un carbone et un silicium tétraédrique

La structure électronique des silicates et des espèces hypervalentes continue de présenter un grand intérêt. Plusieurs modèles ont été proposés et certains modèles dépassés ont tendance à se reproduire dans la littérature.¹³ Au début, on proposait l'hybridation sp^3d pour expliquer

l'hypervalence du silicium,¹⁴ mais il est maintenant reconnu que les orbitales 3d du silicium sont trop hautes en énergie pour être impliquées dans ce type de liaisons. Du point de vue de la théorie de la liaison de valence, un complexe pentacoordinné de type SiL₅ nécessite une orbitale p pure pour s'engager dans cette hypervalence. Les silicates auraient donc trois liaisons équatoriales hybrides sp² et une orbitale 3p_z formant une liaison axiale à 3 centres et 4 électrons (3c-4^e). (Figure III.2 A et B).^{15, 16} Ainsi, la géométrie d'un silicium pentacoordinné est une bipyramide à base triangulaire. Une nouvelle expansion de la sphère de coordination mène à un complexe octaédrique SiL₆. La formation d'un silicium hexacoordinné nécessite donc une seconde orbitale p pure. L'atome de silicium est donc formellement hybridé sp (Figure III.2 A).

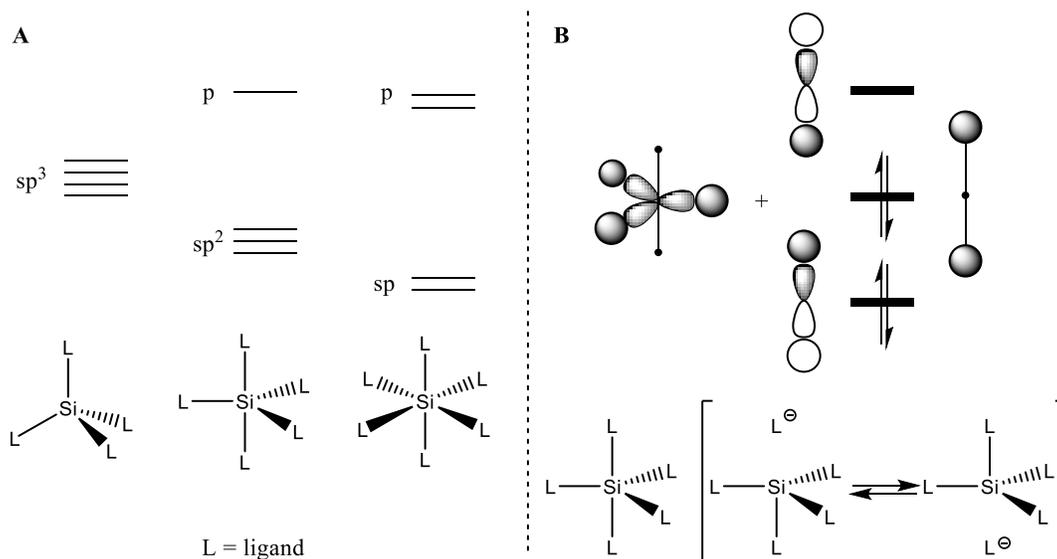


Figure III.2 : Hybridations de complexes de silicium SiL₄, SiL₅ et SiL₆ et diagramme d'orbitale moléculaire de l'hybride à 3 centres-4 électrons

III.2.i. Hydrosilylation de dérivés carbonyles avec le système F⁻/Hydrosilane

La réactivité chimique ainsi que les applications de catalyseurs de type base de Lewis en hydrosilylation ont été examinés en détail dans la littérature.^{12, 17} Il existe de nombreux

catalyseurs d'hydrosilylation comme la TBD, le KO^tBu ou le CsCO₃. Cependant, Nous nous intéresserons ici qu'à l'activation des silanes par les ions fluorures.

En 1973, Volpin et ses collaborateurs décrivent pour la première fois l'hydrosilylation d'aldéhydes et de cétones en présence d'ions fluorures.¹⁸ Ils montrent que le fluorure de césium et le fluorure d'ammonium activent le silane pour former une espèce silicate penta ou hexacoordinée. En 1981, le groupe de Corriu explore et étend le potentiel de cette réaction à la réduction d'esters.¹⁹ En utilisant différents silanes et une source de fluorure stœchiométrique (KF et CsF), ils réduisent efficacement des esters aromatiques et aliphatiques avec de bons rendements (65-90%).

Il est remarquable que cette réaction soit très sélective pour la réduction de liaisons C=O d'aldéhydes, de cétones et d'esters. A contrario de la catalyse à l'iridium présenté dans les chapitres précédents, les éthers ne réagissent pas avec ce nouveau système. L'activation nucléophile des hydrosilanes fait intervenir une addition nucléophile de l'hydrure sur les substrats à réduire. Aucun silylium n'étant créé durant cette réaction, les liaisons C(sp³)-O ne peuvent pas être activées.

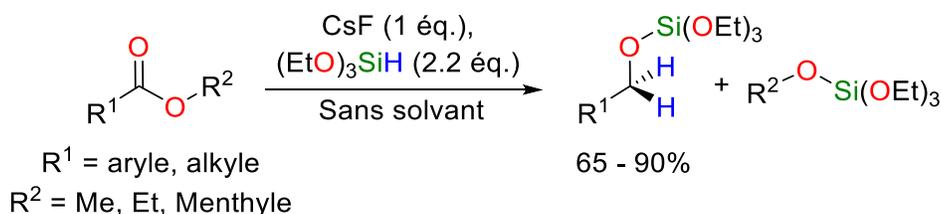


Figure III.3 : Hydrosilylation d'esters en présence d'hydrosilane et de fluorure stœchiométrique¹⁹

Dans cette étude, Corriu et ses collaborateurs observent une différence de réactivité importante entre différents hydrosilanes. Il rapporte que la réactivité augmente avec le nombre de groupements alcoolate sur l'atome de silicium. En effet, alors que la réduction du pentanoate d'éthyle se produit en 4 h à 140°C en présence de diphenylsilane (Ph₂SiH₂) et 3 h à 120°C avec le diéthoxyméthylsilane ((MeO)₂MeSiH), le triéthoxysilane ((EtO)₃SiH) permet la réduction de ce composé en seulement une minute à 25°C. Cette différence de réactivité est principalement due au fait que l'acidité de Lewis de l'atome de silicium augmente avec le nombre de groupements électroattracteurs (ici, les alcoolates). Ainsi, l'activation de l'hydrosilane par addition d'un nucléophile est facilitée et le caractère hydrure de l'hydrogène du silane est exacerbé.

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

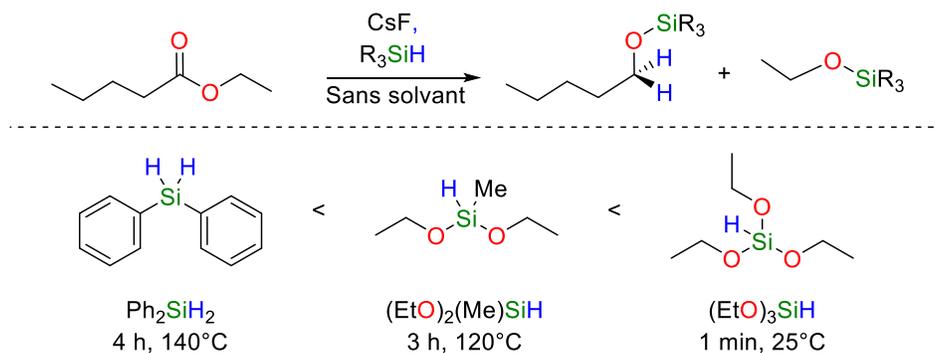


Figure III.4 : Réactivité de différents hydrosilanes pour la réduction d'esters avec le CsF.

Hiyama et Fujita réintroduisent en 1984 la catalyse de réduction par les fluorures en utilisant un composé beaucoup plus soluble que le CsF, le tetrabutyl ammonium de fluorure (TBAF) dans le HMPA (hexaméthylphosphoramide).^{20, 21} Ce n'est qu'en 1997 que Lawrence et ses collaborateurs décrivent la première utilisation du TBAF seule (sans HMPA) comme source de fluorure pour la catalyse d'hydrosilylation d'esters en activation nucléophile.²² En présence de **PMHS** et d'une faible charge catalytique de TBAF (0.02 mol%), une large gamme d'esters aromatiques et aliphatique sont rapidement réduits. (Figure III.5)

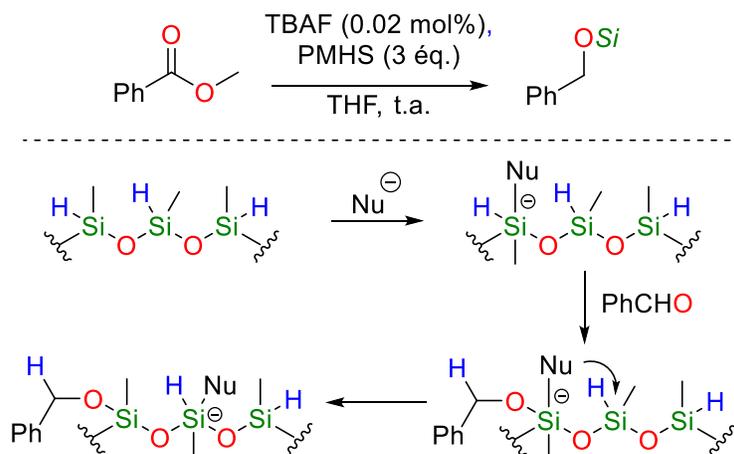


Figure III.5 : Hydrosilylation d'ester catalysée par TBAF et le mécanisme « zipper » selon Lawrence et coll.²²

Les auteurs de cet article montrent que le PMHS accélère la réaction (par rapport aux hydrosilanes monomériques (MeO)₂(Me)SiH). Les auteurs suggèrent que cette augmentation de

la vitesse est due à un transfert intramoléculaire du nucléophile d'un silicate à un autre atome de silicium. (Figure III.5) Ce transfert 1,3 se répèterait de manière itérative pour activer les centres siliciés et permettre la catalyse d'hydrosilylation. Les auteurs ont appelé ce mécanisme, une catalyse « zipper » (fermeture éclair).²³

Plus récemment, Beller et ses collaborateurs ont montré que l'utilisation d'ions fluorures tels que TBAF comme catalyseur d'hydrosilylation peut être étendue à la déshydrogénation d'amides primaires en dérivés nitriles correspondants.²⁴ (Figure III.6) Seulement 5 mol% de TBAF en présence de phénylsilane (1.0 éq.) sont suffisants pour déshydrater efficacement des amides primaires dans le toluène à 100°C.

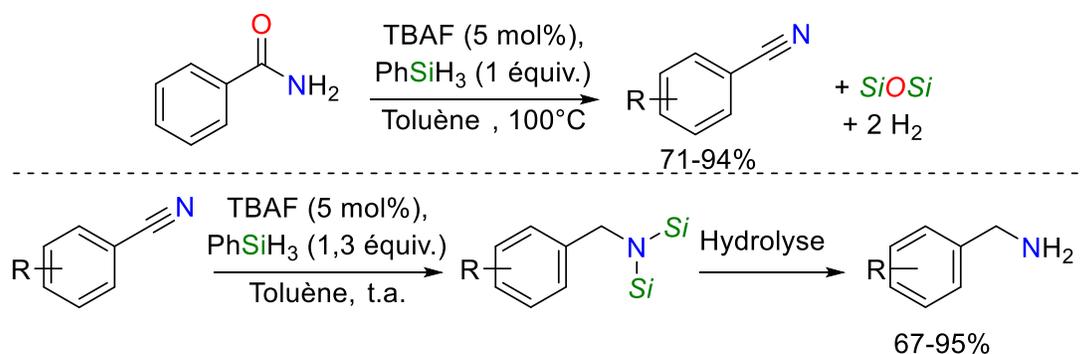


Figure III.6 : Hydrosilylation d'amides primaires en dérivés nitriles²⁴ et de nitriles en amines²⁵ selon Beller et coll.

Ce même groupe réduit également des nitriles tels que le benzonitrile en amine correspondante avec le même système d'hydrosilylation.²⁵ A la différence de la déshydrogénation des amides, l'hydrosilylation des nitriles se produit à température ambiante pour donner les amines primaires silylées. Une simple hydrolyse permet de récupérer les amines avec d'excellents rendements (67-95%). (Figure III.6) A notre connaissance, la réduction directe d'amides primaires en amines correspondantes n'a pas été décrite avec le système TBAF/PhSiH₃.

Il convient de noter que cette catalyse au fluorure a prouvé sa robustesse et sa polyvalence sur des substrats plus complexes tels que les dérivés α -cétoamides,²⁶ de dérivés de phtalates²⁷ ou encore des dérivés époxydes.²⁸ Il est remarquable que ce système puisse réduire des substrats difficiles tels que le CO₂ qui a été efficacement utilisé pour la formylation réductrice²⁹⁻³¹ et la méthylation d'amines.³¹

L'équipe de He décrit dans des conditions similaires à celles de Dyson (PhSiH₃, TBAF, sans solvant), la méthylation d'amine avec du CO₂ et le système catalytique TBAF/hydrosilane.³² Les études mécanistiques de cette étude confirment le mécanisme de formylation d'une amine proposé par Dyson. Il montre que le TBAF n'a aucune influence sur la condensation de l'amine sur le formiate de silicium dans l'étape ii). La réduction subséquente du dérivé formamide est ici possible en chauffant à 50°C en présence d'un léger excès de silane. Il est remarquable que les tentatives de réduction du dérivé formamide avec le triéthoxysilane ((EtO)₃SiH) ont échoué alors que Corriu *et coll.* ont montré que cet hydrosilane est le plus réactif. (Figure III.4)

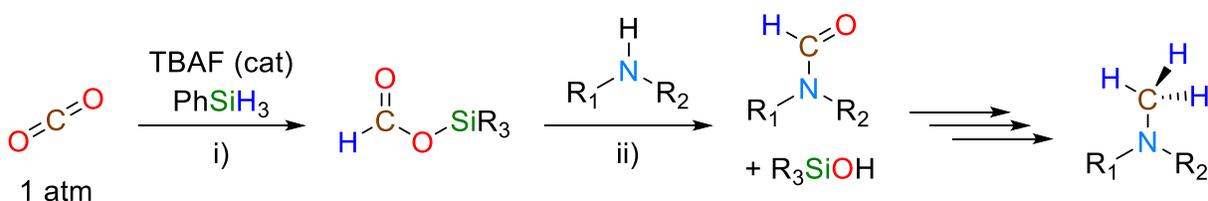


Figure III.8 : Etapes de la formylation d'amines avec le CO₂ selon Dyson *et coll.* et He *et coll.*³²

Très récemment, Dyson et coll. ont développé un système de réduction du CO₂ en méthanol faisant intervenir un carbonate cyclique intermédiaire. Tout d'abord, le CO₂ est piégé par un epoxyde pour former un carbonate. Ce carbonate est ensuite hydrosilylé en l'absence de solvant avec PhSiH₃ et du TBAF en quantité catalytique en méthanol et en diols correspondants.³³

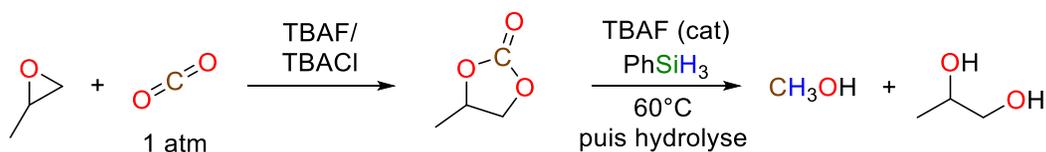


Figure III.9 : Réduction du CO₂ en méthanol via un carbonate cyclique selon Dyson et coll.³³

III.2.ii. Observations et remarques sur l'état de l'art

Comme nous avons pu le voir dans les chapitres I et II, notre groupe a tiré parti de la liaison Si–H légèrement polarisée des hydrosilanes pour réduire les polyéthers, les polyesters et les polycarbonates dans des conditions douces avec des catalyseurs acides de Lewis tels que $(B(C_6F_5)_3)$ et le catalyseur d'iridium de Brookhart. (Figure III.10) Ces réactions catalytiques se déroulent par une activation électrophile de l'hydrosilane conduisant à du silicium cationique transitoire et à une espèce « catalyseurs-hydrure ». ^{34, 35} Les intermédiaires de silylium sont piégés par des fonctions oxygénées permettant la réduction de la liaison carbone-oxygène dans des conditions douces. Néanmoins, ces deux catalyseurs sont coûteux et sensibles à l'air et à l'humidité. De plus, ces réactions impliquent un solvant chloré toxique ou non écologique (CH_2Cl_2 et C_6H_5Cl).

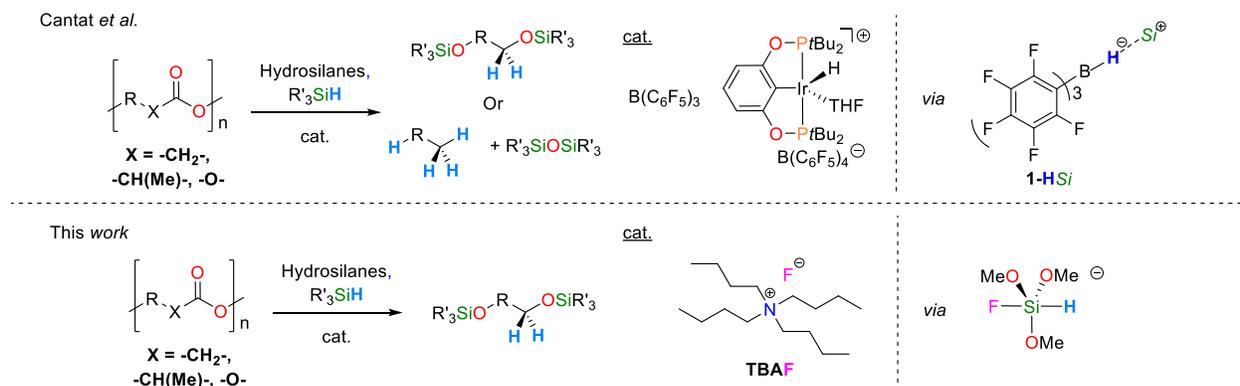


Figure III.10 : Catalyseurs pour la dépolymérisation de polymères oxygénés par hydrosilylation

Pour essayer de concurrencer ces méthodes très efficaces mais aussi d'avoir une visée industrielle, le développement de nouveaux systèmes catalytiques opérant dans des conditions douces est nécessaire. Les fluorures tels que le TBAF semblent être de bons candidats pour remplacer les catalyseurs acides de Lewis, $(B(C_6F_5)_3)$ et le complexe d'iridium de Brookhart. Plus spécifiquement, la combinaison d'une quantité catalytique de TBAF et d'hydrosilanes tels que TMDS, considéré comme un déchet de l'industrie du silicium, permet de réduire efficacement des dérivés carbonylés et carboxyliques. Ce système peut être qualifié de « vert » puisqu'il n'utilise pas de métaux de transition et qu'il est réalisable en l'absence de solvant.

Cependant, bien que la réaction d'hydrosilylation catalysée par le TBAF présente des avantages, elle n'a jamais été utilisée dans une réaction de dépolymérisation. Ceci peut s'expliquer de plusieurs manières :

- La réaction a été développée initialement pour des applications en chimie de synthèse et ne visait pas la valorisation dans le domaine des matériaux.
- Les matériaux polymériques et les déchets plastiques en particulier, contiennent une grande quantité de contaminants, ce qui peut désactiver la plupart des catalyseurs.
- Les conditions opératoires mises au point sur des petites molécules ou des molécules modèles, ne sont pas nécessairement transposables aux polymères comprenant les mêmes fonctionnalités notamment pour des raisons de solubilité.

Pour finir, a contrario du catalyseur de Brookhart, le système TBAF/hydrosilanes ne réduit pas les liaisons $C(sp^3)-O$, ce qui limitera son usage aux polyesters et aux polycarbonates. Les polyéthers ne seront pas affectés par la réaction d'hydrosilylation promue par le TBAF.

Ces limitations importantes citées ci-dessus nous ont incité à utiliser le système TBAF/hydrosilanes pour la dépolymérisation de différents polyesters et polyéthers. Nous avons ainsi pu comparer les réactivités et les sélectivités respectives du complexe d'iridium de Brookhart et du TBAF dans ces réactions, *i.e.* de l'activation électrophile et nucléophile des hydrosilanes.

III.3. Résultats et discussion

Les carbonates organiques sont les substrats les plus difficiles à réduire en raison de la stabilisation liée à la résonance de deux groupes alcoxy adjacents. Ainsi, leur réduction par un catalyseur laisse suggérer que celui-ci sera également efficace pour les autres molécules oxygénées telles que les esters. Nous proposons donc d'utiliser les polycarbonates tels que le polycarbonate de bisphénol A (**PC-BPA**) comme substrat modèle de la dépolymérisation avec le système TBAF/hydrosilane. La réduction des carbonates à l'aide d'une base de Lewis comme catalyseur d'hydrosilylation n'a que très peu été étudiée.³³ La capacité des catalyseurs au fluorure à réduire le carbonate a donc été sondée par le traitement du carbonate de diphenyle (**1**) dans des conditions typiques de la littérature (voir 0),^{21,22} *i.e.* en présence de phénylsilane (PhSiH₃) (1,5 équiv.) et 5 mol% de fluorure de tétra-*n*-butyle ammonium (TBAF, 1 M dans le THF) dans du THF (Figure III.11, A). Les spectres RMN du proton ¹H et du carbone ¹³C du mélange réactionnel révèlent la formation rapide de phénol (**2**) et de méthanol silylés à température ambiante (2 h).^{9, 25} Le mélange d'éthers silylés ainsi obtenu est hydrolysé efficacement avec une solution d'hydroxyde de sodium dans du méthanol (NaOH 1 M) pour donner du phénol (**3**) avec un rendement de 94%.

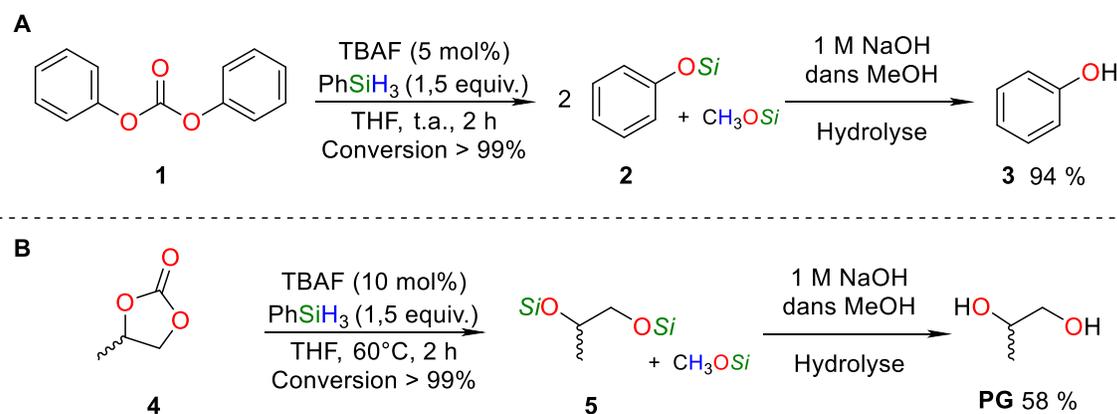


Figure III.11 : Réduction de carbonates organiques avec le système TBAF/PhSiH₃ suivie d'une étape d'hydrolyse

Contrairement aux composés **1**, aucune réduction n'est observée lorsque le carbonate de propylène (**4**) est traité, à température ambiante, avec 5 mol% de TBAF et un léger excès de

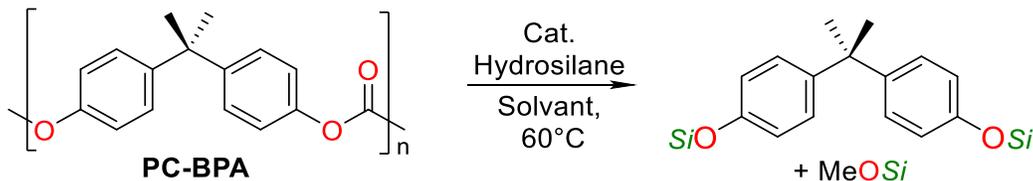
PhSiH₃. Néanmoins, à 60°C, le carbonate aliphatique **4** réagit avec 1,5 équiv. de phénysilane et 10 mol% de fluorure dans du THF pour donner quantitativement un mélange de propylène glycol (**5**) et de méthanol silylés (Figure III.11, B). L'hydrolyse du milieu réactionnel permet de récupérer le propylène glycol (**PG**) avec un rendement de 58%.

III.3.i. Optimisation de la réduction du **PC-BPA** avec le système TBAF/hydrosilanes

Les réductions réussies des carbonates **1** et **4** nous ont incité à tester la dépolymérisation du polycarbonate **PC-BPA** avec le système TBAF/hydrosilane. En utilisant des conditions similaires à la réduction du composé **4**, *i.e.* 1,5 équiv. PhSiH₃ et 10 mol% de TBAF, la réduction du polycarbonate se produit en 2 h à 60°C et mène quantitativement au bisphénol A (**BPA**) et au méthanol silylé (Tableau III-2, entrée 2). Dans le but de développer une méthode durable de recyclage du plastique, nous avons réduit le **PC-BPA** avec des hydrosilanes peu chers et qui idéalement sont des déchets de l'industrie des silicones. Le triméthoxysilane (MeO)₃SiH, ayant un atome de silicium acide de Lewis possède une réactivité similaire à celle du phénysilane, permettant la dépolymérisation complète de la **PC-BPA** en 2 h à 60°C avec du TBAF comme catalyseur (10 mol%) dans le THF (Tableau III-2, entrée 3). Le 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (**TMDS**) et le polyméthylhydrosiloxane (**PMHS**) sont des déchets de l'industrie des silicones, stables à l'air et à l'humidité, non toxiques et disponibles à bas coûts. Les prix et la disponibilité de ces derniers hydrosilanes leur confèrent un statut intéressant pour les applications à grande échelle.¹⁷ L'utilisation de **TMDS** a conduit à la conversion complète du **PC-BPA** en moins de 6 heures à 60°C tandis que le **PMHS** avec 10 mol% de TBAF forme rapidement un dépôt solide blanc inerte pour la réduction du polycarbonate (Tableau III-2, entrée 4 et 5).

Une évaluation des sources de fluorure montre l'importance du contre-ion *n*-tétrabutyle ammonium (TBA). Les fluorures métalliques MF (M = Cs ou K) ainsi que le fluorure de tétraméthyle ammonium (TMAF) se sont avérés faiblement actifs (Tableau III-2, entrée 7, 8 et 9). En plus d'une solubilité plus élevée, le cation TBA volumineux offre à l'anion fluorure une nucléophilie plus élevée par rapport aux autres sources testées, vraisemblablement car l'interaction cation-F⁻ est moins forte.

Tableau III-2 : Optimisation des conditions de réduction du PC-BPA par hydrosilylation avec un nucléophile.



Entrée	Cat. (mol%)	Hydrosilane	Temps	Solvant	Conversion
1	-	PhSiH ₃	48 h	THF	0 %
2	TBAF (10)	PhSiH ₃	2 h	THF	> 99 %
3	TBAF (10)	(MeO) ₃ SiH	2 h	THF	> 99 %
4	TBAF (10)	TMDS	6 h	THF	> 99 %
5	TBAF (10)	PMHS	24 h	THF	< 5 %
6	KO ^t Bu (5)	TMDS	2 h	THF	> 99 %
7	CsF (10)	TMDS	48 h	THF	48 %
8	KF (10)	TMDS	48 h	THF	0 %
9	TMAF	TMDS	48 h	THF	0 %
10	TBAF (10)	TMDS	48 h	PhOMe	0 %
11	TBAF (10)	TMDS	12 h	PEG ₄₀₀	23 %
12	TBAF (10)	TMDS (6 eq.)	12 h	Neat	> 99 %

D'autres bases de Lewis et nucléophiles (tels que KOH, MeOLi ou le chlorure de TBA (TBACl)) ont aussi été considérées comme catalyseurs pour la dépolymérisation du **PC-BPA**. Il est intéressant de noter que le *tert*-butanolate de potassium (KO^tBu), qui est un catalyseur bien connu pour l'hydrosilylation des cétones, des esters et des amides, s'est révélé plus réactif que le TBAF. Avec une quantité catalytique de KO^tBu (5 mol%), la réduction du **PC-BPA** se produit à température ambiante en moins de 2 heures avec 3 équivalents de **TMDS** (Tableau III-2, entrée 6) alors le TBAF est inerte dans ces conditions. Néanmoins, KO^tBu en présence d'hydrosilanes tels que (MeO)₃SiH et **TMDS** conduit à la formation d'hydrosilanes gazeux tels que le silane SiH₄ et le diméthylsilane (Me₂SiH₂) qui en plus de provoquer des surpressions éventuelles peuvent s'avérer dangereux. (Figure III.12).^{9, 36} Par exemple, le silane SiH₄ est un composé hautement pyrophorique qui s'enflamme spontanément à l'air. Pour des raisons de

sécurité, nous avons plutôt considéré le TBAF pour la catalyse de dépolymérisation des polycarbonates et des polyesters.

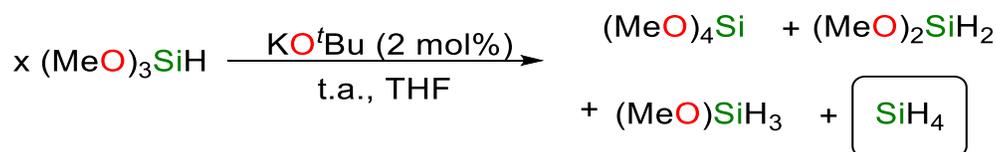


Figure III.12 : Comportement de (MeO)₃SiH en présence de KO^tBu

Le remplacement du THF par d'autres solvants tels que l'anisole (PhOMe) et du polyéthylène glycol 400 (PEG₄₀₀) s'est révélé préjudiciable à la réaction car la conversion diminue considérablement (Tableau III-2, entrées 10 et 11). Cela est probablement dû à la désactivation du catalyseur ou des réactions de compétition en présence de nombreuses fonctions terminales hydroxyles. Il est à noter que la réaction de couplage déshydrogénant des fonctions alcools des solvants libère une grande quantité de dihydrogène et provoque rapidement des surpressions dans nos systèmes fermés.³⁷

Il est remarquable que le traitement des morceaux de **PC-BPA** en absence de solvant avec un excès de **TMDS** (6 équiv.) et 10 mol% de TBAF permette la conversion complète du polycarbonate en 12 heures à 60°C. L'excès d'hydrosilanes est principalement mis en œuvre pour immerger les pastilles de plastiques et ainsi permettre une meilleure homogénéité de la réaction. Le **TMDS** en excès peut être récupéré en fin de réaction, avec une bonne pureté, par simple distillation sous pression réduite. Il peut être réutilisé ultérieurement pour la réduction des polymères sans altération de la vitesse de réaction.

III.3.ii. Hydrosilylation de polycarbonates avec le système TBAF/TMDS

Ayant en main un système optimisé pour la réduction du **PC-BPA** (6 équiv. de **TMDS**, 10 mol% TBAF), nous avons essayé d'isoler les produits de l'hydrosilylation. Les tentatives d'isolement de dérivés de silyléthers purs à partir du mélange brut de dépolymérisation de **PC-BPA** ont été infructueuses. Quelle que soit la source de réducteur (**TMDS**, $(\text{MeO})_3\text{SiH}$, $(\text{EtO})_3\text{SiH}$, etc.), l'obtention d'éthers silylés définis n'a pas été possible. En effet, le **TMDS** possédant plusieurs fonctionnalités hydrures mène à un mélange de produits silylés. Dans les autres cas, une redistribution des substituants est suspectée offrant ici encore un mélange complexe d'alcools silylés.

Dès lors, après distillation de l'hydrosilane en excès, l'hydrolyse du résidu par une solution de NaOH (1 M) dans MeOH/H₂O (1/1 : v/v) mène au diol **BPA** isolé avec un rendement de 92% après 2h d'agitation et une extraction à l'acétate d'éthyle. (Figure III.13).

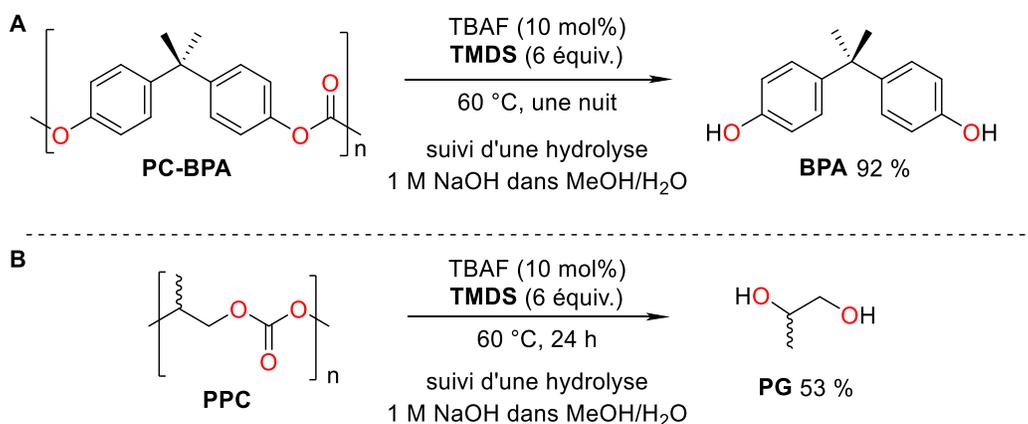


Figure III.13 : Dépolymérisation réductrice de polycarbonates avec le système TBAF/TMDS

Le polycarbonate de propylène (**PPC**) peut être considéré comme un copolymère de propylène glycol **PG** et de phosgène. A l'instar de la réactivité des composés carbonates **1** et **4**, l'hydrosilylation du polycarbonate aliphatique **PPC** avec le TBAF et le **TMDS** a nécessité des conditions plus sévères que pour la réduction du polymère aromatique **PC-BPA**. En utilisant 10 mol% de catalyseur et 6 équiv. de **TMDS**, la réaction n'est totale qu'après 24 h à 60°C et le

monomère **PG** correspondant n'est isolé qu'avec 53% de rendement après hydrolyse. (Figure III.13, B)

III.3.iii. Dépolymérisation de polyesters avec le système TBAF/hydrosilanes

Puisque le système TBAF/silane est efficace pour la conversion de polycarbonates, nous l'avons logiquement testé pour l'hydrosilylation des polyesters, notamment pour la réduction de la polycaprolactone (**PCL**). Nous avons tout d'abord considéré les conditions réactionnelles de la dépolymérisation du **PPC** (24 h à 60°C, Figure III.13, B). De manière surprenante, les morceaux de **PCL** ont rapidement disparu à température ambiante sous agitation vigoureuse en présence de 10 équiv. de **TMDS** et 10 mol% de TBAF pour donner une solution homogène limpide. Le traitement de la réaction conduit à la formation de monomère réduit correspondant, le 1,6-hexanediol **6**, qui est isolé sous forme de cristaux blancs avec un rendement de 88%. (Figure III.14)

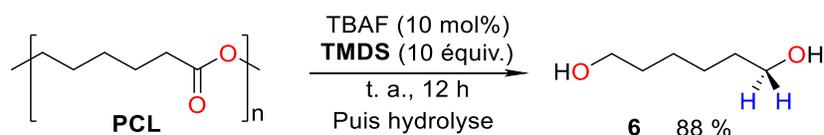


Figure III.14 : Dépolymérisation réductrice de la polycaprolactone en 6 avec le système TBAF/TMDS

Aucun intermédiaire n'a été détecté durant les études de RMN de la dépolymérisation de **PCL** avec **TMDS** et TBAF. En revanche, lorsque le **TMDS** est remplacé par du triméthoxysilane, la RMN ¹H et DEPT 135 révèlent la formation rapide et l'accumulation d'un produit intermédiaire identifié comme l'acétal silylé **6Si-b** (d = 108 ppm, Figure III.15, B). La formation de ce produit suggère que la réduction de l'acétal **6Si-b** est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction d'hydrosilylation avec (MeO)₃SiH (Figure III.15, B). A contrario, avec le réducteur **TMDS**, aucun intermédiaire n'est observé en RMN. L'absence de signal plausible pour l'acétal supposé **6Si-a** semble indiquer que sa réduction est plus rapide que l'hydrosilylation du **PCL**. Ce phénomène pourrait s'expliquer par un processus intramoléculaire favorisant une hydrosilylation rapide de **6Si-a** comme proposé dans la Figure III.15 (A).

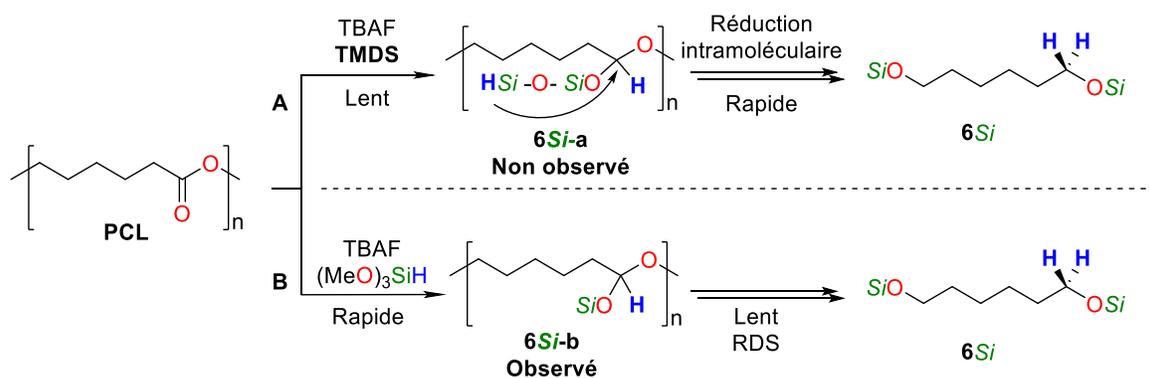


Figure III.15 : Intermédiaire réactionnel de la réaction d'hydrosilylation du PCL.

Contrairement au **PCL**, le **PLA** est un polyester bio-sourcé et biodégradable. Nous rappelons que si un tel polymère semble sans danger pour l'environnement, sa dégradation biologique conduit à la formation de gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone (ou le méthane dans des conditions anaérobies). De plus, pour accélérer le processus de dégradation naturelle, il est nécessaire d'ajouter des additifs délétères s'ils sont libérés dans la nature.³⁸ La dépolymérisation de tels polyesters reste néanmoins pertinente pour conserver et valoriser la matière carbonée.

Alors que les pastilles insolubles commerciales de **PCL** réagissent à température ambiante (20°C), la poudre soluble de **PLA** se révèle nettement moins réactive, nécessitant des conditions de temps et de températures plus sévères pour parvenir à la dépolymérisation complète du polymère. À 60°C, la dépolymérisation du **PLA** est effective en une nuit en présence de TBAF (10 mol%) et de **TMDS** (4 équiv.) pour donner du propylène glycol (**PG**) après hydrolyse (67%, Figure III.16). La dépolymérisation du **PLA** est facilitée par l'utilisation du triméthoxysilane (MeO)₃SiH, plus réactif avec 10 mol% d'anion fluorure. A ces conditions, nul besoin de chauffage et la réaction a lieu à température ambiante en seulement une nuit d'agitation (≈ 15 h). Avec ces conditions efficaces de dépolymérisation du **PLA**, la réduction des pastilles insolubles de plastique bleu pour imprimantes 3D a été entreprise à une échelle de 10 mmol (720 mg de **PLA**). Le produit de coupure (propylène glycol) est récupéré sous forme d'huile incolore avec un rendement de 72% après hydrolyse et la purification sur colonne, comme indiqué sur la Figure III.16.

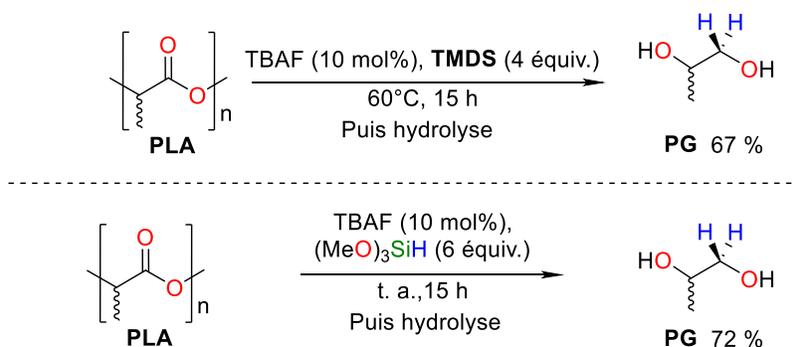


Figure III.16 : Dépolymérisation réductrice du PLA avec le système TBAF/TMDS

Il est à noter que les conditions de déconstruction du **PLA** avec **TMDS** sont similaires à celles de la réaction d'hydrosilylation du **PPC**, *i. e.* 60°C, 12-15 h (Figure III.13, B). Une telle observation nous a conduit à étudier la réduction de ces deux polymères aliphatiques (**PPC** et **PLA**) dans une expérience d'hydrosilylation compétitive catalysée par le système fluorure-hydrosilane. Le traitement du mélange de **PPC** et de **PLA** avec du TBAF (10 mol%) et du (MeO)₃SiH (6 équiv.) dans le THF-*d*₈ mène à la dépolymérisation du **PLA** seul tandis que les morceaux insolubles de **PPC** sont laissés intacts dans le ballon (Figure III.17, A).

Cette sélectivité est attendue car le **PPC** est moins réactif que le **PLA** et est en accord avec la réduction des monomères **4** (carbonate) et **7** (ester, lactide). (Figure III.17, B) En effet, la réduction compétitive d'un mélange 1:1 du rac-lactide **7** et du carbonate de propylène **4** (TBAF (10 mol%) avec (MeO)₃SiH (4 équiv.)) donne, après 6 h à température ambiante, le seul diol silylé issu de la réduction de l'ester **7**, tandis que le composé **4** n'est pas touché. Cette réactivité est conforme à l'ordre de réactivité des composés organiques avec les réducteurs classiques (comme NaBH₄ ou LiAlH₄) à savoir aldéhydes > cétones > esters > carbonates.

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

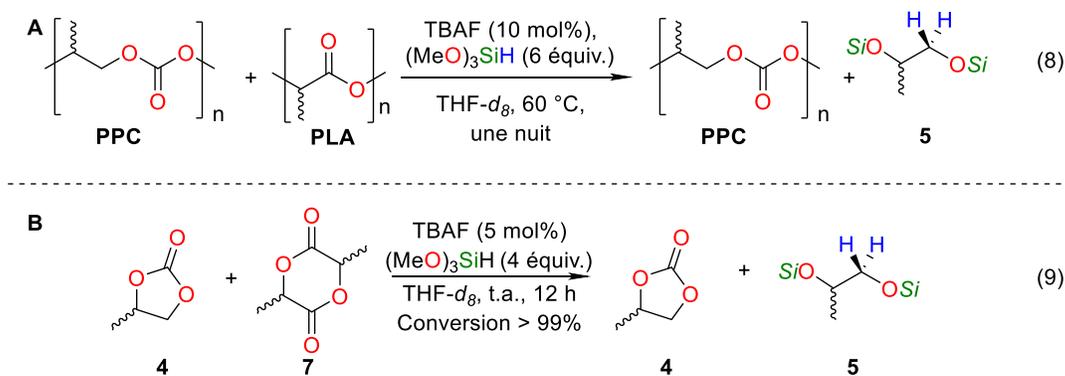


Figure III.17 : Réaction compétitive d'hydrosilylation entre PPC et PLA avec le système TBAF/(MeO)₃SiH

III.3.iv. Comparaison avec le catalyseur d'iridium **1**

La chimiosélectivité classique de l'hydrosilylation de molécules oxygénées catalysée par le TBAF peut être comparée à celle induite par le catalyseur de Brookhart présentée au chapitre précédent. En présence du catalyseur à base d'iridium(III), l'hydrosilylation compétitive d'un mélange de polycarbonates et de polyesters montre une dépolymérisation plus rapide du polycarbonate dans des conditions similaires de celles de la Figure III.17. Cette chimiosélectivité est, en partie, expliquée par les stabilités respectives des adduits Silylium/carbonates ou esters. Les carbonates étant plus riches en électron sont des meilleurs ligands pour le silylium (Si⁺) que les esters correspondants (voir chapitre précédent). Au contraire, les adduits TBAF-hydrosilane conduisent à des hydrosilanes anioniques penta- ou hexa-coordinés qui favorisent la réduction du carbonyle via une addition directe d'hydrure sur le carbone électrophile. Ils suivent donc la tendance de réactivité des réducteurs classiques.

L'activation cationique et anionique des hydrosilanes catalysée respectivement par le complexe d'iridium et le TBAF conduisent à une distribution différente des produits réduits. La voie cationique permet la réduction des liaisons $\sigma(\text{C}-\text{O})$ et conduit à un mélange de propylène glycol silylé et de propanol silylé à partir du **PLA** (Figure III.18). La capacité du catalyseur de Brookhart [Ir] à réduire les liaisons $\sigma(\text{C}-\text{O})$ a été avantageusement utilisée pour réduire le **PLA** en propane et en siloxane.³⁹ En revanche, la catalyse au TBAF ne permet pas la scission des liaisons $\sigma(\text{C}-\text{O})$. Ce système se révèle plus sélectif pour la formation du propylène glycol obtenu comme seul produit (Figure III.18).

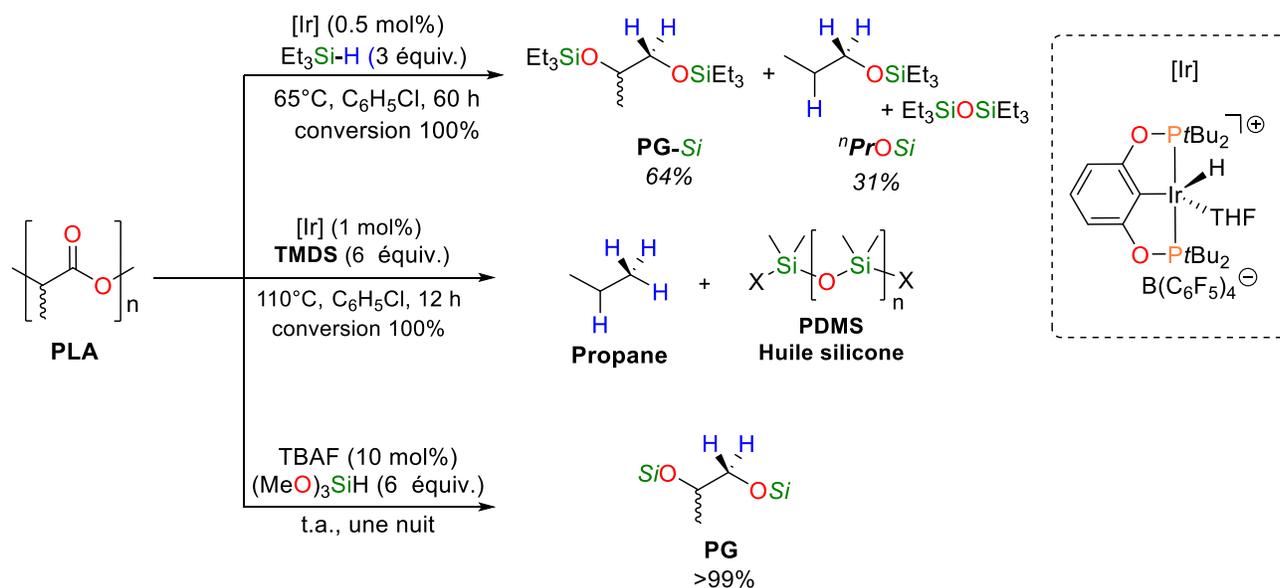


Figure III.18 : Comparaison des sélectivités des catalyseurs de Brookhart et TBAF dans la réaction de réduction du PLA.

III.3.v. Dépolymérisation du **PDO** et du **PET** avec le système TBAF/ $(\text{MeO})_3\text{SiH}$

Un comportement similaire à la Figure III.18 est observé lors de la dépolymérisation de la polydioxanone (**PDO**). L'hydrosilylation de **PDO** avec Et_3SiH avec le complexe d'iridium de Brookhart donne un mélange de produits silylés réduits (diéthylène glycol) et sur-réduits (éthylène glycol), tandis la catalyse au TBAF converge facilement vers un produit unique, le **DEG** (Figure III.19). En présence de TBAF (10 mol%) et de $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ (4 equiv.) dans le THF, l'hydrosilylation du **PDO** mène au **DEG** en 12 h à 60°C . La dépolymérisation de la **PDO** avec **TMDS** est plus difficile qu'avec $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ et la réaction n'atteint pas une conversion complète même après 24 h à 60°C .

De telles découvertes nous ont amené à envisager avec confiance la réduction du Polyéthylène téréphtalate (**PET**), polymère robuste et durable, avec du triméthoxysilane dans le THF. Le **PET** est un polyester répandu principalement utilisé comme fibre pour les applications

textiles et le conditionnement de liquides alimentaires. Dans des conditions similaires de réduction du **PLA**, *i.e.* hydrosilane (**TMDS** ou $(\text{MeO})_3\text{SiH}$) pur avec 10 mol% de TBAF, la réaction de gros morceaux ($\approx 1,0 \times 1,0$ cm) de **PET** provenant d'une bouteille d'eau Evian[®] s'avère très longue et trois jours plus tard, à 60°C, il reste toujours de gros morceaux de **PET** qui n'ont pas réagi.

Figure III.19 : Dépolymérisation réductrice du PDO et du PET avec le catalyseur TBAF

Le durcissement des conditions de réaction avec 20 mol% de TBAF en présence de $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ (4 équiv.) dans le THF a conduit à la solubilisation complète des gros morceaux de **PET** en 15 h d'agitation vigoureuse à 60°C. La RMN ^1H et DEPT 135 du mélange brut révèlent la formation de dérivés silylés de benzènediméthanol et d'éthylène glycol silylé (voir ESI). L'hydrolyse du mélange brut et la recristallisation du solide résultant dans l'eau donne du benzènediméthanol **BDM** en 81% respectivement. L'éthylène glycol résultant de cette réaction n'a néanmoins pas été isolé dans ce type de traitement. Pour démontrer le potentiel de cette réaction, nous avons essayé de dépolymériser une bouteille complète d'Evian découpée en morceaux (1 L sans le bouchon, ≈ 20 g de **PET**). Pour ce faire, les morceaux de la bouteille sont mélangés à 50 mL de triméthoxysilane (≈ 0.4 mol) avec 20 mL de TBAF dans le 200 mL THF. Sous agitation à 60°C pendant 24 h, les morceaux de PET disparaissent pour donner une solution limpide. Le traitement de cette réaction donne des résultats similaires à ceux de la Figure III.19. Ainsi, 10,2 g de **BDM** pur sont isolés ce qui correspond à un rendement de 72%.

III.4. Conclusion

Nous avons vu dans les chapitres précédents que des composés acides de Lewis⁴⁰⁻⁴² sont capables de couper des liaisons C–O et C=O. Dans le cadre de la recherche de nouveaux catalyseurs pour la dépolymérisation de matériaux plastiques oxygénés, nous sommes intéressés à l'activation nucléophile des hydrosilanes par des bases de Lewis.^{11,12} L'utilisation de bases de Lewis comme catalyseurs d'hydrosilylation ouvre de nouvelles perspectives pour obtenir des composés chimiques à hautes valeurs ajoutées à partir de déchets plastiques oxygénés dans des conditions douces. Le catalyseur TBAF retenu dans cette étude est un organocatalyseur de faible coût. Il permet en outre d'avoir un système dit « vert », c'est-à-dire n'utilisant pas métaux de transition, efficace en l'absence de solvant et qui emploie des hydrosilanes bons marchés tels que le TMDS et le PMHS dans des conditions douces de températures et de pression. Avec le TBAF, nous avons pu dépolymériser différents polyesters tels que le **PLA**, le **PCL** et le **PET** mais aussi des polycarbonates (**PPC** et **PC-BPA**) en leurs alcools correspondants avec de bons rendements. Plus particulièrement, la dépolymérisation de morceaux de bouteille d'Evian a été réalisée avec succès et le produit de réduction (le benzènediméthanol), a été isolé avec un rendement de 72%. Les mécanismes de dépolymérisation des plastiques oxygénés par des acides de Lewis et des bases de Lewis sont différents et ces catalyseurs sont donc complémentaires dans l'approche du recyclage des déchets plastiques car ils ne favorisent pas forcément les mêmes réactions (ex : coupures d'éthers) et mène à des produits parfois distincts du fait de sélectivités induites différentes.

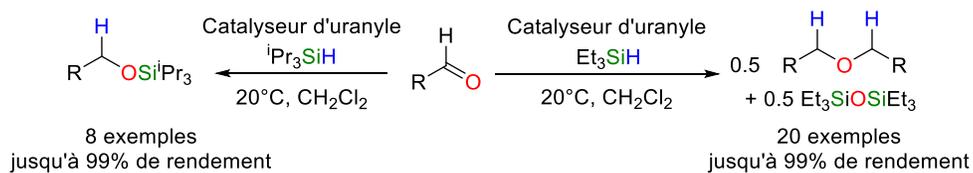
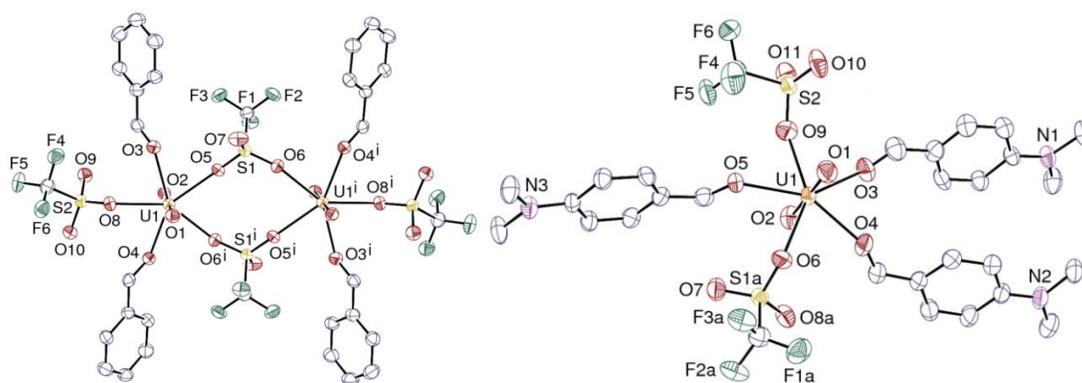
III.5. Références

1. X. Frogneux, O. Jacquet and T. Cantat, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4*, 1529-1533.
2. D. Bézier, G. T. Venkanna, L. C. M. Castro, J. Zheng, T. Roisnel, J.-B. Sortais and C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, *354*, 1879-1884.
3. J. Zheng, S. Chevance, C. Darcel and J.-B. Sortais, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 10010-10012.
4. Z. Mao, B. T. Gregg and A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10139-10140.
5. R. J. Trovitch, *Acc. Chem. Res.*, **2017**, *50*, 2842-2852.
6. O. Jacquet, X. Frogneux, C. Das Neves Gomes and T. Cantat, *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 2127.
7. C. Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine and T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 187-190.
8. A. Fedorov, A. A. Toutov, N. A. Swisher and R. H. Grubbs, *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 1640.
9. K. Revunova and G. I. Nikonov, *Chemistry*, **2014**, *20*, 839-845.
10. C. Fang, C. Lu, M. Liu, Y. Zhu, Y. Fu and B.-L. Lin, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 7876-7881.
11. S. E. Denmark and G. L. Beutner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1560-1638.
12. K. Revunova and G. I. Nikonov, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 840-866.
13. A. P. Bento and F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 2201-2207.
14. H. Kwart, K. G. King, *d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur*, Berlin, Springer, 1977, chap. 5E
15. O. J. Curnow, *J. Chem. Educ.*, **1998**, *75*, 910.
16. C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye and J. C. Young, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 1371-1448.
17. D. Addis, S. Das, K. Junge and M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6004-6011.
18. M. Deneux, I.C. Akhrem, D.V. Avetissian, E.I. Mysoff, M.E. Volpin, *Bull. Soc. Chim. France*, **1973**, 2638
19. J. Boyer, R. J. P. Corriu, R. Perz, M. Poirier and C. Reye, *Synthesis*, **1981**, *1981*, 558-559.
20. M. Fujita and T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4629-4630.
21. M. Fujita and T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 5405-5415.
22. M. D. Drew, N. J. Lawrence, D. Fontaine, L. Sehkri, S. A. Bowles and W. Watson, *Synlett*, **1997**, *1997*, 989-991.
23. D. Y. R. A. G. Gum, *Molecules* **2003**, DOI: 10.3390/81200873, 873-881
24. S. Zhou, K. Junge, D. Addis, S. Das and M. Beller, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 2461-2464.
25. C. Bornschein, S. Werkmeister, K. Junge and M. Beller, *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 2061-2065.
26. N. C. Mamillapalli and G. Sekar, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 61077-61085.
27. Y. Dumond and A. Gum, *Molecules*, **2003**, *8*, 873.
28. Y.-Q. Zhang, N. Funken, P. Winterscheid and A. Gansäuer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 6931-6934.
29. K. Motokura, M. Naijo, S. Yamaguchi, A. Miyaji and T. Baba, *Chem. Lett.*, **2015**, *44*, 1217-1219.
30. M. Hulla, F. D. Bobbink, S. Das and P. J. Dyson, *ChemCatChem*, **2016**, *8*, 3338-3342.
31. X. F. Liu, R. Ma, C. Qiao, H. Cao and L. N. He, *Chemistry*, **2016**, *22*, 16489-16493.
32. X.-F. Liu, R. Ma, C. Qiao, H. Cao and L.-N. He, *Chemistry*, **2016**, *22*, 16489-16493.

33. F. D. Bobbink, F. Menoud and P. J. Dyson, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, *6*, 12119-12123.
34. T. T. Metsanen, P. Hrobarik, H. F. Klare, M. Kaupp and M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 6912-6915.
35. T. Robert and M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2013**, *52*, 5216-5218.
36. E. Suzuki, Y. Nomoto and Y. Ono, *Catal. Lett.*, **1997**, *43*, 155-157.
37. R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, J. M. Planeix and A. Vioux, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *406*, C1-C4.
38. Y. Tokiwa, B. P. Calabria, C. U. Ugwu and S. Aiba, *Int. J. Mol. Sci.*, **2009**, *10*, 3722-3742.
39. L. Monsigny, J.-C. Berthet and T. Cantat, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01842.
40. T. Robert and M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 5216-5218.
41. M. C. Lipke, A. L. Liberman-Martin and T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 2260-2294.
42. M. Oestreich, J. Hermeke and J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 2202-2220.

Chapitre V :

Hydrosilylation de liaisons C=O d'aldéhydes catalysée par le triflate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$.



Une partie des informations présentées dans ce chapitre fait l'objet d'un article récemment soumis; coauteurs : L. Monsigny, P. Thuéry, J.-C. Berthet, T. Cantat.

Chap. IV. Hydrosilylation de liaisons C=O catalysée par le triflate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$

IV.1. Introduction

Nous avons utilisé dans les chapitres précédents des complexes acides de Lewis pour réaliser l'hydrosilylation réductrice de liaisons C–O. Le laboratoire possède une expertise historique dans la chimie des éléments f et a beaucoup travaillé sur l'uranium. Cet élément est faiblement radioactif et ses ions sont des acides de Lewis forts, très oxophiles. Il nous a donc paru naturel d'utiliser ce métal et de sonder ses potentialités dans la réduction/coupage de liaisons C–O en présence d'hydrosilanes. Nous avons en particulier considéré l'ion uranyle(VI) $[\text{UO}_2]^{2+}$, espèce la plus fortement oxydée, très stable, abondante et extrêmement courante dans la nature et dans l'industrie nucléaire.

IV.2. Etat de l'art

L'état de l'art sur la catalyse promue par des complexes d'actinides n'est pas exhaustif. Il ne tend pas à l'être mais il vise à donner les clefs au lecteur pour mieux appréhender le contexte et les enjeux de ce chapitre.

Parmi les actinides (métaux 5f), seuls l'uranium et le thorium sont présents dans la nature. Ces deux éléments sont faiblement radioactifs et donc facile à gérer et à manipuler. Ils sont les combustibles essentiels des centrales électriques nucléaires qui fournissent plus de 70% de la production totale d'électricité en France.¹ Les autres actinides sont des éléments artificiels, très radioactifs, produits dans les réacteurs nucléaires. Ceux-ci ne sont généralement pas ou très peu utilisés dans la chimie ou l'industrie. Un exemple anecdotique est l'américium qui a su trouver

des applications dans les détecteurs de fumée. L'intérêt et les propriétés physico-chimiques des actinides restent largement mal connus même dans la communauté scientifique.

Pourtant, les actinides ont suscité de nombreuses recherches fondamentales et industrielles. Depuis les années 50, une abondante littérature sur la chimie des éléments 5f a révélé des structures inattendues et des réactivités uniques.²⁻⁴

IV.2.i. Généralités sur la catalyse promue par des complexes d'actinides

Les complexes d'actinides offrent des réactivités uniques par rapport à ceux des métaux du bloc s, p et d, car leurs ions possèdent des rayons ioniques importants, des nombres de coordination élevés. De plus, l'implication des orbitales 5f dans la liaison métal-ligand permet des réactivités rares ou sans précédent. Il est remarquable que la réactivité des actinides n'implique que des processus rédox à un électron ou de métathèse de liaisons σ au lieu de l'addition oxydante et l'élimination réductrice classiques des métaux d.⁵ Cette réaction de métathèse de liaisons σ est omniprésente dans la catalyse par les complexes organométalliques d'actinides. Elle est représentée de manière très générale en Figure IV.1.

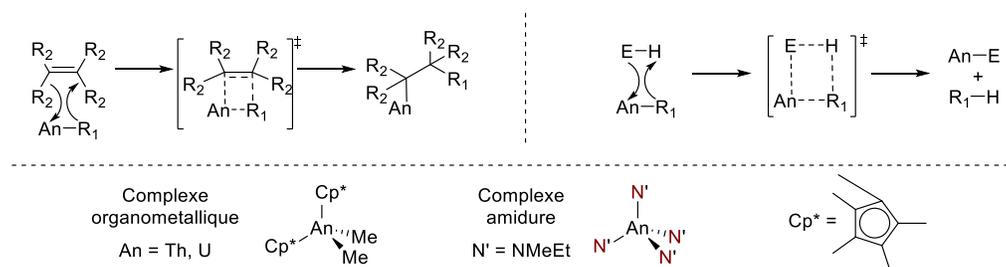


Figure IV.1 : Mécanisme opératoire des actinides : métathèse de la liaison σ

Les exemples de réactions catalytiques ont été principalement décrits avec des complexes amidures et organométalliques de l'uranium et du thorium au degré d'oxydation IV. Ces deux actinides sont les seuls métaux suffisamment abondants et faiblement radioactifs pour favoriser des études dans des conditions faciles. (Figure IV.1) Les réactions d'hydroélémentations

d'alcènes et d'alcynes, *e.g.* d'hydroamination,^{6,7} d'hydrothiolation⁸ et d'hydrosilylation ont été les plus étudiées.⁹

Un exemple d'hydrosilylation d'alcynes terminaux catalysée par des complexes organométalliques (C₅Me₅)₂AnMe₂ (An = Th et U) est représenté en Figure IV.2. Ces réactions d'hydroélémentations ont été rapportées et relayées dans de nombreuses revues de manière exhaustive.^{3,10-13}

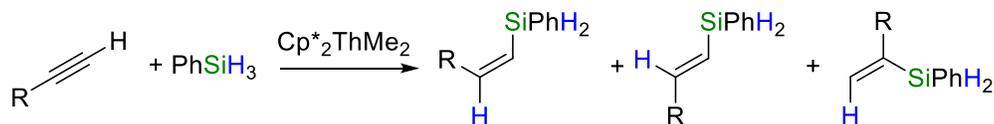


Figure IV.2 : Exemples de catalyseurs d'actinides et d'hydrosilylations catalytiques promues par un complexe organométallique de thorium

IV.2.ii. Catalyse de composés oxygénés par des complexes d'actinides

Malgré les applications des organoactinides (U, Th) dans divers procédés catalytiques, les transformations impliquant des molécules oxygénées sont extrêmement rares du fait de la forte oxophilie du thorium et de l'uranium induisant des forces de liaisons An–O thermodynamiquement très stables (Th–O = 208,0 et U–O = 181,0 kcal.mol⁻¹)¹⁴ pouvant empêcher toute activité catalytique.¹⁵

Le groupe de Eisen a, le premier, « brisé ce mythe » selon lequel les espèces oxo d'actinides ne pouvaient être actives en catalyse, en montrant que certains complexes tels que (C₅Me₅)₂ThMe₂ et Th(NEtMe)₄ catalysaient la réaction de Tishchenko, *i. e.* la dimérisation d'aldéhydes aromatiques en esters (Figure IV.3).¹⁶ La réaction n'a été décrite que sur des aldéhydes aromatiques et l'emploi de deux aldéhydes différents n'a pas permis de donner l'ester asymétrique. Cependant, cette catalyse est tout de même rendue possible car le bilan thermodynamique de chaque étape de la réaction est presque neutre : une espèce An–O réagit avec une molécule contenant un atome d'oxygène pour former une nouvelle liaison An–O avec une énergie de liaison similaire.

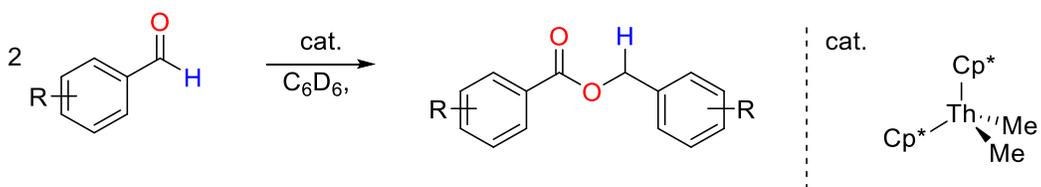


Figure IV.3 : Réaction de Tishchenko catalysée par des complexes d'actinides selon Eisen *et coll.*¹⁶

Le mécanisme de dimérisation des aldéhydes par $(\text{Cp}^*)_2\text{ThMe}_2$ ($\text{Cp}^* = 1,2,3,4,5$ -pentaméthylcyclopentadiényle) est présenté dans Figure IV.4. Ce complexe est un précatalyseur qui, en présence d'aldéhydes, permet d'obtenir le véritable catalyseur $[\text{Th}]\text{-O-CH}_2\text{-Ph}$ et l'acétophénone. A partir de ce complexe, l'insertion d'une molécule d'aldéhyde (bleu) mène à un acétal de thorium. Bien qu'il soit particulièrement encombré par les ligands Cp^* , ce complexe peut coordonner une molécule d'aldéhyde supplémentaire (en vert sur la Figure IV.4). L'acétal peut alors transférer un hydrure à l'aldéhyde dans un état de transition à six chaînons. Un tel état de transition pour la réduction de carbonyles rappelle le mécanisme de Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer.¹⁷ Cet état de transition permet ainsi la formation de l'ester correspondant (ici le benzoate de benzyle) et l'alcoolate de thorium (ici l'alcoolate benzylique).

Le groupe d'Eisen a utilisé plusieurs complexes d'actinides pouvant catalyser cette réaction (Figure IV.5).^{18, 19} Le complexe $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Th}(\text{tBu})_2$ s'avère plus actif que $(\text{Cp}^*)_2\text{AnMe}_2$, $\text{Th}(\text{NMeEt})_4$, et les complexes mono(imidazolin-2-iminato) de thorium (ligne B, Figure IV.5). Cette différence de réactivité s'explique par la géométrie contrainte du ligand $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2)$ et son angle de morsure plus faible qui offrent un accès plus aisé des réactifs au centre métallique.

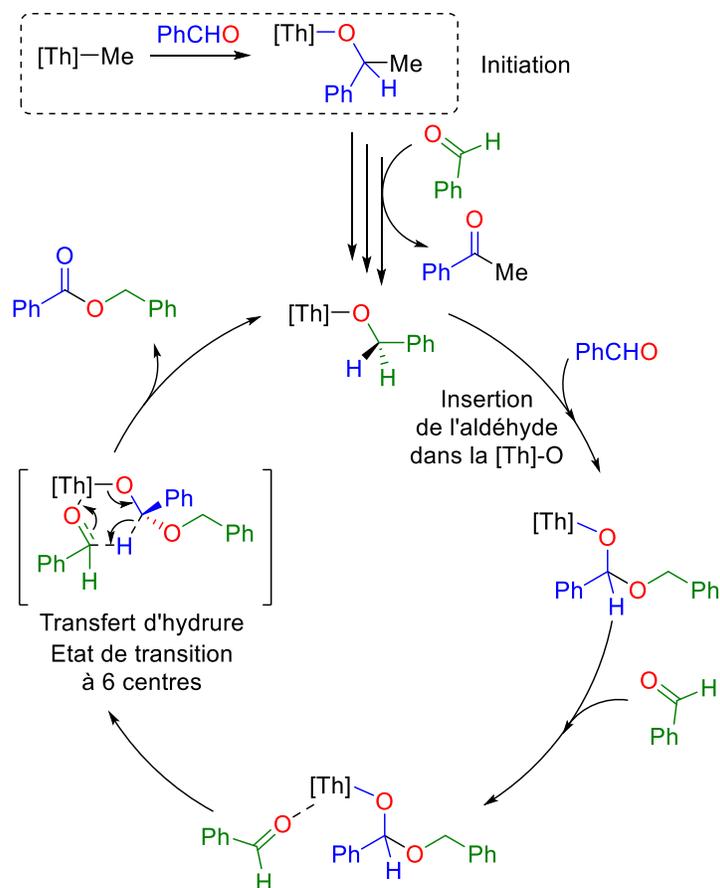


Figure IV.4 : Mécanisme de la réaction de Tishchenko catalysée par des complexes d'actinides selon Eisen *et coll.*¹⁶

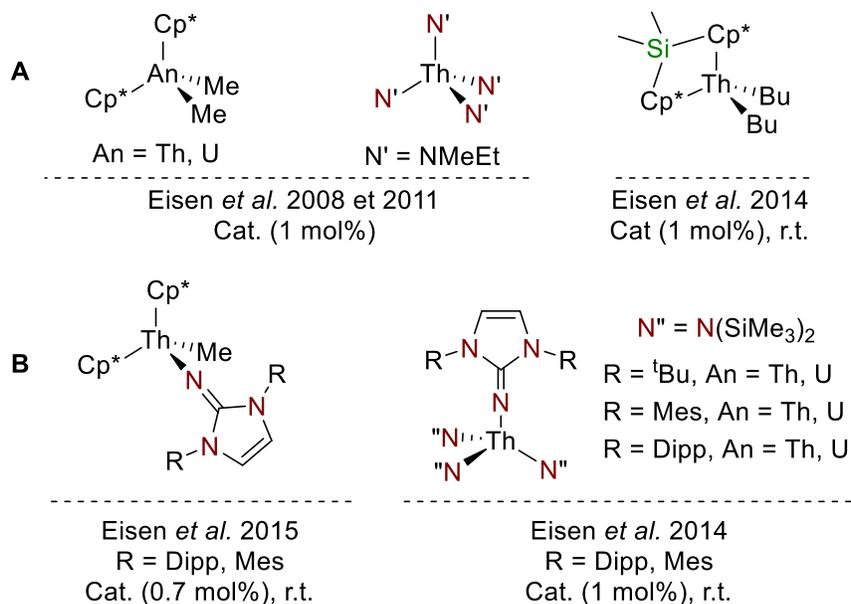


Figure IV.5 : Catalyseurs développés par Eisen et coll. pour la réaction de Tishchenko.^{18, 19}

Cette catalyse de Tishchenko par des complexes d'actinides a ouvert la voie à de nouvelles réactions impliquant des liaisons An–O. C'est ainsi que le groupe de Marks a décrit la cyclisation d'alcynes portant une fonction alcool par divers complexes de Th(IV).²⁰

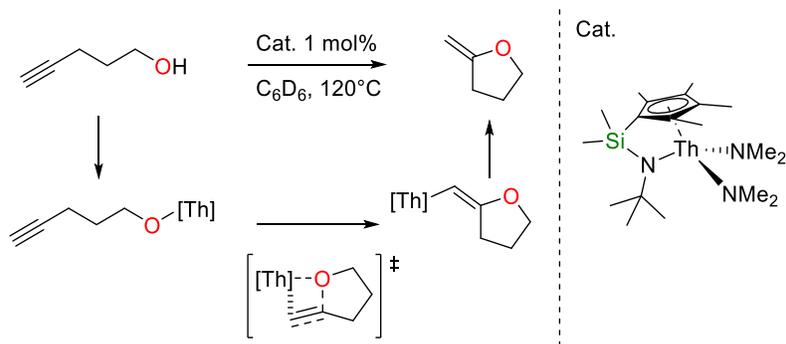


Figure IV.6 : Hydroalcoxylation d'alcynes intramoléculaires catalysée par un complexe de thorium selon Marks et coll.²⁰

Le complexe bis(amidure) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Th}(\text{NMe}_2)_2$, avec son ligand à géométrie contrainte, (Figure IV.6) catalyse l'hydroalcoxylation intramoléculaire d'alcynes menant sélectivement au produit respectant la règle de *Markovnikov* (double liaison exocyclique). Cette réaction se déroule avec des alcynes vrais mais aussi des alcynes substitués et des alcynes aromatiques. Dans tous les cas, les produits de *Markovnikov* issus d'une cyclisation *endo* sont obtenus.

Le cycle catalytique débute par la protonolyse du pré-catalyseur amidure de thorium pour générer l'espèce alcoolate active avec libération de diméthylamine (Me_2NH). L'alcène s'insère ensuite dans la liaison Th–oxygène *via* une métathèse de liaisons σ à quatre centres, supposé être l'étape de limitante de la vitesse de réaction (RDS). Enfin, la liaison Th–C, ainsi formée, subit une protonolyse rapide par une molécule d'alcool libre pour donner le produit cyclique de *Markovnikov* et régénérer le catalyseur thorium-alcoolate. Cette réaction est remarquable dans la chimie des organoactinides car i) c'est la première insertion formelle d'une liaison C–C dans une liaison An–O et ii) *a contrario* de la Tishchenko décrite par le groupe d'Eisen, cette catalyse ne repose pas sur la rupture d'une liaison Th–O pour former une Th–O similaire.

D'autres complexes d'actinides ont été considérés par le groupe de Marks et ils en ont conclu, comme Eisen et coll., que le complexe avec un ligand contraint tel que celui de la Figure

IV.6 était le plus réactif.²¹ Par la suite, ce groupe a démontré la polyvalence de ce catalyseur en développant l'hydrothiolation d'alcynes menant à des sulfures de vinyle par addition de Markovnikov.^{22, 23}

Plus récemment, Eisen et ses collaborateurs ont décrit l'addition d'alcools sur des hétérocumulènes tels que les carbodiimides,^{24, 25} les isocyanates et les isothiocyanates.²⁶ L'addition d'alcools sur les carbodiimides (Figure IV.7) est catalysée par des complexes d'actinides tels que l'amidure d'uranium U[N(SiMe₃)₂]₃ et les dérivés métallacycles [(Me₃Si)₂N]₂An[κ²(N,C)-CH₂Si(CH₃)₂N(SiMe₃)] (An = U, Th) donnant des espèces iso-urées avec de bons rendements. Le mécanisme de cette réaction implique la protonation initiale des liaisons An–C et An–N et la formation d'alcoolates d'actinides qui sont les vrais catalyseurs. L'étape cinétiquement déterminante est une métathèse de liaison σ permettant de former la liaison carbone–oxygène à partir de la liaison An–O. (Figure IV.7)

Dans le prolongement de cette étude, le complexe benzimidazolin-2-iminato d'actinide (IV)²⁷ (Figure IV.7) s'est révélé également actif pour l'addition de polyols sur des carbodiimides mais aussi pour l'addition de différentes fonctions E–H : (E = N, P, S) d'amines, de phosphines et de thiols.²⁶

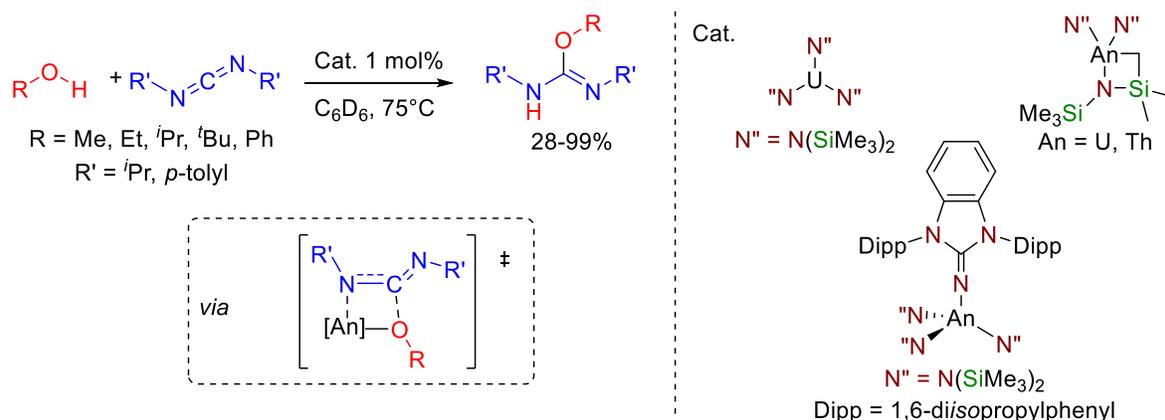


Figure IV.7 : Addition d'alcools sur des carbodiimides catalysée par des complexes d'actinides selon Eisen *et coll.*²⁴

IV.2.iii. Catalyses promues par des complexes de l'ion uranyle

Les dérivés des actinides (IV) sont généralement très sensibles à l'air et à l'humidité et par conséquent souvent difficiles à manipuler. En revanche, l'ion trans-dioxo $[\text{UO}_2]^{2+}$ est la forme la plus stable et la plus oxydée des composés d'uranium. Ce dioxyde, abondant à l'état naturel et omniprésent dans l'industrie nucléaire, est le principal déchet de l'étape d'enrichissement de l'uranium. L'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) estime qu'en 2016, le stock d'uranium appauvri sous toutes ses formes physico-chimiques était de 310 000 tonnes en France.

