



HAL
open science

Mimer la chimie des hydrosilanes et hydroboranes par l'activation catalytique de dérivés silylés et borés de l'acide formique

Timothé Godou

► **To cite this version:**

Timothé Godou. Mimer la chimie des hydrosilanes et hydroboranes par l'activation catalytique de dérivés silylés et borés de l'acide formique. Catalyse. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS307 . tel-02374452

HAL Id: tel-02374452

<https://theses.hal.science/tel-02374452>

Submitted on 21 Nov 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.

Mimer la chimie des hydrosilanes et hydroboranes par l'activation catalytique de dérivés silylés et borés de l'acide formique

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'université Paris-sud

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

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 08 octobre 2019, par

Timothé Godou

Composition du Jury :

Francine Agbossou-Niedercorn Directeur de recherche, ENSC Lille (MOCAH)	Rapporteur
Vincent Rittleng Professeur, ECPM, Strasbourg (USIAS)	Rapporteur
Damien Prim Professeur, ILV, Versailles (SORG)	Examineur Président du jury
Thibault Cantat Ingénieur de recherche, CEA Saclay (NIMBE/LCMCE)	Directeur de thèse
Jean-Claude Berthet Ingénieur de recherche, CEA Saclay (NIMBE/LCMCE)	Co-directeur de thèse Invité

Remerciements

Je voudrais en premier lieu remercier M. Damien Prim, président du Jury, ainsi qu'à M. Vincent Ritleng et Mme Francine Agbossou-Niedercorn pour leur lecture attentive du manuscrit en tant que rapporteurs. Je souhaite exprimer mes plus sincères remerciements à l'ensemble des membres du Jury avec qui j'ai eu l'honneur de discuter et d'échanger lors de ma soutenance de thèse.

Je souhaite également remercier chaleureusement mon directeur de Thèse, M. Thibault Cantat, qui m'a donné l'opportunité de faire une thèse dans son laboratoire, qui m'a donné la liberté de gérer mes projets tout en m'accompagnant lorsque j'en avais besoin et qui a fait preuve d'une patience sans faille à mon égard. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers M. Jean-Claude Berthet pour sa bienveillance, ses critiques sans filtres (qui permettent de réellement progresser), sa relecture d'une partie du manuscrit et de son humour bien à lui (car j'adore l'humour).

Je suis reconnaissant également envers les membres permanents du laboratoire, Pierre Thuéry, Caroline Genre, Guillaume Lefèvre, Emmanuel Nicolas et plus spécialement la dernière arrivée Lucile Anthore-Dalion pour sa pédagogie, sa générosité, sa bienveillance et qui a endossé le rôle de mère-poule du labo ; je suis sûr que le rôle de mère lui ira parfaitement.

Que serait un labo sans ses étudiants qui l'anime tout au long de la journée ? Pour tous les moments partagés avec eux et pour les discussions (souvent non scientifiques) qui ont rythmés nos journées. Ainsi je souhaiterais remercier Clément Chauvier pour sa collaboration, ses enseignements, sa morosité injustifiée et sa patience envers moi, Joëlle Char pour sa magnanimité, sa candeur et sa jovialité sans faille, Alicia Aloisi pour nos discussions sans filtres sur nos projets futurs remplissant de rêve nos journées, Louis Monsigny pour nos discussions, ta générosité et nos chinois à volonté ! Je te souhaite le meilleur pour la suite, Tawfiq Nasr-Allah pour nos échanges pleins de rêves sur l'indépendance géographique et de ton sens de l'humour face à mon cynisme, Arnaud Imberdis pour les moments de folies passés au bureau dont Thibault ne saura jamais rien malgré le fait qu'il ait un bureau mitoyen, Gianluca Destro pour sa gentillesse et sa bienveillance malgré le peu de moment qu'on a pu partager, discuter avec lui fût toujours un plaisir ! Lidie Rousseau pour sa bienveillance, son irrépressible envie de ne froisser personne, Aurélien Adenot pour sa bonne humeur venu du sud et de sa détermination inébranlable pour essayer de se faire offrir de la nourriture, Louise Ponsard pour les moments (toujours ponctués d'humour) que nous avons pu partager, Garbiel Durin pour son dynamisme sans pareil, son grain de folie et son incroyable connaissance de la chimie, Clément Hoarau pour les situations Ubuesques dans

lesquels il nous plonge, Marianne Kjellberg, pour sa bonne humeur et son sourire, je lui souhaite bon courage pour sa thèse et sa carrière de maraichère, en espérant qu'elle puisse trouver sa Pink-Lady !

Je souhaiterais également exprimer ma gratitude envers les post-doctorant que j'ai côtoyés, Alexia pour les corrections (avec une rigueur allemande) que tu as pu m'apporter en relisant mon manuscrit mais également pour ta gestion d'une main de maître de la boîte à gant, Nicolas Lentz pour ton humour qui aurait donné lieu à des bonnes crises de rire si on avait eu plus de temps, je te souhaite autant de réussite sur cette magnifique paillasse que j'en ai eu, Martin Romero pour ses conseils et sa patience malgré nos incessantes discussions en français et Nora Hellou avec qui j'ai eu la chance de collaborer pour sa gentillesse et son investissement.

J'ai une pensée toute particulière pour Romane qui m'a accompagné de bout en bout de ce doctorat, que j'ai arraché à son foyer angevin et que j'entraîne dans des projets plus fous les uns que les autres. Je ne serai probablement pas là où j'en suis sans elle.

Merci enfin à ma famille, mes amis et particulièrement à mes parents de m'avoir permis de faire tout ce que j'ai pu faire aujourd'hui. Je vous serai éternellement reconnaissant et je suis fier d'être votre fils.

Avant-Propos

1. Considérations générales

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

Ce manuscrit se décompose en cinq parties indépendantes les unes des autres. La première constitue l'introduction générale au sujet. La seconde traite des résultats obtenus dans la chimie du silicium et regroupe les 3 premiers chapitres de ce manuscrit (chapitres 1, 2 et 3). La troisième partie ne contient qu'un unique chapitre (chapitre 4) et rapporte les résultats obtenus dans la chimie du bore. Les deux dernières parties regroupent quant à elle une conclusion générale et une partie expérimentale respectivement.

La numérotation des figures et des tableaux suit cette décomposition en partie et est constituée d'un premier chiffre romain indiquant le numéro de la partie, suivie d'un chiffre arabe correspondant à leur ordre d'apparition dans le texte.

Les molécules issues de la littérature sont généralement notées en chiffres romains selon leur ordre d'apparition dans le chapitre et les molécules issues de mes travaux sont numérotées de façon arbitraire par le numéro du chapitre où elles apparaissent, indiquées en chiffres romains, suivies d'un chiffre arabe correspondant à leur ordre d'apparition dans le texte. Cette numérotation est reprise dans la partie expérimentale.

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

Enfin, pour des raisons pratiques par rapport aux publications dans des journaux internationaux, la partie expérimentale est rédigée en anglais.

2. Liste des abréviations

1,4-CHD :	Cyclohexa-1,4-diène	HMDS :	Hexaméthylidisiloxane
AIBN :	2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile)	Mol% :	Pourcentage d'équivalent molaire
AL :	Acide de Lewis	MS :	Spectroscopie de masse
BBN :	9-borabicyclo[3.3.1]nonane	Mtep :	Millions de tonnes équivalent pétrole
BCF :	B(C ₆ F ₅) ₃	NHC :	Carbène N-hétérocyclique (N-heterocyclic carbenes)
BL :	Base de Lewis	Ox :	Oxydant
BSA :	Bis(triméthylsilyl)acétamide	PAC :	Pile à Combustible
^tBuLi :	<i>Tert</i> -butyllithium	PECVD :	Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma
CNTP :	Conditions normales de pression et de température	pH :	Potentiel Hydrogène
CPG :	Chromatographie en phase gazeuse	PP₃ :	Tris[2-(diphénylphosphino)éthyl]phosphine
δ :	Déplacement chimique	RMN :	Résonnance magnétique nucléaire
d₁ :	Temps de relaxation	Red :	Réducteur
DCM :	Dichlorométhane	TA :	Température ambiante
DFT :	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)	TBDMS :	<i>tert</i> -butyldiméthylsilyle
DIPEA :	Diisopropyléthylamine	TEA :	Triéthylamine
DMF :	Diméthylformamide	Tétraphos :	Tris[2-(diphénylphosphino)éthyl]phosphine
DO :	Degré d'oxydation	THF :	Tétrahydrofurane
DPEN :	Diphenylethylenediamine	TIPS :	Triisopropylsilane
DPPE :	1,2-diphénylphosphinoéthane	TMEDA :	Tétraméthyléthylènediamine
DPPM :	1,2-diphénylphosphinométhane	Triphos :	1,1,1-Tris(diphénylphosphinométhyle)éthane
DTBP :	Peroxyde de di- <i>tert</i> -butyle	TMS :	Triméthylsilylène
E⁰ :	Potentiel standard d'oxydo-réduction	TMSIM :	<i>N</i> -triméthylsilylimidazole
ECD :	Etape Cinétiquement Déterminante	TON :	Nombre de rotation (<i>turnover number</i>)
ENH :	Electrode standard à Hydrogène	TOF :	Fréquence de rotation (<i>turnover frequency</i>)
FLP :	Paire de Lewis frustrée (Frustrated Lewis Pair)		
Gt :	Giga tonne		

Table des matières

1. Considérations générales	i
2. Liste des abréviations	ii
Partie I : Introduction générale	1
1. Utilisation d'hydrures : cas des hydroboranes et des hydrosilanes	3
2. Les équivalents d'hydrosilanes et d'hydroboranes.....	18
3. Conclusion.....	32
4. Objectifs de la thèse.....	33
5. Références	35
Partie II : Silicium.....	39
<i>Chapitre 1 : Silylation des liaisons O-H par couplage décarboxylant et déshydrogénant des alcools avec les formiates de silicium catalysée au ruthénium.....</i>	<i>41</i>
1. Introduction	41
2. Etat de l'art sur le couplage déshydrogénant des alcools	42
3. Résultats et discussion	44
4. Analyse cinétique et mécanistique de la réaction	51
5. Conclusion et perspectives	57
6. Références	59
<i>Chapitre 2 : Synthèse innovante de formiates de silicium et Réaction d'hydrosilylation par transfert catalysée au fer avec des formiates de silicium.....</i>	<i>61</i>
1. Introduction	61
2. Nouvelle synthèse des formiates de silicium.....	62
3. Etat de l'art sur la déshydrogénation de l'acide formique.....	64
4. Résultats et discussion	73
5. Conclusion et perspectives	79
6. Références	84

<i>Chapitre 3 : Réduction des cétones avec des formiates de silicium catalysée par des complexes de ruthénium comportant à un ligand participatif.....</i>	87
1. Introduction	87
2. Utilisation d'un ligand participatif	89
3. Résultats et discussion	97
4. Investigation mécanistique	102
5. Conclusions et perspectives.....	108
6. Références	111
Partie III : Bore	113
<i>Chapitre 4 : Extension du concept de réduction par transfert avec les formiates de bore pour la réduction de composés carbonylés.</i>	115
1. Introduction	115
2. Utilisation des formiates de bore	116
3. Synthèse de nouveaux composés de formiates de bore	118
4. Résultats et discussion	122
5. Aspects mécanistiques	129
6. Conclusion et perspectives	131
7. Références	136
Partie IV : Conclusion générale et perspectives	137
1. Conclusion générale	139
2. Perspectives d'utilisation des formiates de bore et de silicium	143
3. Références	146
Partie V : Partie expérimentale	147
<i>Chapitre 1 : Silylation des liaisons O-H par couplage décarboxylant et déshydrogénant des alcools avec les formiates de silicium catalysée au ruthénium</i>	149
1. Experimental details	149
2. Optimization of the reaction conditions	150
3. General procedures for the dehydrogenative and decarboxylative coupling of alcohols with silyl formates.....	150
4. General procedures for the dehydrogenative coupling of carboxylic acids	155

5. Experimental mechanistic investigations	173
<i>Chapitre 2 : Synthèse innovante de formiates de silicium et Réaction d'hydrosilylation par transfert catalysée au fer avec des formiates de silicium.</i>	183
1. Experimental details	183
2. Optimization of the Reaction conditions	184
3. Procedures for the transfer hydrosilylation of alcohols	184
4. Synthesis of silyl formates II-2	212
5. Experimental mechanistic investigations	221
6. Crystallography	223
<i>Chapitre 3 : Réduction des cétones avec des formiates de silicium catalysée par des complexes de ruthénium comportant à un ligand participatif.</i>	225
1. Experimental details	225
2. Optimization of the reaction conditions	225
3. Influence of the silyl group on the reactivity	226
4. Scope of Ketones	227
5. Scale up experiments	229
6. Selectivity study between aldehyde and ketone	243
7. Study of selectivity issues with 4-Phenyl-3-butyn-2-oneIII-17	244
8. Experimental mechanistic investigations	245
<i>Chapitre 4 : Extension du concept de réduction par transfert avec les formiates de bore pour la réduction de composés carbonylés.</i>	251
1. Experimental details	251
2. Synthesis of hydroborane Cy_2BH	252
3. Synthesis of boryl formates	252
4. Optimization of the reaction conditions	262
5. General procedures for the transfer hydroboration of ketones and aldehydes with boryl formates	262
6. Experimental mechanistic investigations	280
<i>References</i>	282

Liste des figures

Figure I-1 : Potentiels de réduction standards pour quelques demi-réactions vs ENH à pH = 0 (source : IUPAC https://old.iupac.org/didac/Didac%20Fr/Didac03/Content/R07.htm consulté le 20/04/19).	3
Figure I-2 : production totale d'énergie primaire en 2012 (source : CDE https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/chiffres-cles-production-d-energie consulté le 20/04/19 , basé sur BP Statistical Review of World Energy).	4
Figure I-3 : Réactions d'oxydation à partir de ressources fossiles.	5
Figure I-4 : Equation bilan de la photosynthèse (haut). Schéma de la feuille artificielle par Nocera (bas). ^[6]	6
Figure I-5 : Evolution de l'émission mondiale de CO ₂ en Gt depuis 1970 à nos jours et projection jusqu'à 2040 (source : BP Statistical Review of World Energy https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook/introduction/overview.html consulté le 20/04/19).	7
Figure I-6 : Potentiels rédox calculés des hydrides de bore et silicium.....	8
Figure I-7 : Influence du substituant R sur le caractère hydride des hydroboranes R ₂ BH.....	10
Figure I-8 : Nombre de publications sur l'hydrosilylation publiés dans des journaux scientifiques par entre 1966 et 2017. ^[17]	11
Figure I-9 : Mécanisme d'hydrosilylation des alcènes proposé par Chalk et Harrod.	11
Figure I-10 :A) Oxydation d'un organosilane en alcool par Tamao-Flemming. ^[37] B) Réaction de couplage entre un organosilane et d'un halogénure par Hiyama. ^[47]	12
Figure I-11 : Exemples de réductions des groupements fonctionnels avec les hydrosilanes. R = alkyle. Les substituants du silicium ont été omis pour des raisons de clarté.....	13
Figure I-12 : A) Synthèse de l'acétone et du phénol selon le procédé de Hock utilisé industriellement. B) Exemple de l'utilisation d'un hydrosilane dans la synthèse totale de l'Halaven.....	15
Figure I-13 : Procédé industriel de préparation des hydrosilanes.....	17
Figure I-14 : Synthèse rédox neutre de SiCl ₄ depuis Si(OMe) ₄	17
Figure I-15 : Résumé de la synthèse d'hydrosilanes.	18
Figure I-16 : Synthèse industrielle des hydroboranes selon la méthode de Schesinger.....	18
Figure I-17 : Exemple de différences de réactivité recherchée entre un hydride (9-BBN) et un substitut. 19	
Figure I-18 : Concept d'une synthèse redox neutre pour la synthèse d'équivalents d'hydrosilanes.	19
Figure I-19 : Résumé des trois concepts nécessaire à la production d'un équivalent synthétique.	20
Figure I-20 : Exemples de réactions d'hydrosilylation par transfert d'un alcène et d'un alcyne par le 1,4-CHD silylé I.	20

Figure I-21 : Exemples d'hydrosilylation radicalaire d'un aldéhyde et d'une cétone par le 1,4-CHD I.	21
Figure I-22 : Dérivés du 1,4-CHD utilisés par Oestreich et Simonneau.	22
Figure I-23 : Hydrosilylation par transfert de XIII catalysée par le BCF. TA = température ambiante. ...	22
Figure I-24 : Mécanisme proposé pour l'hydrosilylation par transfert ionique catalysée par BCF. ^[110] X = O ou NR.	23
Figure I-25 : Hydrosilylation par transfert d'alcynes, d'imines et de cétones catalysée par BCF.	24
Figure I-26 : Résumé de la synthèse du 1,4-CHD silylé X et recyclage énergivore du benzène.	25
Figure I-27 : cahier des charges pour avoir un équivalent hydrosilane satisfaisant appliqué aux dérivés de 1,4-CHD silylés.	25
Figure I-28 : Synthèse de l'acide formique depuis le CO ₂ par électroréduction.	26
Figure I-29 : Potentiel de réduction standard calculé des formiates de silicium par rapport aux hydrosilanes et hydroboranes (base de calcul : B3LYP-D3(BJ)/6-31G*).	26
Figure I-30 : Voie de synthèse et rendements des formiates de silicium.	27
Figure I-31 : Réaction du formiate de silicium XIX avec l'aldéhyde XXIII catalysée avec un complexe de ruthénium (II).	28
Figure I-32 : Influence des substituants du formiate de silicium sur sa réactivité.	28
Figure I-33 : Mécanisme réactionnel proposé pour l'hydrosilylation par transfert de silane dans le cas du benzaldéhyde et de l'acétophénone avec les formiates de silicium. ^[115] Energies de Gibbs données en kcal/mol.	29
Figure I-34 : Synthèse du méthanol borylé à partir du le CO ₂ avec des formiates de bore.	30
Figure I-35 : Conditions opératoires optimisées pour la dismutation du formiate de bore en méthanol borylé.	30
Figure I-36 : Résumé du mécanisme réactionnel de déshydrogénation de l'acide formique. ^[119]	31
Figure I-37 : Réduction des aldéhydes avec les bis formiates de bore.	32
Figure I-38 : Synthèse rédox neutre pour la synthèse de formiates de silicium.	33
Figure I-39 : Remplissage du cahier des charges par les formiates de silicium.	33
Figure II-1 : Synthèse classique des éthers silylés à partir d'alcools et de chlorosilanes.	41
Figure II-2 : Exemples d'agents silylants (haut). Réaction de couplage déshydrogénant avec un alcool (bas).	42
Figure II-3 : Mécanisme d'hydrosilylation des alcools proposé par le groupe de Crabtree. ^[12]	43
Figure II-4 : Mécanismes catalytiques du couplage déshydrogénant d'un alcool avec un hydrosilane en présence d'un catalyseur du groupe principal A) type acide de Lewis B) type base de Lewis. ^[22,26]	44

Figure II-5 : Silylation de l'alcool I-2 par couplage déshydrogénant et décarboxylant catalysé au ruthénium. Ce modèle de numérotation formiate silylé (I-1y) + alcool (I-X) donne éther silylé (I-Xy) sera utilisé par la suite pour les autres alcools. (X = un chiffre entier, y = une lettre entre a et j).....	45
Figure II-6 : Influence des formiates de silicium sur la silylation déshydrogénante avec le phénol I-2. Rendements isolés entre parenthèses. I-2x : éther silylé avec un groupement b) TES c) Ph ₂ MeSi d) TBDMS e) TIPS f) (OEt) ₃ Si.....	46
Figure II-7 : Réaction de silylation déshydrogénante par transfert des alcools avec les formiates de silicium. Conditions de réaction : alcool (0,1 mmol); formiate de silicium (0,14 mmol); complexe I-3 (1 mol%); CD ₃ CN (0,4 mL; 0,2 M); 1 h à 70 °C. Rendements déterminés par RMN ¹ H avec le mésitylène (10 µL) comme étalon interne. Rendements isolés entre parenthèses (0,5 mmol) obtenus après purification sur colonne chromatographique. [a] 2 mol% de I-3 utilisé. [b] Rendement déterminé après 5,5 h.....	48
Figure II-8 : Esters silylés préparés par silylation déshydrogénante d'acides carboxyliques avec I-1a. ...	49
Figure II-9 : RMN ¹ H représentative obtenue dans le CD ₃ CN pour le couplage déshydrogénant du 4-méthoxyphénol I-2 avec Et ₃ SiOCHO I-1a et un étalon interne (EI, mésitylène). a) Brut réactionnel du mélange avant chauffage; t = 0. b) Brut réactionnel du mélange après chauffage, 30 min. à 70°C. Rendement: > 95%.	50
Figure II-10 : A) Absence de réactivité du triéthylsilane en présence de 2 dans les conditions optimisées. B) Utilisation des 1,4-CHD silylés pour l'hydrosilylation par transfert d'alcool par Oestreich <i>et al.</i> ^[27]	51
Figure II-11 : Exemples d'équilibres thermodynamiques entre un alcool et un formiate de silicium.....	52
Figure II-12 : Spectre RMN ¹ H de la réaction entre le formiate de triméthylsilyle I-1b et l'alcool benzylique I-7 dans l'acétonitrile après 7 jours à 70°C (d ₁ = 60 s.). EI = étalon interne (mésitylène).	53
Figure II-13 : Etude cinétique de la silylation du 4-méthoxyphénol I-2 avec le formiate de triéthylsilyle I-1a avec (♦ à 70°C et ▲ à TA) ou sans catalyseur (■ à 70°C et • à TA).....	55
Figure II-14 : Influence de NEt ₃ sur la cinétique de silylation du 4-méthoxyphénol.....	55
Figure II-15 : Déshydrogénation de l'acide formique catalysée par le complexe I-3.	56
Figure II-16 : Mécanisme proposé pour la silylation déshydrogénante et décarboxylante des alcools par les formiates de silicium catalysée par le complexe de ruthénium. L = triphos.	57
Figure II-17 : Exemple d'utilisation de la libération d'hydrogène lors de la silylation des alcools pour réduire d'autres insaturations.	58
Figure II-18 : A) Exemple de silylation d'alcool par un formiate de silicium catalysée au ruthénium. B) Décomposition des intermédiaires clefs de la silylation des alcools par hydrosilylation par transfert. .	61
Figure II-19 : (1), (2) Synthèses classiques des formiates de silicium.	62
Figure II-20 : (1) Nouvelle synthèse des formiates de silicium. (2) Premiers exemples de synthèse de bis formiates de silicium. ^[a] La réaction a été réalisée à 60°C.....	64

Figure II-21 : Concept d'une batterie à hydrogène reposant sur la déshydrogénation de l'acide formique. ^[8,9]	65
Figure II-22 : Comparaison des systèmes catalytiques de Letiner, Puddephatt, Beller et Laurency pour la déshydrogénation de l'acide formique. ^[15,17-20] Pour des soucis de clarté les groupements phényle des atomes de phosphore en italique n'ont pas été dessinés. Tos = <i>para</i> -toluènesulfonate.	66
Figure II-23 : Etude des systèmes catalytiques proposés par Joo et Beller pour le stockage réversible de H ₂	68
Figure II-24 : Système catalytique réversible proposé par Fujita sensible au pH du milieu appliqué au stockage de l'hydrogène (Déshydrogénation en milieu acide et hydrogénation en milieu basique). thbpym = 4,4',6,6'-tétrahydroxy-2,2'-bipyrimidine.	69
Figure II-25 : Comparaison des deux systèmes catalytiques proposés par Beller <i>et al.</i> pour la déshydrogénation de l'acide formique catalysée au fer.	70
Figure II-26 : Mécanisme de déshydrogénation de l'acide formique catalysée au fer. ^[28] ECD = étape cinétiquement déterminante.	71
Figure II-27 : Déshydrogénation de l'acide formique catalysée par un complexe à l'aluminium proposé par Berben et Myers. ^[31]	73
Figure II-28 : Silylation de l'alcool benzylique (II-3) en présence du formiate de triéthylsilyle (II-2a) catalysée par un complexe de fer (II). Ce modèle de numérotation formiate silylé (II-2y) + alcool (II-X) donne éther silylé (II-Xy) sera utilisé par la suite pour les autres alcools. (X = un chiffre entier, y = une lettre entre a et j).	74
Figure II-29 : Silylation de l'alcool benzylique (II-3) en éther benzylique (II-3a-g) avec les formiates de silicium (II-2b-g).	75
Figure II-30 : Champs d'application de la silylation déshydrogénante par transfert des alcools avec les formiates de silicium. Conditions opératoires : alcool (0,50 mmol) ; formiate de silicium (0,60 mmol), Fe(OAc) ₂ (2 mol%), PP ₃ (2 mol%), DCM (2,0 mL, 0,25 M) ; 70°C. Les rendements isolés fournis correspondent au temps de réaction indiqué entre parenthèses. [a] La stœchiométrie a été adaptée avec l'utilisation de 1,2 mmol de II-2a.	76
Figure II-31 : Structure de diffraction aux rayons X du complexe [Fe(PP ₃)HCl] (II-23). Les déplacements ellipsoïdaux sont représentés avec une probabilité de présence de 50 % et les liaisons carbone-hydrogène ne sont pas représentées.	78
Figure II-32 : Mécanisme proposé pour le couplage déshydrogénant et décarboxylant des alcools avec les formiates de silicium catalysé par le mélange Fe(OAc) ₂ /PP ₃	78
Figure II-33 : Evolution de la coloration des milieux réactionnels en fonction de l'avancement de la réaction.	79

Figure II-34 : A) Ligands <i>rac</i> -P4 (II-24) et <i>meso</i> -P4 (II-25). B) Complexation des ligands II-24 et II-25 avec le complexe de fer [Fe(BF ₄) ₂ •6H ₂ O]. PC = carbonate de propylène. x = 1 ou 2 molécule de H ₂ O, MeOH ou CH ₃ CN. C) Hydrogénation du CO ₂ par le complexe de fer II-29. Pour des raisons de clarté, les groupements phényle des atomes de phosphore des complexes de fer ont été omis. ^[38]	80
Figure II-35 : Utilisation du système catalytique du groupe de Gonsalvi appliqué à A) l'hydrosilylation par transfert des carbonyles par les formiates de silicium. B) la dismutation des formiates de silicium. C) Résultats préliminaires de réduction des aldéhydes grâce au ligand <i>rac</i> -P4 (II-24).	81
Figure II-36 : Exemple d'hydrocarboxylation d'alcyne avec un hydrosilane et du CO ₂ proposé par Tsuji. ^[43]	82
Figure II-37 : A) Formation d'un hydrure de cuivre depuis les formiates de silicium. B) Proposition d'hydrocarboxylation ou d'hydrosilylation par transfert des alcynes catalysée au cuivre et C) mécanisme proposé.	83
Figure II-38 : Exemple d'activation de l'hydrogène avec : A) un complexe Ru-PNP B) un complexe Ru-PNN C) Intermédiaires proposés pour des mécanismes d'hydrogénation en sphère externe et interne. ^[9] .	88
Figure II-39 : Concept d'hydrosilylation par transfert des cétones avec HCO ₂ Si, catalysé par un complexe de ruthénium.	89
Figure II-40 : 1) Complexe de ruthénium chiral avec le ligand participatif DPEN. 2) Mécanisme d'hydrogénation par transfert catalysé par III dans le 2-propanol; ROH = 2-propanol; deux substituants sur la DPEN ont été omis pour des raisons de clarté. ^[15]	90
Figure II-41 : Exemples d'utilisations d'un ligand PNNP coordonné au ruthénium et au fer proposé par Morris pour la réduction des cétones par hydrogénation par transfert. ^[17,19]	91
Figure II-42 : Exemples représentatifs de catalyseurs comportant des ligands pinceurs. X = P ou N. Les substituants du ligand PNX de Milstein ont été omis car ils varient en fonction du métal utilisé.	92
Figure II-43 : Comparaison entre mécanisme de réduction d'une cétone par hydrogénation par transfert A) grâce à un complexe d'iridium [Ir(H) ₃ {PNP ^{<i>iPr</i>} }] dans le propan-2-ol. ^[34] B) catalysé par un complexe de fer [FeBrH(CO)(PNP)] et le <i>tert</i> -butanolate de potassium. ^[25]	94
Figure II-44 : Exemple d'hydrosilylation sélective des alcènes catalysée par le complexe participatif [Fe(^{<i>iPr</i>} PNN)Br ₂] proposé par Huang.	95
Figure II-45 : Hydrosilylation du CO ₂ catalysée par le complexe [Co(^{<i>iPr</i>} PNP)(H) ₂ (SiMe ₃)].	95
Figure II-46 : Réaction de dismutation des formiates de silicium HCO ₂ SiEt ₃ catalysée par le complexe III-1.	96
Figure II-47 : A) Synthèse de III-1 à partir du [Ru(η^6 -cymène)(OAc) ₂] et du sel de d'ammonium du ligand PN ^R P ^{Ph} •HCl. B) structure cristalline par diffraction des rayons X du complexe III-1 et III-1 ^{Me}	97

Figure II-48 : Réaction de référence pour l'hydrosilylation par transfert des formiates de silicium aux cétones catalysé au ruthénium.	98
Figure II-49 : Influences stérique et électronique des formiates de silicium sur l'hydrosilylation par transfert des cétones.	99
Figure II-50 : Hydrosilylation par transfert des carbonyles (aldéhyde ou cétone) en présence du formiate de silicium (III-3a ou III-3b) catalysée par du ruthénium. Ce modèle de numérotation « formiate silylé (III-3y) + carbonyle (III-N) donne éther silylé (III-Ny) » sera utilisé par la suite pour les autres substrats. (N = un chiffre entre 4 et 23, y = a ou b).	100
Figure II-51 : Réaction de compétition entre l'hydrosilylation par transfert d'une fonction cétone et d'une fonction aldéhyde catalysée au ruthénium.	102
Figure II-52 : a) Réaction d'hydrosilylation par transfert avec le formiate de silicium deutéré Et_3SiOCDO (III-3h). Spectres RMN ^1H (200 MHz, d_8 -THF) du b) Brut réactionnel avant chauffage. c) Brut réactionnel après chauffage à 90°C pendant 3 h. d) Brut réactionnel avec le formiate de silicium non deutéré Et_3SiOCHO (III-3a) après chauffage à 90°C pendant 3 h.	103
Figure II-53 : Réaction d'hydrosilylation par transfert des carbonyles catalysée par $[\text{Ru}\{\text{PN}(\text{Me})\text{P}\}(\text{OAc})_2]$	104
Figure II-54 : Equilibre thermodynamique entre $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ (III-1) et $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ (III-30)	105
Figure II-55 : Mécanisme proposé pour l'hydrosilylation par transfert des cétones à l'aide de formiate de silicium catalysé par le complexe au ruthénium participatif III-1 selon la littérature.	106
Figure II-56 : Mécanisme calculé pour la catalyse d'hydrosilylation par transfert des cétones à l'aide de formiate de silicium catalysé par le complexe au ruthénium III-30.	107
Figure II-57 : Equation générale de la réduction des cétones catalysée au ruthénium avec III-1 108	108
Figure II-58 : a) Principe d'utilisation d'un complexe oxo pour la réduction des cétones. b) Exemple d'activation d'une liaison Si–O par un complexe de rhénium. ^[56]	109
Figure II-59 : Propositions d'application d'hydrosilylation par transfert sur différents groupements fonctionnels.	110
Figure III-1 : Exemples de réductions des groupements fonctionnels avec les hydroboranes (avant hydrolyse). R = alkyle, aryle. Les substituants sur l'atome de bore ont été omis pour des raisons de clarté.	116
Figure III-2 : Conditions opératoires optimisées pour la dismutation du formiate de bore en méthanol borylé. DIPEA = diisopropyléthylamine.	116
Figure III-3 : Mécanisme réactionnel de déshydrogénation de l'acide formique. ^[10]	117
Figure III-4 : Réduction des aldéhydes avec le bis formiate de bore III. ^[9]	118

Figure III-5 : Deux vues de l'hexamère [Cy ₂ B(OCHO)] ₆ . Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 30% et les atomes d'hydrogène sont omis, exceptés ceux des formates.	119
Figure III-6 : Synthèse du mono formiate de bore IV-1. TA : température ambiante.....	119
Figure III-7 : Réaction entre le catécholborane et l'acide formique en présence de pyridine menant au méthanol borylé. TA : température ambiante.....	121
Figure III-8 : Conditions de réactions optimisées pour la réduction de l'acétophénone IV-6 avec le BBN(OCOH)(pyridine) IV-1.	123
Figure III-9 : Rendements en alcools borylés à partir d'une variété de formiates de bore. BL = base de Lewis.....	125
Figure III-10 : Réaction de discrimination entre les formiates de bore IV-2 et IV-5 pour la réduction de la pentan-3-one. BL = base de Lewis.	125
Figure III-11 : Champ d'application de l'hydroboration par transfert grâce aux formiates de bore catalysée au ruthénium. Conditions réactionnelles : alcool (0,1 mmol) ; formiate de bore (0,12 mmol) ; précatalyseur [Ru{PN(H)P}(OAc) ₂] (2 mol%) ; C ₆ D ₆ (0,4 mL, 0,25 M). Rendements déterminés par RMN ¹ H par rapport au mésitylène (10 µL, 0,072 mmol).....	127
Figure III-12 : Potentiels de réduction standard des formiates de silicium par rapport aux hydrosilanes et hydroboranes (base de calcul : B3LYP-D3(BJ)/6-31G*).	128
Figure III-13 : Essai de réduction d'oxydes de phosphine par hydroboration avec le formiate de bore IV-2. Les substituant du BOB ont été omis pour des raisons de clarté.	128
Figure III-14 : Réaction d'hydroboration par transfert des carbonyles catalysée par [Ru{PN(Me)P}(OAc) ₂].....	129
Figure III-15 : Proposition de mécanisme d'hydroboration par transfert des carbonyles catalysée par [Ru{PN(H)P}(OAc) ₂] appuyé par des calculs DFT. Energies entre parenthèses données en kcal/mol. ..	130
Figure III-16 : Voies de production industrielle des hydroboranes.....	132
Figure III-17 : Propositions de synthèse des formiates de bore sans passer par les hydroboranes.	132
Figure III-18 : Voies de synthèse du mono formiate de catécholborane.	134
Figure III-19 : Proposition de recyclage des boroxanes inspiré de la méthode de Nagai. ^[20]	135
Figure IV-1 : Potentiel de réduction standard des formiates de silicium par rapport aux hydrosilanes et hydroboranes (base de calcul : B3LYP-D3(BJ)/6-31G*).	139
Figure IV-2 : Illustration de la recyclabilité du CO ₂ pour l'utilisation des formiates de bore et de silicium.	140
Figure IV-3 : Cahier des charges des réducteurs et de leurs équivalents synthétiques.....	140
Figure IV-4 : Couplage déshydrogénant des alcools avec A) les hydrosilanes. B) les formiates de silicium. [Ru] = [(Ru(k ¹ -OCHO)(k ² -OCHO)(k ³ -triphos)]	141

Figure IV-5 : Utilisation d'un catalyseur au fer pour le couplage déshydrogénant des alcools avec les formiates de silicium.....	141
Figure IV-6 : Nouvelle voie de synthèse des A) formiates de silicium B) bis formiate de silicium à partir du formiate de sodium et des chlorosilanes.....	142
Figure IV-7 : Hydrosilylation par transfert des cétones par les formiates de silicium catalysée au ruthénium.	142
Figure IV-8 : A) Voie de synthèse d'un mono formiate de bore neutre. B) Hydroboration par transfert des aldéhydes et des cétones par un mono formiate de bore neutre, catalysée au ruthénium. BL = base de Lewis.....	143
Figure IV-9 : Propositions d'application d'hydrosilylation par transfert sur différents groupements fonctionnels.	144
Figure IV-10 : Proposition de synthèse des formiates de bore sans passer par les hydroboranes.	144
Figure IV-11 : Propositions d'utilisation des formiates d'étains pour des réactions d'hydrostannation par transfert.	145
Figure V-1 : Representative ^1H NMR spectra obtained in CD_3CN for the <i>dehydrogenative coupling</i> of 4-methoxyphenol (I-2) with Et_3SiOCHO (I-1a). a) Crude reaction mixture before heating; $t = 0$. b) Crude reaction mixture after heating 30 min at $70\text{ }^\circ\text{C}$. Yield: $> 95\%$	151
Figure V-2 : ^1H and ^{13}C NMR spectra of I-2a in TDF	157
Figure V-3 : ^1H and ^{13}C NMR spectra of I-2c in CDCl_3	158
Figure V-4 : ^1H and ^{13}C NMR spectra of I-2e in CDCl_3	159
Figure V-5 : ^1H and ^{13}C NMR spectra of I-5a in CDCl_3	160
Figure V-6 : ^1H and ^{13}C NMR spectra of I-6a in CDCl_3	161
Figure V-7 : ^1H and ^{13}C NMR spectra of I-13a in CDCl_3	162
Figure V-8 : ^1H and ^{13}C NMR spectra of I-14b in CDCl_3	163
Figure V-9 : ^1H and ^{13}C NMR spectra of I-20a in CDCl_3	164
Figure V-10 : ^1H and ^{13}C NMR spectra of I-20a in CDCl_3	165
Figure V-11 : ^1H and ^{13}C NMR spectra of I-22a in CDCl_3	166
Figure V-12 : ^1H and ^{13}C NMR spectra of I-23b in CDCl_3	167
Figure V-13 : ^1H and ^{13}C NMR spectra of I-28a in CD_3CN	168
Figure V-14 : ^1H NMR spectrum of the reaction between trimethylsilyl formate (I-1b) and benzyl alcohol after 7 days at $70\text{ }^\circ\text{C}$ (relaxation delay (d_1) of 60 sec.). (IS = internal standard, mesitylene)	174
Figure V-15 : ^1H NMR spectrum of the reaction between triethylsilyl formate (I-1a) and benzyl alcohol after 7 days at $70\text{ }^\circ\text{C}$ (relaxation delay (d_1) of 60 sec.). (IS = internal standard, mesitylene)	175

Figure V-16: ^{13}C NMR spectrum of the reaction between trimethylsilyl formate (I-1b) and 4-methoxyphenol (I-2) after 7 days at 70 °C (relaxation delay (d_1) of 100 sec.). (IS = internal standard, mesitylene).....	176
Figure V-17: ^{13}C NMR spectrum of the reaction between triethylsilyl formate (I-1a) and 4-methoxyphenol (I-2) after 7 days at 70 °C (relaxation delay (d_1) of 100 sec.). (IS = internal standard, mesitylene).....	177
Figure V-18: Influence of the temperature and the catalyst on the equilibrium between silylformates and silylethers	178
Figure V-19: Crude of reaction at $t = 0$ (up) and $t = 1$ h at 70 °C (down).....	179
Figure V-20: Crude NMR spectra (^1H) after 10 min at room temperature (top) and after 3 h at 50 °C (bottom) for the silylation of I-2 with 1a, in the presence of 1 mol% I-4.	180
Figure V-21: Crude NMR spectra (^1H) after 10 min at room temperature (top) and after 30 h at 70 °C (bottom) for the tentative silylation of I-2 with HSiEt_3 , in the presence of 1 mol% I-4.	182
Figure V-22: Reaction conditions: benzyl alcohol (II-3) (0.1 mmol), solvent (0,4 mL, 0.25 M). [a] time required to reach full conversion of II-3. [b] Yields were determined by ^1H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard. Yields between brackets are isolated yields from scaled up experiments.....	184
Figure V-23: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-6a in d_8 -THF	192
Figure V-24: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-7a in d_8 -THF	193
Figure V-25: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-8a in d_8 -THF	194
Figure V-26: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-9a in d_8 -THF	195
Figure V-27: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-10a in d_8 -THF.....	196
Figure V-28: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-11b in d_8 -THF	197
Figure V-29: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-12a in d_8 -THF.....	198
Figure V-30: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-13a in d_8 -THF.....	199
Figure V-31: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-14a in d_8 -THF.....	200
Figure V-32: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-15a in CDCl_3	201
Figure V-33: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-16b in d_8 -THF	202
Figure V-34: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-17a in d_8 -THF.....	203
Figure V-35: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-18a in d_8 -THF.....	204
Figure V-36: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-19b in d_8 -THF	205
Figure V-37: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-20b in d_8 -THF	206
Figure V-38: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-21a in d_8 -THF.....	207
Figure V-39: ^1H NMR spectrum of II-3b in d_8 -THF	208

Figure V-40: ^1H NMR spectrum of II-3e in d_8 -THF.....	209
Figure V-41: ^1H NMR spectrum of II-3f in d_8 -THF.....	210
Figure V-42: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-3g in d_8 -THF.....	211
Figure V-43: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-2b in d_8 -THF.....	215
Figure V-44: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-2a in d_8 -THF.....	216
Figure V-45: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-2f in d_8 -THF.....	217
Figure V-46: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-2e in d_8 -THF.....	218
Figure V-47: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-2c in d_8 -THF.....	219
Figure V-48: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-2g in d_8 -THF.....	220
Figure V-49: Crude of reaction at t_0 (up) and after 1 h at 70 °C (down).....	221
Figure V-50: ^1H NMR spectra of the crude reaction after 10 min at RT (upper spectrum) and after 5 h at 90 °C (lower spectrum).....	222
Figure V-51: View of complex II-23. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and carbon-bound hydrogen atoms are omitted.....	224
Figure V-52: Scope of the silyl formates in transfer hydrosilylation of acetophenone III-2. Reaction conditions: acetophenone III-3 (0.1 mmol); silyl formate (0.14 mmol); complex III-1 (3 mol%); C_6D_6 (0.4 mL; 0.2 M); 1h30 at 90 °C. Yields determined by ^1H NMR analysis using mesitylene (10 μL) as an internal standard.....	226
Figure V-53: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) and ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) and ^{13}C NMR (50 MHz, THF- d_8) spectra of compound III-4a.....	233
Figure V-54: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) and ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) spectra of compound III-7a.....	234
Figure V-55: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) and ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) spectra of compound III-8a.....	235
Figure V-56: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) and ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) spectra of compound III-10a.....	236
Figure V-57: ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) and ^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6) spectra of compound III-11a..	237
Figure V-58: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) and ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) spectra of compound III-14a.....	238
Figure V-59: ^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) and ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2) spectra of compound III-14b.....	239
Figure V-60: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) and ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) spectra of compound III-15a.....	240
Figure V-61: ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) and ^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6) spectra of compound III-18a.	241