Bien que les complexes de l'ion naturel $[\text{UO}_2]^{2+}$ soient très courants, son utilisation en tant que catalyseur reste largement inexplorée, en particulier dans les milieux organiques et en conditions anhydres.

Utilisation de l'uranyle pour la catalyse photochimique

La photochimie de l'ion uranyle fait l'objet d'études depuis le début du XIXe siècle.²⁸ De nos jours, l'ion $[\text{UO}_2]^{2+*}$ excité est généré par irradiation photolytique par un laser flash à des longueurs d'onde comprises entre 350 et 490 nm. Il peut aussi être généré plus simplement avec des LEDs bleues ou encore à la lumière du jour. Cet ion activé est un puissant oxydant avec un potentiel rédox de 2,6–2,7 V.²⁹

En 1995, Bakac *et coll.* ont très élégamment utilisé ce potentiel rédox élevé pour réaliser l'oxydation catalytique d'alcane en cétones avec de l'oxygène moléculaire.³⁰ Ainsi, le cyclopentane a pu être efficacement transformé en cyclopentanone en présence de seulement 1 mol% de perchlorate d'uranyle ($\text{UO}_2\{\text{ClO}_4\}_2$) dans un mélange acétonitrile-eau sous une atmosphère d'oxygène. (Figure IV.8) Cette réaction a été appliquée aux alcanes linéaires et cycliques ainsi qu'à des alcènes légers et s'est avérée très générale. Plus tard, le même groupe a démontré que le toluène était efficacement et sélectivement oxydé en benzaldéhyde dans des conditions similaires.³¹ Le seul sous-produit de cette réaction est le peroxyde d'hydrogène provenant de la réduction de l'oxygène moléculaire.

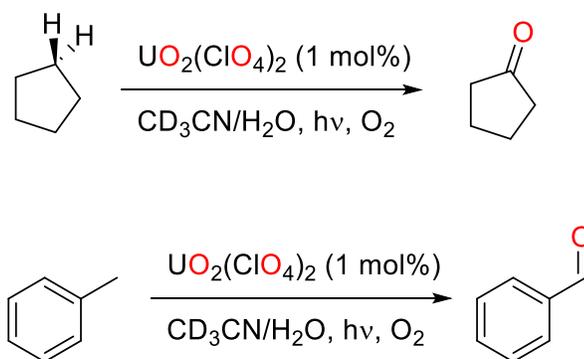


Figure IV.8 : Oxydation photochimique d'alcane dans l'eau par l'uranyle selon Bakac *et coll.*^{30,31}

Le mécanisme de cette réaction d'activation C–H photocatalytique est représenté dans la Figure IV.9.^{32, 33} Après avoir absorbé de la lumière visible, le complexe d'uranyle excité ($^*[\text{UO}]^{2+}$) réagit avec le solvant de réaction ou directement avec un alcane. En substance, cette réaction est une abstraction radicalaire d'atome d'hydrogène d'un motif C-H d'un alcane ou O–H du solvant et mène à un radical organique et au complexe $[\text{O}=\text{U}^{\text{V}}-\text{OH}]^+$.

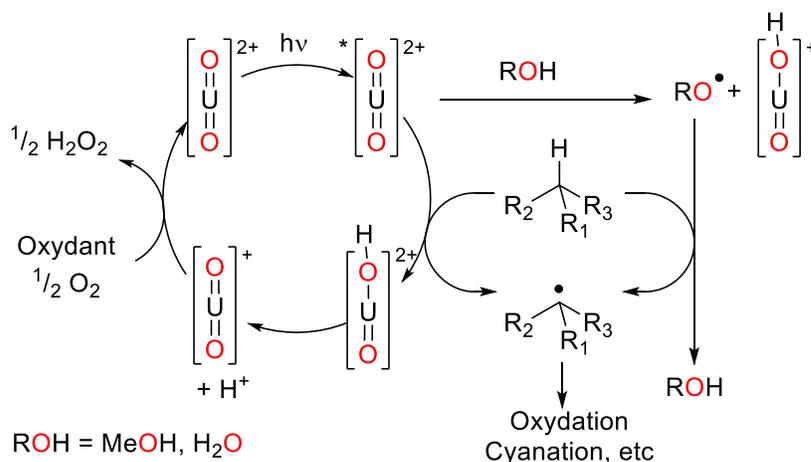


Figure IV.9 : Mécanisme général de la catalyse photochimique promue par l'uranyle.^{32, 33}

Lorsque le solvant est activé en radical RO^\bullet , il est capable d'abstraire lui-même un atome d'hydrogène (H^\bullet) de l'alcane pour donner le radical correspondant et ROH. En présence de dioxygène, le radical de l'alcane (*e.g.* le cyclopentane dans la Figure IV.9) forme rapidement un radical alkyle peroxyde ($\text{cycloC}_5\text{H}_9\text{OO}^\bullet$), qui est ensuite transformé en cétone (ici la cyclopentanone). L'ion $[\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2]^+$, issu de la déprotonation de $[\text{O}=\text{U}^{\text{V}}-\text{OH}]^{2+}$, est instable et

relargue un proton pour redonner l'ion uranyle(V) immédiatement oxydé en $[U^{VI}O_2]^{2+}$ par le dioxygène. La grande sélectivité de cette réaction a amené les auteurs à supposer que le radical peroxyde du cyclopentane agissait comme un ligand pour l'uranium durant cette catalyse.

Plus récemment, le groupe de Sorenson a décrit la fluoration catalytique d'alcane par activation photochimique du nitrate d'uranyle hydraté ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).³⁴ Dans l'acétonitrile à température ambiante, $UO_2(NO_3)_2$ (1 mol%) catalyse quantitativement, sous irradiation, la fluoration du cyclooctane en présence de 1,5 équiv. de *N*-Fluoro-*N,N*-di(benzènesulfonyl)amine (NFSI) comme source de fluorure. (Figure IV.10) Comme pour l'oxydation d'alcane (Figure IV.9), le catalyseur sous irradiation active l'alcane par abstraction d'un atome d'hydrogène.³⁵ Il ne semble pas y avoir de compétition entre le solvant et le cyclooctane dans cette étape d'activation. Les rendements chutent néanmoins très rapidement avec des alcanes linéaires et aucune réaction n'est observée sur des substrats oxygénés tels que les cétones et les esters.

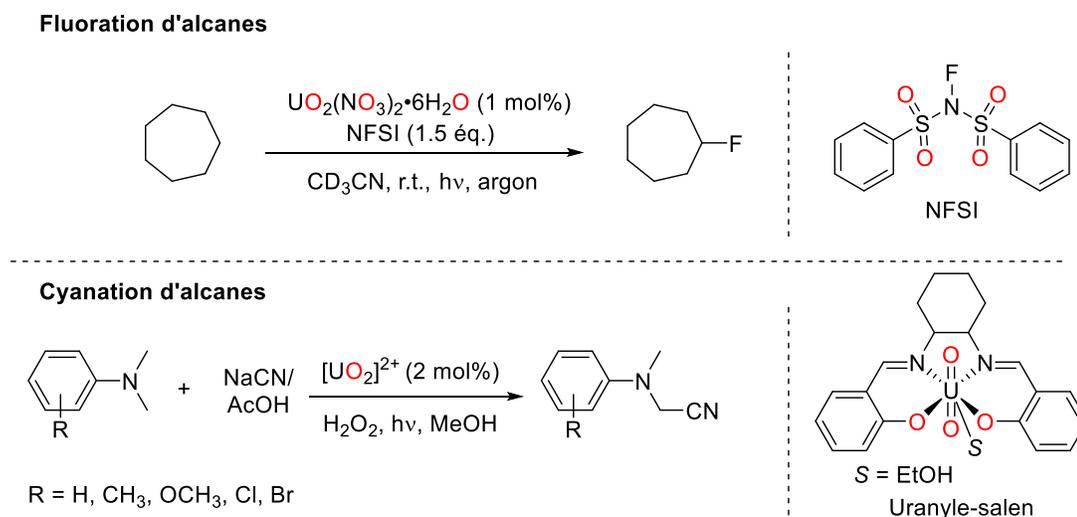


Figure IV.10 : Exemples de photocatalyses par des complexes d'uranyle.

Suman et ses collaborateurs ont décrit une voie de cyanation photocatalytique de dérivés de diméthylaniline par un complexe d'uranyle-salen (Figure IV.10, en bas).³⁶ Sous irradiation, 2 mol% de ce catalyseur suffisent à activer le dérivé d'aniline en présence de 1 équiv. de NaCN dans l'acide acétique et de peroxyde d'hydrogène pour donner quantitativement le composé cyano en α de l'amine. La réaction tolère de nombreux groupements fonctionnels sur le cycle aromatique tels que des substituants CH₃O ou encore des atomes d'halogène. Cependant, lorsque

ces conditions de réactions sont appliquées à une amine aliphatique, comme la tributylamine, aucune réaction n'est observée.

Utilisation de l'uranyle comme catalyseur acide de Lewis

L'ion uranyle est connu pour avoir une acidité de Lewis prononcée et une grande affinité pour l'oxygène. Comme pour les actinides(IV) (voir Chap. IV.2.ii), cette oxophilie est un frein aux applications catalytiques impliquant des substrats oxygénés et ce n'est que très récemment que les premières catalyses induites par des complexes d'uranyle ont été rapportées avec ce type de substrats.

En 2011, Enthaler et ses collaborateurs développent un système catalytique de déshydratation d'amides avec du *N*-méthyl-*N*-(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (MSTFA) et d'une quantité catalytique de nitrate d'uranyle hexahydraté (UO₂(NO₃)₂•6H₂O). (Figure IV.11) En présence de 2.5 mol% de ce catalyseur à 100°C dans le diméthoxyéthane (DME), des dérivés nitriles sont obtenus avec une très grande sélectivité à partir d'amides primaires avec un léger excès de MSTFA. Quelles que soient les amides considérées (aromatiques, hétéro-aromatiques ou aliphatiques), la réaction offre en 24 h des rendements quantitatifs.

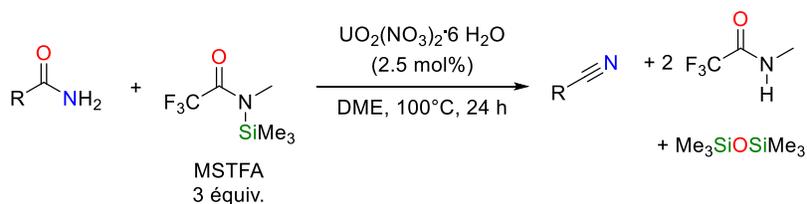


Figure IV.11 : Déshydratation d'amides primaires catalysée par un complexe d'uranyle en présence de MSTFA selon Enthaler et coll.³⁷

Le groupe d'Enthaler propose un mécanisme se basant exclusivement sur l'acidité de Lewis de l'uranyle pour activer l'amide. Cette activation de l'oxygène de l'amide permet dans un premier temps de former l'amide disilylée (N,N-bis(triméthylsilyl)amide) puis, de faciliter le réarrangement menant à l'imidate N,O- bis(triméthylsilyl)amidate comme décrit dans la Figure IV.12. Un second réarrangement permet alors de libérer le composé nitrile et le siloxane Me₃SiOSiMe₃ correspondant. La formation de la liaison Si-O est la force motrice de cette réaction.

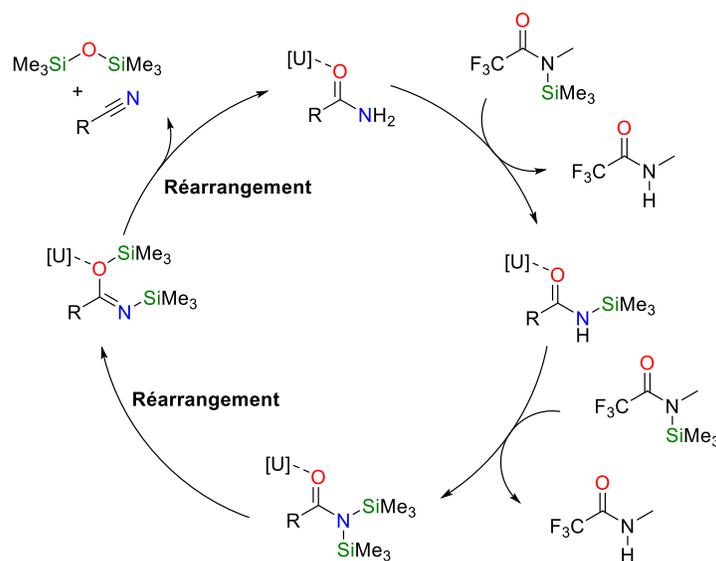


Figure IV.12 : Mécanisme de la déshydratation d'amides primaires catalysée par un complexe d'uranyle selon Enthaler *et coll.*³⁷

Récemment, Baker *et coll.* ont étudié l'utilisation de complexes d'uranyle comme catalyseurs pour la cyclo-oligomérisation de diverses lactones et époxydes.³⁸ Le complexe alcoolate $[UO_2(OAr)_2(THF)_2]$ ($ArOH = 2,6$ -diterbutylphénol) (1 mol%) favorise l'oligomérisation par ouverture de cycle de la ϵ -caprolactone et de la δ -valérolactone pour donner des oligomères cycliques dans le toluène à température ambiante.

Il est remarquable qu'aucune activité catalytique ne soit observée avec des lactones plus petites, telles que la β -butyrolactone ou la γ -butyrolactone qui sont des cycles à 4 membres. L'inertie de la β -butyrolactone et la γ -butyrolactone est attribuée à l'enthalpie endothermique de l'échange de ligand entre le THF et ces monomères. Étonnamment, les études mécanistiques démontrent un mécanisme bimétallique pour la cyclo-oligomérisation de l' ϵ -caprolactone. La première étape inclut le départ d'un ligand THF puis la coordination d'une lactone. Un anion phénolate s'additionne ensuite sur le fragment carboxyle de la ϵ -caprolactone qui subit une ouverture pour donner un complexe bis(alcoolate). La propagation de la réaction de polymérisation a lieu par addition de nouvelles unités caprolactones dans la liaison U–O et préalablement activées par complexion sur l'atome d'uranium.

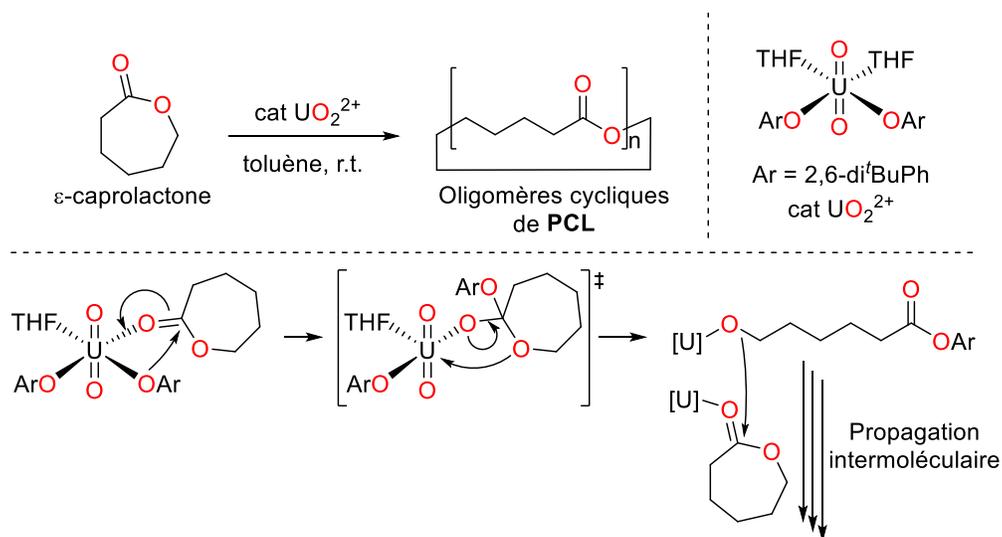


Figure IV.13 : Polymérisation de la ϵ -caprolactone catalysée par un complexe d'uranyle selon Baker et coll.³⁹

Ce même groupe a étudié la polymérisation par ouverture de cycle de deux époxydes, l'oxyde de propylène et l'oxyde de cyclohexène avec différents catalyseurs d'uranyle. Baker et ses collaborateurs ont montré que les complexes $[\text{UO}_2(\text{OAr})_2(\text{THF})_2]$, $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3]$ ainsi que le dimère correspondant $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]_2$, jouaient le rôle de pré-catalyseurs pour l'activation de l'oxyde de propylène et l'oxyde de cyclohexène. En quelques heures à température ambiante, les trois catalyseurs polymérisent efficacement les époxydes en polyéthers.

Le mécanisme de la polymérisation des époxydes est très similaire à celui présenté en Figure IV.13 avec la chélation d'un époxyde au métal et qui est ensuite ouvert par un anion associé à l'uranyle. Encore une fois, la propagation de la réaction se déroule de manière intermoléculaire par addition de l'alcoolate ainsi formé sur un autre ligand époxyde.

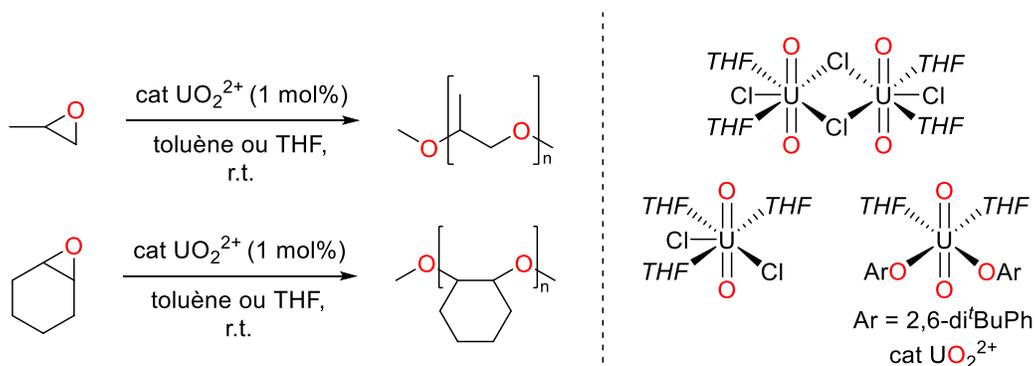


Figure IV.14 : Polymérisations catalytiques par ouverture de cycles par un complexe d'uranyle selon Baker *et coll.*

En 2017, Takao *et coll.* montrent que $[\text{UO}_2(\text{OPPh}_3)_4][\text{OTf}]_2$ catalyse l'estérification d'alcools avec l'anhydride acétique. La réaction nécessite quelques heures à température ambiante dans le dichlorométhane (Figure IV.15).⁴⁰ Cette réaction est généralisée aux thiols (RSH). Les auteurs mettent en exergue la sensibilité du catalyseur à l'encombrement stérique des réactifs. Ainsi, en remplaçant l'anhydride acétique par l'anhydride pivalique ($[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$) pour l'estérification de l'éthanol, le temps de réaction passe de 2 h à 24 h, tandis que l'acylation du triphénylméthanol (Ph_3COH) nécessite 72 h.

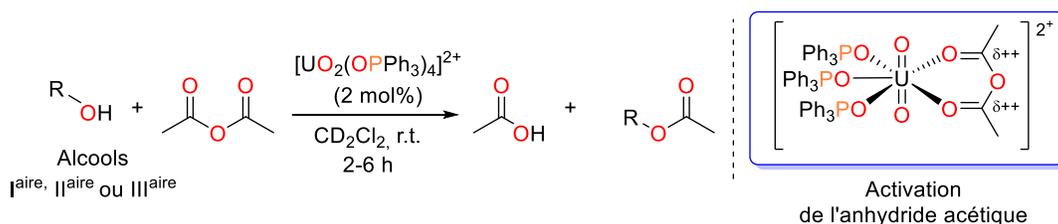


Figure IV.15 : Réaction d'acylation d'alcools catalysée par un complexe d'uranyle selon Takao *et coll.*⁴⁰

Les études mécanistiques ont permis d'identifier certains intermédiaires réactionnels en particulier l'espèce $[\text{UO}_2(\kappa^2\text{-Ac}_2\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]^{2+}$ issue de la décoordination d'une ligand Ph_3PO et de la chélation de l'anhydride sur le centre uranium. Ce complexe atteste du rôle de l'acidité de Lewis dans l'activation de l'anhydride pour cette réaction.

IV.2.iv. Réduction de composés oxygénés catalysée par des complexes d'actinides.

Si les réactions stœchiométriques et catalytiques des substrats oxygénés par les métaux f est rare, les exemples de réduction catalytique médiée par les complexes d'actinides le sont encore plus. Outre la force des liaisons An–O, cette catalyse peut aussi être limitée par la tolérance des complexes d'actinides vis-à-vis du réducteur (*vide infra*).

Liddle *et coll.* décrivent un complexe triamidure d'uranium (III) représenté dans la Figure IV.16, qui promeut la dimérisation réductrice du CO dans des conditions douces.⁴¹ Bien que cette réduction ne soit pas catalytique, les auteurs ont montré son potentiel en réalisant un cycle synthétique recyclant le catalyseur avec une activité préservée (Figure IV.16).

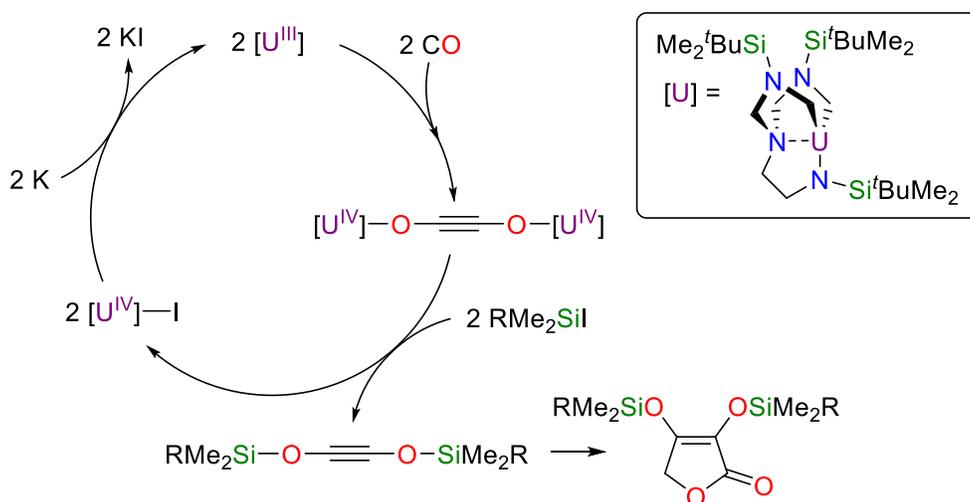


Figure IV.16 : Cycle synthétique pour l'homologation réductrice du monoxyde de carbone promue par l'uranium selon Liddle *et coll.*⁴¹

Initialement, la réaction du complexe d'uranium(III) $[(\text{L})\text{U}]$ (L = ligand tétraazoté) avec le monoxyde de carbone se produit sous pression atmosphérique, et donne le complexe yne-diolate d'uranium(IV). Ce dimère a été isolé et caractérisé structuralement. L'ajout de RMe_2SiI (R = Ph, Me) permet d'obtenir le composé disylilé dérivé de la 2-furanone par réarrangement de deux yne-diolates ainsi que le complexe d'uranium(IV) $[(\text{L})\text{UI}]$. Ce dernier peut être réduit en U(III) de départ par des réducteurs puissants tels que le potassium. L'iodosilane et le réducteur ne sont pas compatibles pour une catalyse à l'uranium (III). En effet, en plus d'être inconciliables, ces deux

réactifs peuvent tous les deux réagir de manière non contrôlée à la fois sur le centre métallique et sur la fonction C=O.

Ce n'est pas le seul exemple d'activation du CO par les actinides III.⁴² Plusieurs complexes U(III) ou U(IV), aussi bien des espèces carbonyles que des composés oxydés résultant du couplage de molécules CO, ont pu être isolés et leur formation est directement reliée aux effets stériques et électroniques des ligands. Comme représenté dans la Figure IV.17, ces couplages multiples de molécules CO, amenant sélectivement à des espèces ynediolate, deltate, squarate, sont réalisés dans des conditions douces (température ambiante et 1 atm. de CO) et ne sont connues qu'avec l'uranium.^{43,44,45} L'oligomérisation de la molécule CO en dianion oxocarbonés $C_nO_n^{2-}$ a été auparavant décrite avec des métaux alcalins fondus et l'anion deltate mis en évidence par RMN à l'état de traces dans un mélange de produits issus du traitement de CO et NaK dans le THF.

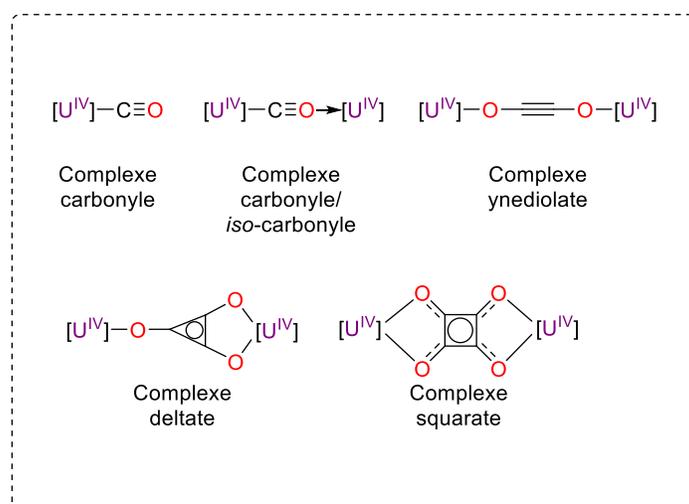


Figure IV.17 : Réductions stœchiométriques du CO avec des complexes d'uranium III.

D'autres petites molécules comme le dioxyde de carbone (CO_2) ont aussi été réduites par des complexes d'U(III). Les différents complexes obtenus sont reportés en Figure IV.18. A notre connaissance, la première réduction du CO_2 avec des actinides a été décrite par notre laboratoire. Sous une atmosphère de CO_2 , le complexe $(Me_3SiC_5H_5)_3U$ évolue vers la formation d'un bimétallique oxo d'uranium(IV), *i.e.* $[(Me_3SiC_5H_5)_3U]_2(\mu-O)$, et la libération d'une molécule de CO.⁴⁶ Formellement, cette réaction est une réduction à $2 e^-$ du CO_2 menant à une décarbonylation.

Le premier complexe $[\text{M}](\eta^1\text{-OCO})$ montrant une coordination linéaire du CO_2 a été caractérisé avec l'uranium. Les études de caractérisation montrent une oxydation du centre U(III) en U(IV) et un ligand anionique $[\text{CO}_2]^-$.⁴⁷ Des complexes carbonates et oxalates peuvent également être obtenus par réaction du CO_2 avec des complexes uranium(III) possédant des ligands ancillaires alcoolates.^{48, 49}

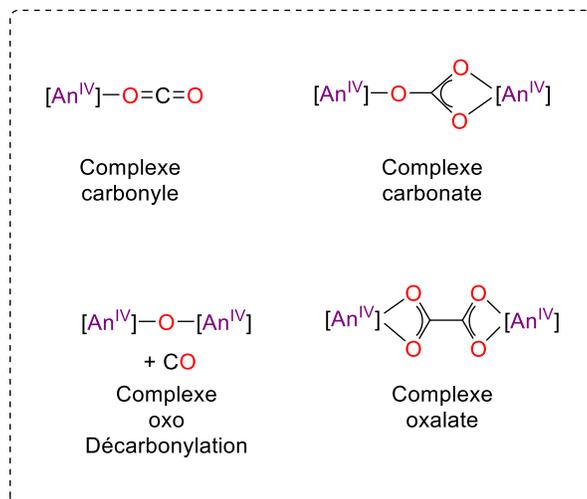


Figure IV.18 : Réductions stœchiométriques du CO_2 avec des complexes d'actinides III.

Les réductions à partir de l'uranium(III) sont toutes stœchiométriques. Bien que pour certaines d'entre elles un éventuel potentiel catalytique ait été suggéré, à ce jour les réductions catalytiques de composés oxygénés restent exceptionnelles avec les métaux f. Le premier exemple de réduction catalytique, peut être entrevu à travers la transformation de PhCOCF_3 en alcool $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CF}_3$ dans la réaction d'estérification asymétrique d'aldéhydes avec des alcools. (Figure IV.19).⁵⁰ En présence de 4 mol% du métallacycle $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Th}^{\text{IV}}[\kappa^2(\text{N,C})\text{-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{SiMe}_3)]$ (Figure IV.19), une dizaine d'aldéhydes aromatiques sont transformés par réaction avec un alcool en esters avec des rendements de 13 à 80% (par rapport à la quantité d'alcool) et la molécule de PhCOCF_3 joue ici le rôle d'accepteur d'hydrure sacrificiel (elle additionne l'atome d'hydrogène de l'aldéhyde) pour éviter le couplage de Tishchenko de deux aldéhydes (Figs. III.3 et III.4).

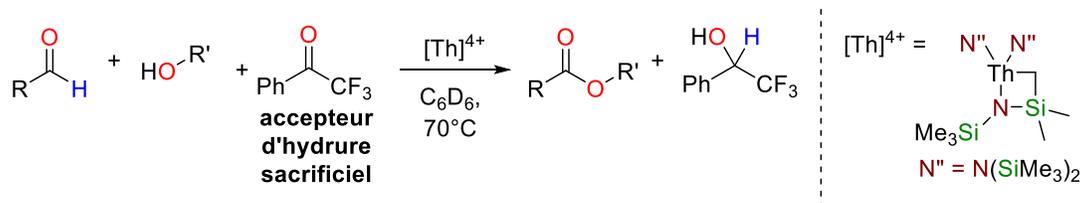


Figure IV.19 : Estérification asymétrique d'aldéhydes avec des alcools selon Eisen *et coll.*⁵⁰

Le mécanisme est très similaire à celui de la réaction de Tishchenko (Figure IV.4). Le pré-catalyseur amidure de thorium perd ces ligands amidures par réaction avec l'alcool pour donner une espèce alcoolate de thorium(IV) avec libération des amines correspondantes ((Me₃Si)₂NH) (Figure IV.20). L'addition d'un alcoolate sur un aldéhyde est favorisée par le thorium et permet ainsi la formation de l'hémiacétal correspondant. En présence de la trifluoroacétophénone, le transfert d'hydruce de l'intermédiaire hémiacétal vers le groupe carbonyle de la trifluoroacétophénone, via un état de transition à six chaînons, fonctionne, fournissant l'ester non symétrique et l'espèce d'alcoolate d'actinide. En présence d'excès d'alcool, le transfert de protons se produit entre l'alcoolate secondaire et l'alcool, régénérant ainsi l'espèce active initiale et 1 équivalent de PhCH(OH)CF₃.

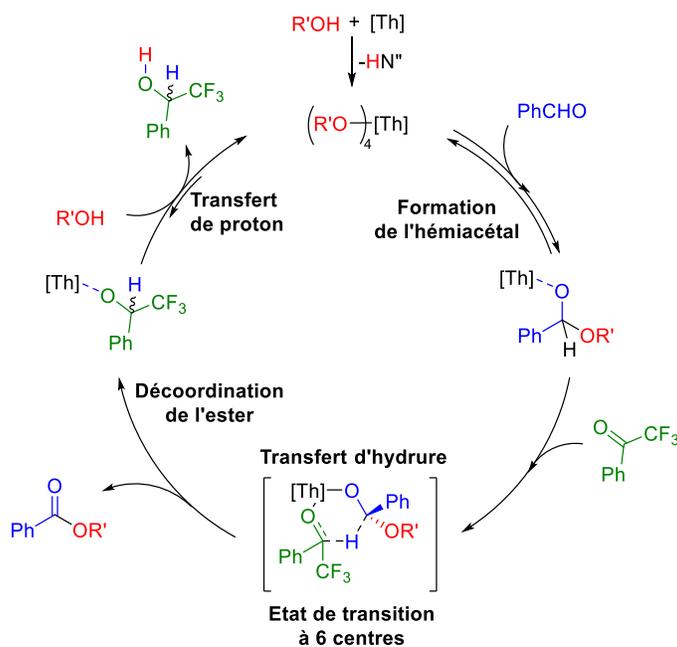


Figure IV.20 : Mécanisme de la réaction tandem d'estérification et de transfert de proton catalysée par un complexe de thorium selon Eisen *et coll.*

Ce n'est que très récemment que la première réduction catalytique « intentionnelle » de composés carbonyles (aldéhydes et cétones) induite par un complexe d'actinide a été décrite (Figure IV.21).⁵¹ Il s'agit de l'hydroboration d'aldéhydes et de cétones catalysée par un dérivé iminato amidure de thorium. En présence de pinacolborane, la réduction des composés carbonyles se produit en moins de 15 min à température ambiante avec une très faible charge catalytique (0,1 – 0,004 mol%). Les auteurs ont estimé la fréquence de rotation catalytique (TOF) à plus de 100 000 h⁻¹ et revendiquent le plus haut TOF répertorié. Cette réaction montre une grande sélectivité. Les esters, les carbodiimides et les alcènes sont inertes dans ces conditions. La catalyse est tolérante vis-à-vis des groupements fonctionnels nitro (NO₂), méthoxy ou NMe₂. Les auteurs présumant que la catalyse est rendue possible par la formation d'une espèce hydrure transitoire [Th]-H.

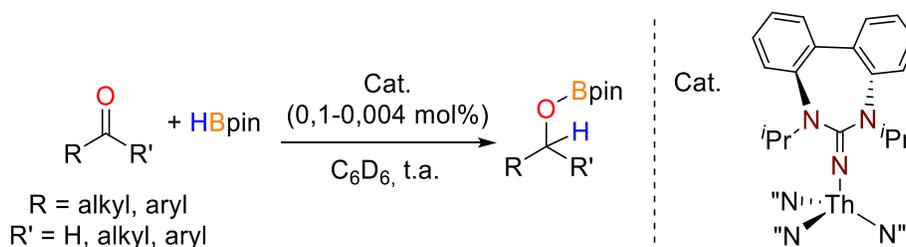


Figure IV.21 : Hydroboration d'aldéhydes et de cétones catalysée par un complexe de thorium selon Eisen *et coll.*⁵¹

IV.2.v. Discussion sur l'état de l'art de la réduction catalysée par l'uranyle

La catalyse par les métaux 5f est peu abondante lorsqu'on la compare avec celle promue par les métaux d. En particulier, la transformation de composés oxygénés promue par des actinides est très rare. Cela est dû principalement à une grande oxophilie des actinides. Cependant, cette décennie a vu naître un nouveau domaine de la catalyse promue par des complexes d'actinides : la transformation de composés oxygénés. La plupart de ces réactions sont faites avec des actinides de degrés d'oxydation IV.

Contrairement aux hydroboranes, les hydrosilanes n'ont jamais été utilisés pour la réduction de composés carbonylés ni pour l'hydroélémentation d'hétérocumulènes avec un catalyseur à base d'actinide. Les hydrosilanes sont généralement moins réactifs que les hydroboranes⁵²⁻⁵⁴ ou le diborane⁵⁵, mais la légère polarisation de la liaison Si–H en fait un réducteur de choix en chimie organique et s'est révélée très efficace pour la valorisation de la biomasse^{56, 57} et le recyclage de déchets plastiques.⁵⁸⁻⁶⁰

A notre connaissance, une hydrosilylation catalytique de dérivés carbonylés médiée par l'uranyle, et les actinides en général, n'a jamais été décrite. Cependant, une telle catalyse pourrait être difficile, car les liaisons U–O réagissent facilement avec les hydrosilanes et les boranes. En effet, certains travaux mentionnent la réduction des espèces UO_2^{2+} en composés U(V) ou U(IV) en présence de boranes ou d'hydrosilanes mais aussi d'halogénosilanes (Me_3SiCl , Me_3SiBr , Me_3SiI).⁶¹ Par exemple, le groupe de Hayton a rapporté la réduction de complexes d'uranyle $UO_2(Ar\text{acnac})_2$ $Ar\text{acnac}$ = ligand céto-iminate : $Ar\text{acnac}$ = $ArNC(Ph)CHC(Ph)O$, Ar = 3,5- $tBu_2C_6H_3$ ⁶² par des hydrosilanes en présence de l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ menant à un complexe $U(OSiR_3)(OB(C_6F_5)_3)(Ar\text{acnac})_2$ (Figure IV.22). Lorsque ce complexe d'U(V) est chauffé avec un deuxième équivalent d'hydrosilane, le sel d'uranium $[U(OSiR_3)_2(Ar\text{acnac})_2][HB(C_6F_5)_3]$ est obtenu quantitativement. Dans des conditions similaires, la réduction du complexe dibenzoylméthanate $UO_2(dbm)_2$ ⁶³ (dbm = $OC(Ph)CHC(Ph)O$) en $U(OSiR_3)(OB(C_6F_5)_3)(dbm)_2$ est possible. Une désoxygénation peut être obtenue en ajoutant du $H(dbm)$ menant au complexe d'U(V) $U(OB(C_6F_5)_3)(dbm)_3$ et au silanol R_3SiOH correspondant. Arnold et coll. ont rapporté qu'une désoxygénation de l'uranyle était possible en hydrosilylation avec d'une quantité catalytique de bases (MX = $KNSiMe_3$, $KOtBu$).⁵⁵ En utilisant son

complexe de type *Pacman* (un macrocycle polypyrrrolique), ce groupe a réduit deux entités uranyle UO_2 en une entité SiO-U-O-U-OSi (Figure IV.22).

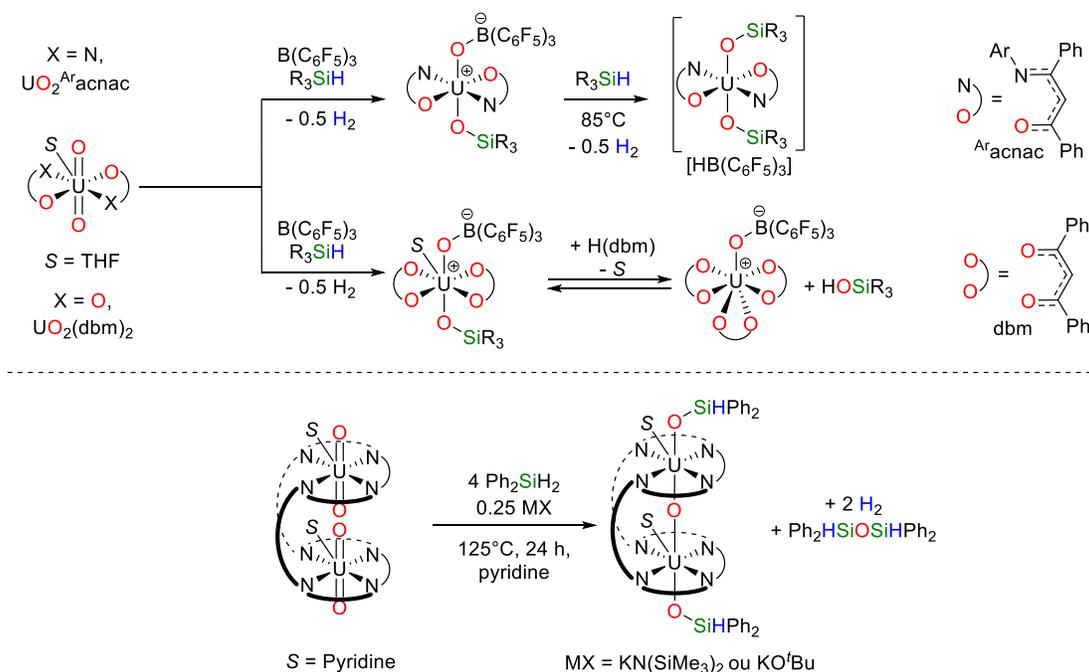


Figure IV.22 : Réduction de la liaison U-O en présence d'hydrosilane et d'acide de Lewis (haut) ou de bases de Lewis (bas)

Le manque de littérature sur la réduction de composés carbonylés catalysée par des complexes d'actinides et la faible connaissance du comportement de l'ion uranyle en présence d'hydrosilanes nous sont apparues comme des voies intéressantes à explorer. Nous avons donc étudié le potentiel des complexes d'uranyle comme catalyseurs de la réduction de composés carbonylés avec des réducteurs silanes.

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.i. Optimisation de la réaction d'hydrosilylation d'aldéhydes catalysée par des complexes d'uranyles

Optimisation du catalyseur métallique pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde

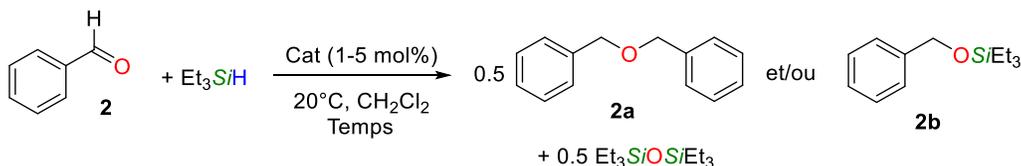
La réduction du benzaldéhyde (**2**) avec un catalyseur d'uranyle et un hydrosilane a été initialement étudiée en tant que réaction modèle (Tableau IV-1). Étant donné que le complexe $[\{\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})\}_2]_2$ est un pré-catalyseur efficace pour la polymérisation des époxydes, il a d'abord été testé comme catalyseur (2,5 mol%) pour l'hydrosilylation de l'aldéhyde **2** avec le triéthylsilane (Et_3SiH , 1,2 éq.) à température ambiante dans le dichlorométhane (Tableau IV-1, entrée 1). Faiblement soluble dans le dichlorométhane, le complexe dimérique $[\{\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})\}_2]_2$ se dissout par addition d'un excès de **2** pour donner une solution jaune limpide, mais celui-ci s'avère inactif pour la transformation d'aldéhydes. Dans des conditions similaires, l'analogue iodé $[\{\text{UO}_2\text{I}_2(\text{THF})\}_3]$ (5 mol%) présente une faible activité pour la conversion de **2** (39%) en l'éther dibenzyle $\text{PhCH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ (**2a**) qui est obtenu avec un rendement d'environ 23% en 19 h. (Tableau IV-1, entrée 2).

Plusieurs travaux rapportent le couplage réducteur d'aldéhydes et de cétones avec des hydrosilanes en présence d'acide de Lewis. Une telle étherification réductrice d'aldéhydes a été décrite avec divers catalyseurs tels que TMSX ($\text{X} = \text{I}$,⁶⁴ OTf), Fe (III) ,⁶⁵ M(OTf)_3 ($\text{M} = \text{In}$,⁶⁶ Sc , Bi , Ga , Al),⁶⁷ M(OTf)_2 ($\text{M} = \text{Cu}$,⁶⁸ Zn ⁶⁹) ainsi que plusieurs composés d'antimoine, Sb(III) ⁷⁰ et Sb(V) ,⁷¹ etc.⁷²⁻⁷⁵ On peut constater que les triflates métalliques (M(OTf)_x) sont des composés récurrents. La forte acidité de Lewis des triflates métalliques améliore la réactivité des substrats en augmentant le caractère électrophile du carbone du groupe C=O .⁷⁶⁻⁸⁰

Nous avons, dès lors, considéré un acide de Lewis plus fort, *i.e.* le triflate d'uranyle $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$ (**1**), pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde. Le complexe jaune **1** est soluble dans les solvants organiques polaires tels que le THF, la pyridine et l'acétonitrile mais il est insoluble dans le

toluène et le dichlorométhane. L'ajout de 1,2 équiv. Et₃SiH à une suspension de **1** dans le toluène ou CH₂Cl₂ n'induit pas la solubilisation de **1** ni sa réduction à 20°C ou à 65°C.

Tableau IV-1 : Optimisation du couplage réducteur du benzaldéhyde (2) avec le triéthylsilane catalysé par des complexes d'uranyle (VI)



Entrée	Cat (mol%)	Et ₃ SiH (n équiv.)	Temps	Conversion (%)	2a (%)	2b-c (%)
1	[{UO ₂ Cl ₂ (THF) ₂ }] ₂ (5)	1.2	24 h	< 5%	-	-
2	[UO ₂ I ₂ (THF) ₃] (5)	1.2	19 h	39 %	23 %	-
3	[UO ₂ (OTf) ₂] (5)	1.2	0.1 h	> 99%	> 99 %	-
4	[UO ₂ (OTf) ₂] (1)	1.2	1 h	> 99%	> 99 %	-
5	[UO ₂ (OTf) ₂] (0.1)	1.2	12 h	> 99%	> 99 %	-
6	[UO ₂ (OTf) ₂] (1)	4	1 h	> 99%	71%	19%
7	KOTf (10)	4	1 h	< 5 %	-	-
8	KOTf + 18-c-6	4	1 h	< 5 %	-	-
9	ⁿ BuOTf (10)	4	1 h	< 5 %	-	-

Cependant, l'addition de benzaldéhyde (**2**) à 1 mol% de **1** en présence de 1,2 équiv. Et₃SiH conduit immédiatement à température ambiante à une solution jaune limpide. Le suivi de la réaction par RMN ¹H montre la conversion quantitative en 1 h du benzaldéhyde en éther **2a** et le co-produit Et₃SiOSiEt₃ (Tableau IV-1, entrée 4). La diminution de la charge catalytique à 0.1 mol% ne modifie pas la réaction (obtention quantitative de **2a**) mais accroît considérablement le temps de réaction (12 h, Tableau IV-1, entrée 5). En présence d'un excès de Et₃SiH (> 4 équ.), les spectres RMN ¹H de la réaction montrent que la conversion de **2** est complète en 1 h et donne l'éther **2a** et l'alcool silylé PhCH₂OSiEt₃ (**2b**) dans les proportions ~ 75/25 (Tableau IV-1, entrée 6).

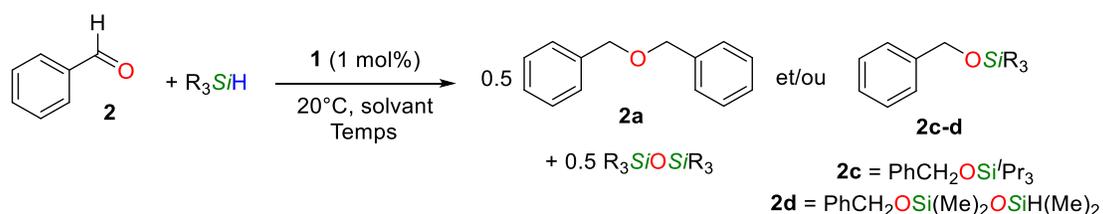
Le manque de réactivité des complexes [{UO₂Cl₂(THF)}₂]₂ et [{UO₂I₂(THF)}₃] laisse supposer que le contre-ion de l'uranyle (OTf) peut jouer un rôle dans la catalyse d'hydrosilylation des aldéhydes. Nous avons donc entrepris de comprendre cette influence en utilisant des sources différentes de triflates tels que le triflate de potassium KOTf, associé ou non

avec un éther couronne adapté 18-c-6 ou le sel de tetrabutyle ammonium ⁿBuOTf (Tableau IV-1, entrée 7, 8 et 9). Quelle que soit la source de triflate engagée, sans la présence de l'ion uranyle, aucune réactivité en hydrosilylation n'est observée. Nous pouvons donc conclure que, si l'anion triflate semble primordial pour cette catalyse, le cation [UO₂]²⁺, joue un rôle essentiel et doit être impliqué dans le mécanisme réactionnel.

Optimisations de l'hydrosilane et du solvant de réaction

Afin de sonder l'influence de la nature de l'hydrosilane sur la réduction de **2**, différents réactifs ont été utilisés. Le phényldiméthylsilane (PhMe₂SiH) et le triphénylsilane (Ph₃SiH) se comportent comme Et₃SiH et donne quantitativement **2a** (Tableau IV-2, entrées 1 et 2). Cependant, ils nécessitent un temps plus long (6 h). En outre, une forte augmentation de l'encombrement stérique de l'hydrosilane, avec l'utilisation de ⁱPr₃SiH, provoque un changement considérable de sélectivité avec la formation quantitative de l'alcool benzylique silylé PhCH₂OSiⁱPr₃ (**2c**) en moins de 12 heures (Tableau IV-2, entrée 3).

Tableau IV-2 : Optimisation du couplage réducteur du benzaldéhyde (**2**) avec des hydrosilanes catalysé par le complexe **1**



Entry	Silane (n équiv.)	Temps/ Solvant	Conversion (%)	2a (%)	2b-c (%)
1	PhMe ₂ SiH (1.2)	3 h / CD ₂ Cl ₂	> 99%	> 99%	-
2	Ph ₃ SiH (1.2)	6 h / CD ₂ Cl ₂	> 99%	> 99%	-
3	ⁱ Pr ₃ SiH (1.2)	12 h / CD ₂ Cl ₂	> 99%	-	2c > 99%
4	PMHS	24 h / CD ₂ Cl ₂	83 %	80%	
5	TMDS	24 h / CD ₂ Cl ₂	> 99 %	58%	2d 35%
6	Et ₃ SiH (1.2)	24 h / CD ₃ NO ₂	64 %	60%	-
7	Et ₃ SiH (1.2)	24 h / THF	24 %	-	-

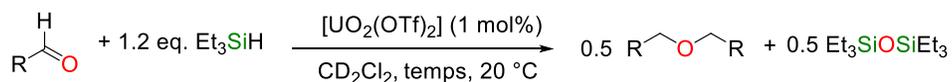
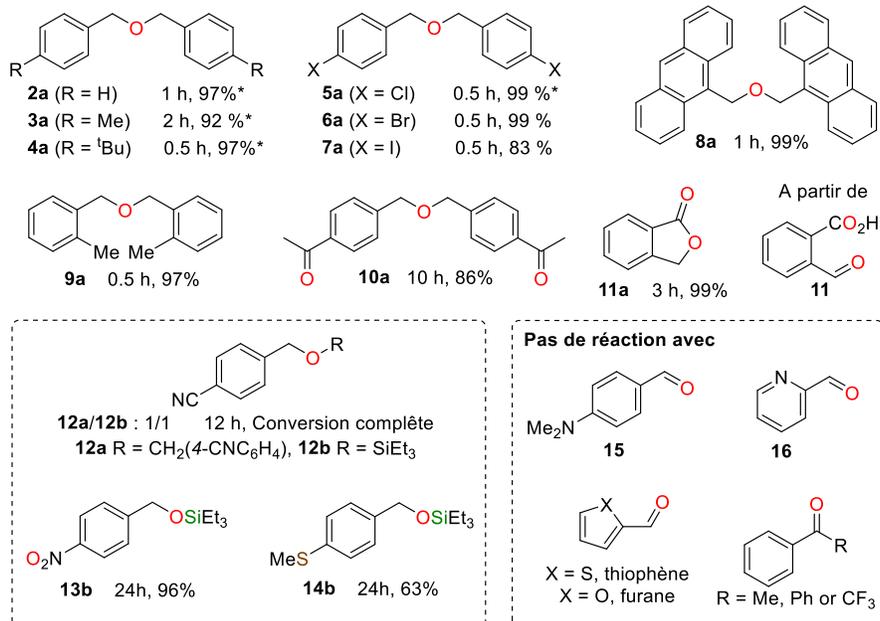
Des hydrosilanes plus acides de Lewis tels que le **PMHS** et le **TMDS** ont aussi été considérés. Avec le **PMHS** (large excès), la conversion n'est pas totale mais la formation de l'éther symétrique **2a** (80%) est sélective. Au contraire, avec le **TMDS**, la conversion est totale mais la sélectivité est faible. Les produits éthers et alcool silylé sont obtenus dans les proportions 58/35. (Tableau IV-2, entrée 4 et 5)

Différents solvants de réaction ont également été testés pour la réduction du benzaldéhyde avec le système **1**/ Et_3SiH . Lorsque le dichlorométhane est remplacé par un solvant polaire tel que le nitrobenzène, la réduction de **2** se produit très lentement (24 h) en présence de 1 mol% du catalyseur **1** vers l'éther correspondant **2a** (60%). (Tableau IV-2, entrée 6) Il est probable que les atomes d'oxygène de la fonction nitro du solvant coordinent le centre métallique et inhibent la réactivité du catalyseur. L'usage du THF donne également de mauvais résultats (24% de conversion de **2**). (Tableau IV-2, entrée 7) Ce faible rendement s'explique par la capacité des triflates métalliques d'uranium (IV, III et VI) à polymériser le THF.

IV.3.ii. Ethérisation réductrice d'aldéhyde catalysée par le complexe $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$ (**1**)

*Réaction d'hydrosilylation d'aldéhydes aromatiques catalysée par l'uranyle **1***

La réduction des aldéhydes en éthers a été appliquée à une large gamme d'aldéhydes et un certain nombre de dérivés du benzaldéhyde ont été transformés avec succès en éthers correspondants avec d'excellents rendements allant de 83 à 99% (Figure IV.23). Selon la nature des substituants, il faut 0,5 à 10 h à température ambiante pour que la réaction s'achève avec la libération de $\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$ comme co-produit. Ainsi, les dérivés des benzaldéhydes **3** à **7** substitués en *para* par des atomes d'halogènes (Cl, Br, I) électroattracteurs ou des groupes alkyles (ED) électrodonneurs (Me, tBu) sont facilement réduits en éthers symétriques **3a-7a** (Figure IV.23) De manière surprenante, une augmentation de l'encombrement stérique de **2** par un groupe méthyle en position ortho (**9**) ou avec l'antracène carboxaldéhyde (**8**) n'affecte pas la vitesse de réaction par rapport à celle des composés **4-7**.


Aldéhydes aromatiques

Figure IV.23 : Couplage réducteur d'aldéhyde par hydrosilylation avec le système 1/Et₃SiH

Il est important de noter que les groupements carbonyles de cétones sont tolérés dans cette réaction et que l'hydrosilylation du 4-acétylbenzaldéhyde (**10**) est totalement chimio-sélective vers l'éther **10a** avec d'excellents rendements et un temps de réaction plus long (10 h). Cette sélectivité a été confirmée par l'absence de réactivité avec des cétones (acétophénone et benzophénone) dans des conditions similaires. De même, une fonctionnalité carboxylique en position *ortho* de l'aldéhyde comme dans **11** n'est pas réduite en présence de 2,4 équiv. de triéthylsilane et 1 mol% d'uranyle **1**. La réduction de **11** conduit à une réaction intramoléculaire plutôt qu'à un couplage intermoléculaire avec formation du phthalide **11a** quantitativement en 3 h. Les dérivés du benzaldéhyde avec des substituants électroattracteurs (*p*-CN (**12**) ou *p*-NO₂ (**13**)) permettent d'obtenir, après de longs temps de réaction (12 et 24 h, respectivement), un mélange 1/1 de l'éther **12a** et de l'alcool silylé **12b** ou seulement de l'alcool silylé **13b**, respectivement. Avec le groupement électrodonneur *p*-Me₂N (mésomère donneur), aucune réaction n'est observée. Les substituants méthoxy en position *para* ou *para* et *mé*ta de **2** conduisent, quant à eux, à un mélange complexe de produits désoxygénés et de produits de Friedel-Craft. L'absence

de réactivité des dérivés hétéro-aromatiques tels que la pyridine, le furane et le thiophène 2-carboxaldéhyde n'est pas étonnante du fait d'une chélation probable de l'hétérocycle et du fragment formyle au centre métallique, bloquant ainsi son activité catalytique.

Rationalisation des réactivités des différents aldéhydes et comparaison avec la littérature

Ces résultats disparates peuvent être expliqués partiellement en considérant les paramètres de Hammett σ_{para} des substituants sur le benzaldéhyde.⁸¹ Dans le cas de valeurs fortement négatives (NMe₂, -0,83), aucune réaction ne se produit, tandis que pour des valeurs croissantes, le couplage réducteur se produit avec la formation de dibenzyléthers. La valeur σ_{para} de 0,66 (CN **12**) est charnière (formation d'un mélange de **12a** et **12b**) et pour les valeurs *para* les plus élevées, la réaction évolue vers la seule formation des alcools silylés ArOSiR₃. (Figure IV.24)

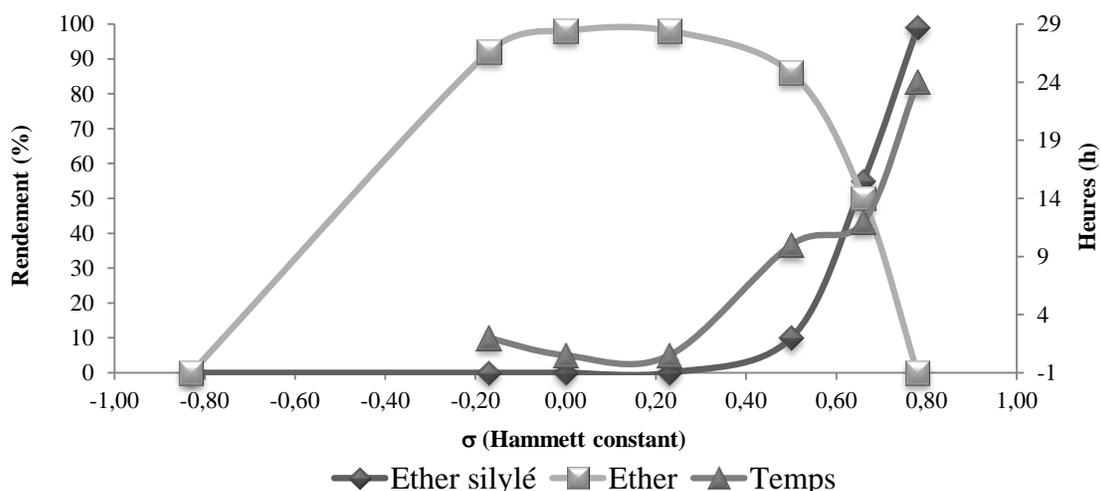


Figure IV.24 : Courbe représentant le rendement en fonction des constantes de Hammett (σ_{para}) des substituants du benzaldéhyde.

Cependant, le comportement du *p*-MeS-PhCHO ($\sigma_{para}(\text{SMe}) = 0,00$, $\sigma_{para}(\text{H}) = 0,00$) attire l'attention. Au lieu du dibenzyle éther attendu, on obtient sélectivement l'alcool silylé **14b** avec un rendement moyen de 63% en 24 h. Ce résultat suggère que l'atome de soufre joue un rôle particulier dans la catalyse bien qu'il ne soit pas réputé pour interagir fortement avec l'ion U(VI). Pour les dérivés de *p*-NMe₂ et de *p*-MeS, la couleur de la solution vire au rouge tandis que le

complexe **1** et les réactifs sont jaunes ou incolores. La structure cristalline de $[\text{UO}_2(\kappa^1\text{-OTf})_2(p\text{-Me}_2\text{NPhCHO})_3]$ (*vide infra*, Figure IV.33) révèle un complexe monomérique, coordonné aux aldéhydes **15** par les oxygènes en $\kappa^1\text{-O}$. L'aldéhyde de cette structure présente des groupements NMe_2 coplanaires au phényle, ce qui semble indiquer une délocalisation importante. Il est probable que l'activité catalytique de **1** avec les aldéhydes **15** et **14** soit régulée par un transfert de charge métal-ligand et par la force de cette interaction.

Cette formation d'éthers des espèces $\text{RCH}_2\text{OCH}_2\text{R}$ ou $\text{RCH}_2\text{OSiR}_3$ à partir d'aldéhydes aromatiques et aliphatiques a également été catalysée par $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ en présence de **TMDS** (**TMDS** = tétraméthylidisiloxane) ou Et_3SiH . Les auteurs ont montré que la sélectivité de cette réaction est fortement liée aux groupements électro-donneurs et attracteurs. Cependant, contrairement au complexe d'uranium **1**, la pyridine 2-carboxaldéhyde (**16**) a été transformée avec succès en alcool silylé avec le catalyseur $\text{Zn}(\text{II})$.⁶⁹ Des résultats similaires ont été décrits avec $\text{Cu}(\text{OTf})_2$. Ce catalyseur s'est révélé plus réactif que l'uranyle et le zinc, avec la capacité de réduire les cétones en éthers symétriques et les acides carboxyliques en alcools correspondants.⁶⁸

*Réaction d'hydrosilylation d'aldéhydes aliphatiques catalysée par le complexe **1***

En présence de complexes acides de Lewis, les aldéhydes aliphatiques subissent généralement des réactions d'aldolisation ou de cyclotrimérisation en fonction des conditions.^{26, 32} Dans les conditions de la Figure IV.25, les aldéhydes aliphatiques **17-24** sont rapidement convertis en éthers correspondants **17a-24a** avec d'excellents rendements (97 - 99% en 0,1 h). Les aldéhydes linéaires **17-19** ainsi que les aldéhydes aliphatiques ramifiés **20-22** présentent des réactivités similaires en hydrosilylation catalysée par l'uranyle. Il est à noter que la double liaison dans le dérivé du cyclohexène **23** est laissée intacte. Malheureusement, les aldéhydes α,β -insaturés se dégradent rapidement en présence de **1**, comme observé avec le 1-cyclohexène-1-carboxaldéhyde ou le cinnamaldéhyde. L'hydrocinnamaldéhyde est quant à lui efficacement réduit en éther **24a** à température ambiante, tandis que l'éthérification du phénylacétaldéhyde (**25**) nécessite un temps de réaction plus long et un chauffage doux (40°C). Le suivi RMN ^1H et ^{13}C de

ce mélange montre des signaux bien séparés pouvant être assignés à l'aldéhyde libre **25** et à sa forme trimérique $(\text{PhCH}_2\text{CHO})_3$ qui sont en équilibre ($K(20^\circ\text{C}) = 0,77$, Figure IV.26).

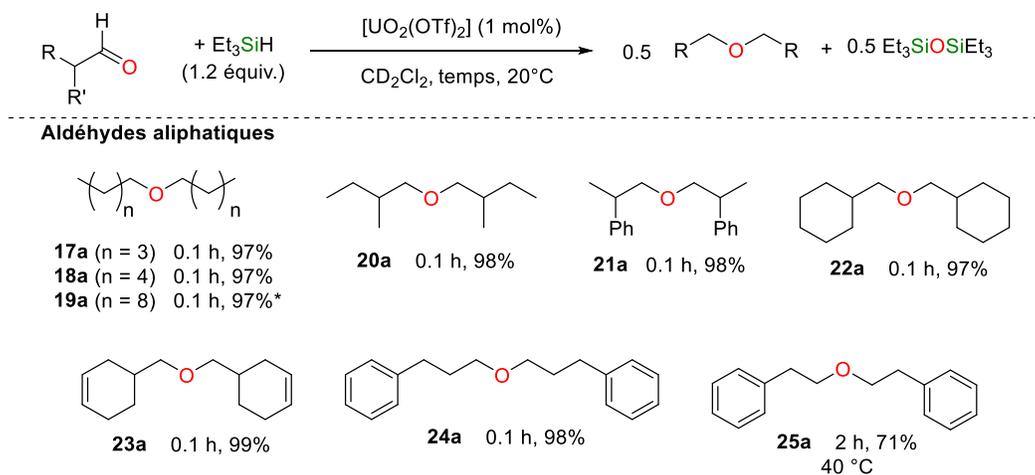


Figure IV.25 : Couplage réducteur d'aldéhyde par hydrosilylation avec le système **1**/ Et_3SiH

IV.3.iii. Cyclotrimérisation des aldéhydes aliphatiques

La formation du trioxane $(\text{PhCHO})_3$ à partir de **25** est donc catalysée par l'uranyle **1**, dans du CH_2Cl_2 . Bien que le trimère se forme préférentiellement à basse température, un chauffage modéré à 40°C régénère le véritable aldéhyde **25** qui peut ensuite être réduit en éther **25a** dans des conditions d'hydrosilylation. (Figure IV.25)

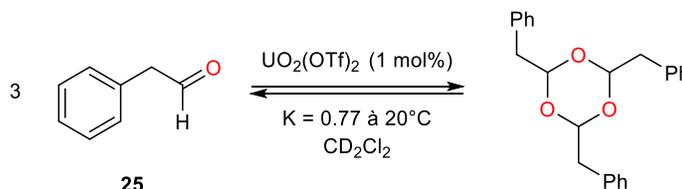


Figure IV.26 : Équilibre du phénylacétaldéhyde et de son trioxane catalysé par **1** dans le CD_2Cl_2

Les paramètres thermodynamiques relatifs à l'équilibre entre le composé **25** et son trimère ont été déterminés grâce à un suivi RMN basses températures permettant de tracer la courbe de Van't Hoff. Cette corrélation entre la constante d'équilibre et la température ($K = f(1/T)$) révèle

une réaction exothermique ($\Delta H = -54 \pm 0,3$ kJ/mol) et entropiquement défavorisée ($\Delta S = -184,6 \pm 1,2$ J/K.mol) avec une énergie totale de réaction ΔG de +84,2 KJ/mol à 20°C. Ces résultats sont parfaitement cohérents avec la formation de liaisons σ et la diminution du degré de liberté des molécules. La cyclotrimérisation de **25** rappelle celle du méthanal (CH₂O) en 1,3,5-trioxane avec un catalyseur acide. Cette réactivité des aldéhydes aliphatiques a été largement rapportée avec différents acides de Lewis (Ru,⁸² Me₃SiCl,³⁴ InCl₃,⁸³ FeCl₃,⁸⁴ etc.⁸⁵). Si les autres aldéhydes aliphatiques présentant un ou des atomes d'hydrogène en position α du carbonyle ne sont pas touchés par **1** dans le CH₂Cl₂, ils sont rapidement transformés en 1,3,5-trioxanes correspondants avec d'excellents rendements en l'absence de solvants. (Figure IV.26) Ainsi, en présence du catalyseur **1** (0,1 à 2 mol%), les aldéhydes liquides **21**, **22**, **24**, **25** se solidifient rapidement sous forme de solides blancs en l'espace de 10 à 30 minutes, tandis que les composés **17**, **18** donnent des huiles incolores.

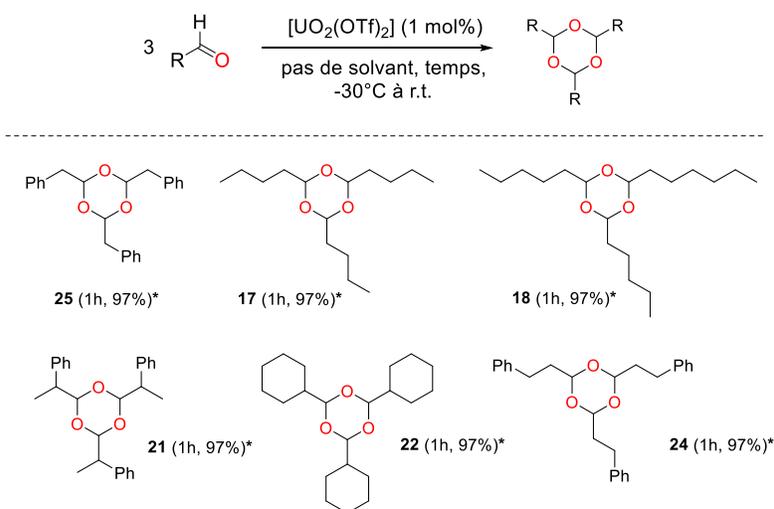


Figure IV.27 : Cyclotrimérisation d'aldéhydes en trioxane catalysée par **1**

Dans le cas du cyclohexanecarboxaldéhyde, la trimérisation se déroule à température ambiante en présence de **1** en quelques minutes. Une telle réactivité nous a mené à baisser la charge en catalyseur. La réaction a été menée avec 784 mg d'aldéhyde (7 mmol) et 0,1 mol% de catalyseur (3 mg). Le liquide incolore se fige rapidement en un solide blanc et le trioxane a été récupéré par extraction au Et₃SiOSiEt₃ avec un excellent rendement de 97%.

Il est remarquable que dans de telles conditions réactionnelles, *i.e.* 1 mol% du complexe **1** sans solvant, aucun ester issu de la réaction de Tischenko (RCH₂OC(O)R) ou des produits d'aldolisation (RCH₂CH=CHR-CH=O) ne soit détecté alors que ces espèces sont formées avec des complexes acides de Lewis tels que [Th(Cp*)₂Me₂], [Th(NEtMe)₄], [RuCl(SiMe₃)(CO)(PPh₃)₂] ou FeCl₃.

Les trioxanes isolés ci-dessus sont stables dans le CH₂Cl₂ même au reflux (40°C), mais en présence d'une quantité catalytique de l'uranyle **1**, ils se redissocient en aldéhydes correspondants à température ambiante en solution. Le triflate d'uranyle est donc un catalyseur efficace pour la cyclotrimérisation des aldéhydes dans des conditions douces et catalyse la réaction inverse dans un solvant tel que CH₂Cl₂.

IV.3.iv. Réduction d'aldéhydes en alcools silylés avec le système **1**/ⁱPr₃SiH

Le remplacement d'Et₃SiH par l'hydrosilane plus volumineux ⁱPr₃SiH modifie considérablement le déroulement de la réaction présentée en Figure IV.25 et les aldéhydes aromatiques et aliphatiques sont alors transformés en alcools silylés correspondants plutôt qu'en éthers symétriques (Figure IV.28). Dans le dichlorométhane, la réaction est complète en 12 h avec des conversions quantitatives et une excellente sélectivité. (Figure IV.28)

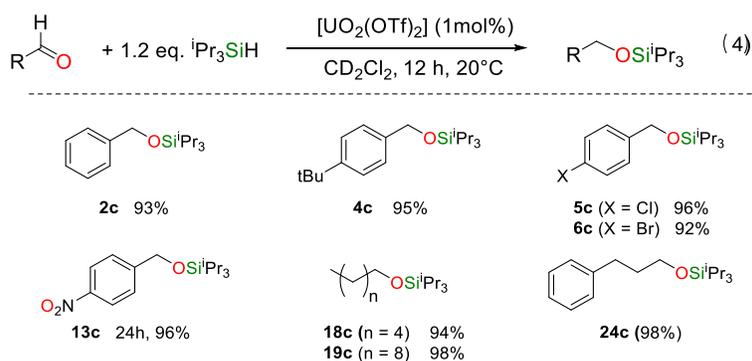


Figure IV.28 : Réduction d'aldéhydes en alcools silylés catalysée par le système **1**/ⁱPr₃SiH

Les alcools silylés dérivés du benzaldéhyde (**2c**, **4-6c** et **13c**) mais aussi des produits de réductions d'aldéhydes aliphatiques sont obtenus avec des rendements supérieurs à 90%.

IV.3.v. Etude du mécanisme de la réaction d'hydrosilylation catalysée par le triflate d'uranyle **1**

Etude cinétique et données thermodynamiques

Afin de disposer d'informations sur le mécanisme, des mesures cinétiques du couplage réducteur de *p*-MePhCHO en éther ont été effectuées par RMN ^1H (Figure IV.29, pour plus de détails, voir partie expérimentale). Les études ont révélé un ordre cinétique complexe pour la réaction avec un ordre 1 pour l'hydrosilane et un ordre inverse en aldéhyde. L'énergie d'activation (E_a) et l'enthalpie (ΔH^\ddagger) et l'entropie (S^\ddagger) d'activation pour l'étape limitante de la vitesse de réaction sont $11,4 \pm 0,50 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $10,8 \pm 0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $-43,2 \pm 0,5 \text{ eu}$, respectivement. ($\Delta G^\ddagger = 23,7 \pm 0,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$). La valeur de S^\ddagger négatives importantes indiquent un état de transition hautement ordonné de l'étape cinétiquement déterminante (RDS). Les études de l'effet isotopique à l'aide d'hydrosilanes deutérés donnent une valeur de KIE de $2,3 \pm 0,1$. Ceci indique que le transfert d'atome H de l'hydrosilane vers l'aldéhyde est impliqué dans la RDS. La valeur de l'effet cinétique isotopique secondaire (SDKIE) est déterminée par une réaction de compétition de réduction du benzaldéhyde et du benzaldéhyde deutérié (PhCDO) par Et_3SiH . La valeur du SDKIE est $0,90 (< 1,0)$ indiquant un mécanisme purement ionique, excluant une voie radicalaire.⁸⁶

$$v = k \times \frac{[\mathbf{1}]^3 \times [\text{hydrosilane}]^1}{[\text{aldéhyde}]^{3/2}}$$

L'ordre inverse en aldéhyde indique une désactivation progressive de la catalyse concomitante avec la croissance de la concentration en aldéhyde. Cela est probablement dû à la saturation de la sphère de coordination de l'uranium par l'aldéhyde qui empêche l'activation de l'hydrosilane par le centre métallique. La cinétique rapide des benzaldéhydes possédant des substituants volumineux (0,5 h pour les composés *p*-*t*Bu (**4**) ou *o*-Me (**9**) vs 2 h pour le *p*-MePhCHO (**3**)) peut être liée au faible nombre de ligands sur l'uranium ou à un équilibre rapide

entre les aldéhydes libres et coordonnés qui serait favorisé par les interactions stériques. L'influence de l'ion triflate est également notable. L'addition de 1 éq. $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{OTf}$ est délétère car on observe une diminution spectaculaire de la vitesse de réaction qui se traduit par une constante cinétique k_{obs} de $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ M.s}^{-1}$ alors qu'elle est de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M.s}^{-1}$ sans $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{OTf}$.

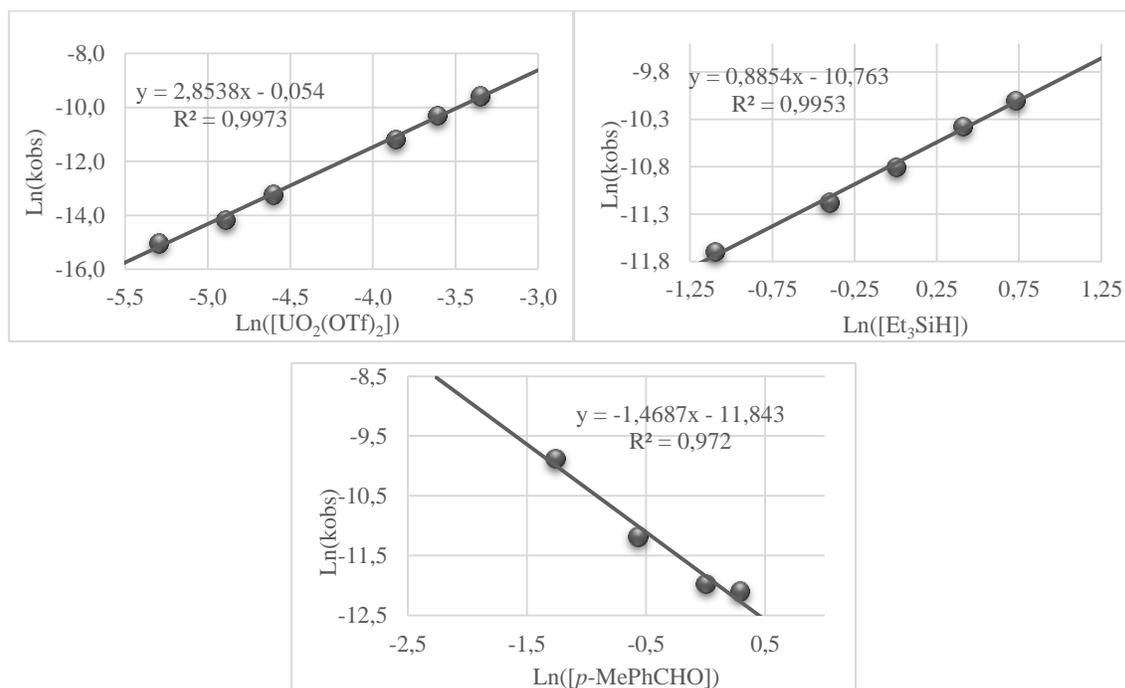


Figure IV.29 : Courbes représentant le Ln de la constante de vitesse observée en fonction du Ln de i) la concentration du catalyseur (haut, gauche), ii) la concentration de l'hydrosilane (haut, droite) et iii) la concentration du substrat (bas)

Afin de mieux appréhender le mécanisme d'hydrosilylation catalytique des aldéhydes par le complexe **1**, nous nous sommes intéressés aux espèces d'uranium pouvant se former avec des hydrosilanes ou des aldéhydes ou encore dans les conditions catalytiques présentées ci-dessus.