Figure V-62: ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) and ^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6) spectra of compound III-22a.	242
Figure V-63: ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) spectra. a) Crude reaction mixture before heating. b) Crude reaction mixture after heating 2h at 90 °C.	243
Figure V-64: ^1H - ^{13}C HSQC spectrum of the reaction with ketone III-17	244
Figure V-65: ^1H COSY spectrum of the reaction with ketone III-17	245
Figure V-66: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) spectra. a) Crude reaction mixture before heating. b) Crude reaction mixture after heating 3h at 90 °C. c). Spectra of the reaction with non-deuterated Et_3SiOCHO	246
Figure V-67: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) spectra. a) Crude reaction mixture before heating. b) Crude reaction mixture after heating 4h at 90 °C.	247
Figure V-68: Reaction conditions: Aldehyde (0.1 mmol), silyl formate 4 (0.14 mmol, 1.4 equiv.), catalyst (3 mol%), TDF (0,4 mL, 0.25 M). [a] time to reach full conversion of 3u-w. [b] Yields were determined by ^1H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.	248
Figure V-69: Test of activity of the ruthenium complex [(PNP)Ru(H)(CO)(OAc)] on the transfer hydrosilylation of acetophenone.	249
Figure V-70: Synthesis of Cy_2BH in diethyl ether.	252
Figure V-71: general procedure for synthesis of boryl formate	252
Figure V-72: View of IV-1. The displacement ellipsoids are represented at the 30% probability level and the hydrogen atoms are omitted, except that of the formate.	253
Figure V-73: View of IV-2. The displacement ellipsoids are represented at the 50% probability level and the hydrogen atoms are omitted, except that of the formate.	254
Figure V-74: View of IV-3. The displacement ellipsoids are represented at the 50% probability level and the hydrogen atoms are omitted, except that of the formate.	255
Figure V-75: View of IV-4. The displacement ellipsoids are represented at the 30% probability level and the hydrogen atoms are omitted, except that of the formate.	256
Figure V-76: View of IV-5. The displacement ellipsoids are represented at the 30% probability level and the hydrogen atoms are omitted, except that of the formate.	256
Figure V-77: ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) and ^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6) spectra of compound IV-1	257
Figure V-78: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) and ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) spectra of compound IV-2	258
Figure V-79: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) and ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) spectra of compound IV-3	259
Figure V-80: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) and ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) spectra of compound IV-4	260
Figure V-81: ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) and ^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6) spectra of compound IV-5	261

Figure V-82: Reaction conditions: acetophenone (IV-6) (0.1 mmol), solvent (0,4 mL, 0.25 M). [a] time required to reach full conversion of formate. [b] Yields were determined by ¹ H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene or TMB as an internal standard.....	262
Figure V-83: Crude of reaction of IV-8 at t = 0 (up) and t = 4 h at 90°C (down). Internal standard (IS) = TMB.....	263
Figure V-84: Crude of reaction of IV-9 at t = 0 (up) and t = 8 h at 90 °C (down). IS = TMB.....	264
Figure V-85: Crude of reaction of IV-10 at t = 0 (up) and t = 2.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene...	265
Figure V-86: Crude of reaction of IV-11 at t = 0 (up) and t = 2.5 h at 90 °C (down). IS = TMB.	266
Figure V-87: Crude of reaction of IV-12 at t = 0 (up) and t = 2.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene...	267
Figure V-88: Crude of reaction of IV-13 at t = 0 (up) and t = 2.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene...	268
Figure V-89: Crude of reaction of IV-14 at t = 0 (up) and t = 2.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene...	269
Figure V-90: Crude of reaction of IV-15 at t = 0 (up) and t = 0.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene...	270
Figure V-91: Crude of reaction of IV-16 at t = 0 (up) and t = 2.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene...	271
Figure V-92: Crude of reaction of IV-17 at t = 0 (up) and t = 4 h at 90 °C (down). IS = mesitylene.....	273
Figure V-93: Crude of reaction of IV-18 at t = 0 (up) and t = 2.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene...	274
Figure V-94: Crude of reaction of IV-19 at t = 0 (up) and t = 2.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene...	275
Figure V-95: Crude of reaction of IV-20 at t = 0 (up) and t = 29 h at 90 °C (down). IS = mesitylene....	276
Figure V-96: Crude of reaction of IV-21 at t = 0 (up) and t = 29 h at 90 °C (down). IS = mesitylene....	277
Figure V-97: Crude of reaction of IV-22 at t = 0 (up) and t = 0.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene...	278
Figure V-98: Crude of reaction of IV-23 at t = 0 (up) and t = 0.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene...	279
Figure V-99: ¹ H NMR (200 MHz, C ₆ D ₆) spectra. a) Crude reaction mixture before heating. b) Crude reaction mixture after heating 15h at 110 °C.....	280
Figure V-100: Reaction conditions: Benzaldehyde (0.1 mmol), boryl formate IV-2 (0.12 mmol, 1.2 equiv.), catalyst (2 mol%), C ₆ D ₆ (0,4 mL, 0.25 M). [a] time to reach full conversion of benzaldehyde. [b] Yields were determined by ¹ H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.....	281

Liste des tableaux

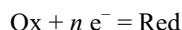
Tableau II-1 : Constantes d'équilibre (K_{343K}^0) expérimentales de la silylation des alcools I-7 et I-2 par les formiates de silicium I-1a et I-1b.....	54
Tableau II-2 : Etendue de la réaction d'hydrosilylation par transfert des cétones avec les formiates de silicium. Condition de réaction : cétone (0,1 mmol) ; formiate de silicium (0,14 mmol, 2 équiv.) ; complexe III-1 (3 mol%) ; C ₆ D ₆ (0,4 mL ; 0,2 M) ; 90°C. Rendements déterminés par RMN ¹ H avec le mésitylène (10 µL) comme étalon interne. Rendements isolés entre parenthèse (0,5 mmol) obtenus après purification sur colonne chromatographique. [a] Deux équivalents de formiate de silicium ont été utilisé.	101
Tableau III-1 : Complexes des formiates de bore R ₂ B(OCOH)(BL) synthétisés et isolés au cours de ce travail. BL = base de Lewis.....	120
Tableau III-2 : Tableau d'optimisation des conditions de réaction pour la réduction de l'acétophénone. Pyr. = Pyridine. Rendements RMN donnés par rapport à un étalon interne (3-méthoxybenzène).....	123
Tableau III-3 : Synthèse du mono formiate de bore IV-5 depuis le chloroborane IV-29. Conditions réactionnelles : chloroborane IV-29 (0,1 mmol) ; formiate de sodium (0,3 mmol, 3 équiv.) ; pyridine (0,1 mol) ; solvant (0,4 mL, 0,25 M) ; chauffage à 100°C. Rendements déterminés par RMN ¹ H par rapport au mésitylène (10 µL). [a] Ajout d'un équivalent d'éther couronne 18-C-6. [b] Essai avec l'acide formique au lieu du formiate de sodium, deux équivalents de pyridine ont alors été ajoutés. *Rendement isolé....	134
Table V-1 : Optimization of the reaction conditions for the dehydrogenative coupling between silyl formate I-1a and phenol 2. Reaction conditions: 4-methoxyphenol (I-2) (0.1 mmol), solvent (0,4 mL, 0.25 M). [a] time to reach full conversion of 2. [b] Yields were determined by ¹ H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.....	150
Table V-2 : Equilibrium constants (K_{343}^0) between alcohols and silylformates at 70°C in acetonitrile....	173
Table V-3 : Optimization of the reaction conditions for the transfer hydrosilylation of acetophenone III-2 with Et ₃ SiOCHO III-3a.....	225
Table V-4 : Scope of the transfer hydrosilylation of ketones with silyl formates. Reaction conditions: ketone (0.1 mmol); silyl formate (0.14 mmol); complex III-1 (3 mol%); C ₆ D ₆ (0.4 mL; 0.2 M); 90 °C. Yields were determined by ¹ H NMR analysis using mesitylene (10 µL) as an internal standard. Isolated yields from up-scaled experiments (0.5 mmol scale) in brackets. [a] 2 equiv. of silyl formate were used. [b] silyl ether III-16a obtained in mixture with the corresponding silyl enol ether (31 %).	228

Partie I : INTRODUCTION GENERALE

1. Utilisation d'hydrures : cas des hydroboranes et des hydrosilanes

1.1. Préambule

Au sens général du terme, les réducteurs sont des composés décrits par l'équation rédox suivante où un oxydant (Ox) gagne des électrons (e^-) afin de générer un réducteur (Red) :



En chimie organique, on considère que le changement de degré d'oxydation d'un atome de carbone détermine l'oxydation ou la réduction de ce dernier. Cette définition est relativement proche de la précédente même si se cantonner à l'atome de carbone est plus strict.

forme oxydée A_{Ox}	$+ n e^-$	forme réduite A_{Red}	E^0 / V
$\text{Li}^+_{(\text{aq})} + e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Li}_{(\text{s})}$	-3,04
$\text{K}^+_{(\text{aq})} + e^-$	\rightleftharpoons	$\text{K}_{(\text{s})}$	-2,92
$\text{Na}^+_{(\text{aq})} + e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Na}_{(\text{s})}$	-2,71
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,76
$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Pb}_{(\text{s})}$	-0,13
$2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$\text{H}_{2(\text{g})}$	0,00
$\text{N}_{2(\text{g})} + 8 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 6 e^-$	\rightleftharpoons	$2 \text{NH}^+_{4(\text{aq})}$	+0,27
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,34
$\text{I}_{2(\text{s})} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$2 \text{I}^-_{(\text{aq})}$	+0,54
$\text{O}_{2(\text{aq})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	+0,68
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	+0,77
$\text{NO}^-_{3(\text{aq})} + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 3 e^-$	\rightleftharpoons	$\text{NO}_{(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+0,96
$\text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 4 e^-$	\rightleftharpoons	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,23
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}^{2-}_{7(\text{aq})} + 14 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 6 e^-$	\rightleftharpoons	$2 \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 7 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,36
$\text{MnO}^-_{4(\text{aq})} + 8 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 5 e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$	+1,49
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+1,78
$\text{F}_{2(\text{g})} + 2 e^-$	\rightleftharpoons	$2 \text{F}^-_{(\text{aq})}$	+2,87

Figure I-1 : Potentiels de réduction standards pour quelques demi-réactions vs ENH à pH = 0 (source : IUPAC <https://old.iupac.org/didac/Didac%20Fr/Didac03/Content/R07.htm> consulté le 20/04/19).

Les potentiels rédox vont pouvoir permettre de prédire quelle espèce, en présence d'une autre espèce rédox, va subir une réaction d'oxydation et quelle espèce va être réduite. Par exemple, l'oxygène ($E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ vs Electrode Standard à Hydrogène (ENH) à pH = 0) mis en présence de d'hydrogène ($E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$) va générer de l'eau (Figure I-1). Malgré le fait que ce potentiel soit un bon indicateur de faisabilité de la réaction d'un point de vue thermodynamique, les réactions ne se font pas toujours spontanément. Certaines vont requérir une activation par un chauffage ou un catalyseur. On peut

prendre pour exemple la décomposition de H_2O_2 qui thermodynamiquement se décompose en eau et en oxygène alors que son stockage est permis tant qu'aucune espèce permettant la catalyse de la réaction (comme le dioxyde de manganèse, l'argent ou le permanganate de potassium) n'est introduite dans le milieu. Ce comportement s'explique grâce à la cinétique de la réaction et à l'énergie d'activation de ces états de transition.

Les réactions de réduction et d'oxydation jouent un rôle majeur dans notre industrie pour transformer la matière. Effectivement, les ressources carbonées que nous utilisons aujourd'hui proviennent essentiellement du sous-sol où elles sont stockées sous forme de ressources fossiles. Ce sont principalement ces dernières qui servent à la production d'énergie. En 2012, la production totale d'énergie atteignait les 13 300 Mtep (Millions de tonnes équivalent pétrole) et un peu plus de 1% de l'énergie primaire globale était produite par la France (Figure I-2). En revanche, plus de 17% de l'énergie nucléaire mondiale est française. La quantité mondiale d'énergie renouvelable générée, quant à elle, atteint timidement les 1% (hors hydroélectricité) avec une augmentation projetée à 5% à l'horizon de 2035. Plus de 80% de l'énergie mondiale provient de l'utilisation de ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz...) et leur utilisation entraîne de fortes émissions de CO_2 . En effet, pour fournir de l'énergie, ces ressources sont brûlées et dégagent des composés carbonés comme le CO_2 ayant un impact sur notre environnement (*e.g.* effet de serre).^[1]

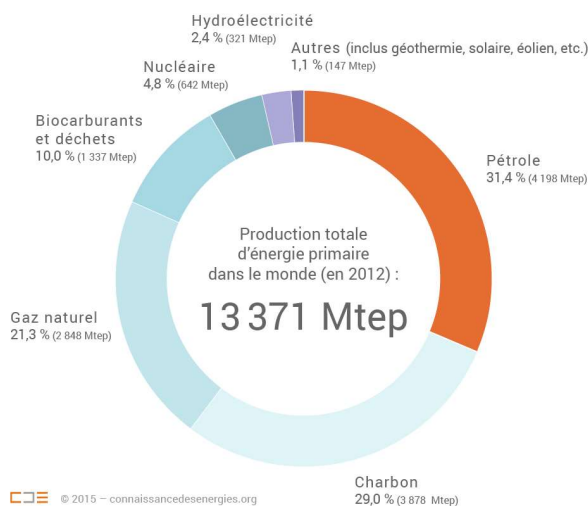


Figure I-2 : production totale d'énergie primaire en 2012 (source : CDE <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/chiffres-cles-production-d-energie> consulté le 20/04/19 , basé sur BP Statistical Review of World Energy).

Ces ressources fossiles carbonées sont des composés réduits et leur oxydation permet de libérer de l'énergie (par combustion) ou d'accéder à des composés chimiques nécessaires à notre industrie chimique. Il faut savoir que ce sont les ressources fossiles qui fournissent 90% des produits chimiques de base et que ces 90% de produits chimiques ne sont produits qu'avec 10% des ressources fossiles. Le carbone avec un degré d'oxydation (DO) -IV comme le méthane ou les alcanes, récupérés grâce aux gisements de gaz naturel, possèdent une grande densité énergétique de par leurs liaisons C-H qu'il faut oxyder pour récupérer des produits à valeur ajoutée.^[2] Par comparaison, l'énergie d'une liaison C-H se situe aux alentours de 95 kcal.mol alors que celle d'une liaison C-O est de l'ordre de 85 kcal.mol.^[3] Comme illustré ci-dessous (Figure I-3), les alcanes issus de la pétrochimie subissent des réactions d'oxydation de toutes sortes pour générer diverses familles de produits chimiques. Par exemple, les naphthas (obtenus par distillation du pétrole brut) sont utilisés pour la production d'oléfines (butène, propène et éthylène) qui servent à la polymérisation de matières plastiques.^[4] L'oxydation des ressources fossiles génère des déchets oxydés comme le CO₂ qui, dans une démarche de réduction des déchets et de conservation d'atomes, doivent être réduits pour régénérer ces ressources.

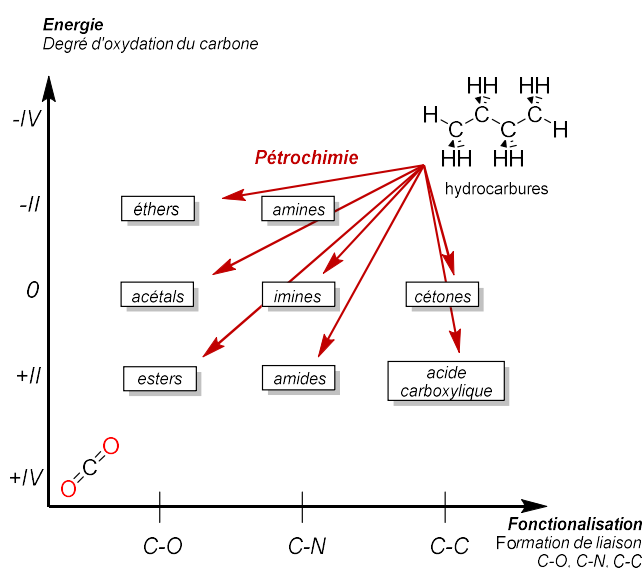


Figure I-3 : Réactions d'oxydation à partir de ressources fossiles.

Bien que les réactions d'oxydations soient monnaie courante dans la nature, peu de réactions de réduction sont observées. Une réaction de réduction omniprésente sans laquelle nous ne pourrions respirer est la photosynthèse. Cette dernière, grandement étudiée, se résume par l'équation bilan ci-dessous (Figure I-4).

La photosynthèse consiste donc à réduire le CO₂ avec de l'eau grâce à la lumière du soleil afin de produire du sucre en relâchant de l'oxygène. Cette réaction complexe se divise en deux phases et ne serait pas possible sans la chlorophylle qui permet de capter la lumière (en général les bleus et les rouges avec des longueurs d'onde autour de 440 et 680 nm) ainsi que des systèmes enzymatiques complexes qui permettent le craquage de l'eau (formation de H₂ et O₂) et la réduction du dioxyde de carbone (dans le cas de la photosynthèse oxygénique). La reproduction artificielle de la photosynthèse fait l'objet de nombreuses recherches mais sont lentes et fastidieuses. Cependant, une équipe de recherche du MIT dirigée par D. Nocera a réussi en 2011 à fabriquer une feuille artificielle faite de matériaux durables et peu dispendieux permettant de décomposer l'eau en oxygène (première étape de la photosynthèse) grâce à la lumière du soleil et d'un catalyseur au cobalt (Figure I-4).^[5,6] Cependant, malgré les avancées dans le domaine, l'efficacité énergétique (définie comme le rapport de l'énergie utilisée sur l'énergie injectée) de la photosynthèse reste extrêmement faible et avoisine généralement 3 à 6% selon l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture.^[7] Enfin, malgré le fait que le monde soit recouvert de 4 milliards d'hectares de forêt (soit 30% de la superficie des terres émergées), la quantité de CO₂ ne cesse d'augmenter et le manque de réducteurs se fait sentir.

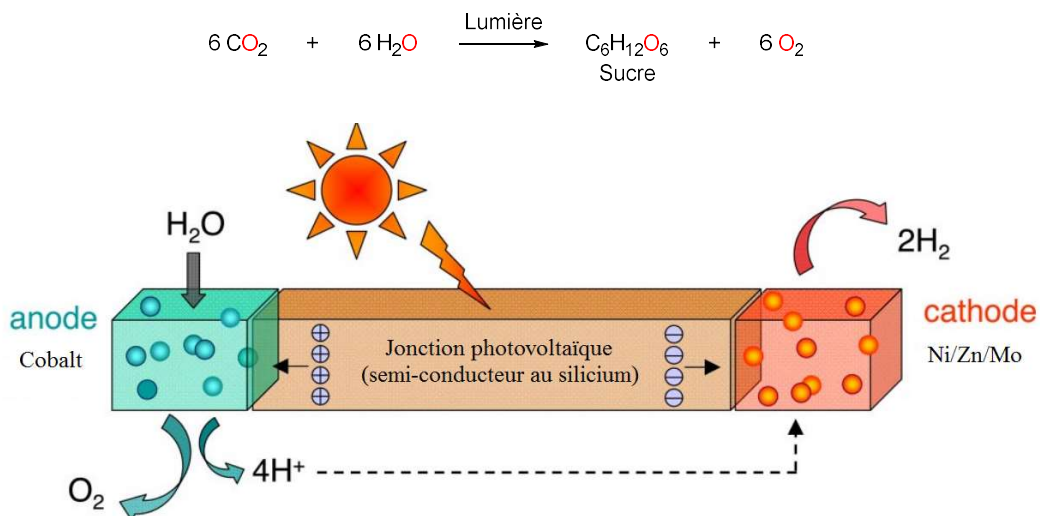


Figure I-4 : Equation bilan de la photosynthèse (haut). Schéma de la feuille artificielle par Nocera (bas).^[6]

Par ailleurs, de par son activité industrielle, l'Homme émet en abondance du CO₂, un composé carbonylé relativement inerte. Aujourd'hui, ces émissions atteignent des seuils critiques car lorsqu'en 1970 nous relâchions dans l'atmosphère moins de 15 Gt de CO₂, en 2018 nous avons relâché environ 33 Gt de CO₂, soit plus du double d'il y a 38 ans (Figure I-5). Cette surconcentration de CO₂ dans l'air a des impacts dévastateurs sur l'environnement et entraîne un réchauffement climatique mondial. Les

projections les plus négatives indiquent que si l'Homme continue à accroître ses émissions de CO₂, c'est plus de 45 Gt de dioxyde de carbone seront relâchés dans l'air à l'horizon de 2040 (courbe rouge). Seule une transition rapide du mode de consommation actuel (e.g. diminution de l'utilisation des ressources fossiles au profit des énergies renouvelables) permettrait de réduire les émissions annuelles de CO₂. C'est ce constat alarmant et l'idée de boucler le cycle du carbone en venant retransformer le CO₂ émis en molécule d'intérêt qui a poussé les chercheurs à se pencher sur la réduction du CO₂.^[1,8] Ainsi, de son côté, l'Homme a cherché à développer une palette de réducteurs tous plus efficaces les uns que les autres. Parmi ces réducteurs, on trouve les hydrures servant à apporter un atome d'hydrogène chargé négativement à une fonction chimique à réduire. Différents hydrures ont ainsi été développés et dans les hydrures couramment utilisés, on retrouve les hydrosilanes et les hydroboranes.

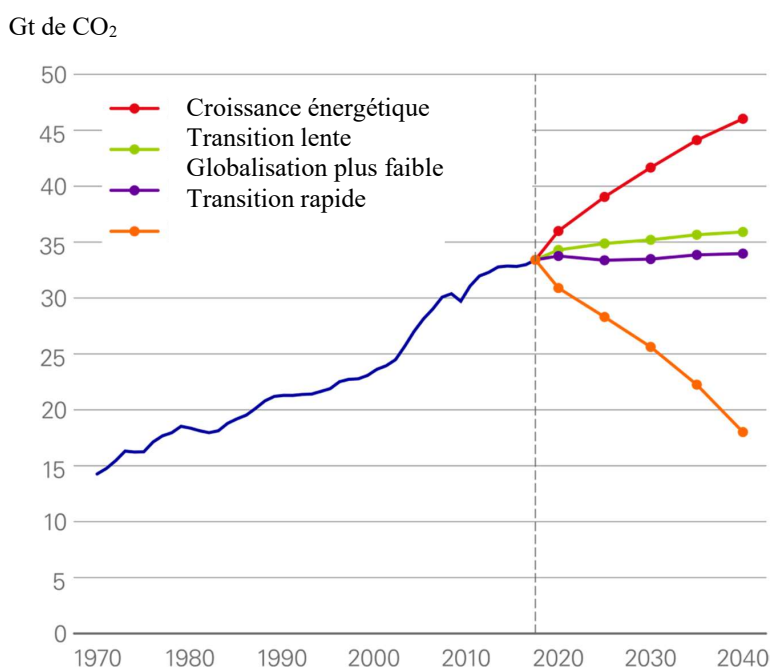


Figure I-5 : Evolution de l'émission mondiale de CO₂ en Gt depuis 1970 à nos jours et projection jusqu'à 2040 (source : BP Statistical Review of World Energy <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook/introduction/overview.html> consulté le 20/04/19).

1.2. Propriétés physico chimique des hydrosilanes et hydroboranes.

L'étude de la chimie du silicium a commencé en 1825 quand le tétrachlorure de silicium a été synthétisé et il a fallu attendre 1845 pour que les premiers composés organosilylés fassent leur apparition.^[9] Le silicium, de numéro atomique 14, situé juste en dessous du carbone, est l'élément le plus abondant sur Terre (en masse).^[10] Il est présent dans les substances d'origine minérale mais aussi les

cheveux, la laine ou les plumes. Le silicium peut former beaucoup de liaisons stables avec d'autres atomes ; les plus répandues sont les liaisons avec le carbone (organosilanes), le silicium (polysilanes), les halogènes (particulièrement stable avec le fluor), l'azote (aminosilanes), l'oxygène (siloxanes) ou encore l'hydrogène (hydrosilanes). C'est à cette dernière catégorie que nous allons nous intéresser.

Les hydrosilanes sont des composés chimiquement instables car la liaison Si-H est faible. En effet, la présence d'oxygène ou même d'eau va entraîner la formation d'un siloxane et la libération d'hydrogène (dans le cas de la présence d'eau). Par ailleurs, la présence d'halogénures peut également entraîner la dégradation de l'hydrosilane en générant le dérivé halogéné correspondant. Effectivement, les hydrosilanes ont une énergie de dissociation de liaison faible (de l'ordre de 92 kcal/mol) comparée à H₂ (104 kcal/mol) car le silicium est moins électronégatif que l'hydrogène et ainsi, la liaison Si-H possède un caractère hydrure.^[11,12] Le premier trialkylsilane a été synthétisé pour la première fois en 1872 par Pape et a fait l'objet de multiples recherches pour étendre les possibilités de substitution de ce dernier.^[13]

Le méthylsilane, lui, est un gaz avec un fort pouvoir de réduction grâce à ses 3 atomes d'hydrogène. Il possède un point de fusion de -156°C et un point d'ébullition à -57°C sous pression atmosphérique. Il ne s'enflamme pas à l'air mais est explosif en présence d'oxygène. Plus on ajoute de substituants ou plus on allonge la chaîne carbonée, plus hautes sont les températures de fusion et d'ébullition. Par exemple le triméthylsilane fond à -135°C et bout à 7°C alors que le triphénylsilane a une température de fusion aux alentours de 200°C sous pression atmosphérique.

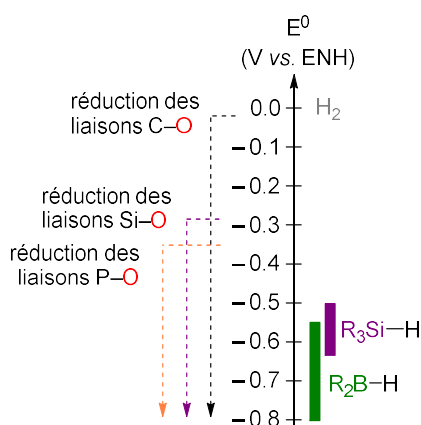


Figure I-6 : Potentiels rédox calculés des hydrures de bore et silicium¹

¹ Potentiels consultés dans Bard, A. J., Parsons, R., & Jordan, J., 2017. *Standard Potentials in Aqueous Solution*

De manière un peu plus générale, les hydrosilanes ont un potentiel de réduction standard entre -0,5 et -0,65V. Ils peuvent donc réduire les liaisons de type P–O, Si–O ou C–O puisqu'elles se réduisent respectivement à un potentiel autour de -0,4V, -0,3 et 0 V. En effet, pour qu'une réaction de réduction soit thermodynamiquement favorable, le potentiel rédox du réducteur doit être inférieur à celui de l'espèce à réduire.

Le caractère hydrure des hydrosilanes est influencé par la nature, la taille ou le nombre de ses substituants. Plus ce dernier va avoir de substituants électroattracteurs, plus le silicium va être appauvri en électrons et, de fait, la liaison Si–H en sera d'autant renforcée. Ainsi, plus un substituant est électroattracteur, moins le caractère hydrure de l'espèce sera prononcé. La valeur de son potentiel rédox s'en retrouvera augmentée et donc réduira moins de liaisons. Par exemple, le trichlorosilane (Cl_3SiH), avec ses trois atomes de chlore très électroattracteurs, possède un caractère acide au sens de Brønsted, là où le triéthylsilane (Et_3SiH) présente un fort caractère hydrure. A noter que la cinétique de la réaction est, elle aussi, affectée par les différents substituants présents sur le silicium.

Tous ces comportements sont observables également avec les hydroboranes qui sont grandement utilisés pour leur capacité à donner un hydrure. Isolé pour la première fois en 1811 par Gay-Lussac, le bore n'a été reconnu comme élément qu'en 1823 par Berzélius *et al.*^[9] De numéro atomique 5, le bore se situe juste à gauche du carbone dans la classification périodique et constitue 0,001% de la croûte terrestre. Le bore n'est pas présent naturellement sous sa forme élémentaire mais est plus commun sous la forme de borate (des oxydes de bore). On le retrouve quotidiennement dans les vitres, la fibre de verre ou encore dans des conservateurs alimentaires (acide borique). Il a fallu attendre 1956 pour que le groupe de Brown (prix Nobel en 1979) observe la première réaction d'hydroboration entre un alcène et du tétrahydruroborate de sodium en présence de chlorure d'aluminium.^[14] L'ajout de chlorure d'aluminium est connu pour grandement augmenter les capacités réductrices du tétrahydruroborate de sodium.^[15]

Comme les hydrosilanes, les hydroboranes ont une énergie de dissociation de liaison plus faible que l'hydrogène (81 kcal/mol dans le cas du bore contre 104 kcal/mol dans le cas de l'hydrogène).^[16] C'est pourquoi ils sont très sensibles à la présence d'eau ou d'oxygène. Le borane (BH_3) n'est pas présent naturellement car il préfère se regrouper sous la forme de dimère (B_2H_6).^[11] Ce dernier est un gaz avec un point de fusion situé à -164,9°C et un point d'ébullition à -92,6°C. Proche du potentiel de réduction des hydrosilanes, les hydroboranes ont un potentiel de réduction situé entre -0,55V et -0,8V. Ils ont donc un pouvoir de réduction légèrement plus important que leurs analogues au silicium. De la même manière, leur caractère hydrure est affecté par les effets inductifs des différents substituants sur l'atome de bore, à la différence près que (contrairement aux hydrosilanes) la lacune présente dans le bore va permettre des interactions de type π et donc des effets mésomères (Figure I-7). L'oxygène présent sur le groupement

pinacol ou le catéchol va pouvoir donner son doublet non liant dans la lacune électronique du bore et ainsi, le bore étant enrichi en électron, la liaison B–H est affaiblie et le caractère hydrure est accru.

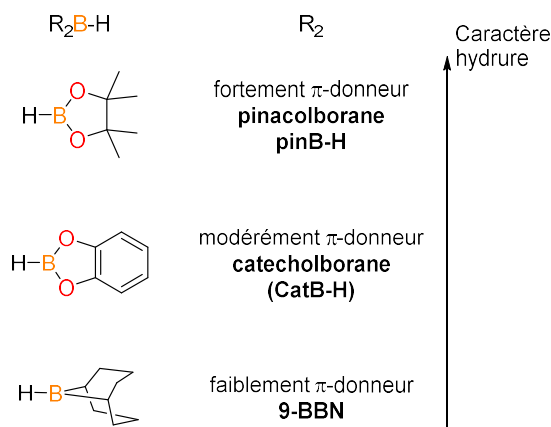


Figure I-7 : Influence du substituant R sur le caractère hydrure des hydroboranes R_2BH .

1.3. Utilisation au Laboratoire

Grâce à la variété de leurs propriétés physico-chimiques et à leur pouvoir réducteur, les hydrosilanes ont connu un fort intérêt ces dernières années. Le nombre de publications scientifiques traitant des hydrosilanes a quasiment été multiplié par 20 entre 1987 et 2012 (Figure I-8).^[17] La première utilisation des hydrosilanes en tant que réducteurs a été faite en 1947 par Whitmore *et al.* Ils utilisent le trichlorosilane ($HSiCl_3$) en présence du 1-octène et d'un catalyseur peroxydé afin de réduire l'alcène et obtenir l'organosilane correspondant.^[18] Webster a par la suite poursuivi les recherches en transposant ce concept à l'utilisation d'hydrosilanes organosubstitués pour accéder à différents produits silylés.^[19] Ce qu'il y a de particulièrement remarquable avec l'utilisation des hydrosilanes pour la réduction d'alcènes est que le produit de réduction obtenu est généralement le produit d'addition anti-Markovnikov. De plus, le mécanisme de cette hydrosilylation proposé par Chalk et Harrod en 1965 fait référence aujourd'hui (Figure I-9).^[20] Ce mécanisme a par la suite été étayé par une étude théorique menée par le groupe de Giorgi en 2004.^[21] En premier lieu, il y a une étape d'addition oxydante de l'hydrosilane sur le métal **A** pour mener à l'hydrure métallique **B**. A ce complexe métallique se coordine l'alcène à réduire pour former **C** puis par insertion dans la liaison métal-hydrure, le complexe métallique **D** est obtenu. Une élimination réductrice permet alors de régénérer l'espèce active **A** tout en libérant l'organosilane, produit de réduction de l'alcène. Il est important de noter qu'il existe une version modifiée du mécanisme de Chalk-Harrod dans laquelle l'alcène s'insère dans la liaison M–Si plutôt que la liaison M–H. Le résultat d'études calculatoires avancent que le mécanisme d'insertion dans la liaison M–H est celui possédant la barrière

cinétique la plus basse (25,1 kcal/mol vs 38,2 kcal/mol pour l'insertion de l'alcène dans la M-H et la M-Si respectivement).

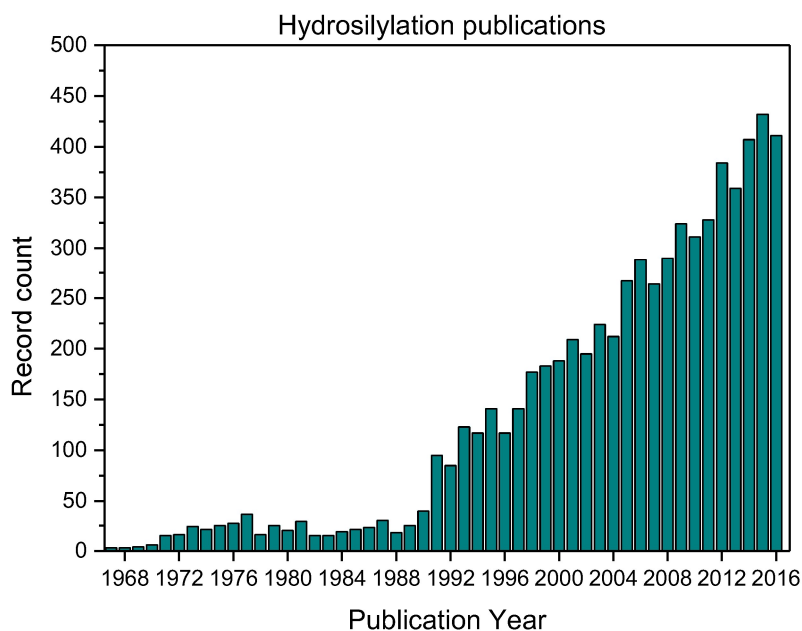


Figure I-8 : Nombre de publications sur l'hydrosilylation publiés dans des journaux scientifiques par entre 1966 et 2017.^[17]

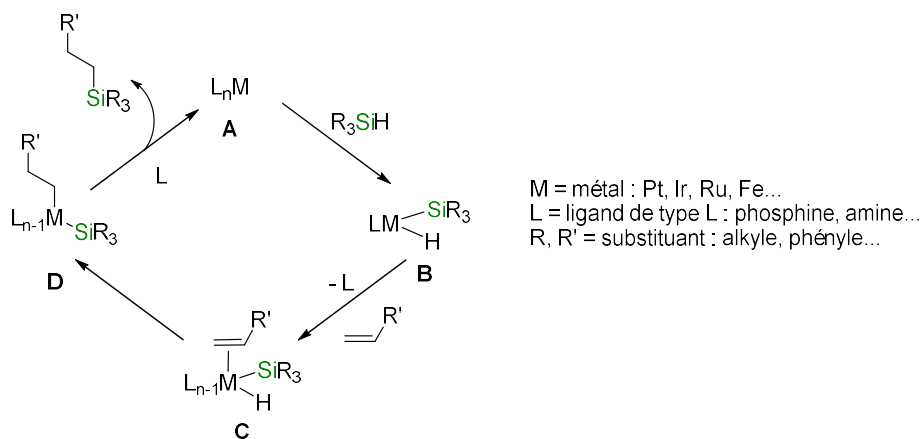


Figure I-9 : Mécanisme d'hydrosilylation des alcènes proposé par Chalk et Harrod.

Par la suite, la réduction des alcènes avec les hydrosilanes a été étudiée par beaucoup de groupes différents, que ce soit en utilisant des catalyseurs comportant des complexes de métaux de transition,^[22-28]

des catalyses avec des nucléophiles et des électrophiles^[29,30] ou encore avec des radicaux.^[31,32] Certains groupes de recherches ont également essayé d'obtenir les produits de réduction des alcènes avec une sélectivité de type Markovnikov.^[33,34] C'est le cas par exemple du groupe de Komine qui utilise du palladium (0) pour réduire des alcènes appauvris par un groupement électroattracteur (nitrile, ester, nitro...) et obtient sélectivement le produit de réduction Markovnikov.^[35]

La réduction des insaturations C=C a également été étendue aux alcynes car elle permet une approche puissante et économique en atomes pour former des composés vinylés d'intérêt.^[36] Les produits saturés qui résultent de ces réactions sont utiles pour des oxydations de type Tamao-Fleming (Figure I-10, **A**),^[37] des substitutions électrophiles ou des couplages au palladium de type Hiyama (Figure I-10, **B**).^[38] Mais la réduction des liaisons C=C n'est pas le seul type de liaison que peuvent réduire les hydrosilanes. En effet, on retrouve une variété importante de groupements fonctionnels qui peuvent réagir avec les hydrosilanes (Figure I-11). Par exemple, on retrouve la réduction de groupements azotés comme les imines^[39] et les nitriles^[40] mais également, celle de phosphines.^[41] Enfin, la réduction des liaisons de type C=O est très étudiée et on l'observe pour des groupements carbonyles comme les aldéhydes, les cétones et même les esters et les amides.^[42-46]

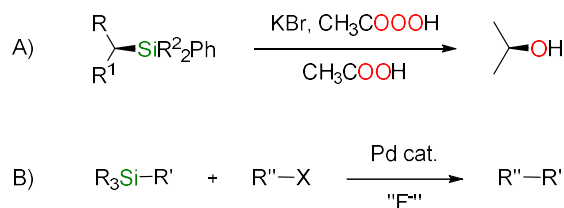


Figure I-10 :A) Oxydation d'un organosilane en alcool par Tamao-Fleming.^[37] B) Réaction de couplage entre un organosilane et d'un halogénure par Hiyama.^[47]

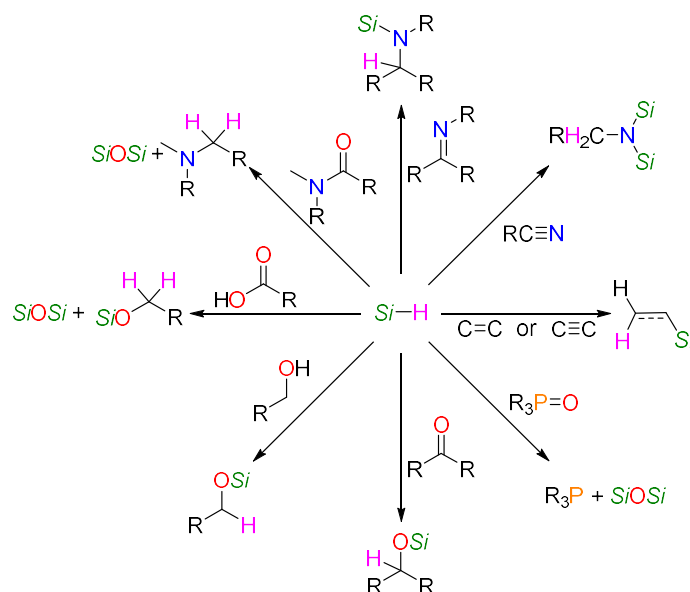


Figure I-11 : Exemples de réductions des groupements fonctionnels avec les hydrosilanes. R = alkyle. Les substituants du silicium ont été omis pour des raisons de clarté.

La réduction des composés carbonyles est une des transformations chimiques les plus importantes en chimie organique. Notamment, la réduction du CO_2 par hydrosilylation commence avec Hirai *et al.* en 1981 avec l'utilisation d'un catalyseur au ruthénium et en générant le formiate de silicium correspondant.^[48] Il obtient cependant des rendements faibles de 14 % en formiate de silicium après 20 h à 100°C . La réduction du CO_2 en méthanol silylé n'a été permise qu'en 1989 grâce à Eisenberg *et al.* avec un complexe d'iridium,^[49] et c'est Ying qui a été le premier à réussir à s'affranchir de l'utilisation de métaux en réduisant le CO_2 en méthanol silylé grâce à des carbènes *N*-hétérocyclique (NHC) et des hydrosilanes di-substitués.^[50] Le CO_2 a également été utilisé comme source de carbone car sa réduction permet de former de l'acide formique qui peut réagir avec des groupements fonctionnels afin d'accéder à des acides, des amides ou même des amines.^[2,51-54]

Une autre utilisation des hydrosilanes à l'échelle du laboratoire est la synthèse de polymères siloxanes qui ont pour intérêts majeurs d'être des huiles lubrifiantes pouvant fortement résister aux hautes températures (plus de 1000°C), de résister aux oxydations, d'avoir une faible tension de surface, d'être perméables aux gaz, d'avoir des propriétés diélectriques excellentes, d'être physiologiquement inertes et d'avoir une résistance à l'humidité.^[55] Cette myriade de qualité ont fait que leur synthèse a été intensément étudié depuis les années 1990. Car bien que les premiers écrits rapportant cette synthèse aient été rédigés en 1950 par le groupe de Curry, il a fallu attendre 40 ans pour que le groupe de Vioux remette ce sujet au goût du jour.^[56-60] Les propriétés des polymères siloxanes leurs valent des applications comme

composants de beaucoup de produits dans l'industrie cosmétique (grâce à leur texture et leur capacité à se mélanger aux alcools, huiles, cires et acides gras)^[61-63] mais ils sont également utilisés comme revêtement de surface hydrophobe, adoucissant pour des tissus^[64,65], lubrifiant,^[66,67] liquide de frein,^[68] inhibiteur de mousse pour diesel,^[69] ou encore surfactant pour peinture.^[55]

De manière analogue, les hydroboranes (R_2BH) sont eux aussi largement utilisés dans le domaine de la chimie. On les retrouve principalement dans des réactions de réduction d'alcènes et d'alcynes avec l'hydroboration de Brown afin d'accéder au produit boré.^[14,70,71] Ces produits borés sont des bons candidats pour faire des couplages de Suzuki et ainsi permettre d'obtenir de nouvelles liaisons C-C.^[72] Il est également possible d'hydrolyser les liaisons B-C pour obtenir les alcools correspondants (ou les carbonyles dans le cas de l'hydroboration d'un alcyne). Par ailleurs, il est intéressant de noter que comme les hydrosilanes, la réduction des insaturations C-C va conduire au produit d'addition anti-Markovnikov. Les hydroboranes sont également capables de réduire les carbonyles comme les aldéhydes, les cétones,^[73,74] les esters^[75] et les amides.^[76,77] Comme pour les hydrosilanes, la réduction du CO_2 grâce aux hydroboranes (à la place de l'hydrogène)^[78] est un sujet qui intéresse les chercheurs.^[79,80] Une différence est toutefois notable, à savoir que dans le cas des hydroboranes, un catalyseur n'est pas nécessaire à température ambiante.^[81,82]

1.4. Utilisation industrielle

Les hydrosilanes et les hydroboranes ont attirés l'intérêt des industriels et ont entraîné une vaste utilisation de ces derniers à plus grande échelle. Comme nous l'avons vu avec les polysiloxanes, de nombreux brevets sont déposés dans de multiples domaines d'applications (huile, automobile, lessives, peintures, revêtements...). Ces réactions sont systématiquement catalysées et un critère important pour qu'elles soient transposées à l'industrie est que le catalyseur doit avoir un faible coût (ou que le produit ait une valeur ajoutée suffisamment forte). Il doit également avoir une grande sélectivité pour éviter toute réaction parasite et une bonne stabilité. Pourtant, aujourd'hui l'utilisation de catalyseurs au platine est encore grandement présente dans l'industrie malgré un coût élevé (environ 23 500€ le kilo en mars 2019).

De plus, les réactions d'hydrosilylation fournissent une variété de matériaux avec des champs d'application diverses comme l'enrobage pour des applications médicales.^[83,84] Ils ont par exemple été utilisés pour rendre inertes des implants biologiques en titane en vue d'une injection sous-cutanée à un patient.^[85] Mais un des aspects principaux de l'utilisation des hydrosilanes dans l'industrie est leur emploi dans l'électronique (e.g. des semi-conducteurs, des transistors ou des circuits imprimés).^[86-88] En effet, l'industrie des semi-conducteurs utilisait environ 300 tonnes de silanes (SiH_4) par an à la fin des années 90.^[89] Plus récemment, l'utilisation des hydrosilanes pour déposer le silicium sur les panneaux photovoltaïques a entraîné une augmentation notable de leur consommation. L'ennui étant que ces

panneaux étaient produits par PECVD (Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma) et qu'avec cette méthode, environ 85% du silicium est perdu. Ainsi, dans une démarche écologique, des études ayant pour but de réduire ces déchets ont été menées.^[90,91]

En revanche, industriellement les hydrosilanes sont peu utilisés en tant que réducteurs car les industriels partent plus généralement des ressources carbonées fossiles auxquelles ils font subir des réactions d'oxydation jusqu'à avoir le composé désiré. Par exemple, pour obtenir de l'acétone et du phénol, les industriels vont utiliser le procédé d'oxydation de Hock (Figure I-12).^[92] Les hydrosilanes en tant que réducteurs sont, malgré cela, utilisés pour la réduction de fonctions insaturées comme au laboratoire^[93] ou lorsque des centres asymétriques doivent être introduits dans le milieu pharmaceutique par exemple.^[38,94] On peut prendre comme exemple la synthèse industrielle de l'éribuline mésylate (aussi appelé Halaven, une molécule active dans la lutte contre le cancer du sein) dont une étape de la synthèse totale utilise un hydrosilane pour réduire une double liaison tout en formant un cycle à 6 centres.^[95]

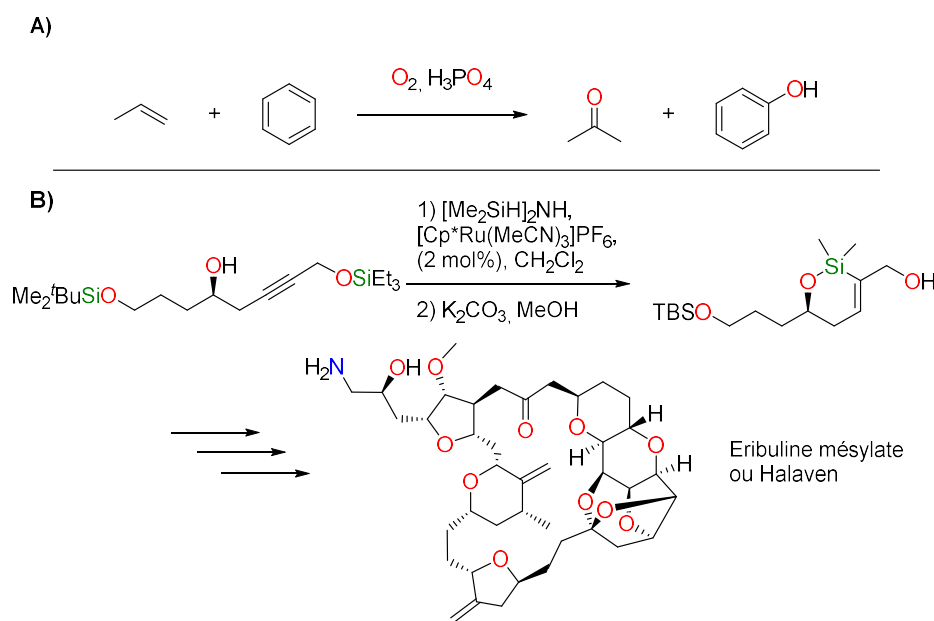


Figure I-12 : A) Synthèse de l'acétone et du phénol selon le procédé de Hock utilisé industriellement. B) Exemple de l'utilisation d'un hydrosilane dans la synthèse totale de l'Halaven.

Comme pour le silicium, l'utilisation d'hydroboranes en tant que réducteurs pour l'industrie est limitée. On les utilise principalement de la même manière qu'en laboratoire pour la synthèse précise de composés pharmaceutiques.^[96] Ils trouvent également une utilisation dans le domaine de l'électronique en

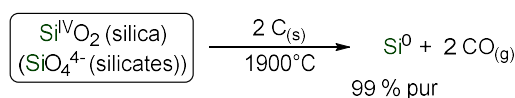
tant que semi-conducteurs, dans les céramiques ou la fabrication d'outils (afin de les durcir et allonger leurs durée de vie).^[97]

1.5. Production des hydrosilanes et des hydroboranes

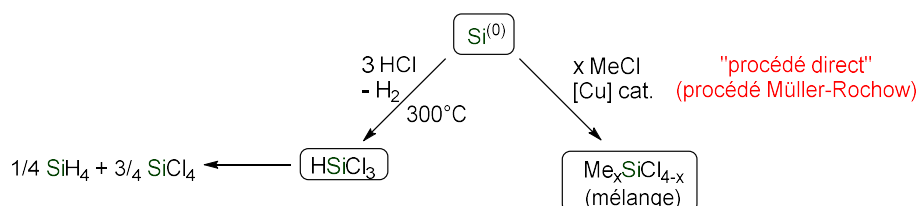
Devant un engouement aussi important pour les hydrosilanes et les hydroboranes, il a fallu être capable de produire ces derniers à grande échelle afin de fournir le monde académique comme le monde industriel (un marché de 1,52 milliard de dollar en 2017).^[98] Le problème est qu'aujourd'hui les hydrosilanes sont produits par une voie très énergivore avec des modifications du degré d'oxydation du silicium qu'il aurait été souhaitable d'éviter. Le procédé résumé dans la Figure I-13 ci-dessous met en avant les différentes voies d'accès aux chlorosilanes et hydrosilanes élémentaires comme le trichlorosilane (HSiCl_3), le méthylchlorosilane (MeHSiCl_2) ou le diméthylchlorosilane (Me_2HSiCl). Leur synthèse commence par un fort traitement thermique (1900°C) de la silice ($\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_2$) sous sa forme naturelle dans le but de la réduire en Si^0 . Ce changement de degré d'oxydation n'est pas facile car la liaison $\text{Si}-\text{O}$ est très robuste, ce qui explique le besoin de la forte température.^[99] Par la suite, Si^0 est réoxydé en présence de chlorométhane (CH_3Cl) via le procédé Müller-Rochow à environ 300°C ou en présence d'acide chlorhydrique à 300°C pour former le trichlorosilane (Cl_3SiH). Enfin, les chlorosilanes obtenus sont fonctionnalisés par des réactifs de type Grignard afin de donner des hydrosilanes plus spécifiques. Ce procédé passe par une étape de réduction du Si^{IV} en Si^0 puis une réoxydation en Si^{IV} qui est une perte d'énergie importante. S'il était possible de fonctionnaliser directement la silice sans passer par Si^0 , un gain d'énergie considérable serait réalisé.

Des études sont aujourd'hui en cours afin de pouvoir accéder à SiCl_4 depuis SiO_2 . Il est connu que la silice, mise en présence d'alcool (*e.g.* catéchol) et de bases (*e.g.* potasse, ammoniacale), donne des dérivés $\text{Si}(\text{OR})_4$ qui sont utilisés par la suite pour des procédés sol-gel.^[100] En parallèle, une étude de 2016 a montré qu'il est possible de transformer les silicates en tétrachlorosilane grâce à de l'acide chlorhydrique.^[101,102] Cette voie rendrait caduque le fait de passer par les étapes rédox énergivores et permettrait de fonctionnaliser directement le tétrachlorosilane en hydrosilanes de spécialité (étape 3, Figure I-13). Pour y parvenir, l'orthosilicate $\text{Si}(\text{OMe})_4$ est chauffé à 110°C sous azote, en présence de 8 équivalents d'acide chlorhydrique gazeux, 4 équivalents l'acétonitrile et de 10 mol% de chlorure de lithium (Figure I-14). L'acétonitrile présent permet piéger le méthanol issu de la réaction en formant un sous-produit imidate de chlore. Une fois dans l'eau, il est théoriquement possible de recycler ce sous-produit pour régénérer l'acétonitrile et relarguer le méthanol.

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



2. Oxydation du Si⁰ en chlorosilanes et hydrosilanes : **oxydation**



3. Préparation des organosilanes de spécialité par une voie de type Grignard

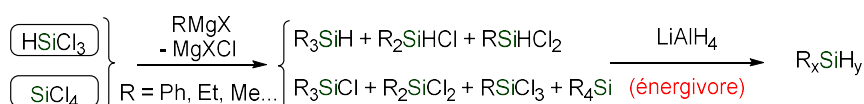


Figure I-13 : Procédé industriel de préparation des hydrosilanes.

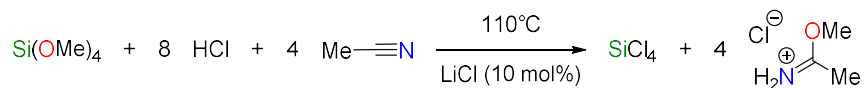


Figure I-14 : Synthèse rédox neutre de SiCl₄ depuis Si(OMe)₄.

La formation d'un hydrosilane à partir d'un chlorosilane est une étape elle aussi très énergivore car elle utilise couramment un hydrure réactif comme LiAlH₄. Ce réducteur présente un potentiel de réduction de -1,5 V (dans le couple Al₂O₃/LiAlH₄ et vs ENH) là où le potentiel de réduction d'un hydrosilane n'est que -0,6 V (dans le couple SiO₂/SiH₄ et vs ENH), ce qui implique que seule une partie de l'énergie libérée par LiAlH₄ se retrouve dans le potentiel rédox de l'hydrosilane. Une partie de cette énergie est donc perdue pour effectuer la synthèse de l'hydrosilane, notamment sous forme de chaleur.

La production de LiAlH₄ passe par des étapes énergivores car ce dernier est synthétisé à partir de l'hydrure de lithium (LiH, produit depuis le lithium métallique sous forte condition de température (600°C))^[103] et du trichlorure d'aluminium (AlCl₃). Par ailleurs, les sels d'aluminium produits lors de l'utilisation de LiAlH₄ ne sont pas recyclables ce qui pose un problème pour leur utilisation à plus grande échelle. Il n'existe donc pas de procédé industriel satisfaisant d'un point de vue énergétique et environnemental pour la production d'hydrosilanes (Figure I-15).

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

2. Synthèse rédox neutre d'hydrosilanes mais génération d'hydrure par LiAlH₄

Figure I-15 : Résumé de la synthèse d'hydrosilanes.

Dans le cas des borohydrures, le borohydrure de sodium (NaBH₄) est le plus courant.^[96] Il est synthétisé industriellement selon la méthode de Schesinger qui consiste à chauffer le triméthoxyborane (B(OCH₃)₃) en présence d'hydrure de sodium (NaH) à 250°C afin de générer du NaBH₄ et du méthanolate de sodium (CH₃ONa) (Figure I-16).^[97] Comme l'hydrure de lithium, l'hydrure de sodium provient du sodium métallique hydrogéné à haute température (370°C).^[103] Le B(OCH₃)₃ quant à lui provient de l'estérification de l'acide borique (B(OH)₃) par l'alcool correspondant en retirant l'excédent d'eau produit de la réaction. Les hydroboranes de « spécialité » utilisés en chimie organique proviennent de la réaction de NaBH₄ avec les insaturations correspondantes.^[104]

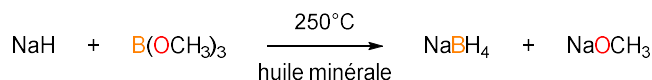


Figure I-16 : Synthèse industrielle des hydroboranes selon la méthode de Schesinger.

En résumé, aujourd'hui, aucune méthode ne permet de synthétiser les hydroboranes et les hydrosilanes de manière écologique et économique en énergie. La nécessité de développer d'autres moyens pour synthétiser ces hydrures ou de synthétiser des équivalents réactionnels de ces derniers se fait donc sentir.

2. Les équivalents d'hydrosilanes et d'hydroboranes

2.1. Le cahier des charges

L'idée d'utiliser un équivalent réactionnel d'un hydrosilane ou d'un hydroborane implique qu'il doit répondre à un certain nombre de critères afin de pouvoir diminuer l'utilisation des hydrosilanes et des hydroboranes voire de les remplacer. Pour ce faire, un critère essentiel à la synthèse de cet équivalent est qu'il doit avoir au moins une partie commune de sa plage de réactivité avec celle de l'espèce à substituer. En effet, si l'équivalent synthétique n'a pas la même réactivité que l'espèce à remplacer, il ne pourra pas

être considéré comme un équivalent. En revanche, il peut être intéressant que cet équivalent ne couvre qu'une partie de la réactivité de l'hydrosilane ou de l'hydroborane car cette différence permet d'accéder à des sélectivités différentes. On peut imaginer, par exemple, un équivalent d'hydrure de bore permettant la réduction de carbonyles comme les aldéhydes, les cétones ou les esters mais ne réagissant pas avec les amides et les alcènes contrairement aux hydroboranes (*e.g.* 9-BBN) ^[105] qui réduisent toutes ces espèces (Figure I-17).

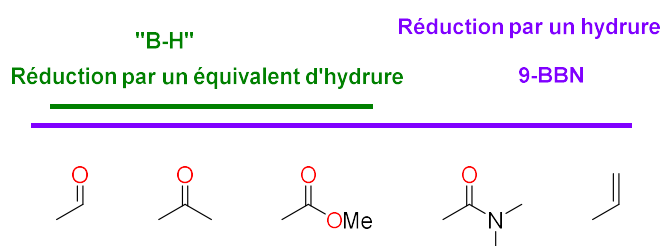


Figure I-17 : Exemple de différences de réactivité recherchée entre un hydrure (9-BBN) et un substitut.

Une autre condition importante que doit valider l'équivalent d'hydrure est que sa synthèse ne doit pas être énergivore de manière à ce que sa production soit durable, c'est-à-dire viable énergétiquement et économiquement. Effectivement, l'aspect environnemental lié à la production d'énergie n'est pas à négliger et doit être un critère pour la production d'équivalents d'hydrure. Dans le cadre de la préparation des hydrosilanes, s'il est possible de remplacer l'étape énergivore de formation de l'hydrosilane avec l'utilisation de LiAlH_4 (dans le cadre d'une synthèse redox neutre) par l'utilisation d'un donneur d'hydrure renouvelable, le bilan énergétique de la synthèse des hydrosilanes s'en trouverait grandement amélioré (Figure I-18).

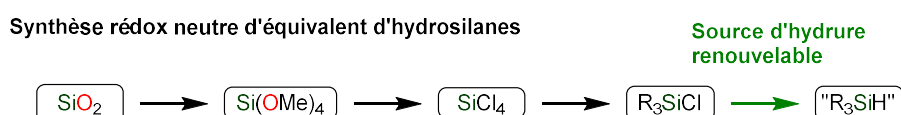


Figure I-18 : Concept d'une synthèse redox neutre pour la synthèse d'équivalents d'hydrosilanes.

Un dernier aspect requis pour obtenir un équivalent satisfaisant est la recyclabilité de ce dernier. Il doit être produit à partir d'une source d'hydrure renouvelable afin de ne pas être en manque de matière première d'une part et les coûts associés à sa synthèse ne doivent pas être trop élevés d'autre part. Si les sous-produits générés lors de la réaction ne peuvent pas être recyclés, alors la conséquence directe (à plus ou moins long terme), sera l'épuisement de la ressource avec en parallèle l'augmentation de son prix ; ce qui aura pour effet de déséquilibrer l'aspect économique de l'équation. La solution est donc d'avoir des

possibilités de recyclage des sous-produits. En résumé, un équivalent synthétique (ici, d'un hydrure) doit être facile à former dans des conditions douces, réactif et renouvelable (Figure I-19).

Cahier des charges d'un équivalent synthétique

✓ Renouvelable ✓ Réactif ✓ Économe en énergie

Figure I-19 : Résumé des trois concepts nécessaires à la production d'un équivalent synthétique.

2.2. Exemple du dérivé du cyclohexa-1,4-diène

La première fois que le terme « d'hydrosilylation par transfert » (c'est-à-dire les réactions permettant d'obtenir les mêmes produits qu'une réaction d'hydrosilylation mais sans l'utilisation d'hydrosilanes) a été employé, se trouve dans le travail de Studer *et al.* en 2001. Le but de cette étude était de remplacer les hydrures d'étain toxiques, par une autre source d'hydrure (ici un équivalent d'hydrosilane) pour des réactions de réduction radicalaires (ici une hydrosilylation).^[106,107] L'idée était d'utiliser des dérivés du cyclohexa-1,4-diène (1,4-CHD) substitués par un groupement méthyle et un groupement silyle afin de copier le comportement des hydrures d'étain en faisant des réactions de déshalogénéation, de désoxygénation ou de cyclisation radicalaire. Ces réactions sont effectuées en présence d'un initiateur de radicaux (AIBN, 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile)) et génèrent, en présence d'un accepteur de radical, comme un alcène ou un alcyne, des produits d'hydrosilylation radicalaire (Figure I-20). Par exemple, 1,4-CHD silylé **I** réagit avec l'alcène **II** en présence d'AIBN dans un tube scellé dans l'hexane à 85°C pour générer le produit d'hydrosilylation radicalaire **III** avec un rendement de 55 %. De même, l'alcyne vrai **IV** dans les mêmes conditions donne le produit d'hydrosilylation **V** avec un rendement de 73 % majoritairement sous la forme de l'isomère Z. Cette sélectivité s'explique par le fait que les radicaux vinyliques formés lors du mécanisme sont linéaires. Ainsi, lorsque le radical vinyle vient récupérer le H' du dérivé 1,4-CHD, les substituants se positionnent de manière à former l'isomère Z majoritairement.

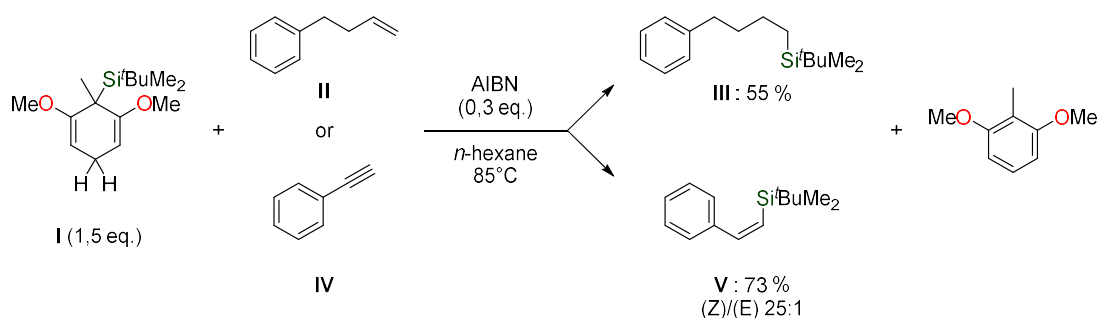


Figure I-20 : Exemples de réactions d'hydrosilylation par transfert d'un alcène et d'un alcyne par le 1,4-CHD silylé **I**.

En plus de réduire les insaturations C=C par voie radicalaire, le dérivé 1,4-CHD silylé peut, dans des conditions plus dures, réduire également la fonction carbonyle des aldéhydes et des cétones (Figure I-21).^[108] De manière analogue aux alcènes et alcynes, le 1,4-CHD silylé **I** est mis en présence de l'aldéhyde **VI** et d'un initiateur de radical (ici le peroxyde de di-tert-butyle, DTBP) dans l'hexane avec un chauffage fort à 140°C afin de générer l'éther silylé **VII** avec un rendement quasi-quantitatif. Le même procédé est appliqué en présence de la cétone **VIII** et l'éther silylé correspondant **IX** est isolé à 62%. Il est toutefois notable que ces réactions ne fonctionnent pas avec les aldéhydes aromatiques. En effet, des essais ont été réalisés pour réduire le benzaldéhyde mais le produit de départ a été presque intégralement récupéré. Selon les auteurs, le radical benzylique généré par l'addition du radical silyle est trop stabilisé par le cycle aromatique pour arracher efficacement H[•].

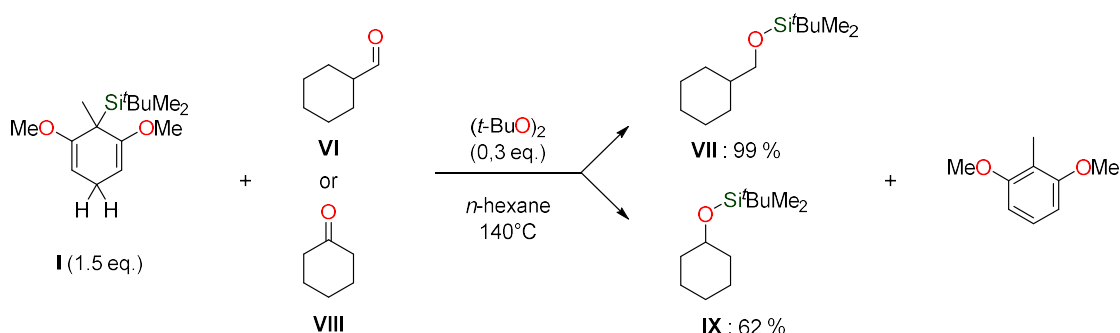


Figure I-21 : Exemples d'hydrosilylation radicalaire d'un aldéhyde et d'une cétone par le 1,4-CHD **I**.

Cependant, il est raisonnable de considérer ces réactions comme des réactions d'hydrosilylation par transfert puisque les produits obtenus sont les mêmes que si un hydrosilane avait été utilisé. Cette solution permet de s'affranchir du problème d'activation de la liaison Si-H par un radical alkyle.

Un autre exemple d'hydrosilylation par transfert qui utilise les dérivés de 1,4-CHD silylé a été présenté par Oestreich et Simonneau en 2013.^[109] Dans leur étude, l'équivalent d'hydrosilane est utilisé non pas pour faire des réactions par voie radicalaire mais pour faire des réactions d'hydrosilylation par voie ionique. Les dérivés du 1,4-CHD silylés utilisés par Oestreich (Figure I-22) sont plus simples que ceux utilisés par Studer car ils sont moins substitués. Par conséquent, lorsque le composé **X**, qui est un liquide dans les conditions normales de pression et de température (CNTP, température = 20°C, pression = 1 bar), est mis en présence de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (BCF) dans le dichlorométhane on observe la libération de triméthylsilane (Me_3SiH) gazeux en même temps que de benzène.

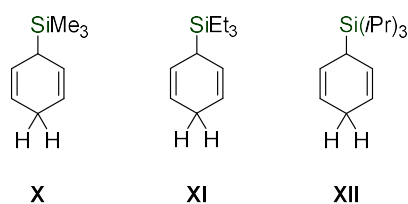
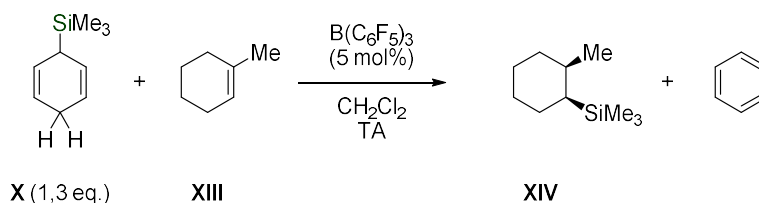


Figure I-22 : Dérivés du 1,4-CHD utilisés par Oestreich et Simonneau.

Lorsqu'un alcène est ajouté au milieu, il est réduit en l'organosilane correspondant par Me_3SiH . Par exemple dans ces conditions, l'alcène **XIII**, est transformé en **XIV** avec un rendement de 87 % (Figure I-23). Il est important de noter que l'influence du groupement R sur le silicium est significative car lorsque la même réaction est réalisée avec le précurseur du triéthylsilane (Et_3SiH) **XI**, une baisse de réactivité est observée. La réaction a toujours lieu mais est plus lente que lors de l'utilisation de **X**. A fortiori, l'utilisation du précurseur du triisopropylsilane (TIPS, $i\text{Pr}_3\text{SiH}$) **XII** qui a un groupe silyle stériquement très encombré ne donne pas le produit d'hydrosilylation mais la formation du TIPS est quand même observée.

Figure I-23 : Hydrosilylation par transfert de **XIII** catalysée par le BCF. TA = température ambiante.

Dans une étude postérieure à ces travaux, Oestreich et Simonneau ont tenté d'expliquer par des calculs théoriques de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) le mécanisme d'hydrosilylation par transfert catalysée par BCF (Figure I-24).^[110] Il se compose de deux cycles catalytiques imbriqués l'un dans l'autre ayant tous deux BCF en commun. Le 1^{er} cycle commence par la coordination réversible de l'hydrogène du 1,4-CHD silylé au BCF (à gauche sur la Figure I-24). Cette coordination entraîne la formation de l'intermédiaire **XV** qui existe sous forme de deux mésomères, ce qui stabilise cette étape. Le borohydrure $[\text{H}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ réduit ensuite rapidement le cation silylium en hydrosilane et libérant par la même occasion l'aromatique comme force motrice de cette réaction. L'hydrosilane fraîchement généré entre dans le second cycle en se coordonnant au BCF (à droite sur la Figure I-24). Il va alors pouvoir agir comme dans une réaction d'hydrosilylation classique, c'est-à-dire que l'adduit **XVI** formé avec le catalyseur possède une acidité de Lewis plus importante que dans le silane libre et va ainsi plus facilement réagir avec l'insaturation présente dans le milieu pour former le

carboxonium de silyle **XVII**. Ce carboxonium possède un atome de carbone très électrophile, l'anion borohydure présent dans le milieu va alors réagir rapidement avec celui-ci pour donner le produit d'hydrosilylation.

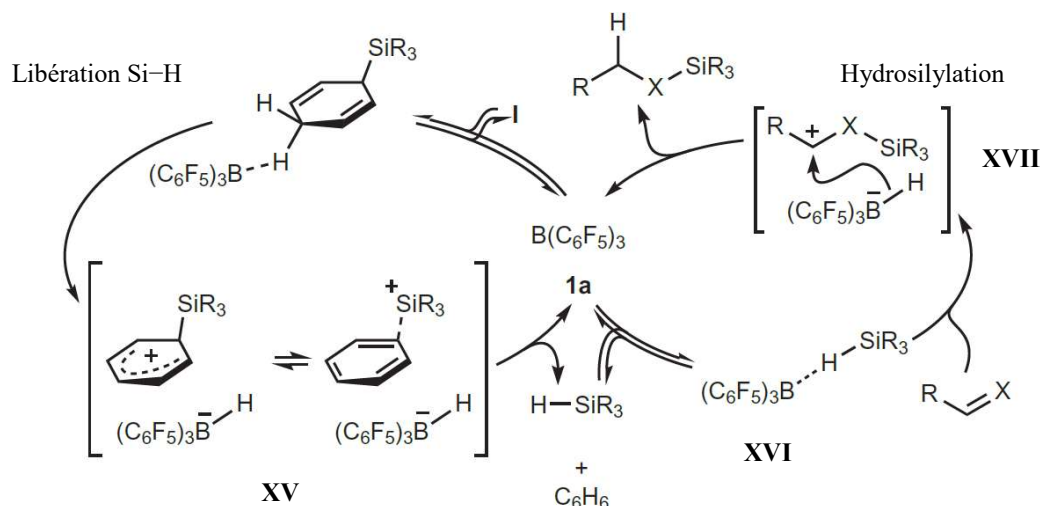


Figure I-24 : Mécanisme proposé pour l'hydrosilylation par transfert ionique catalysée par BCF.^[110]
 X = O ou NR

C'est pourquoi, la transposition de cette réaction à tout substrat réactif avec les hydrosilanes catalysée par BCF est envisageable et produit la même réactivité avec les 1,4-CHD puisqu'ici aussi, un hydrosilane est libéré dans le milieu. Ainsi, d'autres groupements fonctionnels ont été testés comme des alcynes, des imines et des cétones dans les conditions de réactions proches de celle des alcènes (Figure I-25). Sans surprise, la réduction des alcynes non terminaux est excellente avec un rendement de 96 % (Réaction 1, Figure I-25), mais lorsqu'il s'agit des imines ou des cétones, leur pouvoir coordinant bloque la réaction car elle se ligande au BCF (formation de liaison σ) qui est acide au sens de Lewis et empêchent donc la réaction (Réactions 2 et 3, Figure I-25).^[111] Un simple passage dans le benzène et une température plus élevée afin d'augmenter l'énergie de la réaction permet de surpasser cette déconvenue.

Dans d'autres travaux, Oestreich et Simonneau ont continué à travailler sur l'hydrosilylation par transfert des alcools en appliquant le même raisonnement.^[112] C'est à dire que dans des conditions catalytiques en BCF, **X** va se décomposer en benzène et triméthylsilane puis ce dernier va réagir spontanément avec le substrat alcoolique afin de générer l'éther silylé et de l'hydrogène (Réaction 4, Figure I-25). Les conditions opératoires de cette catalyse diffèrent légèrement des conditions précédentes car elle se fait dans le dichlorométhane, à 0°C et a un rendement de 89% pour l'octanol. Cette température

plus basse est nécessaire car avec des alcools secondaires, les produits de sur-réduction peuvent être observés avec la formation produits désoxygénés.

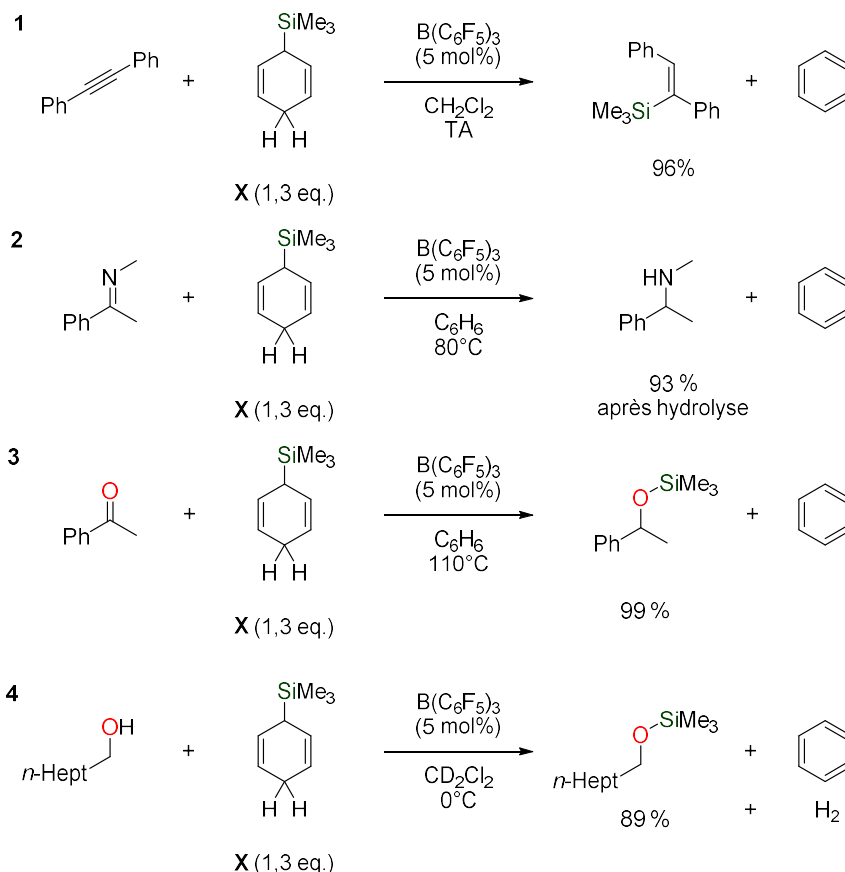


Figure I-25 : Hydrosilylation par transfert d'alcynes, d'imines et de cétones catalysée par BCF.

Notons toutefois que toutes ces réductions grâce à l'hydrosilylation par transfert sont effectuées avec des dérivés du 1,4-CHD silylé et que ces derniers sont synthétisés à partir des 1,4-CHD qui sont déprotonés par une base forte ($\text{pK}_a > 40$) comme le *tert*-butyllithium ($^t\text{BuLi}$) ou le *sec*-butyllithium ($^s\text{BuLi}$) en présence d'un additif comme le tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) à basse température (-78°C) (partie de gauche, Figure I-26). A l'organolithien qui résulte de cette réaction est ajouté le chlorosilane permettant d'obtenir le 1,4-CHD silylé correspondant. Par exemple, pour obtenir **X**, il faut utiliser le chlorotriméthylsilane. Par ailleurs, un des sous-produits obtenus lors des réactions d'hydrosilylation par transfert avec des 1,4-CHD silylé est le benzène, et, mis à part sa toxicité avérée (il est reconnu comme cancérigène), le benzène est très difficilement recyclé de par sa grande stabilité (stabilisation du benzène grâce à son aromatisation de $35,8 \text{ kcal/mol}$).^[113] En effet, pour recycler le

benzène en 1,4-CHD, il doit subir une réaction de Birch qui repose sur l'utilisation de sodium métallique dans l'ammoniaque liquide à basse température (partie supérieure, Figure I-26). Le sodium métallique est très réducteur car il possède un potentiel rédox E^0 (Na^+/Na) égal à $-2,71$ V (vs ENH à pH = 0) et est coûteux à régénérer. En effet, la régénération du sodium métal requiert un traitement thermique à 800°C , l'utilisation du sodium métal n'est donc pas viable énergétiquement.

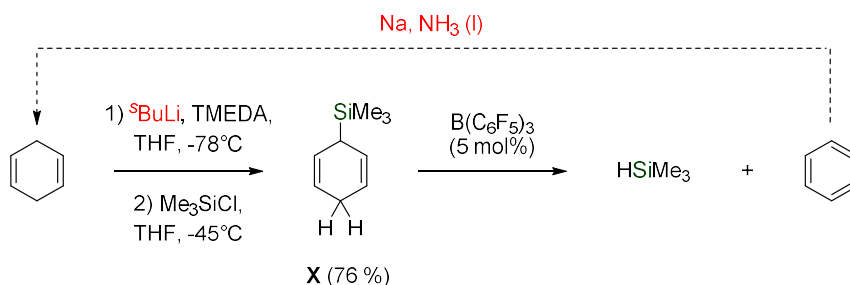


Figure I-26 : Résumé de la synthèse du 1,4-CHD silylé X et recyclage énergivore du benzène.

Ces deux étapes posent problème dans l'idée de remplacement des hydrosilanes par des équivalents d'hydrosilanes satisfaisants car ils ne remplissent pas le cahier des charges. En effet, l'utilisation du $t\text{-BuLi}$ et du sodium métallique pose des problèmes sur les concepts d'économie d'énergie lors de la synthèse du réactif et, si on se prive de la réduction de Birch afin de limiter les coûts énergétiques, alors le sous-produit généré (ici le benzène) n'est plus recyclable. Ces observations s'expliquent par le fait que Simonneau et Oestreich n'ont pas essayé de faire ces équivalents d'hydrosilanes dans un but d'économie d'énergie mais dans un but pratique qui est de remplacer le triméthylsilane (gazeux sous des conditions normales de pression et de température). Enfin, récemment, Oestreich a travaillé sur l'utilisation de dérivés cyclohexa-1,3-diènes comme équivalents d'hydrosilane et leur application sur les réductions de double liaisons, mais les chemins réactionnels des dérivés cyclohexa-1,3-diènes sont exactement les mêmes et les problèmes de recyclabilité aussi.^[114]

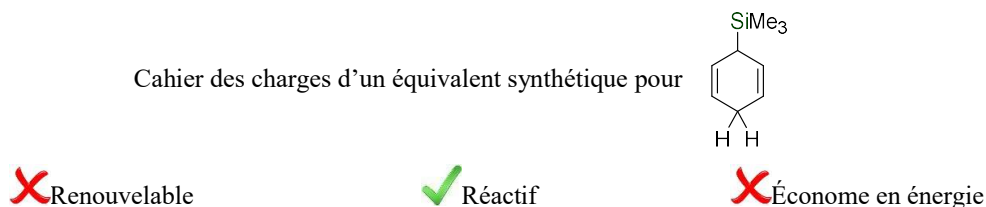


Figure I-27 : cahier des charges pour avoir un équivalent hydrosilane satisfaisant appliqué aux dérivés de 1,4-CHD silylés.

2.3. Exemple du formiate de silicium

Un exemple récent d'équivalents d'hydrosilanes est l'utilisation de formiates de silicium (HCO_2SiR_3).^[115] La démarche provient de l'idée d'utiliser une source d'hydrure renouvelable : l'acide formique. Effectivement, l'acide formique peut être obtenu de manière renouvelable par électroréduction à 2 protons et 2 électrons du CO_2 (sur une électrode de palladium déposée sur un fil de palladium) dont le rendement faradique est proche de 100 % (Figure I-28).^[116,117] Le CO_2 quant à lui peut être considéré comme renouvelable car il est majoritairement issu de l'activité anthropique (comme vu dans la partie 1.3) et est aujourd'hui un déchet non utilisé.

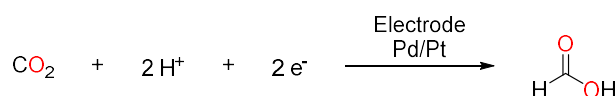


Figure I-28 : Synthèse de l'acide formique depuis le CO_2 par électroréduction.

De plus, les formiates de silicium HCO_2SiR_3 ont un potentiel de réduction intéressant pour réduire les liaisons C–O puisqu'il se situe entre -0.35 V et -0.25 V vs ENH (Figure I-29). Ce potentiel suffisant pour la réduction des liaisons C–O est intéressant car il est à la fois suffisamment éloigné du potentiel de réduction de ces dernières pour que la réaction soit quantitative (e.g. $E^0(\text{HCO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{OH}) = 0,13\text{ V}$) mais à la fois suffisamment proche pour limiter une perte d'énergie non nécessaire (comme avec l'utilisation de LiAlH_4 dont le potentiel se situe vers -1.5 V vs ENH). Le potentiel est donc suffisant pour réduire les liaisons C–O mais trop important et perd de l'énergie lors de ces réductions sous forme de chaleur.

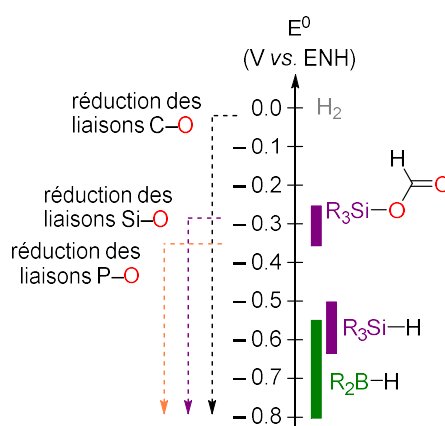


Figure I-29 : Potentiel de réduction standard calculé des formiates de silicium par rapport aux hydrosilanes et hydroboranes (base de calcul : B3LYP-D3(BJ)/6-31G*).²

² Calculs effectués au laboratoire par Emmanuel Nicolas

Les formiates de silicium ont donc été synthétisés au laboratoire afin d'étudier leur réactivité en tant qu'équivalents d'hydrosilanes. Pour ce faire l'acide formique a été mis en présence de chlorosilane (R_3SiCl) et d'une base (Et_3N) dans l'éther à $0^\circ C$ pendant une nuit afin de générer le formiate de silicium correspondant (Figure I-30). Cette voie permet d'obtenir des produits avec des rendements moyens (aux alentours de 60 %). Le traitement de la réaction est simple et consiste en une filtration afin de retirer les sels suivi d'une distillation fractionnée du produit.^[115]

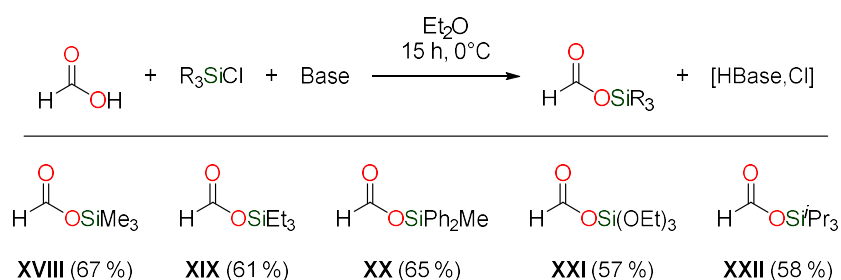


Figure I-30 : Voie de synthèse et rendements des formiates de silicium.

Une étude de la réactivité de ces formiates vis-à-vis des aldéhydes a par la suite été considérée. La réduction de ces dernières est quantitative dans des conditions douces (Figure I-31). Le benzaldéhyde **XXIII** est mis en présence de formiate de silicium **XIX** et du complexe de ruthénium $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (triphos = 1,1,1-Tris(diphénylphosphinométhyle)éthane) à $70^\circ C$. En 30 min., la conversion de **XXIII** est totale et le rendement en éther silylé correspondant **XXIV**, quantitatif. Il est intéressant de noter que le seul sous-produit de cette réaction est le CO_2 gazeux. Une simple filtration sur silice du mélange réactionnel permet d'obtenir le formiate de silicium pur. Par ailleurs, rappelons que le CO_2 libéré peut être recyclé en acide formique (précurseur des formiates de silicium) par électroréduction à 2 protons et 2 électrons du CO_2 .

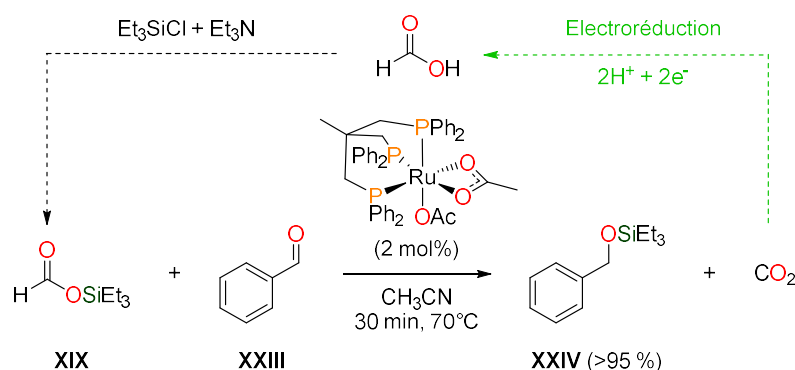


Figure I-31 : Réaction du formiate de silicium XIX avec l'aldéhyde XXIII catalysée avec un complexe de ruthénium (II).