Etude de l'interaction hydrosilane/uranyle

L'insolubilité de l'uranyle dans le CD_2Cl_2 empêche l'observation par RMN ^1H d'une possible interaction entre l'hydrosilane et l'ion uranyle amphotère (basique par les atomes d'oxygène et acide de Lewis par le centre U^{VI}). Cependant, lorsque le complexe **1** est en

suspension dans du PhSiH_3 pur, un réducteur plus fort que Et_3SiH , il vire au vert après 1 h à 100°C . L'addition de pyridine donne immédiatement une solution orange généralement caractéristique de l'ion UO_2^+ (V). Une lente diffusion de pentane sur cette solution orange permet d'obtenir des cristaux verts. La diffraction des rayons X indique que ces cristaux sont un cluster hexanucléaire d'oxo d' U^{IV} [$\text{U}_6\text{O}_8(\text{OTf})_8(\text{py})_{10}$]. Ce composé a déjà été isolé et sa structure cristalline caractérisée. Il est remarquable que ces clusters provenaient eux aussi d'une réduction d'ions uranyles.^{39,40} Dans nos conditions, la réduction de **1** en composé hexanucléaire d' $\text{U}(\text{IV})$ passe vraisemblablement par la formation d'une espèce uranyle (V) qui se dismute en $\text{U}(\text{IV})$ et $\text{U}(\text{VI})$. La formation d'un hydrure d'uranium ($[\text{U}^{\text{VI}}]\text{-H}$) transitoire n'a jamais été observée mais dans ces conditions de réactions peut être envisagée. S'il se formait, cet intermédiaire hydrure se décomposerait instantanément en une espèce d'uranium réduite avec libération de H_2 , comme en témoigne l'instabilité des composés de borohydrure d'uranyle.^{87, 88}

Etude de l'interaction aldéhyde/uranyle

Alors que la complexation des ions de l'uranium avec les cétones a connu un certain intérêt dans les programmes de retraitement de combustibles nucléaires, les études concernant la complexation d'aldéhydes à ces ions sont très rares. Il n'y a que deux espèces caractérisées par leur structure cristalline dans la littérature et toutes avec l'ion uranyle : il s'agit des espèces $[\text{UO}_2(\kappa^2\text{-CSAL})(\kappa^1\text{-CSAL})(\text{DMSO})_2]$ (CSAL-H = 3,5-Dichloro-2-hydroxybenzaldéhyde)⁸⁹ et $[\text{UO}_2(\kappa^2\text{-ALAC})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (ALAC-H = 2-diméthylacetal-4-chloro-2-hydroxybenzaldéhyde).⁹⁰ (Figure IV.30)

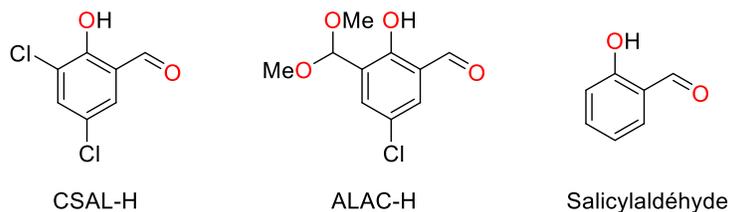


Figure IV.30 : Ligands de l'ion uranyle dérivés du salicylaldehyde.

Il est à noter que ces deux ligands ALAC et CSAL sont des dérivés du salicylaldéhyde (2-hydroxybenzaldéhyde). Les ligands sont bidentates et liés à l'uranium par le phénolate et l'aldéhyde. La force motrice de cette complexation repose principalement sur la liaison U–O(alcoolate) qui force la coordination de l'aldéhyde à l'ion uranium.

Le triflate d'uranyle **1** en suspension dans le dichlorométhane se dissout immédiatement en présence d'aldéhydes pour donner des solutions limpides dont la couleur varie du jaune à l'orange. La plupart des tentatives de cristallisation ont échoué, mais des monocristaux de bonne qualité ont été obtenus avec le benzaldéhyde et le *p*- Me_2NPhCHO par diffusion lente de pentane sur une solution de **1** dans le CH_2Cl_2 avec un excès important de ligand.

Des cristaux jaunes du polymère $[\text{UO}_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-OTf})_2(\text{PhCHO})]_n$ (**26**) (Figure IV.31) et du dimère $[\text{UO}_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-OTf})(\kappa^1\text{-OTf})(\text{PhCHO})_2]_2$ (**27**) (Figure IV.32) ont été caractérisés par diffraction des rayons X.⁹¹ Au niveau synthétique, la précipitation d'un mélange de 1 à 10 équivalents de **2** et du cation **1**, donne une poudre jaune de formule $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2(\text{PhCHO})_2]$ (déterminée par RMN et analyses élémentaires) avec un rendement de 74%. Les spectres de RMN ^1H dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ révèlent un signal CHO fin à $\delta = 10,10$ légèrement décalé par rapport à celui du benzaldéhyde libre **2** (10 ppm).

Avec *p*- $\text{Me}_2\text{N-PhCHO}$, les cristaux orange foncé du complexe monométallique $[\text{UO}_2(\kappa^1\text{-OTf})_2(\text{p-Me}_2\text{N-PhCHO})_3]$ (**28**) se forment facilement. (Figure IV.33). Les échantillons poudreux obtenus par précipitation ont la même formule que les cristaux et présentent un signal de RMN ^1H à $\delta = 10,31$ pour le groupe CHO, un singulet à $\delta = 3,24$ (Me_2N) (vs $\delta = 9,70$ et $\delta = 3,07$ pour l'aldéhyde libre **15**).

Les trois structures montrent que les aldéhydes sont des ligands faibles pour l'ion $\{\text{UO}_2\}^{2+}$ puisque les ligands triflates sont maintenus et ne sont pas décoordinés vers la formation d'espèces cationiques comme dans $[\text{UO}_2(\text{OPPh}_3)_4][\text{OTf}]_2$.^{92, 93} En outre, la forme monomère de **28** confirme la plus grande capacité coordinante de *p*- Me_2NPhCHO qui est plus riche en électrons que le benzaldéhyde.

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

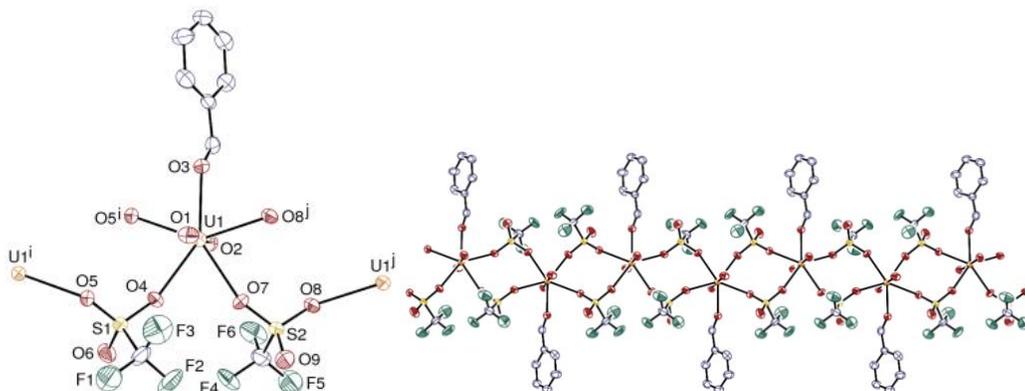


Figure IV.31 : Vues du complexe 26 avec des ellipsoïdes de probabilité de déplacement de 50%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

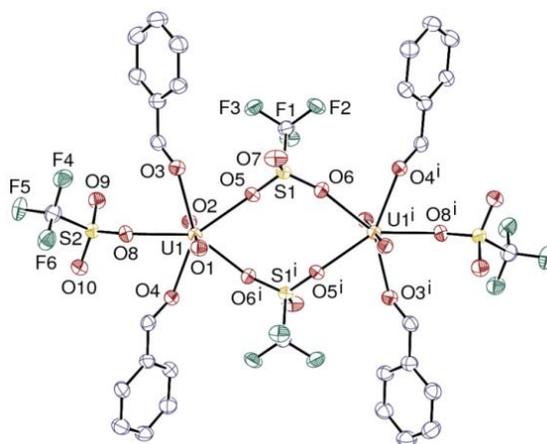


Figure IV.32 : Vue du complexe 27 avec des ellipsoïdes de probabilité de déplacement de 50%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

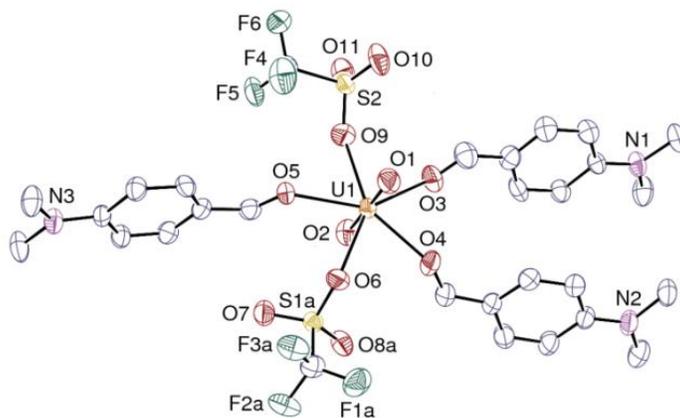


Figure IV.33 : Vue du complexe 28 avec des ellipsoïdes de probabilité de déplacement de 50%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

Les complexes **26** et **27** présentent un centre d'inversion situé au centre de l'entité carrée U_2S_2 . Les trois complexes adoptent une configuration pentagonale-bipyramidale classique. Le plan équatorial, défini par l'atome d'uranium et les cinq donneurs d'oxygène des ligands (aldéhydes et triflates) est perpendiculaire au bâtonnet UO_2 quasi linéaire ($> 178,6^\circ$). A notre connaissance, **26** est la première espèce dérivée de $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$ ayant une structure polymérique qui soit caractérisée par diffraction des rayons X. Dans les structures **26** et **27**, les liens entre les entités uranyles voisines sont assurés par des anions triflates formant des ponts bidentes. Ces composés sont des espèces uniques d'uranyle avec des ligands ($\mu\text{-}\kappa^2\text{-OTf}$).

Les distances U–O (uranyle), U–O (aldéhyde) et U–OTf (ponté et monodenté) de **26**, **27** et **28** sont classiques avec des valeurs moyennes respectives de 1,743 (1)/1,762 (1) - 1,748 (5) Å, 2,391 (4) / 2,413 (2) / 2,403 (9) Å et 2,410 (1) / 2,38 (2) / 2,397 (3) Å. Ces valeurs de U–O peuvent être comparées aux valeurs moyennes de longueurs de liaisons de 2,410(1) Å pour les triflates monodentates dans $[\text{UO}_2(\kappa^1\text{-OTf})_2(\text{THF})_3]$ et de 2,45 (2) Å pour la U–O=C (aldéhyde) dans $[\text{UO}_2(\text{ALAC})_2(\text{H}_2\text{O})]$ et dans $[\text{UO}_2(\text{CSAL})_2(\text{DMSO})_2]$. Les longueurs de liaison C=O dans **28** sont de 1,196 (7), 1,235 (7) et 1,269 (7) Å peuvent être comparées à la distance des liaisons C=O de l'aldéhyde libre **15** (1,204 (2) Å).⁹⁴ La distance N–C (aromatique) est légèrement plus courte dans le complexe **28** que dans l'aldéhyde libre (1,338 (7) vs 1,366 (2) Å), ce qui semble confirmer le transfert de charge du ligand **15** au centre métallique.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur le déroulement de cette hydrosilylation catalytique, des réactions stœchiométriques à partir d'espèces d'uranyle isolées ainsi que des expériences de marquage et l'addition concomitante d'un mélange 1/1 d'un aldéhyde et de l'alcool silylé dérivé ont été entreprises.

*Etudes des intermédiaires organiques de la réaction
d'éthérisation réductrice d'aldéhydes*

En présence de Et_3SiH (1 équiv.) dans le dichlorométhane, le complexe $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2(\text{PhCHO})_2]_2$ (**27**) ne donne aucun intermédiaire observable par RMN, comme par exemple une espèce alcoolate d'uranium provenant de la migration d'atome H de l'hydrosilane vers un ligand aldéhyde. Seul le dibenzyl éther **2a** est produit.

Des expériences de marquage catalytique sur **2** et le dérivé *p*-chloro **5** avec Et₃SiD (**1** à 1 mol%) montrent, dans les deux cas, la formation des dibenzyléthers deutériés correspondants **2a-d₂** et **5a-d₂** formés quantitativement en 1 h (Figure IV.34). Les spectres RMN ¹³C {¹H} révèlent clairement la présence d'un seul atome de deutérium sur chaque groupe méthylène ($\delta_{\text{CHD}} = 71,8$ ppm et $\delta_{\text{CHD}} = 71,6$ ppm, respectivement avec les mêmes valeurs de constantes de couplage $^3J_{\text{C-D}} = 21,5$ Hz). Cette sélectivité nous laisse penser que l'aldéhyde est d'abord réduit en alcoolate ou en alcool silylé avant de réaliser le couplage vers l'éther symétrique.

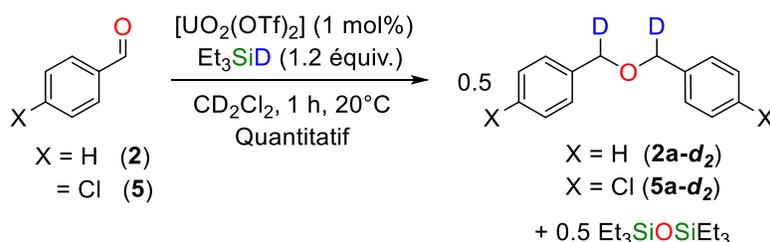


Figure IV.34 : Réaction de marquage avec Et₃SiD pour la réduction d'aldéhyde catalysé par **1**

Etude du rôle de l'alcool silylé dans cette réaction

Fait intéressant, dans la formation catalytique des éthers (Figure IV.23) ci-dessus, les alcools silylés sont systématiquement observés en quantité appréciable (1-5%) quel que soit l'hydrosilane (Et₃SiH, PhMe₂SiH et Ph₃SiH), mais sont absents à la fin de la réaction. (Voir partie expérimentale) Afin d'évaluer leur rôle comme intermédiaire potentiel dans la formation d'éthers, PhCH₂OSiEt₃ (**2b**) a été ajouté à **1** (1 mol%) dans le dichlorométhane (Figure IV.35, haut). Aucune réaction n'est observée, mais l'addition ultérieure de 1 équiv. de benzaldéhyde mène à la formation rapide et incomplète (~ 50%) du benzaldéhyde dibenzylacétal (**29**) et de Et₃SiOSiEt₃ (Figure IV.35, bas). La formation du composé **29** est claire par RMN ¹H mais n'est, par contre, jamais observée dans les expériences catalytiques en présence d'hydrosilanes. Sa formation est, cependant, sans ambiguïté dans la Figure IV.36. Noyori et ses collègues ont signalé une acétalisation similaire d'aldéhyde en présence d'alcools silylés catalysée par TMSOTf.⁹⁵

Afin de comprendre cette évolution et la migration des atomes d'hydrogène lors de cette réaction, une expérience de marquage par PhCDO a été réalisée. Cette réaction est décrite en Figure IV.37. Le suivi RMN montre qu'il n'y a pas ou peu d'incorporation de H dans le benzaldéhyde final. Les voies envisagées pour la dégradation de **29** sont un réarrangement intramoléculaire menant à **2a** et PhCDO et une voie de transfert d'hydrure représentés en Figure IV.38. Cette expérience démontre que l'évolution de **29** fait intervenir un réarrangement intramoléculaire du fait de l'absence de PhCHO à la fin de la réaction.

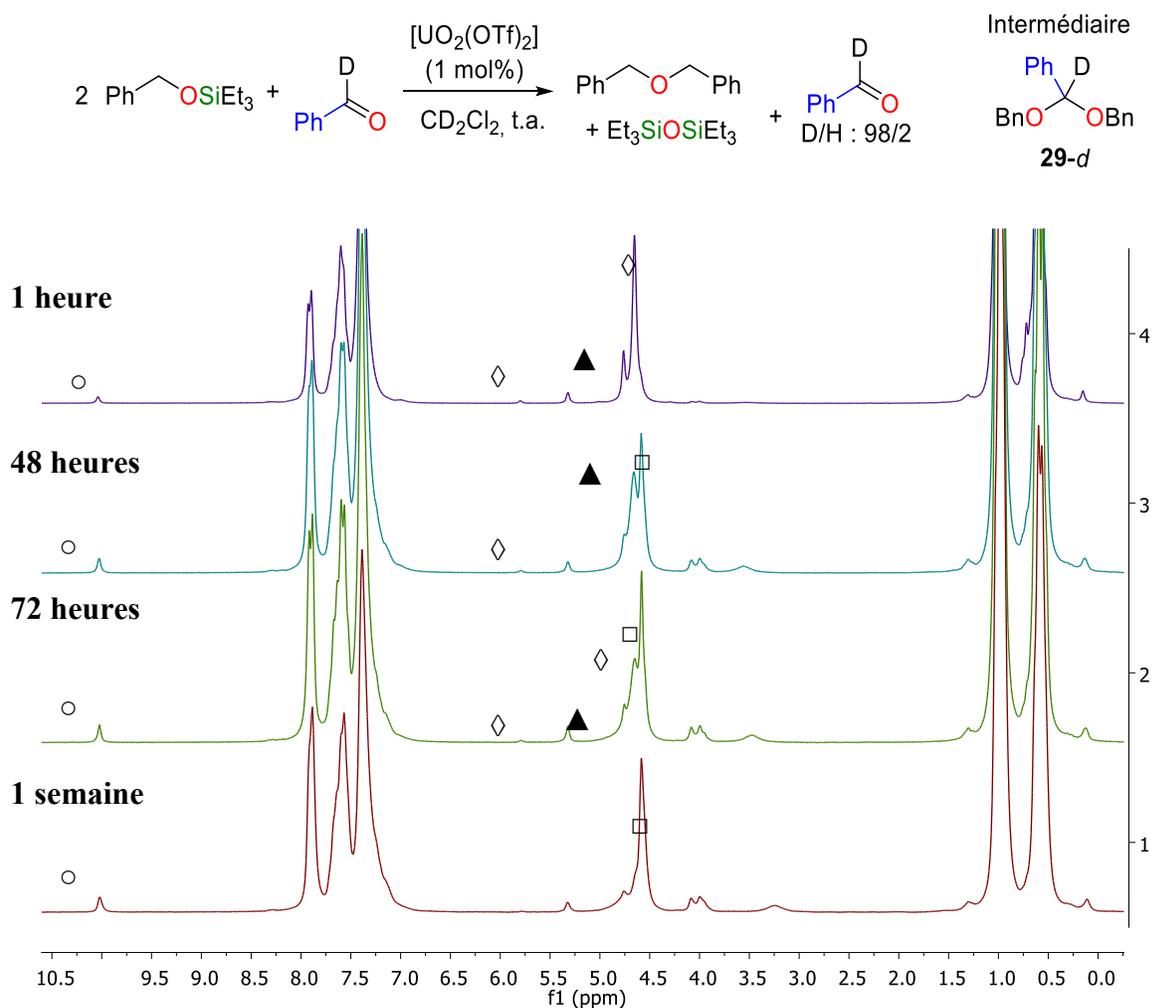
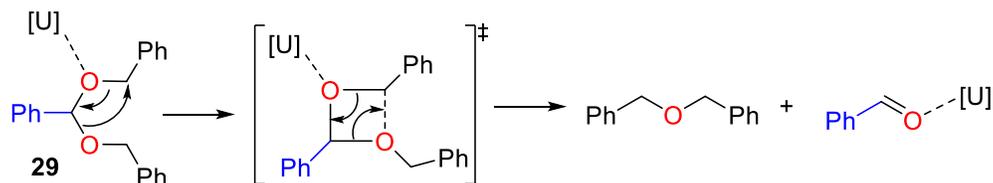


Figure IV.37 : Evolution de la réaction du α-D-benzaldéhyde et de l'alcool benzylique silylé en présence du catalyseur 1. □: CDH de l'éther **2a**, ◇: acétal **29-d**, o: CDO, ▲: CH₂ de **2b**

Réarrangement intramoléculaire de 29



Transfert d'hydruure intermoléculaire : réarrangement [1,3]-H

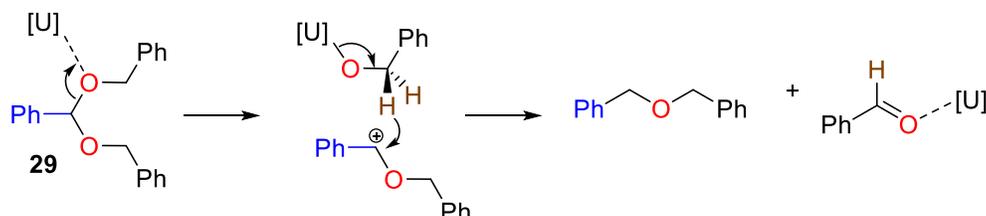


Figure IV.38 : Différentes voies envisagées de transformation de l'acétal 29 en éther 2a et en aldéhyde 2 catalysé par l'uranyle 1

Comme illustré en Figure IV.39, le remplacement de l'éther silylé $\text{PhCH}_2\text{OSiEt}_3$ par le dérivé plus encombré $\text{PhCH}_2\text{OSi}^i\text{Pr}_3$ (**2c**) empêche la réaction de condensation de **2c** sur l'aldéhyde **2** et donc la formation de l'éther à température ambiante. Le composé **2a** n'a ainsi jamais été détecté même après une semaine à 20°C. Cependant, si le mélange est chauffé à 50°C, alors l'acétal **29** se forme lentement comme observé par RMN du proton.

Finalement, le clivage de l'acétal **29** en éther symétrique **2a** est considérablement accéléré en présence d'hydrosilane. Le composé **29** a été isolé en faisant réagir 2 équivalents de l'alcool silylé **2b** sur le benzaldéhyde en présence de 1 mol% d'uranyle **1**. Après 30 min à 0°C et en l'absence de solvant, l'acétal **29** est isolé quantitativement. Le traitement de **29** par un mélange de Et_3SiH (1,2 équiv.) et **1** (1 mol%) à 20°C conduit rapidement (0,1 h) à l'éther **2a** et l'alcool silylé **2b**. (Figure IV.39). Ces deux réactions éclairent le rôle clé des intermédiaires acétal, comme **29**, dans le couplage réducteur des aldéhydes en éthers symétriques.

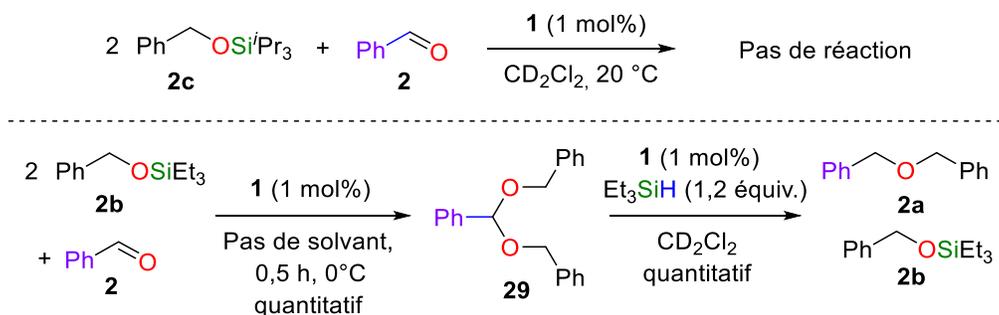


Figure IV.39 : Réaction de l'alcool benzylique silylé 2b et 2c avec du benzaldéhyde catalysée par 1.

Proposition d'un mécanisme pour l'hydrosilylation d'aldéhydes catalysée par le complexe 1

Sur la base des expériences et des résultats cinétiques ci-dessus, un mécanisme plausible peut être proposé (Figure IV.40) pour le couplage réducteur des aldéhydes en éthers symétriques. Au début, le triflate d'uranyle insoluble est coordonné par les aldéhydes pour donner des adduits solubles $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2(\text{aldéhyde})_n]$ qui sont en équilibre, comme en témoignent les structures distinctes de **26** et **27**. Le catalyseur actif **A** doit être insaturé pour favoriser l'approche dans le plan équatorial de l'agent réducteur. La première étape du cycle est l'hydrosilylation de l'aldéhyde RCHO en son alcool silylé $\text{RCH}_2\text{OSiR}_3$ (complexe **B**). Ce dernier réagit avec une molécule d'aldéhyde pour donner le complexe acétal silylé transitoire **C** (Figure IV.40, étape 2) qui n'est pas détecté. L'hydrosilylation directe de l'acétal coordonné à l'U(III) donne l'éther souhaité $\text{RCH}_2\text{OCH}_2\text{R}$ et le co-produit $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$ tandis que le catalyseur **A** est régénéré (étapes 3 et 4) en présence d'aldéhydes. Le complexe **C** peut également réagir avec un équivalent d'alcool silylé $\text{RCH}_2\text{OSiR}_3$ pour donner l'acétal analogue de **29** qui, comme on le voit dans la Figure IV.35 et la Figure IV.39, est facilement transformé en éther symétrique et en alcool silylé. Cependant, dans les conditions de catalyse, aucun des deux composés acétal n'est détecté par RMN ^1H . Il est probable que l'hydrosilylation de l'intermédiaire **C** transitoire se déroule rapidement, de sorte que la formation de $(\text{RCH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{R}$ est désavantagée. De plus, la concentration en alcool silylé tout au long de la réaction est très faible dans le milieu réactionnel (entre 1 et 5%). Il est donc peu probable que l'intermédiaire $(\text{RCH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{R}$ se forme durant la réaction.

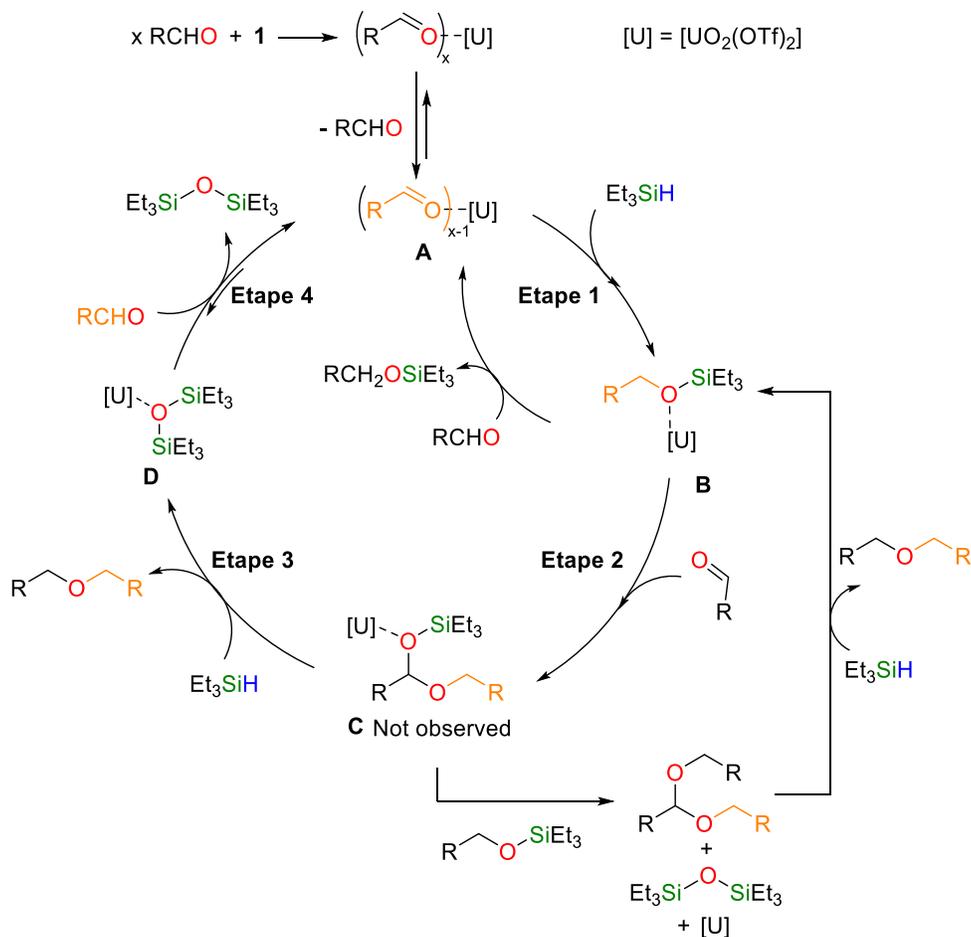


Figure IV.40 : Mécanisme proposé de la réduction d'aldéhyde catalysé par le système $1/\text{Et}_3\text{SiH}$

Activation de l'hydrosilane

Malheureusement, aucune information sur le mode d'activation de l'hydrosilane n'a pu être obtenue durant cette étude de réduction des aldéhydes catalysée par le complexe d'uranyle **1**. L'insolubilité du cation **1** dans le CH_2Cl_2 empêche toute observation par RMN de l'interaction possible entre ces deux composés. Nous avons donc amorcé des études théoriques par DFT. Bien qu'incomplètes, elles offrent des éléments de compréhension à ce mécanisme d'activation des hydrosilanes.

En 2009, le groupe de Lalli proposait que les cations triflates tels que $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ activent l'hydrosilane de manière électrophile à l'image du $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.⁶⁷ Le mécanisme proposé implique l'abstraction de l'hydrure de l'hydrosilane par le cation pour former un ion silylium et un métal

hydrure. En se basant sur cette étude, nous avons calculé la thermodynamique d'une telle étape avec le complexe **1**. (Figure IV.41) L'enthalpie libre de l'activation électrophile de l'hydrosilane menant à un espèce hydrure d'uranyle « [UO₂]-H » et à l'ion silylium est de 38,0 kcal.mol⁻¹. Cette valeur de ΔG est trop élevée pour être atteinte dans nos conditions réactionnelles de réduction (*i.e.* 1 h à 20°C). Plusieurs autres voies d'activation ont été envisagées telle que l'addition de l'hydrosilane en 2+2 sur la liaison U=O ou encore l'activation du silane assistée par un contre-ion triflate tel que décrit par Oro (Figure IV.41).⁹⁶ Dans tous les cas, la formation de l'hydrure d'uranyle semble défavorisée car les enthalpies libres de réactions sont supérieures à 25 kcal.mol⁻¹.

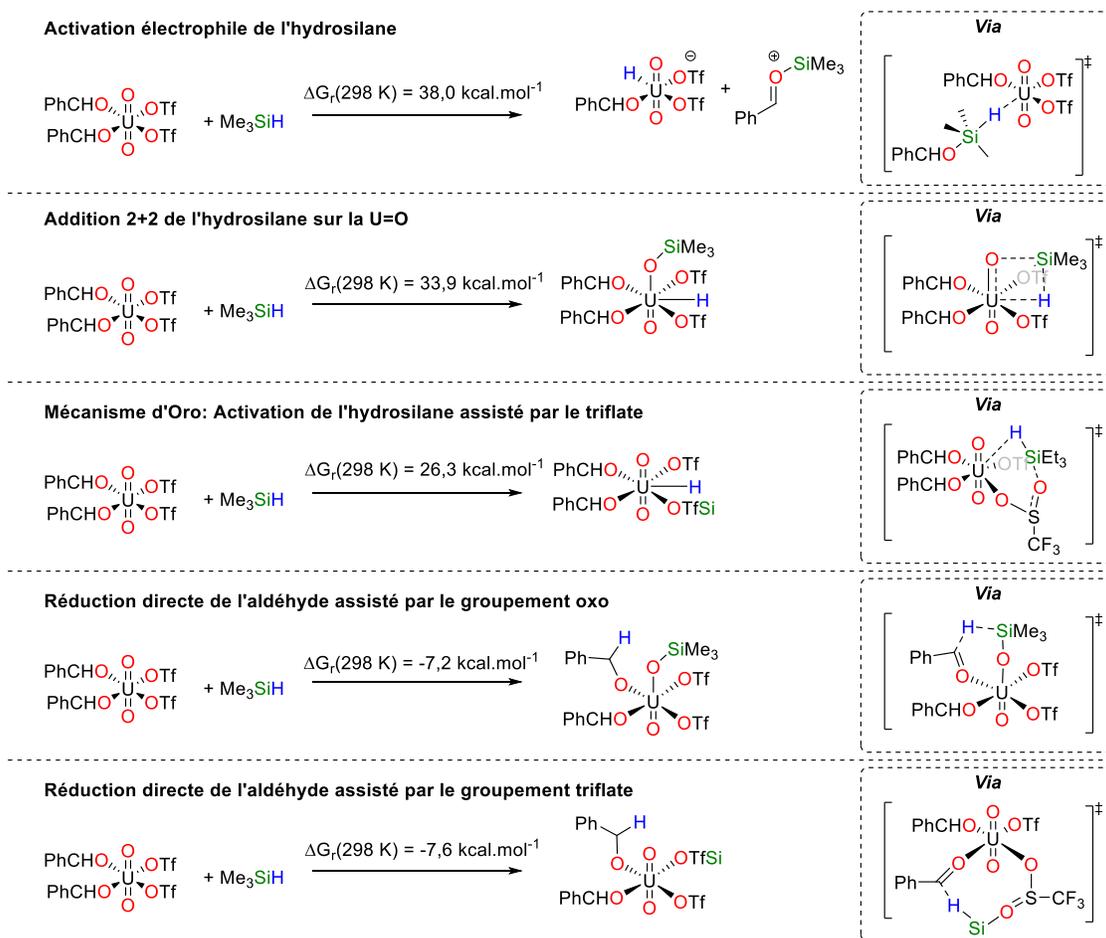


Figure IV.41 : Enthalpie libre de réaction de différents mode d'activation de l'hydrosilane envisagé dans cette catalyse à l'uranium.

En revanche, les mécanismes de réductions directes de l'aldéhyde n'impliquant pas une espèce $[\text{U}^{\text{VI}}]-\text{H}$ semblent favorisés thermodynamiquement. Ainsi, lorsque l'hydrosilane est activé par un atome d'oxygène de l'ion uranyle ou par celui d'un anion triflate, les réductions à 6 ou à 8 centres menant à l'alcoolate d'uranyle ont une enthalpie de réaction de $-7,2$ ou $-7,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$, respectivement. Dans le premier cas, la réaction mène à une espèce $[\text{O}=\text{U}-\text{O}-\text{SiMe}_3]$ qui rappelle les composés obtenus par réduction de l'ion uranyle présentés dans l'introduction (IV.2.iv). De plus amples études devront être menées pour confirmer ou infirmer les mécanismes d'activation des hydrosilanes par le complexe **1**.

IV.4. Conclusions

Résidus de l'industrie nucléaire, de grandes quantités d'uranium appauvri sont actuellement stockés en France, et il nous a paru intéressant d'utiliser ce métal, mal connu par la communauté scientifique, comme catalyseur dans des réactions d'hydrosilylation. Alors que la littérature mentionne des exemples de réduction de composés de l'uranyle par des hydrosilanes, $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$ s'est montré particulièrement actif à 25°C pour la réduction d'aldéhydes aromatiques et aliphatiques en éthers symétriques ou en éther silylés, selon la source de silane considérée, tout en montrant une grande tolérance vis-à-vis des groupes nitro, cyanure, *etc*, portés par les aldéhydes aromatiques. Des études mécanistiques et cinétiques expérimentales permettent de suggérer un mécanisme faisant intervenir des intermédiaires acétals.

Avec les hydrosilanes PhMe_2SiH , Ph_3SiH et Et_3SiH , on observe un couplage réducteur des aldéhydes en éthers symétriques, avec des rendements et une sélectivité élevés. Au contraire, lorsque l'hydrosilane est volumineux comme ${}^i\text{Pr}_3\text{SiH}$, les alcools silylés $\text{RCH}_2\text{OSi}{}^i\text{Pr}_3$ sont obtenus sélectivement, là encore avec des rendements excellents. Ce travail est un exemple rare de transformation catalytique de molécules oxygénées par des ions actinides hautement oxophile et illustre la première utilisation d'un complexe d'actinide pour catalyser une réduction de liaison carbone-oxygène. Elle montre clairement que les espèces de l'uranium à haut degré d'oxydation comme l'ion uranyle peuvent être stables et compatibles avec des réducteurs hydrosilanes pour réaliser des réactions de réduction de molécules organiques. Bien que l'ion uranyle contienne des

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

liaisons U=O susceptibles d'être réduites, la réduction du fragment C=O et la coupure de la liaison C–O peuvent être menées sans compromettre l'intégrité du fragment uranyle.

IV.5. Références

1. "Le nucléaire en chiffres", EDF. <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres> Accès le 29/11/2018
2. S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 8604-8641.
3. H. Liu, T. Ghatak and M. S. Eisen, *Chem Commun.*, **2017**, *53*, 11278-11297.
4. H. Liu, K. Kulbitski, M. Tamm and M. S. Eisen, *Chemistry*, **2018**, *24*, 5738-5742.
5. E. Lu and S. T. Liddle, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 12924-12941.
6. A. Haskel, T. Straub and M. S. Eisen, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3773-3775.
7. E. M. Broderick, N. P. Gutzwiller and P. L. Diaconescu, *Organometallics*, **2010**, *29*, 3242-3251.
8. C. J. Weiss, S. D. Wobser and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2062-2063.
9. A. K. Dash, J. Q. Wang and M. S. Eisen, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4724-4741.
10. A. R. Fox, S. C. Bart, K. Meyer and C. C. Cummins, *Nature*, **2008**, *455*, 341.
11. P. L. Arnold and Z. R. Turner, *Nat. Rev. Chem.*, **2017**, *1*, 0002.
12. I. S. R. B. Karmel, R.J.; Eisen, M.S., **2015**, *3*, 392-428.
13. C. J. Weiss and T. J. Marks, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 6576-6588.
14. J. W. Bruno, H. A. Stecher, L. R. Morss, D. C. Sonnenberger and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7275-7280.
15. Z. Lin and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7979-7985.
16. T. Andrea, E. Barnea and M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 2454-2455.
17. R. Cohen, C. R. Graves, S. T. Nguyen, J. M. L. Martin and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14796-14803.
18. I. S. R. Karmel, N. Fridman, M. Tamm and M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 17180-17192.
19. I. S. R. Karmel, N. Fridman, M. Tamm and M. S. Eisen, *Organometallics*, **2015**, *34*, 2933-2942.
20. S. D. Wobser and T. J. Marks, *Organometallics*, **2012**, *32*, 2517-2528.
21. S. D. Wobser and T. J. Marks, *Organometallics*, **2013**, *32*, 2517-2528.
22. C. J. Weiss, S. D. Wobser and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2062-2063.
23. C. J. Weiss, S. D. Wobser and T. J. Marks, *Organometallics*, **2010**, *29*, 6308-6320.
24. R. J. Batrice, C. E. Kefalidis, L. Maron and M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 2114-2117.
25. H. Liu, N. Fridman, M. Tamm and M. S. Eisen, *Organometallics*, **2017**, *36*, 4600-4610.
26. H. Liu, N. Fridman, M. Tamm and M. S. Eisen, *Organometallics*, **2017**, *36*, 3896-3903.
27. H. Liu, M. Khononov, N. Fridman, M. Tamm and M. S. Eisen, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 3153-3157.
28. H. D. Burrows and T. J. Kemp, *Chem. Soc. Rev.*, **1974**, *3*, 139-165.
29. T. Filippov, P. Kolinko, D. Kozlov, E. Glebov, V. Grivin and V. Plyusnin, *Photophysics and Photochemistry of Uranyl Ions in Aqueous Solutions: Refinement of Quantitative Characteristics*, **2016**.
30. W.-D. Wang, A. Bakac and J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 6034-6039.
31. Y. Mao and A. Bakac, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 4219-4223.
32. Y. Li, Su, J., Mitchell, E. et al. , *Sci. China Chem.*, **2013**, *56*, 1671-1681.

33. P. L. Arnold, M. W. McMullon, J. Rieb and F. E. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 82-100.
34. J. G. West, T. A. Bedell and E. J. Sorensen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 8923-8927.
35. L. Wu, X. Cao, X. Chen, W. Fang and M. Dolg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 11812-11816.
36. M. Azam, S. I. Al-Resayes, A. Trzesowska-Kruszynska, R. Kruszynski, P. Kumar and S. L. Jain, *Polyhedron*, **2017**, *124*, 177-183.
37. S. Enthaler, *Chemistry*, **2011**, *17*, 9316-9319.
38. A. Walshe, J. Fang, L. Maron and R. J. Baker, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 9077-9086.
39. A. Walshe, J. Fang, L. Maron and R. J. Baker, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 9077-9086.
40. K. Takao and S. Akashi, *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 12201-12207.
41. B. M. Gardner, J. C. Stewart, A. L. Davis, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake and S. T. Liddle, *Proc. Nat. Ac. Sci.*, **2012**, *109*, 9265-9270.
42. H. S. L. P. K. Meyer, in *Prog. Inorg. Chem.*, ed. K. D. Karlin, John Wiley & Sons, Inc., 2014, vol. 8, ch. 5.
43. P. L. Arnold, Z. R. Turner, R. M. Bellabarba and R. P. Tooze, *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 77-79.
44. O. T. Summerscales, F. G. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green and N. Hazari, *Science*, **2006**, *311*, 829-831.
45. O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green and N. Hazari, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9602-9603.
46. J.-C. Berthet, J.-F. Le Maréchal, M. Nierlich, M. Lance, J. Vigner and M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *408*, 335-341.
47. I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold and K. Meyer, *Science*, **2004**, *305*, 1757-1759.
48. V. Mougél, C. Camp, J. Pécaut, C. Copéret, L. Maron, C. E. Kefalidis and M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *124*, 12446-12450.
49. A. Formanuik, F. Ortu, C. J. Inman, A. Kerridge, L. Castro, L. Maron and D. P. Mills, *Chemistry*, **2016**, *22*, 17976-17979.
50. H. Liu and M. S. Eisen, *Organometallics*, **2017**, *36*, 1461-1464.
51. T. Ghatak, K. Makarov, N. Fridman and M. S. Eisen, *Chem Commun.*, **2018**, *54*, 11001-11004.
52. H. Stachowiak, J. Kaźmierczak, K. Kuciński and G. Hreczycho, *Green Chem.*, **2018**, *20*, 1738-1742.
53. J. L. Lortie, T. Dudding, B. M. Gabidullin and G. I. Nikonov, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 8454-8459.
54. J. V. Obligacion and P. J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.*, **2018**, *2*, 15-34.
55. B. E. Cowie, G. S. Nichol, J. B. Love and P. L. Arnold, *Chem Commun.*, **2018**, *54*, 3839-3842.
56. E. Feghali, G. Carrot, P. Thuéry, C. Genre and T. Cantat, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, *8*, 2734-2743.
57. L. Monsigny, E. Feghali, J.-C. Berthet and T. Cantat, *Green Chem.*, **2018**, *20*, 1981-1986.
58. E. Feghali and T. Cantat, *ChemSusChem*, **2015**, *8*, 980-984.
59. L. Monsigny, J.-C. Berthet and T. Cantat, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01842.
60. A. Y. Li, A. Segalla, C.-J. Li and A. Moores, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 11752-11760.

61. J.-C. Berthet, G. Siffredi, P. Thuéry and M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2007, 4017-4020.
62. D. D. Schnaars, G. Wu and T. W. Hayton, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9642-9649.
63. E. A. Pedrick, G. Wu, N. Kaltsoyannis and T. W. Hayton, *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 3204-3213.
64. M. B. Sassaman, K. D. Kotian, G. K. S. Prakash and G. A. Olah, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 4314-4319.
65. R. Leino and R. Savela, *Synthesis*, **2015**, 47, 1749-1760.
66. T. Mineno, R. Tsukagoshi, T. Iijima, K. Watanabe, H. Miyashita and H. Yoshimitsu, *Tet. Lett.*, **2014**, 55, 3765-3767.
67. P. Bach, A. Albright and K. K. Laali, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 2009, 1961-1966.
68. Y.-J. Zhang, W. Dayoub, G.-R. Chen and M. Lemaire, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 7400-7407.
69. N. Sakai, Y. Nonomura, R. Ikeda and T. Konakahara, *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 489-491.
70. J.-Y. Baek, S.-J. Lee and B.-H. Han, *J. Korean Chem. Soc.*, **2004**, 48, 220-224.
71. R. Arias Ugarte, D. Devarajan, R. M. Mushinski and T. W. Hudnall, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 11150-11161.
72. N. Komatsu, J.-y. Ishida and H. Suzuki, *Tet. Lett.*, **1997**, 38, 7219-7222.
73. B. A. Gellert, N. Kahlcke, M. Feurer and S. Roth, *Chemistry*, **2011**, 17, 12203-12209.
74. J. S. Yadav, B. V. Subba Reddy, K. Shiva Shankar and T. Swamy, *Tet. Lett.*, **2010**, 51, 46-48.
75. C. Zhao, C. A. Soj dak, W. Myint and D. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 10224-10227.
76. S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa and W. W. L. Lam, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2227-2302.
77. V. Ladziata, *Arkivoc*, **2014**, 2014, 307.
78. R. Ghosh and S. Maiti, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 264, 1-8.
79. H. Gaspard-Illoughmane and C. Le Roux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 2004, 2517-2532.
80. P. J. Deuss, C. W. Lahive, C. S. Lancefield, N. J. Westwood, P. C. Kamer, K. Barta and J. G. de Vries, *ChemSusChem*, **2016**, 9, 2974-2981.
81. C. Hansch, A. Leo and R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 165-195.
82. A. Sorkau, K. Schwarzer, C. Wagner, E. Poetsch and D. Steinborn, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 224, 105-109.
83. E. Elamparuthi, E. Ramesh and R. Raghunathan, *Synth. Commun.*, **2006**, 35, 2801-2804.
84. R. Arias-Ugarte, F. S. Wekesa and M. Findlater, *Tet. Lett.*, **2015**, 56, 2406-2411.
85. Y.-S. Hon and C.-F. Lee, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 6181-6188.
86. M. Gomez-Gallego and M. A. Sierra, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 4857-4963.
87. C. Villiers, P. Thuéry and M. Ephritikhine, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 891-893.
88. M. Ephritikhine, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2193-2242.
89. I. Majumder, S. Chatterjee, R. C. Fischer, S. K. Neogi, F. A. Mautner and T. Chattopadhyay, *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, 462, 112-122.
90. S. Sitran, D. Fregona, U. Casellato, P. A. Vigato, R. Graziani and G. Faraglia, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 121, 103-111.
91. They were always contaminated with a few green crystals typical of U(IV) compound(s) from which the hexanuclear U(IV) oxide cluster [U₆O₄(OH)₄(OTf)₇(PhCO₂)₅(PhCHO)₅]·PhCHO was structurally characterized(see SI)
92. J. C. Berthet, M. Nierlich and M. Ephritikhine, *Dalton Trans.*, **2004**, DOI: 10.1039/B405287K, 2814-2821.

93. J. C. Berthet, M. Nierlich and M. Ephritikhine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1952-1954.
94. B. Gao and J. L. Zhu, *Acta Crys.*, **2008**, *64*, o1182.
95. T. Tsunoda, M. Suzuki and R. Noyori, *Tet Lett*, **1980**, *21*, 1357-1358.
96. R. Lalrempuia, M. Iglesias, V. Polo, P. J. Sanz Miguel, F. J. Fernández-Alvarez, J. J. Pérez-Torrente and L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 12824-12827.

Conclusions générales et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de développer de nouveaux systèmes catalytiques pour la valorisation chimique de la biomasse ligno-cellulosique et des polymères manufacturés tels que les déchets plastiques. Ces nouvelles méthodes ont un impact important dans la mise en place d'une économie circulaire du plastique en permettant ainsi de découpler la production de ces matériaux des ressources fossiles (pour l'axe biomasse) et de récupérer la matière carbonée (pour l'axe des plastiques) afin d'éviter le gâchis de nos ressources fossiles.

En se basant sur les travaux pionniers de notre laboratoire,¹⁻³ le leitmotiv de cette thèse a été l'utilisation des réducteurs hydrosilanes pour réaliser la rupture des liaisons C–O de ces différents polymères. Cette stratégie a fait ses preuves à travers le système B(C₆F₅)₃/hydrosilane permettant de réduire des liaisons C=O et C–O de polymères naturels (lignine^{1,3} et cellulose⁴) et manufacturés (**PLA**, **PET**) dans des conditions douces.²

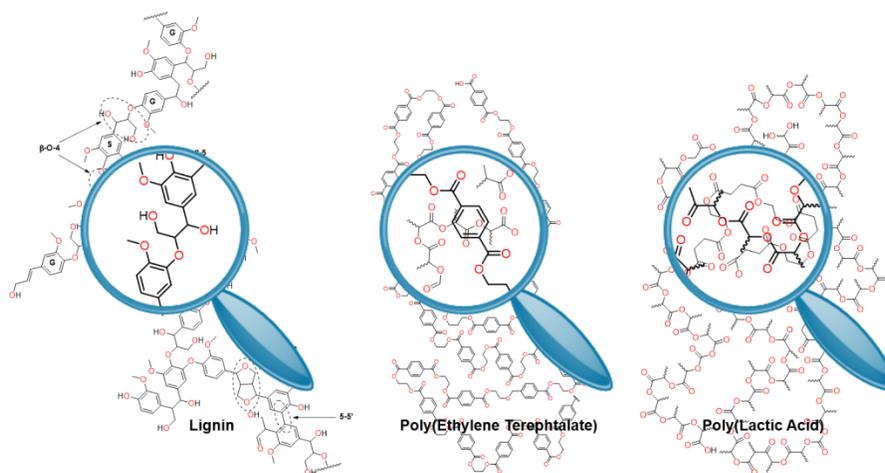
Afin de pallier la faible stabilité B(C₆F₅)₃, nous avons considéré un complexe d'iridium(III) bien connu pour avoir le même mécanisme d'activation des hydrosilanes que B(C₆F₅)₃.^{5,6,7,8} Ce catalyseur est un complexe cationique pinceur [Ir(PCP)H(THF)][B(C₆F₅)₄] (PCP = 1,3-(^tBu₂P)₂C₆H₃) développé initialement par le groupe de Brookhart qui a montré que celui-ci promouvait l'hydrosilylation de liaisons C=O de cétones et d'esters⁵ ainsi que la coupure de liaisons C(sp³)–O d'éthers⁷ et d'époxydes.⁹ A contrario du B(C₆F₅)₃, ce catalyseur n'avait jamais été utilisé pour la réduction de polymères.¹⁰

Nous avons abordé la dépolymérisation réductrice de la lignine avec ce catalyseur d'iridium(III). La lignine étant un polymère naturel avec une structure amorphe, hautement hétérogène et présentant une grande densité de fonctionnalités. De plus, elle contient une grande quantité d'impuretés, ce qui rend sa dépolymérisation très difficile. Afin d'étudier et de comprendre la réactivité de ce complexe, nous avons commencé cette étude avec des « molécules modèles » chimiquement pures de liaisons β-O-4' et α-O-4' récurrentes et abondantes dans la lignine. Le catalyseur de Brookhart s'est avéré efficace pour réaliser la rupture de ces liaisons

éthers dans des conditions relativement douces ($T < 80^{\circ}\text{C}$, 16 h). Nous avons ensuite extrapolé cette réactivité à des échantillons réels de lignine obtenus par le procédé Formacell. Alors que la littérature nous indique que cette extrapolation est souvent limitée,¹¹ le catalyseur de Brookhart a permis la dépolymérisation réductrice de la lignine en un petit nombre de molécules mono-aromatiques qui ont été isolées et caractérisées. Les tests comparatifs de réactivité avec le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nous ont permis de conclure à une réactivité plus faible du catalyseur de Brookhart. Cependant, ce point est contrebalancé par une plus grande robustesse du complexe d'iridium qui s'avère également plus sélectif que l'organoborane. Les capacités catalytiques du complexe de Brookhart ont permis de converger vers un seul produit mono-aromatique à partir de lignine de bois tendre (résineux) et surtout d'obtenir d'excellents rendements qui restent, encore aujourd'hui, inégalés quelles que soit les conditions de dépolymérisation en phase homogène.

Disposant d'un système capable de dépolymériser des matériaux naturels en conditions réductrices, nous avons voulu sonder son aptitude à la dépolymérisation de matériaux oxygénés manufacturés tels que les plastiques. Les défis de ces deux réactions sont très similaires car :

- i) Les fragments monomériques sont liés entre eux par des liaisons C–O fortes qu'il faudra couper efficacement et sélectivement.
- ii) Les structures macromoléculaires de ces matériaux présentent une teneur élevée de fonctionnalités (alcools, éthers, esters, *etc.*) capables de désactiver le catalyseur.
- iii) Ces polymères contiennent des impuretés ou des additifs (colorants, plastifiants ou pigments) qui sont susceptibles d'empêcher la catalyse.



Représentation d'un polymère de lignine, de PET et de PLA.

Ce nouveau système [Ir]/hydrosilane offre une dépolymérisation efficace de divers déchets de plastiques oxygénés tels que le **PET**, le **PLA** ou encore le **PC-BPA** dans des conditions réactionnelles douces ($T < 80^{\circ}\text{C}$ et pression atmosphérique) et en employant le triéthylsilane, le PMHS et le TMDS comme sources d'hydrures. Encore une fois, la catalyse avec ce complexe s'est montrée hautement sélective en évitant la formation d'hydrocarbures et en livrant des produits conservant des fonctionnalités. Nous avons néanmoins souligné un contrôle thermique intéressant permettant d'orienter la chimiosélectivité vers des alcools silylés ou les alcanes correspondants. Alors que la production d'alcanes à partir de plastiques oxygénés mène inexorablement à des sous-produits de type siloxanes, nous avons pu en tirer parti grâce à l'utilisation du TMDS. Etant porteur de deux hydrures, le TMDS a permis de dépolymériser efficacement le **PLA** en propane tout en formant un polysiloxane dont les applications sont déjà nombreuses dans l'industrie.

Bien que ce système [Ir]/hydrosilane ait démontré des potentialités très intéressantes, l'iridium est un métal noble, très onéreux. Nous avons donc cherché un nouveau catalyseur qui permettrait d'avoir un système dit « vert », *i.e.* sans métaux de transition, qui opérerait en l'absence de solvant dans des conditions douces de températures et de pression et avec des hydrosilanes bon marché tels que le TMDS et le PMHS. Ce catalyseur « idéal » répondant à tous ces critères s'est trouvé être le TBAF. Cette source de fluorure qui est connue pour promouvoir l'activation nucléophile des hydrosilanes, nous a permis de dépolymériser des déchets plastiques tels que des polyesters et des polycarbonates dans des conditions douces en quelques heures (9-12 h à 60°C). Outre son côté écologique, le TBAF est aussi économiquement intéressant et offre une sécurité et une facilité d'utilisation. En effet, celui-ci ne présente pas de dangers particuliers pour le manipulateur ni pour l'environnement (non CMR), et n'entraîne pas la formation de silane gazeux pyrophorique en présence de TMDS ou de PMHS (contrairement à $t\text{BuOK}$).

Cependant, ce système TBAF/hydrosilanes est limité à la réduction de fonctions carboxyles et carbonates. Son mode d'activation des hydrosilanes ne permet pas de réagir avec les éthers et son application sur la lignine est vouée à l'échec. C'est pourquoi nous sommes donc revenues vers de nouveaux catalyseurs acides de Lewis qui, *a contrario* des fluorures, peuvent potentiellement activer les hydrosilanes de manière électrophiles, *i.e.* générer un silylium. Parce que le laboratoire a mené de nombreuses études sur les métaux f et parce que de grandes

quantités d'uranium sont stockées en tant que déchets de l'industrie nucléaire, il nous a paru intéressant d'utiliser ce métal souvent délaissé de la communauté des chimistes comme un catalyseur potentiel pour les réactions d'hydrosilylation. Alors que la littérature rapporte quelques exemples de réduction de l'ion uranyle UO_2^{2+} par les hydrosilanes, celui-ci s'est montré particulièrement actif dans la réduction d'aldéhydes en éthers symétriques en présence d'hydrosilanes. Dans des conditions très douces (25°C sans pression), le triflate d'uranyle promeut rapidement le couplage réducteur d'une large gamme d'aldéhydes montrant une grande tolérance aux groupements fonctionnels tels que les NO_2 , les CN, etc. Des études mécanistiques et cinétiques ont été menées expérimentalement permettant de proposer un mécanisme faisant intervenir des intermédiaires acétals. Malheureusement, pour des raisons de solubilité, nous n'avons pas pu détecter une interaction entre l'hydrosilane et le catalyseur, ce qui ne nous laisse pas présager du mode d'activation de l'hydrure. Des études DFT pourraient nous apporter des informations complémentaires sur ces modes d'activations. Il est à noter que cette réaction est la première hydrosilylation de molécules organiques oxygénées catalysée par un actinide et la première réduction rapportée avec un catalyseur à l'uranyle (UO_2^{2+}).

Perspectives et développements

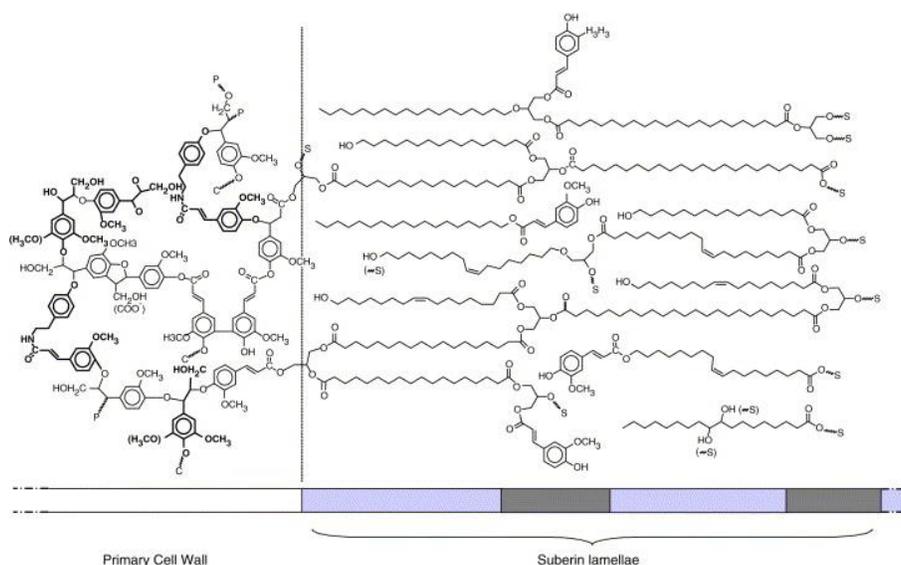
Les perspectives de ce travail peuvent s'articuler autour de deux axes principaux qui sont i) le développement de nouvelles applications des systèmes catalytiques décrits dans cette thèse et la découverte de nouvelles réactions et ii) le remplacement des hydrosilanes par des sources renouvelables d'hydrures. Ces axes seront décrits par type de catalyseurs et de systèmes.

Vers de nouvelles applications

Le système [Ir]/hydrosilanes

D'après ce qui précède, la catalyse d'hydrosilylation des composés oxygénés catalysée par le complexe de Brookhart est générale et robuste et permet la valorisation de polymères oxygénés complexes. Ce système a permis d'isoler des produits aromatiques purs à partir de bio-

polymères avec des rendements excellents. Cela laisse supposer qu'un système aussi robuste pourrait réduire d'autres produits bio-sourcés. Dans cette thèse, nous ne nous sommes intéressés qu'à la récupération de produits mono-aromatiques, cependant, il serait envisageable de récupérer des produits aliphatiques tels que des acides gras ou des alcools possédant de longues chaînes carbonées à travers la dépolymérisation de la subérine (représenté ci-dessous). Particulièrement présente dans le liège, celle-ci est constituée de glycérides disposés en lamelles. Les glycérides sont des unités glycérol estérifiées par des acides gras (acides à longues chaînes aliphatiques) ou par des lignols oxydés. Ces lamelles de subérine sont liées de façon covalente à la paroi de la cellule végétale qui n'est autre que de la lignine.

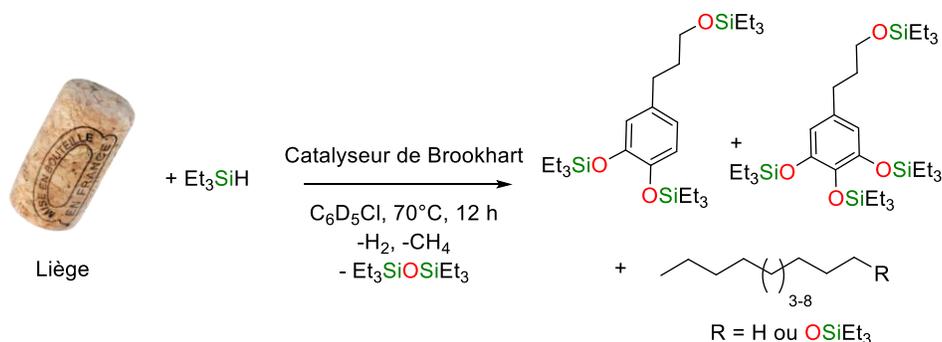


La structure de la subérine.

Dans les conditions opératoires similaires à la dépolymérisation de la lignine de pin, *i.e.* en présence d'hydrosilanes à 70°C dans le chlorobenzène avec 10 m% de catalyseur d'iridium, le liège provenant d'un bouchon de champagne (sous forme de poudre fine) réagit rapidement pour donner une solution orange limpide. Les spectres RMN du proton et du carbone indiquent clairement la formation de composés mono-aromatiques et de composés à chaînes aliphatiques. Des études plus approfondies de cette réaction sont nécessaires pour déterminer si, comme pour la dépolymérisation du **PLA**, une sélectivité entre les alcools silylés et les alcanes peut être obtenue avec un contrôle fin de la température. Ces composés aliphatiques pourraient

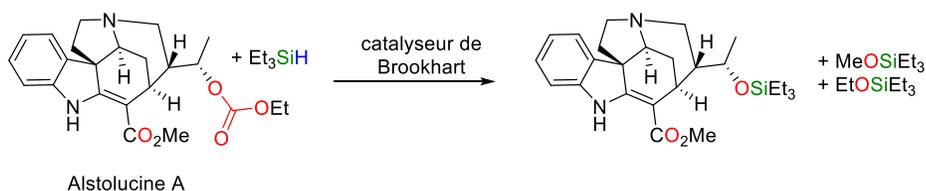
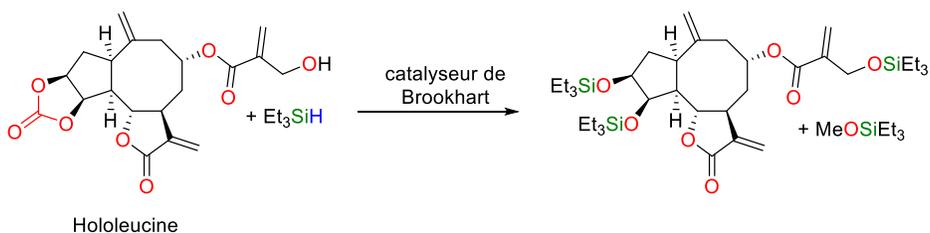
Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

avantageusement remplacer le pétrole pour la production de cires dont l'intérêt industriel est multiple (cosmétique, mécanique ...).¹²



Dépolymérisation réductrice de liège (constitué de subérine) promue par le catalyseur de Brookhart en présence d'hydrosilanes.

Un autre aspect de l'hydrosilylation par le catalyseur de Brookhart serait la réduction sélective de carbonates organiques vis-à-vis d'autres fonctions oxygénées. Une telle sélectivité pourrait être mise à profit dans la (dé)fonctionnalisation tardive dans le domaine de la synthèse totale¹³ ou encore pour la modification de produits naturels afin d'étudier leurs différents effets pharmacologiques.¹⁴ A titre d'exemple, deux molécules naturelles, l'hololeucine et l'alstolucine A sont deux composés ayant des effets pharmacologiques importants. On pourrait envisager de réduire sélectivement les fragments carbonates dans toucher aux groupements esters avec le système de Brookhart pour obtenir des dérivés dont les effets médicaux seraient à déterminer.

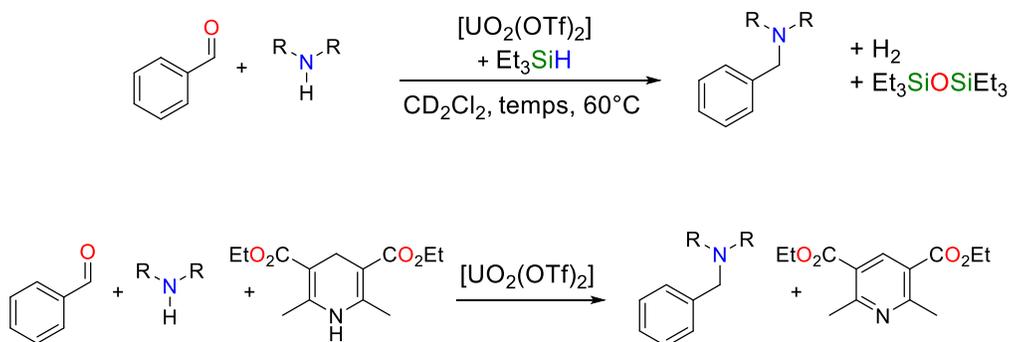


Exemples de molécules naturelles contenant des carbonates et prévision de leur réactivité en hydrosilylation promue par le catalyseur de Brookhart.

Le système uranyle/hydrosilanes

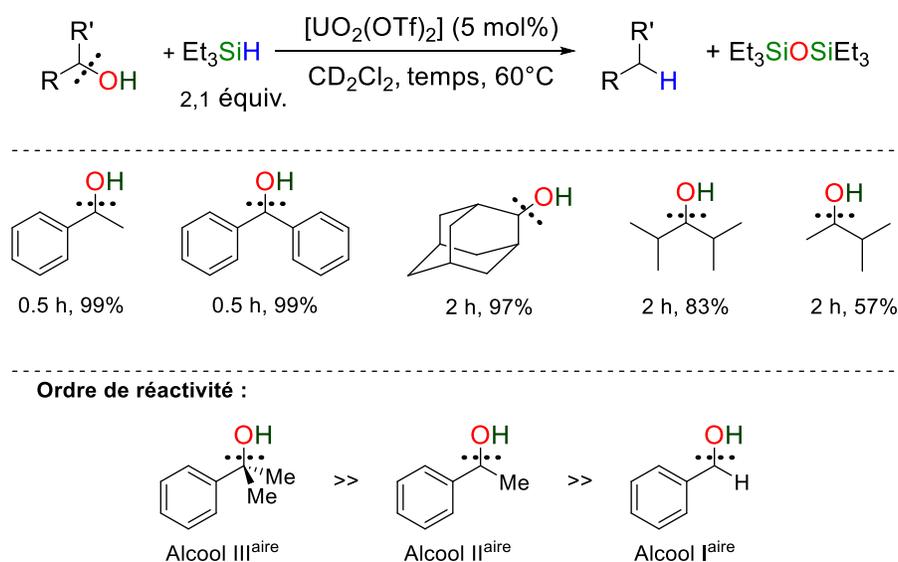
Nous avons montré que l'ion uranyle $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$ est un catalyseur efficace pour la réduction d'aldéhydes en éthers symétriques. Les mêmes réactivités et sélectivité sont observées avec des complexes triflates de métaux trivalents tels que le scandium, l'aluminium, etc.¹⁵ Ces réactivités similaires suggèrent que l'ion uranyle pourrait promouvoir d'autres réactions telles que des aldolisations, des réactions de Friedel-Craft ainsi que des Diels-Alder.¹⁶ Il serait également intéressant d'approfondir l'étendue des réductions catalysées par $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$. Par exemple, l'hydrosilylation pourrait être envisagée pour d'autres substrats tels que des imines pour donner les amines correspondantes. Le développement de l'amination réductrice d'aldéhydes en présence d'hydrosilanes serait également intéressant. Le catalyseur aurait un double rôle favorisant à la fois la condensation de l'amine sur l'aldéhyde et la réduction de l'imine ainsi formée.

Par analogie avec $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, il est possible d'envisager l'amination réductrice d'aldéhydes avec un ester de Hantzsch comme réducteur, comme représenté ci-dessous.¹⁷



Il est remarquable que l'hydrosilylation d'aldéhydes en éthers symétriques implique la réduction de liaisons π $\text{C}=\text{O}$ mais également la coupure d'une liaison $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$. Cette hydrosilylation de liaisons suggère la possibilité de réduire des liaisons C-O d'éthers ou d'alcools en augmentant la charge catalytique et/ou la température du milieu réactionnel. La réaction d'hydrosilylation d'alcools a donc été engagée avec 5 mol% de $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$ avec l'alcool benzylique et du triéthylsilane (2,1 équiv.). En 0,5 h à 60°C , la désoxygénation de l'alcool est quantitative pour donner l'éthylbenzène et le siloxane. Plusieurs autres substrats ont été réduits efficacement avec ce système.

Il est remarquable que la vitesse de réduction des alcools tertiaires soit supérieure à celle des alcools secondaires et des alcools primaires (voir ci-dessous). A titre de comparaison, $B(C_6F_5)_3$ affiche un ordre de réactivité inverse : alcools primaires \gg alcools secondaires $>$ alcools tertiaires. Dans le cas de $B(C_6F_5)_3$, cette sélectivité est régie par la réactivité des alcools avec le silylium. L'alcool primaire étant le plus réactif, il est réduit en premier par rapport aux alcools secondaires et tertiaires. Ces constatations semblent confirmer que ces deux catalyseurs n'empruntent pas les mêmes voies réactionnelles ni le même mécanisme d'activation de l'hydrosilane.



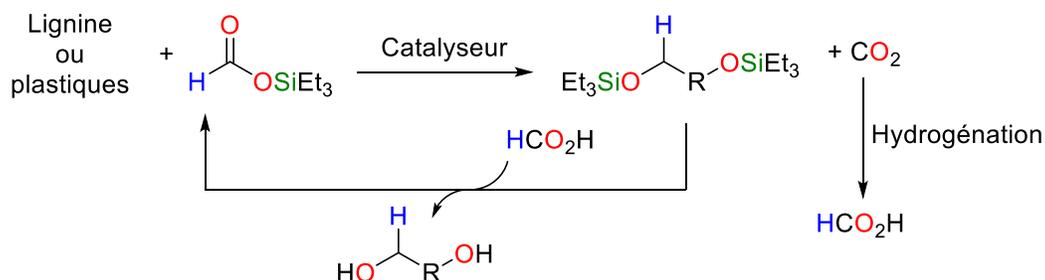
Remplacement des hydrosilanes par des sources renouvelables d'hydrures.

Les hydrosilanes sont des réducteurs efficaces et pratiques pour la réduction de fonctions oxygénées. Nous avons montré dans ces travaux que ces réducteurs facilitent des réductions difficiles comme celles de polymères naturels et manufacturés.

Cependant, les hydrosilanes présentent des inconvénients non-négligeables pour le développement de procédés durables. Tout d'abord, ils génèrent des déchets tels que les siloxanes, ou encore des fluorosilanes après hydrolyse des éthers de silyles pour récupérer les alcools correspondants. Ces sous-produits sont rarement valorisables. De plus, la production

d'hydrosilanes est énergivore car elle implique la réduction d'oxyde de silicium (Si-O-Si-) en Si⁰. Il faut par la suite ré-oxyder ce Si⁰ afin de fonctionnaliser cet atome pour accéder enfin aux hydrosilanes.

Il faut donc de nouveaux réducteurs durables pour assurer la viabilité de la valorisation des polymères.¹⁸ L'hydrogène « vert » produit par électrolyse de l'eau, serait une alternative élégante aux hydrosilanes. L'acide formique pourra aussi être considéré comme une source verte d'hydrures pour la dépolymérisation de la lignine et des plastiques.¹⁹ Récemment, notre groupe a développé un substitut aux hydrosilanes : les formates de silicium.²⁰ Ceux-ci ont permis l'hydrosilylation par transfert efficace d'aldéhydes en alcools silylés avec un catalyseur de ruthénium. Le développement de ce nouveau système de réduction, pourrait permettre, à terme, de réduire des esters, des carbonates ou encore des éthers. Dans ce cas, les formates de silicium pourront être appliqués à des polymères oxygénés.



L'avantage de ce type de réducteur est qu'il permet la recyclabilité du silicium. En présence d'acide formique, il est possible d'hydrolyser les éthers de silyle pour donner l'alcool et reformer le formate de silicium. De plus, le seul sous-produit de la réaction est le CO₂. Celui-ci peut être hydrogéné pour donner de l'acide formique permettant de conserver la matière carbonée engagée dans ces réactions.

Références

1. E. Feghali and T. Cantat, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 862-865.
2. E. Feghali and T. Cantat, *ChemSusChem*, **2015**, *8*, 980-984.
3. E. Feghali, G. Carrot, P. Thuery, C. Genre and T. Cantat, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, *8*, 2734-2743.
4. L. L. Adduci, M. P. McLaughlin, T. A. Bender, J. J. Becker and M. R. Gagne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 1646-1649.
5. S. Park and M. Brookhart, *Organometallics*, **2010**, *29*, 6057-6064.
6. J. Yang, P. S. White, C. K. Schauer and M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *120*, 4209-4211.
7. J. Yang, P. S. White and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17509-17518.
8. T. Robert and M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 5216-5218.
9. S. Park and M. Brookhart, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3643-3645.
10. M. P. McLaughlin, L. L. Adduci, J. J. Becker and M. R. Gagne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 1225-1227.
11. Thèse de Thorsten vom Stein, Université technique de Rhénanie-Westphalie à Aix-la-Chapelle (RWTH Aachen University), 2016. <https://publications.rwth-aachen.de/record/459448/files/5211.pdf>
12. A. Deneyer, T. Renders, J. Van Aelst, S. Van den Bosch, D. Gabriëls and B. F. Sels, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2015**, *29*, 40-48.
13. T. Cernak, K. D. Dykstra, S. Tyagarajan, P. Vachal and S. W. Krska, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 546-576.
14. H. Zhang, H.-B. Liu and J.-M. Yue, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 883-898.
15. P. Bach, A. Albright and K. K. Laali, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, *2009*, 1961-1966.
16. S. Kobayashi, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, *1999*, 15-27.
17. T. Itoh, K. Nagata, A. Kurihara, M. Miyazaki and A. Ohsawa, *Tet. Lett.*, **2002**, *43*, 3105-3108.
18. C. Chauvier and T. Cantat, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 2107-2115.
19. Clément Chauvier. Nouvelles réactions d'hydroboration et d'hydrosilylation par transfert avec des réducteurs renouvelables à base d'acide formique. Catalyse. Université Paris-Saclay, 2017. Français. <NNT : 2017SACLS359> . <tel-01910806>
20. C. Chauvier, P. Thuery and T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 14096-14100.

Partie
Expérimentale

Partie expérimentale

General considerations

Syntheses and manipulations of the compounds were conducted under ultra-high purity argon atmosphere with rigorous exclusion of air and water, using Schlenk-vessel and vacuum-line techniques and/or glove boxes. Glassware was dried overnight at 75 °C before use. The ^1H , and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded on a Bruker DPX 200 MHz instrument and referenced internally using the residual protio solvent resonances relative to tetramethylsilane (δ 0). Unless otherwise noted, reagents were purchased from commercial suppliers and the liquids dried over 4 Å molecular sieves prior to use. Molecular sieves (Aldrich) were activated by drying under dynamic vacuum at 250 °C for 48 h. The reagents used for lignin extractions were: acetic acid (\geq 99.85 %), formic acid (\geq 96.0 %), ethanol (\geq 99.8 %), methanol (99.8 %), acetone (99.5 %) and HCl (37%). Dichloromethane (and $d_2\text{-CH}_2\text{Cl}_2$) and chlorobenzene (and $d_5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) were dried over CaH_2 and distilled before use. Deuterated solvents were obtained from Eurisotop and the non-deuterated organic solvents from Carlo Erba. The hydrosilanes and siloxanes (Et_2SiH_2 , Ph_3SiH , Ph_2SiH_2 , $(\text{EtO})_3\text{SiH}$, PMHS and TMS) were purchased from Aldrich, stored in the gloves box and used without further purification. 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 x 0.25 mm x 0.25 μm). $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ was supplied from Aldrich, degassed and stored under argon in the gloves box. Brookhart's catalyst was synthesized from reported procedure but hydride abstraction to form the cationic species $[(^t\text{BuPOCOP})\text{IrH}(\text{THF})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($^t\text{BuPOCOP} = 1,3\{^t\text{Bu}_2\text{PO}\}_2(\text{C}_5\text{H}_3)$; [**1**] $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $M = 1351$ g/Mol) was carried out in THF instead of acetone.¹ Compounds **5a** and **5b** were prepared according to the method of Ellman *et al.*² Compounds **7** and **9** were synthesized following literature.¹ Softwood and hardwood lignin samples were extracted from wood sawdust following Formacell process described by Delmas *et al.*² In all cases, wood sawdust were used as starting materials and dried overnight under vacuum at 60 °C before use. In all cases, sawdust pieces had a length less than 2 cm and a thickness of less than 0.1 cm.