L'influence du formiate de silicium sur la réaction a également été étudiée. Lorsque la gêne stérique induite par les groupements alkyles des formiates de silicium est suffisamment faible, la réaction est totale (Figure I-32). Même dans le cas du dérivé diphenylméthyle **XX** qui possède deux groupements phényles, l'éther silylé **XXVI** est formé quantitativement. En revanche, lorsque l'équivalent synthétique du TIPS **XXII** est utilisé, la gêne stérique est trop importante et empêche la réduction de l'aldéhyde. Par ailleurs, lorsque le dérivé alkoxyasilane **XXI** est utilisé (un encombrement stérique similaire au dérivé TES **XIX**), seulement 10 % de produit silylé **XXVIII** est observé par RMN après 2 h de réaction. En effet, l'atome de silicium étant plus acide au sens de Lewis (car les trois atomes d'oxygènes appauvrissent le silicium en électrons), sa réactivité est diminuée. Ceci indique que les effets stériques comme les effets électroniques influent sur la réactivité du formiate de silicium. Ces influences stériques et électroniques sont visibles en faisant varier les substituants R du formiate de silicium mais également ceux du substrat car les essais de réduction de l'acétophénone n'ont pas été probants.

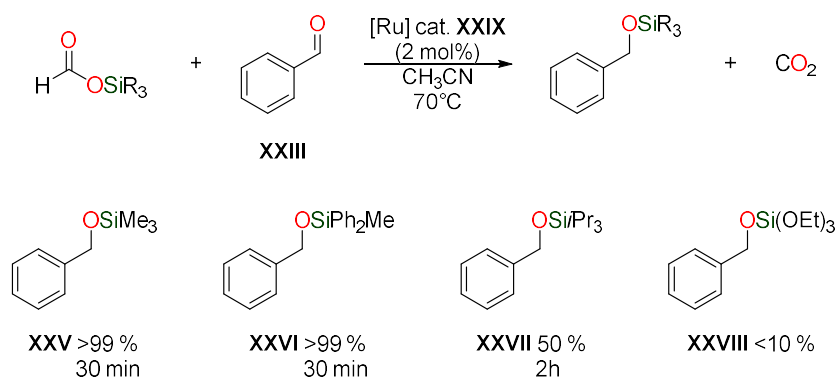


Figure I-32 : Influence des substituants du formiate de silicium sur sa réactivité.

Le mécanisme probable de la réaction est décrit à partir catalyseur possible [(Ru(κ^1 -OCHO)(κ^2 -OCHO)(κ^3 -triphos)] **XXIX** qui subit une décarboxylation afin de générer l'hydruide de ruthénium **XXX** (Figure I-33). Le carbonyle (ici le benzaldéhyde) va alors s'insérer dans la liaison Ru–H afin de générer l'alcoolate de ruthénium **XXXI**. C'est alors que la silylation de l'alcoolate de ruthénium a lieu via l'état de transition de la transmétallation **XXXII** afin de générer le complexe **XXXIII**. Notons que c'est lors de cette étape de transmétallation avec le silicium que la gêne stérique liée au groupement méthyle de PhCOMe bloque la catalyse car la barrière d'activation est beaucoup trop importante (18,3 kcal/mol pour le benzaldéhyde vs 33,6 kcal/mol pour l'acétophénone); il s'agit ici de l'étape cinétiquement déterminante. Enfin, l'éther silylé coordonné au ruthénium est libéré et permet de régénérer le catalyseur de départ **XXIX**.

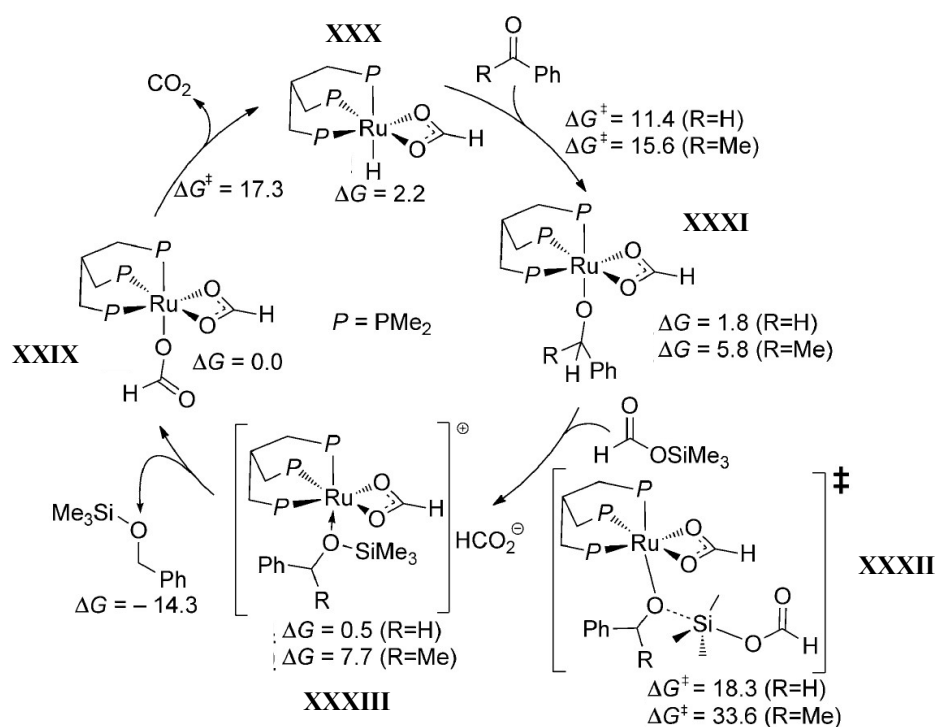


Figure I-33 : Mécanisme réactionnel proposé pour l'hydrosilylation par transfert de silane dans le cas du benzaldéhyde et de l'acétophénone avec les formiates de silicium.^[115] Energies de Gibbs données en kcal/mol.

Ce mécanisme montre que l'on passe par la formation d'un hydruide de ruthénium qui est l'acteur de la réduction plutôt que par la libération d'un hydrosilane dans le milieu qui pourrait réagir avec les substrats. Il s'agit donc d'un équivalent d'hydrosilane (puisque le même produit d'hydrosilylation est obtenu) et non un hydrosilane « caché » à l'intérieur d'un autre groupement comme dans le cas des

dérivés 1,4-CHD d'Oestreich.^[109] Les formiates de silicium ont donc tout pour répondre au cahier des charges établi car ils sont renouvelables (issus de l'acide formique), économiques en énergie (faible différence entre leur potentiel de réduction et celui du substrat) et se comportent comme des hydrosilanes.

2.4. Exemple des formiates de bore

Il n'existe aujourd'hui qu'un seul exemple d'utilisation des formiates de bore comme équivalents d'hydroboranes.^[118] Cet exemple provient de l'extension de travaux concernant l'utilisation des formiates de bore comme catalyseurs pour la déshydrogénation de l'acide formique en H₂ et CO₂ dans la thématique du stockage de l'énergie.^[119] L'idée de ces travaux réalisés au laboratoire est d'utiliser ces mêmes formiates de bore non pas pour la déshydrogénation de l'acide formique mais pour la dismutation du groupement formiate afin de former du méthanol borylé et ainsi accéder à une voie indirecte de réduction du CO₂ en méthanol (Figure I-34).

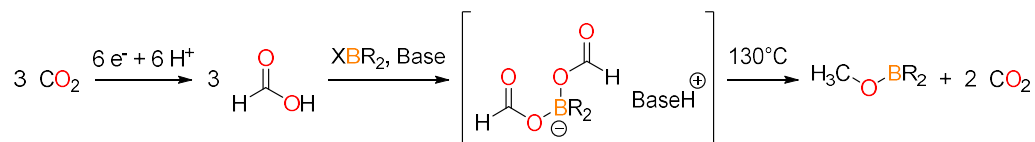


Figure I-34 : Synthèse du méthanol borylé à partir du le CO₂ avec des formiates de bore.

Ces formiates de bore sont synthétisés à partir des halogénoboranes (XBR₂, X = halogène et R = alkyle) en présence d'une base afin de générer le bis formiate de bore correspondant. La combinaison de plusieurs groupements alkyles a été testée notamment le dicyclohexylchloroborane (Cy₂BCl) et le 9-iodo-9-borabicyclo[3.3.1]nonane (BBN-I) avec diverses bases comme la triéthylamine (Et₃N), la base de Hünig (diisopropyléthylamine, DIPEA), la tricyclohexylphosphine (Cy₃P), la dibenzylamine (Bn₂N) et la 2,2,6,6-tétraméthylpiperidine (TMP). De ces combinaisons ressortent les conditions opératoires optimisées suivantes : le bis formiate **XXXIV** de bore est chauffé à 130°C pendant 4,5 h dans l'acétonitrile afin de produire 50% de méthanol borylé **XXXV** (Figure I-35).

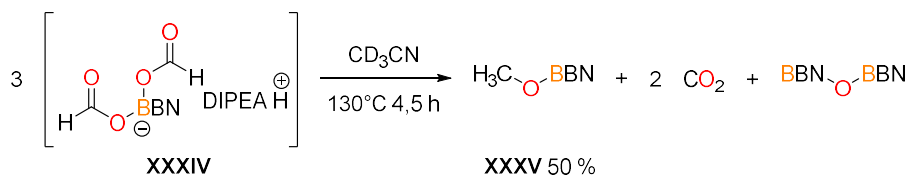


Figure I-35 : Conditions opératoires optimisées pour la dismutation du formiate de bore en méthanol borylé.

Lors de l'étude précédente sur la déshydrogénation de l'acide formique, une étude mécanistique théorique a été réalisée. Il en est résulté qu'en partant du formiate de bore, un groupement formiate se décoordine du bis formiate de bore pour générer le mono formiate de bore (Figure I-36). Le formiate libéré se décarboxyle alors lors de sa coordination par l'hydrure à la lacune du bore et permet de générer en même temps *in situ* un hydroborane dans le milieu. C'est cet hydroborane qui induit la déshydrogénation de l'acide formique.

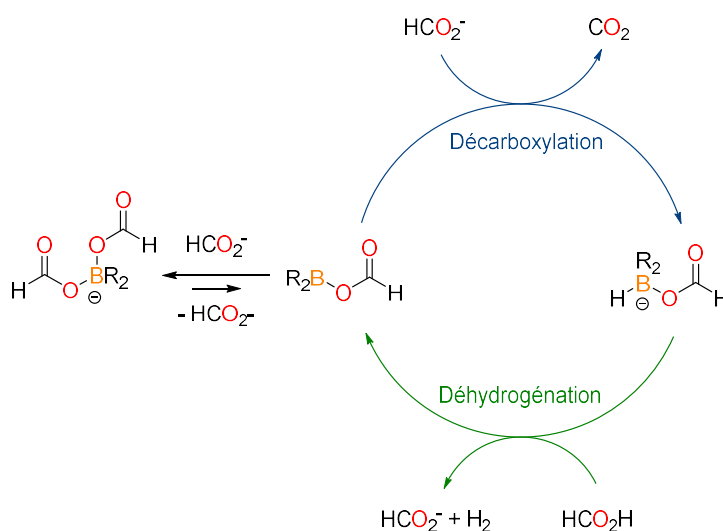


Figure I-36 : Résumé du mécanisme réactionnel de déshydrogénation de l'acide formique.^[19]

La formation de cet hydroborane dans le milieu pourrait alors, comme dans le cas des 1,4-CHD silylés, ouvrir la voie à une chimie d'hydroboration. Des tests sur des aldéhydes ont donc été réalisés et se sont avérés concluants puisqu'en présence de deux équivalents de bis formiate de bore **XXXIX**, quelques aldéhydes ont été réduits en alcools borylés correspondants avec des rendements satisfaisants (entre 80 % et 99 %, Figure I-37).

Le problème avec ces bis formiates de bore est que lorsque l'on essaye de réduire des insaturations plus robustes qu'un aldéhyde, une compétition entre la dismutation de des formiates et la réduction du substrat va avoir lieu. En effet, dès lors qu'on descend à 1 :1 équivalent de bis formiate avec les aldéhydes, le rendement en **XXXVI** chute à 67 %. C'est pour cette raison que deux équivalents sont nécessaires pour la réduction des aldéhydes et que la réduction de liaisons plus robustes est difficilement envisageable dans ces conditions car la ismutation va prendre le pas. Il faut donc optimiser ces équivalent d'hydroboranes afin d'élargir le champs des possibles des formiates de bore.

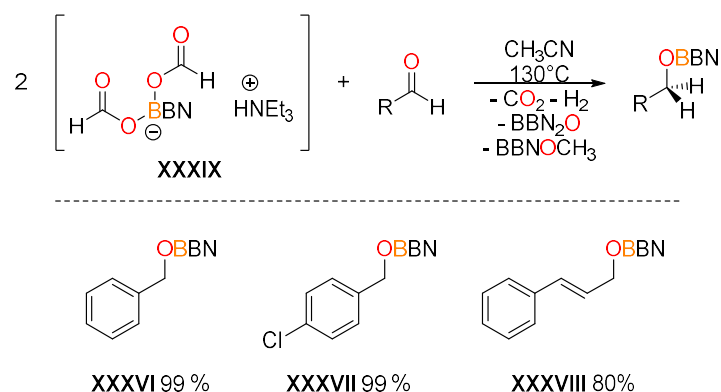


Figure I-37 : Réduction des aldéhydes avec les bis formiates de bore.

3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons vu les enjeux énergétiques au niveau mondial ainsi que l'importance de l'utilisation des réducteurs afin de pouvoir traiter nos déchets carbonés pour un recyclage efficace et dans l'optique d'une économie d'atomes. Parmi ces réducteurs, nous nous sommes particulièrement intéressés aux hydrosilanes et hydroboranes. Les hydrosilanes ont connu un intérêt croissant depuis les années 1960 et sont aujourd'hui grandement utilisés. Ils sont utiles non seulement grâce à leur pouvoir réducteur puissant permettant de réduire des insaturations variées (liaisons C–O, C–N, C–C, P–O mais aussi N–N ou N–O)^[39–46] mais également pour leur champs d'application étendu (on les retrouve dans les lubrifiants, la médecine, le bâtiment...)^[83–85] Les hydroboranes ne sont pas en reste eux non plus car ils sont utilisés également comme réducteurs de liaisons insaturées trouvent des applications dans l'électronique,^[86–88] la pharmaceutique ou la fabrication d'outils.^[38,94]

Cependant, nous avons vu que la production de ces espèces réductrices était fortement énergivore par les traitements thermiques mis en jeu (synthèse du Si⁰ à partir de SiO₄ avec un traitement à 1900°C) ou l'utilisation de réactifs trop énergétiques (dans le cas de la synthèse de NaBH₄ ou d'un hydrosilane via un procédé redox neutre). La nécessité de développer des équivalents d'hydrosilanes qui soient recyclables, économes en énergie et réactifs est donc nécessaire et a donné lieu à de multiples travaux. Parmi eux, on retrouve les travaux de Studer *et al.* qui a utilisé pour la première fois le terme d'hydrosilylation par transfert en utilisant des dérivés de 1,4-CHD silylés qui tiraient leur réactivité de la réaromatization du cycle.^[106] Puis Oestreich *et al.* ont réutilisé ce concept en synthétisant des dérivés de 1,4-CHD qui libèrent un hydrosilane en présence de BCF.^[109,110,112] Ces composés libèrent donc un hydrosilanes mais génèrent le benzène comme sous-produit.

Une autre démarche, décrite par Cantat *et al.*, consiste à utiliser une source d'hydrure renouvelable (l'acide formique) afin de générer des formiates de silicium qui se comportent comme des équivalents d'hydrosilanes.^[115] Ces formiates de silicium ont une réactivité analogue aux hydrosilanes pour la réduction des aldéhydes mais contrairement aux 1,4-CHD silylés, le sous-produit généré de la réaction est le CO₂ qui peut être recyclé en acide formique par électroréduction à 2 protons et 2 électrons. De plus, si une voie de synthèse rédox neutre est utilisée, ces formiates de silicium peuvent être synthétisés d'une manière économique en énergie (Figure I-38).

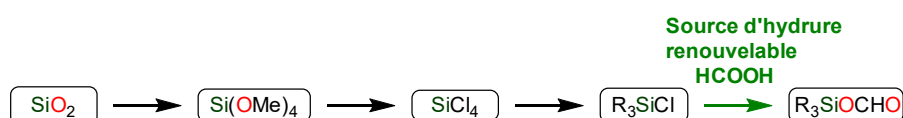


Figure I-38 : Synthèse rédox neutre pour la synthèse de formiates de silicium.

Par analogie, avec les formiates de silicium, l'utilisation des formiates de bore comme équivalents d'hydroboranes a été considérée par le groupe de Cantat pour la réduction d'aldéhyde.^[118,119] Il a été montré que ces formiates de bore passent intermédiairement par la libération d'un hydroborane et on peut donc leur imaginer une réactivité proche de celle des hydroboranes.

4. Objectifs de la thèse

Il existe donc des méthodes permettant de recourir à des équivalents d'hydrosilanes satisfaisants grâce aux formiates de silicium. En outre, les critères de renouvelabilité de ces derniers et leur synthèse économe en énergie étant remplis, l'intérêt réactionnel de ces composés se pose alors naturellement (Figure I-39). En effet, la simple réduction des aldéhydes n'est pas la seule réaction effectuée par les hydrosilanes et s'il n'est pas grave que les formiates de silicium n'aient pas exactement le même champs d'action que les hydrosilanes, il faut étudier leur réactivité.

Cahier des charges d'un équivalent synthétique pour

✓ Renouvelable

? Réactif

✓ Économe en énergie

Figure I-39 : Remplissage du cahier des charges par les formiates de silicium.

Fort de ce constat, nous nous intéresserons, dans le chapitre 1, à l'utilisation des formiates de silicium comme équivalents d'hydrosilanes dans la réaction de couplage déshydrogénant catalysée au ruthénium et démontrerons le rôle clef du catalyseur par une étude mécanistique.

Le chapitre 2 fera l'objet de la recherche et de l'utilisation d'un catalyseur moins onéreux que le ruthénium (le fer) pour cette réaction ainsi que le développement d'une nouvelle voie de synthèse plus pratique des formiates de silicium.

Le chapitre 3 détaillera l'utilisation d'un ligand participatif pour permettre la réduction des cétones par les formiates de silicium l'utilisation d'un complexe de ruthénium (II). Une étude mécanistique permettra notamment de mieux cerner les réactions mises en jeu.

Enfin, le chapitre 4 transposera ce concept de ligand participatif à l'utilisation des formiates de bore comme équivalents d'hydroboranes pour la réduction des cétones catalysées au ruthénium. De nouveaux formiate de bore seront également présentés ainsi et leurs synthèses seront détaillées.

5. Références

- [1] M. North, *What Is CO₂? Thermodynamics, Basic Reactions and Physical Chemistry*, Elsevier B.V., **2014**.
- [2] T. Cantat, C. Das Neves Gomes, C. Villiers, M. Ephritikhine, P. Thuéry, O. Jacquet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *51*, 187–190.
- [3] R. Sanderson, in *Chem. Bond. Bond Energy*, **1976**, pp. 177–191.
- [4] I. O. Chemistry, *Ind. Org. Chem.* **2008**, 1–13.
- [5] J. J. H. Pijpers, K. Sung, S. Y. Reece, D. G. Nocera, T. D. Jarvi, A. J. Esswein, J. A. Hamel, *Science* **2011**, *334*, 645–648.
- [6] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15729–15735.
- [7] K. Miyamoto, *Renewable Biological Systems for Alternative Sustainable Energy Production*, Osaka, **1997**.
- [8] M. Aresta, *Carbon Dioxide: As Chemical Feedstock*, **2010**.
- [9] K. A. Andrianov, *Organic Silicon Compounds (Kremniyorganicheskiye Soedineniya)*, SSTPH, **1955**.
- [10] F. Clarke, *The Data of Geochemistry*, **1924**.
- [11] Yu-Ran Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, **2007**.
- [12] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246–252.
- [13] C. Pape, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1872**, *222*, 35.
- [14] H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5694–5695.
- [15] H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2582–2588.
- [16] P. R. Rablen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4648–4653.
- [17] R. Hofmann, M. Vlatković, F. Wiesbrock, *Polymers (Basel)*. **2017**, *9*, 534.
- [18] L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 188.
- [19] J. L. Speier, R. Zimmerman, J. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2278–2281.
- [20] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21.
- [21] F. De Angelis, N. Re, A. Sgamellotti, G. Giorgi, *Futur. Gener. Comput. Syst.* **2004**, *20*, 781–791.
- [22] A. Marinetti, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5861–5864.
- [23] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974–979.
- [24] H. Maciejewski, B. Marciniak, I. Kownacki, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *597*, 175–181.
- [25] R. Takeuchi, N. Tanouchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *2*, 1319–1320.
- [26] B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2374–2390.
- [27] J. Y. Corey, X. H. Zhu, *Organometallics* **1992**, *11*, 672–683.
- [28] E. Barnea, M. S. Eisen, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 855–899.
- [29] Y. S. Song, B. R. Yoo, G. H. Lee, I. N. Jung, *Organometallics* **1999**, *18*, 3109–3115.
- [30] H.-U. Steinberger, C. Bauch, T. Müller, N. Auner, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1223–1227.
- [31] S. Amrein, A. Studer, *Chem. Commun.* **2002**, *2*, 1592–1593.
- [32] J. C. Walton, A. Studer, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 794–802.
- [33] M. Zaranek, P. Pawluc, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9865–9876.
- [34] E. W. Bennett, P. J. Orenski, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 137–144.
- [35] N. Komine, M. Abe, R. Suda, M. Hirano, *Organometallics* **2015**, *34*, 432–437.
- [36] B. M. Trost, Z. T. Ball, *Synthesis (Stuttg.)*. **2005**, 853–887.
- [37] I. Fleming, H. E. Plaut, D. C. Parker, P. E. J. Sanderson, R. Henning, *J. Chem. Soc.* **1995**, 317–337.
- [38] M. Fujita, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4629–4630.
- [39] J. M. Blackwell, E. R. Sonmor, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2002**, *2*, 3921–3923.
- [40] N. Gandhamsetty, J. Jeong, J. Park, S. Park, S. Chang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7281–7287.
- [41] H. C. Wu, J. Q. Yu, J. B. Spencer, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4675–4678.
- [42] B. Marciniak, J. Gulinski, W. Urbaniak, Z. W. Kormetka, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, **1992**.

- [43] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 349–358.
- [44] S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 498–504.
- [45] J.-F. Carpentier, V. Bette, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *6*, 913–936.
- [46] O. Riant, N. Mostefaï, J. Courmarcel, *Synthesis (Stuttg.)* **2004**, 2943–2958.
- [47] T. Hiyama, in *Met. Cross-Coupling React.* (Eds.: F. Diederich, P.J. Stang), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **1998**, pp. 421–453.
- [48] H. Koinuma, F. Kawakami, H. Kato, H. Hirai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 213–214.
- [49] T. C. Eisenschmid, R. Eisenberg, *Organometallics* **1989**, *8*, 1822–1824.
- [50] S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322–3325.
- [51] X. Frogneux, O. Jacquet, T. Cantat, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1529–1533.
- [52] T. Fujihara, T. Xu, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 523–527.
- [53] O. Jacquet, X. Frogneux, C. Das Neves Gomes, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2127–2131.
- [54] O. Jacquet, C. Das Neves Gomes, M. Ephritikhine, T. Cantat, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2934–2937.
- [55] H. Maciejewski, A. Wawrzyńczak, M. Dutkiewicz, R. Fiedorow, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *257*, 141–148.
- [56] J. W. Curry, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1686–1689.
- [57] J. W. Curry, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1308–1309.
- [58] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, J. M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics* **1993**, *12*, 454–462.
- [59] B. Boury, R. J. P. Corriu, D. Leciercq, P. H. Mutin, J. M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics* **1991**, *10*, 1457–1461.
- [60] M. A. Brook, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8458–8469.
- [61] D. Krzysik, *Silicon Containing Care Cosmetic Composition*, **1994**, US 5288482.
- [62] D. Halloran, S. Daunheimer, *Hair Treatment With Blended Silicones*, **1994**, US 5290545.
- [63] R. Thimineur, F. Traver, V. Valkenburgh, *Personal Care Compositions Containing Polyalkylsiloxane Copolymers*, **1997**, US 5626857.
- [64] K. Lowrey, *Laundry Detergent Composition*, **2001**, EU 1120458.
- [65] J. Adams, C. Jones, M. Maxwell, *Fabric Softening Compositions*, **2001**, WO 096510.
- [66] I. H. Alberts, W. Grape, *Lubricating Oil Preparations*, **1987**, US 4652386.
- [67] G. Koerner, D. Schaefer, *Crude Oil With a Depressed Pour Point*, **1990**, US 4894175.
- [68] E. Groenhof, D. Romenesko, R. Streu, *Silicone Brake Fluid Having Reduced Air Solubility*, **1987**, US 4640792.
- [69] R. Spiegler, M. Kreup, S. Sibling, *Use of Organofunctionally Modified Polysiloxanes for Defoaming Diesel Fuel*, **1993**, DE 4343235C1.
- [70] H. C. Brown, P. A. Tierney, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1552–1558.
- [71] J. V. Obligacion, P. J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15–34.
- [72] A. Suzuki, *Heterocycles* **2010**, *80*, 15–43.
- [73] C. C. Chong, R. Kinjo, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3238–3259.
- [74] V. L. Weidner, C. J. Barger, M. Delferro, T. L. Lohr, T. J. Marks, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1244–1247.
- [75] D. Bézier, G. T. Venkanna, L. C. M. Castro, J. Zheng, T. Roisnel, J. B. Sortais, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1879–1884.
- [76] H. Nohira, T. Yamakawa, M. Masaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2730–2734.
- [77] A. Bhanu Prasad, J. Kanth Bhaskar, M. Periasamy, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 4628–4628.
- [78] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259–272.
- [79] S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *2*, 8872–8873.
- [80] G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1796–1797.
- [81] H. Stachowiak, J. Kaźmierczak, K. Kuciński, G. Hreczycho, *Green Chem.* **2018**, *20*, 1738–1742.
- [82] J. L. Lortie, T. Dudding, B. M. Gabidullin, G. I. Nikonov, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8454–8459.
- [83] P. Bujak, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, V. Maurel, I. Wielgus, A. Pron, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8895–8999.

- [84] T. J. Barnes, K. L. Jarvis, C. A. Prestidge, *Ther. Deliv.* **2013**, *4*, 811–823.
- [85] H.-H. Moretto, M. Schulze, G. Wagner, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**, pp. 675–708.
- [86] B. A. Kamino, T. P. Bender, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5119–5130.
- [87] W. J. I. DeBenedetti, Y. J. Chabal, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2013**, *31*.
- [88] S. Chatterjee, R. Carter, L. Oakes, W. R. Erwin, R. Bardhan, C. L. Pint, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10893–10902.
- [89] P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1999**, 815–822.
- [90] P. Briand, B. Alban, H. Chevrel, D. Jahan, *Method For Recycling Silane*, **2011**, US 2011 0011129 A1.
- [91] M. A. Kreiger, D. R. Shonnard, J. M. Pearce, *Resour. Conserv. Recycl.* **2013**, *70*, 44–49.
- [92] W. Jordan, H. van Barneveld, O. Gerlich, M. Kleine-Boymann, J. Ullrich, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**, pp. 503–518.
- [93] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Org. Prep. Proced. Int.* **2007**, *39*, 523–559.
- [94] B. Kammermeier, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**, pp. 329–354.
- [95] A. Bauer, in *J. Teknol. Inf. Dan Komun. STMIK ProVisi Semarang*, **2016**, pp. 209–270.
- [96] U. Wietelmann, M. Felderhoff, P. Rittmeyer, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2016**, pp. 1–39.
- [97] R. J. Brotherton, C. J. Weber, C. R. Guibert, J. L. Little, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**, pp. 237–255.
- [98] *Silane - Global Market Outlook*, **2017**.
- [99] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**, pp. 637–669.
- [100] A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *Organometallics* **1988**, *7*, 1165–1171.
- [101] J. M. Roberts, D. V. Eldred, D. E. Katsoulis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 1813–1818.
- [102] N. Z. Burns, P. S. Baran, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2854–2867.
- [103] P. Ehrlich, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Elsevier, **1963**.
- [104] D. S. Matteson, in *Chem. Met. Bond* (Ed.: F.R. Hartley), John Wiley & Sons L, **1987**, pp. 307–409.
- [105] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, N. M. Yoon, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1778–1791.
- [106] S. Amrein, A. Timmermann, A. Studer, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2357–2360.
- [107] A. Studer, S. Amrein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3080–3082.
- [108] S. Amrein, A. Studer, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3559–3574.
- [109] A. Simonneau, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11905–11907.
- [110] A. Simonneau, M. Oestreich, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 816–822.
- [111] S. Keess, A. Simonneau, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 790–799.
- [112] A. Simonneau, J. Friebel, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 2077–2083.
- [113] J. P. Mercier, P. Goddard, E. Maréchal, *Chimie Organique : Une Initiation*, **2001**.
- [114] W. Yuan, P. Orecchia, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10390–10393.
- [115] C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14096–14100.
- [116] B. I. Podlovchenko, E. A. Kolyadko, S. Lu, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *373*, 185–187.
- [117] X. Lu, D. Y. C. Leung, H. Wang, M. K. H. Leung, J. Xuan, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 836–849.
- [118] C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5680–5685.
- [119] C. Chauvier, A. Tlili, C. Das Neves Gomes, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2938–2942.

Partie II : SILICIUM

Chapitre 1 : Silylation des liaisons O-H par couplage décarboxylant et déshydrogénant des alcools avec les formiates de silicium catalysée au ruthénium

1. Introduction

La silylation des fonctions hydroxyles (les liaisons O–H) est une transformation importante dans différents domaines de la chimie comme la chimie organique ou la chimie des matériaux. On la retrouve dans les procédés sol-gel pour la fabrication de matériaux vitreux ou de composés chimiques (comme des réactifs ou des catalyseurs),^[1-3] mais également dans la chimie organique pour la protection de fonctions hydroxyles.^[4] C'est la raison pour laquelle de nombreux agents de silylation avec des groupes silylés aux propriétés stériques et électroniques variées ont été rendus disponibles commercialement. Effectivement, la synthèse totale de produits naturels est très demandeuse de conditions de stéréosélectivité et chimiosélectivité afin de protéger certaines fonctions chimiques en ignorant d'autres.^[5,6] Enfin, les éthers silylés trouvent également leur utilité en chimie analytique car ils sont généralement plus volatils, plus stables thermiquement et moins polaires que leurs parents alcools. Ainsi, les composés organiques sont dérivatisés pour analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et/ou par spectrométrie de masse (MS).^[7]

La protection des alcools par des groupements silylés, on a souvent recours à l'utilisation des chlorosilanes. Effectivement, les éthers silylés sont synthétisés à partir d'un alcool et d'un chlorosilane (R_3SiCl) ou parfois d'un triflate silylé ($R_3Si-OTf$) en présence d'une quantité stœchiométrique d'une base de Brønsted, permettant la déprotonation de l'alcool (Figure II-1).^[8,9] Cependant, malgré la facilité à mettre en place ces protocoles et les bons rendements qui leurs sont associés, leur utilisation génère systématiquement, en proportion stœchiométrique, un équivalent de sel (par exemple $Et_3N \cdot HCl$). L'élimination de cet équivalent de sel qui pourrait gêner des réactions ultérieures nécessite des étapes de purifications (lavage à l'eau notamment et/ou colonne chromatographique par exemple). Ces étapes sont parfois inenvisageables car le composé peut se dégrader en milieu basique ou même être sensible à la présence d'eau dans le milieu. Des méthodes alternatives à l'utilisation de ces chlorosilanes ont donc été étudiées et l'emploi d'hydrosilanes afin de réaliser des couplages déshydrogénants s'est développée.

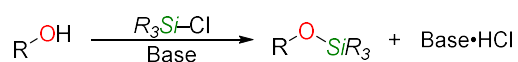


Figure II-1 : Synthèse classique des éthers silylés à partir d'alcools et de chlorosilanes.

Bien qu'il existe des donneurs de groupe triméthylsilyl (TMS) comme le bis(triméthylsilyl)acétamide (BSA)^[10] ou le *N*-triméthylsilylimidazole (TMSIM),^[11] les hydrosilanes ont

pour avantage important de libérer uniquement un sous-produit gazeux (l'hydrogène) lors de leur utilisation. Ainsi, il ne reste dans le milieu, en plus du produit désiré, que le catalyseur nécessaire à la réaction (Figure II-2).

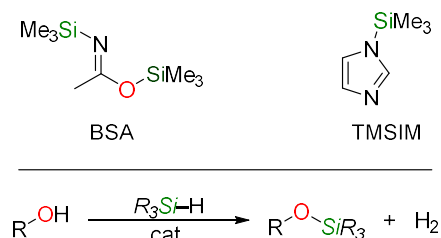


Figure II-2 : Exemples d'agents silylants (haut). Réaction de couplage déshydrogénant avec un alcool (bas).

2. Etat de l'art sur le couplage déshydrogénant des alcools

L'utilisation des hydrosilanes pour silyler les liaisons O-H a d'abord été développée pour outrepasser les limitations des chlorosilanes et permettre la silylation des liaisons O-H dans des milieux neutres et/ou sans générer de sels. Le premier exemple de couplage déshydrogénant sur un alcool a été réalisé en 1989 par Crabtree *et al.* avec l'utilisation d'un catalyseur à l'iridium (Figure II-3).^[12] Selon les auteurs, le métal sur lequel deux alcools sont coordonnés (**I**) réagit avec un équivalent d'hydrosilane en perdant un de ses ligands méthanol, permettant ainsi la coordination de l'hydrosilane pour former **II**. L'alcool coordonné peut alors subir une transmétallation du métal vers le silicium pour produire l'oxonium silylé et l'hydrure métallique **III**. En présence du proton de l'oxonium, l'hydrure métallique va immédiatement réagir pour former le complexe hydrogéné **IV** et l'éther silylé correspondant. La présence de méthanol permet alors la libération de l'hydrogène et la régénération de l'espèce active **I**. Les auteurs ont étendu ce concept en 1992 en ajoutant le nickel à la liste des métaux permettant de faire cette réaction.^[13] En 1998, Brookhart *et al.* ont travaillé sur les intermédiaires clefs du mécanisme avec leur identification par résonance magnétique nucléaire (RMN). L'utilisation d'un complexe de fer a permis de déterminer les causes de désactivation du système catalytique.^[14] Les auteurs en ont déduit l'importance de la nature de l'alcool. Si l'alcool est trop nucléophile, il désactive le catalyseur en restant coordonné au métal et si l'alcoolate est trop basique, il peut déprotoner l'hydrogène coordonné au métal et régénérer la forme inactive du catalyseur. Sawamura *et al.* ont, quant à eux, travaillé sur des complexes de cuivre en 2005 et d'or en 2009 pour effectuer ce couplage,^[15,16] mais c'est le groupe de Sadow qui a utilisé des complexes de zinc pour venir protéger des diols avec l'utilisation de dialkylsilanes (R₂SiH₂).^[17] Ces exemples représentent les premières avancées majeures et ne sont qu'un échantillon de toutes les

contributions faites par différents auteurs. En effet, par la suite, beaucoup d'autres métaux ont été utilisés et le couplage déshydrogénant des alcools est un sujet de recherche encore actif aujourd'hui.^[18-20]

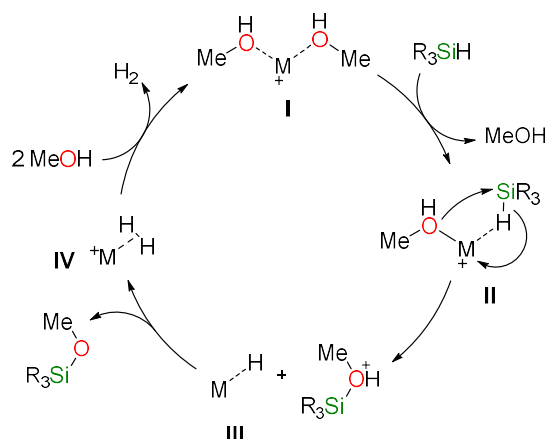


Figure II-3 : Mécanisme d'hydrosilylation des alcools proposé par le groupe de Crabtree.^[12]

Parallèlement à l'utilisation des métaux de transition pour le couplage déshydrogénant des alcools, l'utilisation de composés du groupe principal a également été considérée. Bien qu'étudié dans les années 1980,^[21] il a fallu attendre 1999 pour que le groupe de Piers développe un système efficace et pratique en utilisant le BCF comme acide de Lewis (AL).^[22] Parallèlement, Yamamoto *et al.* ont utilisé le triphénylborane ($B(C_6H_5)_3$) pour la même réaction.^[23] Dans le cas d'un acide de Lewis comme le BCF, l'hydrosilane peut se coordonner au catalyseur et accentuer le caractère hydrure de l'hydrosilane pour former **V** (Figure II-4, mécanisme A). L'alcool vient alors se coordonner au silicium pour former **VI**. La déprotonation de **VI** par l'hydrure organique entraîne la libération de H_2 et de l'éther silylé en régénérant l'acide de Lewis.

Les groupes d'Oestreich et de Grubbs ont préféré utiliser des bases de Brønsted comme catalyseurs avec l'utilisation respectivement de *tert*-butylate de potassium et de soude pour le couplage diastéréosélectif des alcools et des hydrosilanes énantiométriques.^[24,25] L'utilisation de NHC comme base de Lewis (BL) dans le couplage déshydrogénant des alcools est notable et a été réalisée par le groupe de Cui en 2013.^[26] Ces deux types de catalyseurs opèrent selon des mécanismes similaires (Figure II-4, mécanisme B). La base de Lewis va tout d'abord interagir avec le proton alcoolique et générer **VII**. Par la suite, l'hydrosilane vient se lier à l'alcoolate via **Ts1** en formant un intermédiaire Si^- (**VIII**) puis l'hydrure de silicium régénère le catalyseur organique en libérant H_2 et l'éther silylé.

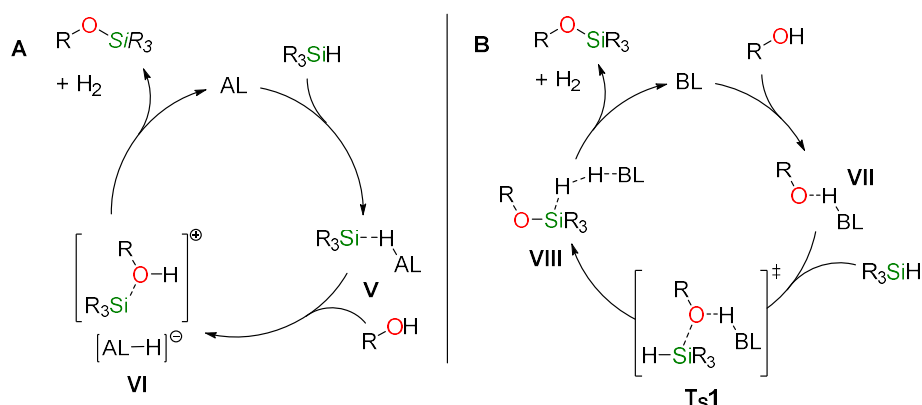


Figure II-4 : Mécanismes catalytiques du couplage déshydrogénant d'un alcool avec un hydrosilane en présence d'un catalyseur du groupe principal A) type acide de Lewis B) type base de Lewis.^[22,26]

En revanche, on peut attribuer deux limitations à l'utilisation des hydrosilanes pour cette réaction. La première est celle présentée lors de l'introduction (voir Partie I, rubrique 1.5), à savoir que leur production est très énergivore, ce qui pose un problème d'un point de vue de la pérennité de cette méthode. La seconde est d'ordre pratique lors de l'utilisation des groupements silylés légers comme le TMS (très utilisé en synthèse organique pour la protection des alcools). En effet le triéthylsilane (Me_3Si-H , TMSH) est pyrophorique et il se présente sous forme gazeuse dans les CNPT. Deux points négatifs dont on peut s'affranchir avec l'utilisation de formiate de silicium en tant qu'équivalent d'hydrosilane.

3. Résultats et discussion

Pour rappel, l'utilisation d'un équivalent d'hydrosilane (le 1,4-CHD silylé) pour le couplage déshydrogénant des alcools a déjà été reportée par l'équipe d'Oestreich mais à l'instar des hydrosilanes, la production de ce dernier est très énergivore (voir Partie I, rubrique 2.2).^[27]

Dans ce chapitre nous allons voir comment utiliser les formiates de silicium comme équivalents synthétique d'hydrosilanes pour le couplage déshydrogénant des alcools à l'aide d'un catalyseur au ruthénium. La synthèse de différents formiates de silicium nous permettra d'étudier l'influence de leurs propriétés sur la réaction. Ensuite une étude du champ d'application de la réaction nous permettra d'évaluer l'efficacité et la sélectivité du couplage. Enfin, une analyse cinétique permettra de déterminer le mécanisme de la réaction et de proposer un chemin réactionnel pour cette dernière. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Clément Chauvier, lors sa thèse au laboratoire.

3.1. Optimisation des conditions réactionnelles et étude de l'influence des groupements silylés

La réaction a été optimisée à partir de la silylation du 4-méthoxyphénol **I-2** en présence du formiate de triéthylsilyle **I-1a** utilisé comme équivalent du triéthylsilane Et_3SiH (Figure II-5). Comme la présence d'un catalyseur est nécessaire pour permettre la décarboxylation du groupement formiate, nous avons fait le choix de garder le catalyseur $[(\text{Ru}(\text{k}^1\text{-OCHO})(\text{k}^2\text{-OCHO})(\text{k}^3\text{-triphos}))]$ utilisé pour la réduction des aldéhydes développé précédemment (voir partie I, rubrique 2.3) car sa réactivité avec les formiates de silicium a été prouvée. L'étude des conditions opératoires a révélé que le solvant n'a que peu d'influence sur la réactivité et que la charge catalytique joue uniquement sur la cinétique de la réaction. En outre, le chauffage est nécessaire pour atteindre un rendement quantitatif. Les conditions opératoires optimisées pour cette réaction ont été retenues comme étant l'ajout du substrat et de 1,2 équivalent de formiate de silicium suivi d'un chauffage à 70°C dans l'acétonitrile avec 1 mol% (pourcentage d'équivalent molaire) de précatalyseur **I-3**. Après 40 min. dans le cas de **I-2**, une conversion totale et un rendement quantitatif en son équivalent silylé **I-2a** ont été observés. Il est toutefois intéressant de noter que des réactivités et des rendements équivalents ont été obtenus dans d'autres solvants comme le tétrahydrofurane (THF), le benzène ou le dichlorométhane (DCM). En parallèle de la formation de l'éther silylé, un dégagement gazeux est constaté qui correspond à l'apparition observée en RMN de H_2 ($\delta_{\text{H}} = 4,57$ ppm dans CD_3CN) et CO_2 ($\delta_{\text{C}} = 125,9$ ppm dans CD_3CN). De plus le composé **I-2a** peut être isolé après filtration du catalyseur sur silice avec un rendement de 97 %. Il est important de noter qu'avec 1 équivalent molaire de **I-1a**, la réaction est également quantitative mais légèrement plus lente (1,5 h au lieu de 30 min). Le léger excès de formiate de silicium (sensible à l'eau) permet de s'assurer (en cas de présence parasite d'eau) que le formiate de silicium est en quantité suffisante pour réagir avec l'alcool. En revanche, en absence de catalyseur, seulement quelques traces de **I-2a** sont détectées ($< 2\%$) après 1,5 h à 70°C . Ce travail représente le premier exemple d'utilisation de formiates de silicium pour la silylation de liaisons O-H.

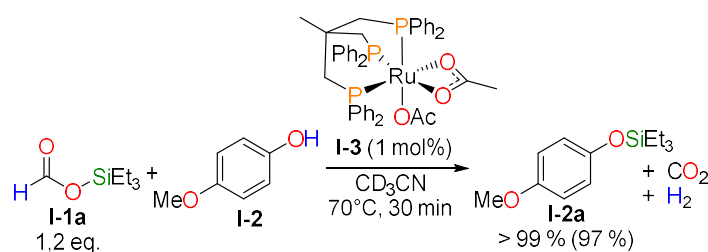


Figure II-5 : Silylation de l'alcool I-2 par couplage déshydrogénant et décarboxylant catalysé au ruthénium. Ce modèle de numérotation formiate silylé (I-1y) + alcool (I-X) donne éther silylé (I-Xy) sera utilisé par la suite pour les autres alcools. (X = un chiffre entier, y = une lettre entre a et j).

Afin d'évaluer l'influence réactionnelle des substituants R sur l'atome de silicium, la silylation du phénol **I-2** a été réalisée avec des formiates de silicium comportant des groupements alkyles et aryles (**I-1b-e**, Figure II-6). Il en résulte que le groupement silyle n'a que peu d'influence sur la réactivité. Toutefois il est important de noter que le groupement TMS, stériquement peu encombré, est efficacement transféré depuis le formiate de triméthylsilyle **I-1b** pour donner le produit **I-2b** avec un rendement quantitatif, en seulement 30 min. Ainsi, le formiate de TMS est bien un équivalent liquide du TMSH (point d'ébullition de 86 °C pour **I-1b** contre 6,7 °C pour le TMSH à pression atmosphérique) comme le 1,4-CHD silylé d'Oestreich.^[28] De manière analogue, les groupements encombrés comme le *tert*-butyldiméthylsilyle (TBDMS) ou le triisopropylsilyle (TIPS) sont également quantitativement transférés depuis leur formiate silylé **I-1d** et **I-1e** sans altérer les conditions optimisées de réaction pour donner les éthers silylés **I-2d** et **I-2e**. L'emploi de TBDMS pour la protection des alcools en chimie organique est très fréquent, du fait de sa stabilité à l'hydrolyse plus importante que le TMS. Cette technique représente donc une bonne alternative à l'utilisation des chlorosilanes dans la chimie des groupements protecteurs. Enfin, l'utilisation d'un formiate de silicium tétraoxygéné **I-1f** conduit à un rendement de 62 % en **I-2f** en 2,5 h qui peut s'expliquer par la redistribution des ligands éthanolate. En effet, les groupements éthanolate portés par le silicium peuvent s'échanger avec les groupements formiates car il s'agit d'une liaison Si-O dans les deux cas. Ces redistributions consomment donc du réactif **I-1f** et la réaction avec l'alcool **I-2** ne peut plus être quantitative.

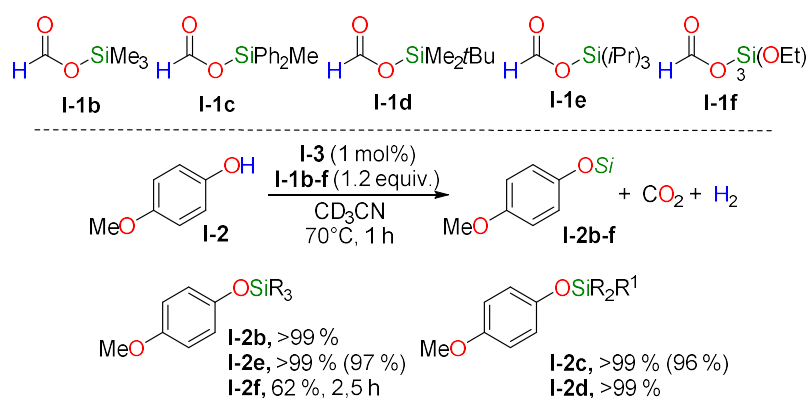


Figure II-6 : Influence des formiates de silicium sur la silylation déshydrogénante avec le phénol I-2. Rendements isolés entre parenthèses. I-2x : éther silylé avec un groupement b) TES c) Ph₂MeSi d) TBDMS e) TIPS f) (OEt)₃Si.

3.2. Champ d'application de la réaction

L'activité catalytique du complexe **I-3** pour la silylation du phénol **I-2** a été évaluée sur d'autres alcools comportant divers groupements fonctionnels afin de déterminer l'étendue de la réaction ainsi que

la chimiosélectivité et la tolérance de cette dernière (Figure II-7). Lorsque le phénol porte une fonction bromée **I-4** ou un groupement benzyloxy **I-5** en position *para* de l'alcool ou encore un résidu diméthylamino **I-6** en position *mé*ta, la réactivité se transpose aisément et les éthers silylés correspondants **I-4b**, **I-5a** et **I-6a** sont obtenus avec d'excellents rendements. Le transfert d'un groupement TBDMS sur le substrat **5** fournit l'éther silylé **I-4d** dans les mêmes proportions qu'a été obtenu **I-4b**. De même, la silylation d'alcools benzylique comme **I-7** ou ceux substitués d'un groupement nitro **I-8** ou iodo **I-9** en *para* génèrent des rendements quasi quantitatifs des éthers silylés correspondants **I-7a**, **I-8a**, et **I-9a**. Il est remarquable que la réaction ne soit en rien gênée par la présence d'halogénures, d'amines tertiaires ou du groupement nitro. Comme pour **I-5**, d'autres formiates de silicium ont été testés pour **I-7** et l'aspect stérique ne joue encore une fois aucun rôle puisque les groupements TMS (**I-7b**), TES (**I-7a**) et TBDMS (**I-7d**) ont tous été transférés quantitativement. Notons tout de même que dans le cas de l'utilisation du 1,4-CHD silylé, le groupement TMS entraîne la désoxygénation de l'éther silylé benzylique **I-7b** et produit ainsi du toluène.^[27]

Les alcools primaires **I-10-16** sont également tous silylés quantitativement après 1 h à 70°C. Par exemple l'alcool **I-16**, en présence de 3,5 équivalents molaires de formiate de silicium **I-1b** donne quantitativement le produit trisilylé **I-16b** après 3 h à 70°C. Cet exemple illustre bien l'intérêt de la dérivation puisque **I-16** étant solide (point de fusion à 193-195°C) sous sa forme alcool, il est alors liquide (point d'ébullition 112°C/1 mmHg) sous sa forme silylée **I-16b** et peut ainsi être analysé par CPG.

Tout comme les alcools primaires, les alcools secondaires sont silylés avec **I-1a** ou **I-1b** avec d'excellents rendements (> 90% pour **I-17-20**). Par exemple, le 1-phenyléthanol **I-17** a été silylé par **I-1a** et le catalyseur **I-3** (2 mol%) permettant d'obtenir l'éther silylé correspondant **I-19a** avec un rendement quantitatif en 1 h. Une réaction supplémentaire de compétition entre **I-19** et l'alcool benzylique **I-7** a révélé que la réaction avec **I-1a** était environ 3 fois plus rapide pour l'alcool primaire que l'alcool secondaire. Cependant, la silylation de l'alcool allylique 1-hexène-3-ol **I-21** avec **I-1a** est obtenue avec le rendement médiocre de 54 % probablement lié à la compétition avec le transfert d'hydrogène 1,3 menant à l'isomérisation en 3-hexanone (observée par ¹H RMN).

L'utilité et le côté pratique de cette méthode pour la synthèse organique a été démontrée avec la silylation chimiosélective de la testostérone **I-23** en 2 h à 70°C. Grâce à la nature gazeuse des sous-produits, l'éther silylé **I-23b** a été isolé avec un rendement de 97 % simplement par filtration sur silice du catalyseur et du léger excès de formiate de silicium polaire et volatil.

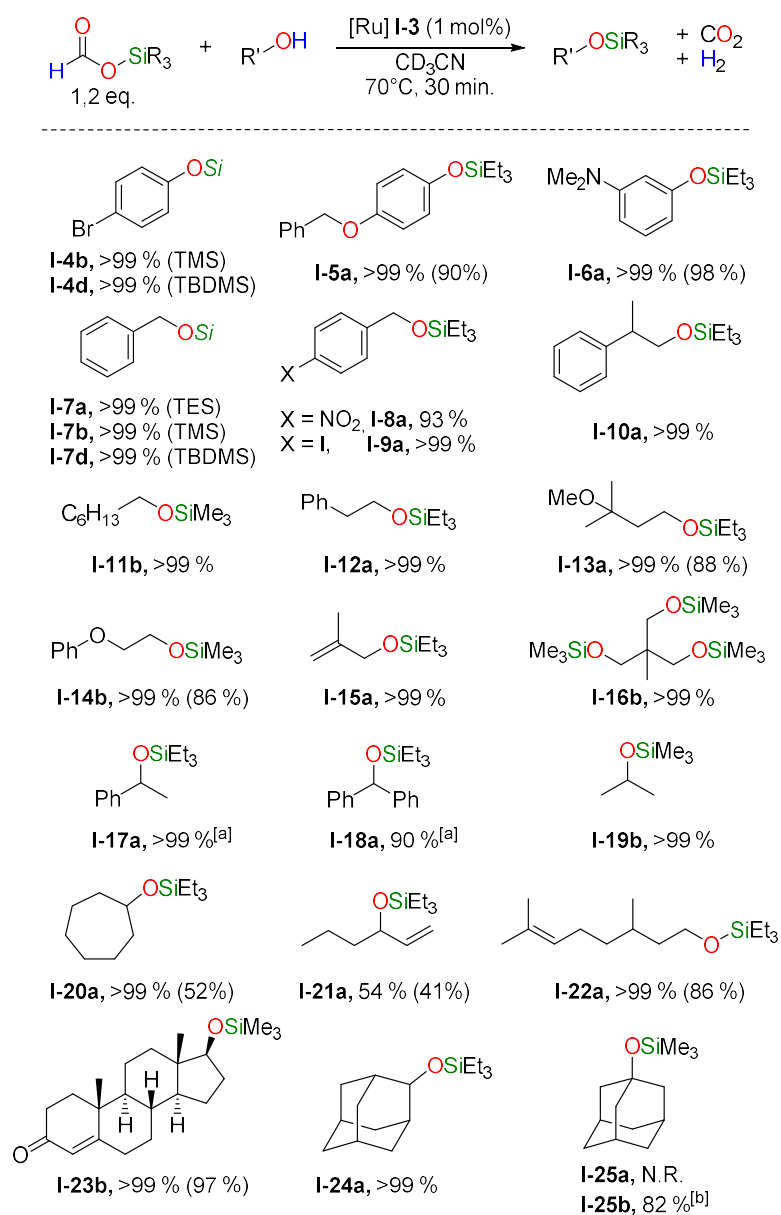


Figure II-7 : Réaction de silylation déshydrogénante par transfert des alcools avec les formiates de silicium. Conditions de réaction : alcool (0,1 mmol); formiate de silicium (0,14 mmol); complexe I-3 (1 mol%); CD₃CN (0,4 mL; 0,2 M); 1 h à 70 °C. Rendements déterminés par RMN ¹H avec le mésitylène (10 µL) comme étalon interne. Rendements isolés entre parenthèses (0,5 mmol) obtenus après purification sur colonne chromatographique. [a] 2 mol% de I-3 utilisé. [b] Rendement déterminé après 5,5 h.

Enfin, le transfert du groupement TES au bicyclic 2-adamantanol **I-24** s'est déroulé sans encombre permettant d'obtenir **I-24a** quantitativement alors que son congénère, le 1-adamantanol **I-25**, est resté

inchangé même sous un chauffage plus intense (100°C pendant 24 h). Le transfert d'un groupement moins encombré comme le TMS sur le 1-adamantanol **I-25** a néanmoins été possible et **I-25b** a été obtenu avec un rendement de 82 % après 5,5 h à 70°C. Ainsi la silylation d'alcools primaires est plus facile que celle des alcools secondaire qui est elle-même plus facile que celle des alcools tertiaires.

En sus des résultats satisfaisants de la silylation des groupements alcools, la silylation des liaisons O–H par les formiates de silicium a été étendue aux acides carboxyliques. Malgré le fait que les esters silylés aient des applications intéressantes dans la science des matériaux ou en chimie organique,^[29,30] leur préparation par couplage déshydrogénant n'a été que très peu étudiée.^[31–33] Ainsi, des tests ont été réalisés sur la réactivité de l'acide acétique **I-26** et l'acide benzoïque **I-27** avec le formiate de triéthylsilyle et ils génèrent l'acétate de triéthylsilyle **I-26a** et le benzoate de triéthylsilyle **I-27a** avec des rendements quantitatifs en respectivement 2 h et 2,5 h à 70°C (Figure II-8). L'acide lévulinique, un acide carboxylique biogénique obtenu à partir de matériaux cellulosiques, a été chimiosélectivement silylé (puisque le groupement cétone est resté intact) avec un bon rendement en ester silylé **I-28a** (85 % après 3 h à 70°C). Une simple filtration sur célite permet de se débarrasser du catalyseur et une évaporation sous vide permet d'éliminer le léger excès de formiate de silicium relativement volatil. Cependant, son isolement est compliquée car ce dernier est sensible à l'eau. Nous avons également noté que si la réaction était laissée plus longtemps en système fermé après la silylation, le H₂ présent dans le milieu pouvait permettre de réduire partiellement la cétone. Ces exemples prouvent que le système catalytique peut résister à des conditions acides tout en permettant la silylation des liaisons O–H. Ces réactions constituent le premier exemple reporté de silylation d'acides carboxyliques par un équivalent d'hydrosilane.

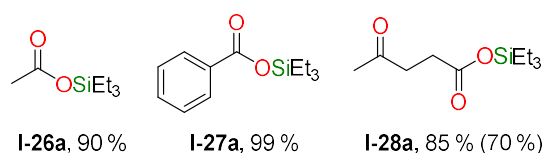


Figure II-8 : Esters silylés préparés par silylation déshydrogénante d'acides carboxyliques avec **I-1a**.

Enfin, à l'instar de l'utilisation des hydrosilanes pour le couplage déshydrogénant des alcools, l'utilisation des formiates de silicium est extrêmement commode car les seuls sous-produits dégagés lors de cette réaction sont des gaz et ainsi, les bruts réactionnels sont extrêmement propres (Figure II-9). Le spectre **a** de la Figure II-9 montre la réaction avant chauffage et le spectre **b** représente le brut réactionnel après 30 min. de chauffage à 70°C. On peut constater que, mis à part la présence de l'étalon interne et le léger excès de formiate de silicium (volatil, pic à 8,13 ppm), les réactifs sont extrêmement propres. Les seuls pics d'impuretés sont à 2,01 ppm (le catalyseur) et 4,58 ppm (l'hydrogène) et ce dernier va

s'échapper du milieu dès que le tube scellé sera ouvert. Seul le catalyseur sera alors présent en très faible quantité (1 mol%) et pourra être éliminé grâce à une filtration sur une petite couche de silice. Cette méthode est donc extrêmement pratique et facile à mettre en place.

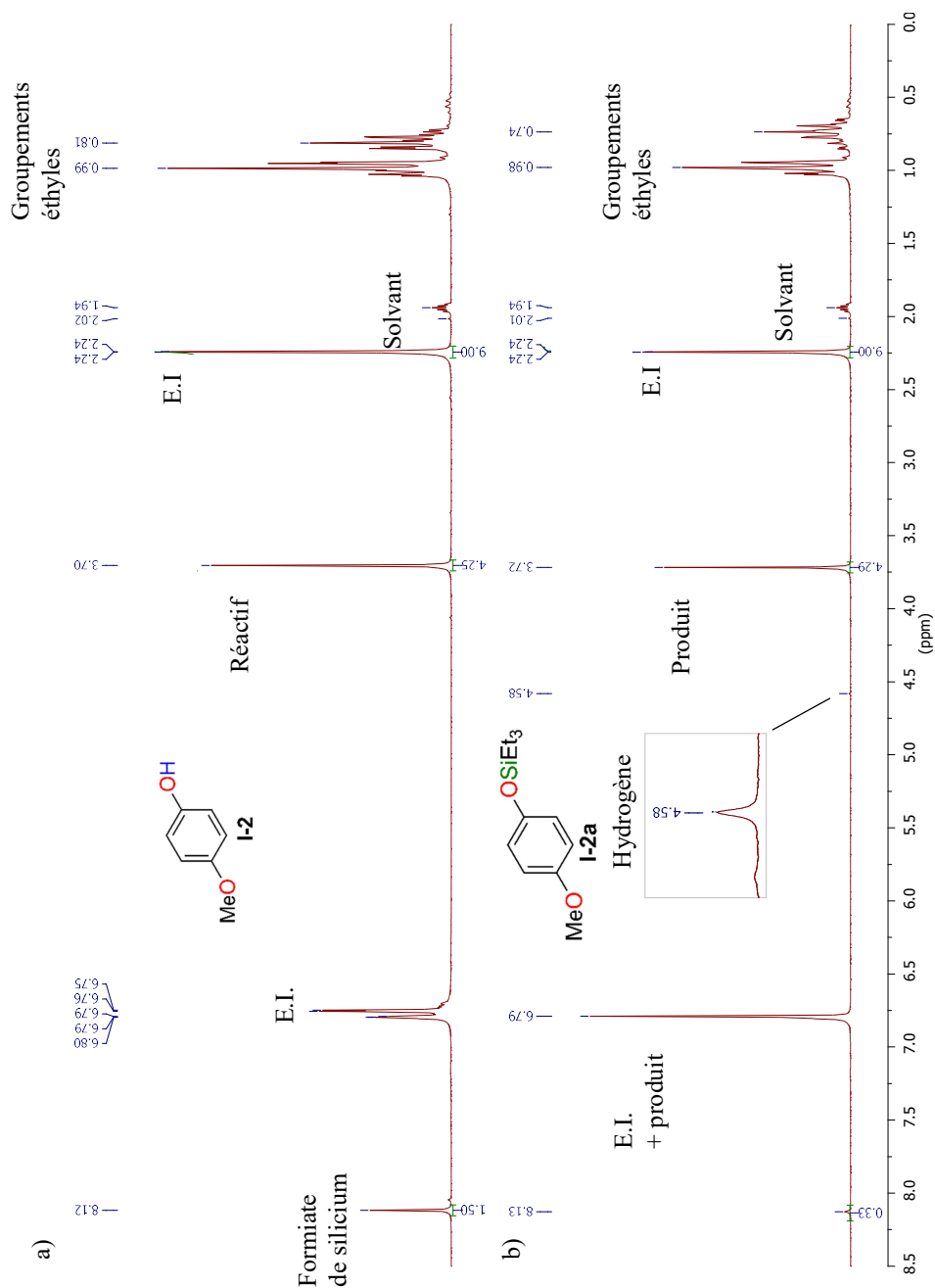


Figure II-9 : RMN ^1H représentative obtenue dans le CD_3CN pour le couplage déshydrogénant du 4-méthoxyphénol I-2 avec Et_3SiOCHO I-1a et un étalon interne (E.I., mésitylène). a) Brut réactionnel du mélange avant chauffage; $t = 0$. b) Brut réactionnel du mélange après chauffage, 30 min. à 70°C . Rendement: $> 95\%$.

4. Analyse cinétique et mécanistique de la réaction

4.1. Analyse cinétique

Par la suite, nous nous sommes intéressés au mécanisme de la réaction afin de comparer le mode d'action du formiate de silicium et celui du système d'Oestreich. D'un point de vue mécanistique, le triéthylsilane (Et_3SiH), qui pourrait être généré catalytiquement depuis le formiate de triéthylsilyle, n'a pas été détecté en solution. En fait, le phénol **I-2** ne réagit pas en présence de triéthylsilane dans nos conditions optimisées, même après 30 h à 70°C (Figure II-10, équation A). C'est pourquoi nous pouvons infirmer la formation d'hydrosilane en tant qu'intermédiaire réactionnel. Les formiates de silicium réagissent donc de façon radicalement différente par rapport aux 1,4-CHD silylés qui sont précurseurs avérés d'hydrosilanes (Figure II-10, équation B).^[28,34] Comme nous l'avons vu dans l'introduction, les 1,4-CHD silylés libèrent un équivalent de Si-H dans le milieu réactionnel et ce composé a été utilisé dans l'hydrogénation par transfert des alcools.^[27] Le fait que les 1,4-CHD silylés relâchent un hydrosilane dans le milieu oblige l'addition de l'alcool d'être retardée afin de ne pas désactiver le catalyseur BCF. En effet, BCF et l'alcool peuvent se coordonner et former un adduit stable entre l'atome d'oxygène de l'alcool et l'atome de bore du BCF. Cet adduit empêche la libération de Si-H et donc la réaction de se produire.

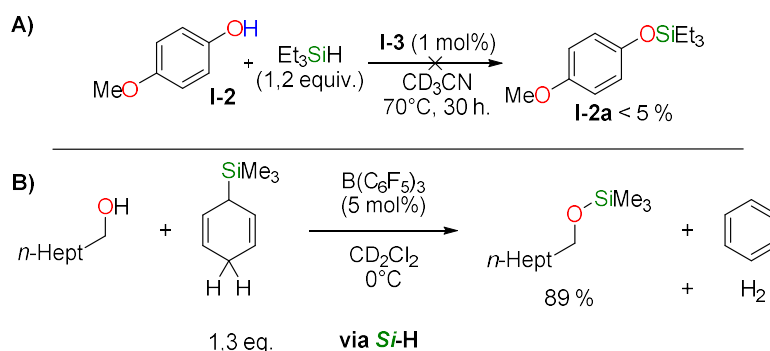


Figure II-10 : A) Absence de réactivité du triéthylsilane en présence de **2** dans les conditions optimisées. B) Utilisation des 1,4-CHD silylés pour l'hydrosilylation par transfert d'alcool par Oestreich *et al.*^[27]

Par ailleurs, l'acide formique a été identifié comme intermédiaire de la réaction de silylation du phénol **I-2** par le formiate de silicium **I-1a** en présence de catalyseur **I-3** grâce à la RMN ^1H et ^{13}C . Même en l'absence de catalyseur, une faible quantité d'acide formique est libérée. Ceci s'explique par l'existence d'un équilibre réactionnel entre l'alcool et le formiate de silicium qui est fortement ralenti en l'absence de catalyseur et de chauffage. En effet, il faut environ 110 h à 70°C sans catalyseur pour établir l'équilibre entre les produits et les réactifs (Figure II-11) et la formation quantitative d'éther silylé n'est pas observée. La conversion maximale de la réaction est dépendante du substrat et du formiate de silicium a été observé.

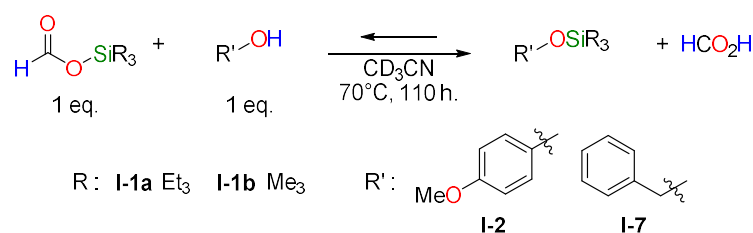


Figure II-11 : Exemples d'équilibres thermodynamiques entre un alcool et un formiate de silicium.

L'équilibre étant théoriquement atteint au bout de 140 h à 70°C, les réactifs ont été chauffés sur ce laps de temps. Une fois l'équilibre établi, les constantes ont été déterminées à partir des spectres RMN ¹H à TA (Figure II-12). La cinétique d'établissement de l'équilibre étant très lente à TA, il est considéré que les concentrations mesurées sont celles correspondant à un équilibre à 70°C. Afin que les intégrations des pics des spectres RMN soient quantitatives, le temps de relaxation (d₁) a été fixé à 60 s. Leur intégration étant directement reliée à la quantité de matière et le volume du milieu étant le même pour toutes les espèces, le rapport des intégrations est le rapport des concentrations menant alors directement aux constantes d'équilibre K_{343}^0 par la relation :

$$K_{343}^0 = \frac{[\text{HCOOH}] \times [\text{PhCH}_2\text{OSi}]}{[\text{HCOOSi}] \times [\text{PhCH}_2\text{OH}]}$$

Une constante d'équilibre égale à 1 indique qu'il y aura autant de produits que de réactifs dans le milieu alors qu'une constante d'équilibre supérieure à 1 indique que l'équilibre de la réaction penche vers la formation des produits. Les constantes d'équilibres ont été déterminées pour les alcools **I-2** et **I-7** avec les formiates de silicium **I-1a** et **I-1b**. Il en résulte que $K_{343K}^0 = 1,7$ pour l'équilibre entre **I-1a** et **I-2** (Tableau II-1), ce qui signifie que l'équilibre est déplacé en faveur de la production d'éther silylé et d'acide formique. Plus cette valeur est grande, plus l'équilibre est déplacé en faveur des produits.

Il a été remarqué que plus l'alcool est encombré stériquement (donc plus la classe de l'alcool est élevée), plus la constante d'équilibre est petite. Ainsi, l'alcool primaire **I-7** avec le formiate de silicium **I-1b** donne une constante d'équilibre de 6,6 tandis que pour le même formiate de silicium, l'alcool légèrement plus encombré **I-2** possède une constante d'équilibre de 2,4. Le même comportement est observé sur les formiates de silicium et plus il sera encombré plus la constante d'équilibre sera importante. En effet, pour le même alcool primaire **I-7**, un groupement TMS **I-1b** et un groupement TES **I-1a** ont des constantes d'équilibre de 6,6 et 5,0 respectivement. Par ailleurs, aucune réaction n'a été observée avec le formiate de silicium stériquement encombré **I-1e** au bout de 7 jours à 70°C alors que sa transférabilité a été prouvée dans la Figure II-6. Il semblerait que la formation de la liaison Si-O soit un élément clef de

cette réaction et que plus cette liaison est forte, plus grande est la conversion en produit d'hydrosilylation. Autrement-dit, la silylation d'un alcool est d'autant plus défavorisée que ce dernier est acide.

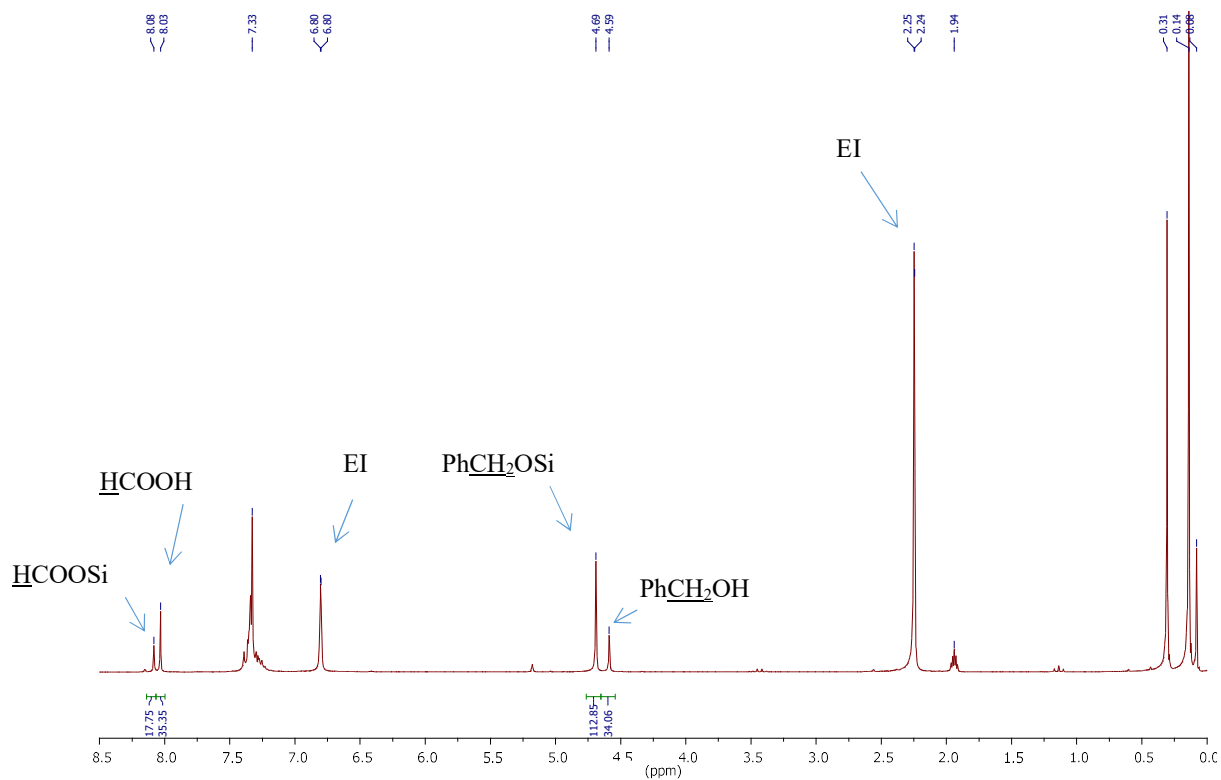
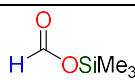
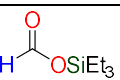
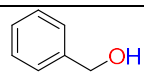
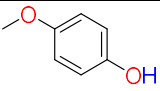


Figure II-12 : Spectre RMN ¹H de la réaction entre le formiate de triméthylsilyle I-1b et l'alcool benzylique I-7 dans l'acétonitrile après 7 jours à 70°C (d₁ = 60 s.). EI = étalon interne (mésitylène).

	I-1b 	I-1a 
I-7 	6,6	5,0
I-2 	2,4	1,7

$$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{SiR}_3 + \text{R}'-\text{OH} \rightleftharpoons \text{R}'-\text{O}-\text{SiR}_3 + \text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$$

Tableau II-1 : Constantes d'équilibre (K^0_{343K}) expérimentales de la silylation des alcools I-7 et I-2 par les formiates de silicium I-1a et I-1b.

Nous avons souhaité approfondir la compréhension de cet équilibre par une étude cinétique de la silylation du 4-méthoxy-phenol (**I-2**) avec le formiate de triéthylsilyle (**I-1a**) dans différentes conditions (Figure II-13). Tout d'abord l'effet du catalyseur sur la réaction a été étudié. En l'absence de catalyseur à TA (courbe rouge) la réaction évolue lentement, alors qu'en présence du catalyseur (courbe bleue) la formation des produits est légèrement accélérée. Cependant cette réactivité est toujours très faible puisqu'il faut attendre jusqu'à 140 h pour obtenir seulement 15-20 % de produit.

L'influence du chauffage a elle aussi été étudiée. Lorsqu'on compare la courbe à TA, sans catalyseur (courbe rouge) et la courbe à 70°C, sans catalyseur (courbe noire), on s'aperçoit qu'un chauffage à 70°C permet d'obtenir après environ 140 h, un rendement en éther silylé de 65 %. Ceci indique bien que même en chauffant davantage, la réaction n'irait pas à terme et que le catalyseur est nécessaire à la conversion totale de cette réaction. Par ailleurs, dans les trois cas qui viennent d'être énoncés (courbe rouge, bleue et noire), la présence d'acide formique comme sous-produit est constatée. Or, dans le cas de la courbe à 70°C, avec catalyseur (courbe verte, conditions optimisées), la réaction est terminée en 30 min. à 70°C et les seuls produits observés sont le H₂ et le CO₂. La différence entre la courbe à TA, avec catalyseur (courbe bleue) et la courbe à 70°C, avec catalyseur (courbe verte) est que lorsqu'il n'y a pas de chauffage, de l'acide formique est observé comme sous-produit avec une cinétique extrêmement lente alors qu'avec chauffage, la présence d'acide formique n'est plus constatée mais H₂ et CO₂ sont les seuls sous-produits.

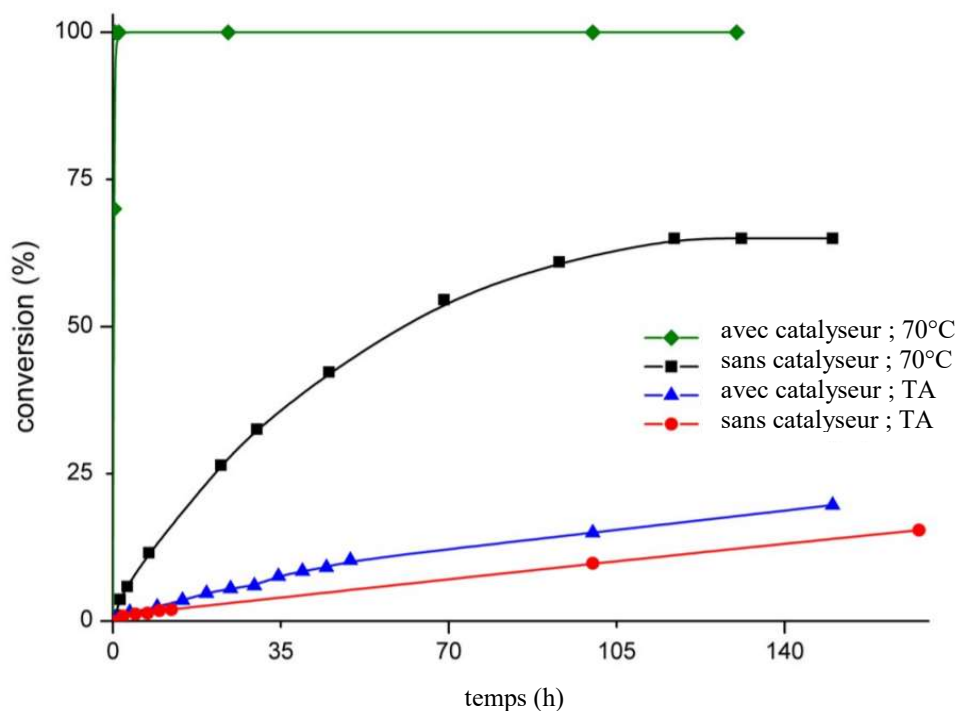


Figure II-13 : Etude cinétique de la silylation du 4-méthoxyphénol **I-2** avec le formiate de triéthylsilyle **I-1a** avec (◆ à 70°C et ▲ à TA) ou sans catalyseur (■ à 70°C et ● à TA).

Enfin, nous avons remarqué que la présence d'une quantité catalytique de base augmente drastiquement la cinétique de l'établissement de l'équilibre réactionnel. En effet, l'ajout de triéthylamine (NEt_3 , 10 mol%) à une solution contenant l'alcool **I-2**, le formiate de silicium **I-1a** et 1 mol% de catalyseur **I-3** permet, avant chauffage, d'arriver quasiment instantanément à l'équilibre entre l'alcool **I-2** et l'éther silylé **I-2a** (là où sans chauffage, au bout de 140 h., seulement 20% environ étaient obtenus). De plus, la base permet d'accélérer également l'ensemble de la réaction de silylation car la conversion de **I-2** à 50°C nécessite 3 h mais ne requiert plus que 1,5 h avec 10 mol% de NEt_3 (Figure II-14).

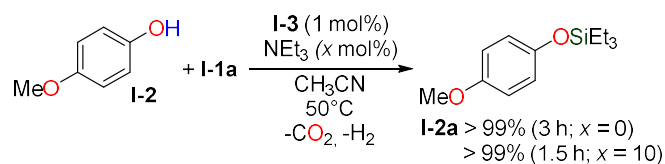


Figure II-14 : Influence de NEt_3 sur la cinétique de silylation du 4-méthoxyphénol

4.2. Proposition de mécanisme

Fort de ces informations, nous avons voulu comprendre le mécanisme de la réaction. Or, l'acide formique ayant été clairement identifié comme intermédiaire, la déshydrogénation de l'acide formique par le système catalytique **I-3** a été étudiée. De l'acide formique a donc été introduit dans un tube scellé en présence du catalyseur au ruthénium **I-3** (1 mol%) (Figure II-15). Dans les mêmes conditions opératoires que les conditions réactionnelles de silylation des alcools, la déshydrogénation de l'acide formique est observée en 1 h à 70°C. Ce dernier est intégralement consommé tandis qu'un signal correspondant à l'hydrogène en RMN ^1H et un signal correspondant au dioxyde de carbone en RMN ^{13}C apparaissent. L'absence de d'additif basique pour la déshydrogénation de l'acide formique fait de ce système catalytique un exemple important car seulement une poignée de catalyseurs réalisent cela (exemple de Beller en 2011 avec le complexe de fer $[\text{Fe}(\text{H})(\text{HCO}_2)(\text{PP}_3)]$ (PP_3 : tris[2-(diphénylphosphino)éthyl]phosphine) et de Reek avec le complexe d'iridium [bisMETAMORPhos]).^[35,36] Cette absence d'additif basique dans la déshydrogénation de l'acide formique permet de maintenir une proportion massique en hydrogène de 4,4 % dans l'acide formique (e.g. un mélange $\text{HCOOH}/\text{NEt}_3$ à 5:2 entraîne une chute de cette proportion à 2,3 % massique).^[36] Le moindre ajout d'additif va baisser cette proportion et diminuer d'autant l'intérêt de l'acide formique pour le stockage d'hydrogène.

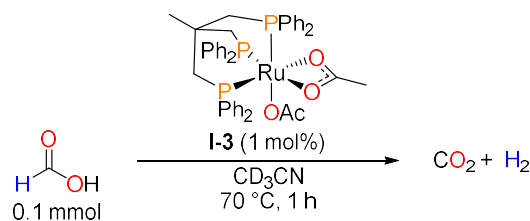


Figure II-15 : Déshydrogénation de l'acide formique catalysée par le complexe I-3.

En se basant sur ces observations, la réaction de silylation se décompose en deux étapes et le catalyseur joue un double rôle dans cette dernière (Figure II-16). En premier lieu, il a une faible influence catalytique sur l'équilibre de silylation. Dans un second temps, **I-3** va favoriser la déshydrogénation de l'acide formique et ainsi déplacer l'équilibre en faveur de la formation d'éther silylé. Le catalyseur accélère ainsi grandement la cinétique de la réaction et permet de déplacer son équilibre. En outre, le fait que l'ajout d'une base accélère grandement la cinétique de la réaction indique que la décarboxylation de l'anion formiate sur le centre du ruthénium pour former H_2 est l'étape déterminante de ce couplage et que la base permet de transférer les protons de l'acide formique et de l'alcool plus rapidement. En d'autres

termes, la présence de base permet d'abstraire le proton de l'acide formique et ainsi créer un ion carboxylate lié au métal qui se transforme rapidement en CO_2 .

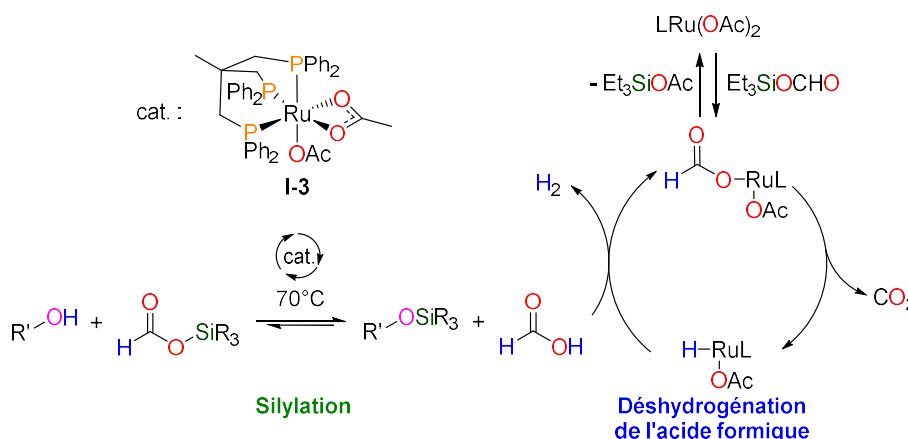


Figure II-16 : Mécanisme proposé pour la silylation déshydrogénante et décarboxylante des alcools par les formiates de silicium catalysée par le complexe de ruthénium. L = triphos.

5. Conclusion et perspectives

Dans ces travaux, les formiates de silicium ont été mis en avant pour servir d'agents de silylation de la liaison O-H (sans génération de sels) pour la première fois. L'utilisation de ces réactifs permet d'obtenir l'éther silylé avec comme seuls sous-produits gazeux l'hydrogène et le dioxyde de carbone, faisant de cette réaction, une réaction très pratique car une simple filtration sur silice permet de se débarrasser du catalyseur et d'obtenir le produit désiré pur avec un rendement quantitatif. A l'aide du complexe de ruthénium (II) **I-3**, une variété de formiates de silicium ont été utilisés comme équivalents d'hydrosilanes pour la silylation d'alcools et d'acides carboxyliques.

Il a été montré que le couplage décarboxylant et déshydrogénant i) entre les alcools et les formiates de silicium repose sur deux séquences catalytiques distinctes basées sur un équilibre de silylation libérant l'éther silylé désiré ainsi que de l'acide formique, puis ii) une déshydrogénation irréversible de l'acide formique. Le catalyseur **I-3** joue un rôle dans ces deux étapes bien qu'il ait été montré que l'équilibre de silylation ne requiert pas nécessairement un catalyseur pour s'établir.

En se basant sur ces observations, nous nous sommes demandé s'il n'était pas possible, en s'inspirant de la littérature sur la déshydrogénation de l'acide formique pour pouvoir synthétiser un catalyseur moins cher à partir de métaux non-noble comme le cobalt, le fer ou le nickel (voir chapitre 2). Une autre idée de l'extension de réactivité des formiates de silicium est de partir de l'observation faite lors de l'hydrosilylation de l'acide lévulinique, à savoir que H_2 libéré lors du couplage déshydrogénant des

alcools pourrait permettre la réduction d'autres insaturations plus difficiles à réduire. Un exemple de cette réduction serait de prendre un alcool allylique ou propargylique et de le silyler avec un formiate de silicium pour libérer du H₂ et qui serait réutilisé pour réduire la double ou la triple liaison. Dans cette démarche, les formiates de silicium pourraient devenir des sources d'hydrogène liquide pour la réduction des insaturations carbonées, pour peu qu'un alcool soit présent dans la molécule à réduire ou qu'une source stœchiométrique de proton (alcool, eau, acide, solvant protique...) soit ajoutée (Figure II-17).

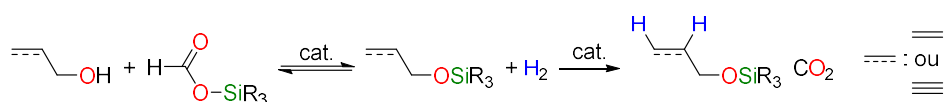


Figure II-17 : Exemple d'utilisation de la libération d'hydrogène lors de la silylation des alcools pour réduire d'autres insaturations.