Methane was observed *in situ* in ^1H NMR but not quantified.

Methane: ^1H NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) $\delta_{\text{H}}(\text{ppm}) = 0.15$ (s)

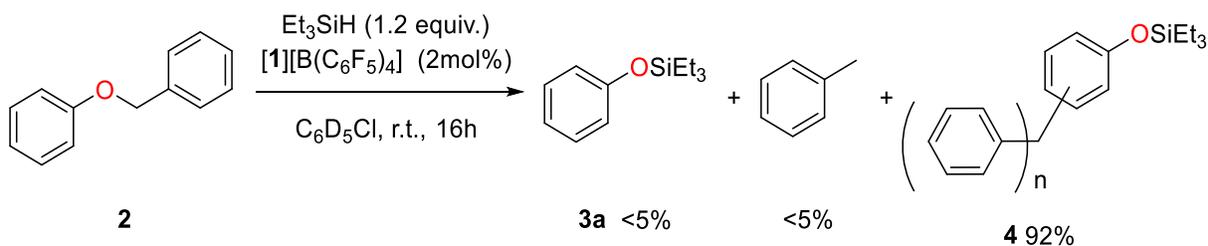
Siloxane was observed *in situ* in ^{13}C NMR but not quantified. (^1H NMR observation is not possible because Et_3Si signals of the silylated ether ROSiEt_3 and the hydrosilane Et_3SiH are overlapping)

$\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$: ^{13}C NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) $\delta_{\text{C}}(\text{ppm}) = 6.8, 6.5$.

The hydrosilanes and siloxanes (Et_3SiH , Ph_3SiH , **PMHS** and **TMDS**) were purchased from Aldrich, stored in the gloves box and used without further purification. was carried out in THF instead of acetone. ¹ Polymers such as polycaprolactone (**PCL**), poly(lactic acid) (**PLA**), polydioxanone (**PDO**), polyethylene(succinate) (**PES**), poly(bisphenol A carbonate) (**PC-PBA**) and poly(propylene carbonate) (**PPC**), were purchased from Aldrich, stored in the gloves box and used without further purification. Polyethylene terephthalate (**PET**) sawdust were obtained from a used Evian® water bottle and undertook in reaction without additional treatment. Poly(vinyl chloride) PVC was obtained from a line pipe.

Supporting information of Chap. I

Typical procedures for the catalytic hydrosilylation of lignin model molecules

Hydrosilylation of (benzyloxy)benzene (2)

In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiH (19.1 μL , 0.12 mmol, 1.2 equiv.) and mesitylene (13.9 μL , 0.10 mmol, 1.0 equiv., used as an internal standard) were added to a mixture of **2** (18.2 mg, 0.10 mmol, 1.0 equiv.) and $[\mathbf{1}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2.7 mg, 0.002 mmol, 2.0 mol%) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The clear orange solution was stirred at RT for 16 h during which no change of color was observed. The reaction was monitored by ^1H NMR and the spectra showed the formation of the ortho-isomer (2-benzylphenoxy)triethylsilane **4** as the major product (ratio ortho/para: 9/1) together with triethyl(phenoxy)silane **3a** (<5%) and toluene (<5%).

Characterization of triethyl(phenoxy)silane (3a)

^1H NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 298 K) δ_{H} (ppm): 7.22 (dd, 2H, $^3J = 8.0$ Hz and 7.8 Hz, H_2); 6.93 (t, 1H, $^3J = 8$ Hz, H_1); 6.85 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, H_3), 0.99 (t, 9H, $^3J = 8$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Si}$); 0.74 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-Si}$); ^{13}C NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 298 K) δ_{C} (ppm) : 155.6, 129.5, 121.3, 120.0, 6.4, 4.9. **SM-EI (m/z)**: 209 (8), 208 (46), 180 (25), 179 (100), 152 (24), 151 (98), 149 (10), 123 (64), 121 (46), 79 (12), 77 (28).

Characterization of (2-benzylphenoxy)triethylsilane (o-4)



$^1\text{H NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 298 K) $\delta_{\text{H}}(\text{ppm}) = 7.38\text{--}6.89$ (m, 9H, ArH), 4.26 (s, 2H, CH_2), 1.17 (t, 9H, $^3J = 8$ Hz, $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--Si}$), 0.96–0.71 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{--Si}$); ^{13}C

NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 298 K) $\delta_{\text{C}}(\text{ppm}) = 153.7, 140.2, 131.0, 129.6, 129.0, 128.5,$

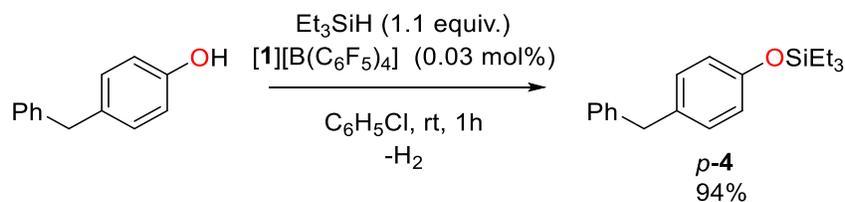
127.4, 125.9, 121.3, 118.4, 36.7, 6.74, 5.40.

NB: The products *o*-**4** and *p*-**4** can easily be identified in ^{13}C NMR by the distinct chemical shift of the methylene groups: $\delta_{\text{C}}[-\text{CH}_2- (\textit{o}\text{-}\mathbf{4})] = 36.7$ and $\delta_{\text{C}}[-\text{CH}_2- (\textit{p}\text{-}\mathbf{4})] = 41.3$.

The mixture of the ortho and the para isomer of the (benzylphenoxy)triethylsilane **4** could not be separated by classical flash chromatography on silica gel. Consequently, the isomers of **4** have been synthesized independently:

In a 10 mL round bottom flask equipped with a magnetic stirring bar under inert atmosphere, Et_3SiH (176 μL , 127.9 mg, 1.1 mmol, 1.1 eq.) was added to 2-(benzyl)phenol or 4-(benzyl)phenol (184 mg, 1 mmol, 1 eq.) and **[1]** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (5.0 mg, 4 μmol , 0.03 mol%) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (2 ml). The mixture was stirred at room temperature until the end of the gas release (1h). The solvent was then evaporated off under vacuum and the crude solid residue purified by flash chromatography on silica gel (using a pentane/AcOEt (95:5) mixture as eluent). Evaporation of the solvents of the collected fractions afforded pure *p*-**4** or *o*-**4** in 94% and 92% yield respectively.

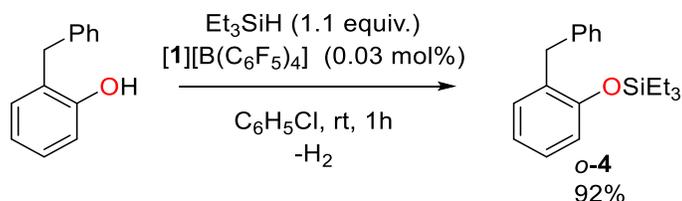
Partie expérimentale



Characterization of (4-benzylphenoxy)triethylsilane (p-4)

Colorless oil, 281 mg, 94% yield

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K) δ_{H} (ppm) : δ 7.34 - 7.19 (m, 5H), 7.07 (d; 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 6.80 (d; 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 3.92 (s; 2H), 1.02 (t, 9H, $^3J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.74 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-Si}$).; $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K) δ_{C} (ppm) : 154.28, 142.21, 134.44, 130.12, 129.15, 128.78, 126.32, 120.19, 41.44, 6.81, 5.28.



Characterization of (2-benzylphenoxy)triethylsilane (o-4)

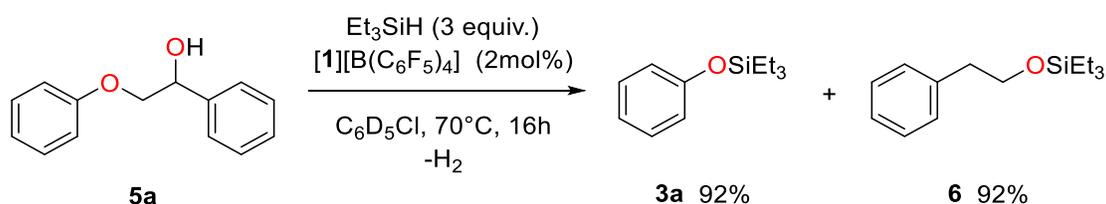
Limpid brown oil, 275 mg, 92 % yield

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K) δ_{H} (ppm) = 7.35 - 7.21 (m, 5H), 7.18 - 7.11 (m, 2H), 6.96 - 4.87 (m; 2H), 4.02 (s, 2H), 1.03 (t, $J = 7.6$ Hz, 9H), 0.93 - 0.70 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K) δ_{C} (ppm) = 154.1, 141.8, 132.2, 131.1, 129.3, 128.6, 127.7, 126.2, 121.4, 118.7, 36.7, 6.9, 5.7.

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{OSi}^+$ 299.1826; found : 299.1834.
 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{OSiNa}^+$ 321.1645; found : 321.1644.

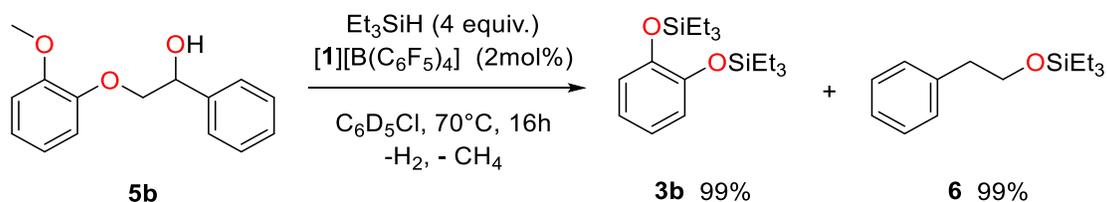
Hydrosilylation of 2-phenoxy-1-phenylethan-1-ol (5a)



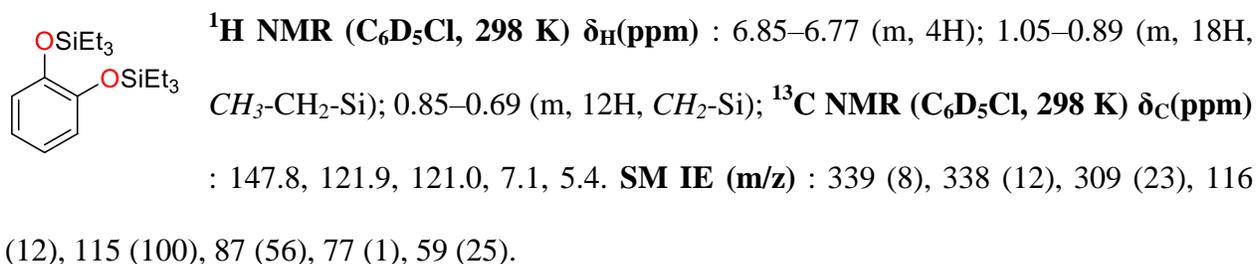
In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiH (47.8 μL , 0.3 mmol, 3.0 equiv.) and mesitylene (13.9 μL , 0.10 mmol, 1.0 equiv., used as an internal standard) were added to a mixture of **5a** (21.4 mg, 0.10 mmol, 1.0 equiv.) and $[\mathbf{1}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2.7 mg, 0.002 mmol, 2.0 mol%) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The clear orange solution was stirred until complete dissolution of the starting materials and the end of the gas release. The tube was then heated at 70°C for 16 h without any change of color. The reaction was monitored by ^1H NMR and the spectra showed only the formation of triethyl(phenoxy)silane **3a** (92%) and triethyl(phenylethoxy)silane **6** (92%). The ^1H NMR yields of compounds **3a** and **6** were confirmed with GC-MS analyses.

Characterization of triethyl(phenylethoxy)silane (6)

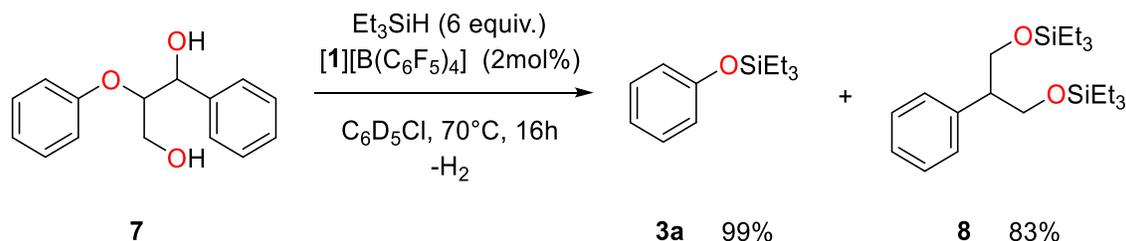
^1H NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 298 K) $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$: 7.32–7.15 (m, 5H); 3.83 (t; 2H, $^3J = 7.5$ Hz, H_1); 2.85 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, H_2), 0.97 (t, 9H, $^3J = 8$ Hz, CH_3 - CH_2 -Si); 0.58 (m, 6H, CH_2 -Si); ^{13}C NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 298 K) $\delta_{\text{C}}(\text{ppm})$: 140.1, 129.9, 128.9, 126.8, 64.1, 39.9, 7.3, 5.1. **SM-EI (m/z)**: 208 (19), 207 (100), 179 (7), 161 (12), 117 (10), 115 (7), 105 (23), 103 (12), 87 (11), 75 (21), 59 (10), 47 (6).

Hydrosilylation of 2-(2-methoxyphenoxy)-1-phenylethan-1-ol (5b)

In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiH (63.8 μL , 0.4 mmol, 4.0 equiv.) and mesitylene (13.9 μL , 0.10 mmol, 1.0 equiv., used as an internal standard) were added to a mixture of **5b** (24.4 mg, 0.10 mmol, 1.0 equiv.) and $[\mathbf{1}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2.7 mg, 0.002 mmol, 2.0 mol%) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The clear orange solution was stirred until complete dissolution of the reagents and the end of the gas release. The tube was then heated at 70°C for 16 h without any change of color. The reaction was monitored by ^1H NMR and the spectrum showed the quantitative formation of 1,2-bis((triethylsilyl)oxy)benzene **3b** and triethyl(phenylethoxy)silane **6**. The ^1H NMR yields of compounds **3b** and **6** were confirmed with GC-MS analyses.

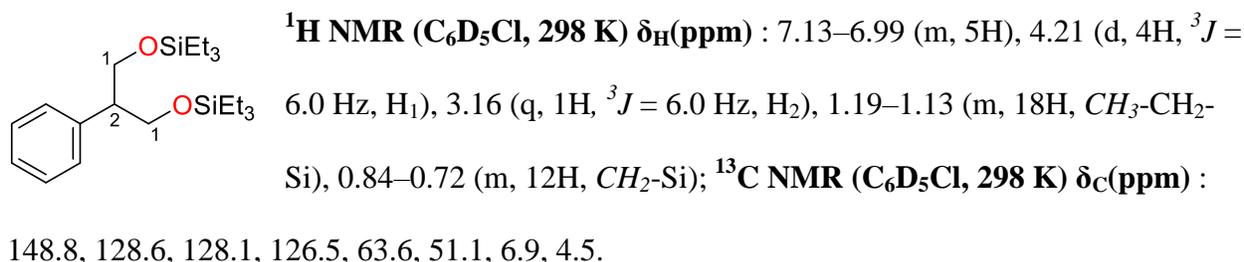
Characterization of 1,2-bis((triethylsilyl)oxy)benzene (3b)

Reaction of hydrosilylation of 2-phenoxy-1-phenylpropane-1,3-diol (7)

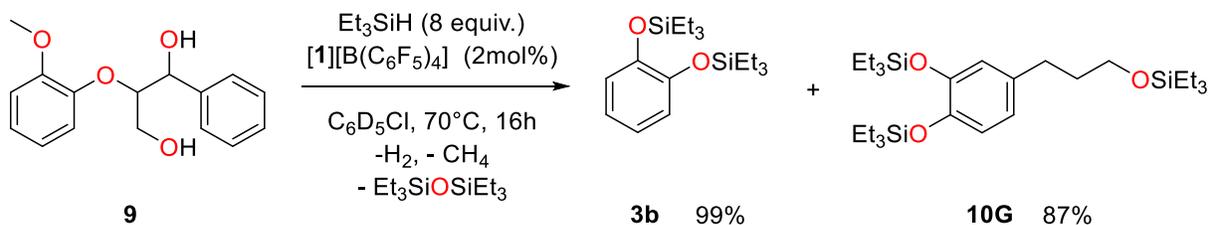


In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiH (95.7 μL , 0.6 mmol, 6.0 equiv.) and mesitylene (13.9 μL , 0.10 mmol, 1.0 equiv., used as an internal standard) were added to a mixture of **7** (24.4 mg, 0.10 mmol, 1.0 equiv.) and $[\mathbf{1}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2.7 mg, 0.002 mmol, 2.0 mol%) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The clear orange solution was stirred until complete dissolution of the starting materials and the end of the gas release. The tube was then heated at 70°C for 16 h without any change of color. The reaction was monitored by ^1H NMR and the spectra showed the quantitative formation of triethyl(phenoxy)silane **3a** and of 2-methylhydroxy-1-phenylethanol **8** (83%) with traces of triethyl(3-phenylpropoxy)silane. The yield of **3a** was quantitative according to GC/MS analysis.

Characterisation of 2-methylhydroxy-1-phenylethanol (8)



Hydrosilylation of 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)propane-1,3-diol (9)



In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiH (127.6 μL , 0.8 mmol, 8.0 equiv.) and mesitylene (13.9 μL , 0.10 mmol, 1.0 equiv., used as an internal standard) were added to a mixture of **9** (33.4 mg, 0.10 mmol, 1.0 equiv.) and $[\mathbf{1}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2.7 mg, 0.002 mmol, 2.0 mol%) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The clear orange solution was stirred until complete dissolution of the starting materials and the end of the gas release. The tube was heated at 70°C for 16 h without any change of color. The reaction was monitored by ^1H NMR and the spectra showed the quantitative formation of 1,2-bis((triethylsilyl)oxy)benzene **3b** and **10G** (87%). The ^1H NMR yields of compounds **3b** and **10G** were confirmed with GC-MS analysis.

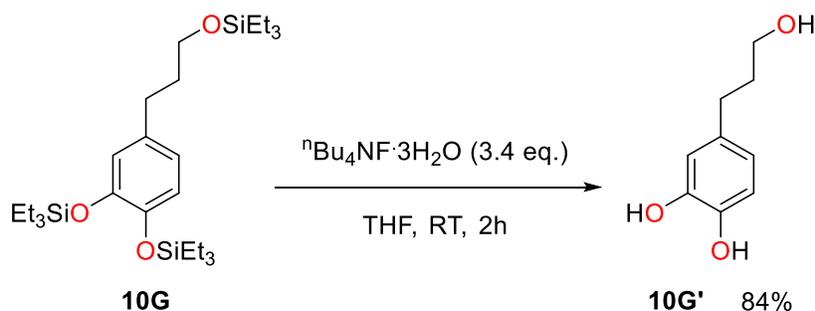
Characterization of compound 10G

^1H NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 298 K) δ_{H} (ppm) : 7.13–6.99 (m, 3H); 3.83 (t, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, H_1); 2.84 (t, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, H_3), 2.03 (q, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, H_2), 1.23–1.16 (m, 27H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Si}$); 0.82–0.70 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{-Si}$); ^{13}C NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 298 K) δ_{C} (ppm) : 147.7, 145.2, 136.5, 121.7, 121.3, 120.7, 62.0, 35.0, 31.7, 6.9, 6.8, 5.2, 5.2, 4.8. **SM IE (m/z)**: 511 (8), 510 (18) 337 (19), 235 (24), 207 (36), 116 (10), 115 (84), 89 (31), 88 (10), 87 (100), 86 (5), 59 (34), 32 (16).

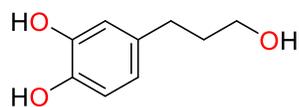
Typical procedure for the hydrolysis of silylated aromatic compounds

The procedure for the hydrolysis of silylated aromatic compounds **10G** and **10S** are identical and the reaction is exemplified with compound **10G**, as followed :

Under inert atmosphere (Argon), ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.08 g; 3.4 mmol, 3.4 equiv.) was added slowly to a solution of **10G** (511.0 mg; 1.0 mmol, 1 equiv.) in 4 mL of THF. The colorless solution was stirred at room temperature. After for 2 h, the solvent was evaporated off under vacuum and the solid residue was chromatographed on a silica gel column by using a mixture of pentane and ethyl acetate as eluent (2:8 pentane/AcOEt). Compound **10G'** was obtained pure as a colorless oil (141.3 mg; 0.9 mmol; 84 %).



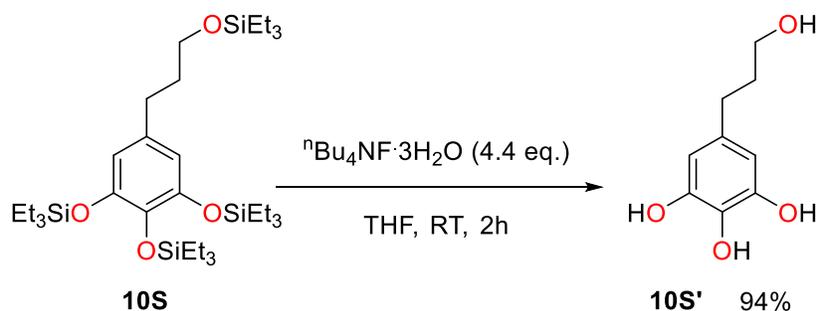
Characterization of compound 10G'



${}^1\text{H NMR}$ (D_2O , 298 K) $\delta_{\text{H}}(\text{ppm}) = 6.88\text{-}6.57$ (3H, m, Ar-H), 4.79 (3H, br.s, OH), 3.54 (2H, t, ${}^3J = 6.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.50 (2H, t, ${}^3J = 7.6$ Hz, Ar- CH_2), 1.75 (2 H, quint, ${}^3J = 6.9$ Hz, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

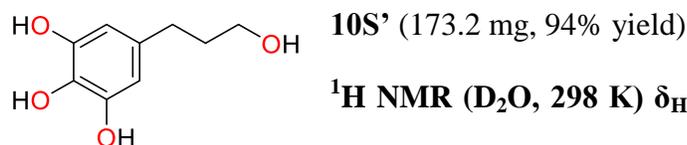
${}^{13}\text{C NMR}$ (D_2O , 298 K) $\delta_{\text{C}}(\text{ppm}) = 143.9, 141.8, 135.3, 120.6, 116.2, 61.1, 33.3, 30.6$

Partie expérimentale



From **10S** (640.0 mg; 1.0 mmol, 1 equiv.) with ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.4 mg; 4.4 mmol, 4.4 equiv.)

Characterization of compound (10S')

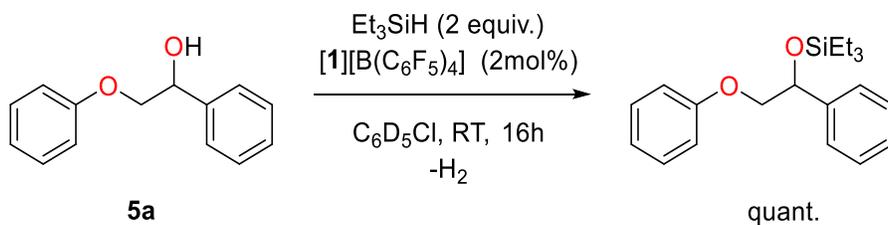


${}^1\text{H NMR}$ (D_2O , 298 K) δ_{H} (ppm) = 6.36 (2H, s, Ar-H), 4.79 (4H, br.s, OH), 3.54 (2H, t, ${}^3J = 6.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.45 (2H, t, ${}^3J = 7.5$ Hz, Ar- CH_2), 1.73 (2 H, quint, ${}^3J = 7.1$ Hz, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

${}^{13}\text{C NMR}$ (D_2O , 298 K) δ_{C} (ppm) = 145.4, 135.1, 130.0, 108.1, 61.1, 33.2, 30.8

Supplementary equations

Attempts of reduction of 5a at room temperature

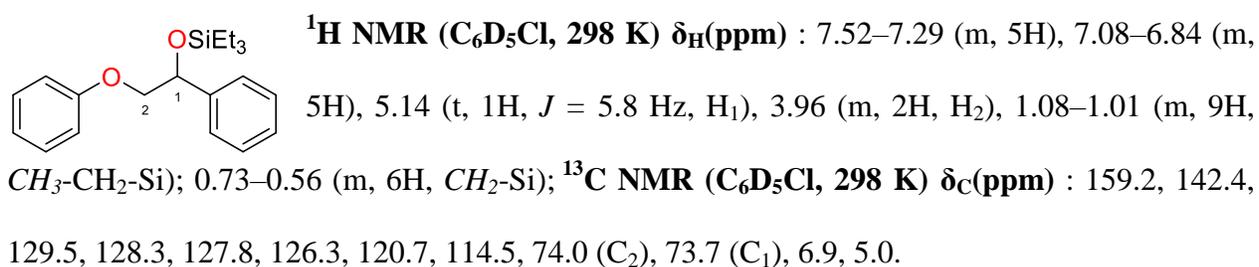


In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiH (34.4 μL , 0.2 mmol, 2.0 equiv.) and mesitylene (13.9 μL , 0.10 mmol, 1.0 equiv., used as an internal standard) were added to a mixture of **5a** (21.4 mg, 0.10 mmol, 1.0 equiv.) and $[\mathbf{1}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2.7 mg, 0.002 mmol, 2.0

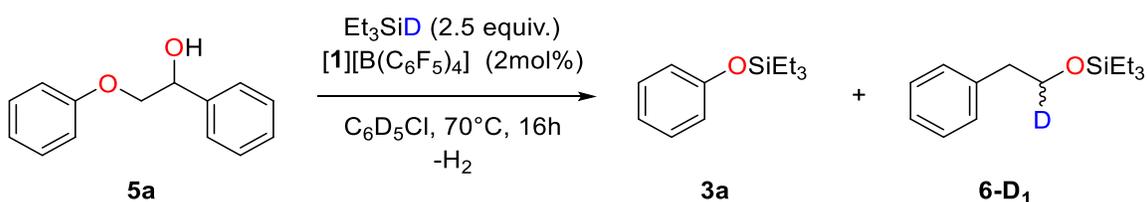
mol%) in C_6D_5Cl (0.3 mL). The clear orange solution was stirred for 16 h at RT without any change of color. The reaction was monitored by 1H NMR and ^{13}C NMR and the spectra showed only the quantitative formation of the silylated derivative of **5a**.

In order to further reduce compound **5a**, as in equation 2, heating for hours at $70^\circ C$ is required. This is consistent with the findings of Brookhart *et al.* for bulky substrates.ⁱ

Characterisation of triethyl(2-phenoxy-1-phenylethoxy)silane



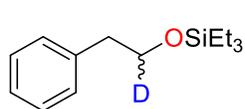
Labelling experiments on 5a with Et_3SiD



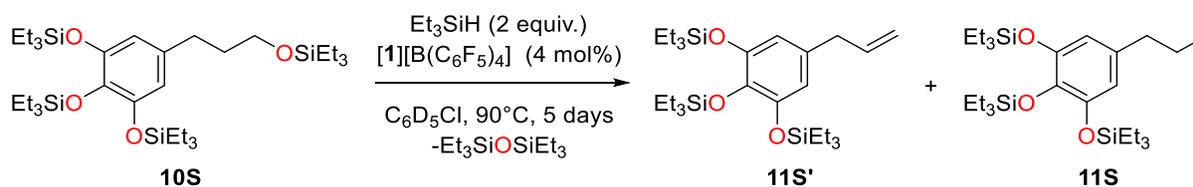
In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiD (29.2 mg, 0.25 mmol, 2.5 equiv.) and mesitylene (13.9 μL , 0.10 mmol, 1.0 equiv., used as an internal standard) were added to a mixture of **5a** (21.4 mg, 0.10 mmol, 1.0 equiv.) and **[1][B(C₆F₅)₄]** (2.7 mg, 0.002 mmol, 2.0 mol%) in C_6D_5Cl (0.3 mL). The clear orange solution was stirred for 16 h without any change of

color. The reaction was monitored by ^1H NMR and ^{13}C NMR and the spectra showed only the quantitative formation of the labelled derivative **6-D₁**.

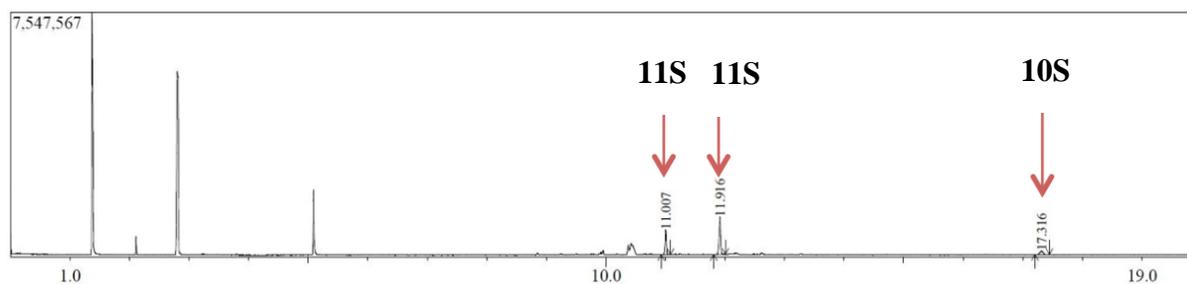
Characterisation of triethyl(2-phenyloxy-1-phenylethoxy)silane (6-D₁)



^1H NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 298 K) δ_{H} (ppm) : 7.32–7.15 (m, 5H); 3.83 (broad t; 1H, $^3J = 6.6$ Hz, HD); 2.85 (broad d, 2H, $^3J = 6.6$ Hz, H), 0.97 (t, 9H, $^3J = 8$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Si}$); 0.58 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-Si}$); ^{13}C NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 298 K) δ_{C} (ppm) : 140.1, 129.9, 128.9, 126.8, 64.3 ($^2J_{\text{C-D}} = 20$ Hz), 39.9, 7.3, 5.1.

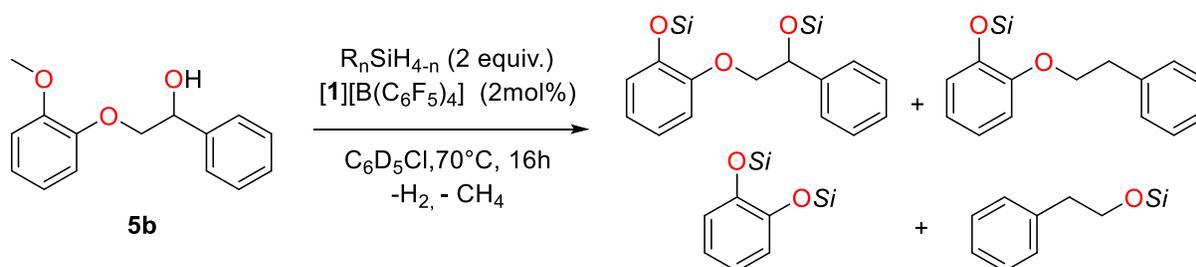
Catalytic reduction of 10S into 11S and 11S' with Et₃SiH

In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiH (16 μL , 0.1 mmol, 2 equiv.) was added to a mixture of **10S** (32 mg, 0.05 mmol, 1.0 equiv.) and $[1][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2.7 mg, 0.002 mmol, 4.0 mol%) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The clear orange solution was stirred 5 days at 90°C without any change of color. Reduction to the propylcatechol derivatives **11S'** and **11S** was effective but the reaction incomplete. As observed by Brookhart *et al*, elimination of Et_3SiOH on the pendant chain produced the corresponding alkene that can be further reduced into **11S** by the neutral $[(^t\text{BuPOCOP})\text{IrH}_2]$ dihydride complex formed *in situ*.ⁱⁱ NMR and GC-MS spectra confirmed the formation of compounds **11S** (tr = 11.916 minutes) and **11S'** (tr = 11.007 minutes). However, purification of **11S'** and **11S** compounds by flash chromatography on a column was difficult due to their similar chemical properties.

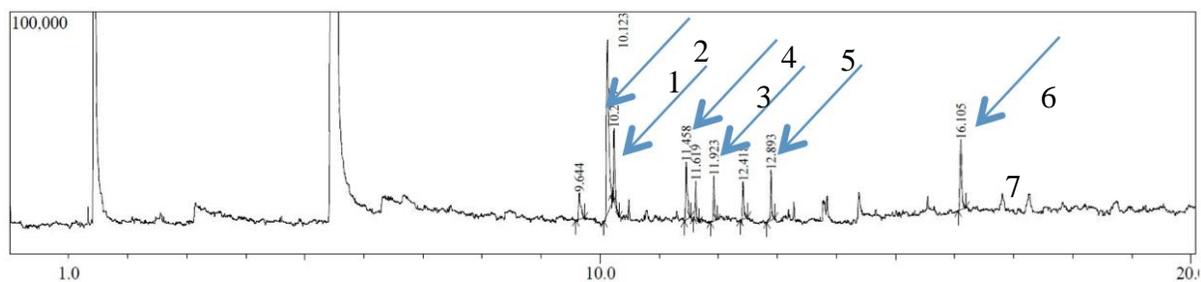


11S': SM IE (m/z): 508 (21), 365, 364 (25), 363 (42), 336 (18), 335 (29), 116 (7), 115 (54), 88 (10), 87 (100), 59 (43).

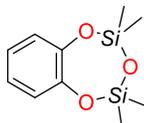
11S: SM IE (m/z): 510 (8), 339 (27), 338 (35), 337 (32), 116 (10), 115 (82), 88 (9); 87 (100), 59 (36).

Reduction of model **5b** with a variety of hydrosilanes

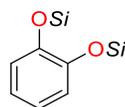
Compound **5b** was treated under the conditions of equation 4 with a variety of hydrosilanes (Et_2SiH_2 , Ph_3SiH , Ph_2SiH_2 , $(\text{EtO})_3\text{SiH}$, PMHS and TMDs). The n values and the number of equiv. silane correspond to 4 Si-H per molecule of **5b**. Its hydrosilylation was observed by NMR spectroscopy which spectra showed the formation of an intricate mixture of silylated products impeding the determination of the yields.



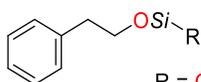
1



2

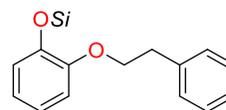


3,4,

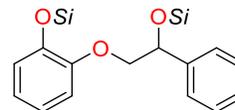


$R = \text{OSiHMe}_2$
 $\text{OSiMe}_2, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}, \dots$

5



6



7 Friedel-Craft alkylation products

Typical procedures for the catalytic hydrosilylation of lignins

Typical procedures for the catalytic hydrosilylation of softwood lignins

The procedure is detailed for the conversion of industrial pine lignin (extracted with the Formacell process) into **10G** by using Et_3SiH as reductant. Norway spruce, Lebanese cedar and Pacific red cedar similarly afforded compound **10G** in yields ranging from 11 to 120 wt%. In the same manner, hardwood lignin of the evergreen oak, hybrid plane, common beech and black poplar essences gave the two compounds **10G** and **10S** in yields varying from 20 to 42 wt% and 61 to 130 wt%, respectively.

In a 50 mL round bottom flask equipped with a magnetic stirring bar under inert atmosphere, Et_3SiH (600 mg, 5.2 mmol, 300 wt% from lignin) was added to 200 mg of lignin (~0.2 mmol lignin ($M_n \sim 980$ g/mole, $N_{\text{aromatic}} = 5$), ~1.0 mmol of aromatic units) and **[1][B(C₆F₅)₄]** (40.0 mg, 0.03 mmol, 20 wt% from lignin) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (2 ml). The mixture was stirred at room temperature until complete dissolution of the starting materials and the end of the gas release. After 20 min, the solid has completely disappeared and the initial red-orange solution turned brown. The clear solution was then stirred at 70 °C for 24-48 h. The solvent was then evaporated off under vacuum and the crude solid residue purified by flash chromatography on silica gel (using pentane/ CH_2Cl_2 (8:2) mixture as the eluent). All the by-products and in particular the potential diaromatic molecules were retained in the column. Evaporation of the solvent (*ca* 500 ml) of the collected fractions afforded pure **10G** as a colorless oil (100 wt%, 202 mg).

Yields are given in weight percent (wt%) which correspond to the weight of silylated monolignols derivatives over the weight in lignin (wt of **10S** or **10G**)/(wt of lignin). (See Section VII.a)

Partie expérimentale

Optimization of the conditions for the industrial pine lignin

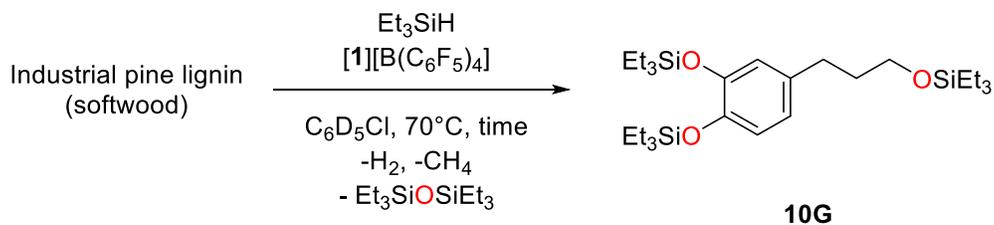
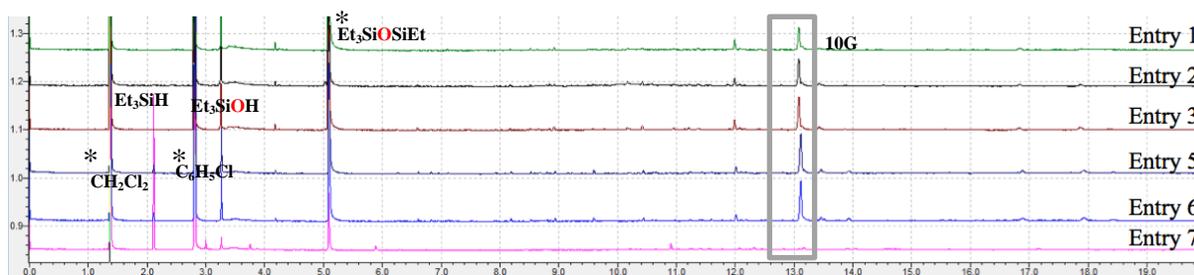


Table 1: Attempts at optimizing the depolymerization of industrial pine lignin. The tests have been led on 40 mg (≈ 0.2 mmol in aromatic units) of industrial pine lignin.

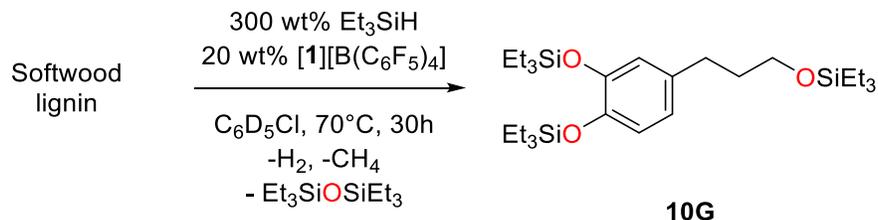
Entry	[1][B(C ₆ F ₅) ₄] (wt%)	Et ₃ SiH (wt%)	Temperature (°C)	Time (h)	10G (wt%) (GC Yield)
1 ^a	50	273	70	16	65
2 ^a	25	273	90	24	99
3 ^a	25	300	70	24	120
4 ^a	20	273	70	24	110
5 ^a	20	273	70	36	120
6 ^a	10	300	70	48	120
7 ^a	5	400	70	72	-

^a Detection of other unidentified volatile products



The optimal conditions for the depolymerization of industrial pine lignin were: 10 wt% of [1][B(C₆F₅)₄], 273 wt% of Et₃SiH, 70 °C, 48 h, solvent = C₆H₅Cl
The peak at 12 mn is not attributed.

Depolymerization of softwood lignins

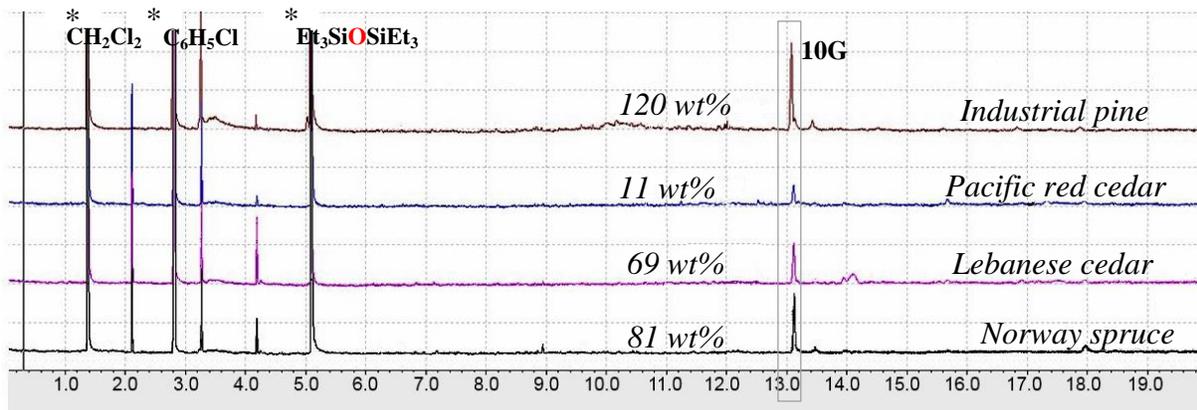


Results Summary of softwood lignin depolymerization

Softwood lignin	Et ₃ SiH (wt%)	10G (wt%)	Yield ^c
Industrial pine	300	120 ^a	46 %
Norway spruce	300	81 ^b	31 %
Lebanese cedar	300	69 ^a	27 %
Pacific red cedar	300	11 ^b	4 %

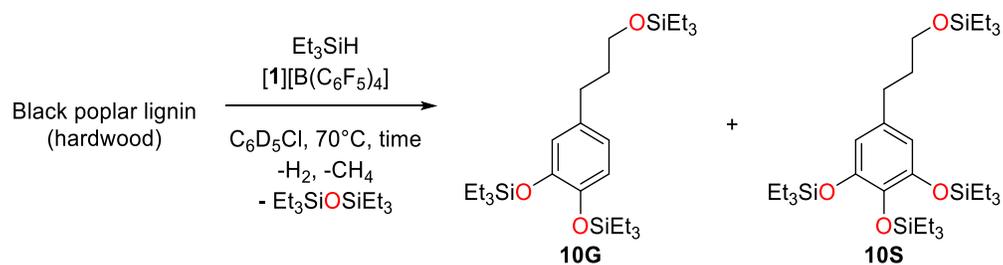
^a Detection of other unidentified volatile products. ^b No other major volatile products were detected. ^c Molar yield is calculated with respect to **10G** (see section VII.b).

GC-MS chromatograms of the crude depolymerization residues of softwood lignins obtained from Eq. 15



Partie expérimentale

Optimization of the depolymerization conditions for black poplar lignin

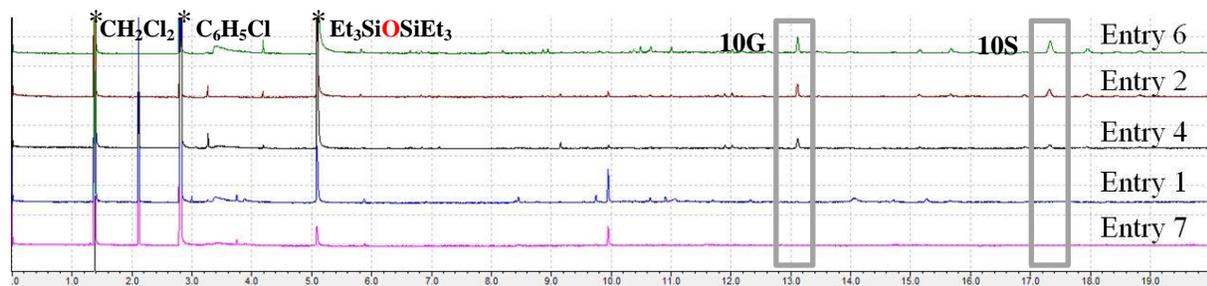


Attempts at optimization for depolymerization of black poplar lignin (40 mg \approx 0.2 mmol).

Entry	[1][B(C ₆ F ₅) ₄] (wt%)	Et ₃ SiH (wt%)	Temperatur e (°C)	Time (h)	10G (wt%)	10S (wt%)
1^a	50	273	25	72	-	-
2^b	50	273	70	16	36	55
3^b	25	273	70	16	13	9
4^b	25	300	90	24	30	26
5^b	20	300	70	48	24	17
6^b	20	300	70	36	22	61
7^a	10	300	70	48	-	-

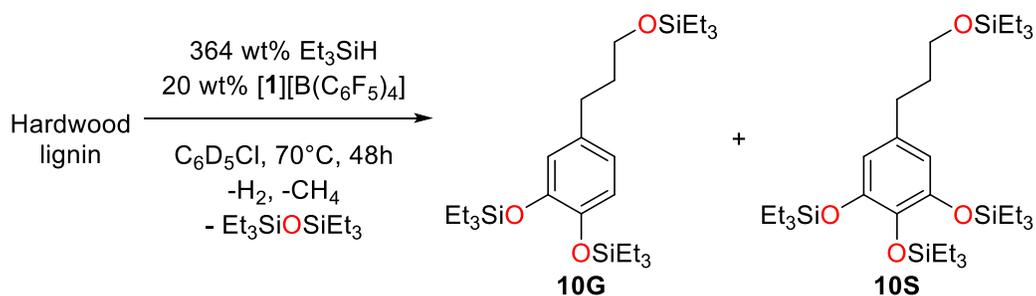
^a Detection of other unidentified volatile products. ^b No other major volatile products were detected.

GC-MS chromatograms of the depolymerization residues of black poplar lignin



Optimized conditions for the depolymerization of black poplar lignin: 20 wt% of [1][B(C₆F₅)₄], 300 wt% of Et₃SiH, 70°C, 48 h, solvent = C₆H₅Cl. The peak at 10 mn is not attributed.

Depolymerization of hardwood lignins

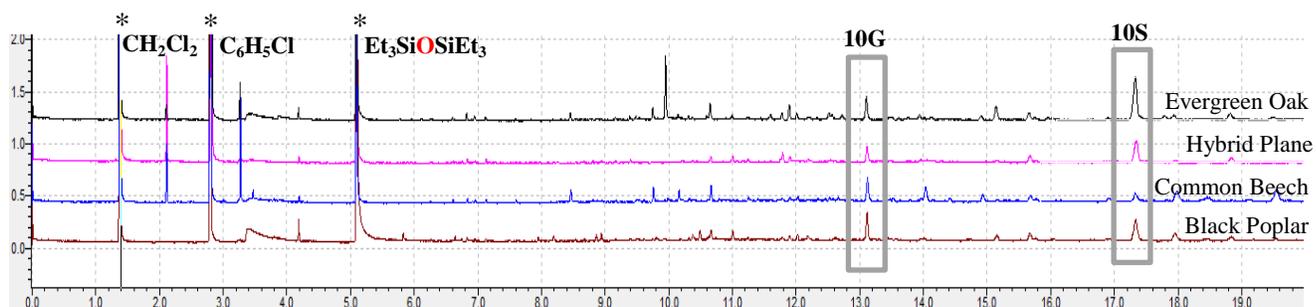


Results Summary of hardwood lignin depolymerization

Hardwood Lignin	Et ₃ SiH (wt%)	Time (h)	10G (wt%)	10S (wt%)	Yield ^c
Evergreen Oak ^b	364	36	32	130	58 %
Hybrid Plane ^a	364	48	36	94	47 %
Common Beech ^a	364	48	42	83	46 %
Black Poplar ^b	364	36	20	80	36 %

^a Detection of other unidentified volatile products. ^b No other major volatile products were detected. ^c Calculation of the yield is based on the **10G** and **10S** yields (see assumptions in section VII.b)

Scheme 6: GC-MS chromatogram of the depolymerization of hardwood lignin



Characterizations of softwood and hardwood lignins.

Elemental analysis and SEC analyses of lignin have been previously reported in the following publication: E. Feghali, G. Carrot, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 2734.^{iiia}

Elemental analyses

Elemental analyses of extracted lignin samples and proposed chemical formulas

Species	C(%)	H(%)	O(%)	S(%)	H/C	O/C	Proposed chemical formula (in C10)	Proposed chemical formula (in C11)
Industrial pine	62.45	5.86	31.69	0.00	1.1	0.4	C10.00H11.26O3.81	C11.00H12.39O4.18
Parasol pine	61.97	5.94	32.09	0.00	1.2	0.4	C10.00H11.50O3.88	C11.00H12.65O4.27
Norway spruce	61.47	5.67	32.86	0.00	1.1	0.4	C10.00H11.07O4.01	C11.00H12.18O4.41
Hybrid plane	59.42	5.69	34.89	0.00	1.1	0.4	C10.00H11.49O4.40	C11.00H12.64O4.84
Evergreen oak	58.31	5.62	35.66	0.00	1.2	0.5	C10.00H11.56O4.59	C11.00H12.72O5.05

With the approximation that softwood lignins are exclusively composed of **G** residues, the general theoretical formula of the lignin polymer would be $[C_{10}H_{12}O_4]_n$ (Mw = 196.20 g/mol). (**G** residues represent about 90% of the of the total residues)^{iv}

With the approximation that hardwood lignins are exclusively composed of **S** residues, the general formula of the lignin polymer would be $[C_{11}H_{14}O_5]_n$ (Mw = 226.23 g/mol).

Size Exclusion Chromatography (SEC)

Summary of the SEC analysis results

Sample	Extraction method	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n
Industrial pine	Formacell	1099	1829	1.66
Parasol pine	Formacell	952	1709	1.79
Evergreen oak	Formacell	952	1657	1.74

According to the SEC analyses, formation of reduced monomers is not observed. (Cf 7a)

2D NMR spectroscopy

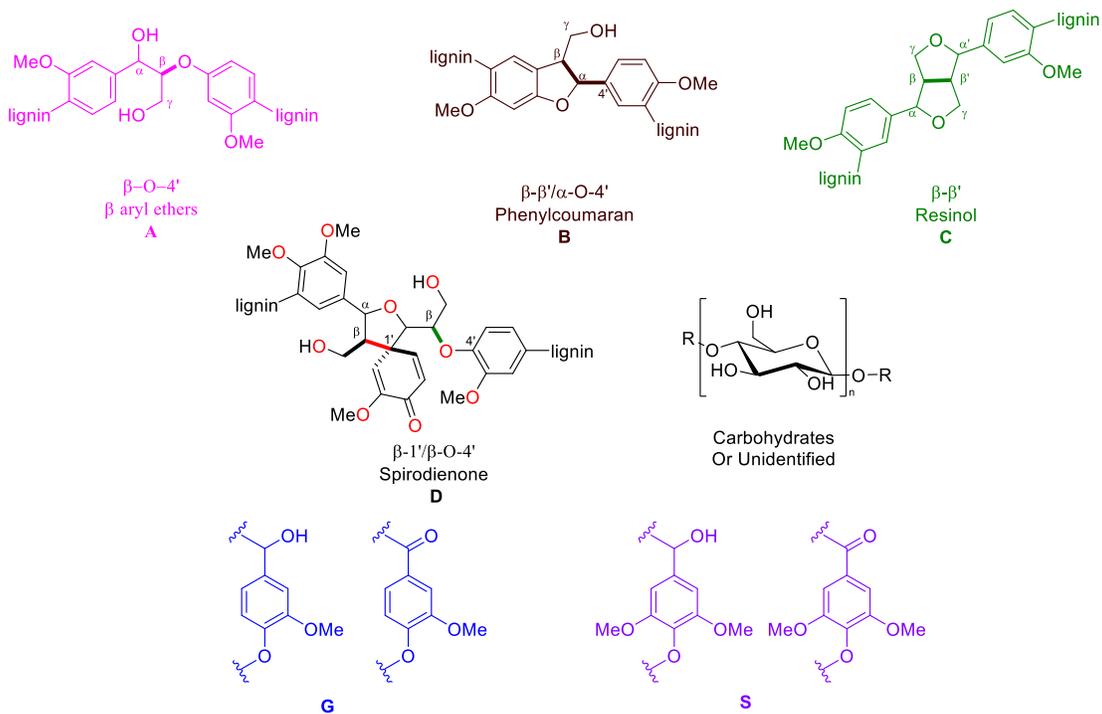
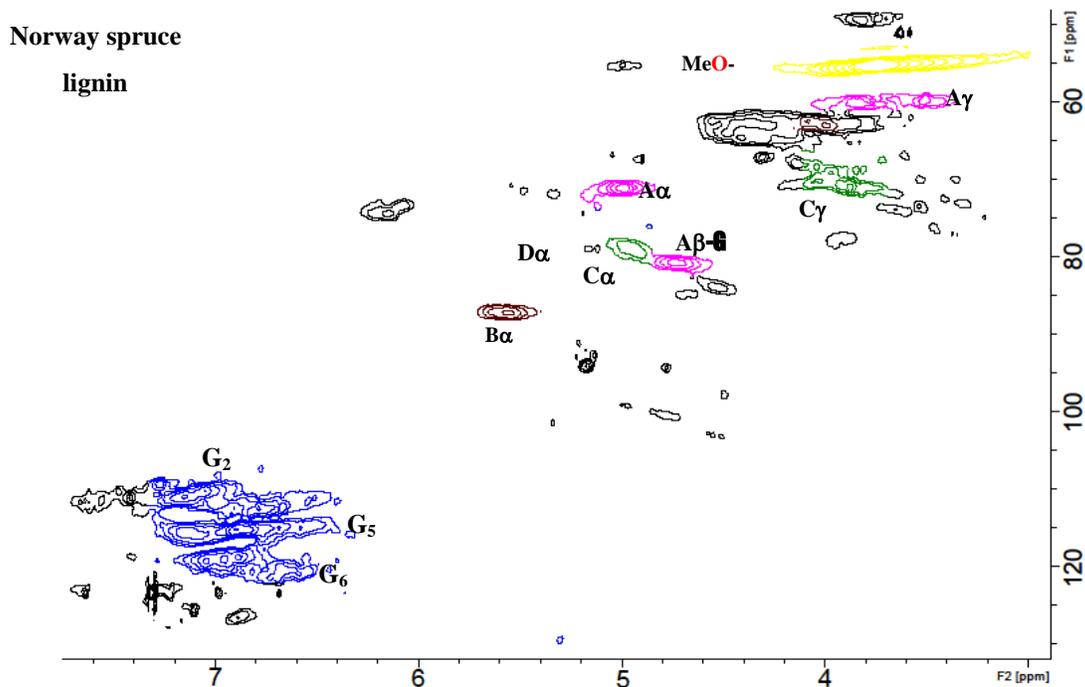
HSQC NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 600 MHz spectrometer. The central DMSO solvent peak was used as internal reference (δ_C 39.5, δ_H 2.49 ppm). The ¹³C–¹H correlation experiment was an HSQC sequence started with the Bruker standard pulse sequence ‘hsqcetgpsi2’ (phase-sensitive gradient-edited-2D HSQC). HSQC experiments were performed at 10°C using the following parameters: acquired from 12 to -1 ppm in F2 (¹H), 200 to 0 ppm in F1 (¹³C). The semi quantitative (Relative Quantitative Method) 2D-HSQC spectra were performed in accordance with the original reference as reported before.^v Data analysis was performed using MestReNova software (version 6.0.2-5475) and TopSpin 3.5. The 2D HSQC NMR correlations were in agreement with those described in the literature for organosolv lignin.^{vi}

NB: The abundances of different linkages were estimated from the C_α–H_α correlations in the following region spectra (side chain region): 2.5-6 ppm in F2 (¹H) and 40-100 ppm in F1 (¹³C). In the aromatic region, C₂–H₂, C₆–H₆ correlations from **G**, and **S** lignin units were used to estimate their relative abundances in hardwood lignin as previously described.^{9a}

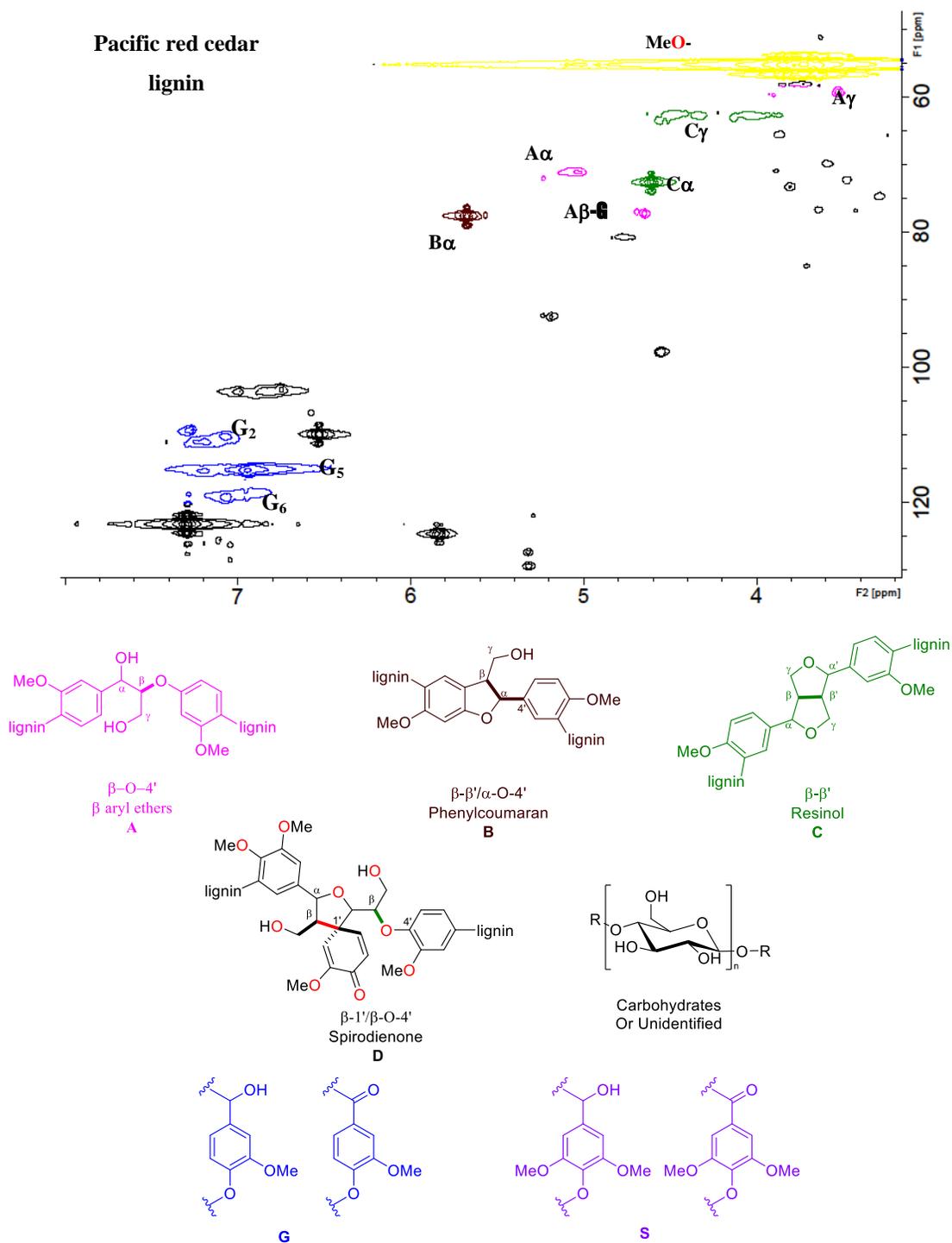
Partie expérimentale

2D NMR HSQC spectra of lignins

Partial 2D HSQC NMR spectra of Norway spruce lignin extracted with the Formacell process (in 4:1 DMSO-d₆/pyridine-d₅).

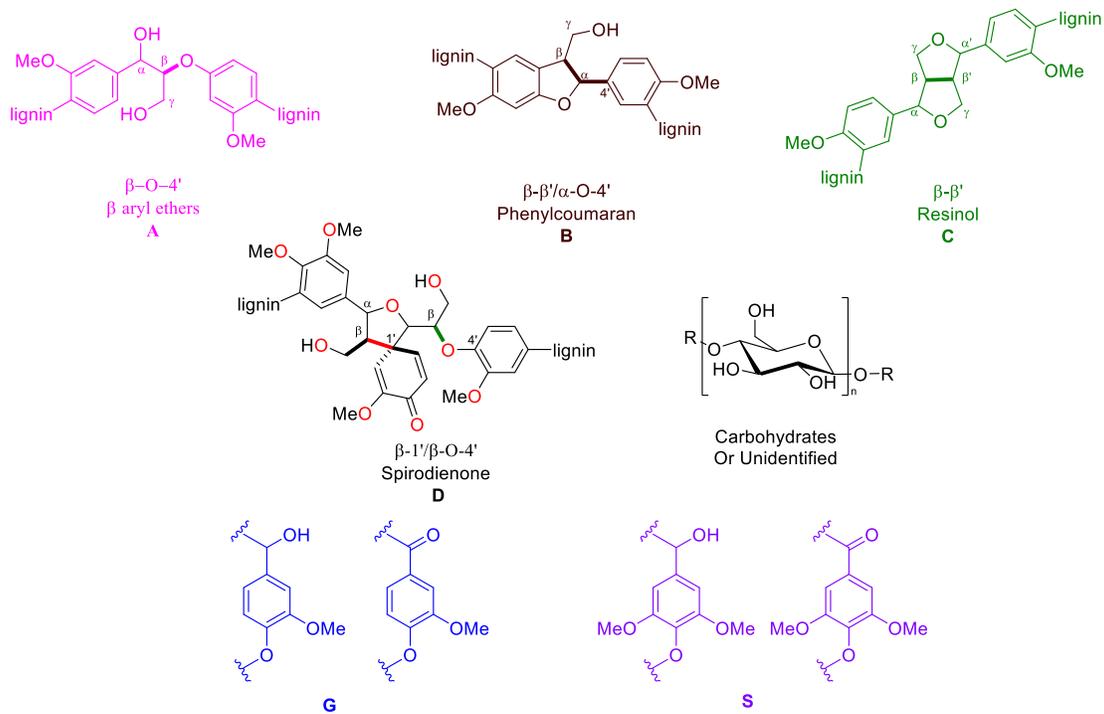
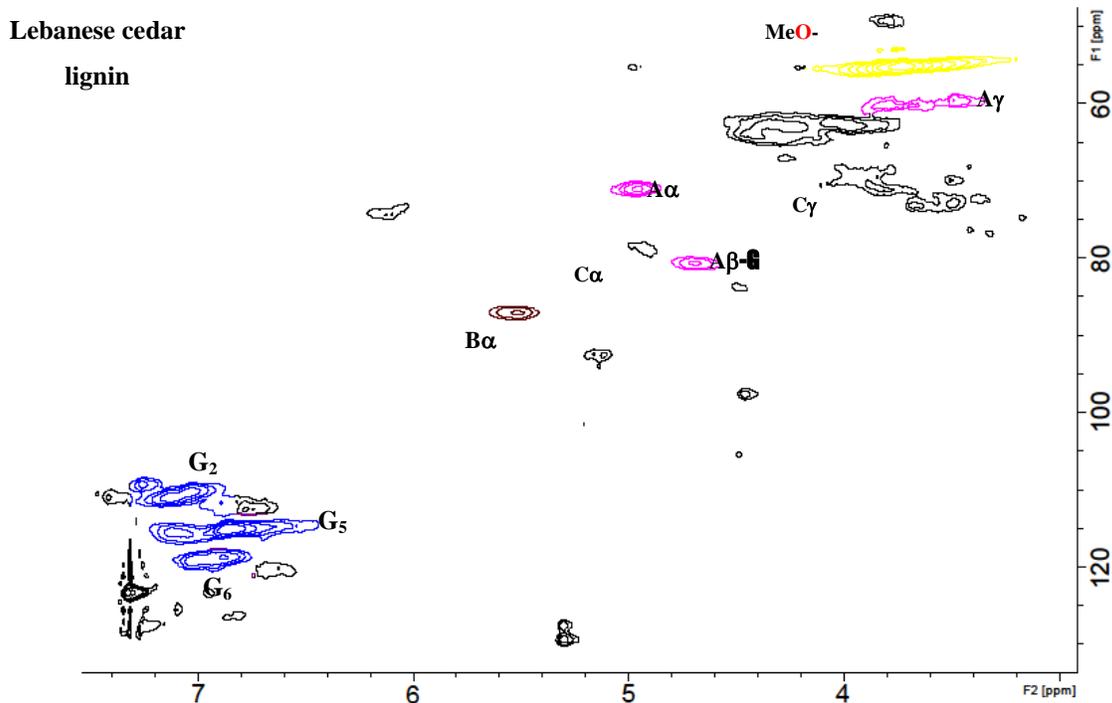


Partial 2D HSQC NMR spectra of pacific red cedar lignin extracted with the Formacell process (in 4:1 DMSO-d₆/pyridine-d₅).

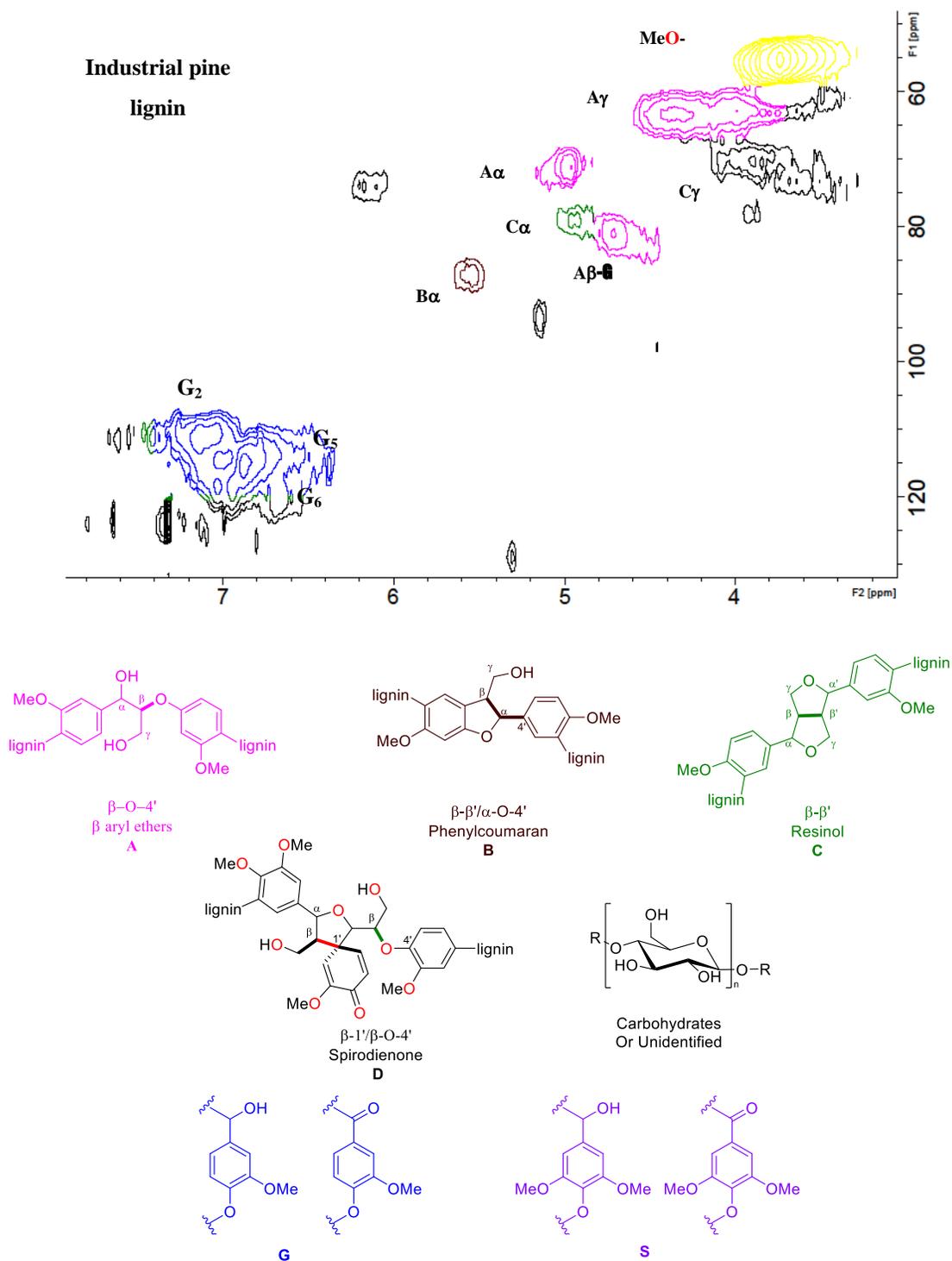


Partie expérimentale

Partial 2D HSQC NMR spectra of Lebanese cedar lignin extracted with the Formacell process (in 4:1 DMSO-d₆/pyridine-d₅).

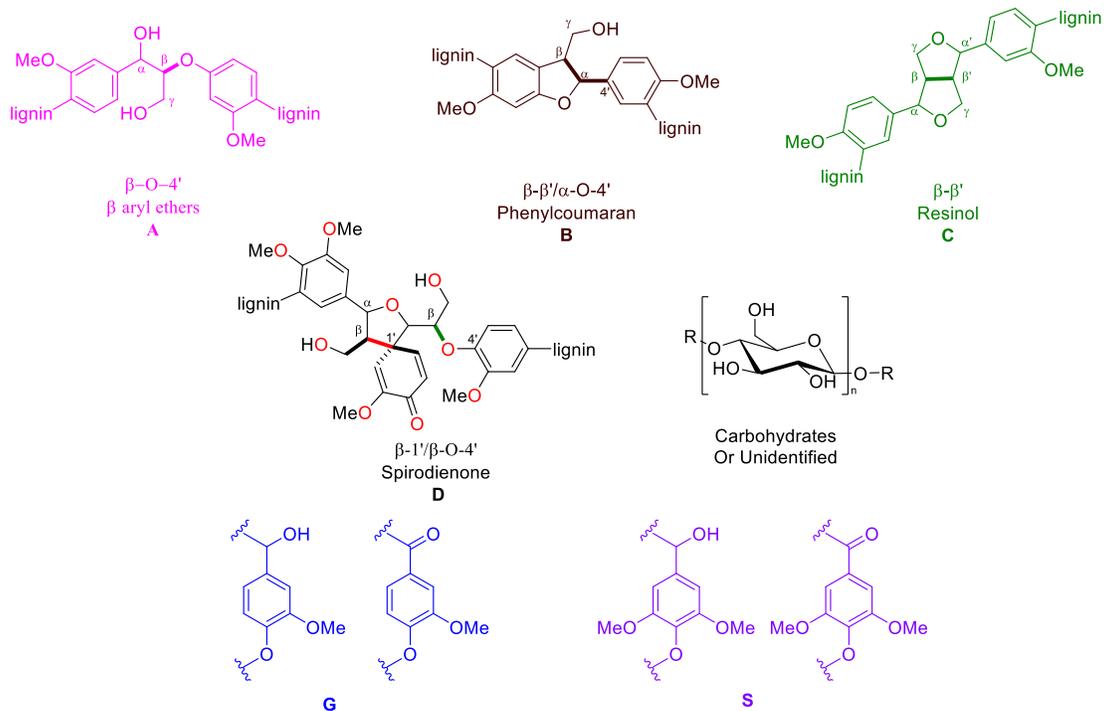
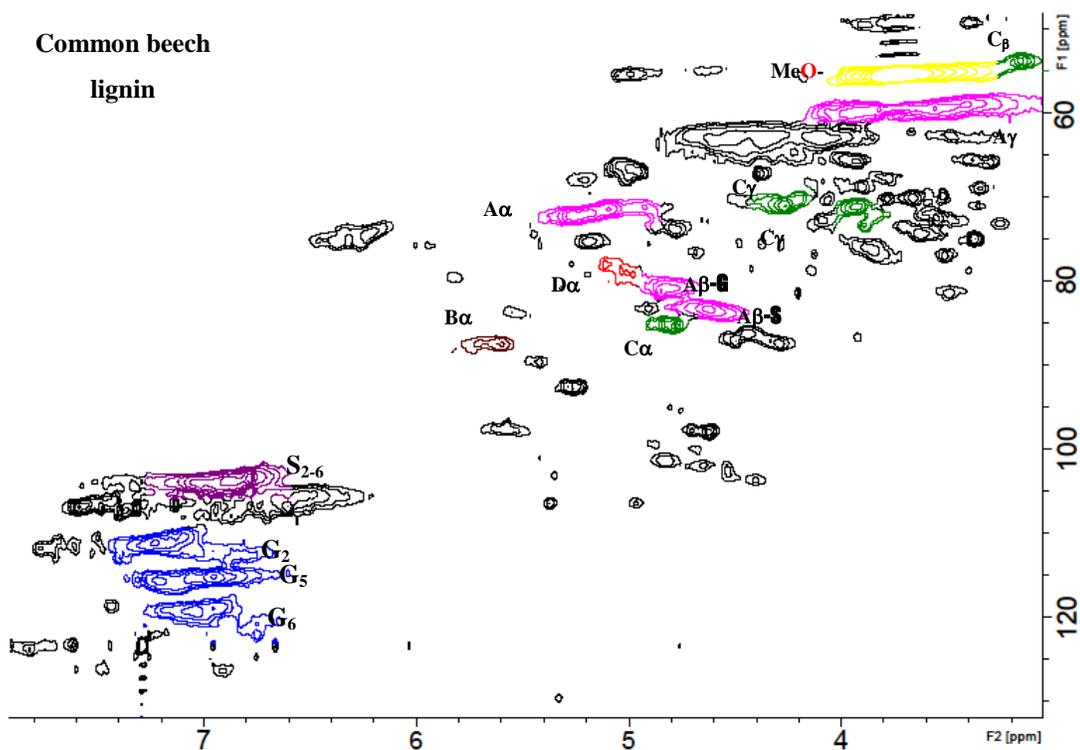


Partial 2D HSQC NMR spectra of industrial pine lignin extracted with the Formacell process (in 4:1 DMSO-d₆/pyridine-d₅).

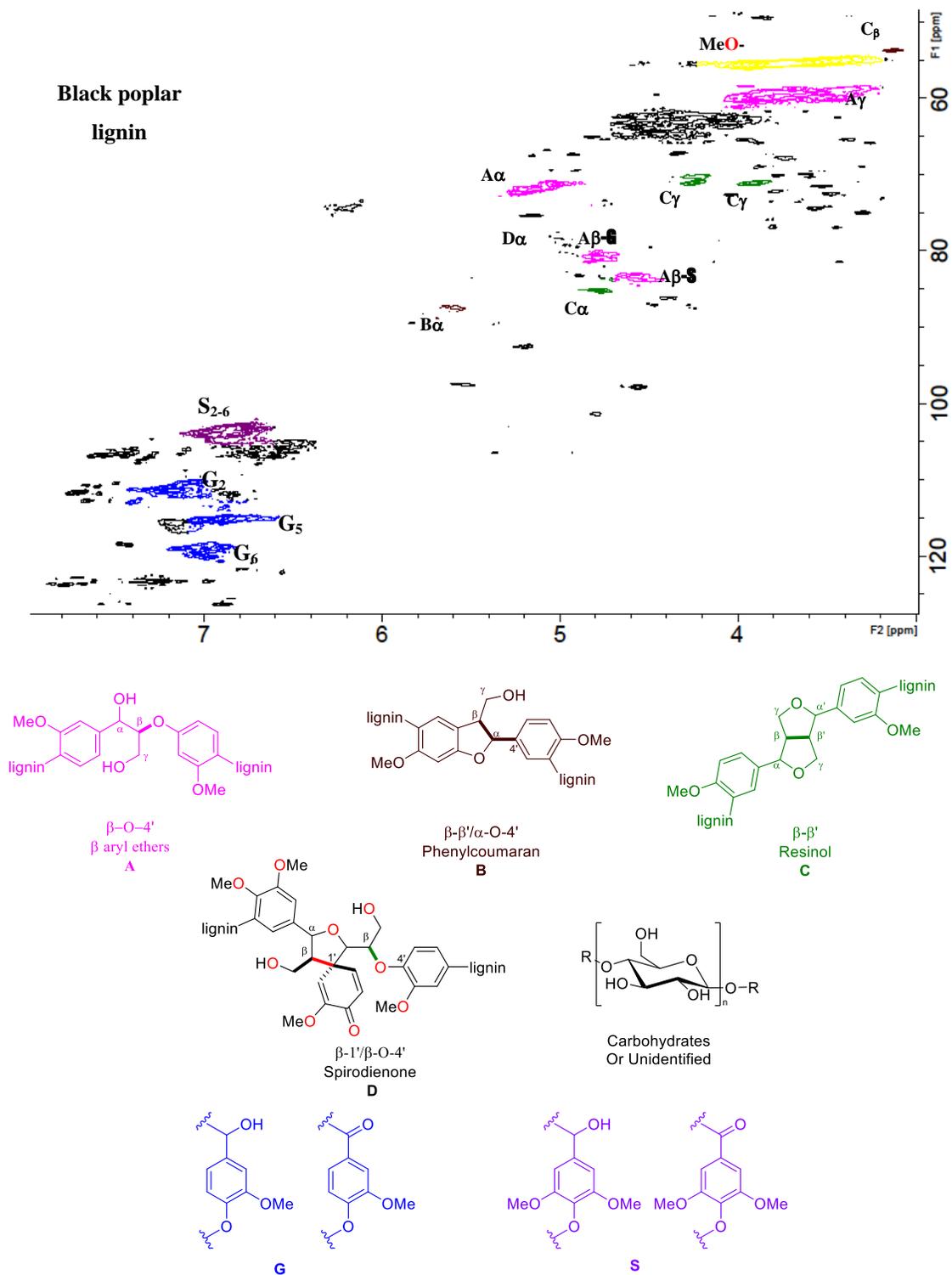


Partie expérimentale

Partial 2D HSQC NMR spectra of common beech lignin extracted with the Formacell process (in 4:1 DMSO-d₆/pyridine-d₅).

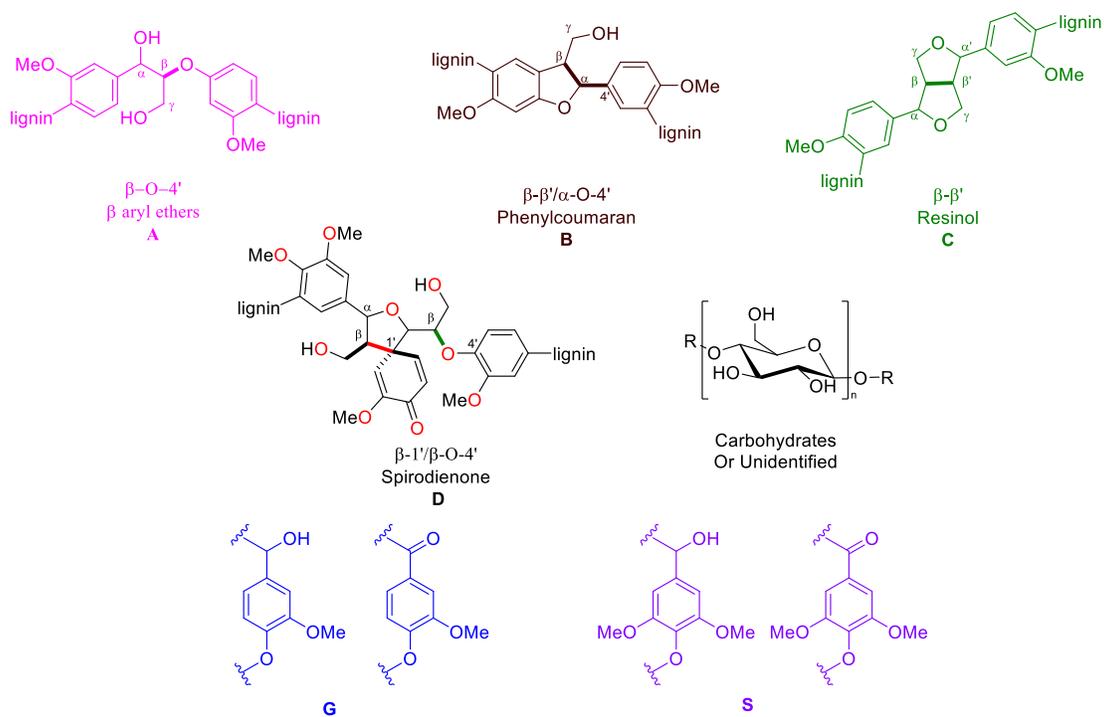
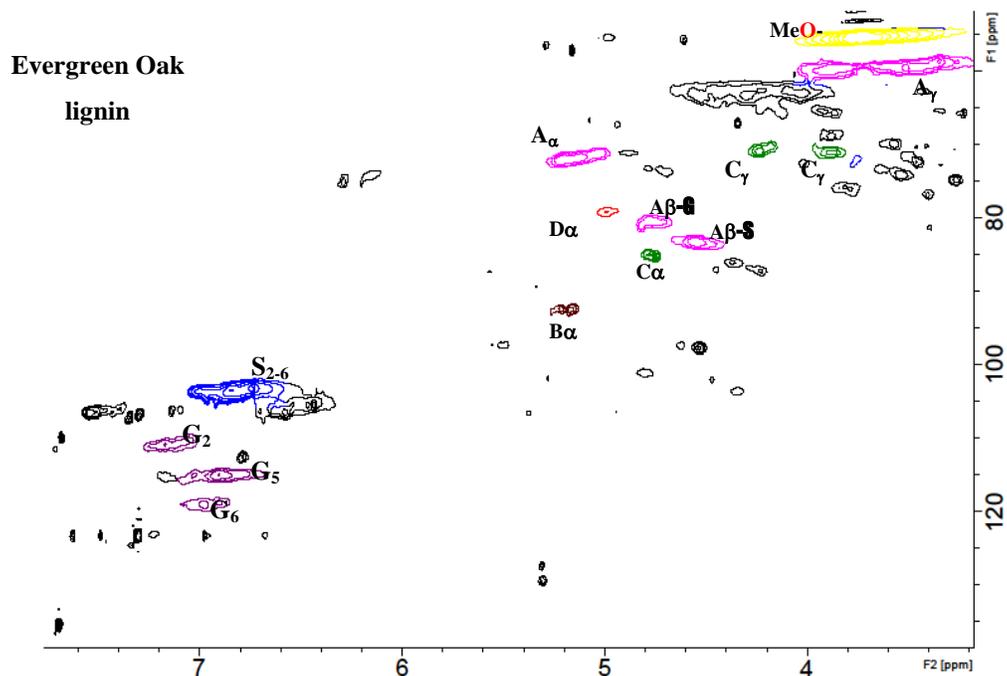


Partial 2D HSQC NMR spectra of black poplar lignin extracted with the Formacell process (in 4:1 DMSO-d₆/pyridine-d₅).

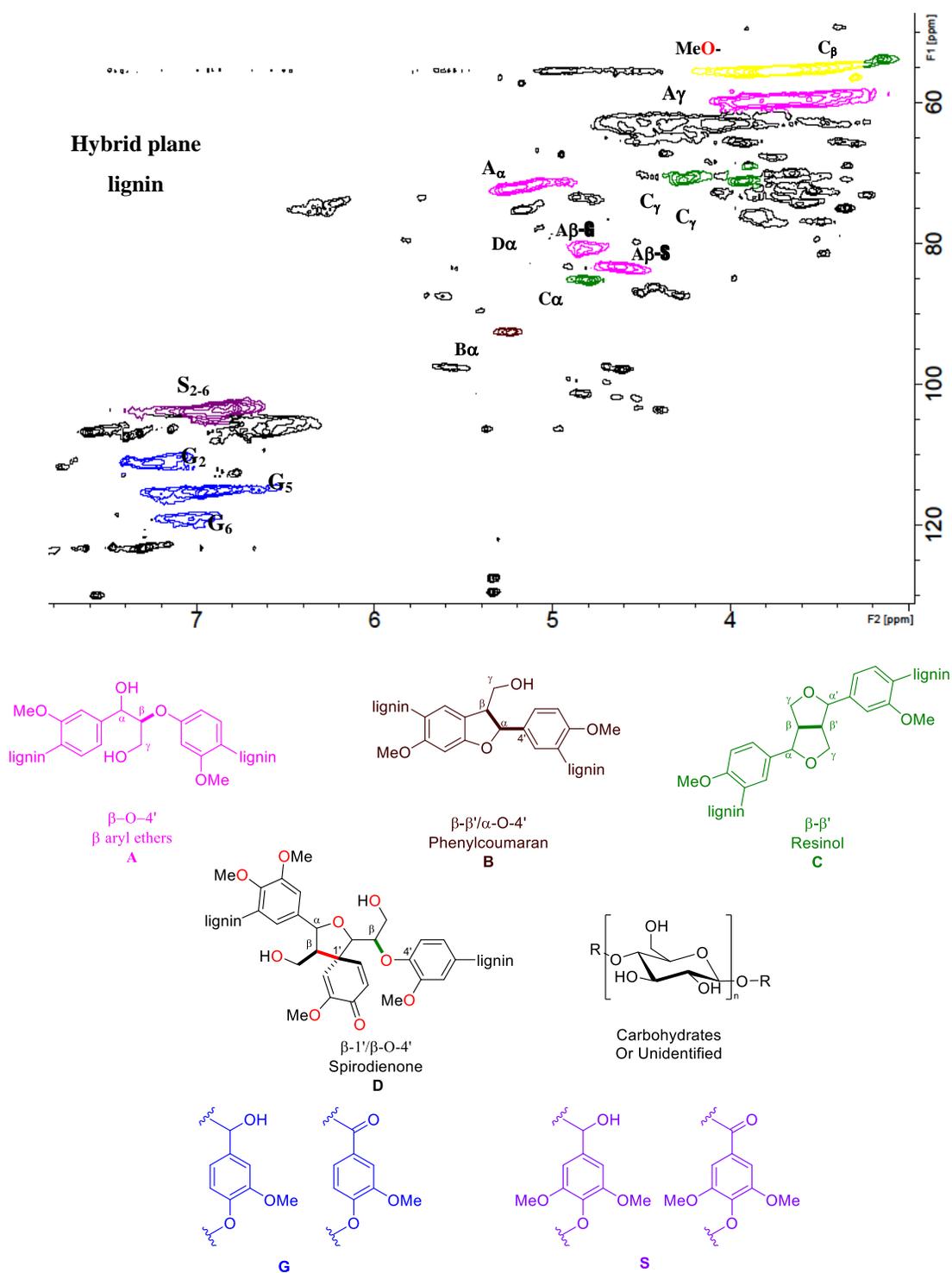


Partie expérimentale

Partial 2D HSQC NMR spectra of evergreen oak extracted with the Formacell process
(in 4:1 DMSO-d₆/pyridine-d₅)



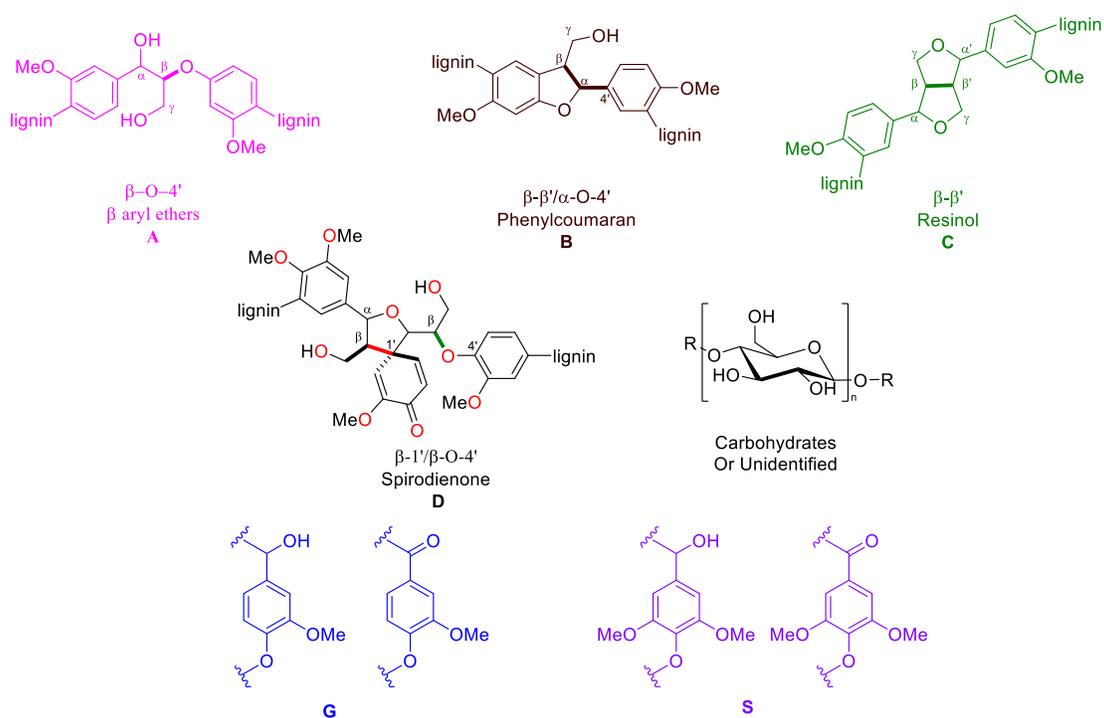
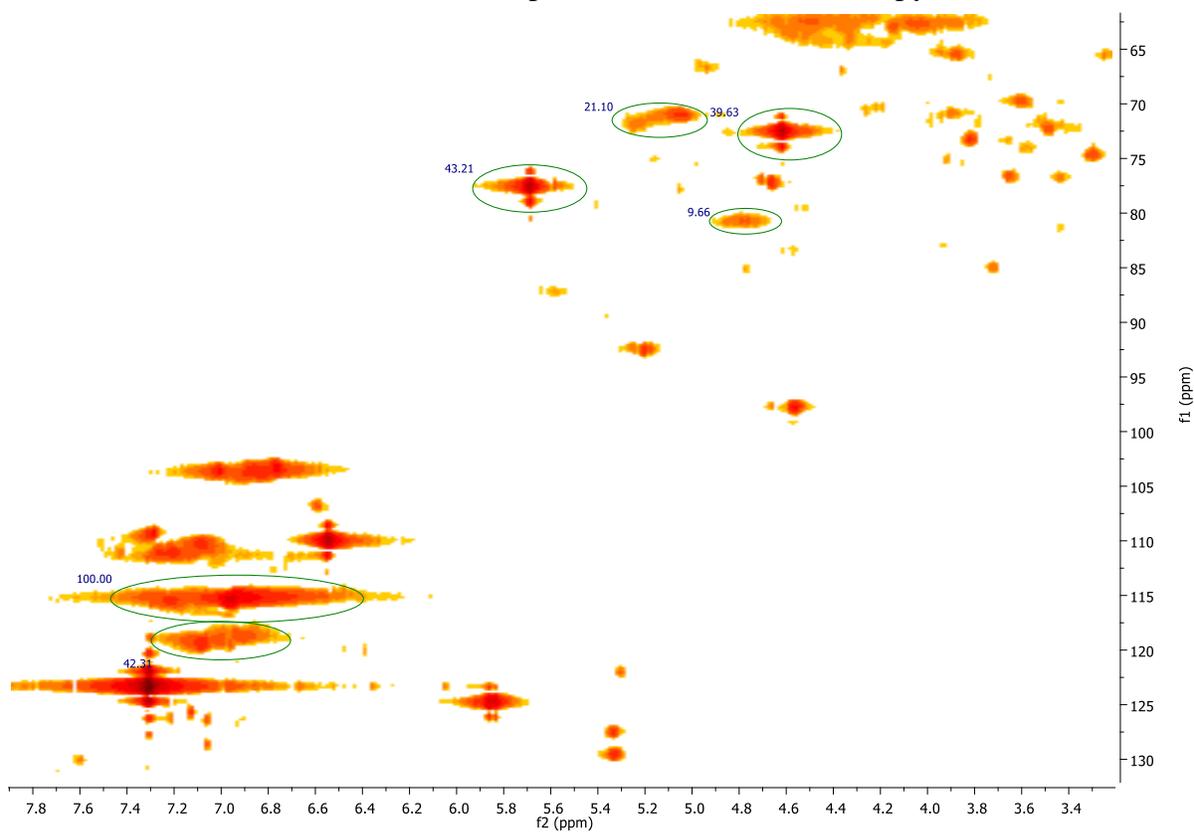
Partial 2D HSQC NMR spectra of hybrid plane extracted with the Formacell process (in 4:1 DMSO-d₆/pyridine-d₅).



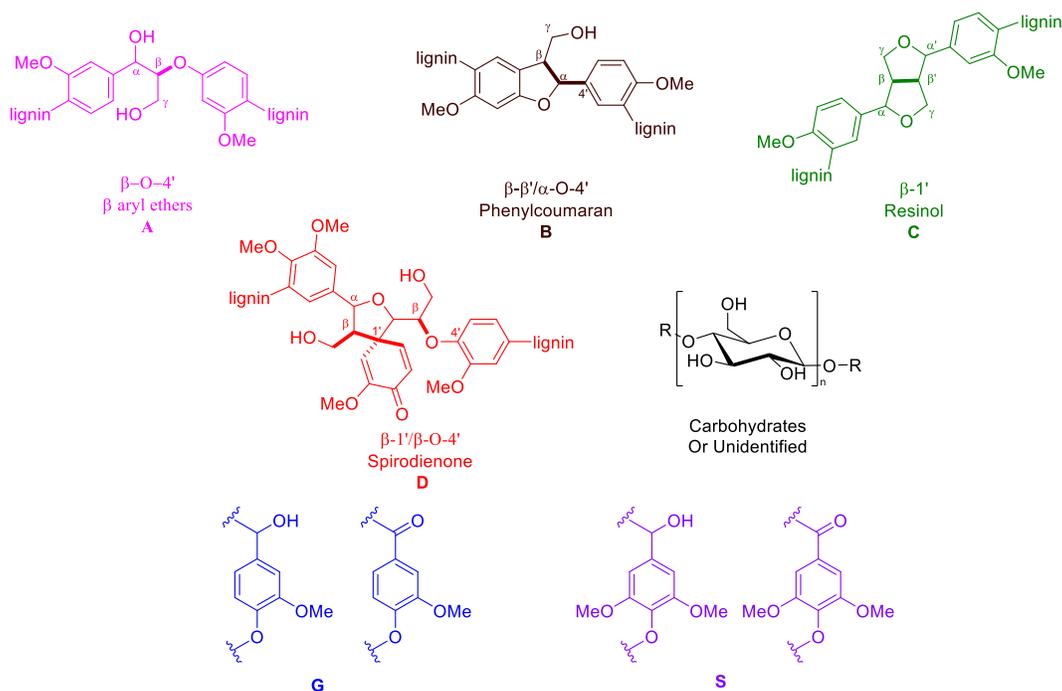
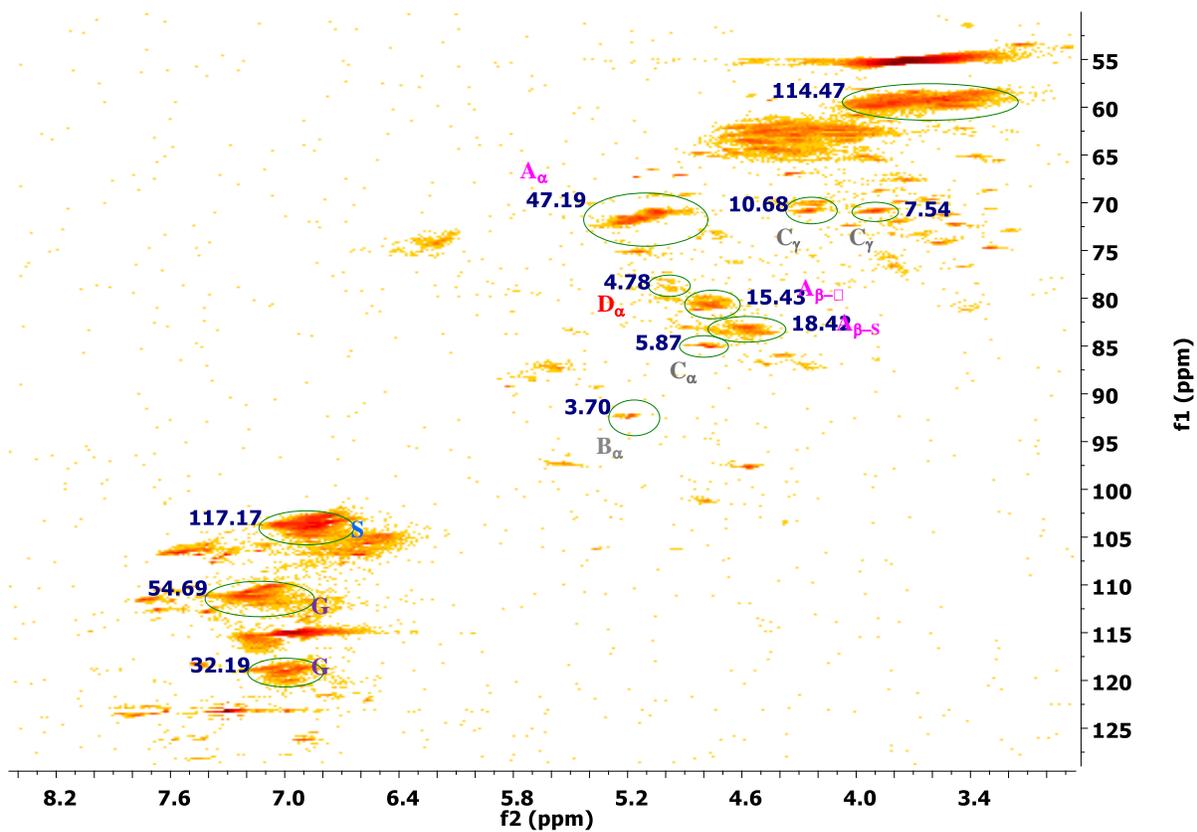
Partie expérimentale

2D NMR HSQC of lignins: examples

Quantitative integration of partial 2D HSQC NMR spectra of Pacific red cedar lignin extracted with the Formacell process (in 4:1 DMSO-d₆/pyridine-d₅).

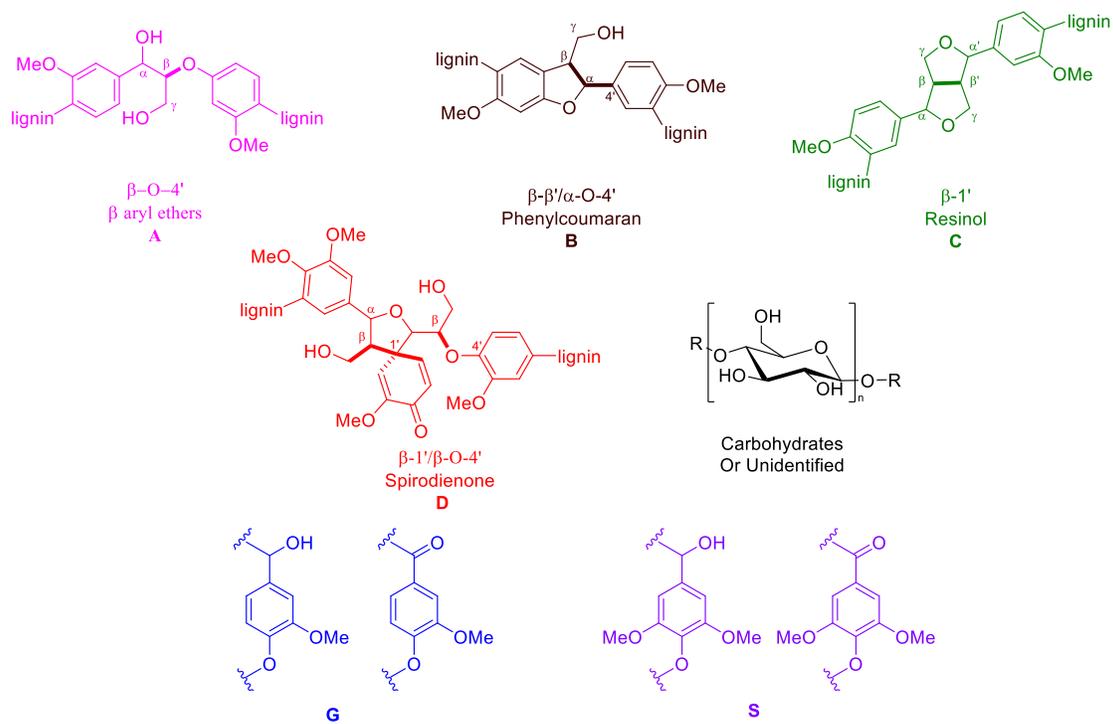
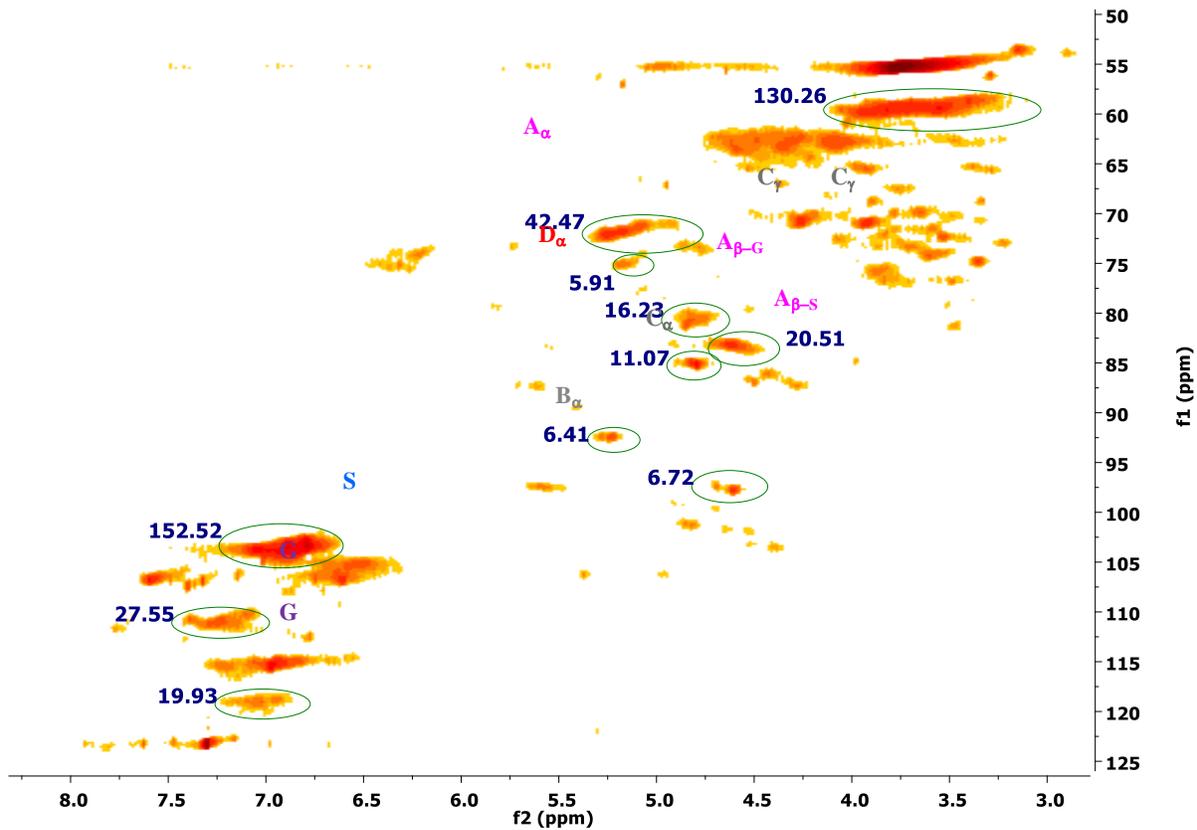


Quantitative integration of partial 2D HSQC NMR spectra of black poplar lignin extracted with the Formacell process (in 4:1 DMSO-d₆/pyridine-d₅).

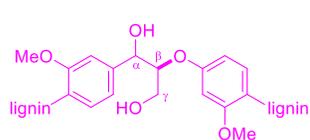
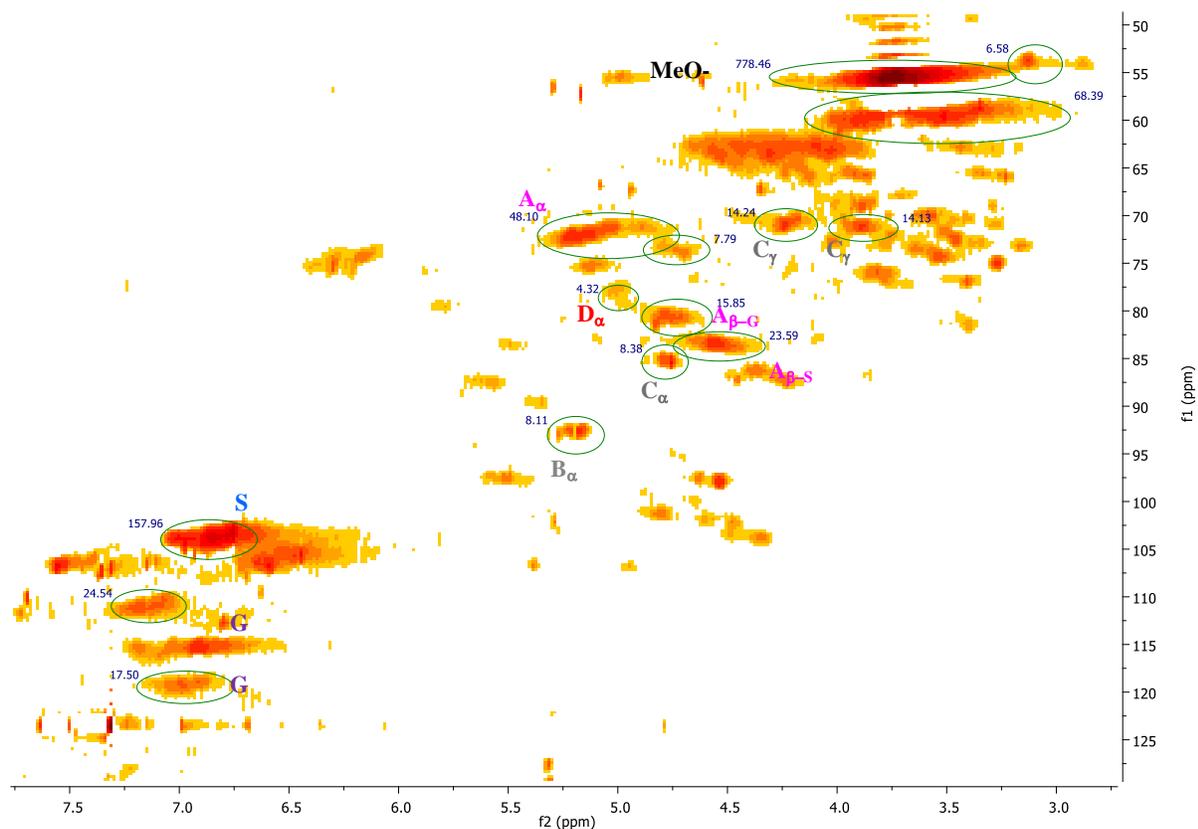


Partie expérimentale

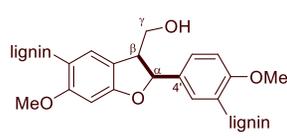
Quantitative integration of partial 2D HSQC NMR spectra of hybrid plane lignin extracted with the Formacell process (in 4:1 DMSO-d₆/pyridine-d₅).



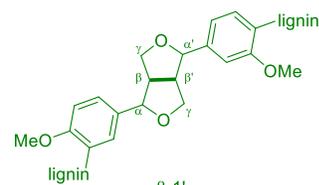
Integration of partial 2D HSQC NMR spectra of evergreen oak lignin extracted with the Formacell process (in 4:1 DMSO-d₆/pyridine-d₅).



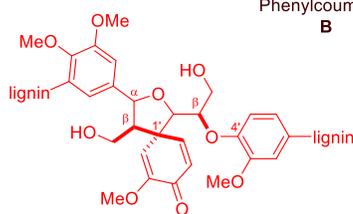
β-O-4'
β aryl ethers
A



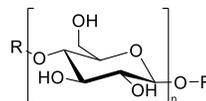
β-β'/α-O-4'
Phenylcoumaran
B



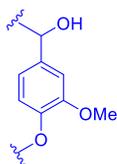
β-1'
Resinol
C



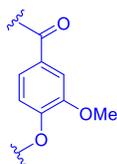
β-1'/β-O-4'
Spirodienone
D



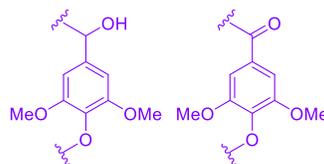
Carbohydrates
Or Unidentified



G



S

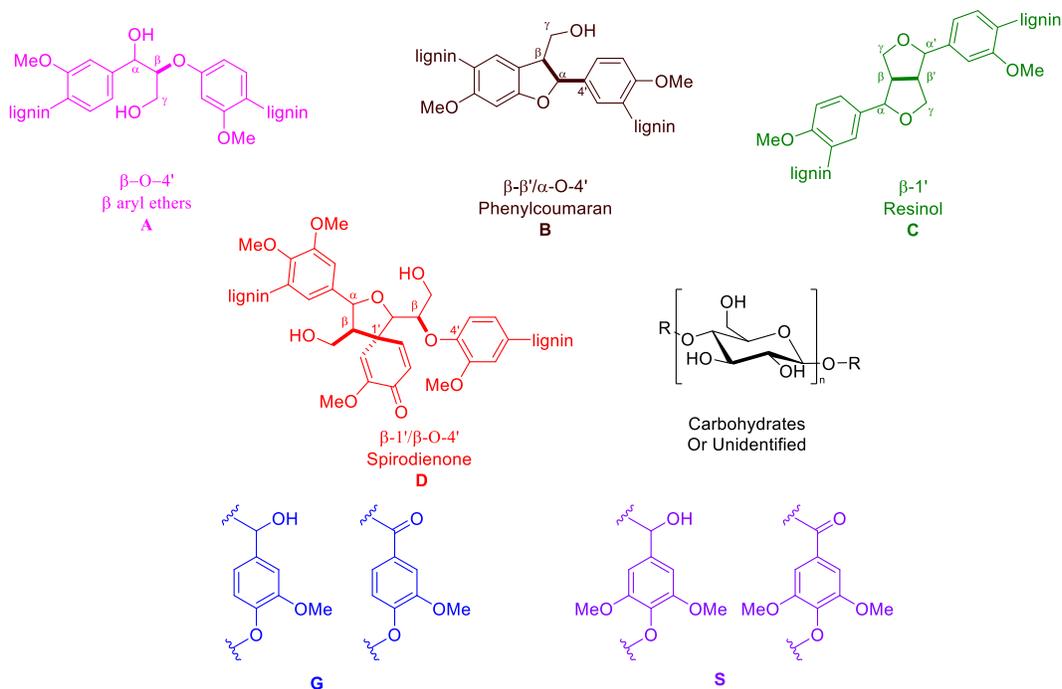
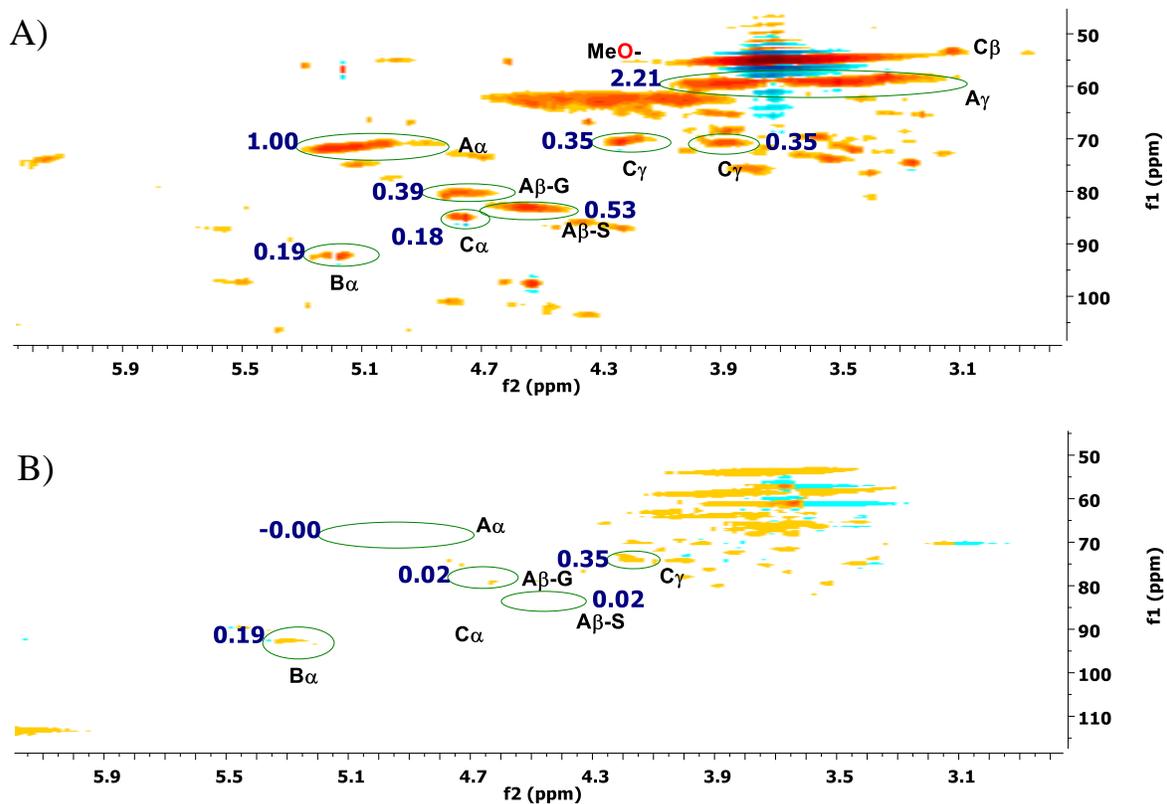


S

Partie expérimentale

Quantitative integration of partial 2D HSQC NMR spectra of :

A) Evergreen oak lignin extracted with the Formacell process (in 4:1 DMSO- d_6 /pyridine- d_5). B) Crude of the depolymerization reaction of evergreen oak lignin in C_6H_5Cl/C_6D_6



Summary of 2D HSQC NMR informations

The abundances of different linkages were estimated from the integration of C_{α} - H_{α} correlations in the side chain region: 2.5-6 ppm in F2 (^1H) and 40-100 ppm in F1 (^{13}C). In the aromatic region, C_2 - H_2 , C_6 - H_6 correlations from **G**, and **S** lignin units were used to estimate their relative abundances in hardwood lignin as previously described.^{9a}

β -O-4' linkages which will be used further have been estimated with two classical approaches:

Approach 1: The integration of C_{α} - H_{α} correlation of each linkage was calibrated with respect to the integration of the C_2 - H_2 and C_6 - H_6 correlations of the G and S aromatic units. The linkages are expressed per 100 aromatics.

Approach 1: The integration of C_{α} - H_{α} correlation of each linkage was calibrated with respect to the integration of the C_2 - H_2 and C_6 - H_6 correlations of the G and S aromatic units. The linkages are expressed per 100 aromatics. (see figures 9-12)

Approach 2: The amount of each lignin linkage is estimated relatively to the total amount of interunit linkages (in the side chain region). The sum of the integrations of C_{α} - H_{α} correlations of each linkage (A, B, C and D) is arbitrarily calibrated to 100, *e.g.* $A + B + C + D = 100$.

For example, $A\% = \frac{A}{A+B+C+D}$

Partie expérimentale

Summary of the 2D HSQC NMR results of the content of main linkages in lignins expressed per 100 aromatics (and expressed as Percentage of Total Side Chains.)

	β -aryl-ether units (β -O-4', A)	Phenylcoumaran structures (β -5',B)	Resinol structures (β - β' , C)	Spirodienone (β -1', D)	S/G Ratio
Softwood lignins					
Industrial Pine	35.1 (63 %) ^a	13.7 (25 %)	6.9 (12 %)	-	-
Norway Spruce	30.2 (46 %)	19.7 (30 %)	15.7 (24 %)	-	-
Lebanese Cedar	38.9 (59 %)	20.6 (31 %)	6.7 (10 %)	-	-
Pacific Red Cedar	21.1 (20 %)	43.2 (41 %)	39.6 (39 %)	-	-
Hardwood lignins					
Evergreen Oak	48.10 (70 %)	8.11 (12 %)	8.4 (12 %)	4.3 (6 %)	75/25
Black Poplar	47.2 (76 %)	3.70 (6 %)	5.9 (10 %)	4.8-(8 %)	69/31
Hybrid Plane	42.5 (65 %)	6.4 (10 %)	11.1 (17 %)	5.6 (8 %)	68/32
Common Beech	43.7 (65 %)	6.0 (9.0 %)	12.2 (18 %)	5.23(8 %)	63/37

^a in parentheses: percentage based on the total side chains linkages observed in HSQC (A + B + C + D = 100)

Definition of the yield, theoretical yield and efficiency in the depolymerization of lignin

Experimental yield

For a product X, the experimental yield $R(X)_{\text{exp}}$ (in wt%) is defined as the mass of isolated silylated product over the initial mass of lignin :

$$R(X)_{\text{exp}} = \frac{m(\text{silylated compound})}{m(\text{lignin})} \times 100$$

Experimental molar yield

For a product X, the experimental molar yield $R_{\text{mol}}(X)_{\text{exp}}$ is expressed as the molar number of isolated silylated product over the molar number of the aromatics units in lignin :

$$R_{\text{mol}}(X)_{\text{exp}} = \frac{n(\text{silylated compound})}{n(\text{monomer in lignin})} \times 100$$

For example, if we consider that industrial pine lignin (IPL) is only composed of the G residues ($M_w(\text{G}) = 196.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). For 100 mg of IPL, thus the molar number of monoaromatic units in lignin is:

$$n(\text{IPLmonomer}) = 100 \cdot 10^{-3} / 196.2 = 0.51 \text{ mmol}.$$

We recover 120 mg of **10G**, ($M_w(\mathbf{10G}) = 510.98$):

$$n(\mathbf{10G}) = 120 \cdot 10^{-3} / 510.98 = 0.23 \text{ mmol}.$$

$$R_{\text{mol}}(X)_{\text{exp}} = \frac{n(\mathbf{10G})}{n(\text{IPLmonomer})} \times 100 = \frac{0.23}{0.51} \times 100 = 46 \%$$

Theoretical yield

Calculation of the theoretical yield in monomeric aromatics and the efficiency of wood lignin depolymerization have been previously reported by our group.^{7a} This calculation is based on a fine description of the considered lignin. Size exclusion chromatography, 2D NMR and elemental analysis were performed to characterize industrial pine and evergreen oak lignins. We have previously presented these characterizations.^{7a} Here, we proposed a revised and more precise method for the calculation of the efficiency in hardwood lignin by considering the yields in both **G** and **S** aromatics.

NB: In the following sections, the percentage P of cleavable linkages in lignin (*i.e.* aryl-O-alkyl bonds) is approximated to the percentage of β -O-4' linkages determined by HSQC NMR.^{12, 13}

The percentage of β -O-4' linkages estimated by the approach 1 (see VI.c.3) does not fit with the model for the calculation of the theoretical yield. We thus only considered the result from the approach 2 (See summary and discussions S55-56).

Theoretical yield for softwood lignins

This statistical reasoning on the theoretical yield in monomeric aromatics products as well as determination of the efficiency are based on a fine description of the softwood lignin preparation^{7a} and lie on some assumptions:

- We have shown that the degree of polymerization of lignin is very low when obtained by the Formacell organosolv process; a softwood lignin is thus considered as a linear polymer containing a unique oxidized **G** residue ((MeO)₂PhC(O)CH₂CH₂OH) (DP (degree of polymerization) = 5±1, M_w(**G**) = 196.2 g/mol).^{7a}
- The percentages of cleavable linkages in softwood lignins strongly depend on the wood sources. However, softwood lignins classically contain 40-60% of cleavable linkages (aryl-O-alkyl bonds).⁸⁻¹³ In the following demonstration, the percentage of C-O cleavable linkages, *eg* P = 60%, was that determined for industrial pine lignin from 2D NMR studies (see VI.c.2. 2D NMR spectra).

Considering that a lignin sample has a polymerization degree $N = 2$ (or contains 2 mono aromatic units), the maximum theoretical yield in monoaromatic, *eg* $\tau(N)_S$ (S for softwood), is $\tau(N = 2)_S = 0.6$. In a longer polymer, the condition for having mono-aromatic derivatives requires to have two consecutive cleavable linkages on an aromatic unit.

Thus, for an infinite chain $N = \infty$, $\tau(N = \infty)_S = 0.6^2 \times 100 = 36 \%$. (36 % corresponding to the asymptote of the curve $\tau(N)_S = f(N)$).

For a finite lignin polymer involving N monolignols, 2 aromatic units are located in the chain-ends while $(N-2)$ aromatic units are surrounded with either cleavable or non-cleavable linkages. 60 % of the chain-ends can thus yield a mono-aromatic product, while 36 % of the remaining $(N-$

2) monolignols can afford mono-aromatics. The maximum theoretical yield in mono aromatic compounds can be expressed as below for softwood lignin:

$$\tau(N)_S = \frac{(N-2) \times 0.6^2 + 2 \times 0.6}{N} \times 100$$

Considering that softwood lignin involves a single mono-aromatic unit, the degree of polymerization (DP) of each lignin source has been evaluated ($DP = \frac{M_n}{M_w}$, where M_n = molar mass of the polymer and M_w = molar mass of the constituting monolignol). As mentioned above, the DP for a lignin polymer is $DP = 5$. Since the values of $\tau(N)$ are quite similar ($\tau(N) = 0.44$ to 0.48) for N varying between 4 to 6, an average value of $\tau(N) = 5$ was taken regardless of the softwood lignin source.

$$\begin{aligned} \tau(4) &= 48 \% & \tau(5) &= 46 \% & \tau(6) &= 44 \% \\ & & \langle \tau(5 \pm 1) \rangle &= 46 \% & & \end{aligned}$$

Using the molar mass of the theoretical general formulas of lignin oligomers⁷ ($(196.2)_N$ g/mol) for softwood, the maximum theoretical yield $R(X)$ (in wt%) of a mono-aromatic product X versus the initial mass of lignin would be:

$$R(X) = \frac{m(\text{theor in silylated compound})}{m(\text{lignin})} \times 100 = \frac{\tau(N)_S \times M_w(X)}{M_w(\text{monolignol})} \times 100$$

For the synthesis of **10G** from industrial pine:

$$R(\mathbf{10G}) = \frac{0.46 \times 510.98}{196.2} \times 100 = 119.8 \text{ wt\% / wood lignin weight}$$

The wt% maximum theoretical yields R(**10G**) have been calculated for all the lignin samples of this study by taking into account their respective percentages of cleavable linkages P determined by HSQC NMR (P is approximated to the percentage of β -O-4' linkages in lignin). The results are summarized up in table 8.

Table 8: Calculation of the wt% maximum theoretical yield R(X) for the softwood lignins with β -O-4' expressed as percentage per 100 aromatics.

Lignin	P (% of cleavable linkages) β -O-4' per 100 aromatics	$\tau(5)$ (N = 5)	Theoretical yield R(10G)
Industrial Pine	35 (60 %) ^a	21 % (46 %) ^b	55 wt% (120 wt%)
Norway Spruce	30 (50 %) ^a	17 % (35 %)	45 wt% (91 wt%)
Lebanese Cedar	39 (60 %) ^a	25 % (46 %)	64 wt% (120 wt%)
Pacific Red Cedar	20 (20 %) ^a	10 % (10 %)	27 wt% (27 wt%)

^aThe values within parentheses represent the percentage of linkage based on the total linkages (β -O-4' + β - β' + β -5' + β -1' = 100) ^b The values in parentheses represent the calculation of the theoretical yield based on the relative percentage of β -O-4' in lignin (β -O-4' + β - β' + β -5' + β -1' = 100)

Theoretical yield for hardwood lignins

This statistical reasoning on the theoretical yield in monomeric aromatics products as well as determination of the efficiency are based on a fine description (SEC, elementary analyses and HSQC NMR data) of the hardwood lignin preparation and lie on the following assumptions:

- The degree of lignin polymerization is known to be very low when obtained by the Formacell organosolv process (Cf. section VI.a and VI.b); hardwood lignin is thus considered as a linear polymer containing both **G** and **S** ((MeO)₃PhC(O)CH₂CH₂OH) units (DP = 4, M_w(**S**) = 226.2 g/mol, M_w(**G**) = 196.2 g/mol).
- The S/G ratio varies from each essence of hardwood lignin. Classically, the S/G ratio is between 1/1 to 4/1.^{vii} In this study, the mean S/G ratio in hardwood lignins is approximated to 7/3 based on HSQC NMR integration (the S/G ratio are in the range 65/35 to 75/25).
- Hardwood lignins contain 60-62% of β-O-4' and 3-11% of α-O-4' linkages.⁸ The percentages of cleavable bonds in hardwood lignins strongly depend on the wood sources. In the following demonstration, the percentage of C-O cleavable linkages, *eg* P = 70%, was determined for lignin from 2D HSQC NMR studies (see VI.c.2. 2D NMR spectra)

Considering that a lignin sample has a polymerization degree $N = 2$, the maximum theoretical yield $\tau(N)_H$ (H for hardwood) is $\tau(N = 2)_H = 70\%$. In a longer polymer, the condition for having mono-aromatic derivatives requires to have two consecutives cleavable linkages on an aromatic unit.

Thus, for an infinite chain $N = \infty$, $\tau(N = \infty)_H = 0.7^2 \times 100 \% = 49 \%$. (49 % corresponding to the asymptote of the curve $\tau(N)_H = f(N)_H$.)

For a finite lignin polymer involving with N monolignols, 2 aromatic units are located in the chain-ends while $(N-2)$ aromatic units are surrounded with either cleavable or non-cleavable linkages. 70 % of the chain-ends can thus yield a mono-aromatic product, while $P^2 = (0.7)^2 = 49$ % of the remaining $(N-2)$ monolignols can afford mono-aromatics. The theoretical yield $\tau(N)_H$ in mono aromatic compounds can be expressed as below for a hardwood lignin:

$$\tau(N)_H = \frac{(N - 2) \times 0.7^2 + 2 \times 0.7}{N} \times 100$$

Considering that lignin involves 30 % of mono-aromatic units **G** and 70 % of mono-aromatic units **S**, the degree of polymerization (DP) of each lignin source has been evaluated ($DP = \frac{M_n}{0.3 \times Mw(\text{monolignol G}) + 0.7 \times Mw(\text{monolignol S})}$), where M_n = mean molecular weight of the polymer (determined by SEC measurement) and M_w = molar mass of the considered monolignol). As mentioned above, the DP for a hardwood Formacell lignin polymer is $DP = 4$.⁷

$$\tau(4)_H = 60 \%$$

Using the molar mass of the theoretical general formulas of lignin oligomers^{7a} (theoretical general formulas: $(G_{0.3}-S_{0.7})_N$, $M_w = N \times [0.3 \times 196.2 + 0.7 \times 226.2]$ g/mol) the wt% maximum theoretical yield $R(X)$ in a mono-aromatic product X /lignin weight would be:

$$R(X) = \frac{m(\text{theor in silylated compound X})}{m(\text{lignin})} = \frac{\tau(N)_H \times y \times Mw(X)}{0.3 \times Mw(\text{monolignol G}) + 0.7 \times Mw(\text{monolignol S})} \times 100$$

where y is the rate (in %) of the considered monoaromatic unit in lignin.

For the synthesis of **10G** and **10S** from hardwood:

$$R(\mathbf{10G}) = \frac{0.6 \times 0.3 \times 510.98}{(0.3 \times 196.2) + (0.7 \times 226.2)} \times 100 = 42,3 \text{ wt\% / wood lignin weight}$$

$$R(\mathbf{10S}) = \frac{0.6 \times 0.7 \times 640.23}{(0.3 \times 196.2) + (0.7 \times 226.2)} \times 100 = 123.8 \text{ wt\% / wood lignin weight}$$

Table 9: Calculation of the wt% maximum theoretical yield R(X) for the hardwood lignins with β -O-4' expressed as percentage per 100 aromatics.

Lignin	P (% of cleavable linkages)	$\tau(4)$ (N = 4)	Theoretical yield R(10G)
Evergreen Oak	48.1 ^a	36 % ^a	25 / 74 wt% ^a
	(70 %) ^b	(60 %) ^b	(42 / 124 wt%) ^b
Black Poplar	47.2	34 %	24 / 70 wt%
	(70 %)	(60 %)	(42 / 124 wt%)
Hybrid Plane	42.5	30 %	21 / 61 wt%
	(70 %)	(60 %)	(42 / 124 wt%)
Common Beech	43.7	32 %	23 / 66 wt%
	(70 %)	(60 %)	(42 / 124 wt%)

^a Values obtained from approach 1; ^b The values in parentheses obtained from approach 2 (see VI.c.3)

Efficiency of lignin depolymerization

The efficiency of lignin depolymerization (E) is defined as being the ratio of the experimental mass yield ($R(X)_{exp} = \frac{\text{wt of product X}}{\text{wt of lignin}}$) of a mono-aromatic product X over the theoretic mass yield $R(X)_{theo}$ in mono-aromatic X .

$$E = \frac{R(X)_{exp}}{R(X)_{theo}} \times 100$$

In the case of hardwood, the efficiency is the sum of the efficiencies of **10G** and **10S** weighted by their occurrences in native lignin which are 0.3 and 0.7, respectively:

$$E = 0.3 \times \frac{R(\mathbf{10G})_{exp}}{R(\mathbf{10G})_{theo}} + 0.7 \times \frac{R(\mathbf{10S})_{exp}}{R(\mathbf{10S})_{theo}}$$

The above formula is obtained as followed:

n = molar number (mol)

$n(\text{lignol}) \times \tau(N)_H$ = theoretical number of lignol (maximum available)

$n(\text{lignol}) = m(\text{lignin})/\text{average } M_w(\text{monolignol})$

$M_w(x) = \text{molar weight (g.mol}^{-1}\text{) of compound X}$

G and **S** = monolignol units

$m(X) = \text{weight in compound X(g)}$

The molar efficiency is:

$$E = \frac{n(\mathbf{10G})_{exp} + n(\mathbf{10S})_{exp}}{n(\text{lignol}) \times \tau(N)}$$

$$E = \frac{m(\mathbf{10G})_{exp}/Mw(\mathbf{10G})}{\tau(N) \times m(lignin)/Mw(lignol)} + \frac{m(\mathbf{10S})_{exp}/Mw(\mathbf{10S})}{\tau(N) \times m(lignol)/Mw(lignol)}$$

$$E = \frac{m(\mathbf{10G})_{exp} \times Mw(lignol)}{\tau(N) \times m(lignin) \times Mw(\mathbf{10G})} + \frac{m(\mathbf{10S})_{exp} \times Mw(lignol)}{\tau(N) \times m(lignin) \times Mw(\mathbf{10S})}$$

As we know:

$$R(\mathbf{10G})_{exp} = \frac{m(\mathbf{10G})_{exp}}{m(lignin)} \quad \text{and} \quad R(\mathbf{10S})_{exp} = \frac{m(\mathbf{10S})_{exp}}{m(lignin)}$$

So, the efficiency can be expressed,

$$E = R(\mathbf{10G})_{exp} \times \frac{Mw(lignin)}{\tau(N) \times Mw(\mathbf{10G})} + R(\mathbf{10S})_{exp} \times \frac{Mw(lignin)}{\tau(N) \times Mw(\mathbf{10S})}$$

$$E = R(\mathbf{10G})_{exp} \times \frac{0.3 \times Mw(\mathbf{G}) + 0.7 \times Mw(\mathbf{S})}{\tau(N) \times M(\mathbf{10G})} + R(\mathbf{10S})_{exp} \times \frac{0.3 \times Mw(\mathbf{G}) + 0.7 \times Mw(\mathbf{S})}{\tau(N) \times M(\mathbf{10S})}$$

And we know:

$$R(\mathbf{10G}) = \frac{\tau(N) \times 0.3 \times M(\mathbf{10G})}{0.3 \times Mw(\mathbf{G}) + 0.7 \times Mw(\mathbf{S})} \quad \text{and} \quad R(\mathbf{10S}) = \frac{\tau(N) \times 0.7 \times M(\mathbf{10S})}{0.3 \times Mw(\mathbf{G}) + 0.7 \times Mw(\mathbf{S})}$$

$$\frac{0.3 \times Mw(\mathbf{G}) + 0.7 \times Mw(\mathbf{S})}{\tau(N) \times M(\mathbf{10G})} = \frac{0.3}{R(\mathbf{10G})} \quad \text{and} \quad \frac{0.3 \times Mw(\mathbf{G}) + 0.7 \times Mw(\mathbf{S})}{\tau(N) \times M(\mathbf{10S})} = \frac{0.7}{R(\mathbf{10S})}$$

Then, the formula is:

$$E = 0.3 \times \frac{R(\mathbf{10G})_{exp}}{R(\mathbf{10G})_{theo}} + 0.7 \times \frac{R(\mathbf{10S})_{exp}}{R(\mathbf{10S})_{theo}}$$

Experimental results and efficiency calculations for depolymerization of lignins

Species	Product	wt% of silylated product/lignin weight	
		R(10G) Experimental (wt%)	R(10G) Theoretical (wt%)
Softwood			
Industrial pine	10G	120	55 (120) ^a
Norway spruce	10G	81	45 (91)
Lebanese cedar	10G	69	64 (120)
Pacific cedar	10G	11	27 (27)
Hardwood			
Evergreen oak	10G / 10S	32 / 130	25 / 74 (42 / 124) ^b
Hydrid plane	10G / 10S	36 / 94	24 / 70 (42 / 124)
Common beech	10G / 10S	42 / 83	21 / 61 (42 / 124)
Black poplar	10G / 10S	20 / 80	23 / 66 (42 / 124)

^aThe values in parentheses represent calculations based on the relative percentage of β -O-4' in lignin (β -O-4' + β - β' + β -5' + β -1' = 100)

*Discussions**Efficiencies based on β -O-4' content per 100 aromatics***Calculations of Efficiencies based on β -O-4' linkages per 100 aromatics**

Column	1	2	3	4
Lignin source	β -O-4' content (per 100 aromatics)	Yield 10G/10S (%)	Theoretical yield (%) Based on β -O-4' content in lignin per 100 aromatics	Eff ^(b)
Industrial Pine	35.1	46 %	21 %	> 100 %
Norway Spruce	20.2	31 %	17 %	> 100 %
Lebanese Cedar	38.9	27 %	25 %	> 100 %
Pacific Red Cedar	21	4 %	10 %	42 %
Evergreen Oak	48.1	58 %	36 %	> 100 %
Hybrid Plane	42.5	47 %	30 %	> 100 %
Common Beech	43.7	46 %	32 %	> 100 %
Black Poplar	47.2	36 %	34 %	> 100 %

The proportion of β -O-4' in lignin was first estimated with respect to the quantity of aromatics moieties. In agreement with the literature, hardwood lignin contains a higher proportion of β -O-4' linkages (42.5 to 48.1 per 100 aromatics) than softwood lignin (20.2 to 35.1 per 100 aromatics). Such values led to low theoretical maximum yield (10-36 %, Table 12, column 3) and consequently outliers of efficiencies (>100 %, Table 12, Column 4). These outliers could be caused by the underestimation of cleavable interunit linkages of lignin because β -O-4' linkages are the sole linkages observable. The uncertainty of the integration of HSQC NMR spectra could also contribute to these excessive values because of the different T2 relaxation rate and the $^1J_{CH}$ spin coupling of the distinct nucleus (*e.g.* the aromatic C-H and aliphatic C-H bond).

*Efficiences based on the relative proportion of β -O-4' linkages***Calculations of Efficiencies based on the relative proportion of β -O-4' linkages**

Column	1	2	3	4
Lignin source	β -O-4' content	Yield 10G/10S (%)	Theoretical yield (%) Based on relative abundance of β -O-4' in lignin side chains	Eff ^(b)
Industrial Pine	63 %	46 %	46 %	100 %
Norway Spruce	46 %	31 %	35 %	89 %
Lebanese Cedar	59 %	27 %	46 %	58 %
Pacific Red Cedar	20 %	4 %	10 %	42 %
Evergreen Oak	70 %	58 %	60 %	96 %
Hybrid Plane	65 %	47 %	60 %	79 %
Common Beech	65 %	46 %	60 %	77 %
Black Poplar	76 %	36 %	60 %	60 %

In this study, we focused on the main linkages present in lignins.^{8a,10-viii} As spirodienone and dibenzodioxocin linkages are not observed or not sufficiently resolved in the 2D HSQC NMR spectra, we only considered β -O-4', resinol and phenylcoumaran structures which represent 70-90 % of the linkages in lignin.^{ix} The undetected linkages in HSQC NMR are those of non-cleavable linkages (C-C bonds: 4-O-5', 5-5, etc.) and also of cleavable linkages (C-O bonds: α -O-4', dibenzodioxocin, ...).

As all of the undetected linkages are minor in lignin, the percentage of cleavable linkages in lignin (*i.e.* aryl-O-alkyl bonds) is approximated to the percentage of β -O-4' linkages determined by semi quantitative HSQC NMR method.^{x,xi}

These calculations do not take into account of the carbohydrates content in lignin neither the carbohydrates-lignin complexes (LCC). Yet, LCC should affect the efficiencies since the yield of monoaromatic products is over-estimated. Interestingly, correlations between a decrease in efficiencies and the lignin-carbohydrates complexes (LCC) have been observed. For instance, HSQC NMR experiments reveal higher contents of carbohydrates in hybrid plane lignin than in evergreen oak lignin. This results in lower efficiencies for the former lignin depolymerization than those of the latter.

Partie expérimentale

Hydrosilylating depolymerization of lignin: comparison of the two catalysts $B(C_6F_5)_3$ and $[1][B(C_6F_5)_4]$

Comparison of yield and efficiency between $B(C_6F_5)_3$ and $[1][B(C_6F_5)_4]$

Comparison of yield and efficiency between $B(C_6F_5)_3$ and $[1][B(C_6F_5)_4]$

Species	Product	$[1][B(C_6F_5)_4]$		$B(C_6F_5)_3$ *	
		Experimental (wt%)	Efficiency (%)	Experimental (wt%)	Efficiency (%)
		Softwood		Softwood	
Industrial pine	10G	120	100	52	43
Norway spruce	10G	81	89	34	37
Lebanese cedar	10G	69	84	42	46
		Hardwood		Hardwood	
Evergreen oak	10G / 10S	32 / 130	96	12 / 111	71
Hybrid plane	10G / 10S	36 / 94	73	14 / 50	38
Common beech	10G / 10S	42 / 83	75	8 / 54	36
Black poplar	10G / 10S	20 / 80	57	16 / 126	82

* Values obtained from data reported in reference 7a

Calculation of TONs and TOFs of $B(C_6F_5)_3$ and $[1][B(C_6F_5)_4]$

The catalytic activity and properties of $B(C_6F_5)_3$ and $[1][B(C_6F_5)_4]$ are compared for evaluating their respective optimal conditions in the depolymerization of lignin with hydrosilanes. $B(C_6F_5)_3$ performs best in the presence of Et_3SiH in CH_2Cl_2 at room temperature while $[1][B(C_6F_5)_4]$ depolymerizes lignin at higher temperature ($70^\circ C$) with Et_3SiH in C_6H_5Cl . This allows an evaluation of the TONs and TOFs and a quantification of the robustness and efficiency of the catalytic systems. In fact, a strict comparison would need operating systems within similar conditions. We have thus considered the two catalysts within the same conditions of depolymerization for industrial pine lignin (catalytic loading, temperature, solvent, etc.).

In our study, catalytic loadings, turn over numbers (TONs), and turn-over frequencies (TOFs) were calculated as described below:

Catalytic loadings were evaluated by considering the exact number of aromatic units in the lignin sample to provide the most realistic TONs and TOFs. It has been previously reported that lignin is an aromatic oligomers involving:^{7a}

- For industrial pine lignin (softwood) : an average number of 5 aromatic units **G** with a mean molecular weight of 1099g/mol^{-1} .
- For evergreen oak lignin (hardwood) : an average number of 4 aromatic units with a mean molecular weight of 835 g/mol^{-1} .

Catalytic loadings were evaluated considering the number of aromatic units in lignin while TONs and TOFs require a calculation based on the products *i.e.* the aromatic groups extracted from the depolymerization of lignin.

For industrial pine lignin, considering its average molecular weight ($M_n = 1099\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) and its polymerization degree of 5, the catalytic loading in $[1][B(C_6F_5)_4]$ corresponds to 1.6 mol% with respect to the molar quantity of aromatic units.

Partie expérimentale

For example: For 110 mg of softwood lignin (0.1 mmol), 0.5 mmol of **G** aromatic units ($M_w = 196.2 \text{ g.mol}^{-1}$) can be theoretically extracted. So 10 wt% of $[1][B(C_6F_5)_4]$ corresponds with *ca* 1.6 mol% ($M_w = 1351 \text{ g.mol}^{-1}$). With the same method, we can deduce that 15 wt% of $B(C_6F_5)_3$ ($M_w = 511.98 \text{ g.mol}^{-1}$) corresponds with *ca* 6.4 mol% ($(0.110 \times 0.15)/(511.98 \times 5)$).

For industrial pine lignin, for which a depolymerization efficiency of 100 % is obtained, the yield of depolymerization is maximum, and for 110 mg (0.1 mmol) lignin (theoretical molar yield $\tau(5) = 46 \%$) is equal to $0.46 \times 0.1 \times 5 = 0.23 \text{ mmol}$ in **G** lignol derivative. This later values (0.23 mmol) with a catalyst charge in $[1][B(C_6F_5)_4]$ (10 wt%, 0.00814 mmol) gives a TON of 28.4. With catalyst $B(C_6F_5)_3$ (15wt%, 0.0323mmol) which led to an efficiency of 43%, 0.11 mmol ($0.46 \times 0.43 \times 0.5$) of **G** units is obtained giving a TON of 3.1.

$$\text{TON}([1][B(C_6F_5)_4]) = \frac{0.23}{0.0081} = 28.4$$

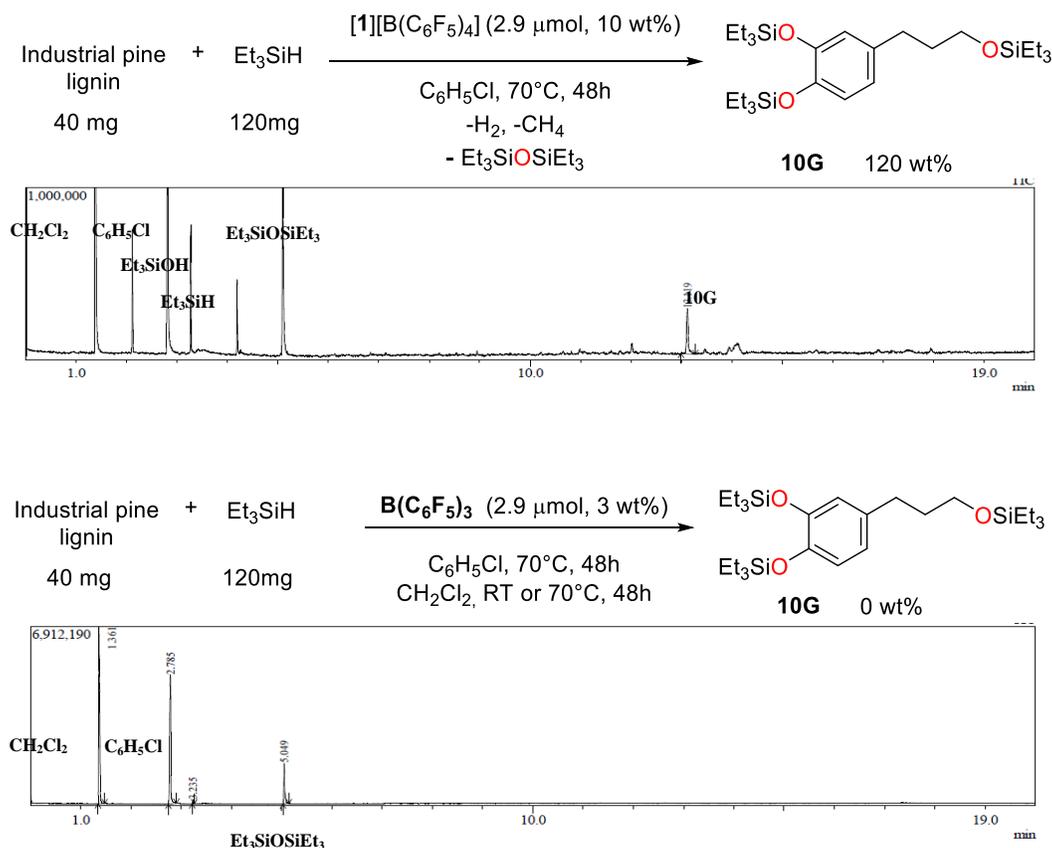
$$\text{TON}(B(C_6F_5)_3) = \frac{0.1}{0.0323} = 3.1$$

Wood Lignin	Catalyst loading (mol%)		TONs (end of the reaction)		TOFs (h^{-1}) (end of the reaction)	
	$[1][B(C_6F_5)_4]$	$B(C_6F_5)_3$	$[1][B(C_6F_5)_4]$	$B(C_6F_5)_3$	$[1][B(C_6F_5)_4]$	$B(C_6F_5)_3$
Industrial Pine	1.4	5.3	28	3.1	0.9	1.0
Evergreen Oak	3.1	8.3	18	4.4	0.64	1.5

Comparison of the catalytic activity of $B(C_6F_5)_3$ and $[1][B(C_6F_5)_4]$ within similar conditions

For a proper comparison of the stabilities and activities of the two $B(C_6F_5)_3$ /hydrosilane and $[1][B(C_6F_5)_4]$ /hydrosilane systems, we carried out catalytic experiments under the optimal conditions, e.g. 70°C in chlorobenzene (scheme 8).

In an NMR tube equipped with a J. Young valve under inert atmosphere, Et_3SiH (120 mg, 1.1 mmol, 300 wt% from lignin) was added to 40 mg of lignin (~ 0.04 mmol lignin ($M_n = 980$ g/mole, $N_{aromatic} = 5$), ~ 0.2 mmol of aromatic units) and $[1][B(C_6F_5)_4]$ (4.0 mg, 2.9 μ mol, 10 wt%) in C_6H_5Cl (3 ml). The mixture was stirred at room temperature until complete dissolution of the starting materials and the end of the gas release. After 20 min, all the solid were dissolved and the initial red-orange solution turned brown. The clear solution was then heated at 70°C for 48 h with stirring. Yields in mono aromatic(s) were determined by GC-MS analysis.



References

- ¹ J. Yang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12656.
- ² J. M. Nichols, L. M. Bishop, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12554–12555.
- ³ J. Buendia, J. Mottweiler, C. Bolm, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13877–13882.
- ⁴ H. Q. Lam, Y. Le Bigot, M. Delmas, G. Avignon, *Industrial Crops and Products*, **2001**, *14*, 139.
- ⁵ I. Göttker-Schnetmann, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9330.
- ⁶ J. Yang, P.S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17509.
- ⁷ (a) E. Feghali, G. Carrot, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, *8*, 2734. (b) E. Feghali and T. Cantat, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 862-865.
- ⁸ (a) R. Rinaldi, R. Jastrzebski, M. T. Clough, J. Ralph, M. Kennema, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *Angew.Chem. Int.Ed.* **2016**, *55*,8164. (b) J.Zakzeski, P.C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 3552 (c) M. P. Pandey, C. S. Kim, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 29.
- ⁹ (a) J. C. del Río, J. Rencoret, P. Prinsen, Á. T. Martínez, J. Ralph and A. Gutierrez, *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 5922–5935 (b) J.-L. Wen, S.-L. Sun, B.-L. Xue and R.-C. Sun, *Materials*, **2013**, *6*, 359-391
- ¹⁰ (a) Ralph, J.; Landucci, L. L. (2010) NMR of Lignins in Lignin and Lignans; *Advances in Chemistry*, eds. (b) Heitner, C.; Dimmel, D. R.; Schmidt, J. A. (CRC Press (Taylor & Francis Group), Boca Raton, FL), pp. 137-234 (c) Kim, H.; Ralph, *J. Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 576. (d) K. Cheng, H. Sorek, H. Zimmermann, D. E. Wemmer, and M. Pauly, *Anal. Chem.*, **2013**, *85*, 3213–3221
- ¹¹ (a) B.H. Davison, S.R. Drescher, G.A. Tuskan, M.F. Davis, N.P. Nghiem, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2006**, *129*, 427. (b) M. Govender, T. Bush, A. Spark, S. K. Bose, R. C. Francis, *Bioresource Technology*, **2009**, *23*, 5834. (c) C.A. Nunes, C.F. Lima, L.C.A. Barosa, J.L. Colodette, A.F.G. Gouveia, F.O. Silverio, *Bioresource Technology*, **2010**, *11*, 4056. (d) S.K. Bose, R.C. Francis, M. Govender, T. Bush, A. Spark, *Bioresource Technology*, **2009**, *4*, 1628.
- ¹² (a) M. D. Kärkäs, B. S. Matsuura, T. M. Monos, G. Magallanes and C. R. J. Stephenson, *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, *14*, 1853-1914. (b) J. C. del Río, J. Rencoret, G. Marques, J. Li, G.

Gellerstedt, J. Jiménez-Barbero, Á. T. Martínez and A. Gutierrez, *J. Agric. Food Chem.*, **2009**, *57*, 10271–10281.

¹³ Y.-C. Sun, M. Wang and R.-C. Sun, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 2443–2451

¹⁴ P. Prinsen, A. Narani, G. Rothenberg, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1022–1032

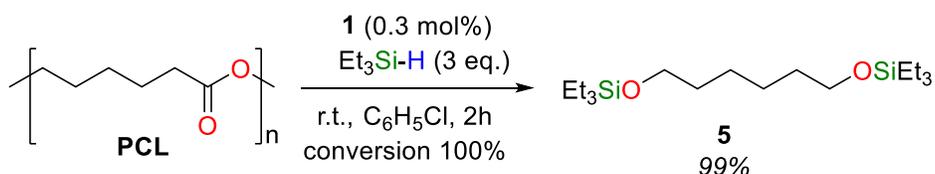
¹⁵ (a) M. V. Galkin, S. Sawadjoon, V. Rohde, M. Dawange, J. S. M. Samec, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 179–184 (b) J. M. W. Chan, S. Bauer, H. Sorek, S. Sreekumar, K. Wang, and F. D. Toste, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1369–1377 (c) A. Rahimi, A. Azarpira, H. Kim, J. Ralph, and S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6415–6418

Supporting information of the Chap. II

All the reactions have been performed at least twice, and the yields are the average of the collected data. For the sake of clarity, the reaction mixtures used for the monitoring of evolution of depolymerization (in ^{13}C NMR and ^1H NMR) did not contain internal standards. Otherwise, all the reaction mixtures contained mesitylene as an internal standard and yields of silyl ethers were determined by ^1H NMR integration versus mesitylene and confirmed by GC-MS analysis.

The formation of known silyl ethers **5**,² **DEG-Si**,³ **EG-Si**,⁴ **PG-Si**,^{4, 5,5} **BDM-Si**,⁴ **BPA-Si**,⁴ $^n\text{PrOSi}$,⁵ **1,4-burane-1,4-diol 6**⁶ and **MeOSiEt₃**,⁷ ethane,⁸ propane,⁹ hexane¹⁰ and **PDMS**¹¹ and **PE**¹² were confirmed by ^1H and/or ^{13}C NMR analysis, and their spectroscopic data were consistent to those reported in the literature.