6. Références

- [1] C. J. Brinker, G. W. Scherer, in *Sol-Gel Sci.*, Elsevier, **1990**, pp. 16–18.
- [2] C. J. Brinker, G. W. Scherer, in *Sol-Gel Sci.*, Elsevier, **1990**, pp. 96–233.
- [3] C. J. Brinker, G. W. Scherer, in *Sol-Gel Sci.*, Elsevier, **1990**, pp. 838–880.
- [4] T. W. Wuts, P. G. M.; Greene, in *Greene's Prot. Groups Org. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2007**, pp. 16–366.
- [5] T. Maehara, K. Motoyama, T. Toma, S. Yokoshima, T. Fukuyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1549–1552.
- [6] A. W. Schuppe, T. R. Newhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 631–634.
- [7] J. M. Halket, V. G. Zaikin, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2003**, *9*, 1–21.
- [8] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190–6191.
- [9] E. J. Corey, H. Cho, C. Rücker, D. H. Hua, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3455–3458.
- [10] L. Birkofer, A. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 417–429.
- [11] J. F. Klebe, H. Finkbeiner, D. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3390–3395.
- [12] X. L. Luo, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2527–2535.
- [13] D. E. Barber, Z. Lu, T. Richardson, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4709–4711.
- [14] S. Chang, E. Scharrer, M. Brookhart, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1998**, *130*, 107–119.
- [15] H. Ito, A. Watanabe, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1869–1871.
- [16] H. Ito, T. Saito, T. Miyahara, C. Zhong, M. Sawamura, *Organometallics* **2009**, *28*, 4829–4840.
- [17] D. Mukherjee, R. R. Thompson, A. Ellern, A. D. Sadow, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 698–702.
- [18] K. Garcés, F. J. Fernández-Alvarez, V. Polo, R. Lalrempuia, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1691–1697.
- [19] J. M. S. Cardoso, R. Lopes, B. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 173–177.
- [20] S. Vijjamarr, V. K. Chidara, J. Rousova, G. Du, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3886–3892.
- [21] J. Elsevier, *O. Chemistry*, **1985**.
- [22] J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4887–4892.
- [23] V. Gevorgyan, J.-X. Liu, M. Rubin, S. Benson, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8919–8922.
- [24] A. Weickgenannt, M. Oestreich, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 406–410.
- [25] A. A. Toutov, K. N. Betz, M. C. Haibach, A. M. Romine, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5776–5779.
- [26] D. Gao, C. Cui, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11143–11147.
- [27] A. Simonneau, J. Friebel, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 2077–2083.
- [28] A. Simonneau, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11905–11907.
- [29] J. M. Weinberg, S. P. Gitto, K. L. Wooley, *Macromolecules* **1998**, *31*, 15–21.
- [30] J. Tan, M. Akakura, H. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7198–7202.
- [31] G. Liu, H. Zhao, T. Thiemann, *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 2717–2727.
- [32] Y. Ojima, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1405–1411.
- [33] M. Chauhan, B. P. S. Chauhan, P. Boudjouk, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1027–1029.
- [34] A. Studer, S. Amrein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3080–3082.
- [35] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gartner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science* **2011**, *333*, 1733–1736.
- [36] S. Oldenhof, B. de Bruin, M. Lutz, M. A. Siegler, F. W. Patureau, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11507–11511.

Chapitre 2 : Synthèse innovante de formiates de silicium et Réaction d'hydrosilylation par transfert catalysée au fer avec des formiates de silicium.

1. Introduction

L'hydrosilylation par transfert consiste en un transfert formel d'un groupement hydrosilane (R_3SiH) depuis un réactif siliconé (qui ne porte pas de liaison $Si-H$) vers un substrat.^[1,2] Nous avons présenté dans le chapitre précédent une méthodologie pour convertir les alcools en éthers silylés par silylation déshydrogénante et décarboxylante des liaisons $O-H$ avec les formiates de silicium. L'utilisation d'un catalyseur pour promouvoir la décarboxylation du ligand formiate dans cette réaction d'hydrosilylation par transfert est nécessaire et un complexe de ruthénium (II) a été utilisé (Figure II-18, équation A). Ce complexe a été choisi car il est également efficace pour l'hydrosilylation par transfert des aldéhydes et son activité catalytique était donc déjà établie.^[3] Cependant, une étude mécanistique de la réaction d'hydrosilylation par transfert des alcools a montré que la réaction était en fait un équilibre entre l'alcool et le formiate de silicium (Figure II-18, équation B). De l'acide formique résulte de cet équilibre et sa déshydrogénation (décomposition de HCO_2H en CO_2 et H_2) permet de déplacer cet équilibre vers la formation quantitative de l'alcool en éther silylé.

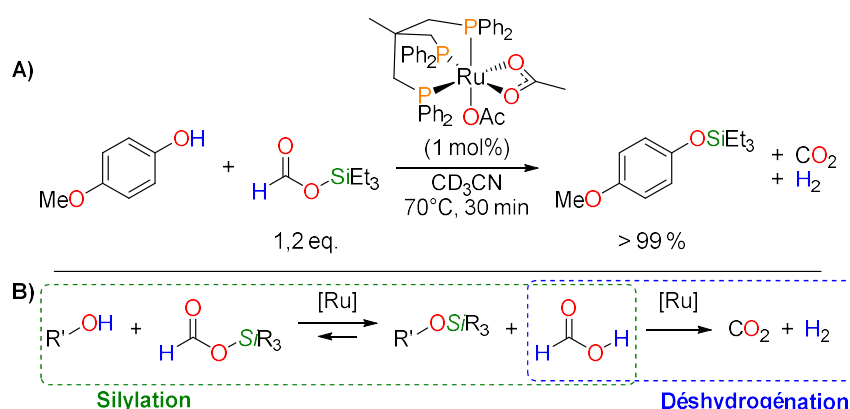


Figure II-18 : A) Exemple de silylation d'alcool par un formiate de silicium catalysée au ruthénium. B) Décomposition des intermédiaires clés de la silylation des alcools par hydrosilylation par transfert.

L'étape cinétiquement déterminante de cette réaction étant la déshydrogénation de l'acide formique, l'utilisation d'un catalyseur moins cher apparaissait évidente dans le but de diminuer les coûts de productions et de préserver des ressources précieuses. Ainsi, une étude bibliographique pour savoir quels sont les catalyseurs permettant la déshydrogénation de l'acide formique nous a permis de faire un choix éclairé pour un catalyseur au fer coordonné par un ligand phosphine. Par ailleurs, afin d'améliorer la pureté des formiates de silicium nous avons développé une nouvelle voie de synthèse vers ces derniers.

2. Nouvelle synthèse des formiates de silicium

Bien que les formiates de silicium puissent être obtenus par hydrosilylation catalytique du CO_2 ,^[4-6] une méthode plus pratique, décrite dans le chapitre précédent, consiste en la silylation de l'acide formique à l'aide d'un chlorosilane en présence d'une base organique comme la pyridine ou la TEA (Figure II-19, équations 1 et 2). Néanmoins, en utilisant cette méthode, on retrouve de l'acide formique libre en petite quantité comme impureté. Or, la présence de cette espèce protique dégrade les formiates de silicium. En effet, la présence de l'acide formique peut entraîner l'apparition d'eau dans le milieu par décarbonylation. Cette eau est nocive pour les formiates de silicium car elle entraîne la dégradation de ces derniers en silanol (Si-OH) et siloxane (Si-O-Si).

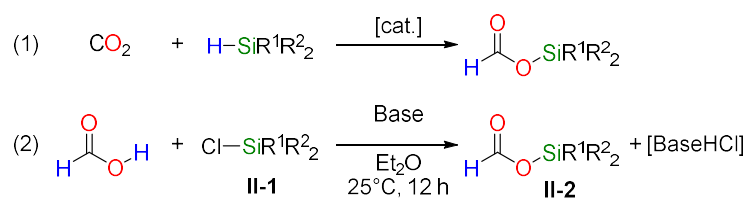


Figure II-19 : (1), (2) Synthèses classiques des formiates de silicium.

Afin de surmonter ce problème, nous avons développé une nouvelle voie de synthèse faisant réagir les chlorosilanes avec le formiate de sodium (NaOCHO) (Figure II-20, équation 1). Une solution d'éther éthylique (Et_2O) contenant Et_3SiCl et 1,4 équivalent de NaOCHO permet d'obtenir le formiate de triéthylsilyle **II-2a** après 12 h à 90°C . Après une simple filtration des précipités NaCl et NaOCHO peu solubles, dans l'éther, puis l'évaporation du solvant sous pression réduite, le formiate de triéthylsilyle **II-2a** est isolé avec un rendement de 94%. Cette méthode est efficace pour une variété de formiates de silicium substitués par différents groupements alkyles incluant le groupement triméthyle (**II-2b**), *tert*-butyldiméthyle (TBDMS, **II-2c**), diphenylméthyle (DPMS, **II-2e**) et phenyldiméthyle (PDMS, **II-2f**). Une petite partie du produit est perdue dans le cas du triméthylformiate de silicium **II-2b**, le rendement isolé (82%) est légèrement inférieur à ses analogues plus encombrés **II-2c-2f** (92-99%) car le produit est volatil (point d'ébullition de 86°C à pression atmosphérique) et donc en partie perdue lors de l'évaporation du solvant sous pression réduite. Le chlorure de triméthylsilyle étant également volatil (point d'ébullition de 57°C à pression atmosphérique), la réaction de formation de **II-2b** a été réalisée à 60°C afin que les réactifs se trouvent en phase organique plutôt que dans la phase gazeuse. Enfin, la réaction de silylation à base du chlorure de triisopropylsilyle, ne permet pas d'observer le formiate correspondant **II-2d** à cause de l'encombrement stérique tandis que l'utilisation d'acide formique et de la TEA a permis de le

synthétiser. Cette différence peut s'expliquer par la différence de réactivité entre une liaison Si-H et une liaison Si-Cl

En revanche, cette nouvelle méthode de synthèse des formiates de silicium permet d'accéder aux bis formiates de silicium, équivalents synthétiques des dihydrosilanes, jusqu'à présent inaccessibles. En effet, l'ajout de formiate de sodium sur le chlorure de diméthylsilyle (Me_2SiCl_2) dans l'éther à 90°C a mené efficacement à la formation du bis formiate de diméthylsilyle **II-2g** avec un rendement de 94% (Figure II-20, équation 2). D'autres groupements alkyles comme substituants du silicium ont été testés et leurs rendements isolés sont tous excellents (94-98%), indifféremment de leur encombrement stérique (**II-2g-j**). Tout comme leurs équivalents mono formiate, les bis formiates de silicium sont sensibles à la présence d'eau puisqu'ils s'hydrolysent en acide formique, silanols, et siloxane.

Cette méthode est donc avantageuse. Contrairement à la silylation de l'acide formique à l'aide d'une base, elle ne requiert pas de distillation fractionnée après la filtration pour purifier le produit. Elle a été développée dans un but pratique pour éliminer toute trace d'impureté protique, gênante pour la réactivité des formiates de silicium. En outre cette réaction a également été testée dans le tétrahydrofurane (THF) à la place de l'éther afin d'avoir un point d'ébullition plus haut et de limiter les risques d'explosion en système fermé. Néanmoins, THF étant moins volatil que l'éther, les formiates de silicium sont isolés avec de plus faibles rendements en raison de leur volatilité.

Suite au développement de cette nouvelle voie de synthèse des formiates de silicium, nous nous sommes intéressés à la littérature afin de savoir quels catalyseurs promeuvent la déshydrogénation de l'acide formique. Le but de cette étude est de sélectionner un complexe qui permettrait l'hydrosilylation par transfert des alcools grâce aux formiates de silicium.

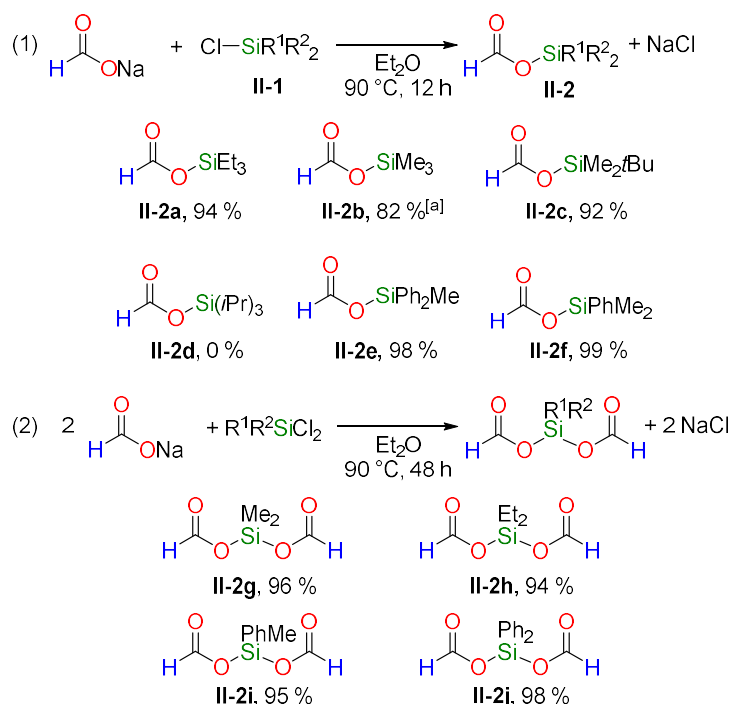


Figure II-20 : (1) Nouvelle synthèse des formiates de silicium. (2) Premiers exemples de synthèse de bis formiates de silicium. ^[a]La réaction a été réalisée à 60°C.

3. Etat de l'art sur la déshydrogénation de l'acide formique

3.1. Pourquoi s'intéresser à la déshydrogénation de l'acide formique ?

L'acide formique est un liquide non toxique dans les CNTP (20°C, 1 bar) et est relativement dense ($\rho = 1,22 \text{ g.cm}^{-3}$) ; il contient 4,4 % en masse d'hydrogène, ce qui fait de lui un bon candidat pour être utilisé dans les moteurs à hydrogène.^[7] En effet, l'acide formique est une molécule qui peut être incluse dans un cycle neutre en carbone dans lequel le CO₂, abondant et peu cher, sert de support au stockage de l'hydrogène, un gaz extrêmement énergétique. Dans cette optique, le CO₂ va d'abord être hydrogéné en acide formique par électroréduction en présence d'une source de proton idéalement grâce à une source d'énergie renouvelable comme l'électricité éolienne ou solaire (Figure II-21). L'acide formique généré peut ensuite être plus facilement manutentionné (de par son volume plus faible) et transporté afin de pouvoir libérer, à la demande, de l'hydrogène permettant de venir alimenter des moteurs à hydrogène par exemple.^[7] Dans la fin des années 1970, le groupe de Bloom a proposé d'utiliser la déshydrogénation de l'acide formique en CO₂ et H₂ dans le but de stocker de l'énergie.^[8] Par la suite, Beller a réuni les concepts d'hydrogénation puis de déshydrogénation afin de former ce qu'il appelle une batterie à hydrogène constitué d'un cycle de charge (hydrogénation du CO₂ en acide formique) et un cycle de décharge (ou

d'utilisation en déshydrogénant l'acide formique afin de libérer l'hydrogène).^[9] L'hydrogène ainsi libéré peut être utilisé soit dans un moteur à combustion en se consumant avec l'oxygène pour former de l'eau et de l'énergie, soit dans une pile à combustible (PAC) qui va servir à alimenter un moteur électrique.

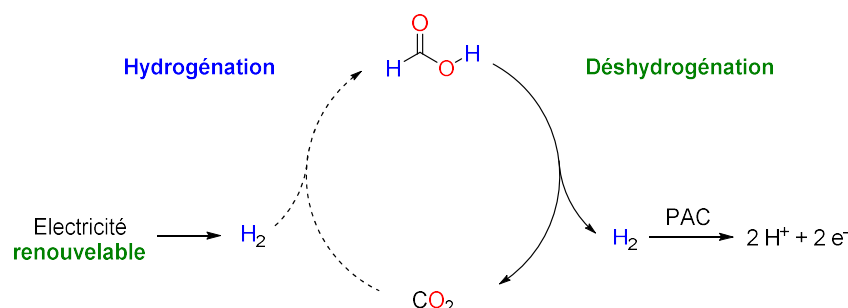


Figure II-21 : Concept d'une batterie à hydrogène reposant sur la déshydrogénation de l'acide formique.^[8,9]

Pour qu'une batterie à hydrogène soit viable, il faut que son intégralité du cycle catalytique soit réversible, ce qui implique non seulement que l'hydrogénation du CO₂ soit performante mais également la déshydrogénation de l'acide formique. C'est la raison pour laquelle, de nombreux chercheurs s'intéressent à ce sujet principalement dominé par la catalyse avec des métaux nobles.

3.2. Déshydrogénation catalytique de l'acide formique par des complexes de métaux nobles

La déshydrogénation de l'acide formique est thermodynamiquement favorable car elle libère deux gaz permettant ainsi d'augmenter l'entropie de la réaction. Cependant, cette réaction possède une importante barrière d'activation à franchir d'environ 79 kcal/mol selon les conditions de température et de solvant.^[10] De ce fait, l'utilisation d'un catalyseur est donc nécessaire afin d'abaisser cette barrière énergétique et d'opérer dans des conditions raisonnables de température. Notre système réactionnel se reposant sur la catalyse homogène, nous allons exclusivement nous intéresser à cette dernière. De plus, les catalyseurs homogènes ont tendance à favoriser la réaction de déshydrogénation plutôt que la décomposition de l'acide formique en eau et monoxyde de carbone (CO).^[11,12] Cette sélectivité est importante car nous souhaitons d'une part que notre catalyseur puisse générer du CO₂ dans un souci de recyclabilité et d'autre part afin d'éviter la libération de CO, qui empoisonne souvent les catalyseurs en venant s'y coordonner, notamment dans les PAC.^[13]

Historiquement, les premiers travaux sur la déshydrogénation de l'acide formique en catalyse homogène ont été réalisés en 1967 par le groupe de Coffey en utilisant un complexe d'iridium [IrH₂Cl(PPh₃)₃] avec l'acide acétique comme solvant à 118°C pour générer H₂ et CO₂.^[14] Cependant, la déshydrogénation de l'acide formique étant considérée comme une réaction parasite lors de

l'hydrogénation du CO₂, cette réaction ne suscitait pas particulièrement l'intérêt de la communauté scientifique et il a fallu attendre presque 30 ans pour que le groupe de Leitner s'y intéresse à nouveau (Figure II-22).^[15] Son catalyseur à base de rhodium ayant atteint un TOF correct de 375 h⁻¹. Il a par la suite été considéré par le groupe de Joo.^[16] Ce sont ces études ainsi que celle d'un catalyseur au ruthénium par le groupe de Puddephatt^[17] qui ont conduit à un regain d'intérêt pour la déshydrogénation de l'acide formique à la fin des années 2000. En effet, à partir de 2008, l'apparition d'une nouvelle thématique de recherche sur le stockage de l'hydrogène a attiré l'attention de nouveaux groupes et a donc permis l'identification de nouveaux catalyseurs. On peut citer comme exemples les groupes de Beller^[18,19] et de Laurency^[20] qui tous deux en 2008 ont travaillé sur des complexes au ruthénium. Beller s'est d'abord intéressé à des précurseurs métalliques à base de rhodium ou de palladium mais le ruthénium a montré les meilleurs résultats et a donc été choisi comme catalyseur préférentiel pour la réaction de déshydrogénation. Le choix du précurseur métallique [RuCl₂(benzene)₂] et du ligand 1,2-diphénylphosphinoéthane (DPPE) avec un ajout de triéthylamine permet d'obtenir d'excellentes conditions puisque le nombre de rotations (TON, *turnover number*) de son catalyseur dépasse les 1370 en 3 heures avant de devenir inactif.

$$\text{HCOOH} \xrightarrow[\text{base}]{[\text{M}] \text{ cat.}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

Groupe année	Leitner 1994	Puddephatt 1998	Beller 2008	Laurency 2008
catalyseur				$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Tos}]_2$ précurseur
base	NEt ₃	NEt ₃	NEt ₃	HCO ₂ Na
TOF max	375 h ⁻¹	70 h ⁻¹	3630 h ⁻¹	460 h ⁻¹

Figure II-22 : Comparaison des systèmes catalytiques de Letiner, Puddephatt, Beller et Laurency pour la déshydrogénation de l'acide formique.^[15,17-20] Pour des soucis de clarté les groupements phényle des atomes de phosphore en italique n'ont pas été dessinés. Tos = *para*-toluènesulfonate.

Le groupe de Laurency a travaillé simultanément sur la déshydrogénation de l'acide formique avec des catalyseurs de ruthénium (II) et (III) (par exemple [Ru(H₂O)₆][tos]₂ (Tos = *para*-toluènesulfonate) ou RuCl₃) et de triphénylphosphine trisulfonaté (sel trisodique de l'acide 3,3',3''-phophanetryltris(benzènesulfonique), *m*-tppts). Dans ces conditions et avec un ajout de formiate de

sodium en milieu aqueux, ce catalyseur peut atteindre des fréquences de rotation (TOF, *turnover frequency*) de l'ordre de 460 h^{-1} . A titre de comparaison, le système de Beller avec $[\text{Ru}(\text{dppe})\text{Cl}_2]$ a un TOF initial de 3630 h^{-1} qui décroît très vite après 2 h à 891 h^{-1} . En revanche, le catalyseur développé par le groupe de Laurency est beaucoup plus stable dans le temps et peut être observé un an en solution sous forte pression (750 bar) et à haute température (jusqu'à 170°C). Dans un cas comme dans l'autre, la sélectivité de ces catalyseurs à décomposer l'acide formique en CO_2 et H_2 est totale puisqu'aucun dégagement de CO n'est observé.

Par la suite, le groupe de Joo s'est intéressé à la réversibilité de cette réaction pour effectuer la seconde étape du cycle décrit en Figure II-21 dans les batteries à hydrogène. Il s'est inspiré du catalyseur proposé par Laurency $[\{\text{RuCl}_2(m\text{-tppms})_2\}_2]$ ($m\text{-tppms}$ = diphénylphosphinobenzène-3-sulfonate de sodium) afin d'hydrogéner le bicarbonate de sodium (HCO_3Na , considéré ici comme du CO_2 aqueux) à 83°C sous une pression de 100 bar d'hydrogène (Figure II-23).^[21] Une fois la quantité d'hydrogène désirée stockée, le système peut relarguer l'hydrogène par détente du réacteur à pression atmosphérique. Cependant les rendements de cette libération sont d'environ 40-50 % en H_2 et CO_2 , ce qui pose un problème d'efficacité. Par la suite et en s'inspirant de cette idée, le groupe de Beller a montré que le complexe $[\text{RuCl}_2(\text{benzène})_2]$ en présence de diphénylphosphinométhane (dppm) provoque l'hydrogénation (à 80 bar) du NaHCO_3 en formiate de sodium (HCO_2Na) à 70°C dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ avec des TON allant jusqu'à 1108 en 2 h.^[22] Pour passer du cycle d'hydrogénation à celui de déshydrogénation, il faut changer le co-solvant THF par le DMF, permettant ainsi de régénérer H_2 et NaHCO_3 à 60°C (TOF = 2592 h^{-1}) avec une bien meilleure conversion de 90 %. En revanche, le changement d'un co-solvant pour passer d'un cycle à l'autre semble difficilement applicable dans le cadre du développement d'un moteur à hydrogène.

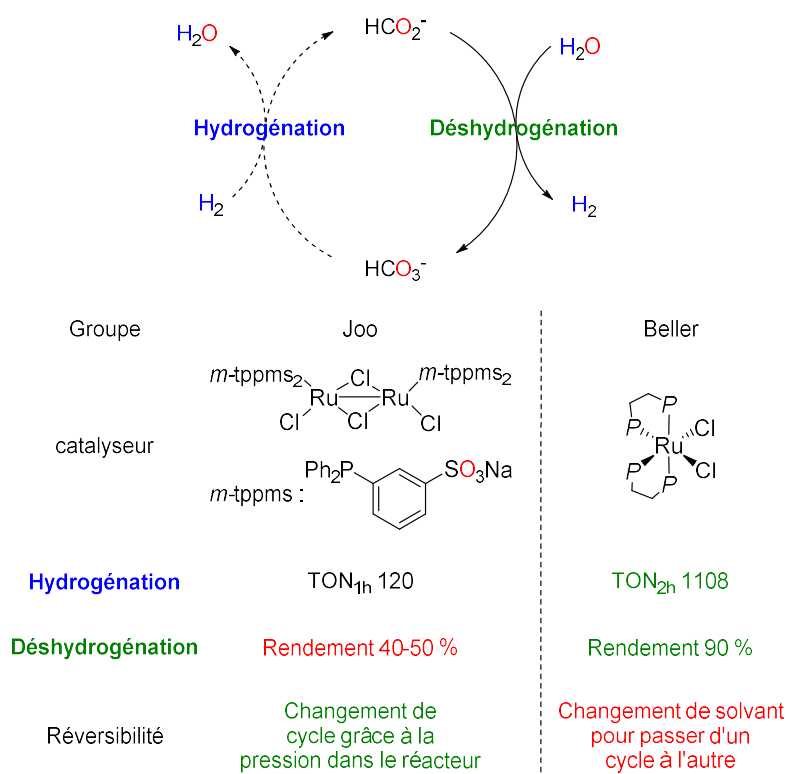


Figure II-23 : Etude des systèmes catalytiques proposés par Joo et Beller pour le stockage réversible de H₂.

Enfin, plus récemment, le groupe de Fujita a travaillé sur l'utilisation d'un catalyseur sensible au pH du milieu réactionnel.^[23] Ce catalyseur à l'iridium, en milieu basique (milieu tamponné à pH = 8,4 grâce à du NaHCO₃ 1 M), va être sous sa forme déprotonée et permettre le stockage de H₂ par hydrogénation catalytique du bicarbonate avec un TOF initial de 53 800 h⁻¹ à 80°C sous une pression de CO₂ de 50 bar (Figure II-24). En milieu acide (pH < 2), le catalyseur se trouve sous forme protonée (cationique) et permet ainsi la déshydrogénation de l'acide formique avec des TOF initiaux allant de 12 000 à 228 000 h⁻¹ en fonction de la température.

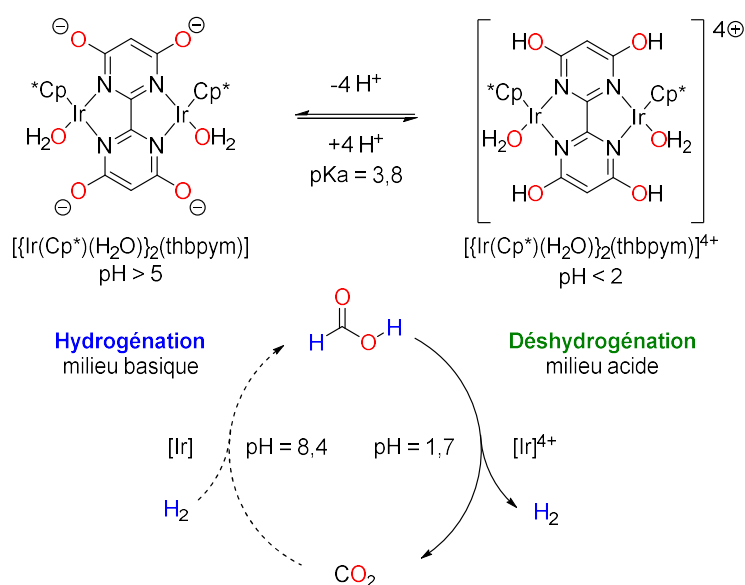


Figure II-24 : Système catalytique réversible proposé par Fujita sensible au pH du milieu appliqué au stockage de l'hydrogène (Déshydrogénation en milieu acide et hydrogénation en milieu basique). thbpy = 4,4',6,6'-tétrahydroxy-2,2'-bipyrimidine.

Nous venons de voir que la plupart des catalyseurs employés initialement dans la déshydrogénation de l'acide formique ou de ses dérivés ont été développés sur l'utilisation des métaux nobles (Ir, Ru, Rh), particulièrement le ruthénium et l'iridium. Des activités catalytiques très importantes ont été obtenues, ce qui a contribué à l'émergence des batteries à hydrogène en viabilisant l'idée d'utiliser le CO₂ pour stocker réversiblement H₂. Cependant, des études pour développer la même réactivité à partir de métaux non-noble ont été menées.

3.3. Déshydrogénation catalytique de l'acide formique par des complexes de métaux non-nobles

La déshydrogénation de l'acide formique, réaction importante pour la fabrication de moteurs à hydrogène, a été dans un premier temps réalisée à l'aide de catalyseurs à base de métaux nobles. Néanmoins, pour fabriquer des moteurs à hydrogène à l'échelle industrielle, le coût élevé de ces métaux et de leurs ligands constitue un véritable frein.^[7] C'est la raison pour laquelle, en 2010, le groupe de Beller, en collaboration avec celui de Ludwig, a proposé l'utilisation du complexe de fer carbonyle [Fe₃(CO)₁₂] pour effectuer cette réaction.^[24] Ce complexe, mis en solution avec une phosphine (PPh₃ ou PBN₃) et de la terpyridine favorise, grâce à une activation photochimique dans le visible, d'obtenir la déshydrogénation de l'acide formique avec un ajout de 1,10-phénantroline (Figure II-25, version initiale). En revanche, ce système semble souffrir d'un manque de pérennité puisque le complexe de fer formé se désactive progressivement à cause de la dissociation des ligands CO. Par la suite, Beller, Laurency et Ludwig ont

travaillé ensemble à l'amélioration de ce système catalytique avec $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.^[25] Ce complexe de fer est cette fois-ci mis en présence de deux équivalents de la phosphine tétradentate tris[2-(diphénylphosphino)éthyl]phosphine (tétraphos, PP_3) par rapport au fer. Le complexe caractérisé *in situ* est extrêmement actif puisqu'il atteint des TON de l'ordre de 1942 (3 h) à 40°C et 92417 (max) à 80°C sans additif basique (Figure II-25, version améliorée).

		$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H} \xrightarrow[\text{ligand, base}]{[\text{Fe}] \text{ cat.}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$	
Version	Initiale	Améliorée	
précurseur	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$	$[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	
ligand	PPh_3	2 $\text{P} \left(\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{PPh}_2 \right)_3$	
base	1,10-phénantroline	Aucune	
TON_{max}	126	92417	

Figure II-25 : Comparaison des deux systèmes catalytiques proposés par Beller *et al.* pour la déshydrogénation de l'acide formique catalysée au fer.

L'étude du mécanisme de cette réaction a été étudié par Ludwig, Beller *et al.*^[26] et des calculs DFT complémentaires ont été réalisés par les groupes de Yang^[27] et d'Ahlquist.^[28] Ils y expliquent que la clef de cette réaction repose sur la formation d'hydrures de fer cationiques comme **I** (Figure II-26). En effet, ce complexe serait commun aux deux cycles catalytiques décrits par Beller et étayés par les calculs DFT indépendants de Yang et Ahlquist. Dans le cas du cycle **A**, l'hydrure du complexe **I** va d'abord réagir avec le proton acide de l'acide formique pour générer H_2 et le formiate qui se coordine au fer et génère ainsi le complexe **II**, observé *in situ* par Beller. Ce complexe instable va pouvoir se réarranger par élimination β -hydrure et produire le complexe **III**, qui par simple libération du CO_2 , va régénérer notre espèce de départ **I**. Dans le cas du cycle **B**, un ion formiate vient s'ajouter à l'hydrure de fer **I** pour créer le complexe de fer $[\text{Fe}(\kappa^1\text{-OCHO})(\text{H})(\kappa^4\text{-PP}_3)]$ **IV**. La décarboxylation de **IV** en présence d'un proton permet de générer le complexe **V** (équivalent du complexe **I** auquel une molécule d'hydrogène est coordonnée). La libération de H_2 régénère l'espèce mono-hydrure **I**.

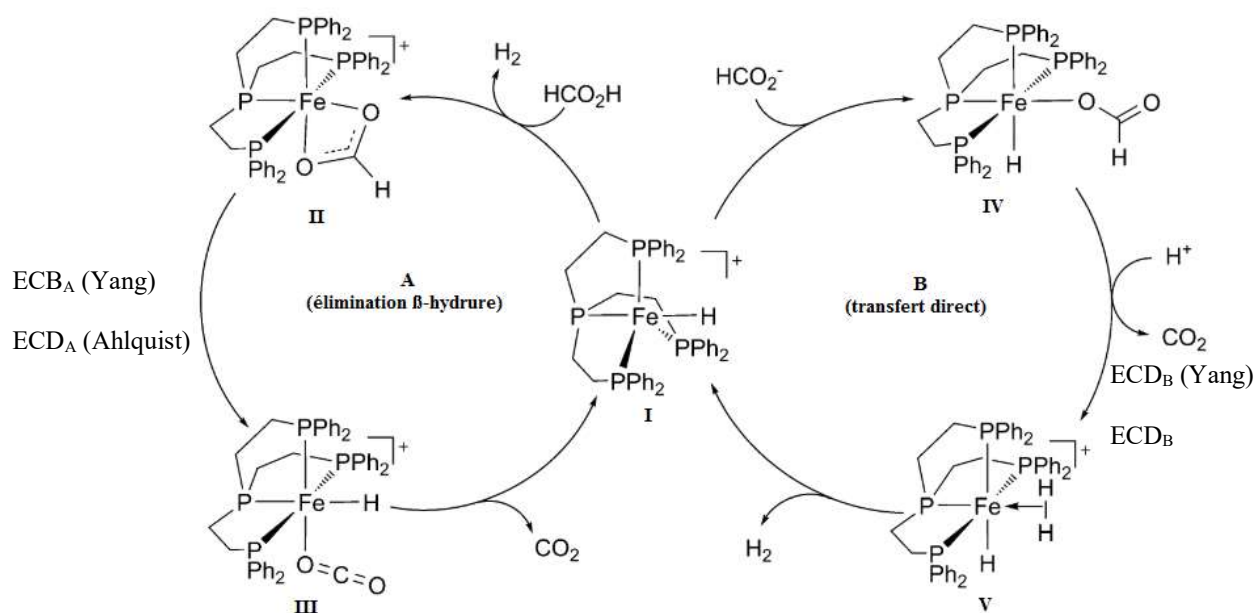


Figure II-26 : Mécanisme de déshydrogénation de l'acide formique catalysée au fer.^[28]
ECD = étape cinétiquement déterminante.

Les études précitées divergent sur l'étape cinétiquement déterminante et mènent à des conclusions différentes. Dans le cas de Yang, le cycle A est cinétiquement favorisé car l'énergie d'activation pour passer de II à III est de 20,5 kcal/mol vs 31,1 kcal/mol pour Ahlquist (ECD_A, étape cinétiquement déterminante du cycle A). A l'inverse, le cycle B est préférentiellement emprunté pour Ahlquist car l'énergie d'activation pour passer de IV à V est égale à 20,6 kcal/mol pour Ahlquist vs 22,8 kcal/mol pour Yang (ECD_B, ECD du cycle B). La proximité des résultats obtenus par les deux groupes suggère malgré tout que les deux chemins réactionnels peuvent être empruntés et qu'une compétition entre les deux cycles est envisageable.

Par la suite, la découverte d'un complexe de fer plus actif pour la déshydrogénation de l'acide formique par le groupe de Milstein a permis d'atteindre des TON de l'ordre de 100 000 après 10 jours en présence de triéthylamine (NEt₃) à 40°C.^[29] Un ligand pinceur de type PNP est utilisé afin de former le complexe de fer actif [(*t*BuPNP)Fe(H)₂CO] (*t*BuPNP = 2,6-bis(di-*tert*-butylphosphinométhyl)pyridine). De leur côté, Hazari, Schneider *et al.* ont choisi de s'intéresser à des co-catalyseurs acides de Lewis à la place d'additifs basiques et ont constaté que l'activité catalytique était considérablement augmentée.^[30] Par exemple, le co-catalyseur acide de Lewis LiBF₄ avec comme catalyseur [FeH(η¹-OCHO)(CO)(κ³-PNP)] (PNP = HN{CH₂CH₂PR₂})₂ ; R = *i*Pr ou Cy) permet également d'atteindre un TON_{max} de 100 000 en

9,5 h, au lieu de 10 jours avec la TEA utilisée par Milstein. Selon Hazari et Schneider, l'utilisation d'acides de Lewis permet d'abaisser la barrière énergétique nécessaire à l'étape de décarboxylation. Le lithium qui vient se coordiner à l'ion formiate présente un caractère cationique et facilite sa décarboxylation (considéré comme l'ECD).

En supplément de tous ces complexes de fer, on recense également un complexe d'aluminium développé par Berben et Myers en 2014.^[31] Le complexe d'aluminium portant un ligand pinceur PNP **VI** réagit en présence d'acide formique pour donner intermédiairement **VII** qui va rapidement réagir avec un équivalent d'acide formique pour donner **VIII** et libérer H₂ (Figure II-27). C'est ce complexe d'aluminium cationique coordonné à deux ligands formiates qui va pouvoir se décarboxyler pour former intermédiairement l'hydrure **IX** qui peut, comme l'hydrure **VII**, réagir avec le proton acide de l'acide formique et régénérer **VIII** en libérant à nouveau de l'hydrogène. Cette étude propose que la décarboxylation de l'acide formique se fasse par élimination d'hydrogène β du formiate pour libérer le CO₂. Le rôle du ligand est ici important car au-delà de ses propriétés électroniques, il permet la déprotonation de l'acide formique à deux reprises afin de permettre la formation du bis formiate **VIII**, espèce active pour la déshydrogénation de l'acide formique.

Enfin, il est important de noter qu'à ce jour, il existe un seul exemple de catalyseur non-métallique pour la déshydrogénation de l'acide formique réalisé au sein de notre laboratoire.^[32] Dans cette étude, un catalyseur anionique de bis formiate de bore permet d'obtenir des TON de 100 en 24 h. Bien que faibles, ces résultats sont prometteurs et prouvent qu'il est possible de se passer de métaux pour catalyser la déshydrogénation de l'acide formique.

Cet état de l'art n'est pas exhaustif. Il reprend les avancées importantes et les exemples représentatifs de la déshydrogénation de l'acide formique par les métaux de transition. Une bibliographie plus complète de ce sujet est présentée dans des revues récentes.^[12,33-35] On peut néanmoins constater que la part qu'occupent les métaux nobles dans cet état de l'art est très conséquente, dû au fait que le développement de la déshydrogénation de l'acide formique s'est popularisé dans l'optique de développer des batteries à hydrogène et que les métaux nobles sont ceux qui possèdent les meilleures activités à la fois pour la déshydrogénation de l'acide formique et pour l'hydrogénation du CO₂. Malgré cela, les activités catalytiques obtenues par les métaux non-nobles sont encourageantes et laissent des développements ultérieurs.

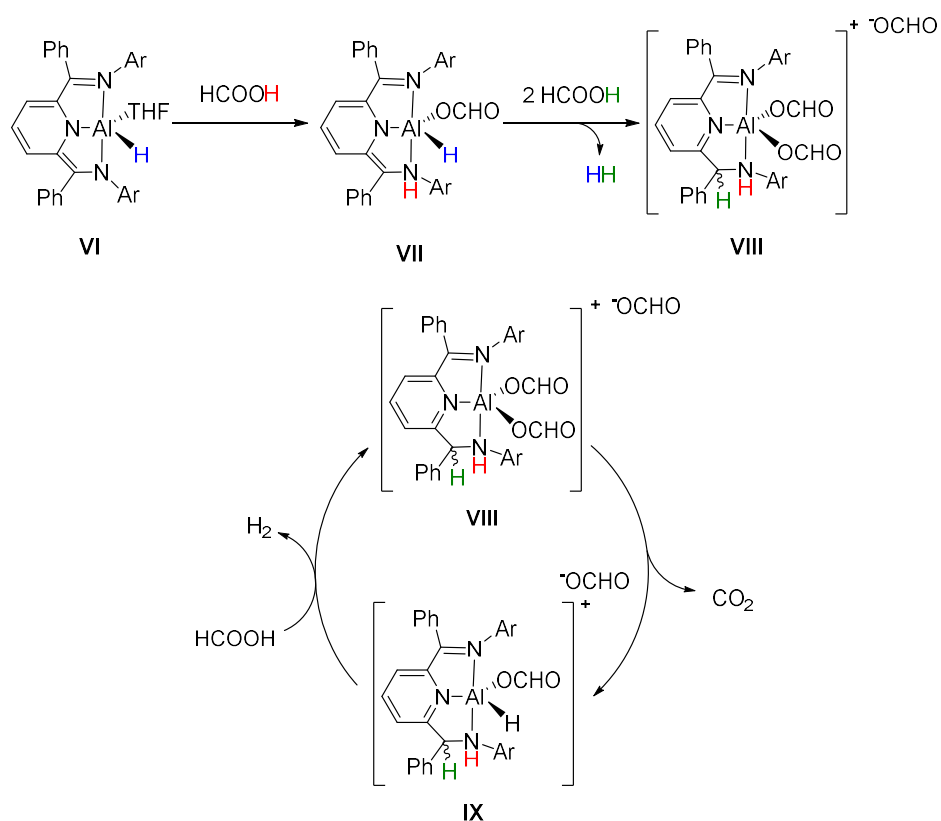


Figure II-27 : Déshydrogénation de l'acide formique catalysée par un complexe à l'aluminium proposé par Berben et Myers.^[31]

Dans la suite de ce chapitre, nous allons considérer l'utilisation d'un complexe de fer pour la déshydrogénation de l'acide formique appliqué à l'hydrosilylation par transfert des alcools.

4. Résultats et discussion

4.1. Etendue de la réaction d'hydrosilylation par transfert des alcools catalysée au fer.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la silylation déshydrogénante et décarboxylante des alcools avec les formiates de silicium catalysée au ruthénium passe par la formation intermédiaire d'acide formique. Cet acide formique est alors déshydrogéné en CO₂ et H₂ par le catalyseur ce qui permet de déplacer l'équilibre entre l'alcool et l'éther silylé en faveur de ce dernier. En se basant sur cette observation nous avons essayé de trouver un catalyseur employant un métal non-noble (et donc moins dispendieux) permettant de favoriser cette réaction grâce à la déshydrogénation de l'acide formique. Par ailleurs, les travaux des groupes de Laurency, Ludwig et Beller ont démontré le potentiel des sels de fer(II) portant le ligand tétraphosphine P(C₂H₄PPh₂)₃ (**II-4**, PP₃) dans la décomposition catalytique de

l'acide formique en CO₂ et H₂.^[25] Ainsi, en capitalisant sur ce travail, la silylation de l'alcool benzylique (**II-3**) a été réalisée avec Et₃SiOCHO (**II-2a**), en présence de 2 mol% d'acétate de fer (II) (Fe(OAc)₂) et 2 mol% de **II-4**. Après 5 h à 70°C dans le dichlorométhane (DCM), le réactif a été totalement consommé et l'éther silylé **II-3a** a été formé avec un rendement quantitatif (Figure II-28). Il a bien été noté qu'en absence de catalyseur, seulement 5 % de **II-3a** ont été observés en 5 h. Les spectres RMN ¹H et ¹³C du brut réactionnel ont respectivement confirmé la production de H₂ et de CO₂ comme seuls sous-produits de la réaction.

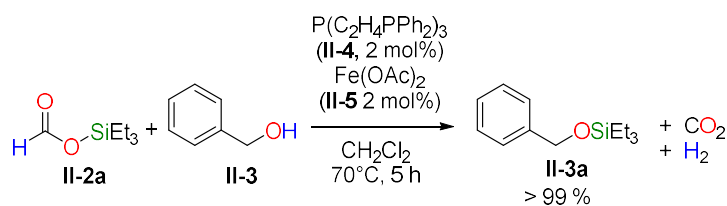


Figure II-28 : Silylation de l'alcool benzylique (II-3) en présence du formiate de triéthylsilyle (II-2a) catalysée par un complexe de fer (II). Ce modèle de numérotation formiate silylé (II-2y) + alcool (II-X) donne éther silylé (II-Xy) sera utilisé par la suite pour les autres alcools. (X = un chiffre entier, y = une lettre entre a et j).