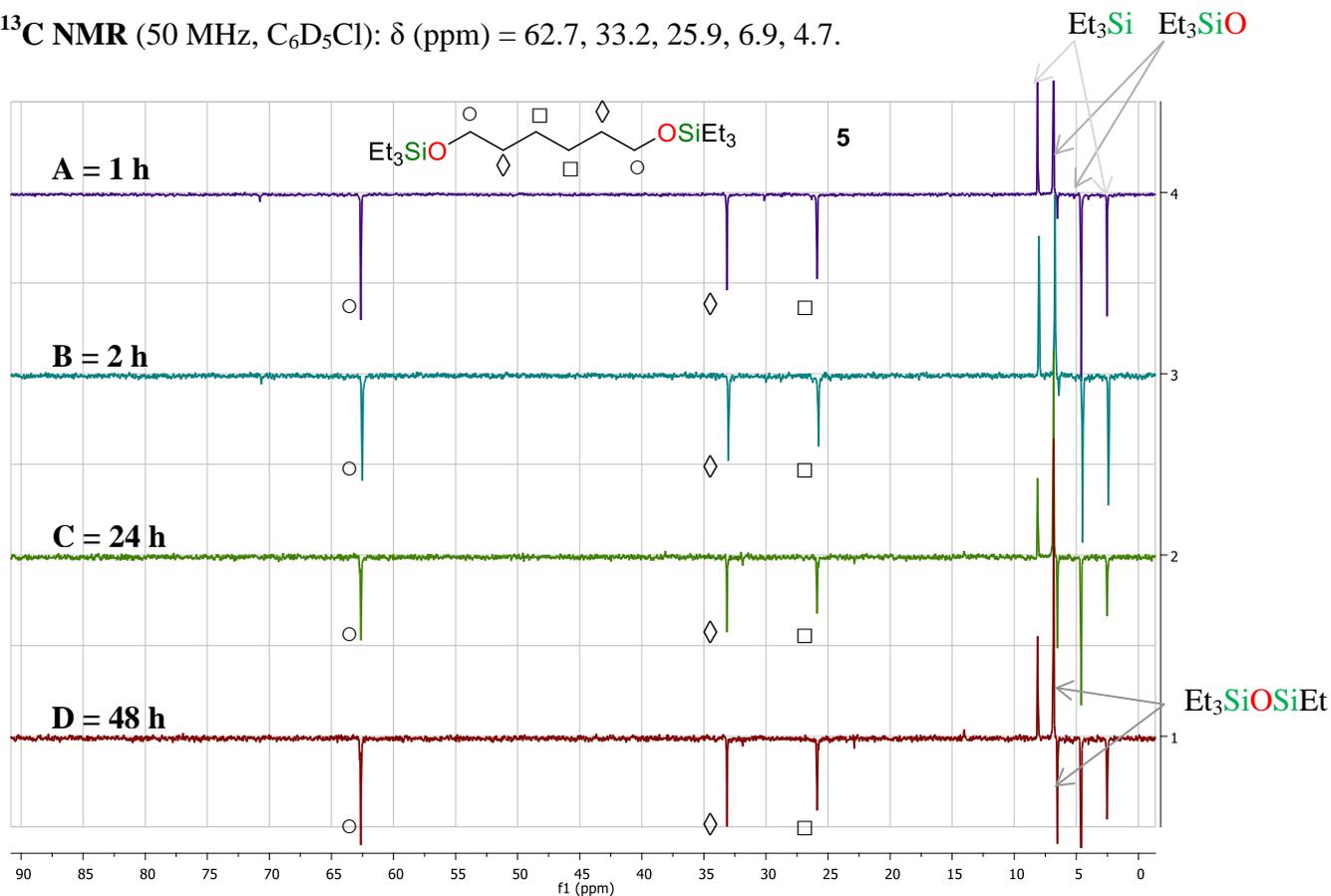
Reduction of polyesters and polycarbonates with **1**/Et₃SiH system.

Hydrosilylation of poly(caprolactone) (PCL)

In an NMR tube equipped with a J. Young valve, 3 equiv. Et₃SiH (144 μL , 0.9 mmol) were added to a mixture of **PCL** pellets (34 mg, 0.3 mmol, 1.0 equiv.) and the orange catalyst **1** (1.3 mg, 0.001 mmol, 0.3 mol%) in C₆D₅Cl (0.3 mL). The pellets in suspension in the orange solution were stirred at room temperature for 2 hours affording a clear orange solution where ^1H and ^{13}C NMR (DEPT135) spectra and GC/MS analysis evidenced quantitative the formation of the silylated 1,6-hexanediol (**5**).

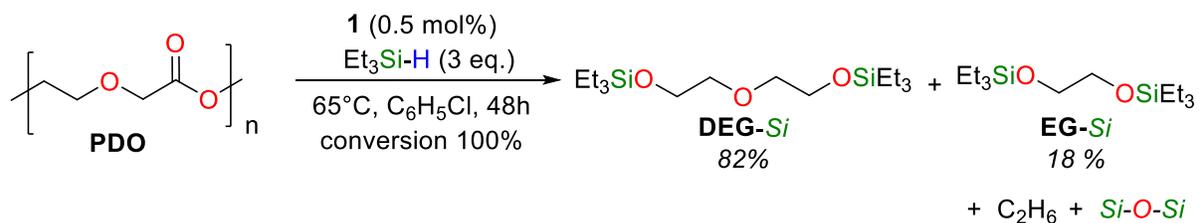
CC(C)(C)O[Si](CC)(CC)OCCCCCO[Si](CC)(CC)OCC **5**: ^1H NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm) = 3.54 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 4H, $\text{Et}_3\text{SiO}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2$), 1.47 (4H, m, $\text{Et}_3\text{SiO}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}$), 1.30 (1H, m, 4H, m, $\text{Et}_3\text{SiO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}$), 0.97 - 0.88 (18 H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$), 0.60 - 0.44 (m, 12 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$).

^{13}C NMR (50 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$): δ (ppm) = 62.7, 33.2, 25.9, 6.9, 4.7.



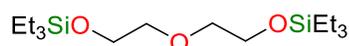
Evolution of the depolymerization reaction of **PCL** in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ monitored in ^{13}C NMR by DEPT 135 (A) after 1h. (B) after 2h (C) 24h. (D) 48h.

Hydrosilylation of polydioxanone (PDO) to silylated diethylene glycol



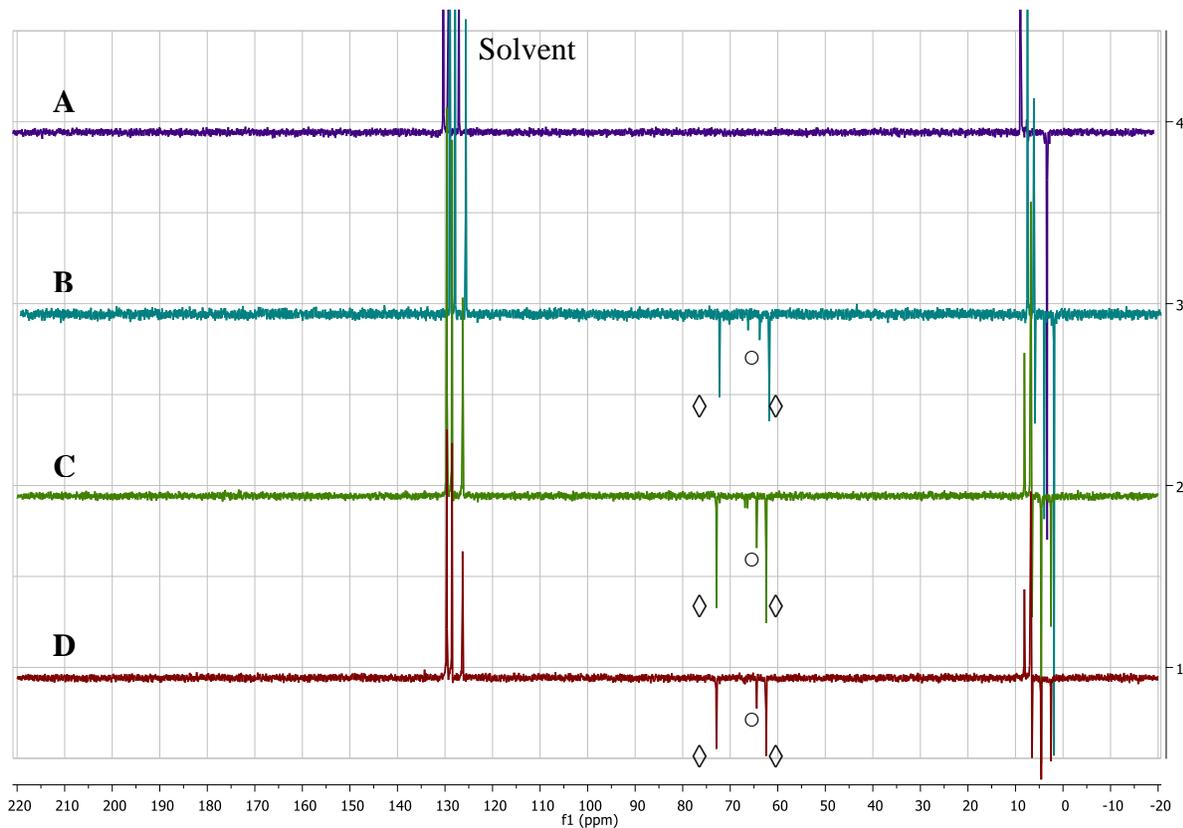
Partie expérimentale

In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et₃SiH (96 μL, 0.6 mmol, 3 equiv.) was added to a mixture of **PDO** (20.4 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.) and the orange catalyst **1** (1.3 mg, 0.001 mmol, 0.5 mol%) in C₆H₅Cl (0.3 mL) with drop of C₆D₆ for the NMR control. The white suspension in the orange solution was heated at 65°C for 48 hours affording a clear homogeneous orange solution. ¹H and ¹³C NMRNMR (DEPT 135) spectra and GC/MS analysis evidenced the formation of silylated diethyleneglycol **DEG-Si** as the major product (82% yield) together with silylated ethylene glycol **EG-Si** (18%) and ethylene and siloxane.



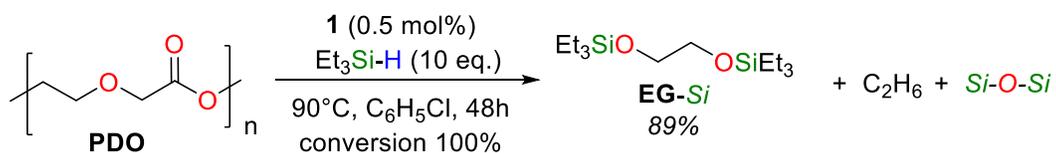
DEG-Si: ¹H NMR (200 MHz, C₆H₅Cl) δ (ppm) = 3.73 (t, 4H, ³J = 5.4 Hz), 3.54 (t, 4H, ³J = 5.5 Hz), 0.94 (t, 16H, ³J = 7.8 Hz), 0.74 – 0.45 (m, 12H);

¹³C NMR (50 MHz, C₆H₅Cl): δ (ppm) = 72.6, 62.1, 6.4, 4.3.

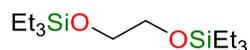


Evolution of the depolymerization reaction of **PDO** monitored by ¹³C DEPT 135 NMR (A) t₀. (B) 12 h (C) 24h. (D) 48h. ◇ = **DEG-Si** and ○ = **EG-Si**

Hydrosilylation of polydioxanone (PDO) to silylated ethylene glycol



In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiH (320 μL , 2 mmol, 10 equiv.) was added to a mixture of **PDO** (20 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.) and the orange catalyst **1** (1.3 mg, 0.001 mmol, 0.5 mol%) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (0.3 mL) with a drop of C_6D_6 for the NMR control. The solid in suspension in the orange solution was heated at 90 °C for 48 hours affording a clear homogeneous orange solution. ^1H and ^{13}C NMR (DEPT135) spectra and GC/MS analysis evidenced the formation of silylated ethyleneglycol (**EG-Si**) in 89% yield.



EG-Si: ^1H NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm) = 3.67 (s, 4H), 0.95 (t, J = 7.8 Hz, 18H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$), 0.74 – 0.45 (m, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$);

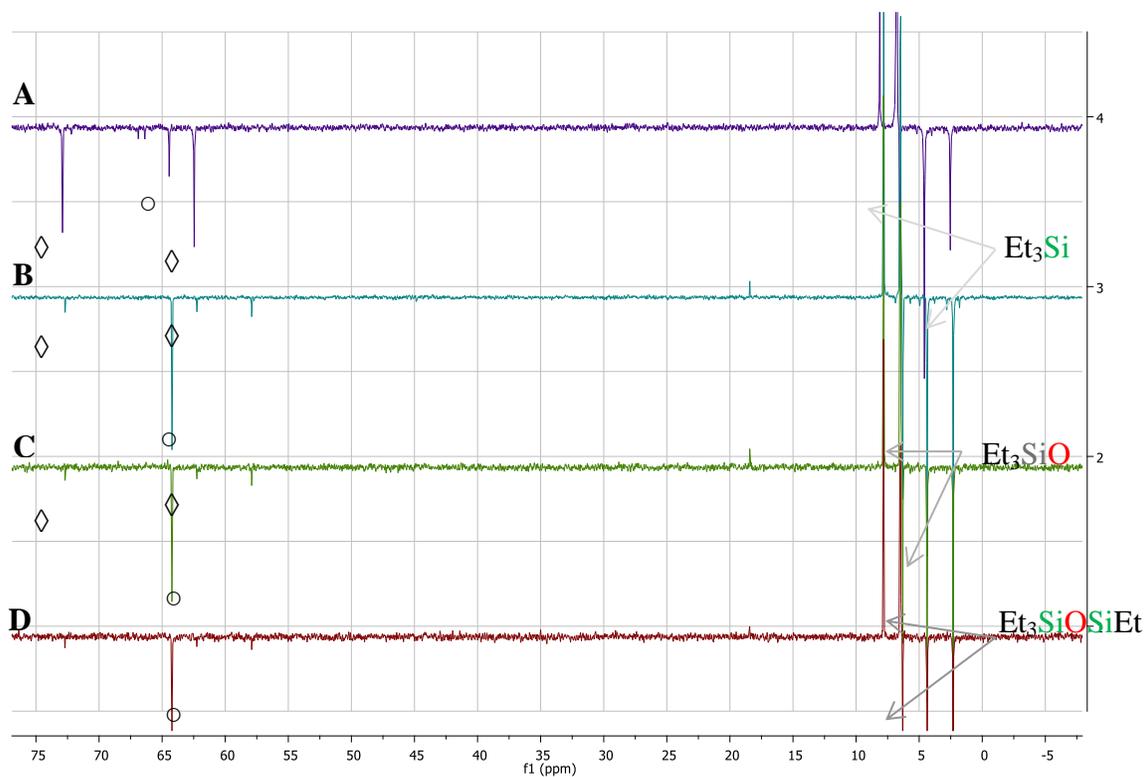
^{13}C NMR (50 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm) = 64.1, 6.9, 4.5.

Ethane is observed in ^1H NMR but not quantified.

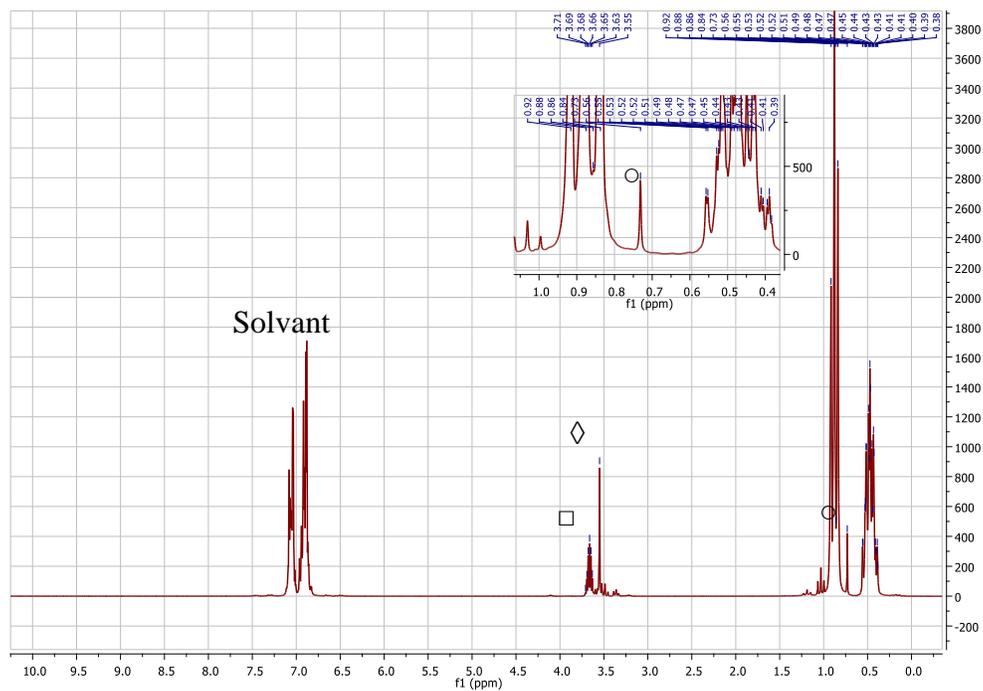
Ethane: ^1H NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) δ (ppm) = 0.79 (s, 6H);

^{13}C NMR (50 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm) = 6.91.

Partie expérimentale

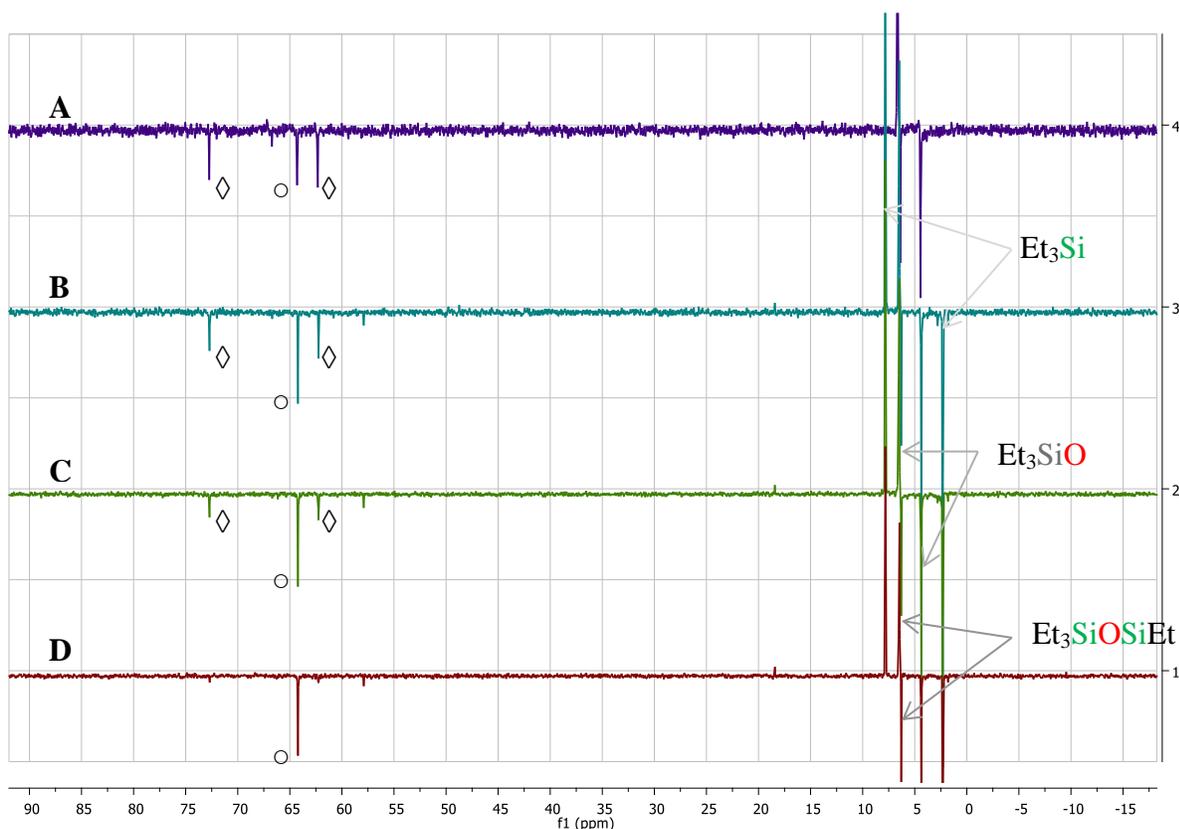


Evolution of the depolymerization reaction of **PDO** monitored by DEPT 135 ^{13}C NMR
 (A) 12 h. (B) 24 h (C) 36h. (D) 48h. \diamond = **DEG-Si** and \circ = **EG-Si**

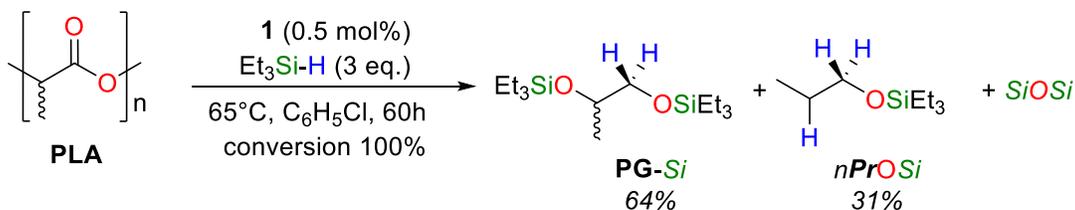


^1H NMR of the reaction media at 48h. \square = **Et₃SiH**; \diamond = **EG-Si**; \circ = **Ethane**

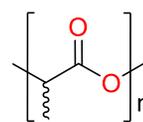
Hydrosilylation of silylated diethylene glycol to silylated ethylene glycol



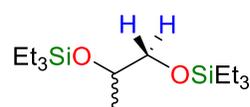
Evolution of the reaction of depolymerization of **PDO** monitored by DETP 135 ^{13}C NMR (A) DEPT 135 in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ before addition of hydrosilane. (B) DEPT 135 of the reaction medium 8h after the second addition of triethylsilane (C) DEPT 135 of the reaction medium 16h after the addition of hydrosilane. (D) DEPT 135 of the reaction medium 24h after the addition of triethylsilane. $\diamond = \text{DEG-Si}$ and $\circ = \text{EG-Si}$

Hydrosilylation of poly(lactic acid) PLA

In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiH (96 μL , 0.6 mmol, 3 equiv.) was added to a mixture of PLA (14.2 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.) and catalyst **1** (1.3 mg, 0.001 mmol, 0.5 mol%) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The clear orange solution was stirred at 65°C for 60 hours during which no change of color was observed. The reaction was monitored by ^1H NMR and DEPT135 which spectra showed the formation of the silylated propylene glycol **PG-Si** (64%) and silylated propanol **nPrOSi** (31%). Their formation was also confirmed by GC/MS analysis.


PLA : ^1H NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm) = 5.08 (broad t, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, Me-CH), 1.41 (broad d, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, Me-CH).

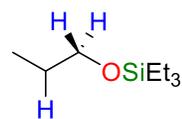
^{13}C NMR (50 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$): δ (ppm) = 169.9 (broad, -COO-) 68.9 (broad, Me-CH), 16.3 (broad, Me-CH),



PG-Si : ^1H NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm) = 3.81 (sex, $^3J = 6.1$ Hz, 1H, Me-CH), 3.61 – 3.47 (1H, m, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.40 – 3.28 (1H, m, $\text{CH}_2\text{-O}$), 1.14 (3H, d, $^3J = 6.1$ Hz, CH-CH_3), 1.04 - 0.88 (q, $^3J = 7.8$ Hz, 18 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$), 0.70 – 0.51 (m, 12 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$).

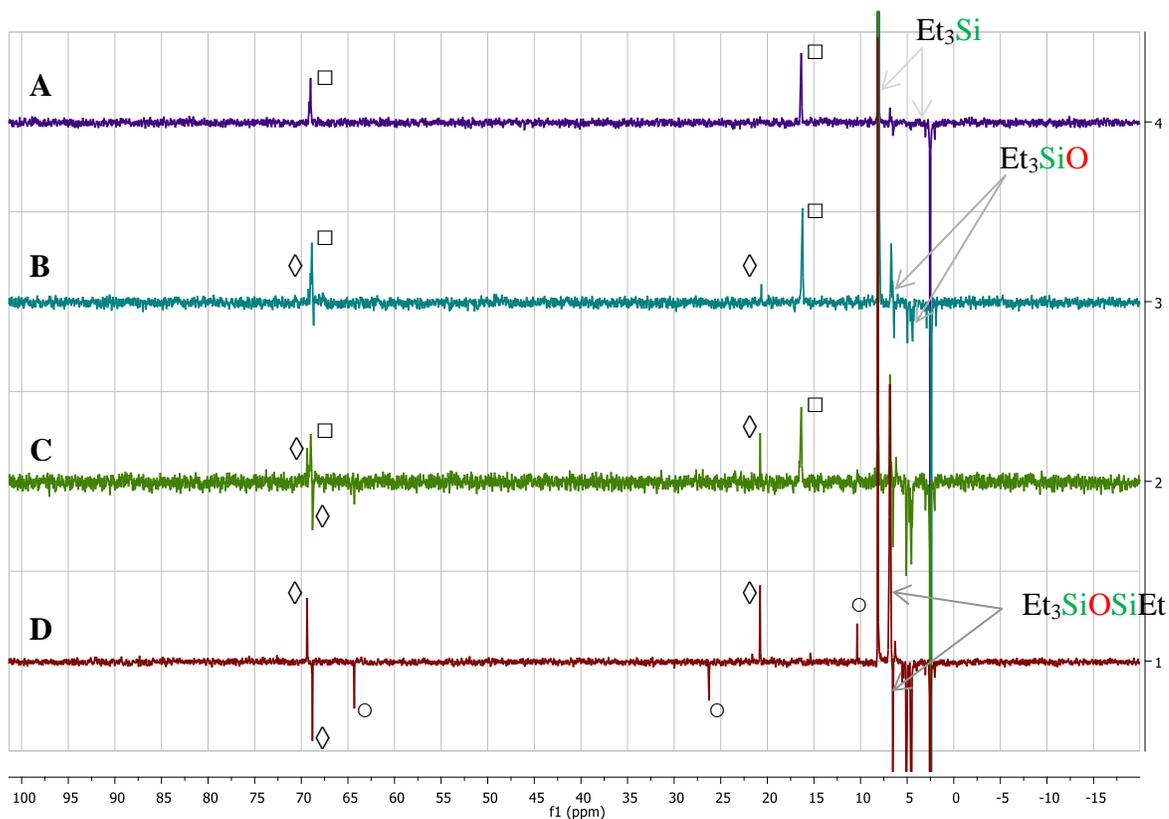
^{13}C NMR (50 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$): δ (ppm) = 69.4, 68.8, 20.8, 6.9, 6.8, 5.1, 4.5.

The *in-situ* characterization of **nPrOSi** in ^{13}C NMR:



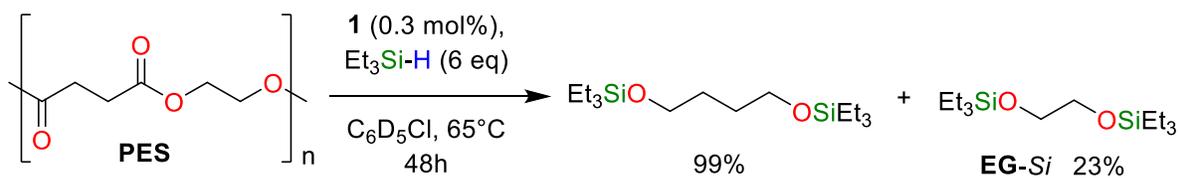
nPrOSi : ^{13}C NMR (50 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$): δ (ppm) = 64.3, 26.3, 10.4, 6.9, 4.6.

In the case of the depolymerization of colored (blue, white and red) 3D printer PLA, the pellets of plastic are initially insoluble. The colored pellets in the orange solution were heated at 65°C for 48 hours during which no change of color was observed and where the colored additives remained in suspension.



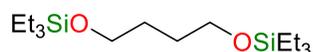
Evolution of the reaction of depolymerization of PLA monitored by DEPT 135 ^{13}C NMR (A) DEPT 135 of PLA in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ at t_0 . (B) DEPT 135 of the reaction medium after 12 h (C) DEPT 135 of the reaction medium after 24h. (D) DEPT 135 of the reaction medium after 60h. \square = PLA, \diamond = PG-Si, \circ = nPrOSi

Hydrosilylation of poly(ethylene succinate) (PES)



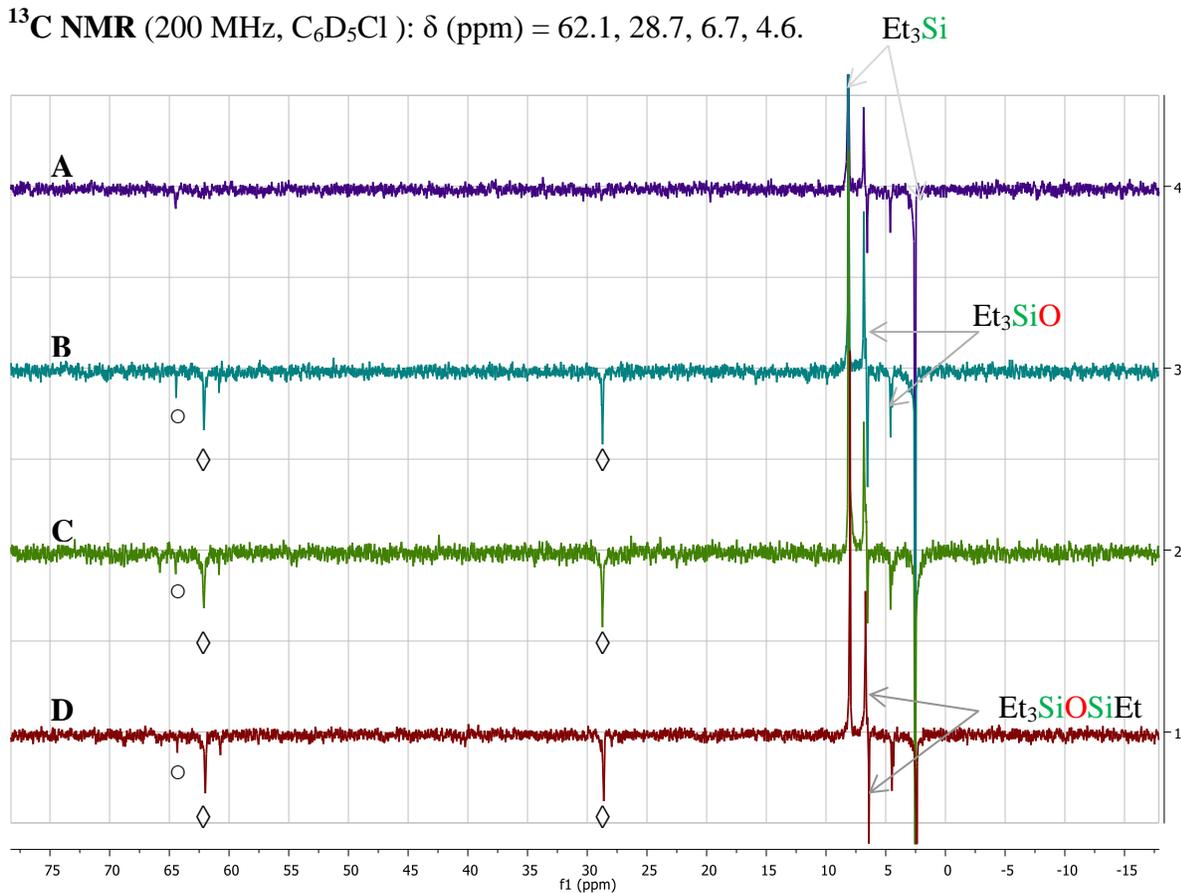
Partie expérimentale

In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiH (320 μL , 1.8 mmol, 3 equiv.) was added to a mixture of **PES** (36 mg, 0.3 mmol, 1.0 equiv.) and the orange catalyst **1** (1 mg, 0.001 mmol, 0.33 mol%) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The white insoluble powder in the orange solution was stirred at 65 °C for 48 hours affording a clear homogeneous orange solution. The reaction was monitored by ^1H NMR and ^{13}C NMR DEPT135. These spectra and GC/MS analysis evidenced the quantitative formation of silylated 1,4-butanediol.

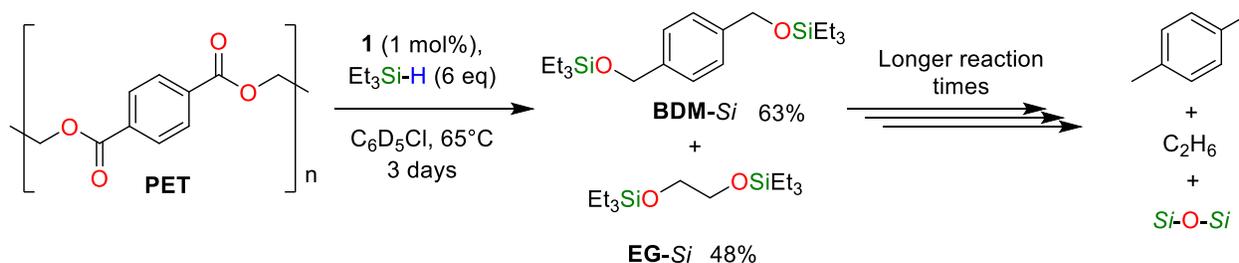


$\text{Et}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_4\text{OSiEt}_3$: ^1H NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm) = 4.06 (m, 4H); 2.42 (m, 4H); 0.92 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 18 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$), 0.57 – 0.43 (m, 12 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$);

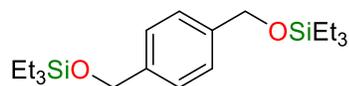
^{13}C NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$): δ (ppm) = 62.1, 28.7, 6.7, 4.6.



Evolution of the reaction of depolymerization of **PES** monitored by ^{13}C NMR DEPT 135 (A) DEPT 135 of PES in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ at t_0 . (B) DEPT 135 of the reaction medium after 12 h (C) DEPT 135 of the reaction medium after 24h. (D) DEPT 135 of the reaction medium after 48h. $\diamond = 1,4\text{-butanediol-Si}$, $\circ = \text{EG-Si}$

Hydrosilylation of poly(ethylene terephthalate) (PET)

In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiH (192 μL , 1.2 mmol, 6 equiv.) was added to a mixture of **PET** sawdust (38.4 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.) and the orange iridium catalyst **1** (2.7 mg, 0.002 mmol, 1.0 mol%) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The sawdust suspension in the orange solution was heated at 65°C for 3 days during which no change of color was observed and where a part of the starting plastic material always remained. The reaction was monitored by ^1H NMR and DEPT 135. The reaction afforded silylated ethylene glycol (**EG-Si**) and the 1,4-bis(((triethylsilyl)oxy)methyl)benzene (**BDM-Si**) in 48% and 63% yield, respectively, according to ^1H NMR and GC/MS analyses.

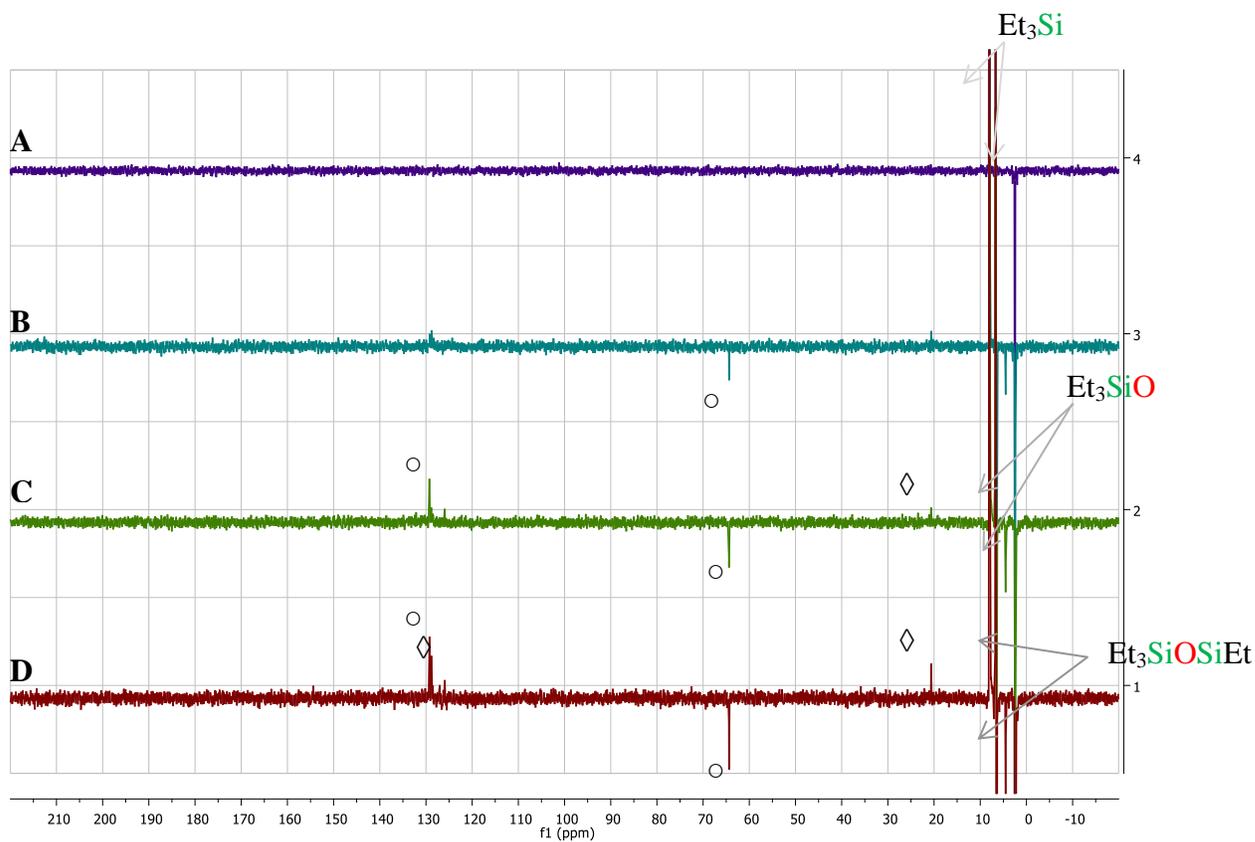


BDM-Si: ^1H NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm) = 7.30 (s, 4H, ArH), 4.72 (s, 4H, ArCH₂OSi), 0.98 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 18H, CH₃CH₂Si), 0.64 (q, $^3J = 7.8$ Hz, 12H, CH₃CH₂Si); ^{13}C NMR (50 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$): δ (ppm) = 140.15, 126.31, 64.73, 6.93, 4.61.

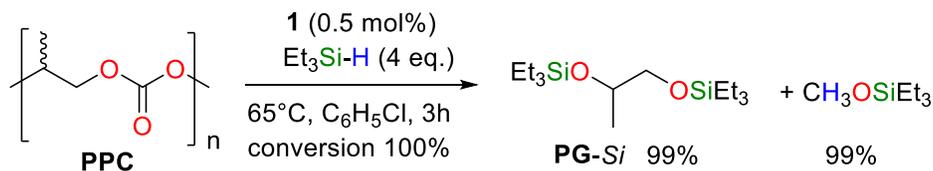
C_2H_6

Ethane: (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm) = 0.79 (s, 6H); ^{13}C NMR (50 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm) 6.91

Partie expérimentale



Evolution of the reaction of depolymerization of **PET** monitored by ^{13}C NMR DEPT 135 (A) DEPT 135 in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ at t_0 . (B) DEPT 135 after 12 h (C) DEPT 135 of the reaction medium after 3 days. (D) DEPT 135 of the reaction medium after 7 days. $\circ = \text{BDM-Si}$ and $\diamond = p\text{-xylene}$

Hydrosilylation of poly(propylene carbonate) (PPC)

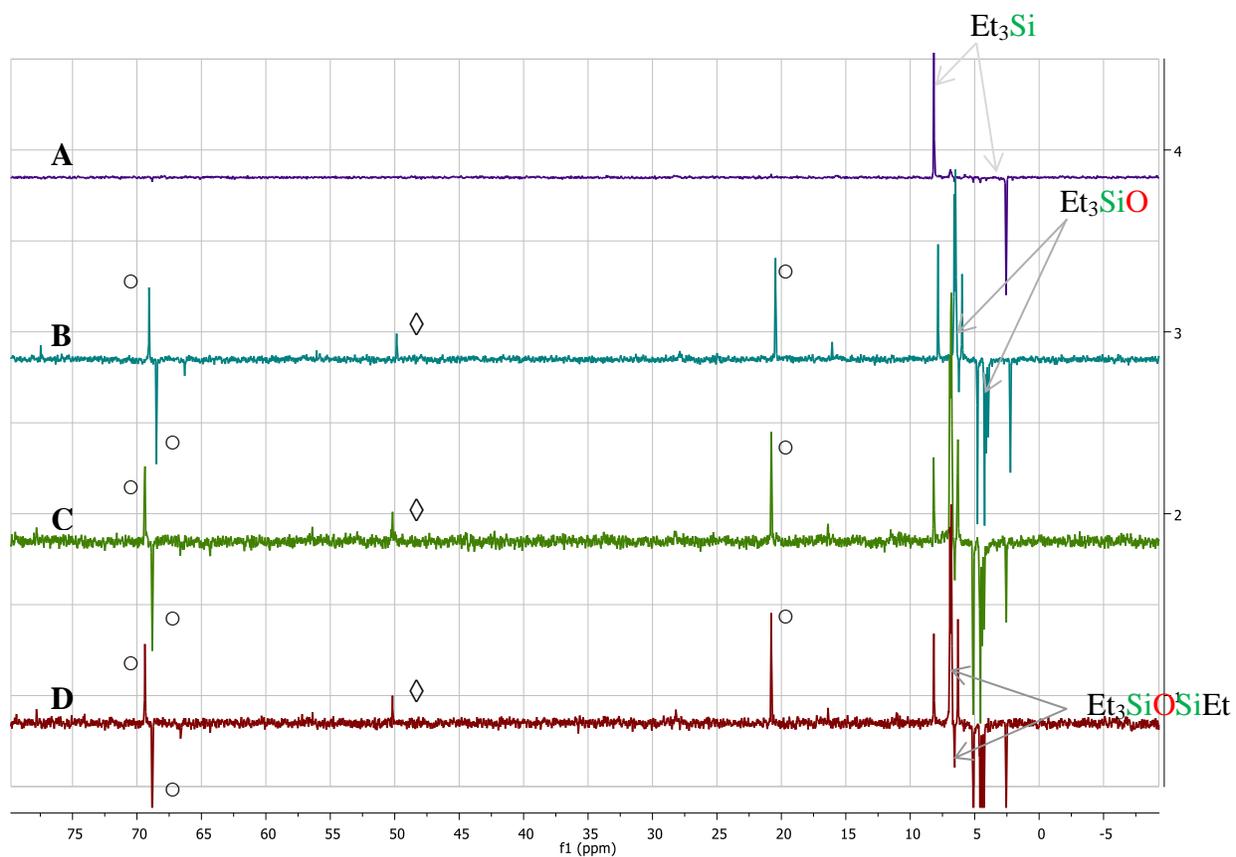
In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiH (128 μL , 0.8 mmol, 4 equiv.) was added to a mixture of **PPC** pellets (20.4 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.) and the orange catalyst **1** (1 mg, 0.001 mmol, 0.5 mol%) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The pellets in the orange solution were heated at 65°C for 3 hours affording a clear homogeneous orange solution. ^1H and ^{13}C NMR (DEPT135) spectra and GC/MS analysis evidenced the quantitative formation of silylated 1,2-propanediol **PG-Si**.

PG-Si: ^1H NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm) = 3.81 (sex, $^3J = 6.1$ Hz, 1H, Me-CH), 3.61 – 3.47 (1H, m, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.40 – 3.28 (1H, m, $\text{CH}_2\text{-O}$), 1.14 (3H, d, $^3J = 6.1$ Hz, CH- CH_3), 1.04 - 0,88 (q, $^3J = 7.8$ Hz, 18 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$), 0.70 – 0.51 (m, 12 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$).

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 69.4, 68.8, 20.8, 6.9, 6.8, 5.1, 4.5.

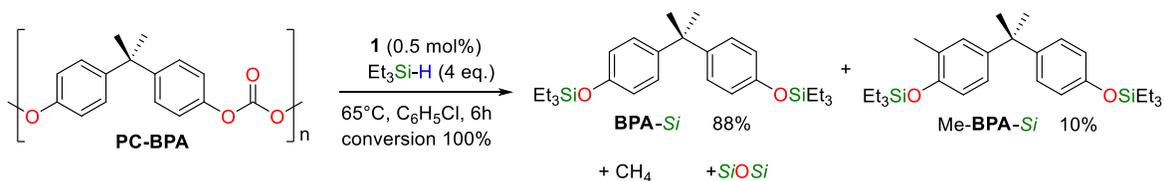
MeOSiEt_3 : ^1H NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm) = 3.37 (1H, s, CH_3), 1.04 - 0,88 (q, $^3J = 7.8$ Hz, 18 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$), 0.70 – 0.51 (m, 12 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 49.8, 6.5, 4.7.

Partie expérimentale



Evolution of the reaction of depolymerization of **PPC** monitored by DEPT 135 (A) DEPT 135 of **PPC** in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ at t_0 . (B) DEPT 135 after 2 h (C) DEPT 135 of the reaction medium after 3h. (D) DEPT 135 of the reaction medium after 24h. $\circ = \text{PG-Si}$, $\diamond = \text{MeOSiEt}_3$

Hydrosilylation of Poly(Bisphenol A carbonate) (PC-PBA)



In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiH (64 μL , 0.4 mmol, 4 equiv.) was added to a mixture of **PC-PBA** pellets (28.4 mg, 0.1 mmol, 1.0 equiv.) and the orange catalyst **1** (0.6 mg, 0.0005 mmol, 0.5 mol%) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The pellets in the orange solution were heated at 65°C for 6 hours affording a clear homogeneous orange solution. ^1H and ^{13}C NMR (DEPT135) spectra and GC/MS analysis evidenced the formation of the silylated bisphenol A **BPA-Si** in 88% yield. The major by-product is **Me-BPA-Si** formed in *ca* 10%. Formation of silylated methanol is not observed during the reaction.

BPA-Si: ^1H NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm) = 7.05 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, CH_{Ar}), 6.77 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, CH_{Ar}), 1.54 (s, 6H, CH_3), 0.89 (m, 18H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$), 0.62 (m, 12H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$); ^{13}C NMR (50 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm): 153.3, 143.8, 127.9, 119.3, 41.8, 31.0, 6.9, 5.2.

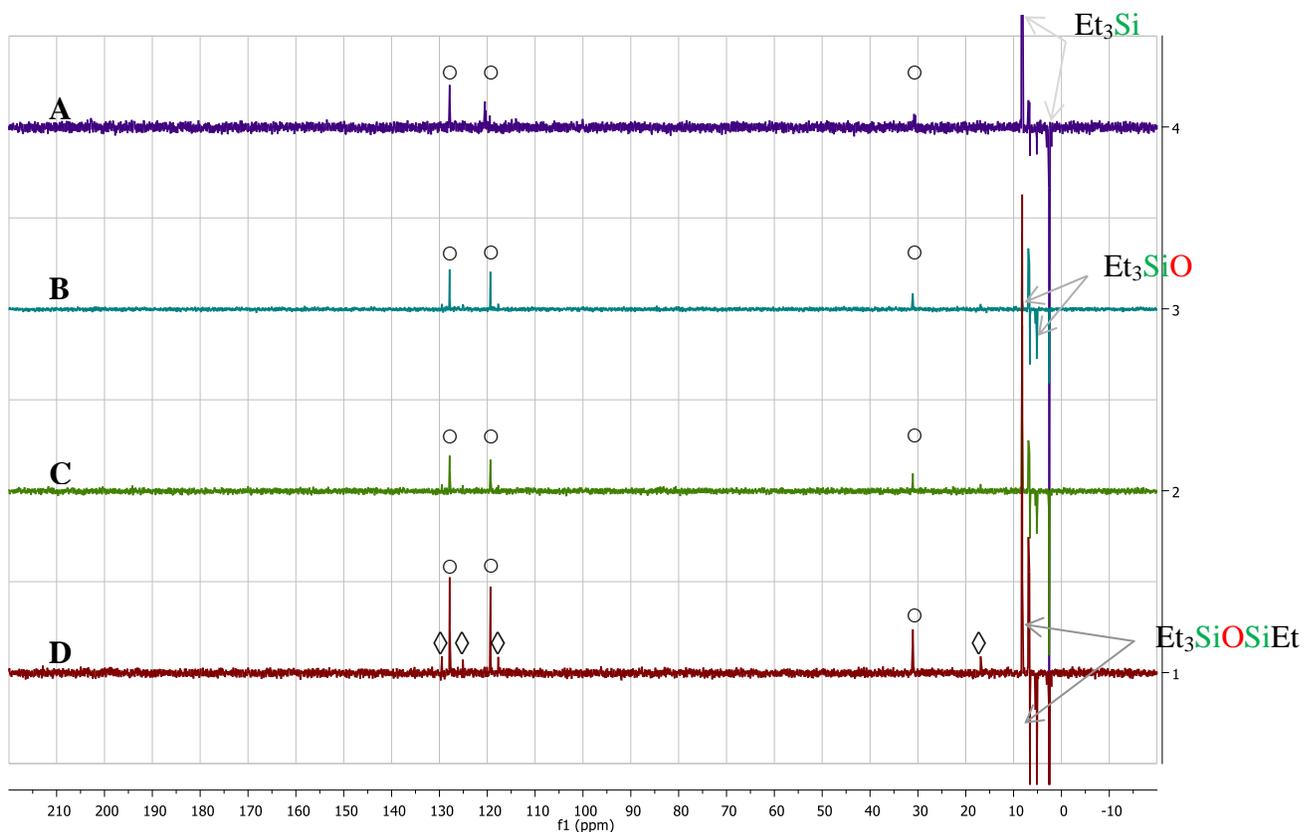
Methane is observed in ^1H NMR but not quantified:

Methane: ^1H NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) δ (ppm) = 0.15 (s)

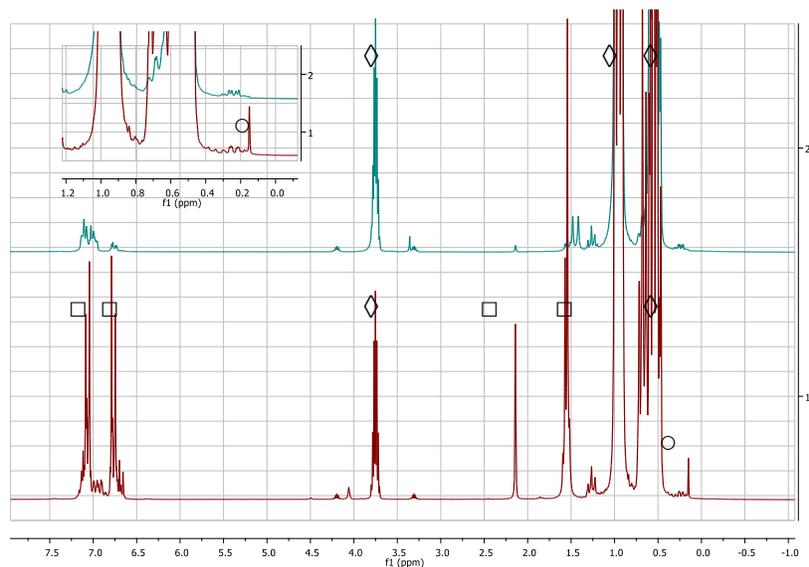
Discussion: The side product **Me-BPA-Si** (*ca* 10%) formally results from the methylation of **BPA-Si** by the in-situ generated methylating reagent MeOSiEt_3 . Such Friedel-Crafts species was formed in higher yield (28%) in the hydrosilylation of **PC-PBA** with the $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ /hydrosilane catalytic system.

Interestingly, the **BPA-Si**:**Me-BPA-Si** ratio was not affected when the reaction proceeded at room temperature and in opening vessel (24h), thus indicating that neither the increasing pressure of methane during the reaction nor the temperature are determining factors in the formation of the Friedel-Craft product.

Partie expérimentale

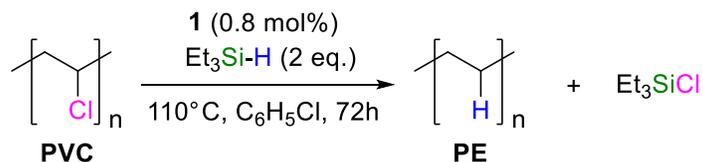


Evolution of the reaction of depolymerization of **PC-PBA** monitored by ^{13}C NMR (DEPT135) (A) t_0 . (B) 2 h (C) 4h. (D) 6h. \circ = **PBA-Si**, \diamond = **Me-PBA-Si**

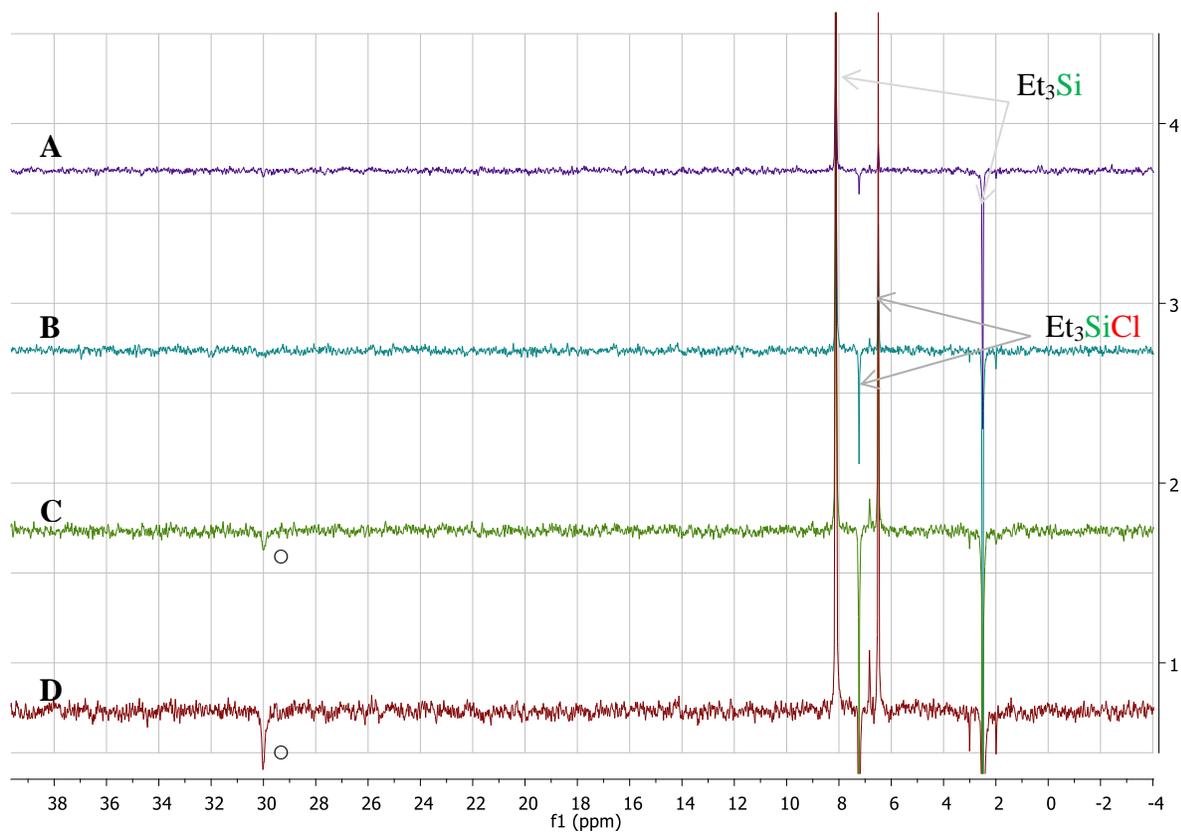


^1H NMR of the reaction media at t_0 (top) and at 2h (down). \circ = methane; \diamond = $\text{Et}_3\text{SiH} + \text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3 + \text{Et}_3\text{SiOR}$; \square = **PBA-Si** + **Me-PBA-Si**

Hydrosilylation of Poly(vinyl chloride) (PVC)



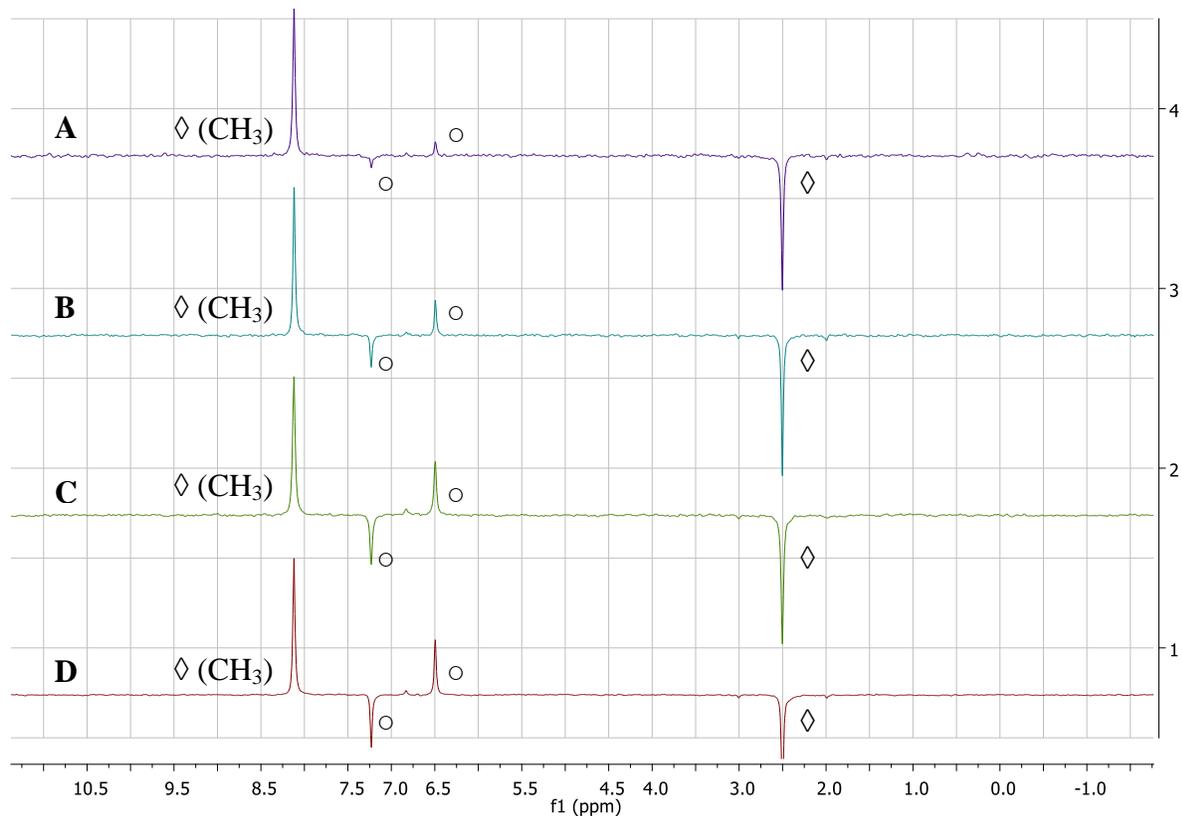
In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et₃SiH (64 μL, 0.4 mmol, 2 equiv.) was added to a mixture of PVC pellets (12.5 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.) and the orange catalyst **1** (1.0 mg, 0.0008 mmol, 0.8 mol%) in C₆D₅Cl (0.3 mL). The pellets in the orange solution were heated at 110 °C for 72 h hours affording a orange solution. ¹³C NMR (DEPT135) spectra evidenced formation of the chlorosilane Et₃SiCl and polyethylene.¹² (for the chlorosilane evidence: see Supplementary equations and remarks)



Evolution of the reaction of depolymerization of **PC-PBA** monitored by ¹³C NMR (DEPT135) (A) DEPT 135 in C₆H₅Cl at 1h. (B) DEPT 135 of the reaction medium after

Partie expérimentale

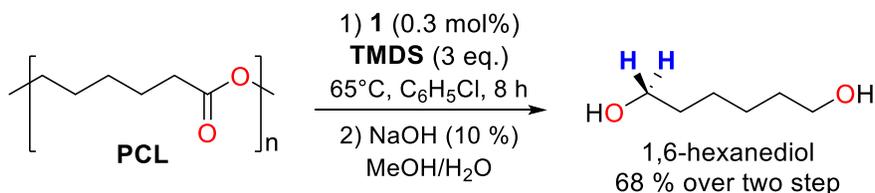
12 h (C) DEPT 135 of the reaction medium after 24h. (D) DEPT 135 of the reaction medium after 48h. \circ = **PE**



Evolution of the formation of Et_3SiCl during the reduction of **PVC**: (A) DEPT 135 in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ at 1h. (B) DEPT 135 of the reaction medium after 12 h (C) DEPT 135 of the reaction medium after 24h. (D) DEPT 135 of the reaction medium after 48h. \circ = Et_3SiCl
 \diamond = Et_3SiH

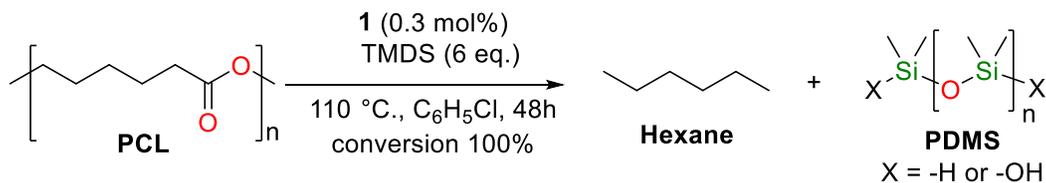
Reduction of polyesters and polycarbonates with **1**/TMDS system.

Reduction of poly(caprolactone) (PCL) to 1,6-hexanediol



In a Schlenk flask equipped with a J. Young valve, 3 equiv. 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane **TMDS** (1.6 mL, 9 mmol) were added to a mixture of **PCL** pellets (340 mg, 3.0 mmol, 1.0 equiv.) and the orange catalyst **1** (13 mg, 0.01 mmol, 0.3 mol%) in C₆H₅Cl (3 mL). The pellets in suspension in the orange solution were stirred at 90°C for 48h affording a clear orange solution. After 48 h, the reaction was quenched with NaOH and methanol solution (1 mL NaOH (10 %) in MeOH/H₂O) and stirred at room temperature for 2 more hours. Then the solvent was removed in vacuo and the residue was extracted with ethyl acetate (three times, 5 mL). Combined organic layers were dried over Na₂SO₄ to yield 63% of pure 1,6-hexanediol (colorless oil, 224 mg, 1.89 mmol). No further purification was required.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 3.73 (t, 3J = 6 Hz, 4H, CH₂OSi), 3.51 (s, 18H, CH₃OSi-), 1.52 (m, 4H), 1.32 (m, 4H). ¹³C NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 64.0, 51.2, 32.3, 25.3.

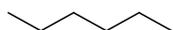
Reduction of poly(caprolactone) (PCL) to hexane and PDMS

In an NMR tube equipped with a J. Young valve, 6 equiv. 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane **TMDS** (320 μL , 1.8 mmol, 6 equiv.) were added to a mixture of **PCL** pellets (34 mg, 0.3 mmol, 1.0 equiv.) and the orange catalyst **1** (1.3 mg, 0.001 mmol, 0.3 mol%) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The pellets in suspension in the orange solution were stirred at 90°C for 48h affording a clear orange solution. At the end of the reaction, a drop of C_6D_6 was added to the reaction mixture. ^1H and ^{13}C NMR (DEPT135) spectra analysis evidenced the formation of hexane and siloxane.

The formation of poly(dimethylsiloxane) was confirmed by FTIR, ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR.

Hexane could be recovered by distillation over reduced pressure from the crude reaction mixture and obtained in yield 72 %.

Hexane



^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 31.7, 22.8, 14.1.

PDMS:

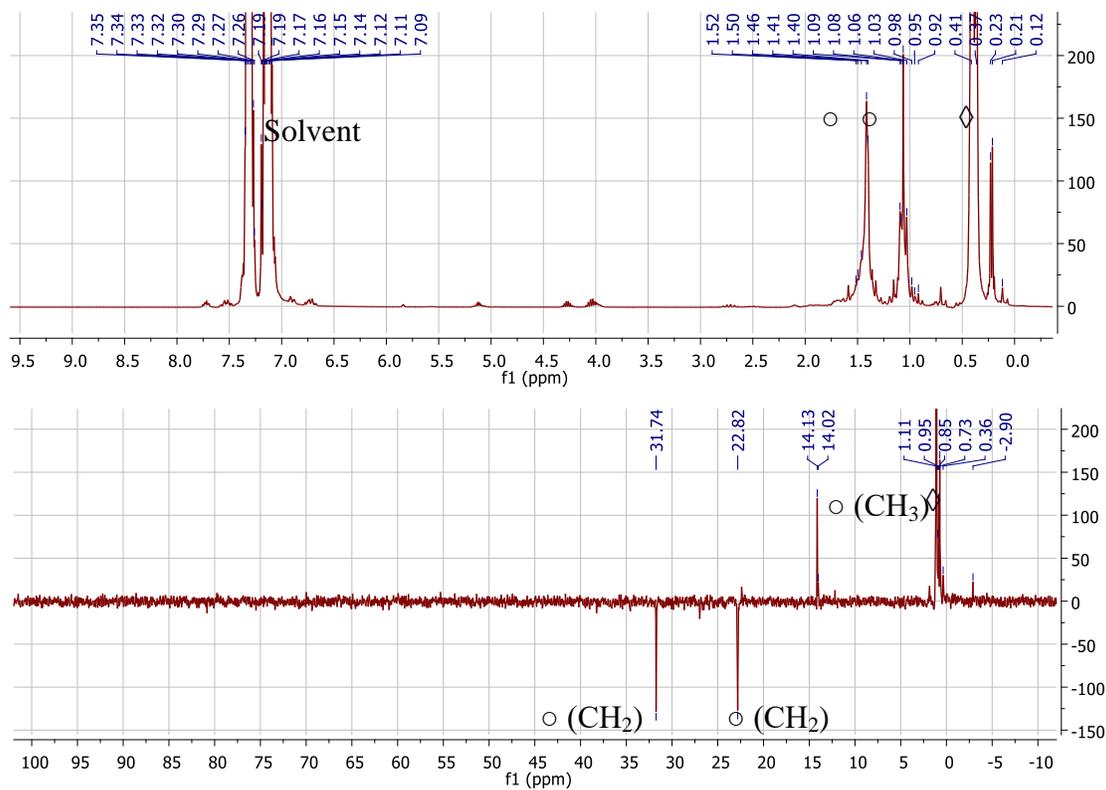
^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0.11.

^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.35.

^{29}Si NMR (40 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = -22.43.

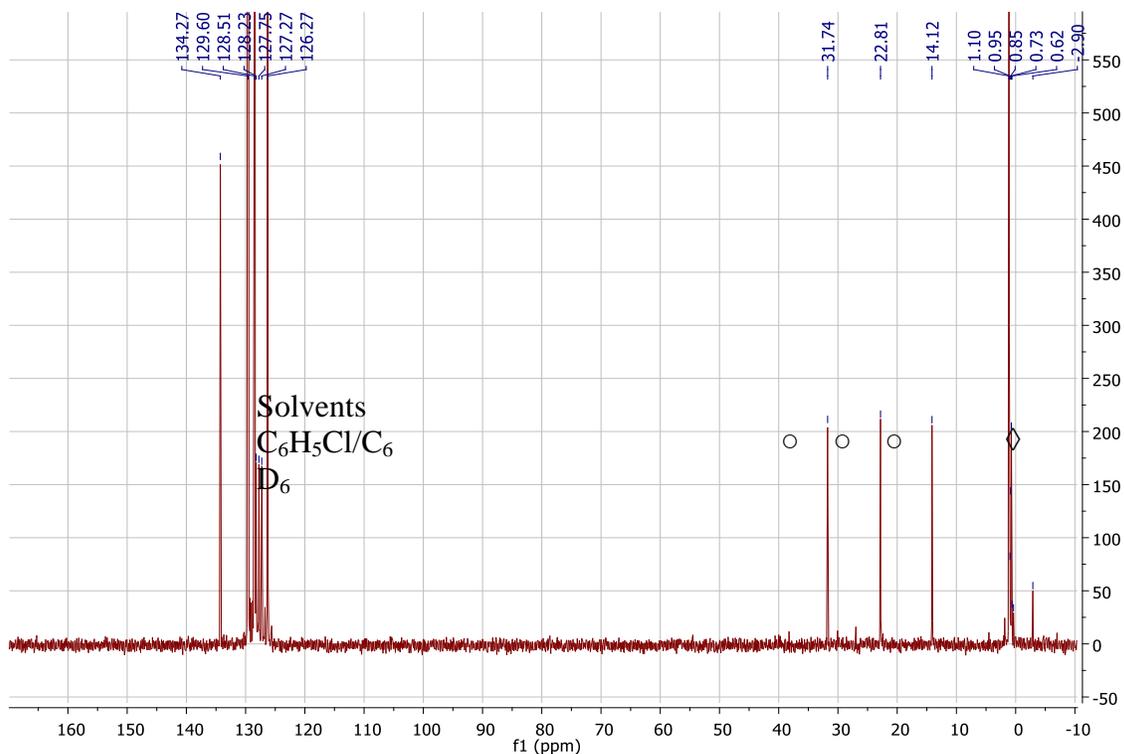
IR: characteristic peaks 2963 (ν CH_3); 1257.6 (δ CH_3); 1010.7 (ν Si-O-Si); 787 (ν Si-C)

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés



Crude reaction mixture of depolymerization of **PCL** (A) ^1H NMR of the reaction mixture at the end of the reaction. (B) DEPT 135 of the reaction mixture at the end of the reaction.

○ = Hexane, ◇ = Siloxane



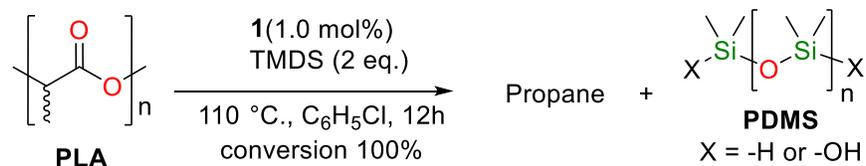
¹³C NMR of the crude mixture of the reaction of depolymerization of **PCL**. ○ = Hexane, ◇ = Siloxane¹³

Size Exclusion Chromatography

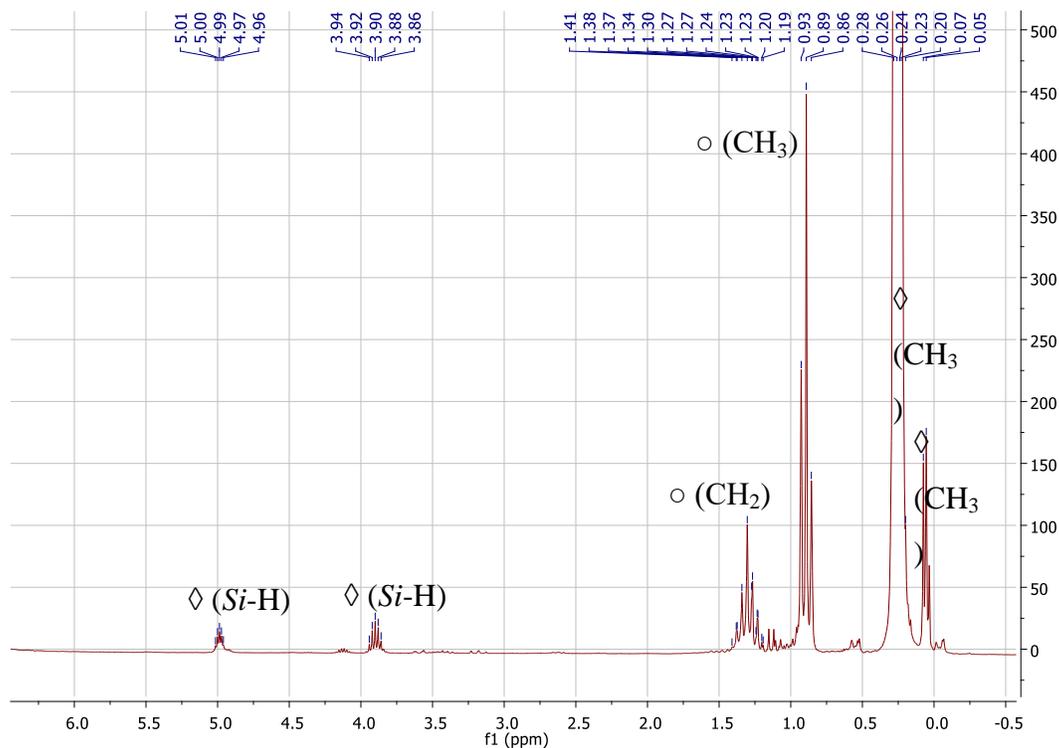
Number average molecular weights (M_n), weight average molecular weight (M_w), and molecular weight distribution (M_w/M_n) were determined by a specialized laboratory, PEAKEXPERT (Tours, France), using a GPC (Agilent Technologies) in toluene at 40 °C with a flow rate of 0.3 mL.min⁻¹. A series of two miniMixed-B Agilent columns 10 μm, ID 4.0 mm × 300 mm were connected in line to the GPC system. Samples were detected with a refractive index detector using a Waters model 2414. The system was calibrated using polystyrene standards (PSS GmbH, Mainz Germany) in the range of molecular weights 2520000-162 g.mol⁻¹.

Molecular weight analysis by Size Exclusion Chromatography (SEC) has been performed from samples dissolved in toluene (5 mg/mL) followed by filtration on Pall PTFE membrane filters (0.2 μm). The **PDMS** residue from PLA and PCL depolymerization were analyzed after the removal of the catalyst by precipitation and filtration with hexane.

Reduction of poly(lactic acid) (PLA)

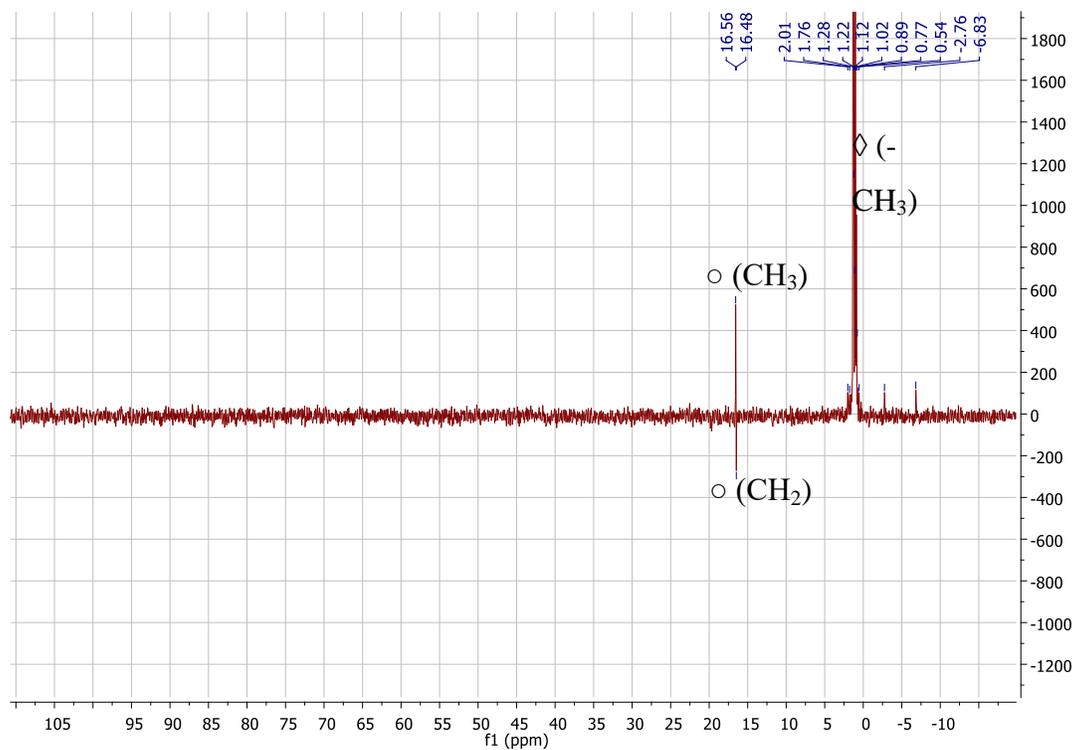


In an NMR tube equipped with a J. Young valve, 2 equiv. 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane **TMDS** (70 μL , 0.4 mmol, 2.0 equiv.) were added to a mixture of **PLA** powder (14.7 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.) and the orange catalyst **1** (2.6 mg, 0.002 mmol, 1 mol%) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The clear orange solution was stirred at 110°C for 12h affording a clear orange solution. At the end of the reaction, a drop of C_6D_6 was added to the reaction mixture. ^1H and ^{13}C NMR (DEPT135) spectra analysis evidenced the formation of propane and polysiloxane.



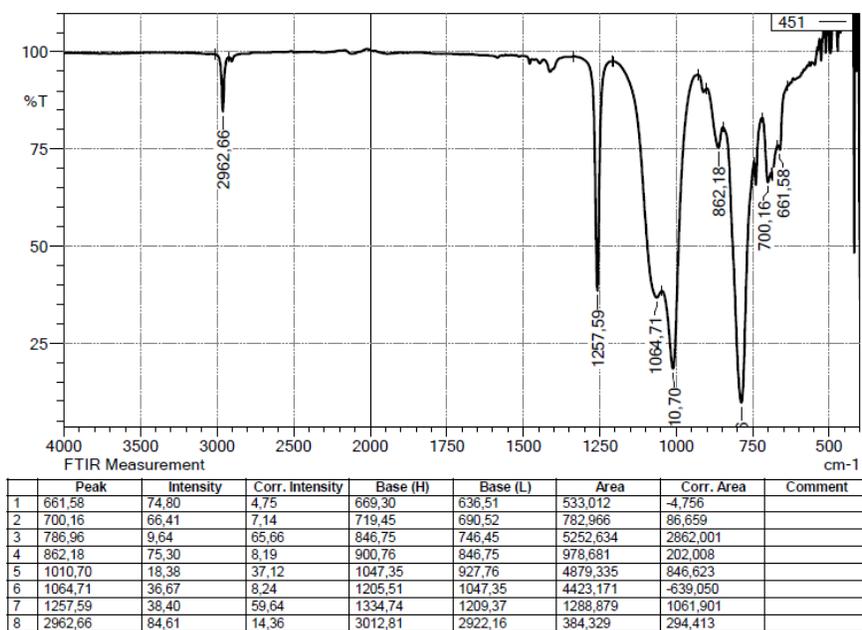
Crude reaction mixture of depolymerization of **PLA**: ^1H NMR of the reaction medium at the end of the reaction. \circ = Propane, \diamond = Siloxane

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés



Crude reaction of depolymerization of **PLA**: DEPT 135 of the reaction mixture at the end of the reaction. \circ = Propane, \diamond = Siloxane

Partie expérimentale

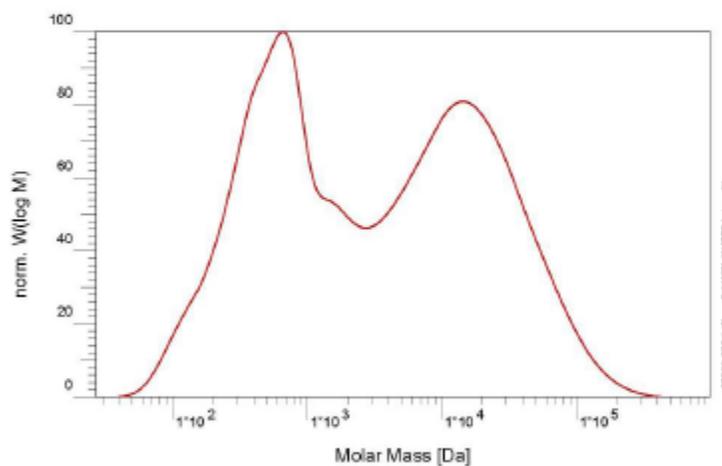
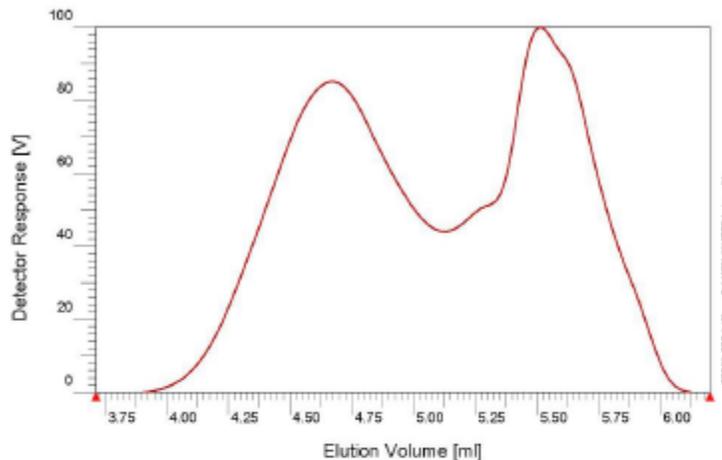


FTIR spectra of **PDMS** (rubber) obtained from the depolymerization of **PLA**.

2 : 527 silicon rubber

Curve 1.: 527 silicon rubber

Normalized chromatogram



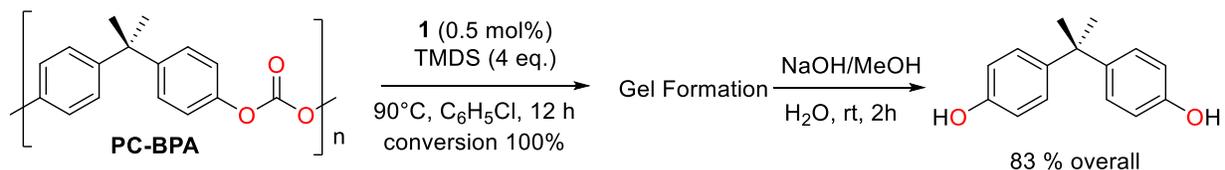
Numerical datas

Sample	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	IP	Mp (g/mol)	C (g/l)	RID area
527 silicon rubber	776	13976	67309	18,0	632	1	0,033780

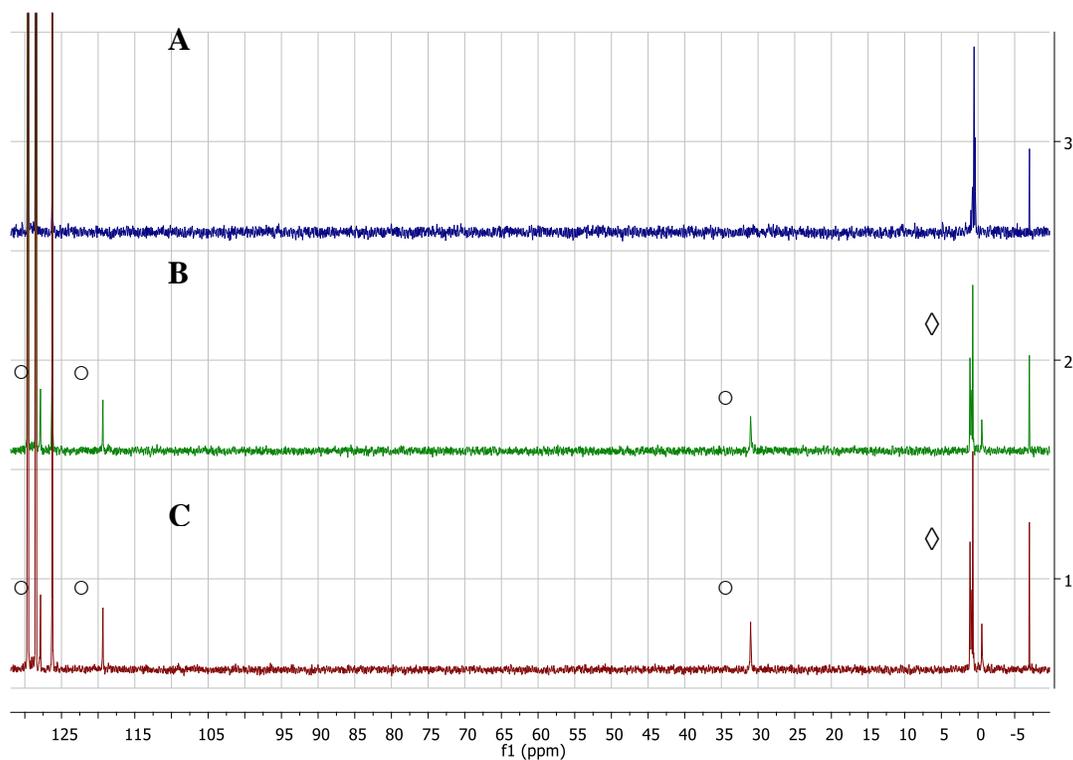
Validé par Nicolas Longièras, Responsable Laboratoire, le 11/06/2018

Fin du rapport

SEC chromatogram of **PDMS** rubber sample from the depolymerization of **PLA**

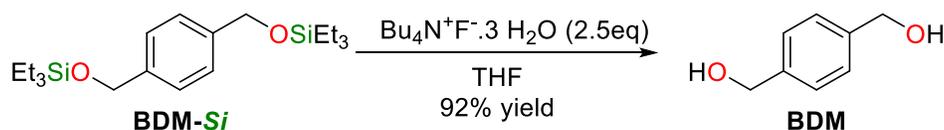
Reduction of poly(*BisPhenol A Carbonate*) (*PC-BPA*)

In an 10 mL Schlenk flask equipped with a J. Young valve, 2 equiv. 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane **TMDS** (700 μL , 0.4 mmol, 4.0 equiv.) were added to a mixture of **PC-PBA** pellets (254 mg, 1 mmol, 1.0 equiv.) and the orange catalyst **1** (10 mg, 0.01 mmol, 1 mol%) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (3 mL). The clear orange solution was stirred at 110°C for 12h affording a clear orange solution. At the end of the reaction, the reaction was quenched with NaOH and methanol solution (1 mL NaOH (10 %) in MeOH/ H_2O) and stirred at room temperature for 2 more hours. Then the solvent was removed in vacuo and the residue was extracted with ethyl acetate (three times, 5 mL). Combined organic layers were dried over Na_2SO_4 to yield 83 % of pure Bisphenol A (white solid, 189 mg, 0.83 mmol). No further purification was required.

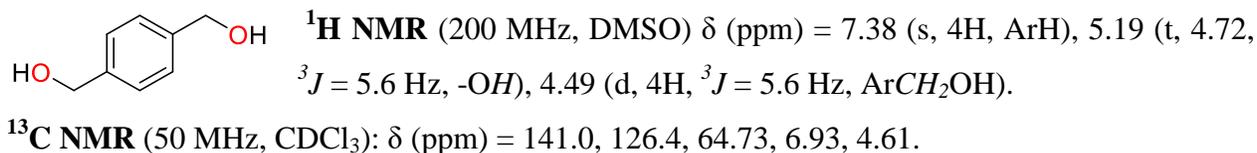
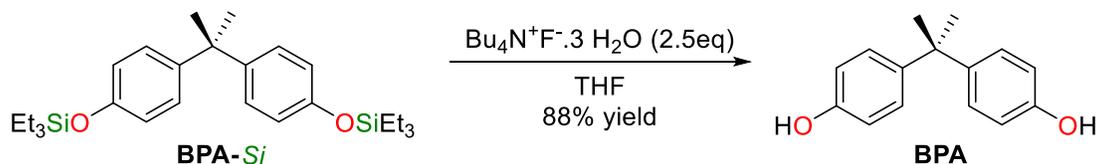


Evolution of the reaction of depolymerization of **PC-PBA** monitored by DEPT 135 (A) t_0 . (B) 2 h (C) 4h. \circ = **PBA-Si**, \diamond = Silicon compounds

Hydrolysis of the silylated alcohols

Hydrolysis of BDM-Si with TBAF

Under inert atmosphere (Argon), ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.08 g; 2.5 mmol, 2.5 equiv.) was added slowly to a solution of **BDM-Si** (367.0 mg; 1.0 mmol, 1 equiv.) in 4 mL of THF. The colorless solution was stirred at room temperature. After 2 h, the solvent was evaporated off under vacuum and the solid residue was chromatographed on a silica gel column by using a mixture of pentane and ethyl acetate as eluent (2:8 pentane/AcOEt). Compound **BDM** was obtained pure as a white solide (127.0 mg; 0.92 mmol; 92 %).

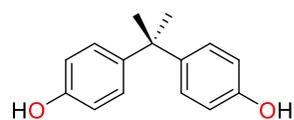
1,4-benzenedimethanol*Hydrolysis of BPA-Si with TBAF*

Under inert atmosphere (Argon), ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.08 g; 2.5 mmol, 2.5 equiv.) was added slowly

Partie expérimentale

to a solution of **BPA-Si** (456.0 mg; 1.0 mmol, 1 equiv.) in 4 mL of THF. The colorless solution was stirred at room temperature. After for 2 h, the solvent was evaporated off under vacuum and the solid residue was chromatographed on a silica gel column by using a mixture of pentane and ethyl acetate as eluent (2:8 pentane/AcOEt). Compound **BPA** was obtained pure as a white solide (202.0 mg; 0.88 mmol; 88 %).

Bisphenol A



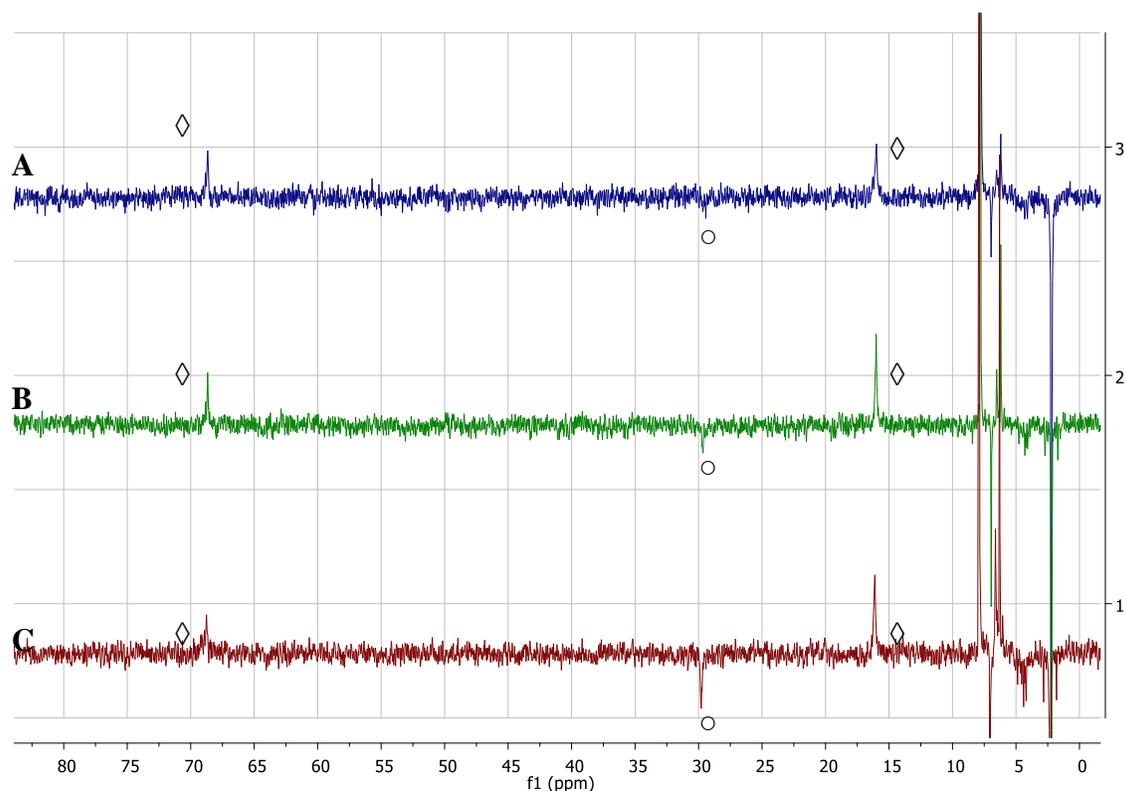
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 6.94 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, CH_{Ar}), 6.62 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, CH_{Ar}), 1.51 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 153.3, 143.8, 127.8, 119.2, 41.8, 31.2.

Supplementary equations and remarks

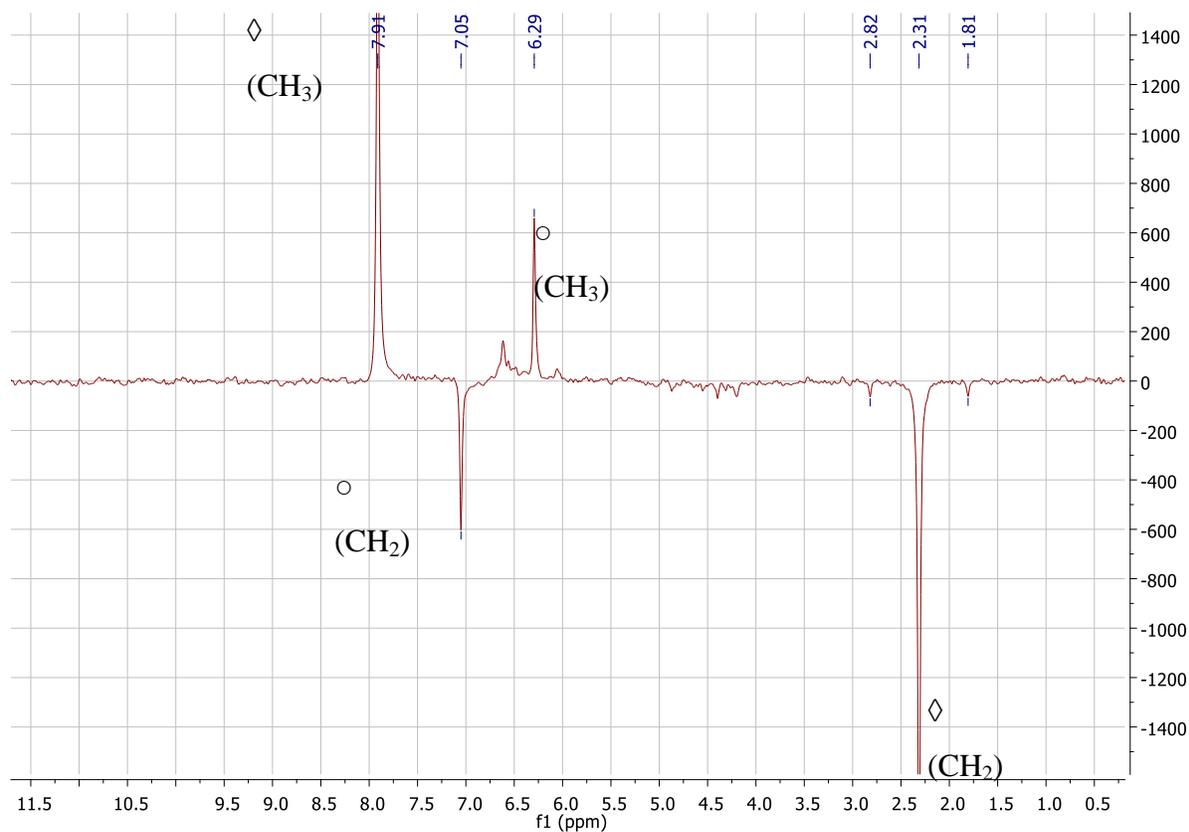
Competitive depolymerization of PVC and PLA with catalyst 4

In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et_3SiH (124 μL , 0.8 mmol, 4 equiv.) was added to a mixture of **PVC** pellets (6.2 mg, 0.10 mmol, 1.0 equiv., insoluble) and **PLA** powder (7.2 mg, 0.10 mmol, 1.0 equiv., soluble) and the orange catalyst **1** (1 mg, 0.001 mmol, 0.5 mol%) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The mixture was heated at 110°C and monitored by ^1H and ^{13}C NMR for 8 days.



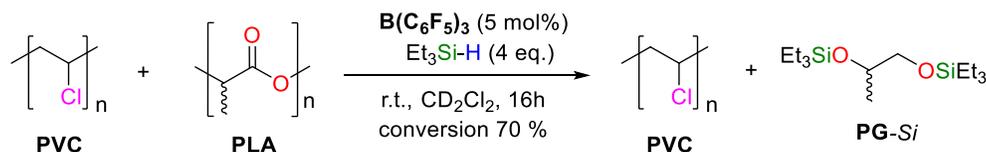
Evolution of the reaction of depolymerization of **PVC** and **PLA** monitored by DEPT 135
(A) $t = 2\text{h}$. (B) 12 h (C) 48 h . $\diamond = \text{PLA}$; $\circ = \text{PE}$.

Partie expérimentale

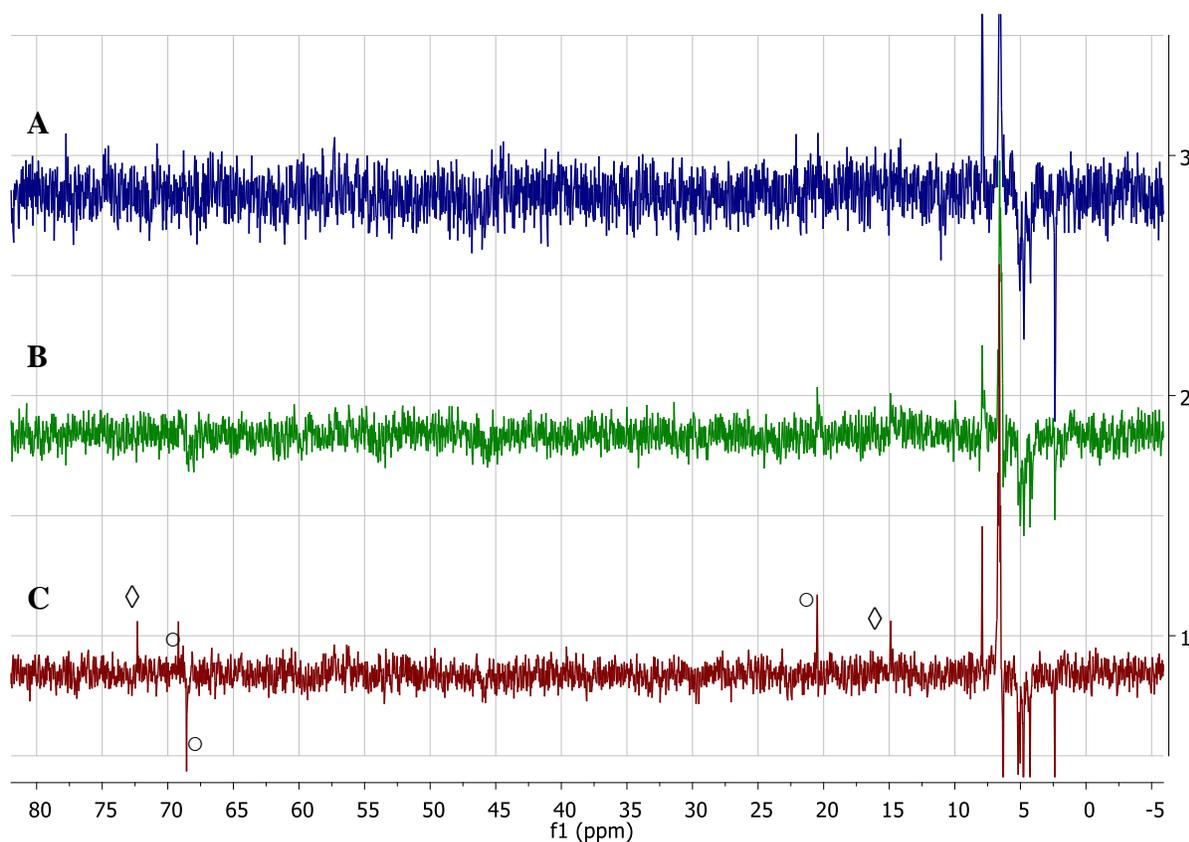


Partial ^{13}C DEPT 135 spectra of the reduction of PVC with Et_3SiH in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. \diamond : Et_3SiH ; \circ : Et_3SiCl

Competitive depolymerization of PVC and PLA with Et₃SiH and B(C₆F₅)₃ as catalyst



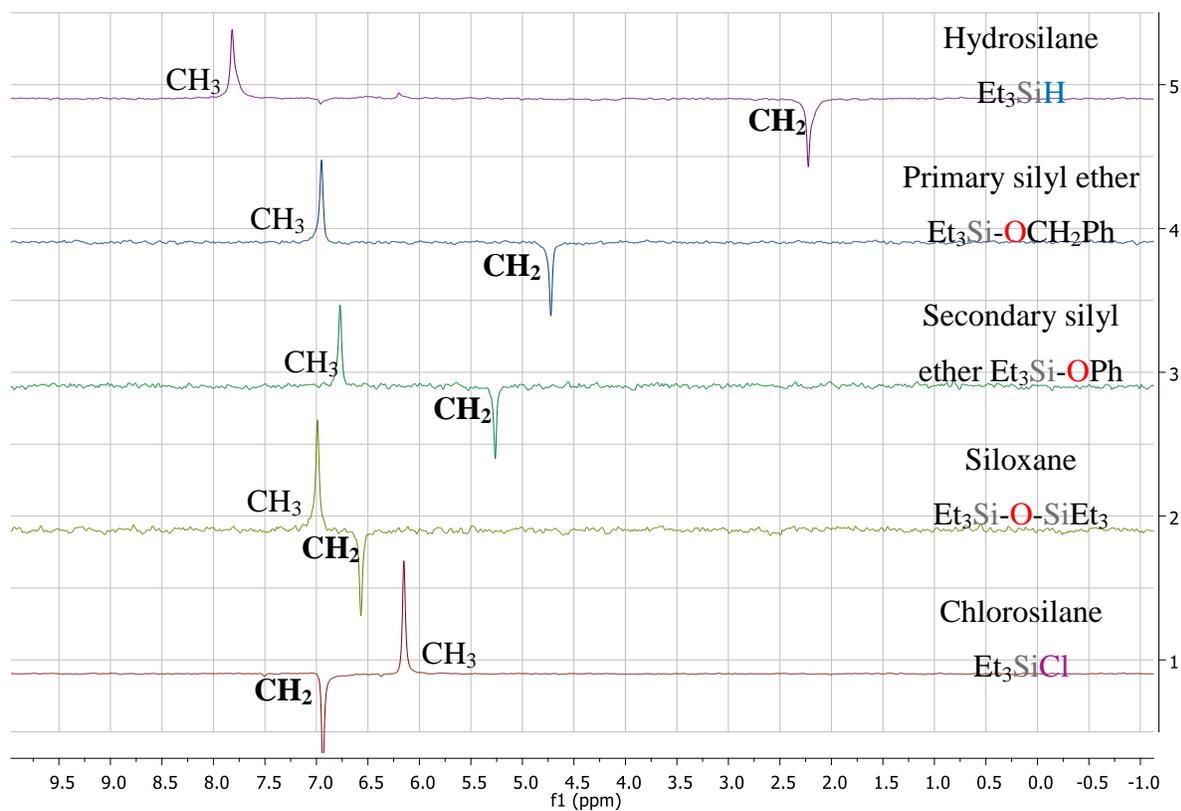
In an NMR tube equipped with a J. Young valve, Et₃SiH (124 μL, 0.8 mmol) was added to a mixture of **PVC** pellets (6.2 mg, 0.10 mmol, insoluble) and **PLA** powder (7.2 mg, 0.1 mmol, soluble) and the B(C₆F₅)₃ catalyst (2.5 mg, 0.005 mmol, 5 mol%) in CD₂Cl₂ (0.3 mL). The mixture was maintained at room temperature for 16 h during which evolution of the reaction was regularly monitored by ¹H and ¹³C NMR spectrometries. ¹³C NMR spectra revealed the concomitant formation of **PG-Si** and siloxane. Formation of chlorosilane was not detected.



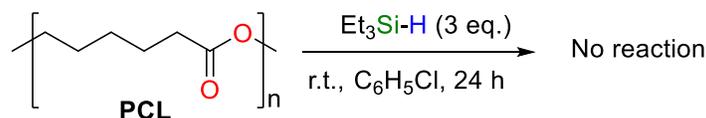
Evolution of the reaction of depolymerization of **PVC** and **PLA** catalyzed by B(C₆F₅)₃ monitored by DEPT 135 (A) t = 20 min. (B) 6 h (C) 16 h. \diamond = **PLA**; \circ = **PG-Si**.

Remarks: The use of ^{13}C DEPT 135 chemical shift of triethylsilane as probe of the reaction

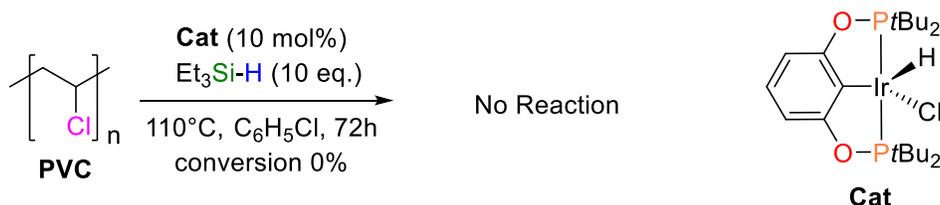
The ^{13}C NMR chemical shift of the ethyl groups of triethylsilane moiety can act as a convenient probe in DEPT 135 spectra since the chemical shift of these alkyl substituents are very sensitive to the environment of the silicon center. One could easily differentiate from these data, Et_3SiH , Et_3SiOR , $\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$, and Et_3SiCl species as following:



NMR chemical shifts in ^{13}C DEPT 135 of the $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ fragments of the Et_3Si moiety

Control experiments

In an NMR tube equipped with a J. Young valve, 3 equiv. Et_3SiH (144 μL , 0.9 mmol) were added to **PCL** pellets (34 mg, 0.3 mmol, 1.0 equiv.) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The pellets in suspension in the colorless solution were stirred at 90 °C for 1 week. ^1H and ^{13}C NMR (DEPT135) spectra and GC/MS analysis evidenced the absence of reaction.



In an NMR tube equipped with a J. Young valve, 3 equiv. Et_3SiH (144 μL , 0.9 mmol) were added to a mixture of **PCL** pellets (34 mg, 0.3 mmol, 1.0 equiv.) and the red-orange catalyst POCOPtBu₂IrHCl **Cat** (27 mg, 0.03 mmol, 10 mol%) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The pellets in suspension in the orange solution were stirred at room 110 °C for 1 week. ^1H and ^{13}C NMR (DEPT135) spectra and GC/MS analysis evidenced the absence of reaction. Specifically, no Et_3SiCl was observed in ^{13}C NMR (DEPT135) spectra and GC/MS analysis.



In an NMR tube equipped with a J. Young valve, 3 equiv. Et_3SiH (144 μL , 0.9 mmol) were added to a mixture of **PCL** pellets (34 mg, 0.3 mmol, 1.0 equiv.) and the N,N-Dimethylanilinium Tetrakis(pentafluorophenyl)borate (24 mg, 0.03 mmol, 10 mol%) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (0.3 mL). The pellets in suspension in the orange solution were stirred at 90 °C for 1 week. ^1H and ^{13}C NMR (DEPT135) spectra and GC/MS analysis evidenced the absence of reaction.

Depolymerization of polyesters and polycarbonates on the mini-mole scale for isolation of pure silyl ethers.

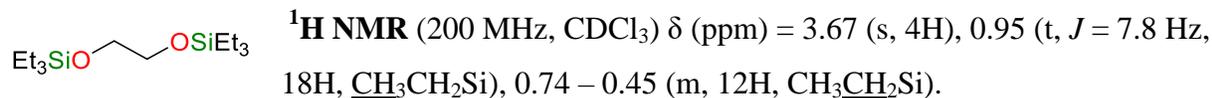
General procedure:

In a 10 mL Schlenk flask equipped with a J. Young valve, triethylsilane (3.0-6.0 equiv.) was added to a mixture containing the polymers (1.0 equiv. each) and the orange catalyst **1** in C₆H₅Cl (3 mL). The clear orange solution was stirred at the required temperature to give a clear orange solution. At the end of the reaction, the solvent was removed in *vacuo* and the residue was chromatographed on a silica gel column with a mixture Et₂O/petroleum ether (5/95: v/v) as eluent.

Silylated ethylene glycol

From **PEG** (132 mg, 2 mmol), Et₃SiH (1.24 mL, 6 mmol) and **4** (10 mg, 0.3 mol%).

Colorless oil, 45 % yield (260 mg)

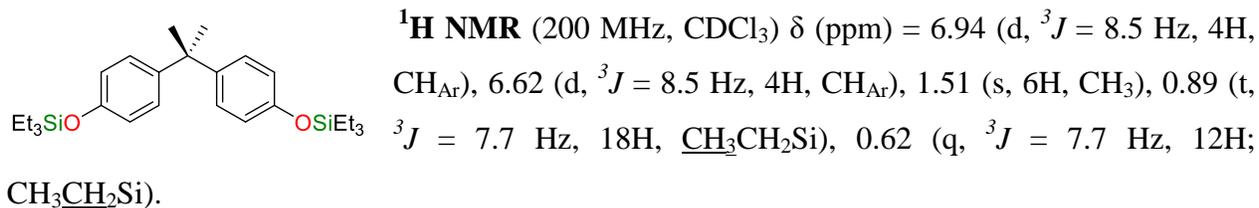


¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 64.3, 6.9, 4.5.

Silylated Biphenol A

From **PC-BPA** (284 mg, 1 mmol), Et₃SiH (640 mL, 4 mmol) and **4** (6 mg, 0.5 mol%).

Colorless oil, 94 % yield (425 mg)

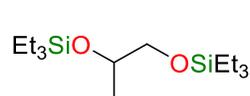


¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 153.3, 143.8, 127.8, 119.2, 41.8, 31.2, 6.8, 5.1.

Silylated Propylene Glycol

From **PPC** (204 mg, 2 mmol), Et₃SiH (1.28 mL, 8 mmol) and **4** (10 mg, 0.5 mol%).

Colorless oil, 78 % yield (475 mg)



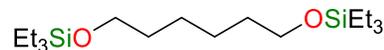
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 3.81 (sex, ³J = 6.1 Hz, 1H, Me-CH), 3.61 – 3.47 (1H, m, CH₂-O), 3.40 – 3.24 (1H, m, CH₂-O), 1.14 (3H, d, ³J = 6.1 Hz, CH-CH₃), 1.04 - 0,88 (q, ³J = 7.8 Hz, 18 H, CH₃CH₂Si), 0.70 – 0.51 (m, 12 H, CH₃CH₂Si).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 69.3, 68.7, 20.9, 7.0, 6.9, 4.9, 4.5.

1,6-hexanediol silylated

From **PCL** (340 mg, 3 mmol), Et₃SiH (1.5 mL, 9 mmol) and **4** (13 mg, 0.3 mol%).

Colorless oil, 94 % yield (972 mg)



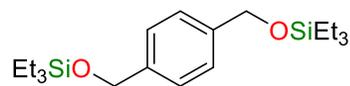
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 3.54 (t, ³J = 6.2 Hz, 4H, Et₃SiO-CH₂-CH₂), 1.47 (4H, m, Et₃SiO-CH₂-CH₂), 1.30 (1H, m, 4H, m, Et₃SiO-CH₂-CH₂-CH₂), 0.97 - 0,88 (18 H, m, CH₃CH₂Si), 0.60 – 0.44 (m, 12 H, CH₃CH₂Si).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 62.7, 33.2, 26.0, 6.9, 4.7.

1,4-bis(((triethylsilyl)oxy)methyl)benzene

From **PET** (384 mg, 2 mmol), Et₃SiH (1.92 mL, 12 mmol) and **4** (30 mg, 1.0 mol%).

Colorless oil, 52 % yield (380 mg)



¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 7.30 (s, 4H, ArH), 4.72 (s, 4H, ArCH₂OSi), 0.98 (t, ³J = 7.8 Hz, 18H, CH₃CH₂Si), 0.64 (q, ³J = 7.8 Hz, 12H, CH₃CH₂Si).

¹³C NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 140.15, 126.31, 62.9.

Supporting information of the Chap. III

Optimization of the reaction of reduction of PC-PBA

Optimization of the Lewis base

General procedure for NMR experiments:

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with a pellet of **PC-PBA** (0.1 mmol, 1 equiv, 25.4 mg), 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane TMDS (0.4 mmol, 4 equiv., 70.7 μ L) and mesitylene (10 μ L) as an internal standard followed by THF-*d*8 (0.4 mL). To the resulting colorless mixture were added the Lewis base in a catalytic quantity (5-15 mol%). The tube was then sealed, brought out of the glovebox stirred for the required time at the desired temperature. Yields of silyl ethers were determined by ^1H NMR integration versus mesitylene as an internal standard ($\delta_{\text{H}} = 6.80$ and 2.27 ppm and $\delta_{\text{C}} = 127.25$ and 20.91 in THF-*d*8).



Entry	Cat (mol %)	T°C	Time	Conversion
Fluoride catalysts				
1	TMAF (10)	60°C	72 h	0 %
2	TASF (10)	60°C	72 h	0 %
3	TBAF (10)	60°C	6 h	> 99 %
4	TBAF (5)	60°C	24 h	> 99 %
5	TBAF (1)	60°C	72 h	35 %
6	TBAT (5)	60°C	6 h	> 99 %
7	CsF (10)	60°C	48 h	48 %
8	KF (10)	60°C	72 h	0 %
9	Na ₂ SiF ₆	60°C	72 h	0 %
Alkoxide catalysts				
10	KOtBu (10)	rt	6 h	> 99 %
11	KOH (15)	60°C	72 h	31 %
12	NaOH	60°C	72 h	0 %
12	MeOLi (15)	60°C	72 h	0 %
13	MeONa (15)	60°C	72 h	32 %

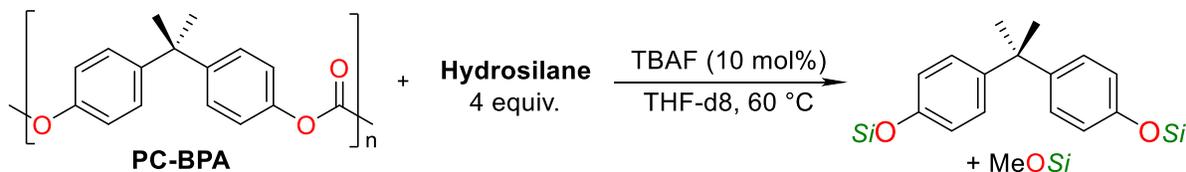
Optimisation of the catalyst in the reaction of hydrosilylation of PC-PBA

Reduction of PC-PBA with hydrosilanes and TBAF

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with a pellet of **PC-PBA** (0.1 mmol, 1 equiv, 25.4 mg), hydrosilane (0.4 mmol, 4 equiv.) and mesitylene (10 μL) as an internal standard followed by THF-*d*8 (0.4 mL). To the resulting colorless mixture were added TBAF (1 M in THF) (10 mol%, 10 μL). The tube was then sealed, brought out of the glovebox stirred for the required time at the desired temperature. Yields of

Partie expérimentale

silyl ethers were determined by ^1H NMR integration versus mesitylene as an internal standard ($\delta_{\text{H}} = 6.80$ and 2.27 ppm and $\delta_{\text{C}} = 127.25$ and 20.91 in THF-*d*8).



Entry	Hydrosilane (4 equiv)	Time	Conversion	NMR Yield
1	Et ₃ SiH	72 h	No reaction	No reaction
2	Ph ₃ SiH	72 h	5 %	0%
3	PhMe ₂ SiH	72 h	No reaction	No reaction
3	TMDS	8 h	> 99 %	99 %
4	(MeO) ₃ SiH	6 h	> 99 %	99 %
5	(EtO) ₃ SiH	6 h	> 99 %	99 %
6	PMHS	48 h	> 99 %	-

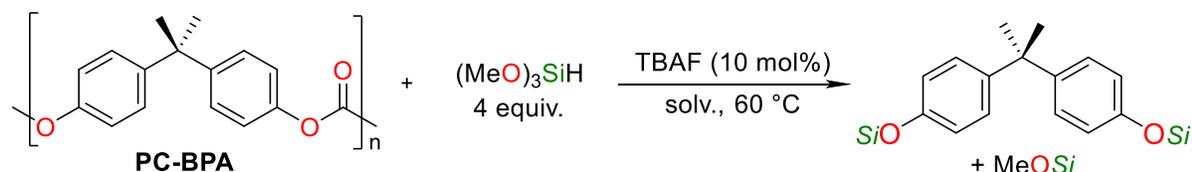
Screening of different silanes for the reaction of reduction of PC-PBA

NB: Because of the lack of stability of the silyl ethers formed during the reductive depolymerization of **PC-BPA**, silylated compound could not be isolated. Nevertheless, this latter species could be observed in NMR spectroscopy. NMR yields are thus based on chosen signals of the silylated compounds. Isolated yields are given for hydrolysis products.

Optimization of solvent.

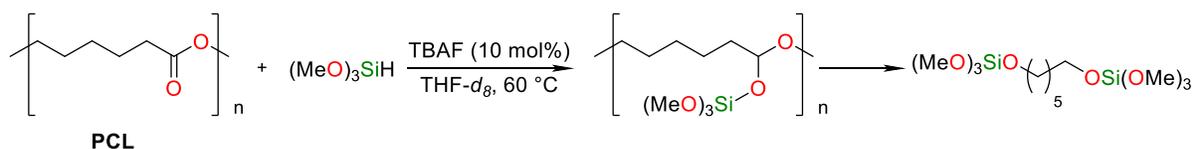
In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with a pellet of **PC-PBA** (0.1 mmol, 1 equiv, 25.4 mg), silane (0.4 mmol, 4 equiv.) and mesitylene (10 μL) as an internal standard followed by solvent (0.4 mL). To the resulting colorless mixture were added TBAF (1 M in THF) (10 mol%, 10 μL). The tube was then sealed, brought out of the glovebox stirred for the required time at the desired temperature. Yields of silyl ethers were

determined by ^1H NMR integration versus mesitylene as an internal standard ($\delta_{\text{H}} = 6.80$ and 2.27 ppm and $\delta_{\text{C}} = 127.25$ and 20.91 in THF-*d*8).



Entry	Solvent	T °C	Time	Conversion	NMR Yield
1	THF	60 °C	6 h	> 99 %	99 %
3	PhOMe	60 °C	48 h	13 %	-
4	PEG ₄₀₀	60 °C	20 h	> 99 %	99 %
5	Neat	60 °C	12h	> 99 %	99 %

NB: Because of the lack of stability of the silyl ethers formed by the reductive depolymerization of **PC-BPA**, silylated compound could not be isolated. Nevertheless, this latter species could be observed in NMR spectroscopy. NMR yields are thus based on chosen signals of the silylated compounds. Isolated yields are given for hydrolysis products.



In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with a pellet of **PCL** (0.1 mmol, 1 equiv, 11.6 mg), trimethoxysilane (0.3 mmol, 3 equiv, 38.2 μL .) and mesitylene (10 μL) as an internal standard followed by THF-*d*8 (0.4 mL). To the resulting colorless mixture were added TBAF (1 M in THF) (10 mol%, 10 μL). The tube was then sealed, brought out of the glovebox stirred for 12 h at 60 °C.

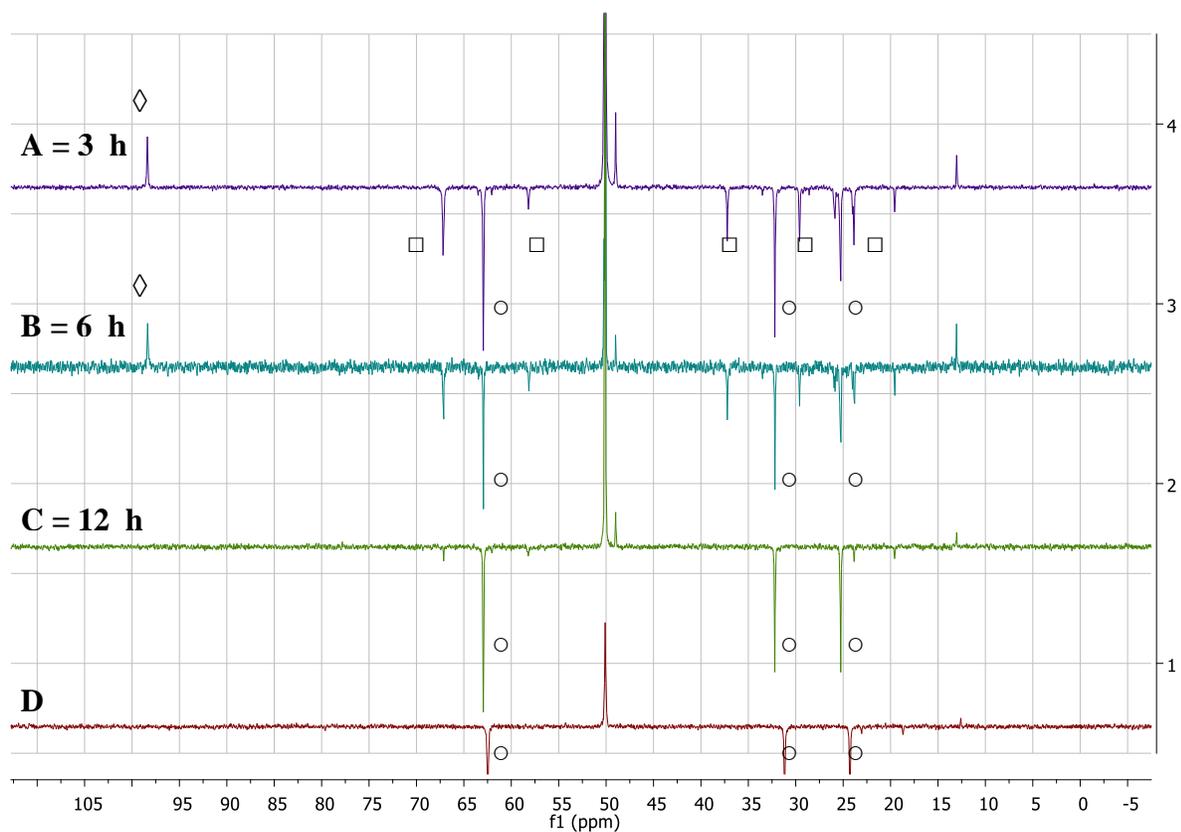
In situ characterization of the disilylether, > 99 %

Partie expérimentale

^1H NMR (200 MHz, THF) δ 3.73 (t, $3J = 6$ Hz, 4H, $\underline{\text{CH}_2\text{OSi}}$), 3.51 (s, 18H, $\underline{\text{CH}_3\text{OSi}}$ -), 1.52 (m, 4H), 1.32 (m, 4H).

^{13}C NMR (50 MHz, THF) δ 64.0, 51.2, 32.3, 25.3.

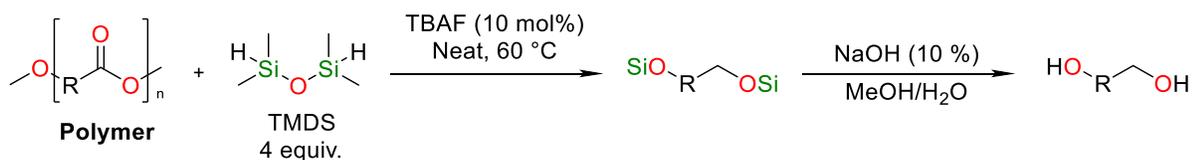
Evolution of the reaction of depolymerization of **PCL** monitoring by DEPT 135 (A) DEPT 135 in TDF at 3h. (B) DEPT 135 of the reaction medium after 6 h (C) DEPT 135 of the reaction medium after 12h. (D) DEPT 135 of the products after evaporation of the volatiles. \circ = **silylated hexanediol**, \diamond = **silylated acetal**, \square = **soluble PCL**



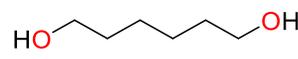
Hydrolysis of the products of depolymerization

General procedure for preparative scale experiments:

In a glovebox, a flame-dried 10 mL Schlenk flask equipped with a J-Young valve was charged with pellets of polymers (1 mmol, 1 equiv), and 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane TMDS (3-6 mmol, 3-6 equiv). To the resulting colorless mixture were added TBAF (10 mol%, 0.1 mmol, 3.15 mg). The tube was then sealed, brought out of the glovebox stirred for the required time at the desired temperature. The reaction was then quenched by MeOH (1 mL) and a 10% aqueous solution of NaOH (3 mL) with vigorous stirring at 50 °C overnight. The organic product was extracted with AcOEt, dried over anhydrous MgSO₄, and concentrated under vacuum. The alcohol product was further purified using flash column chromatography.

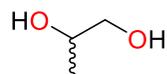


Entry	Polymer	T °C	Time	Product	Yield
1	PCL	60 °C	48 h		88 %
2	PLA	60 °C	72 h		67 %
3	PET	60 °C	72 h		29 %
4	PDO	60 °C	48 h		83 %
5	PC-PBA	60 °C	12 h		92 %
6	PPC	60 °C	12 h		53 %

 from **PCL** (1 mmol, 1 equiv, 116 mg), yield 73% (86 mg, white solid)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, THF) δ 3.61 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, HO-CH₂-CH₂-), 1.85 (s, 2H, -CH₂-OH) 1.65-1.48 (m, 4H, HO-CH₂-CH₂-), 1.46-1.30 (m, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂).

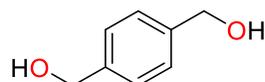
$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, THF) δ 62.9, 32.8, 25.7.



from **PLA** (1 mmol, 1 equiv, 74 mg), yield 67% (51 mg, colorless oil)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, THF) δ 3.61 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, HO-CH₂-CH₂-), 1.85 (s, 2H, -CH₂-OH) 1.65-1.48 (m, 4H, HO-CH₂-CH₂-), 1.46-1.30 (m, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, THF) δ 68.2, 67.7, 18.7.

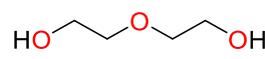


from **PET** (1 mmol, 1 equiv, 194 mg), yield 29% (40 mg, white solid

obtained by recrystallization in water)

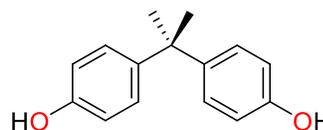
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, THF) δ 3.61 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, HO-CH₂-CH₂-), 1.85 (s, 2H, -CH₂-OH) 1.65-1.48 (m, 4H, HO-CH₂-CH₂-), 1.46-1.30 (m, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, THF) δ 62.9, 32.8, 25.7.

 from **PDO** (1 mmol, 1 equiv, 102 mg), yield 83% (88 mg, colorless oil).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, THF) δ 3.61 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, HO-CH₂-CH₂-), 1.85 (s, 2H, -CH₂-OH) 1.65-1.48 (m, 4H, HO-CH₂-CH₂-), 1.46-1.30 (m, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, THF) δ 72.2, 61.3.

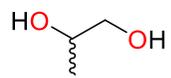


from **PC-BPA** (1 mmol, 1 equiv, 254 mg), yield 92% (209.6 mg white solid)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, THF) δ 3.61 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, HO-CH₂-CH₂-), 1.85 (s, 2H, -CH₂-OH) 1.65-1.48 (m, 4H, HO-CH₂-CH₂-), 1.46-1.30 (m, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, THF) δ 62.9, 32.8, 25.7.

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés



from **PPC** (1 mmol, 102 mg), yield 53% (40.5 mg, colorless oil)

¹H NMR (200 MHz, THF) δ 3.61 (t, ³J = 6 Hz, 4H, HO-CH₂-CH₂-), 1.85 (s, 2H, -CH₂-OH) 1.65-1.48 (m, 4H, HO-CH₂-CH₂-), 1.46-1.30 (m, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂).

¹³C NMR (50 MHz, THF) δ 68.2, 67.7, 18.7.

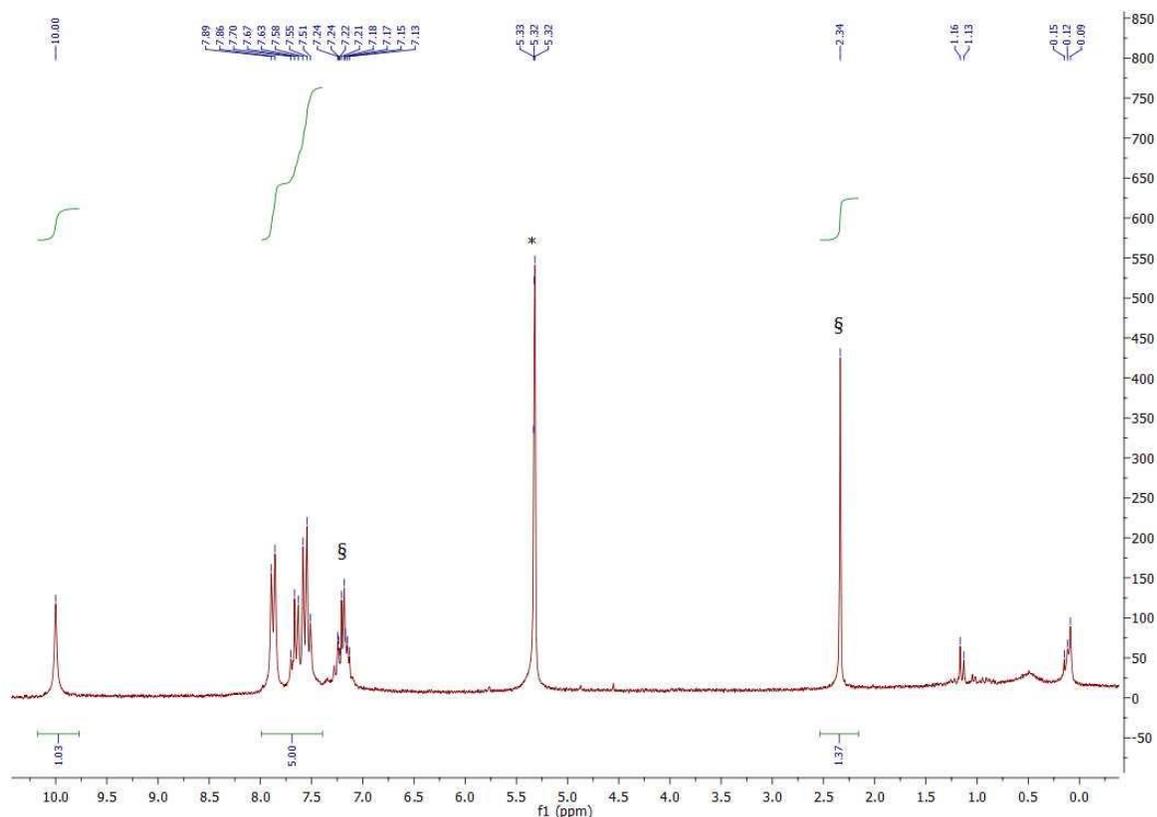
Supporting information of the Chap. IV

Synthesis and characterization of some uranium complexes

[UO₂(OTf)₂(benzaldehyde)₂]₂ (27**):**

A flask was charged with [UO₂(OTf)₂] (108 mg, 0.19 mmol) and excess benzaldehyde (0.2 mL, 1.97 mmol). The mixture turned orange in the solid state with partial solubilization of the uranium complex. After 15 min stirring at room temperature, CH₂Cl₂ (6 mL) was condensed in to give a clear orange solution. The solution was filtrated, concentrated by half and 10 mL pentane were condensed giving rise to a beige precipitate. The solid was filtered off, washed two time with the mixture of solvents and then washed with 15 mL pentane. The solid was dried under vacuum for 3h at room temperature, to give pure **27** as a beige powder (110 mg, 74 %). Anal. Found: C, 23.90; H, 1.76 %; the analysis is indicative of the formula [UO₂(OTf)₂(benzaldehyde)_{1.9}], C_{15.3}H_{11.4}F₆O_{9.9}S₂U (M= 769.79): C, 23.70; H, 1.77. Complex **27** was not fully soluble in dichloromethane. Complete dissolution of 6.4 mg of the isolated compound in pyridine (gold yellow solution) in presence of mesitylene (10 μL) as NMR standard revealed the product to be close to the bis-adduct [UO₂(OTf)₂(benzaldehyde)₂]. ¹H NMR (200 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 20 °C): δ = 10.00 (COH, s, 1H), 7.87 (arom, d, J = 8 Hz, 2H), 7.67 and 7.55 (arom, m, 3 H). IR (ν/cm⁻¹, nujol mulls between KBr pellets): 1681(w), 1628(s), 1597(m), 1578(m), 1406(w), 1377(m), 1259(m), 1226(s), 1205(s), 1184(s), 1171(s), 1034(m), 1001(m), 952(s, ν_{as}(UO₂)), 839(m); 756(m), 721(w), 683(m), 661(m), 633(m), 619(m), 513(w), 482(w), 451(w). (IR for [UO₂(OTf)₂]: ν/cm⁻¹ 1350s, 1291m, 1265(s), 1230(m), 1131(m), 1054(s), 1040(m), 1028(m), 988(m), 982(m), 978(m), 898(w), 833(w), 644(s).

Slow diffusion of toluene (0.1 mL) and then pentane (1mL) into a dichloromethane solution of [UO₂(OTf)₂] (0.2 mL) containing benzaldehyde in large excess (> 30 equiv.) afforded crystals of the polymer [UO₂(OTf)₂(benzaldehyde)]_n. In other batches of crystallization prepared within similar conditions but by diffusion of pentane into a dichloromethane solution, yellow crystals of the dimer [UO₂(μ-κ²-OTf)(κ¹-OTf)(benzaldehyde)₂]₂ were obtained reproducibly.



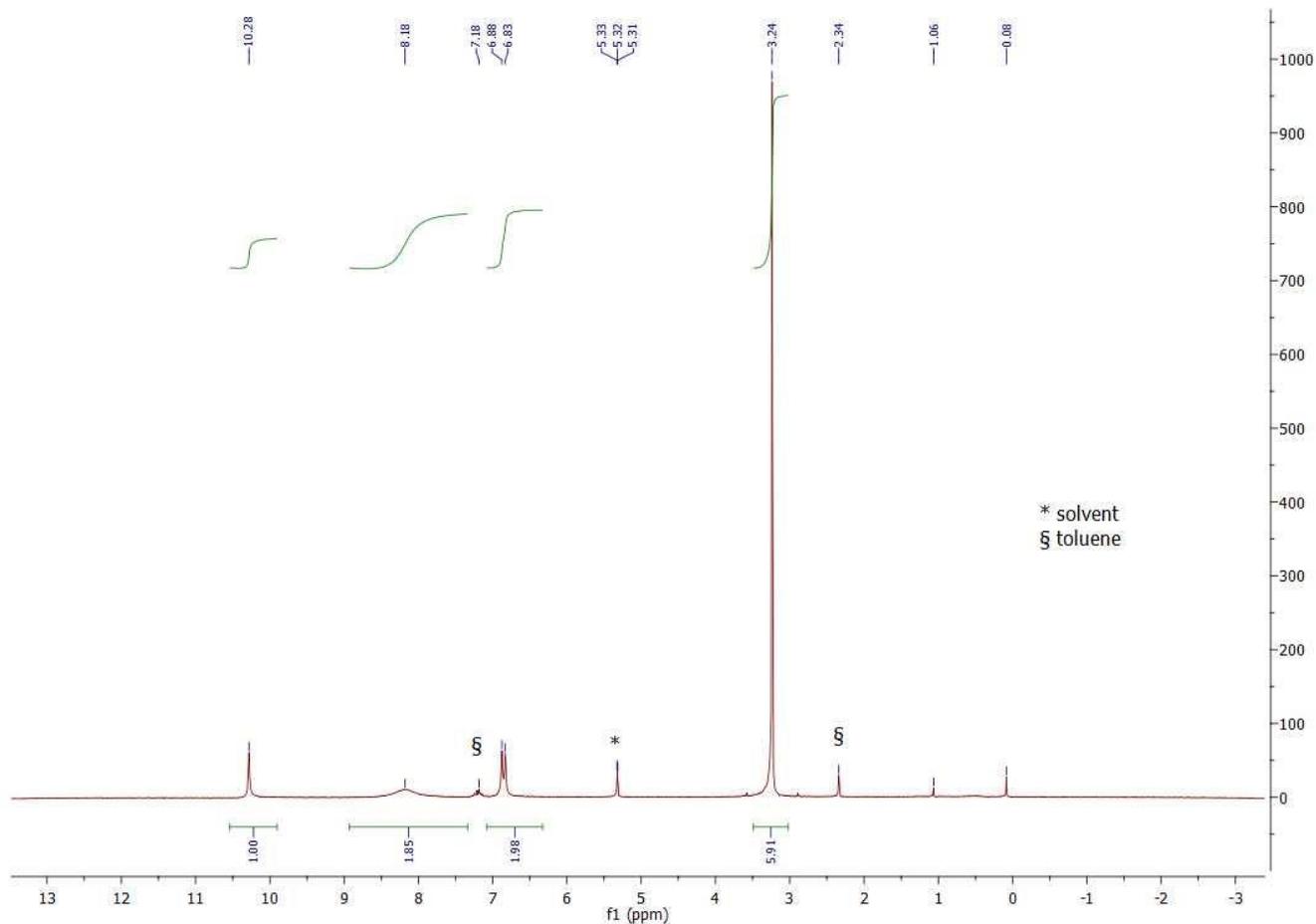
^1H NMR spectra of complex **27** partially dissolved in CD_2Cl_2 . Presence of toluene (mentioned by §) in the deuterated solvent (*).

[UO₂(OTf)₂(*p*MeN-benzaldehyde)₃] (28**):**

A flask was charged with **1** (101 mg, 0.18 mmol) and the white solid 4-(dimethylamino)benzaldehyde (purity 99%, 79.5 mg, 0.53 mmol). The mixture turned orange in the solid state and condensation of CH_2Cl_2 (15 mL) afforded a red solution. After 2 h stirring at 60 °C and overnight at room temperature, the red solution was filtered and concentrated to 5 mL, affording deposit of a red solid, the quantity of which was increased by addition of toluene (5 mL). After 15 min stirring, the red solid was filtrated off, then washed with pentane (15 mL). After 1h drying under vacuum, **27** was isolated as a red solid (160 mg, 89%). Anal. Found: C, 35.42; H, 3.49; N, 4.70. $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_{11}\text{S}_2\text{U}$ requires C, 34.29; H, 3.27; N, 4.14 %; the analysis matches the formula $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2(\textit{p}\text{MeN-benzaldehyde})_{3,2}]$ (C, 35.38; H, 3.39; N 4.29 %); ^1H NMR (200 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$, 20 °C): δ = 10.28 (*COH*, s, 1H), 8.18 (*arom*, s, $w_{1/2}$ = 65Hz, 2H), 6.85 (*arom*, d, J = 8 Hz, 2H), 3.24 (*Me₂N*, s, 6H). IR (v/cm^{-1} , nujol mulls between KBr pellets):

Partie expérimentale

1623(m), 1571(s), 1545(s), 1506(s), 1321(s), 1267(m), 1234(m), 1202 (m), 1167(vs), 1009(s), 933 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2)$), 819(m), 727(s), 632(s), 602(s), 510(m), 480(w). The compound is relatively stable in air for hours. It is soluble in ethanol or acetone in which the solutions are yellow due to displacement of the ligand. Slow diffusion of pentane into a dichloromethane solution containing **1** and large excess of *p*MeN-benzaldehyde (> 10 equiv.) gave red crystals of **28**.



^1H NMR spectra of complex **28** in CD_2Cl_2 . Presence of toluene (mentioned by §) in the deuterated solvent (*).

An NMR tube was charged with $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2(\text{benzaldehyde})]_n$ (10 mg) and 0.1 mL PhSiH_3 . After 1h at 100°C , the yellow powder turned green. It is insoluble in CH_2Cl_2 and dissolved in pyridine affording an orange solution. Crystallization by diffusion of ether into the pyridine dichloromethane solution yielded green crystals of the already characterized $[\text{U}_6\text{O}_8(\text{OTf})_8(\text{py})_8]$.

An NMR tube was charged with $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2(\text{benzaldehyde})]_n$ (30 mg), toluene (1 mL) and ~100 μL benzaldehyde. When heated at 100°C for 5 h, the yellow suspension turned green. The mixture was maintained 5 days at 100°C, and the product dissolved in a mixture toluene- CH_2Cl_2 . Slow diffusion of pentane gave yellow needles of the uranyl compounds and green crystalline blocks of the U(IV) solvate compound $[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OTf})_7(\text{PhCO}_2)_5(\text{PhCHO})_5] \cdot \text{PhCHO}$ likely formed from reduction and reaction with adventitious traces of air.

Crystallography

The data for compounds **26**, **27**, **28**, and the cluster oxo were collected on a Nonius Kappa-CCD area detector diffractometer¹⁵ using graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). 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 HKL2000.¹⁶ Absorption effects were corrected empirically with the program SCALEPACK.¹⁶ The structures were solved by intrinsic phasing with SHELXT,¹⁷ and refined by full-matrix least-squares on F^2 with SHELXL-2014.¹⁸ All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms bound to oxygen atoms in the cluster oxo were found on a difference Fourier map, and the carbon-bound hydrogen atoms in all compounds 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 CH_3 , with optimized geometry). The molecular plots were drawn with ORTEP-3.¹⁹ CCDC-1904787–1904790 contain the supplementary crystallographic data. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Special details are as follows.

26: 2-component twinning was detected with TwinRotMat (PLATON²⁰) and taken into account during refinement.

28: One trifluoromethanesulfonate anion is disordered over two positions sharing two oxygen atoms (including the coordinated one), which have been refined with occupancy parameters constrained to sum to unity, and with restraints on bond lengths and displacement parameters for the minor component.

Cluster oxo: The crystals being of low quality, the structure could only be refined with many restraints applied on some parts of the structure probably affected by unresolved disorder. In particular, five aromatic rings were treated as idealized hexagons, and many restraints on bond lengths and displacement parameters were applied for two trifluoromethanesulfonate ions and several organic molecules. The solvent molecules contained in the large voids (toluene and/or

pentane) could not be properly resolved, and their contribution to the structure factors was taken into account with PLATON/SQUEEZE.²¹

Table S1. Crystal Data and Structure Refinement Details

	26	27	28	Cluster oxo
chemical formula	C ₉ H ₆ F ₆ O ₉ S ₂ U	C ₃₂ H ₂₄ F ₁₂ O ₂₀ S ₄ U ₂	C ₂₉ H ₃₃ F ₆ N ₃ O ₁₁ S ₂ U	C ₈₄ H ₆₅ F ₂₁ O ₄₅ S ₇ U ₆
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	674.29	1560.81	1015.73	3845.96
cryst syst	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	8.7768(7)	5.6883(4)	9.2981(4)	21.2871(3)
<i>b</i> (Å)	9.4553(6)	12.7612(11)	22.0590(17)	20.3956(5)
<i>c</i> (Å)	11.5011(10)	16.5764(15)	18.3163(12)	29.4553(7)
α (deg)	75.998(5)	102.634(4)	90	90
β (deg)	71.713(4)	94.632(5)	102.709(4)	105.7580(13)
γ (deg)	79.448(5)	96.374(5)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	873.34(12)	1160.02(17)	3664.8(4)	12307.8(5)
<i>Z</i>	2	1	4	4
<i>T</i> (K)	150(2)	100(2)	150(2)	100(2)
reflns colld	38780	63633	114204	305409
indep reflns	3310	4388	6948	23302
obsd reflns [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3034	4109	5265	18361
<i>R</i> _{int}	0.041	0.062	0.033	0.026
params refined	245	316	530	1396
<i>R</i> ₁	0.030	0.025	0.037	0.052
<i>wR</i> ₂	0.071	0.055	0.088	0.154
<i>S</i>	1.053	1.045	1.062	1.083
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-1.22	-0.90	-1.69	-2.47
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0.93	1.47	2.26	6.13

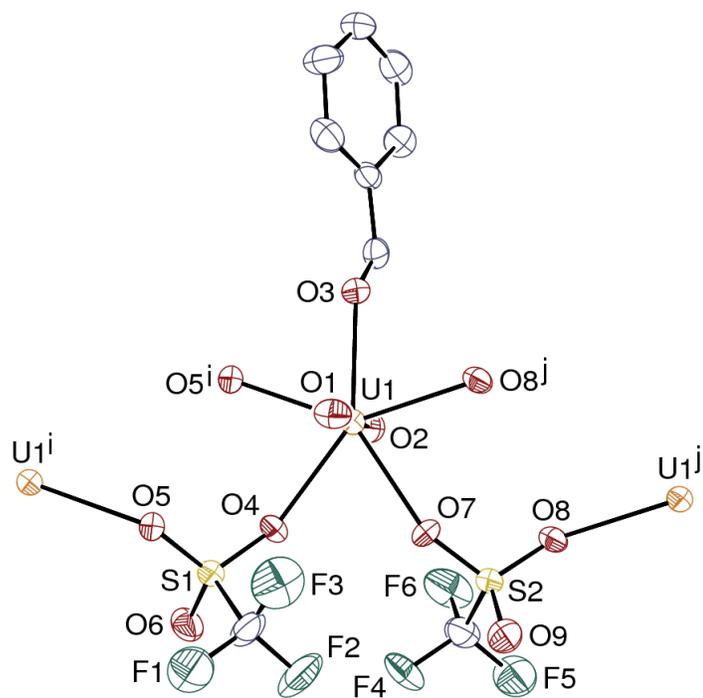


Figure S3. View of complex **26**. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are omitted. Symmetry codes: $i = 2 - x, -y, -z$; $j = 1 - x, 1 - y, -z$.

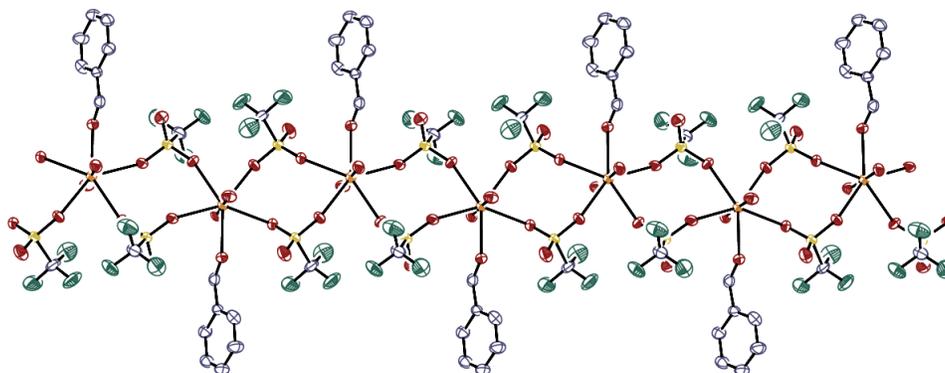
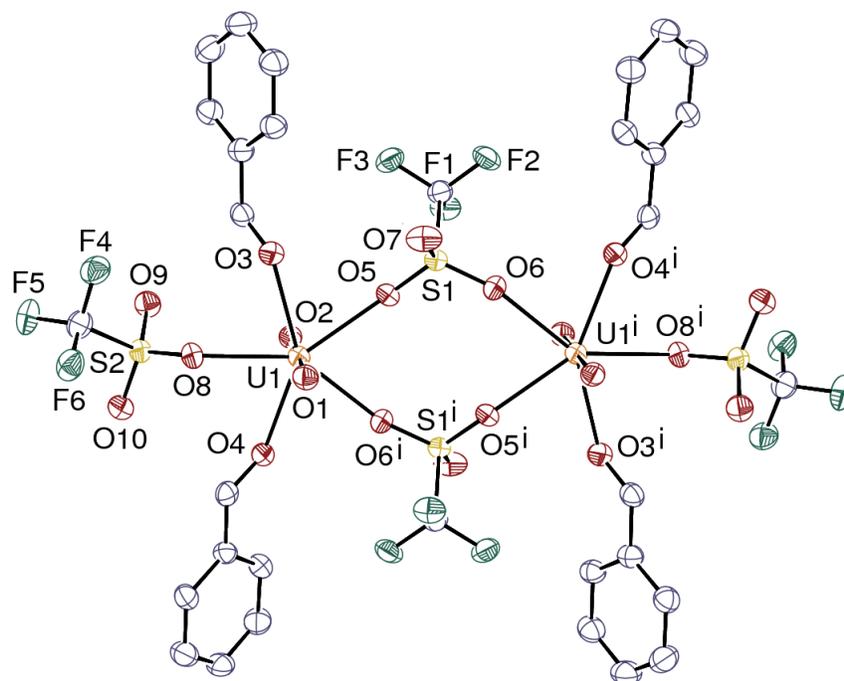


Figure S4. View of the one-dimensional coordination polymer in **26**.



View of complex **27**. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are omitted. Symmetry code: $i = 2 - x, 2 - y, 2 - z$.

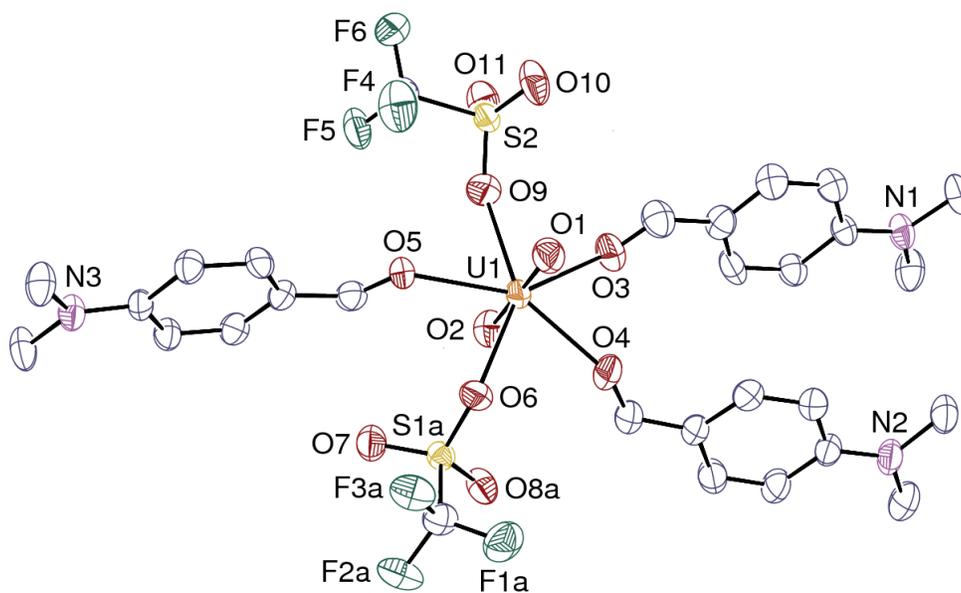


Figure S6. View of complex **28**. Displacement ellipsoids are drawn at the 40% probability level and hydrogen atoms are omitted. Only one position of the disordered trifluoromethanesulfonate anion is represented.

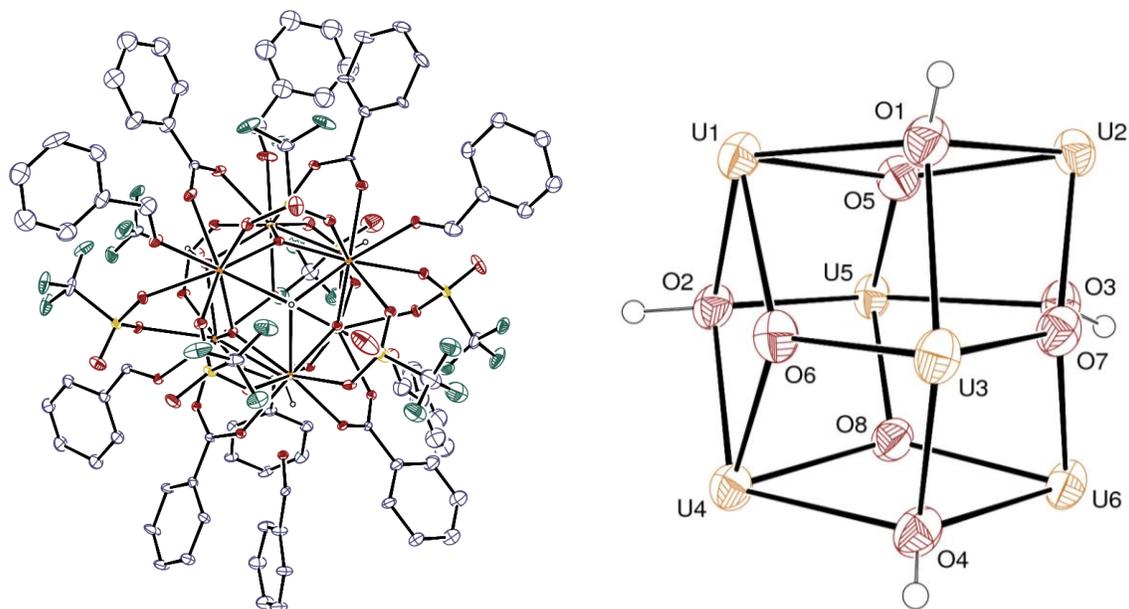


Figure S7. Two views of complex cluster **oxo** Complete cluster with displacement ellipsoids drawn at the 10% probability level and carbon-bound hydrogen atoms omitted (left), and central hexanuclear core with bridging oxo and hydroxo ions (right).

Optimization of the reaction of reductive coupling of
benzaldehyde catalyzed by uranyl complexes.

General procedure: In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with catalyst (1-10 mol%) and benzaldehyde (0.2 mmol, 1 equiv.) followed by 0.3 ml of CD₂Cl₂. To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added the silane (1.2-4 equiv.) and mesitylene (20 μL) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox stirred for the required time at room temperature. Yields of ethers or silyl ethers were determined by ¹H NMR integration versus mesitylene as an internal standard (δ_H = 6.80 and 2.27 ppm and δ_C = 127.25 and 20.91 in CD₂Cl₂).