La formation de l'éther silylé **II-3a** à partir du au formiate de silicium **II-2a** représente le second exemple de silylation déshydrogénante des alcools en utilisant les formiates de silicium comme équivalents d'hydrosilanes. Bien que la réaction fonctionne également dans le THF, l'acétonitrile ou le benzène, les meilleurs rendements ont été obtenus dans le DCM. Contrairement aux résultats obtenus avec le complexe catalytique au ruthénium [Ru(k¹-OAc)(k²-OAc)(k³-triphos)], l'utilisation de ce système catalytique permet d'abaisser la température de réaction à TA.^[36] En effet, **II-3a** est obtenu avec un rendement de 98% avec comme sous-produits H₂ et CO₂ en prolongeant le temps de réaction de 5 h à 21 h à TA.

L'influence du groupement silylé cette la réaction a été étudiée et il en résulte que tous les mono formiates de silicium **II-2a-f** et le bis formiate de silicium **II-2g** a réagi avec succès pour mener aux éthers silylés **II-3a-g** respectivement (Figure II-29). La conversion totale de l'alcool benzylique (**II-3**) a été atteinte en 3 h à 70°C dans le cas du formiate de triméthylsilyle **II-2b** tandis que la production des analogues plus encombrés stériquement **II-3c** et **II-3d** (portant les groupements TBDMS et TIPS) a été limitée à 56 et 34 % respectivement, après 5 h. Par contre, le formiate de silicium substitué par des groupements aryles **II-2e** et **II-2f** et le bis formiate de silicium **II-2g** ont été convertis en leur éther silylé correspondant **II-3e-g** en seulement 1,5 h, probablement à cause du caractère acide plus prononcé du silicium dans ces derniers.

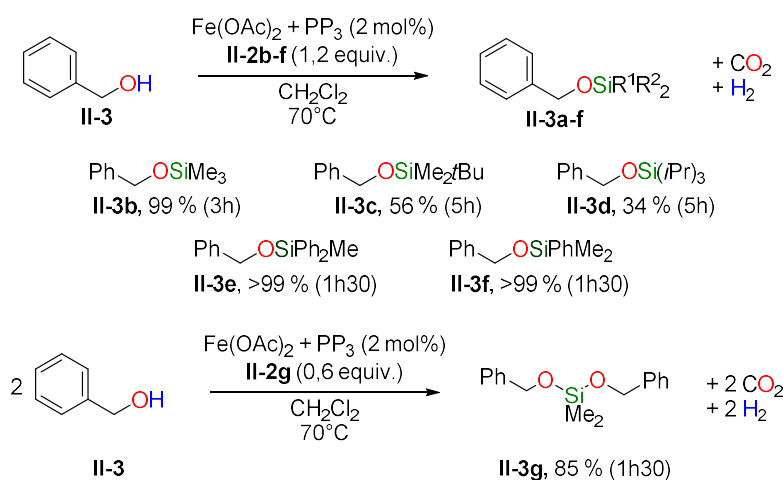


Figure II-29 : Silylation de l'alcool benzylique (II-3) en éther benzylique (II-3a-g) avec les formiates de silicium (II-2b-g).

Le potentiel du système catalytique $\text{Fe}(\text{OAc})_2/\text{PP}_3$ (**II-4/ II-5**) a été évalué plus en profondeur lors de son application à la silylation déshydrogénante et décarboxylante des alcools possédant divers groupes fonctionnels (Figure II-30). Les alcools aliphatiques, tout comme les alcools aromatiques ont été silylés avec succès en utilisant Et_3SiOCHO (**II-2a**) en générant les produits **II-6a- II-15a** (à partir des alcools primaires et secondaires) et **II-17a- II-18a** (à partir des phénols), tous avec d'excellents rendements isolés (87-99 %). Les alcools primaires et secondaires présentent des réactivités similaires comme par exemple la formation des éthers silylés **II-8a** et **II-13a** avec des rendements supérieurs à 96 %, à partir du 2-phényl-1-propanol et le cycloheptanol respectivement. De la même manière, la bis-silylation du diol 1-phényl-1,2-ethanediol en **II-20b** est également rapide avec 2 équivalents de **II-2b**. Il est important de noter qu'à l'instar de la méthode précédente utilisant un complexe de ruthénium (voir chapitre 1), cette méthode au fer est également tolérante vis-à-vis de groupements fonctionnels oxydants comme les groupements iodés, nitrés, vinyles ou les cétones (voir **II-6a**, **II-7a**, **II-12a** et **II-16b**). Par exemple, malgré les conditions réductrices imposées par la combinaison du formiate de silicium **II-2a** et du catalyseur $\text{Fe}(\text{OAc})_2/\text{PP}_3$, la silylation de la testostérone en son éther silylé **II-16b** a été obtenue avec un rendement de 92 % en 2 h sans réduction de la fonction énone. Le catalyseur $[\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{PP}_3)]$ possède une activité catalytique et une étendue de réaction très proche de $[\text{Ru}(\text{k}^1\text{-OAc})(\text{k}^2\text{-OAc})(\text{k}^3\text{-triphos})]$, avec l'avantage supplémentaire d'utiliser un métal de transition non-noble de la première période. Cette similarité réactionnelle a été confirmée grâce à l'obtention de l'ester silylé **II-21a** qui a été obtenu par silylation de l'acide benzoïque avec **II-2a** par catalyse avec le complexe de fer comme avec celui de ruthénium. En revanche, la silylation d'un alcool tertiaire tel que le 1-adamantanol avec le formiate de triméthylsilyle

(II-2b) et la formation de l'éther correspondant II-22b ne marche pas avec le fer, à contrario du ruthénium (II-22b avec un rendement de 82 %).

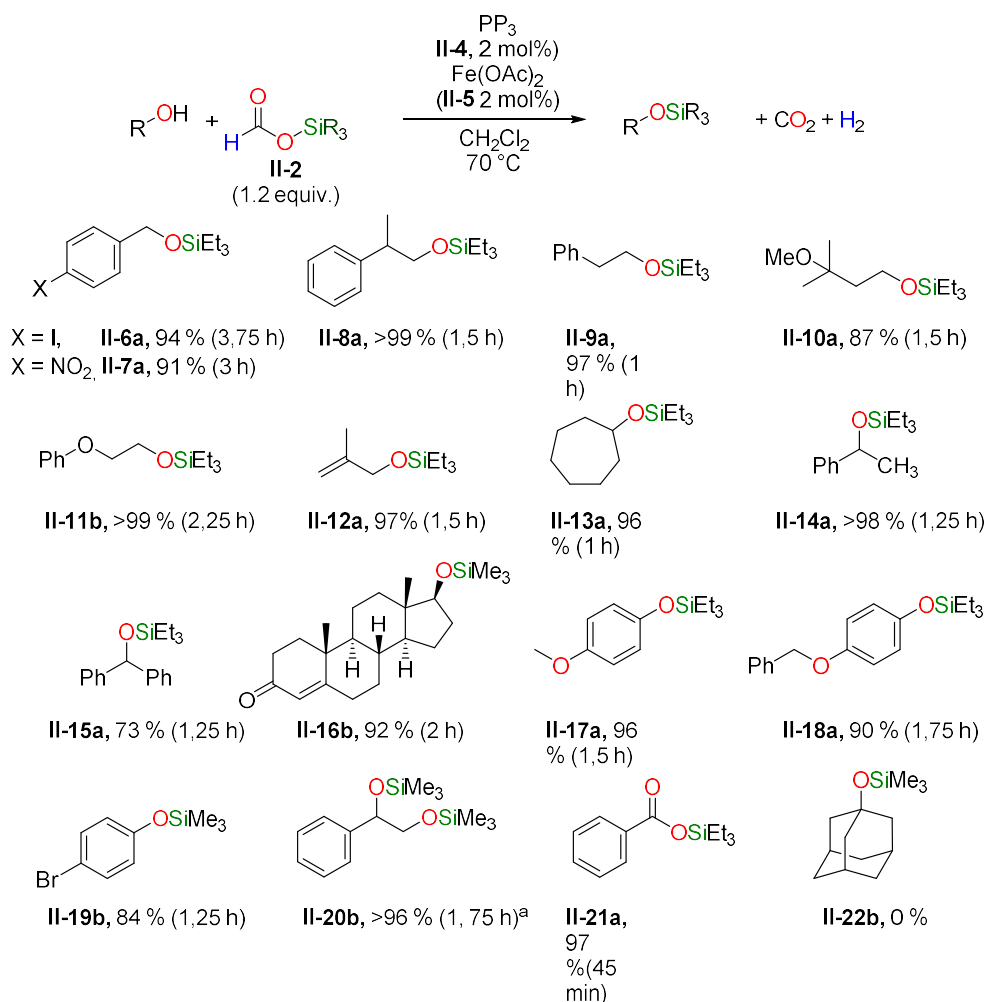


Figure II-30 : Champs d'application de la silylation déshydrogénante par transfert des alcools avec les formiates de silicium. Conditions opératoires : alcool (0,50 mmol) ; formiate de silicium (0,60 mmol) ; Fe(OAc)₂ (2 mol%), PP₃ (2 mol%), DCM (2,0 mL, 0,25 M) ; 70°C. Les rendements isolés fournis correspondent au temps de réaction indiqué entre parenthèses. [a] La stœchiométrie a été adaptée avec l'utilisation de 1,2 mmol de II-2a.

Enfin, comme pour l'utilisation du complexe au ruthénium, une simple filtration sur silice permet de se débarrasser du catalyseur et d'obtenir l'éther silylé formé quantitativement. Les seuls autres sous-produits sont gazeux et s'échappent du milieu réactionnel dès ouverture de la fiole scellée.

4.2. Etude mécanistique

Une étude mécanistique préliminaire de la réaction avec le catalyseur [Ru(triphos)(OAc)₂] met en évidence que la silylation des alcools avec les formiates de silicium est un processus divisé en deux étapes. Le complexe métallique catalyse dans un premier temps un équilibre de trans-silylation entre les réactifs donnant lieu à la formation de l'éther silylé correspondant et de l'acide formique libre. Dans un second temps, le ruthénium catalytise la décomposition de l'acide formique en H₂ et CO₂, déplaçant ainsi cet équilibre vers la formation quantitative de l'éther silylé. Comme observé avec le ruthénium, la formation intermédiaire de l'acide formique est identifiée par spectroscopie RMN ¹H lors de la silylation de **II-3** avec le formiate de silicium **II-2a** et Fe(OAc)₂/PP₃ (Figure II-28). Cela indique que le catalyseur de fer (II) suit un chemin réactionnel similaire à celui du ruthénium (II). Cette hypothèse a été confirmée par le fait que le système Fe(OAc)₂/PP₃ permet la déshydrogénation de l'acide formique en H₂ et CO₂ à 90°C dans des conditions non basiques dans le DCM (voir partie expérimentale). Afin de déterminer la nature de l'espèce active de fer (II), une réaction stœchiométrique entre Fe(OAc)₂, PP₃ (**II-4**) et 2 équivalents de Et₃SiOCHO (**II-2a**) a été réalisée dans le DCM à 70°C. La formation rapide d'un gaz (CO₂) indique une transformation du complexe acétate de fer. Un essai de recristallisation par diffusion du pentane dans le DCM, de caractériser le complexe [Fe(PP₃)(H)(Cl)] (**II-23**) par diffraction des rayons X (Figure II-31). **II-23** est un complexe de fer hydruure à 18 électrons portant un ligand PP₃ (**II-4**), coordiné par les 4 atomes de phosphore. La formation du complexe de fer **II-23** démontre la capacité que le système Fe(OAc)₂/PP₃ possède à mener à la formation d'espèces hydridures en présence de formiate de silicium. Ce comportement chimique est en corrélation avec les précédentes découvertes du groupe de Beller sur la réactivité des complexes de fer (II) coordiné par le ligand PP₃ (**II-4**) en présence d'acide formique. La chloration du catalyseur dans les solvants chlorés (ici le DCM) a déjà également été observée par le groupe de Kirchner en 2001.^[37]

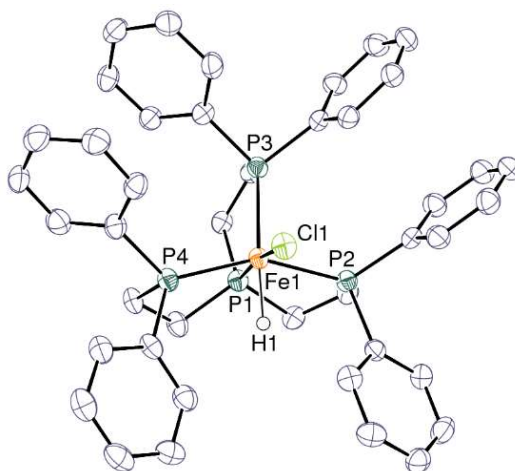


Figure II-31 : Structure de diffraction aux rayons X du complexe $[\text{Fe}(\text{PP}_3)\text{HCl}]$ (II-23). Les déplacements ellipsoïdaux sont représentés avec une probabilité de présence de 50 % et les liaisons carbone-hydrogène ne sont pas représentées.

L'implication catalytique de $[\text{Fe}(\text{PP}_3)(\text{H})(\text{Cl})]$ (II-23) a été testée pour la silylation de **II-3**. Comme prévu, **II-23** possède une activité catalytique similaire à celle de $\text{Fe}(\text{OAc})_2/\text{PP}_3$ en promouvant la formation de l'éther silylé **II-3a** dans la réaction décrite dans la Figure II-28. En se basant sur ces données, un mécanisme réactionnel peut donc être proposé (Figure II-32). Une espèce catalytique active (probablement **II-23**) est formée par réaction entre $[\text{Fe}(\text{OAc})_2]$, PP_3 et de formiate le silicium réducteur. Le complexe est alors capable de décomposer l'acide formique par des étapes successives de déshydrogénation et de décarboxylation. Ce complexe permet ainsi de déplacer l'équilibre réactionnel entre l'alcool et le formiate de silicium vers la formation de l'éther silylé désiré.

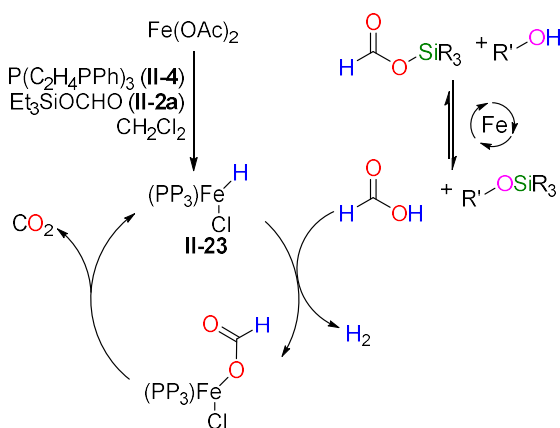


Figure II-32 : Mécanisme proposé pour le couplage déshydrogénant et décarboxylant des alcools avec les formiates de silicium catalysé par le mélange $\text{Fe}(\text{OAc})_2/\text{PP}_3$.

Il est également très intéressant de noter le côté pratique prononcé de cette réaction qui peut être suivie visuellement. En effet, lorsque le catalyseur est actif, il prend une coloration violette foncée (si les réactifs et produits sont incolores) permettant ainsi de savoir si la réaction est encore en cours ou non (Figure II-33, fiole **A**). Lorsque la réaction s'achève, le complexe de fer vire au rouge sang (Figure II-33, fiole **B**) jusqu'à devenir orange clair une fois que la réaction est achevée (Figure II-33, fiole **C**). Ces fortes différences de coloration permettent d'un simple regard de savoir si la réaction est terminée ou non.

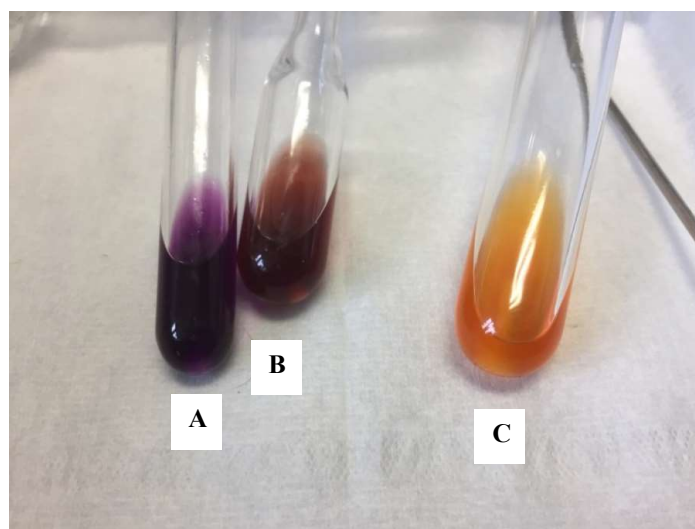


Figure II-33 : Evolution de la coloration des milieux réactionnels en fonction de l'avancement de la réaction

5. Conclusion et perspectives

5.1. Conclusion

En conclusion, nous avons décrit une voie de synthèse efficace pour la synthèse des formiates de silicium par réaction des chlorosilanes avec le formiate de sodium. Les produits sont obtenus pur par simple filtration des réactifs et produits insolubles. De plus, nous avons décrit le premier catalyseur au fer capable d'utiliser les formiates de silicium comme équivalents d'hydrosilanes. $\text{Fe}(\text{OAc})_2$, coordonné par $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_3$ (**II-4**), est un précatalyseur efficace pour la silylation déshydrogénante et décarboxylante des alcools en éthers silylés. Le catalyseur au fer montre un comportement catalytique similaire à celui de $[(\text{triphos})\text{Ru}(\text{OAc})_2]$ dans cette réaction et il a été mis en avant que ce catalyseur au fer permet de produire l'espèce $[\text{Fe}(\text{PP}_3)(\text{H})(\text{Cl})]$ qui semble être le catalyseur effectif dans le dichlorométhane en présence de formiates de silicium. L'utilisation de ce système catalytique avec les formiates de silicium peut par la suite être envisagée pour la réduction d'insaturations comme les aldéhydes ou les cétones.

5.2. Perspectives

En 2015, le groupe de Gonsalvi a travaillé sur l'utilisation de ligands *rac*-P4 (S,S ;R,R 1,1,4,7,10,10- hexaphényl-1,4,7,10-tétraphosphadécane, **II-24**) et *meso*-P4 (S,R 1,1,4,7,10,10- hexaphényl-1,4,7,10-tétraphosphadécane, **II-25**) coordonnés sur le catalyseur $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (vu au point 2.3) développé par le groupe de Beller (Figure II-34, partie A).^[25,38] La coordination de ces ligands entraîne la formation des complexes **II-26** et **II-28** tous deux en conformation *cis-α* (Figure II-34, partie B). Par ailleurs, mis en présence d'un solvant polaire comme l'eau, le méthanol ou l'acétonitrile, la formation d'un complexe **II-27** possédant des molécules de solvant coordonnées est observée. La labilité de ces ligands permet d'hydrogéner le complexe de fer **II-27** lorsqu'il est mis en présence de 30 bar de H_2 à 80°C . Le complexe hydrure **II-29** est alors obtenu puis est testé en hydrogénation du CO_2 (Figure II-34, partie C).

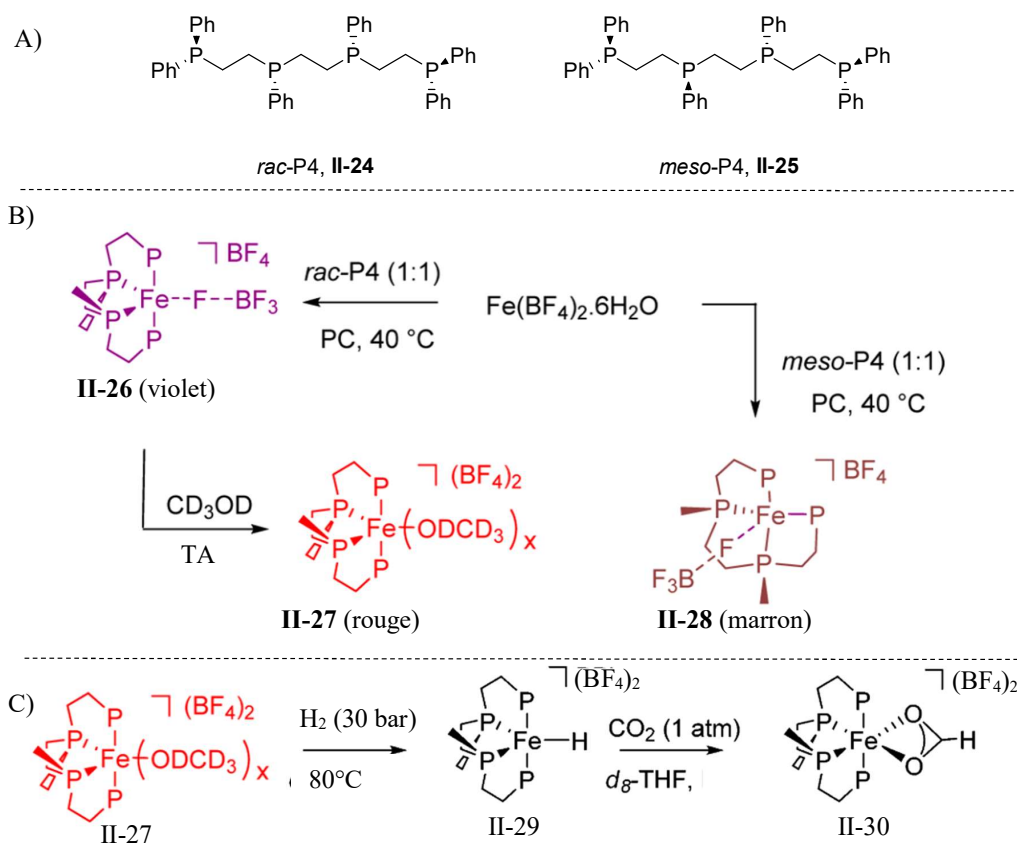


Figure II-34 : A) Ligands *rac*-P4 (**II-24**) et *meso*-P4 (**II-25**). B) Complexation des ligands **II-24** et **II-25** avec le complexe de fer $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. PC = carbonate de propylène. $x = 1$ ou 2 molécule de H_2O , MeOH ou CH_3CN . C) Hydrogénation du CO_2 par le complexe de fer **II-29**. Pour des raisons de clarté, les groupements phényle des atomes de phosphore des complexes de fer ont été omis.^[38]

Lors de l'hydrogénation du CO₂, le complexe de fer obtenu **II-30** comporte un ligand formiate. La formation de cet intermédiaire a été étayée par calculs DFT dans des travaux récents.^[39] La décarboxylation de ce formiate permet de régénérer l'hydrure de fer **II-29**, or avec l'utilisation des formiates de silicium, la formation d'un complexe de fer contenant un tel ligand est une étape intermédiaire recherchée. De plus, lors de l'hydrogénation du CO₂, les auteurs ont déclaré avoir observé des produits de dismutation du formiate (donc des produits de réduction de celui-ci). La présence de ces sous-produits fait de ce complexe de fer un excellent candidat pour des réactions de réduction des groupements carbonyles (*e.g.* aldéhydes, cétones, esters) ou même pour la dismutation des formiates de silicium en méthanolate silylé (Figure II-35, équations **A** et **B**). En effet, des résultats préliminaires ont été obtenus, dans lesquels l'utilisation d'un complexe de fer coordonné par un ligand *rac*-P4 (**II-24**) ont montré que l'hydrosilylation par transfert du benzaldéhyde avec le formiate de silicium **II-2a** marchait (Figure II-35, équation **C**).

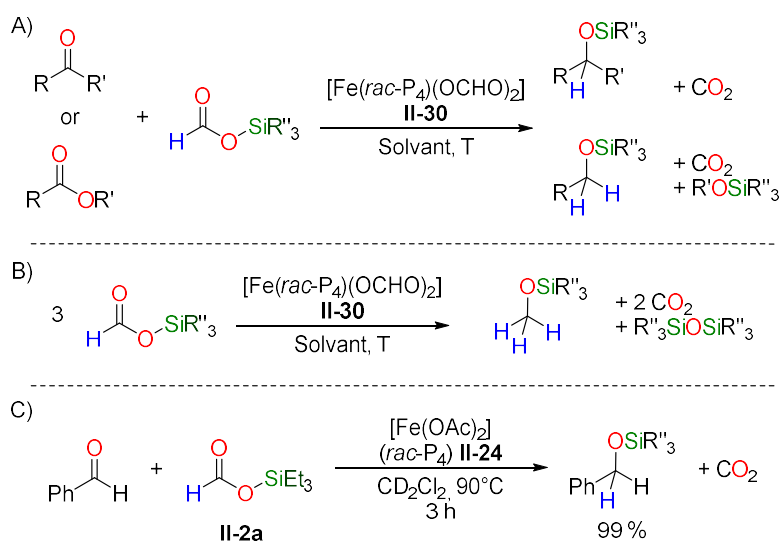


Figure II-35 : Utilisation du système catalytique du groupe de Gonsalvi appliqué à A) l'hydrosilylation par transfert des carbonyles par les formiates de silicium. B) la dismutation des formiates de silicium. C) Résultats préliminaires de réduction des aldéhydes grâce au ligand *rac*-P4 (II-24).

Enfin, il est envisageable d'utiliser un autre métal non-noble pour les réaction avec les formiates de silicium. Effectivement, des hydrures de cuivres ont été utilisés pour l'hydrosilylation des liaisons C=O (cétone)^[40,41] mais également pour l'hydrocarboxylation d'insaturations type C=C.^[42] Notamment, le groupe de Tsuji a travaillé en 2015 sur l'hydrocarboxylation des alcynes grâce à un catalyseur au cuivre comportant un ligand NHC (Figure II-36).^[43] Il met alors l'alcyne **II-31** en présence d'un hydrosilane, d'une atmosphère de CO₂ et d'un complexe NHC de cuivre (I) greffé avec un ligand NHC afin d'obtenir

le produit d'hydrocarboxylation (**II-32**). Lorsqu'il est hydrolysé en présence d'acide, l'ester silylé libère l'acide carboxylique correspondant **II-33**.

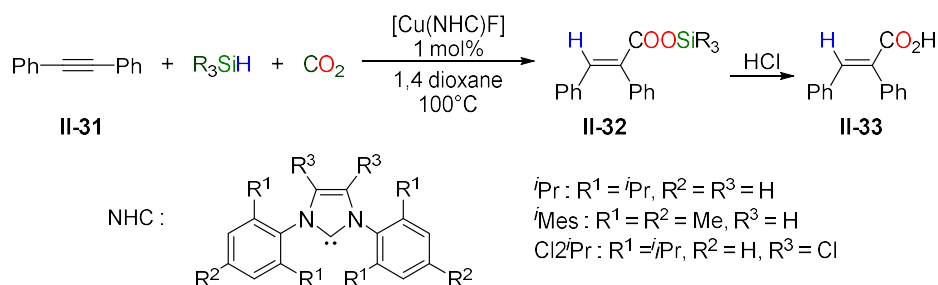


Figure II-36 : Exemple d'hydrocarboxylation d'alkyne avec un hydrosilane et du CO₂ proposé par Tsuji.^[43]

Les intermédiaires et le mécanisme de cette réaction ont été étudiés par calculs DFT en 2013^[44,45] et la formation d'un intermédiaire de formiate de cuivre **II-35** a été mise en évidence.^[46] Cet intermédiaire se forme par hydrosilylation du CO₂ mais la réaction inverse menant à la formation d'hydrure de cuivre **II-34** pourrait également être envisageable (Figure II-37, équation A). Partant de ce principe, l'hydrosilylation par transfert ou l'hydrocarboxylation des alcynes **II-36** semble réalisable grâce aux formiates de silicium et du complexe [Cu(NHC)F] (Figure II-37, équation B). Ces réactions pourraient, en fonction du mécanisme, mener à deux produits différents (**II-37** et **II-38**). En premier lieu, le formiate de cuivre **II-35** se décarboxylerait pour former l'hydrure de cuivre **II-34** (Figure II-37, cycle C). L'insertion de l'alkyne **II-36** dans la liaison Cu-H permettrait de former le complexe **II-39**. Deux chemins réactionnels menant à deux produits sont alors envisageables. Dans le premier cas, le CO₂ viendrait s'insérer dans la liaison Cu-C pour générer le carboxylate de cuivre **II-40** de manière analogue à celle décrite dans les études mécanistiques.^[44,45] Puis, par transmétallation avec le formiate de silicium, le produit d'hydrocarboxylation (**II-37**) serait libéré et le formiate de cuivre serait régénéré. La seconde voie régènerait directement le formiate de cuivre **II-35** depuis l'organocuprate **II-39** afin de libérer le produit d'hydrosilylation par transfert (**II-38**). À noter qu'une transmétallation d'une liaison Si-O pour une autre liaison Si-O serait bien plus favorisée qu'une transmétallation d'une liaison Si-O pour une liaison Si-C. La première voie semble donc plus favorable.

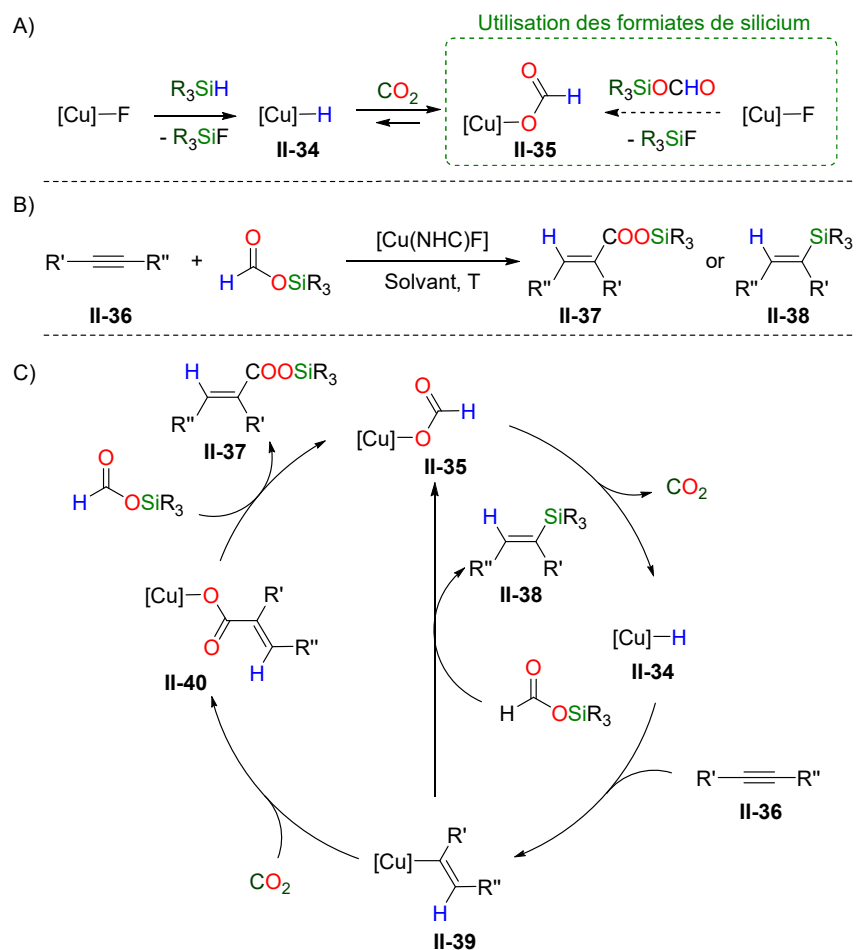


Figure II-37 : A) Formation d'un hydrure de cuivre depuis les formiates de silicium. B) Proposition d'hydrocarboxylation ou d'hydrosilylation par transfert des alcynes catalysée au cuivre et C) mécanisme proposé.

6. Références

- [1] S. Amrein, A. Timmermann, A. Studer, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2357–2360.
- [2] M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 494–499.
- [3] C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14096–14100.
- [4] W. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17462–17465.
- [5] K. Motokura, D. Kashiwame, N. Takahashi, A. Miyaji, T. Baba, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10030–10037.
- [6] R. Lalrempuia, M. Iglesias, V. Polo, P. J. Sanz Miguel, F. J. Fernández-Alvarez, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12824–12827.
- [7] J. Eppinger, K.-W. Huang, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 188–195.
- [8] R. Williams, R. S. Crandall, A. Bloom, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *33*, 381–383.
- [9] A. Boddien, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurenczy, M. Beller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8907.
- [10] P. Ruelle, *Chem. Phys.* **1986**, *110*, 263–274.
- [11] E. G. Graeber, D. S. Cryder, *Ind. Eng. Chem.* **1935**, *27*, 828–831.
- [12] M. Grasemann, G. Laurenczy, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8171.
- [13] J. J. Baschuk, X. Li, *Int. J. Energy Res.* **2001**, *25*, 695–713.
- [14] R. S. Coffey, *Chem. Commun.* **1967**, 923–924.
- [15] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 257–266.
- [16] I. Józszai, F. Joó, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *224*, 87–91.
- [17] Y. Gao, J. Kuncheria, R. J. Puddephatt, G. P. A. Yap, *Chem. Commun.* **1998**, 2365–2366.
- [18] A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 751–758.
- [19] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962–3965.
- [20] C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3966–3968.
- [21] G. Papp, J. Csorba, G. Laurenczy, F. Joó, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10433–10435.
- [22] A. Boddien, F. Gärtner, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6411–6414.
- [23] J. F. Hull, Y. Himeda, W.-H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 383–388.
- [24] A. Boddien, B. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8924–8934.
- [25] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science* **2011**, *333*, 1733–1736.
- [26] D. Mellmann, E. Barsch, M. Bauer, K. Grabow, A. Boddien, A. Kammer, P. Sponholz, U. Bentrup, R. Jackstell, ... M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13589–13602.
- [27] X. Yang, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11987.
- [28] R. Sánchez-de-Armas, L. Xue, M. S. G. Ahlquist, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11869–11873.
- [29] T. Zell, B. Butschke, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8068–8072.
- [30] E. A. Bielinski, P. O. Lagaditis, Y. Zhang, B. Q. Mercado, C. Würtele, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234–10237.
- [31] T. W. Myers, L. A. Berben, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2771–2777.
- [32] C. Chauvier, A. Tlili, C. Das Neves Gomes, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2938–2942.
- [33] A. K. Singh, S. Singh, A. Kumar, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 12–40.
- [34] D. Mellmann, P. Sponholz, H. Junge, M. Beller, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3954–3988.
- [35] G. Laurenczy, P. J. Dyson, *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 2157–2163.
- [36] C. Chauvier, T. Godou, T. Cantat, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11697–11700.
- [37] J. Gomez, C. Gemel, C. Slugovc, E. Wozniak, R. Schmid, K. Kirchner, *Monatsh. Chem./Chemical Mon.* **2001**, *132*, 1137–1143.
- [38] F. Bertini, I. Mellone, A. Ienco, M. Peruzzini, L. Gonsalvi, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1254–1265.
- [39] R. Marcos, F. Bertini, Z. Rinkevicius, M. Peruzzini, L. Gonsalvi, M. S. G. Ahlquist, *Chem. Eur. J.*

- 2018**, *24*, 5366–5372.
- [40] S. Díez-González, H. Kaur, F. K. Zinn, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4784–4796.
- [41] T. Vergote, F. Nagra, A. Merschaert, O. Riant, D. Peeters, T. Leyssens, *Organometallics* **2014**, *33*, 1953–1963.
- [42] E. Kirillov, J.-F. Carpentier, E. Bunel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 16212–16223.
- [43] T. Fujihara, T. Xu, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 523–527.
- [44] Y. Zhao, Y. Liu, S. Bi, Y. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *745–746*, 166–172.
- [45] T. Fan, F. K. Sheong, Z. Lin, *Organometallics* **2013**, *32*, 5224–5230.
- [46] L. Zhang, J. Cheng, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4782.

Chapitre 3 : Réduction des cétones avec des formiates de silicium catalysée par des complexes de ruthénium comportant à un ligand participatif

1. Introduction

L'hydrosilylation des fonctions carbonyles est une réaction de grande importance en chimie organique, permettant d'accéder à des éthers silylés, considérés comme des alcools protégés.^[1] Comme nous l'avons vu précédemment, l'hydrosilylation par transfert a été développée comme une voie alternative à l'utilisation des hydrosilanes parfois gazeux ou inflammables. Ce concept, développé indépendamment par Struder et Oestreich,^[2,3] a été repensé par le groupe de Cantat^[4] dans un but d'économie d'énergie (voir introduction pour plus de détails). L'hydrosilylation par transfert des aldéhydes avec des formiates de silicium (HCOOSiR₃) comme équivalents d'hydrosilanes peut être catalysée par un métal de transition comme le ruthénium ou le fer.^[4,5] Cette méthode permet également de silyler les alcools.^[6] L'attractivité de l'hydrosilylation par transfert avec les formiates de silicium vient également de la renouvelabilité et la simplicité de la méthode de synthèse de ces dérivés. En effet, ils sont synthétisés à partir du formiate de sodium (produit par l'électroréduction du CO₂) et du chlorosilane. Bien que le [Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -triphos)] (triphos = 1,1,1-Tris(diphénylphosphinométhyl)éthane) promeuve la réduction des aldéhydes, la réduction des insaturations moins réactives que HC=O avec les formiates de silicium restait jusqu'alors inconnue. (e.g. les cétones, les esters, les alcènes...). Dans le cas des cétones, les études DFT ont permis de déterminer que l'étape limitante de la réduction de ces dernières était la transmétallation de l'alcoolate du métal au silicium (voir introduction, partie 2.3).^[4] La formation d'un complexe alcoolate de ruthénium, après l'insertion d'une cétone dans la liaison Ru-H, possède une grande barrière énergétique (de 33,6 kcal/mol selon les calculs DFT) qui inhibe la possibilité de fermer le cycle catalytique. Les calculs DFT ont permis de démontrer que l'étape de décarboxylation du formiate de triméthylsilyle (HCOOSiMe₃) n'était pas l'étape cinétiquement déterminante (17,3 kcal/mol).

L'amélioration de la méthodologie d'hydrosilylation par transfert des formiates de silicium doit donc passer par l'optimisation du catalyseur pour simplifier ou faciliter l'étape de transmétallation de l'alcoolate de ruthénium au centre silicié. Une approche prometteuse est l'utilisation d'un catalyseur impliquant un ligand participatif. En effet, ce type de catalyseur a montré une grande activité en hydrogénation par transfert. Un exemple de catalyseur efficace en hydrogénation par transfert est un catalyseur utilisant un ligand participatif pinceur PNP ou PNN (Figure II-38, partie A et B). Dans ces deux cas, l'activation de la molécule d'hydrogène se déroule via la formation d'une liaison métal-hydrure et la protonation du ligand pour former une liaison N-H (Figure II-38, partie A) ou une liaison C-H (Figure II-38, partie B). Cette activation de H₂ par le métal assisté de son ligand est ce que l'on nomme la « coopérativité métal-ligand ».^[7,8] Le mécanisme impliquant une coopérativité métal-ligand proposé pour

la réduction de groupements carbonyles passe par un chemin réactionnel en sphère externe avec un transfert de l'hydrure de ruthénium ($[\text{Ru}]\text{-H}$) sur l'atome de carbone du groupe carbonyle et de proton (N-H pour **I** ou C-H pour **II**) sur l'atome d'oxygène du substrat (Figure II-38, partie C). Dans le cas de notre précédent système ($[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$) l'étape cinétiquement déterminante de l'hydrosilylation par transfert des cétones était la transmétallation de l'alcoolate de ruthénium au silicium. Cette limitation est induite par l'encombrement stérique du silicium à l'approche du centre métallique (mécanisme en sphère interne). Une alternative à ce problème serait d'éloigner le silicium du centre métallique (mécanisme en sphère externe). Une transmétallation en sphère externe à l'aide d'un ligand participatif permettrait donc de supprimer le verrou cinétique de cette hydrosilylation par transfert. Dans le cas d'un mécanisme d'hydrogénation par transfert en sphère interne, le fragment carbonyle est coordonné au métal au moment du transfert de l'hydrure tandis que dans le cas d'un mécanisme en sphère externe, c'est grâce à la coordination au ligand et au transfert de son proton que l'hydrure métallique peut être transféré simultanément au substrat.

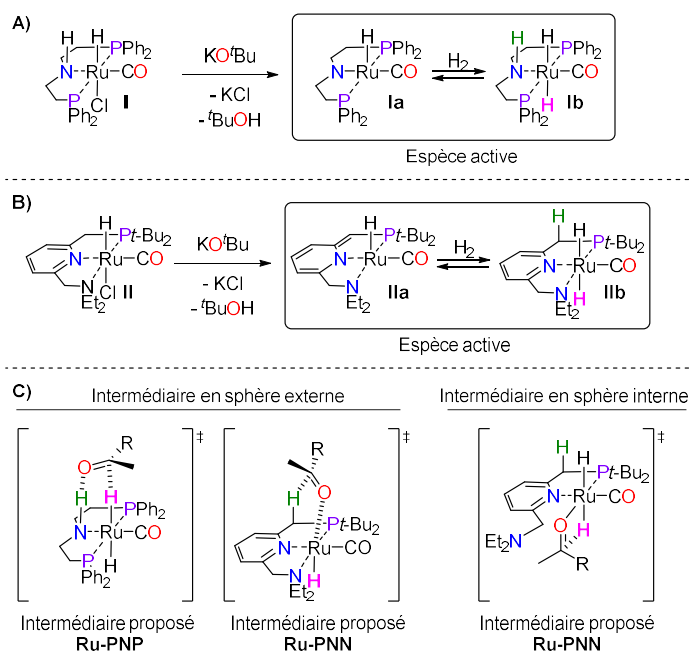


Figure II-38 : Exemple d'activation de l'hydrogène avec : A) un complexe Ru-PNP B) un complexe Ru-PNN C) Intermédiaires proposés pour des mécanismes d'hydrogénation en sphère externe et interne.^[9]

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'efficacité des catalyseurs au ruthénium portant des ligands PNP participatifs, permettant une coopération métal-ligand efficace grâce à l'implication de la liaison N-H ou par un mécanisme d'aromatisation/déaromatisation. Nous aborderons la réduction des

cétones par transfert hydrosilylation à partir des HCO_2Si à l'aide d'un catalyseur à base de ruthénium impliquant un ligand participatif permettant d'élargir la gamme de substrat pouvant être réduit en utilisant cette méthodologie (Figure II-39). Enfin, nous proposerons également un mécanisme réactionnel permettant de rationaliser l'accessibilité de l'étape cinétiquement déterminante de la réduction des cétones grâce au ligand participatif.

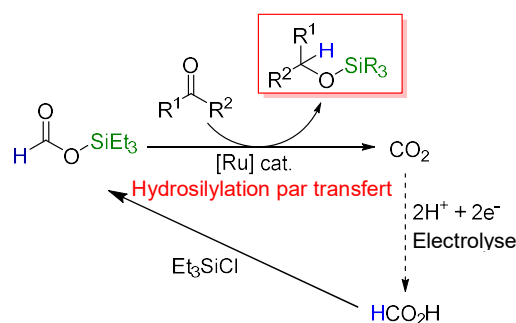


Figure II-39 : Concept d'hydrosilylation par transfert des cétones avec HCO_2Si , catalysé par un complexe de ruthénium.