Optimization of the reductive coupling of benzaldehyde catalyzed by uranyl catalysts

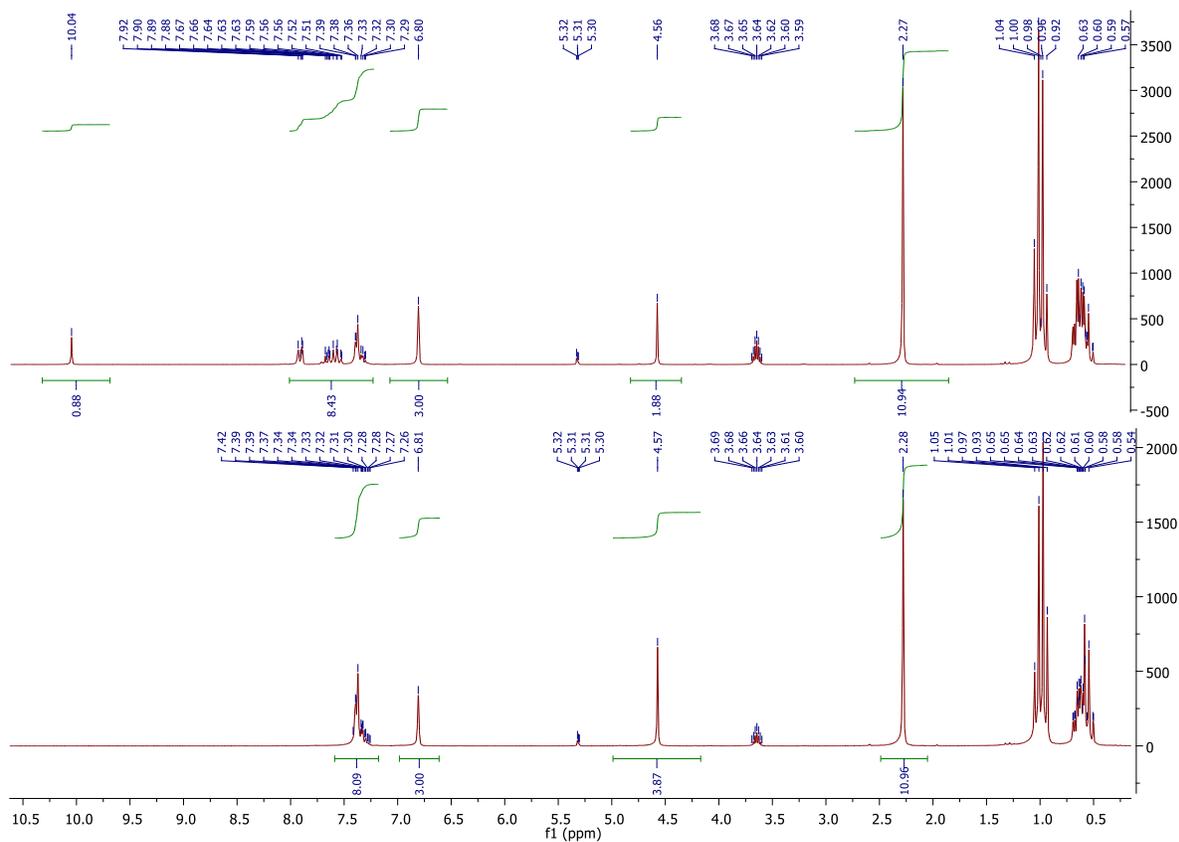
Entry	Cat (mol%)	Silane (n eq.)	Time/Solvent	Conversion (%)	Ration X/Y
1	[{UO ₂ Cl ₂ (THF) ₂ } ₂] (5)	Et ₃ SiH (1.2)	24 h / CD ₂ Cl ₂	< 5 %	-
2	[UO ₂ I ₂ (THF) ₃] (5)	Et ₃ SiH (1.2)	19 h / CD ₂ Cl ₂	38 %	1/1
3	[UO ₂ (OTf) ₂] (5)	Et ₃ SiH (1.2)	0.1 h / CD ₂ Cl ₂	> 99 %	99/1
4	[UO ₂ (OTf) ₂] (1)	Et ₃ SiH (1.2)	1 h / CD ₂ Cl ₂	> 99 %	99/1
5	[UO ₂ (OTf) ₂] (0.1)	Et ₃ SiH (1.2)	12 h / CD ₂ Cl ₂	> 99 %	99/1
6	[UO ₂ (OTf) ₂] (1)	Et ₃ SiH (4)	1 h / CD ₂ Cl ₂	> 99 %	7/3
7	[UO ₂ (OTf) ₂] (1)	PhMe ₂ SiH (1.2)	3 h / CD ₂ Cl ₂	> 99 %	99/1
8	[UO ₂ (OTf) ₂] (1)	Ph ₃ SiH (1.2)	6 h / CD ₂ Cl ₂	> 99 %	99/1
9	[UO ₂ (OTf) ₂] (1)	ⁱ Pr ₃ SiH (1.2)	12 h / CD ₂ Cl ₂	> 99 %	0/100
10	[UO ₂ (OTf) ₂] (1)	PMHS	24 h / CD ₂ Cl ₂	83 %	100/0
11	[UO ₂ (OTf) ₂] (1)	TMDS	24 h / CD ₂ Cl ₂	> 99 %	60/40
12	[UO ₂ (OTf) ₂] (1)	Et ₃ SiH (1.2)	24 h / CD ₃ NO ₂	64 %	100/1
13	[UO ₂ (OTf) ₂] (1)	Et ₃ SiH (1.2)	24 h / THF	24 %	-
14	[UO ₂ (OTf) ₂] (1)	Et ₃ SiH (1.2)	24 h / Toluene	> 99 %	F-C

Procedures for the reduction of aldehydes with triethylsilane and $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$

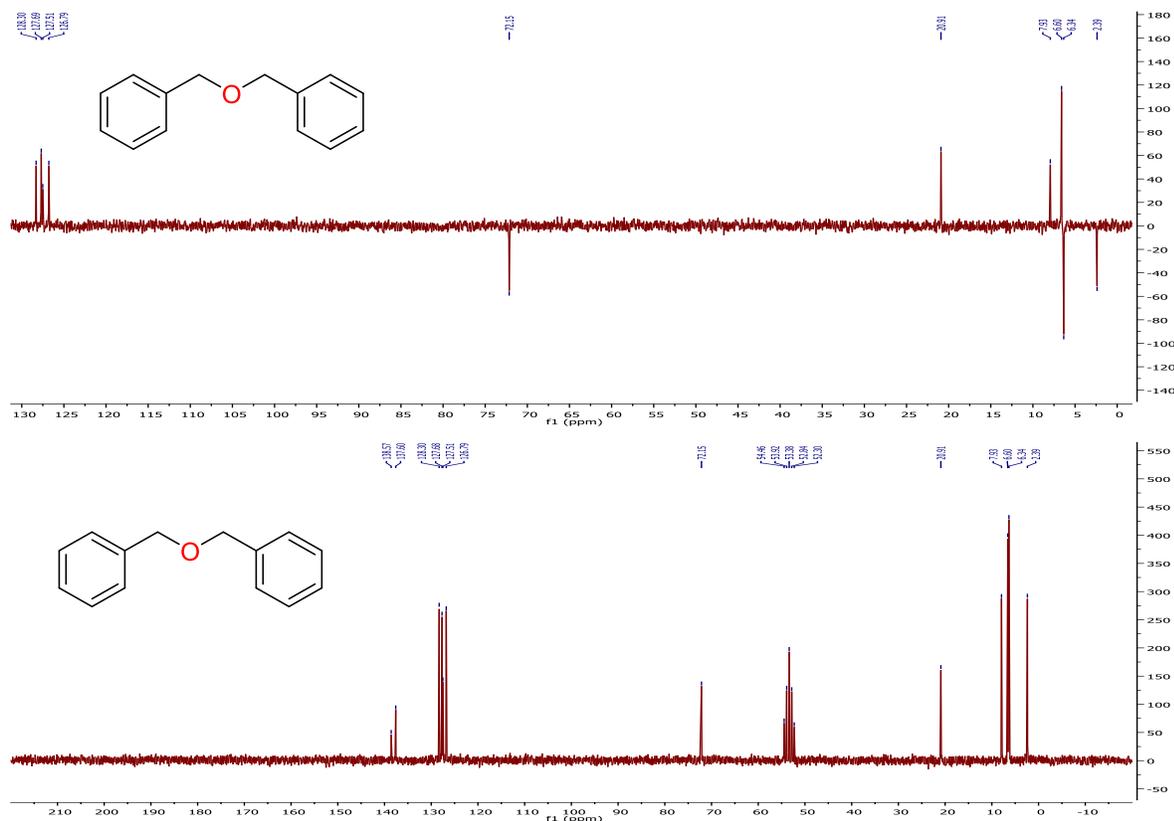
General procedure for NMR-scale experiments

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$ (1 mol%, 1.1 mg) followed by CD_2Cl_2 (0.4 mL, $C = 0.5$ M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added the aldehyde (0.2 mmol, 1 equiv.), triethylsilane (1.3 equiv., 40 μL , 0.26 mmol) and mesitylene (20 μL) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox stirred for the required time at room temperature. Yields of ethers or silyl ethers were determined by ^1H NMR integration versus mesitylene as an internal standard ($\delta_{\text{H}} = 6.80$ and 2.27 ppm and $\delta_{\text{C}} = 127.25$ and 20.91 in CD_2Cl_2).

Representative NMR spectra for the reduction of benzaldehyde with Et_3SiH are given below (^1H).

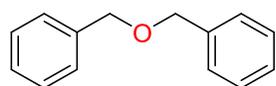


Representative ^1H NMR spectra obtained in CD_2Cl_2 for the reduction of benzaldehyde (**2**) with Et_3SiH to dibenzylether (**2a**). a) Crude reaction mixture at $t = 10\text{mn}$. b) Crude reaction mixture 1h at room temperature. Yield: 97 %.



Representative (a) DEPT 135 and (b) ^{13}C NMR spectra obtained in CD_2Cl_2 for the reduction of benzaldehyde (**2**) with Et_3SiH to dibenzylether at the end of reaction: Crude reaction mixture 2h at room temperature. Yield: 97 %.

The formation of known symmetric ether or silyl ethers **2a²²**, **3a²²**, **4a²²**, **5a²²**, **6a²²**, **7a²²**, etc was confirmed by ^1H and/or ^{13}C NMR analysis, and their spectroscopic data were consistent to those reported in the literature.

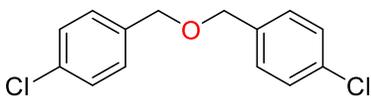


Colorless oil, 97 % obtained in 1 h

^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.42 – 7.26 (m, 8H), 4.57 (s, 4H).

^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 139.03, 128.76, 128.15, 127.97, 72.61.

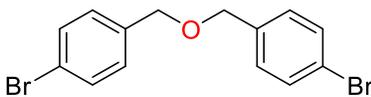
Partie expérimentale



White solid, 99 % yield obtained in 0.5 h

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.38 – 7.26 (m, 8H), 4.52 (s, 4H).

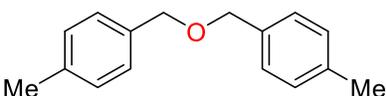
$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 136.98, 133.26, 129.06, 128.48, 71.42.



White solid, 98 % yield, obtained in 0.5h

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.49 (dt, $^3J_t = 2$ Hz, $^3J_d = 6.8$ Hz, 4H), 7.25 (d, $^3J_d = 6.8$ Hz, 4H), 4.49 (s, 4H).

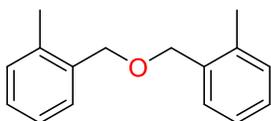
$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 137.9, 131.8, 129.8, 121.7, 71.8.



Yellow solid

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.25 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 4H), 7.17 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 4H), 4.50 (s, 4H), 2.35 (s, 6H).

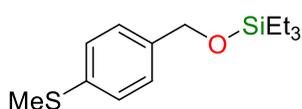
$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 137.67, 135.99, 129.34, 128.17, 53.84, 21.27, 6.93, 4.59.



White crystalline solid, 86% yield obtained in 1 h

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.45 – 7.33 (m, 2H), 7.24 – 7.15 (m, 6H), 4.59 (s, 4H), 2.34 (s, 6H).

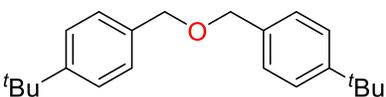
$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 137.21, 136.96, 130.56, 128.97, 128.16, 126.15, 71.23, 54.92, 54.38, 53.84, 53.30, 52.76, 18.97.



Colorless oil, 89% yield obtained in 24 h

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.25 – 7.09 (m, 4H), 4.68 (s, 2H), 2.47 (s, 3H), 0.95 (t, $J = 7.8$ Hz, 9H), 0.71 – 0.48 (m, 6H)

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 138.89, 137.33, 127.32, 126.83, 64.63, 16.16, 6.97, 4.81.

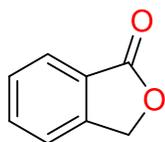


White solid, 88 % yield obtained in 0.5 h

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.39 (dt, $^3J_d = 8.4$ Hz, $^3J_t = 2.4$ Hz, 4H), 7.30 (dt, $^3J_d = 8.4$ Hz, $^3J_t = 2.4$ Hz, 4H), 4.52

(s, 4H), 1.33 (s, 9H).

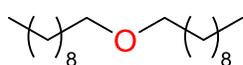
^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 150.95, 136.07, 127.92, 125.63, 72.32, 34.82, 31.53.



White solid, 99 % yield obtained in 3 h

^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.94 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 7.70 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 7.55 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 1H), 7.51 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1H), 5.32 (s 1H).

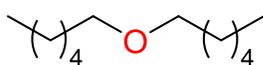
^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 170.79, 146.60, 133.82, 128.80, 125.59, 125.27, 122.10, 69.62.



Colorless oil, 98 % yield obtained in 0.1 h

^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 3.38 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H), 1.57-1.51 (m, 4H), 1.45-1.21 (m, 28H), 0.83 (m, 6H)

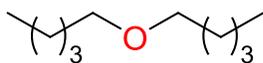
^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 71.4, 32.6, 30.4, 30.3, 30.2, 30.2, 30.0, 26.9, 23.3, 14.5.



Colorless oil, 97 % yield obtained in 0.1 h

^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 3.82 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 4H), 1.55 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 4H), 1.36 – 1.24 (m, 12H), 0.88 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 6H).

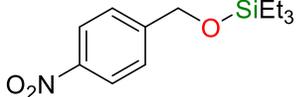
^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 71.12, 31.88, 29.90, 26.03, 22.78.



Colorless oil, 99 % yield obtained in 0.1 h

^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 3.38 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H), 1.58-1.48 (m, 4H), 1.35-1.26 (m, 8H), 0.88 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H)

^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 70.78, 29.48, 28.38, 22.55, 13.79.

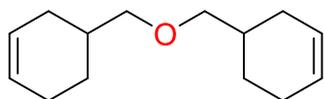


White solid, 93 % yield obtained in 24 h

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 8.19 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H), 7.52 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H), 4.84 (s, 2H), 0.98 (t, $^3J = 8.8$ Hz, 9H), 0.62 (q, $^3J = 8.8$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 149.75, 147.43, 126.81, 123.83, 64.09, 6.95, 4.77.

Partie expérimentale

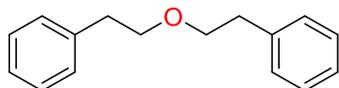


Colorless oil, 93 % yield obtained in 24 h

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.75-5.55 (m, 4H), 3.28 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 4H), 2.19-2.00 (m, 6H), 1.94-1.62 (m, 6H), 1.38-1.13 (m,

2H)

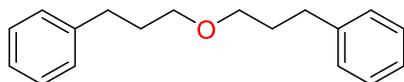
$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 127.4, 126.5, 76.3, 34.4, 28.9, 26.1, 25.1.



Colorless oil, 71 % yield

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.60-6.94 (m, 10H), 3.76 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 4H), 2.97 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 4H)

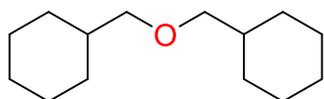
$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 135.3, 129.0, 128.3, 126.1, 71.8, 36.4.



Colorless oil, 98 % yield

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.60-6.94 (m, 10H), 3.76 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 4H), 2.97 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 4H)

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 135.3, 129.0, 128.3, 126.1, 71.8, 36.4.

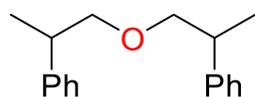


Colorless oil, 97 % yield

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 3.17 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 4H), 1.82-1.60 (m, 10H), 1.63-1.42 (m, 2H), 1.23 (tq, 4H), 1.15 (tq, 2H), 0.09 (dq,

4H)

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 77.40, 38.70, 30.67, 27.27, 26.51.

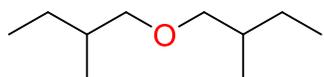


Colorless oil, 98 % yield

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.62 – 6.95 (m, 10H), 3.64-3.46 (m, 4H),

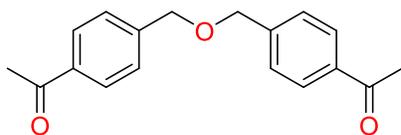
3.05 (tq, $^3J_q = 6.8$ Hz, $^3J_t = 7$ Hz, 2H), 1.30 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 145.29, 145.25, 128.73, 127.91, 126.68, 77.30, 40.47, 18.61.



Colorless oil, 98 % yield

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 76.8, 35.6, 26.9, 16.9, 11.7.

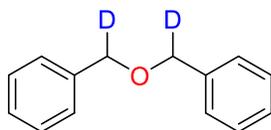


White Crystalline solid, 86 % yield

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.96 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 4H), 7.48 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 4H), 4.65 (s, 4H), 2.60 (s, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 197.20, 144.32, 136.90, 128.99, 127.83, 72.26, 26.93.

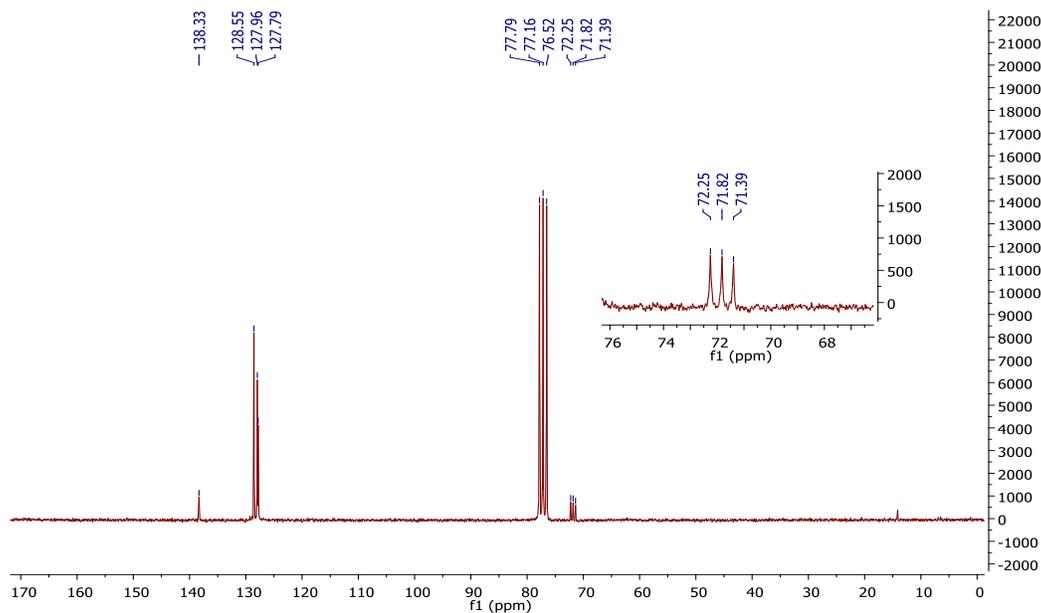
Deuterated compound



White solid, 99 % yield

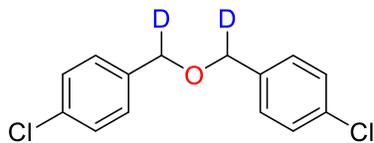
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 7.39 – 7.26 (m, 8H), 4.55 (s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) 138.3, 128.6, 128.0, 127.8, 71.8 (t, 2J_C _D = 21.5 Hz).



$^{13}\text{C NMR}$ of the crude mixture of the reduction of PhCHO with Et_3SiD and uranyl 1

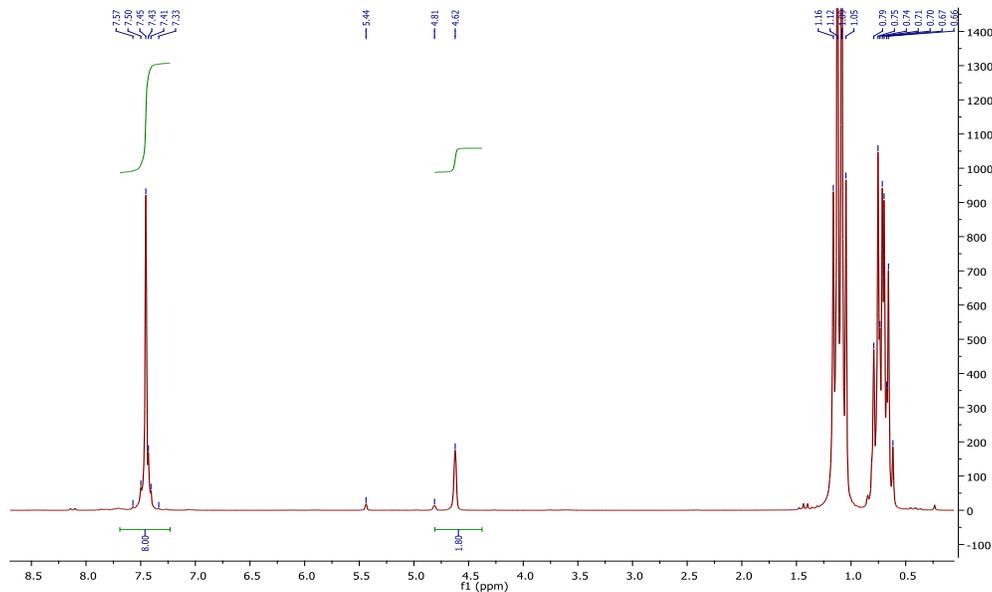
Partie expérimentale



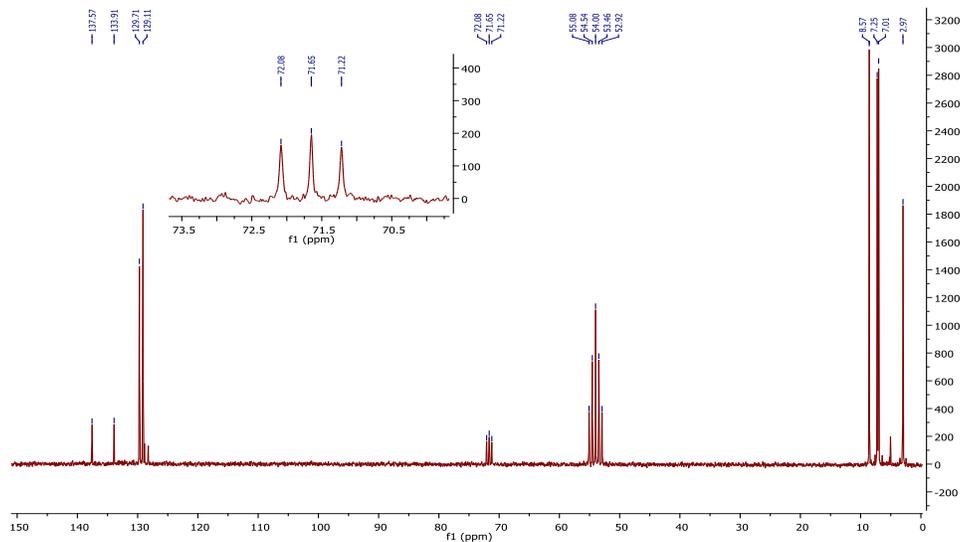
In situ characterization

^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.38 – 7.26 (m, 8H), 4.52 (s, 2H).

^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2) 137.57, 133.91, 129.71, 129.11, 71.65 (t, $^2J_{\text{C-D}} = 21.5$ Hz).



^1H NMR of the crude mixture of the reduction of *p*-Cl-PhCHO with Et_3SiD and Uranyl



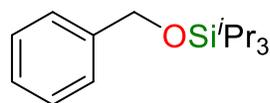
^{13}C NMR of the crude mixture of the reduction of *p*-Cl-PhCHO with Et_3SiD and Uranyl

Procedures for the reduction of aldehydes with
triisopropylsilane and $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$

General procedure for NMR-scale experiments

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$ (**1**) (1 mol%, 1.1 mg) from a stock solution followed by CD_2Cl_2 (0.4 mL, $C = 0.5$ M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added the aldehyde (0.2 mmol, 1 equiv.), the silane (1.3 equiv.) and mesitylene (20 μL) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox stirred for the required time at 50 °C. Yields of silyl ethers were determined by ^1H NMR integration versus mesitylene as an internal standard ($\delta_{\text{H}} = 6.80$ and 2.27 ppm and $\delta_{\text{C}} = 127.25$ and 20.91 in CD_2Cl_2).

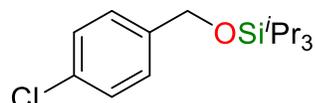
The formation of known silyl ethers²² was confirmed by ^1H and/or ^{13}C NMR analysis, and their spectroscopic data were consistent to those reported in the literature.



White solid, 93 % yield

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 8.19 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H), 7.52 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H), 4.84 (s, 2H), 0.98 (t, $^3J = 8.8$ Hz, 9H), 0.62 (q,

$^3J = 8.8$ Hz, 6 H).

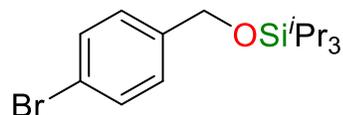


White solid, 96 % yield

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 7.48 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H), 7.52 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H), 4.84 (s, 2H), 0.98 (t, $^3J = 8.8$ Hz, 9H), 0.62 (q,

$^3J = 8.8$ Hz, 6 H).

^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 149.75, 147.43, 126.81, 123.83, 64.09, 6.95, 4.77.

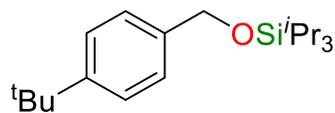


White solid, 92 % yield

Partie expérimentale

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 7.48 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 7.27 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H), 4.81 (s, 2H),
 Déterminé Silane

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 141.4, 131.6, 128.0, 64.8, 18.3, 12.5

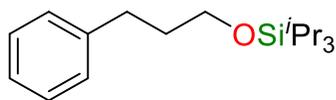


Brown oil, 95 % yield

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.42 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 7.34 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 4.86 (s, 2H), 1.37 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -, 9H), 1.22-1.14 (m,

$((\text{CH}_3)_2\text{CH})_3\text{Si}$, 21H)

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 150.2, 139.2, 126.1, 125.5, 65.4, 34.8, 31.7, 18.4, 12.5

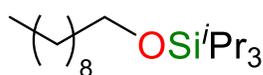


1-Triisopropylsilyloxy-3-phenylpropane 98 % yield

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.40–7.18 (m, 5H), 3.81 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 2H), 2.80 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2H), 2.00–1.85 (m, 2H), 1.12–1.04 (m,

3H and 18H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2): δ 142.5, 128.5, 128.2, 125.6, 62.6, 34.9, 32.2, 17.9, 12.1.



1-Triisopropylsilyloxydecane, 99 % yield

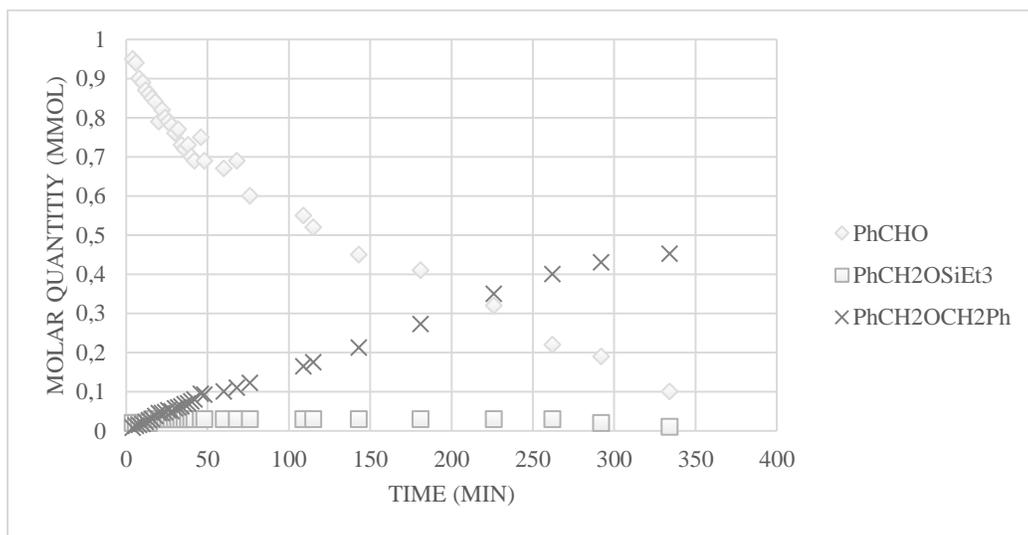
$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 63.4, 33.1, 32.0, 29.8, 29.7, 29.6, 29.4, 25.9, 22.8, 17.8, 13.9, 12.0.

Mechanistic investigation

Reactions of benzaldehyde and silyl ethers catalyzed by $UO_2(OTf)_2$

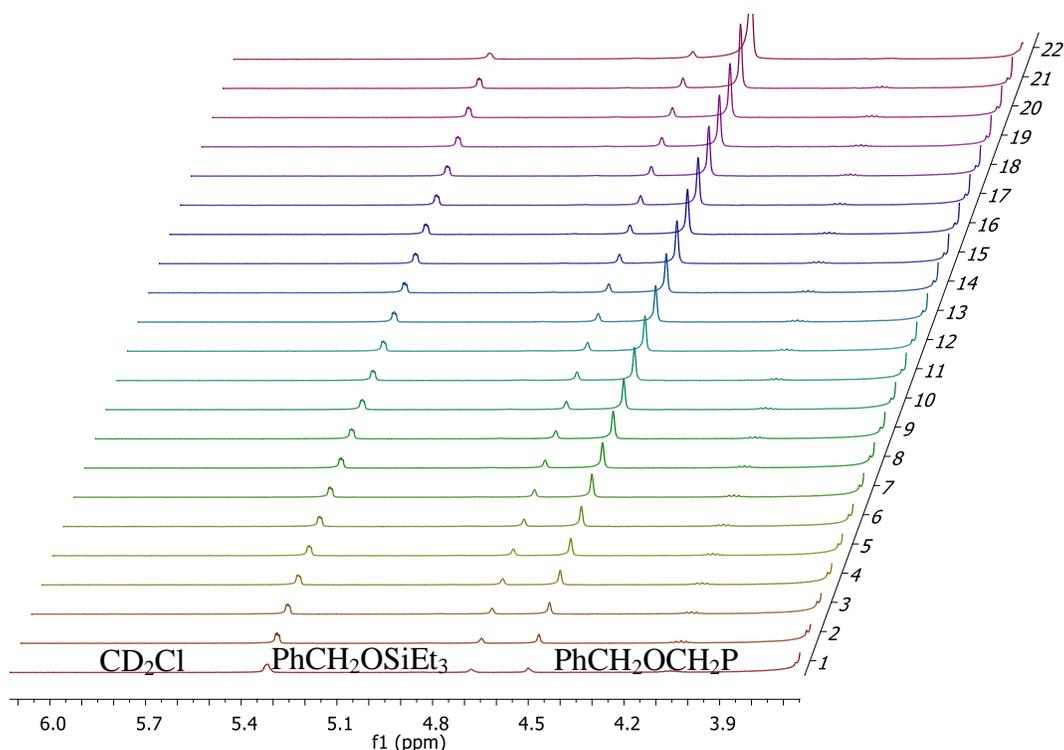
The evolution of the reaction of benzaldehyde and hydrosilanes in presence of the $UO_2(OTf)_2$ was monitored by 1H NMR spectroscopy. Using the multi_zgvd sequence of TopSpin with a fixed delay, the NMR spectra could be acquired with a typical delay of 160 seconds. The reaction was performed as follows:

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with $UO_2(OTf)_2$ (**3**) (0.5 mol%, 0.5 mg) from a stock solution of benzaldehyde (10 μ L, 0.1 mmol) and CD_2Cl_2 ($C = 0.5$ M). To the resulting homogeneous yellow solution was added the triethylsilane (1.3 equiv, 20 μ L, 1.3 mmol.). The tube was then sealed, brought out of the glovebox and rapidly brought to the NMR spectra. The concentrations of the silyl ethers and the dibenzylethers were determined via the integrations of the corresponding signals and standardized to the internal standard. Mesitylene as an internal standard ($\delta_H = 6.80$ and 2.27 ppm and $\delta_C = 127.25$ and 20.91 in CD_2Cl_2).



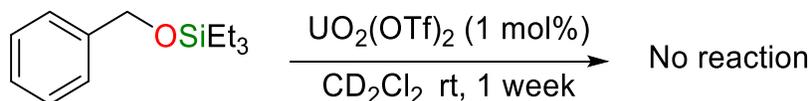
Evolution of the concentration of benzaldehyde, the corresponding silyl ether and the corresponding dibenzyl ether as function of time.

Partie expérimentale



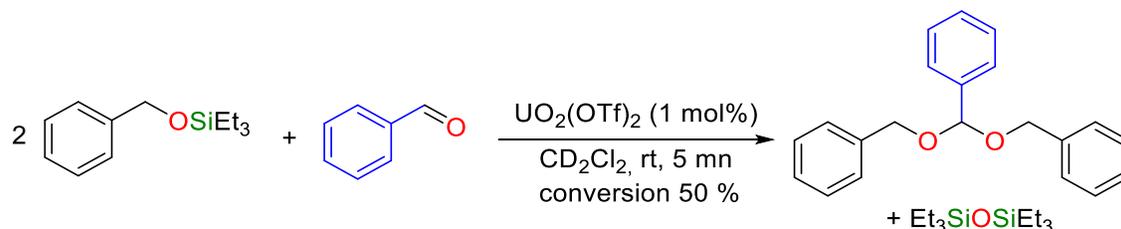
Partial NMR spectra of the evolution of the reaction of reductive etherification of benzaldehyde.

It is noteworthy that $\text{PhCH}_2\text{OSiEt}_3$ is formed in an appreciable quantity. To understand its role in the catalysis, the silylated benzyl alcohol was treated with 1 mol% of catalyst **1** in dichloromethane. No reaction was observed within a week.



In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with 0.3 mL of a stock solution of $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$ (**1**) (1 mol%, 1.1 mg) in CD_2Cl_2 . To the resulting homogeneous yellow solution were added (benzyloxy)triethylsilane (44 mg, 2 equiv.). The tube was then sealed, brought out of the glovebox stirred for the required time at room temperature. No reaction occurred within a week even with higher temperature (70 °C).

Nevertheless, when (benzyloxy)triethylsilyl was added to a solution of benzaldehyde, rapid formation of the dibenzyl acetal along with the corresponding triethylsiloxane was observed in ^1H NMR and ^{13}C DEPT 135. It is noteworthy that the reaction does not reach the completion and the conversion of benzaldehyde was estimated to 50%.

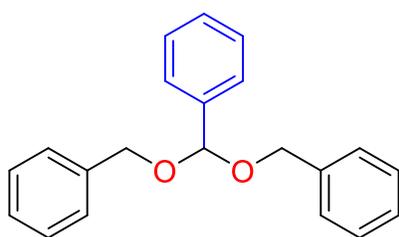


In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$ (**1**) (1 mol%, 1.1 mg) and benzaldehyde **2** (0.1 mmol, 1 equiv., 10 μL) followed by CD_2Cl_2 . To the resulting homogeneous yellow solution was added (benzyloxy)triethylsilane (44 mg, 2 equiv.). The tube was then sealed, brought out of the glovebox stirred for the required time at room temperature.

The ^1H and ^{13}C NMR unveiled the rapid formation of the benzyl bisoxy dibenzyl acetal.

Interestingly, such reactivity was previously observed with trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate TMSOTf as catalyst: the Noyori conditions²³:

Colorless oil with 94% yield.

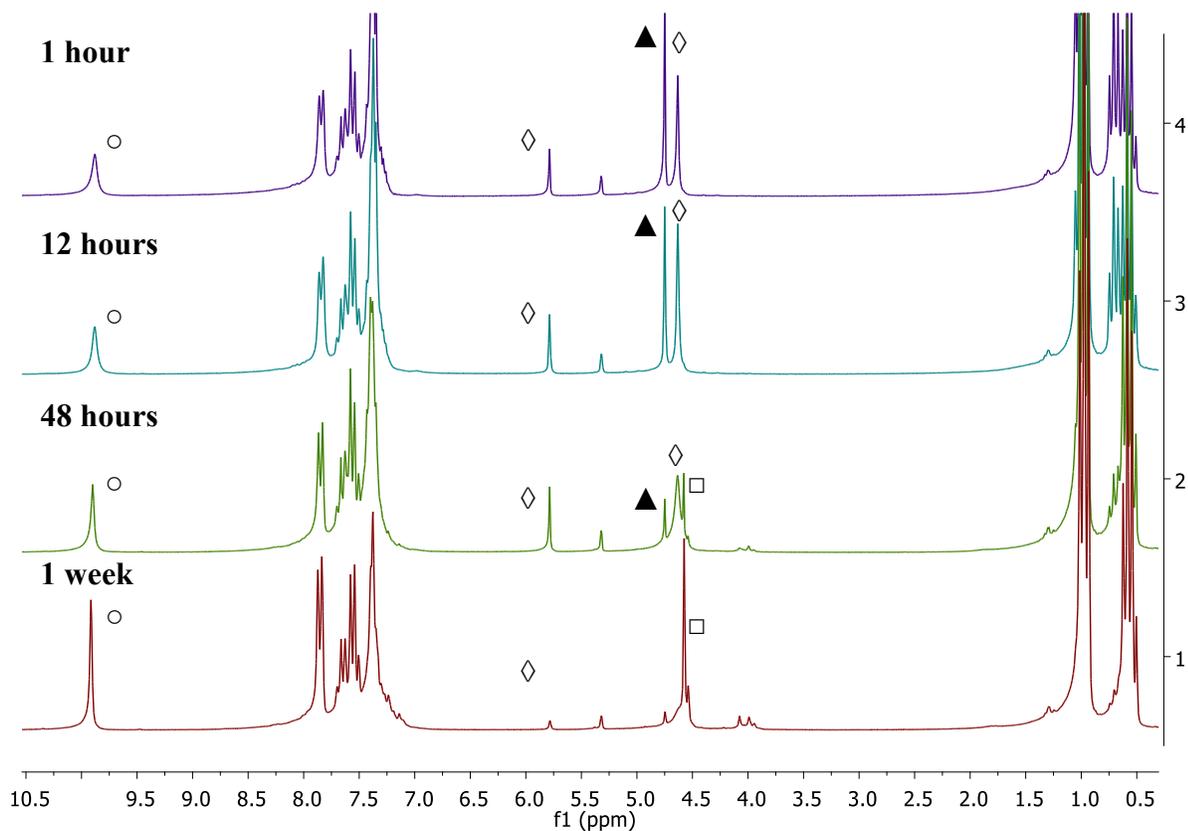
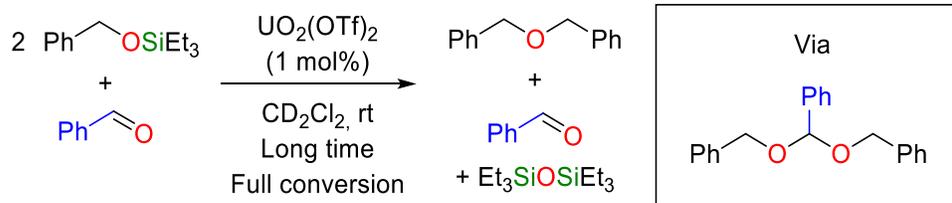


^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.64-7.62 (m, ArCH, 2H), 7.48-7.33 (m, ArCH, 13H), 5.79 (s, OCHO, 1H), 4.75 (s, OCH₂, 4H).

^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ 139.0, 138.7, 128.9, 128.8, 128.7, 128.2, 128.0, 127.3, 101.2, 67.7

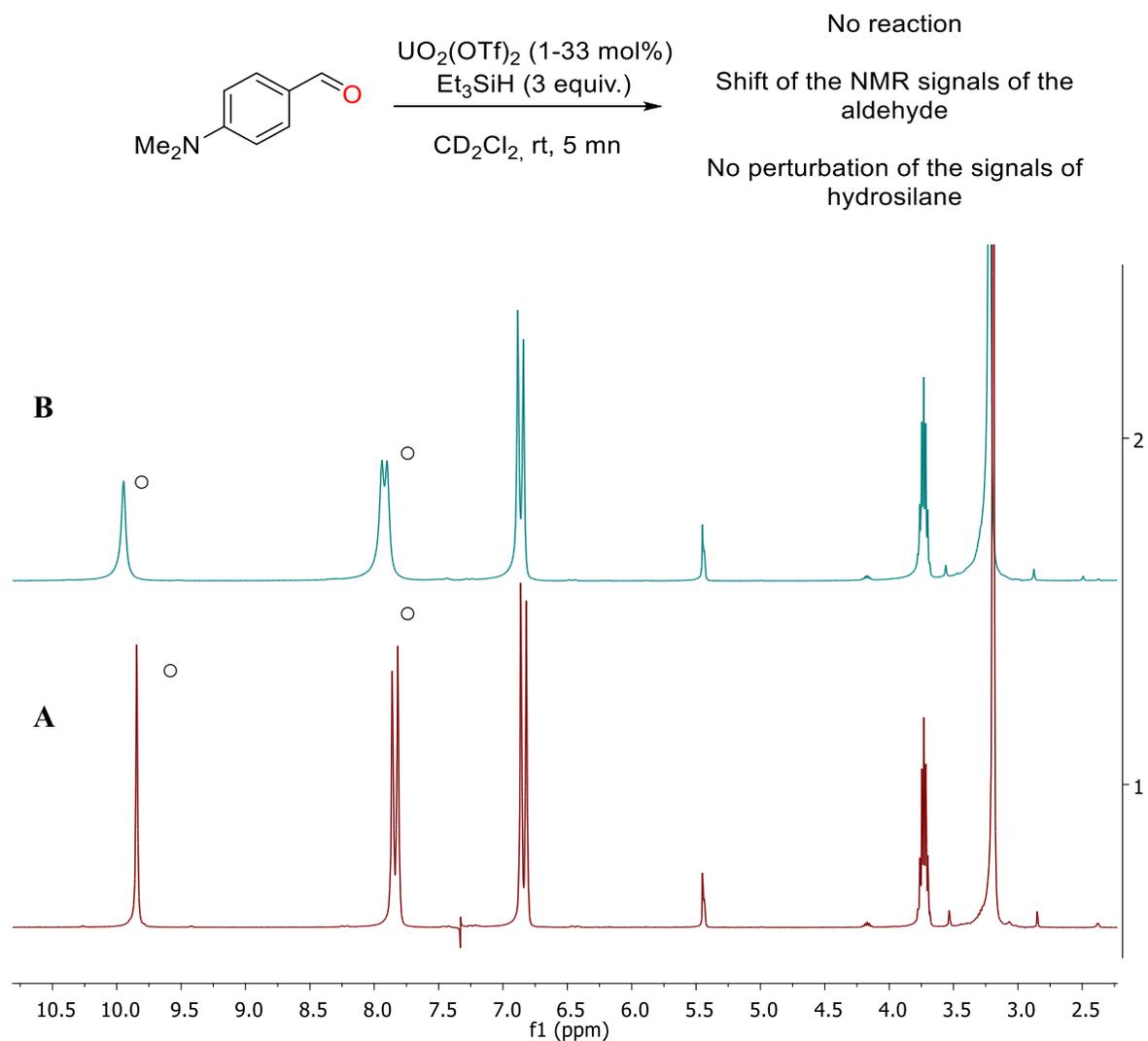
When the reaction was allowed to stir for long time (e.g. 2 weeks), the *in situ* formed acetal spontaneously evolved to dibenzyl ether along with triethylsiloxane and benzaldehyde as depicted below.

Partie expérimentale



Evolution of the reaction of benzaldehyde and benzyloxysilane in presence of catalyst **1**. □: dibenzyl ether, ◇: acetal, ○: CHO, ▲: silyl ether

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés



Partial NMR spectra of the mixture of $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$ and $p\text{-NMe}_2\text{PhCHO}$ (1 mmol, 14.9 mg) and Et_3SiH (1 mmol): A = 2 mg $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$, B = 20 mg $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$

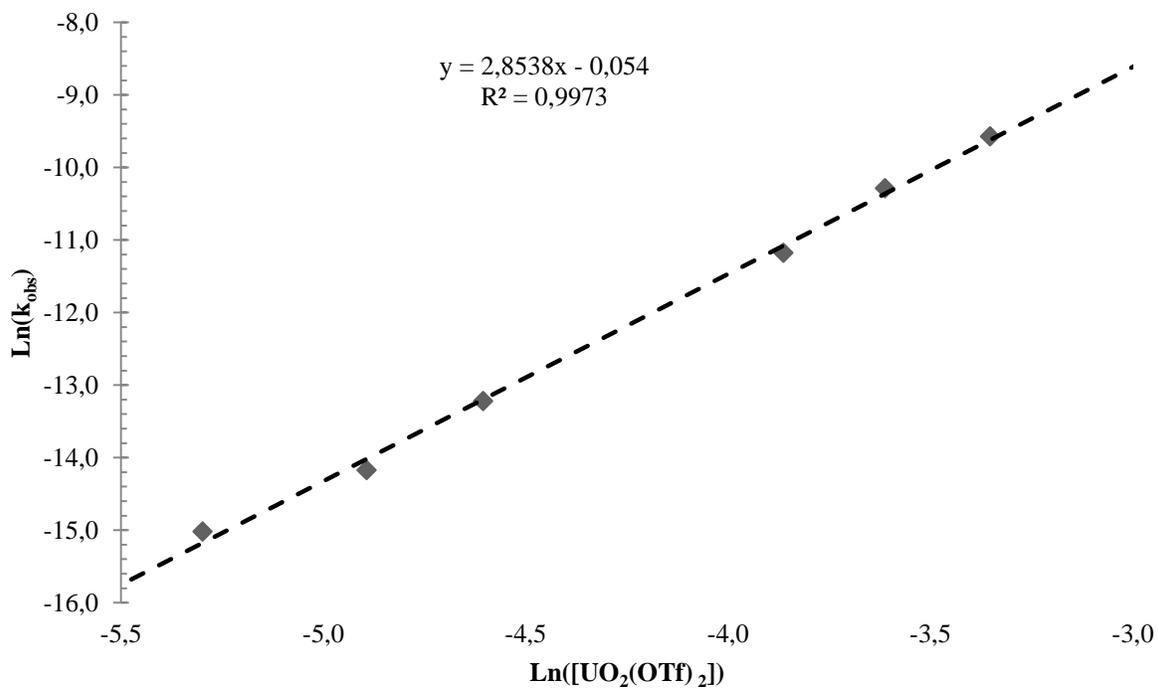
Kinetic experiment

All the kinetic experiments were done in a similar method. In a J. Young NMR tube, typical amount of catalyst $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$ (1 ~ 9.8 μmol), *p*-tolualdehyde (0.05~ 0.5 mmol), Et_3SiH (0.025 ~ 0.25 mmol), and 0.3 mL of CD_2Cl_2 were added in the glove box and then the tube was sealed. The NMR tube was taken out of the glove box and ^1H NMR monitoring experiment were done at 20 °C. All the experiments were done by changing either one substrate or the catalyst concentration while keeping the other reagents concentrations constant.

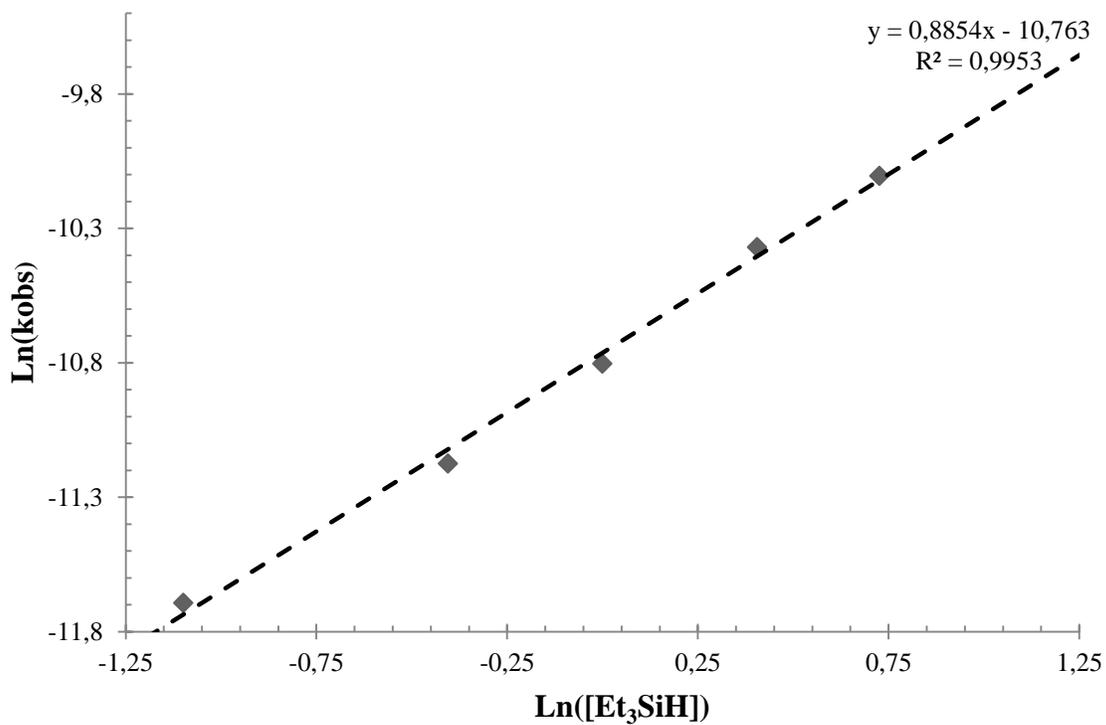
Data were acquired using eight scans per time interval sequence (typically $\Delta t = 160$ s). A minimum of 20 s delay times was used between RF pulses in the ^1H NMR to minimize saturation effects. The progress of the reaction was monitored by ^1H NMR the disappearance of the aldehyde signal at δ 9.56 ppm and the appearance of the proton of methylene of the ether δ 4.51 ppm. The concentration of product at time *t* was determined from the area of the ^1H integrations of the protons products standardized to the internal reference mesitylene.

The product concentrations were measured by the area ratio of starting material and/or product and the mesitylene. Reaction rates were determined by least-square fit of the initial product concentration versus time, and the plots were shown in Figures S9-11.

Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

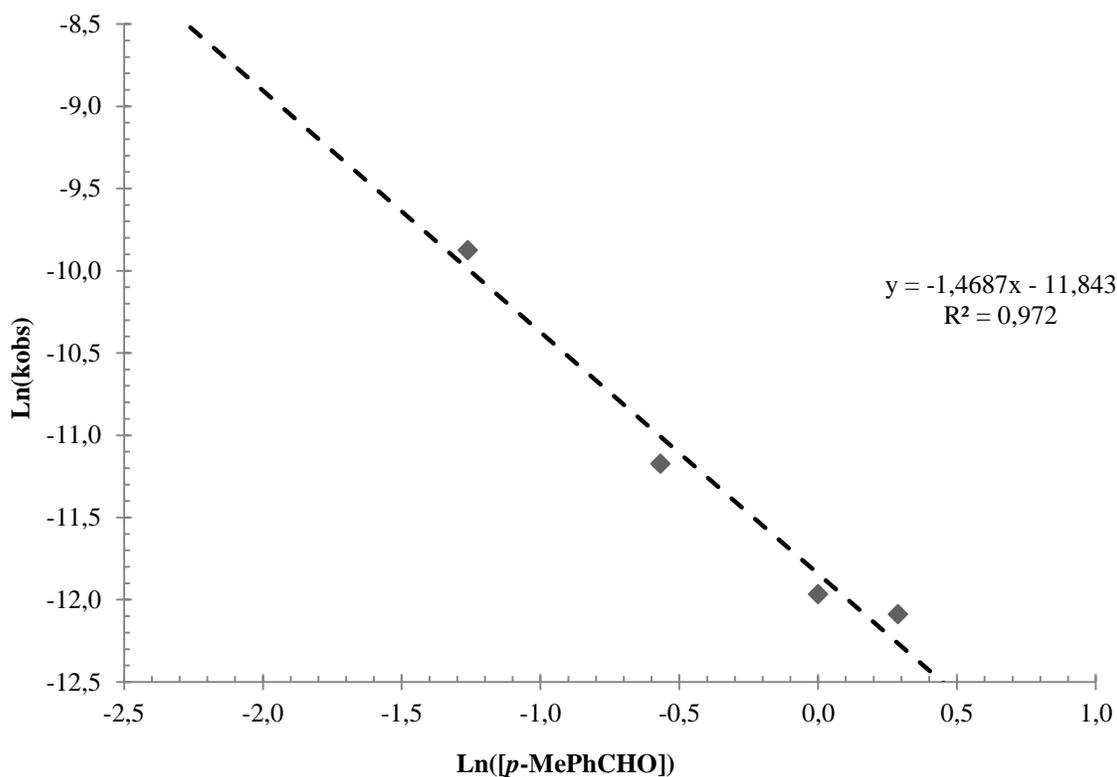


Plot of reaction rate as a function of catalyst concentration



Plot of reaction rate as a function of hydrosilane concentration

Partie expérimentale



Plot of Ln of the reaction rate as a function of aldehyde concentration

Arrhenius and Eyring Plot: Effect of the temperature.

The influence of temperature on the rate of reaction was probed through the repeat of the same process at different temperature. In order to have accurate repeatability, a solution batch was prepared as follow:

In a glovebox, a 10 mL vial was charged with 21 mg of uranyl (3,5 mol%) and 124 μL of 4-MeBenzaldehyde (1 mmol) in 3 mL of CD_2Cl_2 ($C = 0.3 \text{ M}$). The solution is placed in a freezer at $-30 \text{ }^\circ\text{C}$. A flame dried NMR tube is rapidly filled with 0.3 mL of the solution collected from the batch and 16 μL of Et_3SiH . The NMR tube was then sealed and brought out the glovebox. The tube was rapidly brought the NMR spectrometer and heat at the desire temperature.

At each temperature, the pseudo linear part of the plot showing the product concentration (M) as function of time (second) was used to determine the rate constant, k_{obs} . (M•sec⁻¹). A Arrhenius plot was then used to determine the energy of activation for the rate determining step (Figure 13).

Arrhenius equation: $k = A \times e^{\frac{Ea}{RT}}$

From the Arrhenius equation, we conclude that:

$$\ln(k) = \ln(A) + \frac{Ea}{R} \times \frac{1}{T}$$

Where: k = rate constant of the reaction (M.sec⁻¹)

A = Pre-exponential factor

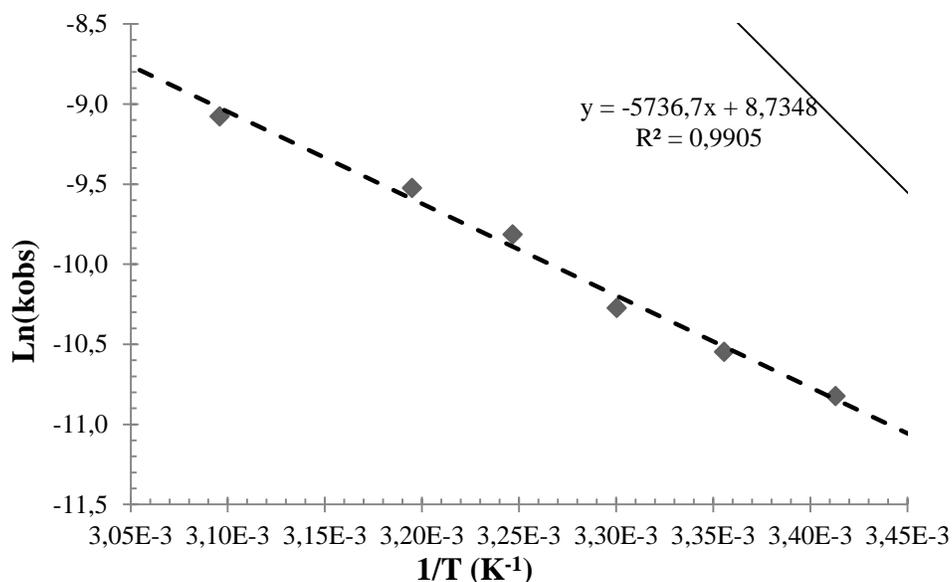
Ea = Activation energy in kcal.mol⁻¹

R = Gas constant (R = 1.987 cal.mol⁻¹.K⁻¹)

T = Temperature (Kelvin K)

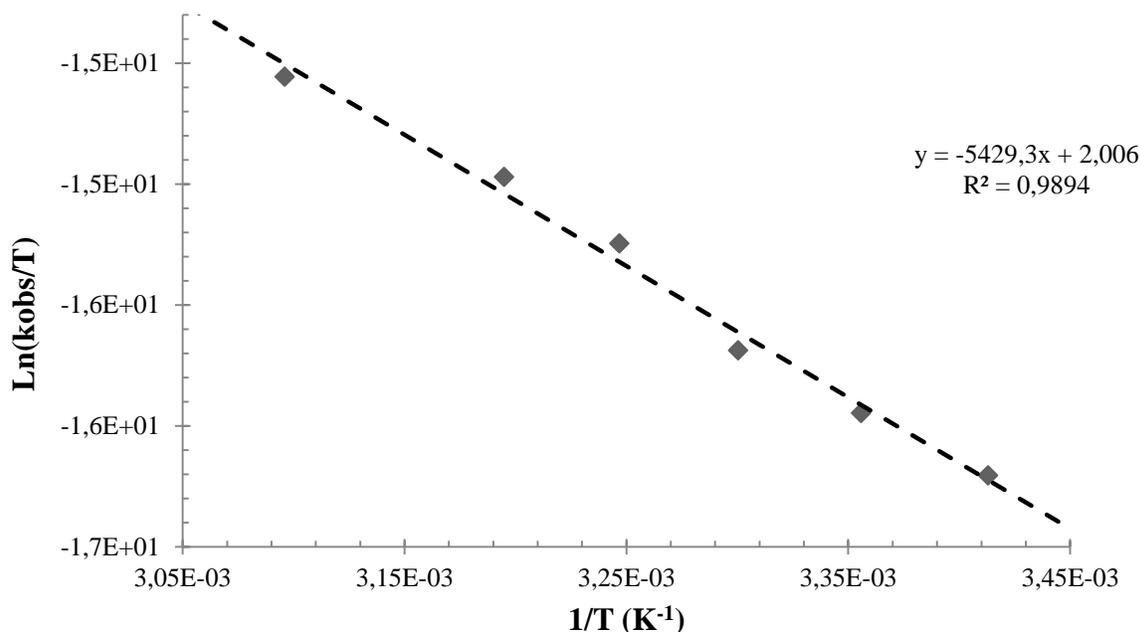
The slope of the linear plot of $\ln(k_{\text{obs}})$ as a function of $1/T$ below is Ea/R . The value of the activation energy of the rate determining step is found to be

$$Ea = 11.4 \text{ kcal.mol}^{-1} \pm 0.40 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$



Arrhenius Plot: Plot of the Ln of the reaction rate as function of the temperature 1/T

With a similar approach, the plot of $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ as function of $1/T$ gives the values of the enthalpy of activation (ΔH^\ddagger) and entropy of activation (ΔS^\ddagger) for rate-determining step from the Eyring equation.



Eyring Plot: Plot of the Ln of the ratio of the reaction rate and temperature as function of temperature 1/T

Eyring equation:

$$k = \frac{\kappa T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{\kappa T}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

$$\text{With } \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{\kappa}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \times \frac{1}{T}$$

Where: k = rate constant of the reaction ($\text{M}\cdot\text{sec}^{-1}$)

κ = Boltzman constant = $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

h = Planck constant = $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{sec}$

R = Gas constant ($R = 1.987 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

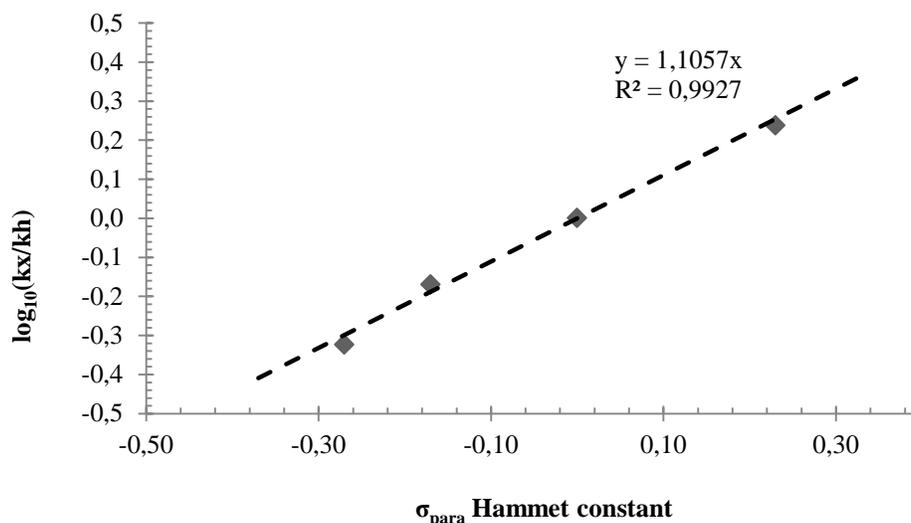
T = Temperature (Kelvin K)

The slope of the plot $\ln(k/T)$ as function of $1/T$ represents $\Delta H^\ddagger/R$ and the Y-intercept is the sum of $\ln(\kappa/h)$ and $\Delta S^\ddagger/R$.

The values are found to be $\Delta H^\ddagger = 10.8 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ and $\Delta S^\ddagger = -43.2 \text{ eu} \pm 0.5 \text{ eu}$.

Hammett plot

The Hammett Plot was undertaken following the procedure of Harper and coworkers.²⁴



Primary Deuterium Kinetic Isotopic Effect.

A standard 1:1 molar mixture was prepared from Et₃SiH/Et₃SiD. The exact H/D ratio of the mixture was determined from a reaction with excess benzaldehyde and analysis of the derivative of the product by the ¹H NMR integration. A minimum of 20 s delay times was used between RF pulses in the ¹H NMR to minimize saturation effects.

For determination of a KIE:

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with UO₂(OTf)₂ (**1**) (1 mol%, 1.1 mg) followed by CD₂Cl₂. To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added benzaldehyde (0.1 mmol, 10 μ L) and 100 μ L of the mixtures of hydrosilanes –H and –D (0.5 mmol, 5 equiv.). The tube was then sealed, brought out of the glovebox stirred for the required time at room temperature.

The KIEs were calculated simply as follow the ratio between the [H/D] content in the products corrected for the peak area ratio obtained for the standard mixture after complete reduction. Under these circumstances k_H/k_D equals [H/D product (aldehyde limiting)]/[H/D product (silane limiting)].

All determinations were repeated at least once, and the averages and deviations from the averages are given.

Secondary Deuterium Kinetic Isotopic Effect.

A standard 1:1 molar mixture was prepared from PhCHO/PhCDO. The exact H/D ratio of the mixture was determined from a reaction with excess Et₃SiH and analysis of the derivative of the product by ¹H NMR integration. A minimum of 20 s delay times was used between RF pulses in the ¹H NMR to minimize saturation effects.

For determination of a SDKIE:

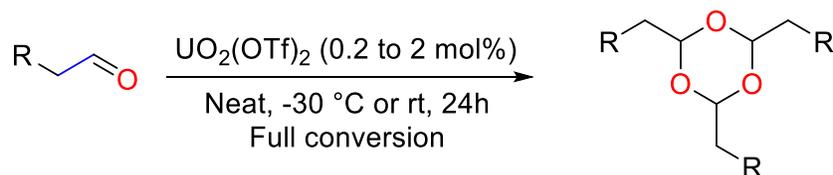
In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with UO₂(OTf)₂ (**3**) (1 mol%, 1.1 mg) and benzaldehyde –H and –D (0.5 mmol, 50 μL) followed by CD₂Cl₂. To the resulting homogeneous yellow solution was added 16 μL of the mixtures of hydrosilanes (0.1 mmol, 0.2 equiv.). The tube was then sealed, brought out of the glovebox stirred for the required time at room temperature.

The SD-KIEs were calculated the same fashion than KIEs.

Under these circumstances k_H/k_D equals $[H/D \text{ product (silane limiting)}]/[H/D \text{ product (aldehyde limiting)}]$.

Procedures of cyclotrimerisation of aldehydes with UO₂(OTf)₂

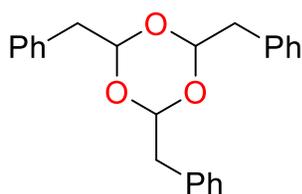
Procedures of cyclotrimerization of aldehydes with UO₂(OTf)₂



In a glovebox, a 10 mL vial was charged with aldehyde (1.0 mmol) and catalyst UO₂(OTf)₂ (**3**) (0.2-2 mol%, 1-10 mg). The vial was then sealed, brought out of the glovebox and froze at -30 °C for the 24 h. At the end of the reaction, hexamethyldisiloxane is added to the solid residue.

The catalyst is precipitate from the solution by adding cold hexane and filtered off. The catalyst was washed with cold pentane three times. The volatiles of the crude were removed by low pressure distillation to obtained white solid. No further purification was required.

In the case of liquid trioxane, cold pentane was added to the reaction mixture and the precipitated catalyst was filtered off and wash tree times. The volatiles of the crude were removed by low pressure distillation to obtained white solid. No further purification was required.

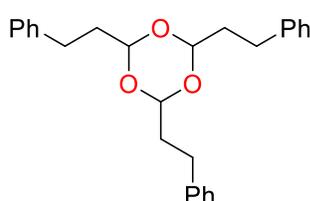


2,4,6-Tribenzyl-1,3,5-trioxane: White solid 99% at 25 °C

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 7.24-7.15 (m, 15 H), , 4.93 (t, $^3J = 5.0$ Hz, 3 H), 2.99 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 6 H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 135.5, 129.9, 128.1, 126.6, 101.7,

41.0

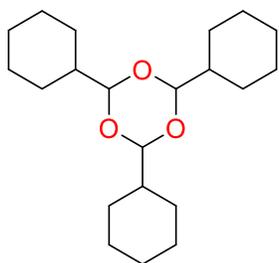


2,4,6-Tri-(2-phenylethyl)-1,3,5-trioxane. White solid

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 7.19-7.30 (m, 15H, Ar-H), 4.81 (t, $^3J = 5.0$ Hz, 3H), 2.74-2.78 (m, 6H), 2.00-2.06 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 141.3, 128.4, 128.3, 125.9, 100.6,

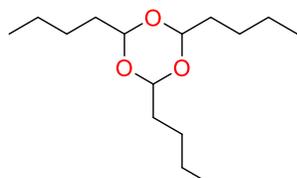
35.6, 29.6.;



2,4,6-Tricyclohexyl-1,3,5-trioxane. White solid, 99% at 25 °C

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 4.49 (d, $^3J = 6.0$ Hz, 3H); 1.58±1.83 (m, 18H), 1.01±1.24 (m, 15H),

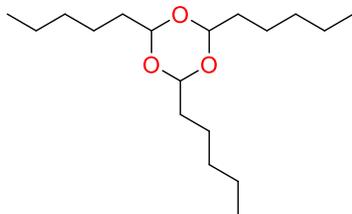
$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 104.3, 41.9, 27.0, 26.5, 25.6.



2,4,6-Tributyl-1,3,5-trioxane: colorless oil 92 % at -30 °C

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 4.84 (t, $^3J = 5.1$ Hz, 3 H), 1.69-1.64 (m, 6 H), 1.38-1.34 (m, 12 H), 0.90 (t, $J = 7.8$ Hz, 9 H)

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 101.6, 25.6, 22.4, 13.9.

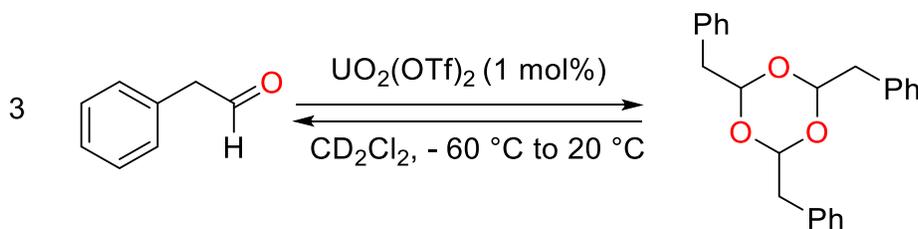


2,4,6-Tripentyl-1,3,5-trioxane: colorless oil 87 % at $-30\text{ }^\circ\text{C}$

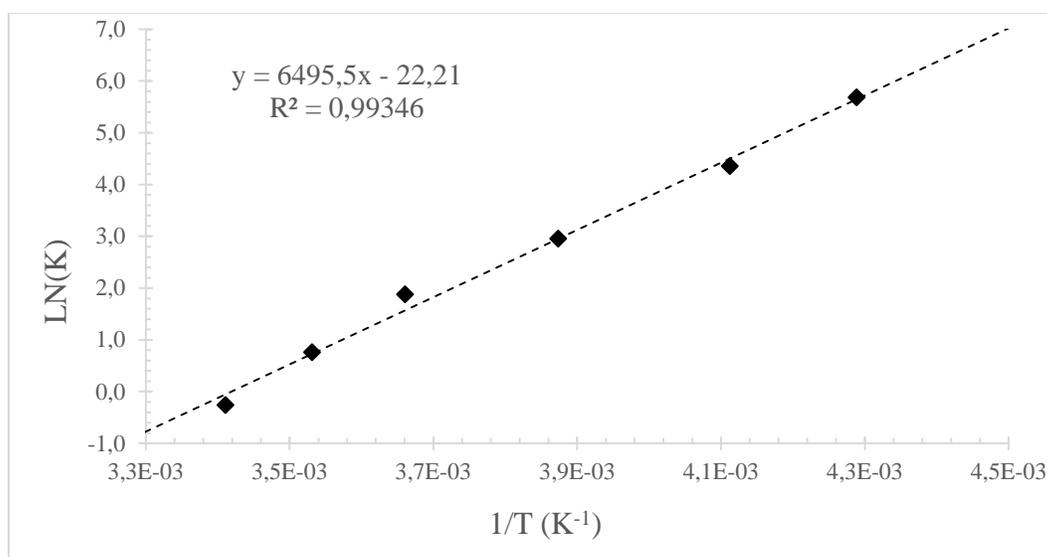
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 4.84 (t, $^3J = 5.1$ Hz, 3 H). 1.66 (m, 6 H), 1.38 (m, 18 H), 0.89 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 9 H)

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 101.6, 34.3, 31.5, 25.2, 22.5, 13.9.

Study of the temperature of the equilibrium of phenylacetaldehyde and trioxane in CD₂Cl₂: Van't Hoff Plot



In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with UO₂(OTf)₂ (**3**) (1 mol%, 1.1 mg) and phenylacetaldehyde (44 mg, 2.0 mmol) and mesitylene (20 μL) as an internal standard followed by CD₂Cl₂. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and monitored in ¹H NMR at the desired temperature. Yields of 2,4,6-benzyl-1,3,5-trioxane were determined by ¹H NMR integration versus mesitylene as an internal standard ($\delta_H = 6.80$ and 2.27 ppm and $\delta_C = 127.25$ and 20.91 in CD₂Cl₂).



$$\Delta_r G = -RT \ln(K) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\ln(K) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

$$\Delta_r H^\circ = -54003,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{and} \quad \Delta_r S^\circ = -184,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

The high value of enthalpy and the very negative entropy of formation of the trioxane compounds are fully consistent with the cyclization of several molecules.

Références

1. J. Yang and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12656-12657.
2. A. Abri and S. Ranjdar, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **2014**, *61*, 929-934.
3. Y. I. D. y. Khudobin, M. G.; Kharitonov, N. P.; Vasil'eva, P. A., *Zhurnal Obshchei Khimii*, **38**, 181-188.
4. E. Feghali and T. Cantat, *ChemSusChem*, **2015**, *8*, 980-984.
5. R. J. Wehmschulte and L. Wojtas, *Inorg Chem*, **2011**, *50*, 11300-11302.
6. K.-T. Kang and W. P. Weber, *Tet. Lett.*, **1985**, *26*, 5753-5754.
7. J. Chen, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo and E. Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 5321-5333.
8. J.-J. Brunet, M. Cadena, N. C. Chu, O. Diallo, K. Jacob and E. Mothes, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1264-1268.
9. A. V. Leontiev, A. W. Saleh and D. M. Rudkevich, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 1753-1755.
10. I. C. Jones, G. J. Sharman and J. Pidgeon, *Magn Reson Chem*, **2005**, *43*, 497-509.
11. A. C. M. Kuo, Poly(dimethylsiloxane) in Polymer Data Handbook, 1999, Oxford University Press
12. G. B. Galland, R. F. de Souza, R. S. Mauler and F. F. Nunes, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1620-1625.
13. A. Grill, *Annual Review of Materials Research*, **2009**, *39*, 49-69.
14. J. C. Berthet, P. Thuery and M. Ephritikhine, *Chemical communications*, **2005**, DOI: 10.1039/b503830h, 3415-3417.
15. R. W. W. C. Hooft, Nonius BV: Delft, The Netherlands, 1998.
16. Z. Otwinowski and W. Minor, **1997**, *276*, 307-326.
17. G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section A, Foundations and advances*, **2015**, *71*, 3-8.
18. G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry*, **2015**, *71*, 3-8.
19. L. J. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography*, **2012**, *45*, 849-854.
20. A. L. Spek, *Acta crystallographica. Section D, Biological crystallography*, **2009**, *65*, 148-155.
21. A. L. Spek, *Acta Cryst. Structural chemistry*, **2015**, *71*, 9-18.
22. S. Díez-González, N. M. Scott and S. P. Nolan, *Organometallics*, **2006**, *25*, 2355-2358.
23. T. Tsunoda, M. Suzuki and R. Noyori, *Tet. Lett.*, **1980**, *21*, 1357-1358.
24. H. M. Yau, A. K. Croft and J. B. Harper, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 8937-8939.
25. C. Hansch, A. Leo and R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 165-195.

Titre : Catalyseurs d'hydrosilylation pour la réduction de liaisons C–O dans les polymères oxygénés

Mots clés : catalyse, biomasse, lignine, plastique, hydrosilylation

Résumé : L'objectif principal de cette thèse a été de développer de nouveaux systèmes catalytiques efficaces pour la dépolymérisation de la biomasse et des plastiques. La stratégie choisie pour favoriser cette transformation a été l'hydrosilylation de liaisons C–O. Le catalyseur d'iridium(III) de Brookhart s'est révélé particulièrement efficace pour l'hydrosilylation la lignine conduisant à des produits aromatiques purs avec des rendements très élevés. Il a également été utilisé pour la dépolymérisation réductrice de plastiques oxygénés qui ont permis d'isoler les monomères et des composés de haute valeur ajoutée.

Dans un second temps, une dépolymérisation plus « verte » de polycarbonates et de polyesters a été mise en œuvre. Celle-ci ne fait intervenir ni métaux ni solvant grâce à l'utilisation du fluorure de tetra-*n*-butyle ammonium comme catalyseur. Enfin, l'uranium appauvri, considéré comme un déchet de l'industrie nucléaire, a été valorisé comme catalyseur pour la réduction des liaisons C–O. Il a été découvert qu'un complexe de triflate d'uranyle favorisait efficacement le couplage réducteur de l'aldéhyde en présence d'hydrosilanes conduisant à l'éther symétrique.

Title : Hydrosilylation catalysts for the reduction of C–O bonds in oxygenated polymers.....

Keywords : catalysis, biomass, lignin, plastic, hydrosilylation

Abstract: The main objective of this thesis is the development of new efficient catalytic systems for the depolymerization of biomass and plastics. The chosen strategy to promote such transformations was the hydrosilylation of C–O bonds. Brookhart's iridium(III) catalyst was found to be very effective for hydrosilylation of lignin leading to pure aromatic products isolated in very high yields. It was also used for the reductive depolymerization of oxygenated plastics, allowing the isolation of monomers and valuable chemicals.

In a second step, a "greener" depolymerization of polycarbonates and polyesters was implemented. This does not involve metals or solvents through the use of tetra-*n*-butyl ammonium fluoride as a catalyst for hydrosilylation. Finally, depleted uranium, considered as a waste product of the nuclear industry, was valorized as a catalyst for the reduction of C–O bonds. It has been discovered that a uranyl(VI) triflate complex efficiently promotes reductive coupling of the aldehyde in the presence of hydrosilanes leading to symmetric ethers.