2. Utilisation d'un ligand participatif

2.1. Etat de l'art

La première utilisation d'un ligand participatif a été décrite en 1991 par le groupe de Bäckvall dans le cadre d'une hydrogénation par transfert des cétones catalysée au ruthénium avec de l'isopropanol comme source d'hydrogène.^[10] Cette réaction a été reprise par Noyori deux ans plus tard en version asymétrique.^[11-13] Noyori s'aperçoit de l'implication du ligand tétradentate diphosphine/diamine présent sur son catalyseur au ruthénium et bien que le terme de ligand participatif n'ait pas été employé lors de ces travaux, la distinction entre un ligand comme celui utilisé par le groupe de Noyori et un ligand « spectateur » est faite. C'est en 2001 que son groupe développe un ligand participatif, le ligand 1,2-diphényléthylènediamine (DPEN) afin d'aboutir à l'utilisation d'un complexe de ruthénium chiral *trans*- $[\text{RuH}(\eta^1\text{-BH}_4)[(\text{S})\text{-ArBINAP}][(\text{S,S})\text{-DPEN}]$ (ArBINAP = 2,2'-bis(di-4-Arphosphino)-1,1'-binaphthyl) (**III** Ar = 4-tolyle, **IV** Ar = 3,5-xylène) (Figure II-40, partie 1).^[14] Lors de cette étude, le groupe de Noyori propose un mécanisme complexe d'hydrogénation par transfert de l'isopropanol aux cétones et appuiera cette proposition plus tard par calcul DFT (Figure II-40, partie 2).^[15] En premier lieu, l'anion BH_4^- se dissocie du précatalyseur **IV** pour générer le complexe cationique **V**. Après déprotonation de l'amine du ligand DPEN, le complexe **VI** est obtenu. Il est également possible que le complexe **VI** soit formé depuis **V** si les étapes de dissociation de l'anion BH_4^- et de déprotonation de l'amine sont inversées. Les étapes sont toutes réversibles. Ainsi l'élimination de BH_4^- dans un solvant alcoolique permettant la formation de

l'alcoolate RO^- , de H_2 et de $B(OR)_3$ tire l'équilibre en faveur des complexes **V** et **VI** qui sont les espèces actives des cycles **A** et **B** (Figure II-40).

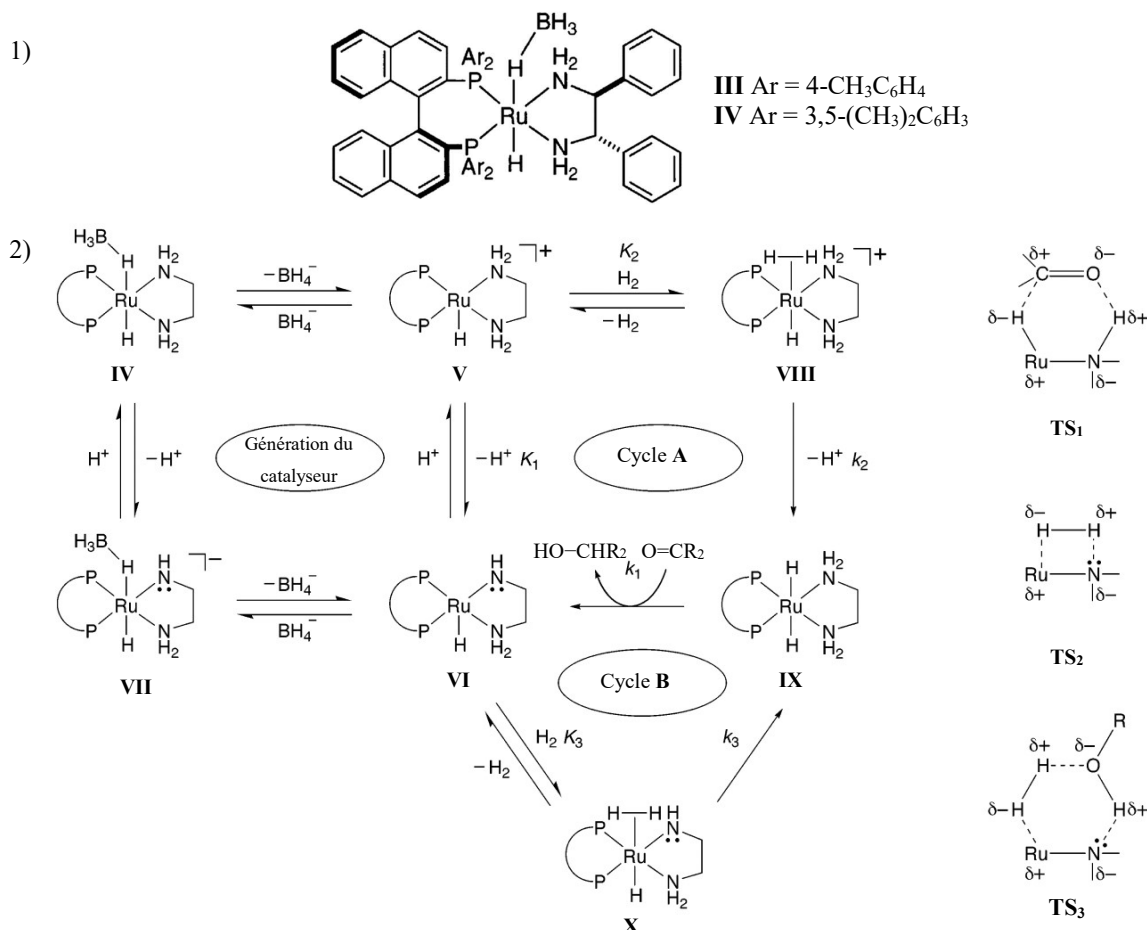


Figure II-40 : 1) Complexe de ruthénium chiral avec le ligand participatif DPEN. 2) Mécanisme d'hydrogénation par transfert catalysé par **III dans le 2-propanol; ROH = 2-propanol; deux substituents sur la DPEN ont été omis pour des raisons de clarté.^[15]**

Deux voies de synthèse de l'alcool sont par la suite envisageables. Dans le cycle **A**, l'hydrogène se coordine au complexe cationique **V** pour former le complexe **VIII**. Ce dernier est déprotoné par un alcoolate pour générer le dihydride de ruthénium **IX**. Celui-ci va pouvoir réduire une cétone en alcool via un état de transition à 6 centres noté **TS₁** (Figure II-40). C'est grâce au ligand participatif DPEN que cet état de transition est possible car le proton de l'amine permet la coordination de la cétone par liaisons hydrogène afin que l'hydrure de ruthénium s'additionne sur le carbonyle. Les transferts du proton de l'amine et de l'hydrure du ruthénium au substrat sont donc simultanés. Enfin, la protonation de l'atome

d'azote du complexe **VI** par le solvant alcoolique permet fermer le cycle **A**. Pour les auteurs, ce cycle est le plus probable dans les conditions « standards ». En revanche, dans des conditions basiques et en solvant aprotique, la formation du complexe neutre **VI** est favorisée, et le cycle **B** devient possible bien que moins probable que le cycle **A**. Dans le cycle **B**, l'hydrogène vient se coordiner à l'espèce monohydrique **VI** pour générer le complexe **X**. L'hydrogène alors présent sur le ruthénium va se cliver *via* un état de transition à 4 centres noté **TS₂** ou un état de transition à 6 centres noté **TS₃** dans la Figure II-40 (grâce à l'assistance de l'alcool) pour former le dihydrure de ruthénium **IX**. Ce dernier réagira comme vu précédemment *via* le **TS₁** pour régénérer **VI** et fermer le cycle catalytique **B**.

En 2005, le groupe de Muñiz développe un nouveau catalyseur au ruthénium portant un ligand arène et met en avant « l'effet NH » observé par Noyori, permettant de développer la notion de ligand participatif.^[16] C'est suite à cette rationalisation que le premier ligand participatif de type PNNP ([PPh₂((*ortho*-C₆H₄)CH₂NHCH₂)]₂) a été utilisé en 2007 par le groupe de Morris sur des catalyseurs au Ruthénium^[17] puis au fer^[18-20] (Figure II-41). Dans chacun des cas, le mécanisme réactionnel se base sur la même étape essentielle que celui de Noyori, à savoir le transfert simultané du proton de l'azote et l'hydrure du métal à la cétone.

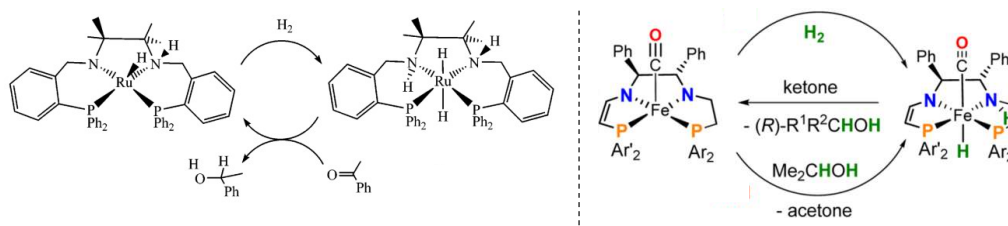


Figure II-41 : Exemples d'utilisations d'un ligand PNNP coordonné au ruthénium et au fer proposé par Morris pour la réduction des cétones par hydrogénation par transfert.^[17,19]

L'utilisation de ces aminophosphines en tant que ligands participatifs a mené au développement des ligands « pinceurs » tridentates PNP (reportés pour la première fois par Fryzuk dans les années 1980 pour l'hydrogénation non participative des alcènes)^[21-24] et PNN dans les réactions d'hydrogénation par transfert. de nombreux groupes ont par la suite reporté l'utilisation de ligands PNP pour la réduction de substrats difficiles (comme les acides carboxylique,^[25] les esters^[25-29] ou les amides^[30]) avec des métaux comme le ruthénium,^[28,29] l'iridium,^[31] l'osmium^[27,28], le manganèse^[32] ou le fer,^[25,26,33-36] principalement par les groupes de Milstein,^[25,29,32,37] Beller^[26,30] et Gusev (Figure II-42).^[27,28] Les complexes synthétisés (**XI-XIII**) permettent tous de réduire les esters en alcool dans des conditions relativement douces (*e.g.* < 60°C, 25-50 bars). Kuriyama a développé le Ru-MACHO (**XIV**) pour l'hydrogénation des esters également en conditions douces (*e.g.* 30-80°C, 4-5 bars de H₂) et l'a appliqué à la synthèse à grande échelle du (*R*)-1,2-propanediol et du 2-(*l*-menthoxy)éthanol (à partir du (*R*) lactacte de méthyle et de

l'acide *l*-menthoxy acétique respectivement). Les quantités produites (de l'ordre de la tonne) ont ainsi aisément prouvé que l'utilisation industrielle du Ru-MACHO était possible et a également entraîné la commercialisation de ce complexe catalytique.

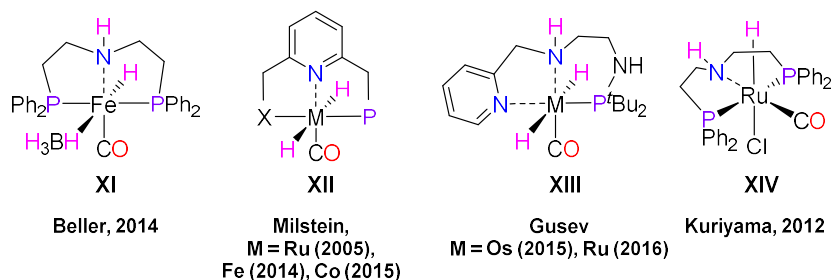


Figure II-42 : Exemples représentatifs de catalyseurs comportant des ligands pinceurs. X = P ou N. Les substituants du ligand PNX de Milstein ont été omis car ils varient en fonction du métal utilisé.

Bien que les catalyseurs **XI** à **XIV** aient des activités similaires pour la réaction d'hydrogénation par transfert, les façons de procéder sont différentes. On distingue deux types de mécanisme : celui faisant intervenir la liaison N–H et celui impliquant une étape d'aromatation/déaromatation. Dans le cas des catalyseurs faisant intervenir la liaison N–H (*e.g.* **XI**, **XIII** et **XIV**), le mécanisme est décrit Figure II-43 (mécanisme A), similaire à celui de l'utilisation de la DPEN décrit dans la Figure II-40. Dans un premier temps, la cétone va se coordiner au proton de l'amine de **XV** par liaison hydrogène via un état de transition à 6 centres avec l'hydrure du métal, duquel découle la libération de l'alcool correspondant à la réduction de la cétone et l'imidure d'iridium **XVI**. Deux réactions sont alors possibles pour régénérer l'espèce active **XV**. En présence de propan-2-ol, l'espèce **XV** va être formée directement par un état de transition à 4 centres (vu en Figure II-40). En absence de propan-2-ol, l'hydrogène va se coordiner à l'iridium pour former l'espèce **XVII** puis, la liaison H–H de l'hydrogène va se cliver sur le métal et le ligand pour régénérer le complexe **XV** contenant la liaison N–H participative.

Dans le cas d'une hydrogénation par transfert à l'aide d'un mécanisme d'aromatisation/déaromatisation (*e.g.* **XII**), la liaison N–H présente sur le complexe n'intervient pas dans le (Figure II-43, mécanisme **B**). En premier lieu, le carbone en *alpha* du phosphore du complexe **XVIII** ou **XIX** est déprotoné en présence d'une base ce qui est permis par la présence du phosphore coordonné conférant un caractère acide au proton du méthylène. Le phosphore permet de stabiliser l'anion formé en position *alpha* suite à la déprotonation du carbone et forme ainsi une sorte d'ylure de phosphore. Cet anion entraîne la déaromatisation de la pyridine pour générer le complexe amido **XX**. L'oxygène de la cétone vient alors se coordiner au métal pour former l'adduit **XXI** et par insertion dans la liaison métal-hydrure, produire l'alcoolate de fer **XXII**. En présence d'hydrogène, le complexe **XXII** active et scinde la liaison H–H avec un atome d'hydrogène sur le centre métallique et un second atome d'hydrogène sur le méthylène, permettant de produire le complexe hydrure réaromatisé **XXIII**. Le coût en énergie nécessaire à la réalisation de cette étape est abaissé grâce à la réaromatisation de la pyridine, favorisant ainsi la réaction. Enfin, le proton acide en *alpha* du phosphore est arraché par l'alcoolate de métal pour libérer le produit d'hydrogénation de la cétone en régénérant le catalyseur **XX**.

La différence majeure de ces deux mécanismes réside dans l'étape de déprotonation des complexes catalytiques. Dans le cas du mécanisme **A**, la liaison N–H est déprotonée pour former un amidure tandis que dans le mécanisme **B**, c'est le proton du CH₂ qui est arraché, entraînant la désaromatisation de la pyridine. Malgré cette différence de cheminement, ces catalyseurs sont très efficaces pour l'activation de l'hydrogène et conséquemment pour la réduction de substrats difficiles (carbonates, esters, amides...).

Récemment, le groupe de Slootweg a comparé les complexes portant des ligands participatifs à des paires de Lewis frustrées (Frustrated Lewis Pair, FLP).^[38] Dans son travail, il montre que ces deux types de composés ont des réactivités et des comportements chimiques très similaires. Il met en avant l'implication systématique des deux sites acide et basique selon Lewis. Dans cette étude, il montre également l'importance de l'encombrement stérique des substituants pour ces deux types de composés. En partant de ces considérations, il serait possible d'appliquer les découvertes d'un domaine (*e.g.* les FLPs) à l'autre (*e.g.* les ligands participatifs) afin d'avoir une meilleure compréhension des deux domaines simultanément.

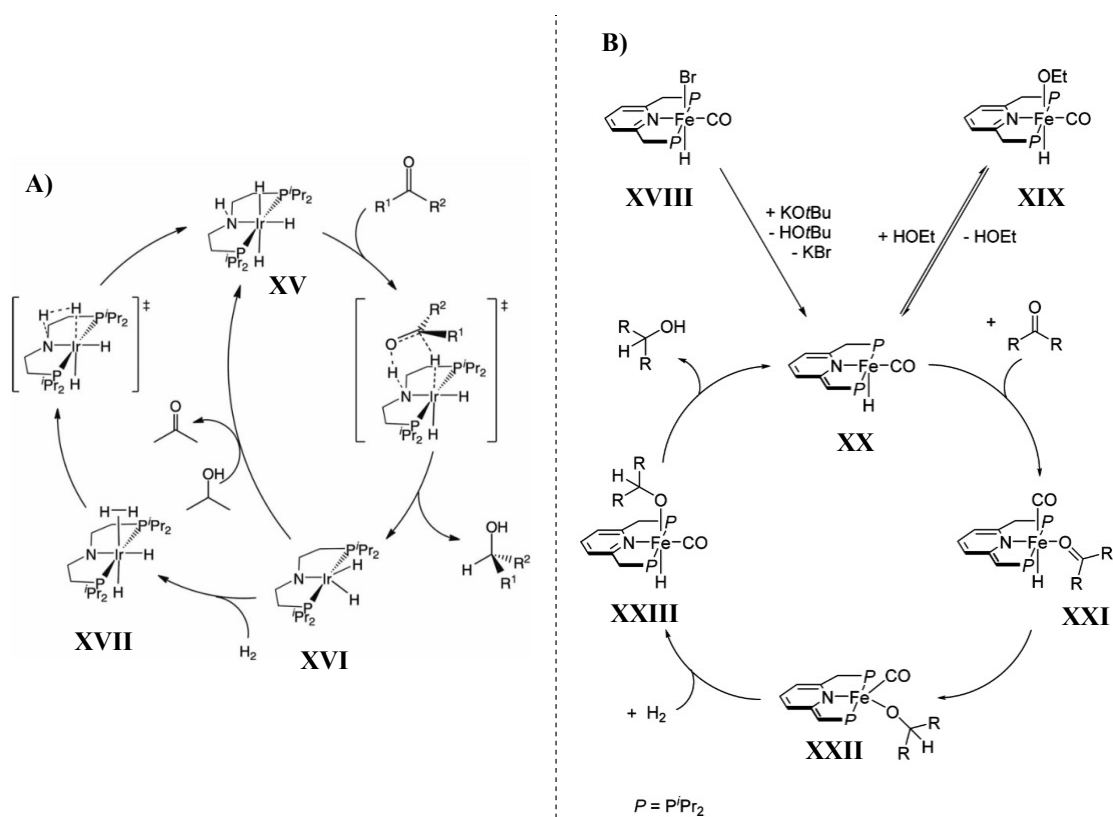


Figure II-43 : Comparaison entre mécanisme de réduction d'une cétone par hydrogénation par transfert A) grâce à un complexe d'iridium $[\text{Ir}(\text{H})_3\{\text{PNP}^{\text{Ir}^3}\}]$ dans le propan-2-ol.^[34] B) catalysé par un complexe de fer $[\text{FeBrH}(\text{CO})(\text{PNP})]$ et le *tert*-butanolate de potassium.^[25]

Ces exemples représentent les catégories majeures des ligands participatifs pour l'hydrogénation par transfert. Cependant, outre l'hydrogénation par transfert, il n'existe que deux exemples de l'utilisation d'un ligand participatif pour l'hydrosilylation. Le premier a été reporté par le groupe de Huang en 2013 pour l'hydrosilylation sélective des alcènes à l'aide d'un catalyseur de fer de type $[\text{Fe}(\text{PNN})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{halogène}$) (Figure II-44).^[39] Dans ces travaux, le groupe de Huang présente une famille de catalyseur de type PNN avec des propriétés électroniques et stériques variées. Ainsi, l'étude de l'influence de ces paramètres a montré que plus les substituants présents sur le PNN sont encombrants, meilleure est l'efficacité du catalyseur avec des silanes primaires. Lorsqu'il s'agit de silanes secondaires et tertiaires, un catalyseur stériquement moins encombré présentera de meilleurs résultats. Par exemple, un alcène en présence du catalyseur le plus encombré $[\text{Fe}(\text{t}^{\text{Bu}}\text{PNN}^{\text{Ir}})\text{Cl}_2]$ et de l'hydrosilane primaire peu encombré PhSiH_3 va conduire à un rendement en produit d'hydrosilylation de 94 %, là où l'utilisation de l'hydrosilane secondaire, plus encombré Ph_2SiH_2 ne donne lieu qu'à la formation de 38 % de produit. De manière analogue, un alcène en présence du catalyseur peu encombré $[\text{Fe}(\text{t}^{\text{Pr}}\text{PNN})\text{Br}_2]$ (XXVI) et de

l'hydrosilane primaire PhSiH_3 ne réagit pas alors qu'en présence de l'hydrosilane plus encombré Ph_2SiH_2 , 99 % du produit de réduction est obtenu. L'intérêt majeur de ce système catalytique est sa sélectivité pour la réduction des alcènes. En effet, lorsque l'alcène contenant une cétone en position *delta*, **XXIV**, est soumis aux conditions de réduction, seul le produit d'hydrosilylation de l'alcène **XXVII** est obtenu, là où l'hydrosilylation de la cétone est obtenue dans la majorité des cas.^[40,41]

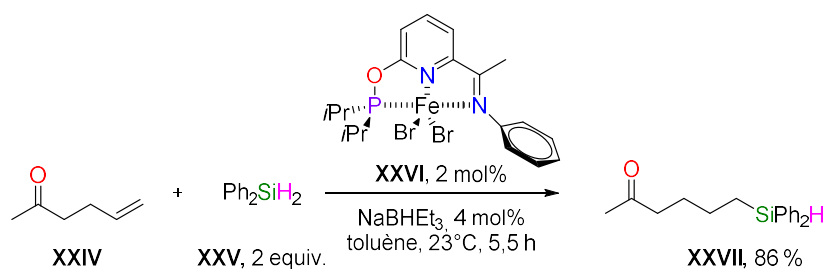


Figure II-44 : Exemple d'hydrosilylation sélective des alcènes catalysée par le complexe participatif $[\text{Fe}^{(iPr)\text{PNN}}\text{Br}_2]$ proposé par Huang.

L'autre exemple de l'utilisation des ligands participatifs pour l'hydrosilylation a été présenté par le groupe de Chirik en 2014 pour la réduction du CO_2 .^[42] Dans ces travaux, le groupe de Chirik propose d'utiliser des complexes de cobalt mettant en jeu un ligand participatif PNP afin de réaliser dans des conditions douces l'hydrosilylation du CO_2 (Figure II-45). Il y démontre que l'hydrosilane utilisé a peu d'influence sur la réaction mais que la présence d'un fragment silane sur le pré-catalyseur est déterminante pour atteindre des rendements quantitatifs en 2 h seulement. Des études mécanistiques n'ont pas été réalisées mais l'insertion du CO_2 dans la liaison métal-hydrure du complexe a été mise en évidence par RMN, IR et cristallographie. Ainsi, une simple élimination réductrice permet de générer le complexe de cobalt mono hydrure et le formiate de silicium correspondant.

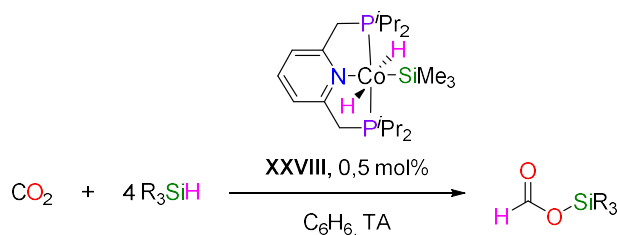


Figure II-45 : Hydrosilylation du CO_2 catalysée par le complexe $[\text{Co}^{(iPr)\text{PNP}}(\text{H})_2(\text{SiMe}_3)]$

Ces deux exemples constituent l'isxntégralité de l'utilisation des ligands participatifs dans des réactions d'hydrosilylation et à ce jour, aucun exemple de réaction comprenant un ligand participatif pour

l'hydrosilylation par transfert n'a été reporté. Néanmoins, au laboratoire, Clément Chauvier et Arnaud Imberdis ont travaillé sur l'utilisation d'un ligand PNP pour la dismutation des formiates de silicium en méthanol silylé et CO₂ à l'aide d'un catalyseur au ruthénium greffé d'un ligand PNP.^[43]

2.2. Dismutation des formiates de silicium

La dismutation de l'acide formique est un sujet en plein essor car elle permet de synthétiser du méthanol à partir du CO₂ dans un contexte d'économie circulaire^[44,45] et de réduction de l'empreinte carbone.^[46-49] La dismutation de l'acide formique est une réaction complexe à cause des problèmes de compétitivité avec la déshydrogénation en CO₂ et H₂. Au laboratoire, Arnaud Imberdis et Clément Chauvier se sont intéressés à cette dismutation avec l'idée d'améliorer la sélectivité de cette réaction en utilisant les formiates de silicium afin d'éviter la formation parasite de CO₂ et H₂. Ils ont donc choisi d'utiliser le complexe [Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PN^HP^{Ph})] (**III-1**, PN^HP^{Ph} = HN(CH₂CH₂PPh₂)₂) (Figure II-46). Ce complexe permet, en 5 h à 110°C dans le cyclohexane, d'obtenir 93 % de méthanol silylé permettant, après déprotection, d'obtenir du méthanol.

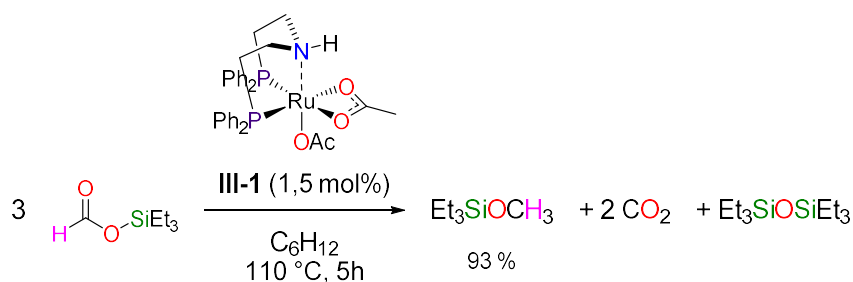


Figure II-46 : Réaction de dismutation des formiates de silicium HCO₂SiEt₃ catalysée par le complexe III-1.

L'utilisation de ce catalyseur avec les formiates est intéressant. Elle démontre sa compatibilité avec ces derniers et leur utilisation dans une réaction de réduction. En effet, ici le formiate de silicium joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur, ce qui fait ainsi de lui un bon candidat pour la réduction des cétones. Le complexe **III-1** est facilement synthétisé lorsque [Ru(η^6 -cymène)(OAc)₂] **XXIX** est mis en présence du ligand PN^RP^{Ph} dans le THF à 110°C (Figure II-47, **A**). Le ligand PN^RP^{Ph} est préalablement synthétisé par la déprotonation du sel d'ammonium correspondant PN^RP^{Ph}•HCl. Dans le cas où R est un hydrogène, **III-1** est isolé avec un rendement de 81 %. **III-1**^{Me} est isolé avec un rendement de 65 % lorsque R est un méthyle. **III-1** et **III-1**^{Me} ont été entièrement caractérisés par spectroscopie RMN ¹H, ¹³C et ³¹P et leur structure a été attribuée sans ambiguïté par analyse par diffraction des rayons X. Ils comprennent le ligand PN^RP^{Ph} coordonné de manière faciale à l'ion ruthénium (II), les deux ligands acétate étant inéquivalents dû fait de modes de coordination différents (Figure II-47, **B**).

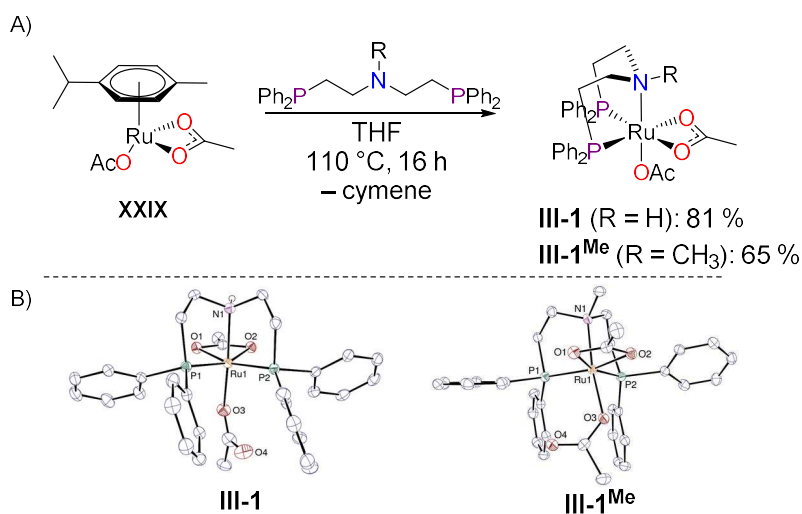


Figure II-47 : A) Synthèse de III-1 à partir du [Ru(η^6 -cymène)(OAc)₂] et du sel de d'ammonium du ligand PN^RP^{Ph}·HCl. B) structure cristalline par diffraction des rayons X du complexe III-1 et III-1^{Me}.

III-1 et III-1^{Me} possédants deux ligands acétates, ils sont idéaux pour l'utilisation des formiates de silicium car l'échange entre les ions formiate et acétate est facilitée grâce à leurs ressemblances stérique et électronique, ce qui améliore également la cinétique de la réaction. Ainsi, les catalyseurs formés *in-situ* sont de bons candidats pour la réduction des carbonyles avec une assistance en sphère externe du ligand PNP.

3. Résultats et discussion

3.1. Optimisation des conditions opératoires

Afin d'évaluer notre hypothèse, nous avons considéré l'acétophénone comme réactif de référence pour la réduction des cétones par les formiates de silicium catalysé par III-1 (Figure II-48). Après étude de l'influence de la température, de la nature du solvant et de la charge catalytique, les conditions de réactions optimisées sont les suivantes : la réaction entre l'acétophénone III-2 et 1,4 équivalent de formiate de triéthylsilyle III-3a en présence de 3 mol% du complexe [Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PN^HP^{Ph})] (III-1) dans le benzène a mené, après un chauffage à 90°C pendant 1,5 h, à la formation quantitative de l'éther silylé III-2a correspondant au produit d'hydrosilylation. Cette réaction d'hydrosilylation par transfert grâce aux formiates de silicium était jusqu'alors inaccessible pour des raisons cinétiques, comme le montrent des calculs DFT effectués au laboratoire.^[4] En effet, sans ligand participatif, là où pour un aldéhyde, l'étape de transmétallation de l'alcoolate de ruthénium nécessitait une énergie de 18,3 kcal/mol, il fallait 33,6 kcal/mol dans le cas d'une cétone, ce qui était inaccessible cinétiquement dans les conditions

de réactions. En se basant sur ces considérations, l'exemple reporté ici représente le premier exemple d'hydrosilylation par transfert des cétones rendu possible par l'utilisation d'un ligand participatif PNP.

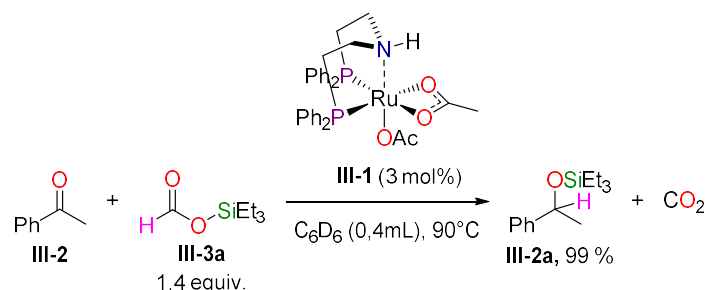


Figure II-48 : Réaction de référence pour l'hydrosilylation par transfert des formiates de silicium aux cétones catalysé au ruthénium.

3.2. Influence du formiate de silicium sur la réaction

Par la suite, l'étude de l'influence de la nature des substituants présent sur le groupement silyle des formiates de silicium a été menée. L'hydrosilylation par transfert de l'acétophénone a donc été réalisée avec différents formiates de silicium, portant divers groupements alkyles (Figure II-49). La réaction d'hydrosilylation par transfert de l'acétophénone avec des formates de silicium peu encombrés comme TES (**III-3a**), TMS (**III-3b**) ou PhMe₂ (**III-3c**) permet d'obtenir les alcools silylés correspondants avec d'excellents rendements (93-99 %) en 1,5 h à 90°C. En revanche, lorsque que l'encombrement stérique des substituants R de HCO₂SiR₃ augmente comme pour HCO₂SiPh₂Me (**III-3d**), la réaction n'est pas complète et le produit de réduction n'est obtenu qu'avec un rendement de 71 %. Ce comportement peut s'expliquer par une cinétique de réaction plus lente qu'avec les formiates de silicium **III-3a-3c** favorisant la réaction parasite de dismutation du formiate de silicium. Lorsque l'encombrement stérique augmente encore, comme dans le cas du groupement TBDMS (**III-3e**) ou TIPS (**III-3f**), plus aucune transformation n'est observée, ni la réaction d'hydrosilylation, ni la dismutation. Enfin, l'effet électronique du groupement silicium des formates de silicium a été sondé à travers l'utilisation de HCO₂Si(OEt)₃ (**III-3g**). Lorsque ce groupement silicium plus acide est employé, le rendement chute drastiquement à 38 % malgré son faible encombrement stérique. En plus des problèmes stériques et électroniques, nous avons observé une redistribution des ligands du formiate **III-3g** qui ont posé des problèmes de caractérisation des produits.

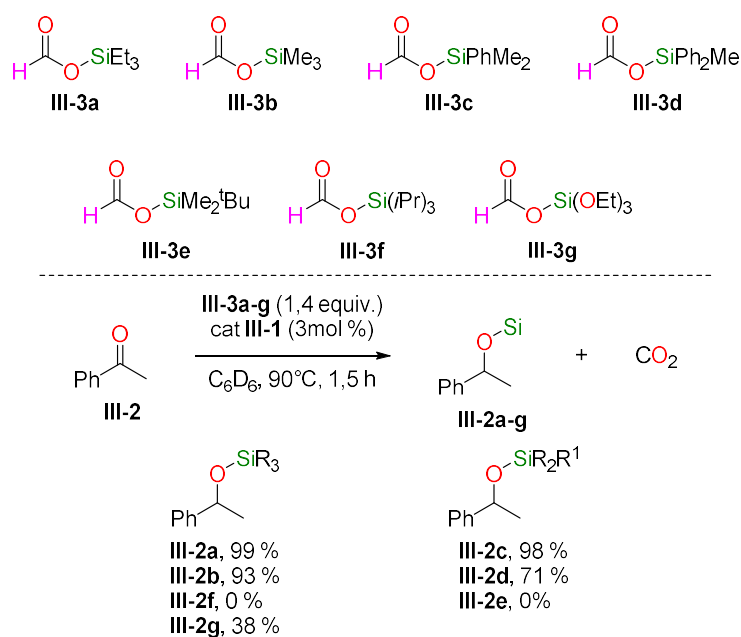


Figure II-49 : Influences stérique et électronique des formiates de silicium sur l'hydrosilylation par transfert des cétones.

3.3. Etendue de la réaction

L'étendue de la réaction a ensuite été étudiée en soumettant une variété de cétone aux formiates de silicium **III-3a-b** donnant ainsi les éthers silylés correspondant (Tableau II-2). Plusieurs acétophénones *para*-substituées par des groupes électrodonneurs (**III-4a-5a**) ou électroattracteurs (**III-6a-10a**) ont été efficacement converties entre 1,5 et 3 h à 90°C en leur éthers silylés correspondant (entrées 1-7). Cela indique ainsi que les effets électroniques du substrat ont peu d'influence sur la réactivité des cétones. Des cétones aromatiques substituées **III-19a-20a** ont également été testées et sont tolérées par le système catalytique (entrées 18 et 19). En outre, lorsque la longueur de la chaîne aliphatique portée sur la position *alpha* de la cétone est augmentée, l'éther silylé correspondant **III-11a** est obtenu quantitativement en 2 h. Cependant, lorsqu'on introduit des substituants stériquement plus encombrés (*e.g.* isopropyle ou aryle), des temps de réactions plus longs sont nécessaires pour atteindre des rendements satisfaisants (entrées 9 et 11). Il est remarquable qu'utiliser un formiate de silicium moins encombré que le formiate de triéthylsilyle **III-3a** comme le formiate de triméthylsilyle **III-3b** aide à compenser les effets délétères de la gêne stérique de la cétone (temps et réactivité) et permet de passer d'un rendement de 29 % à 75 % (entrées 9 et 10). Une effet similaire est observé pour les éthers de silyl (**III-14a** et **III-14b**). En effet, la réaction de réduction du dérivé benzophénone est beaucoup plus longue avec SiEt₃ qu'avec SiMe₃ (72 h pour SiEt₃ vs 13 h pour SiMe₃). Sur des cétones plus encombrées qu'un dérivé acétophénone, lorsqu'un groupement

électroattracteur est ajouté comme dans le cas de **III-15a** (groupement para-nitro sur un phényl de la benzophénone), le temps de réaction diminue drastiquement à 2 h pour obtenir un rendement quasi-quantitatif (entrée 14).

La réaction est très sélective et permet également la réduction des cétones conjuguées comme la benzalacétone **III-16** et la 4-phényl-3-butyn-2-one **III-17** (et tolère donc les alcènes et alcynes, entrées 15 et 16) mais il est important de noter que l'éther d'énol silylé ($\text{Ph-CH=CH-C(OSiEt}_3\text{)CH}_2$) est un sous-produit importants dans la réaction d'hydrosilylation par transfert de **III-16** (environ 30 %, entrée 15). Cette observation peut s'expliquer par la tautomérisation céto-énolique de **III-16**, probablement déplacée par l'acidité du catalyseur. Dans le cas de l'alcène conjugué **III-16a**, comme de l'alcyne conjugué **III-17a**, la double liaison est conservée et c'est le produit d'addition 1,2 qui est obtenu, malgré la sensibilité de ce type d'insaturations.^[50-53] La même sélectivité est observée sur la 2-cyclohexen-1-one (**III-18**, connue pour sa réactivité d'addition 1,4 en hydrosilylation)^[54] avec l'obtention du produit d'addition 1,2 (**III-18a**). Enfin, les cétones aliphatiques (e.g. cyclohexanone (**III-21**) ou pentanone (**III-22**)) ont également été réduites efficacement en leurs éthers silylés correspondant **III-21a** et **III-22a** avec un rendement de 95 et 84 % respectivement (entrées 20 et 21).

En résumé, ce système catalytique présente une bonne étendue de réaction et montre une bonne tolérance aux groupements fonctionnels comme les éthers (**III-5a**), les halogènes (**III-6a**), les esters (**III-8a**), les cyanos (**III-9a**), les nitros (**III-10a**), les alcènes (**III-16a**), les alcynes (**III-17a**) et les hétérocycles (**III-20a**). Il présente également une sensibilité à l'encombrement stérique du formiate de silicium (e.g. **III-3e**) ou le substrat (e.g. **III-12**). S'ils sont trop encombrés, la réactivité diminue. Cette sensibilité peut être atténuée grâce à l'utilisation du formiate de silicium peu encombré tels que **III-3b** dans le cas des cétones encombrées. Les effets électroniques des substituants de la cétone ont peu d'influence si celle-ci est peu encombrée mais dans le cas contraire, un substrat électroattracteur améliorera le rendement de la réaction.

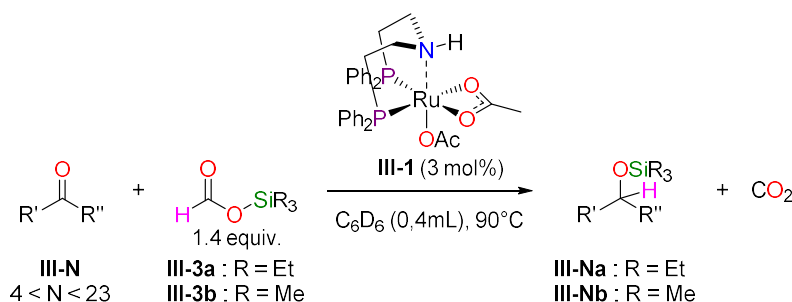


Figure II-50 : Hydrosilylation par transfert des carbonyles (aldéhyde ou cétone) en présence du formiate de silicium (III-3a ou III-3b) catalysée par du ruthénium. Ce modèle de numérotation « formiate silylé (III-3y) + carbonyle (III-N) donne éther silylé (III-Ny) » sera utilisé par la suite pour les autres substrats. (N = un chiffre entre 4 et 23, y = a ou b).

Partie II : Silicium

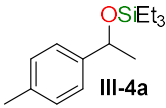
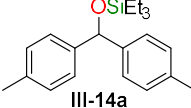
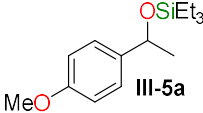
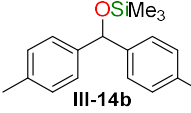
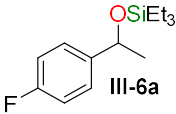
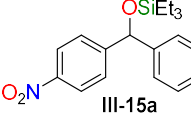
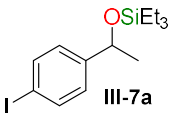
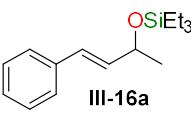
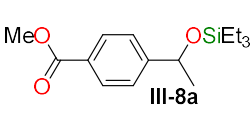
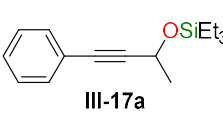
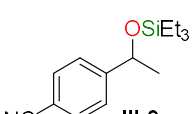
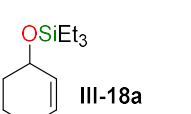
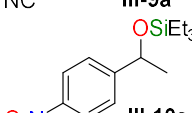
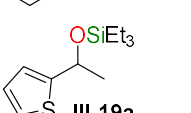
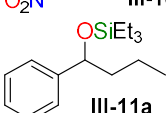
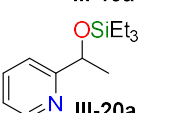
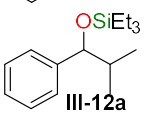
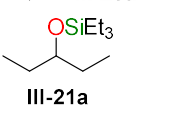
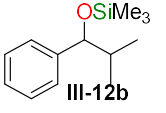
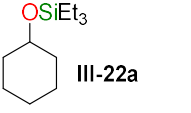

Entrée	Ether silylé	Temps (h)	Rdt (%)	Entrée	Ether silylé	Temps (h)	Rdt (%)
1	 III-4a	1,5	99 (90)	12	 III-14a	72	92 (80)
2	 III-5a	2,5	99	13	 III-14b	13	73 (70)
3	 III-6a	1,5	99	14	 III-15a	2	95 ^[a] (95) ^[a]
4	 III-7a	3	95 (94)	15	 III-16a	5 (90°C) 3,5 (80°C)	54 77
5	 III-8a	1,5	89 (89)	16	 III-17a	40	69
6	 III-9a	2,5	66	17	 III-18a	24	64 (73)
7	 III-10a	1,5	99 (94)	18	 III-19a	2,5	84
8	 III-11a	4,5	99 (80)	19	 III-20a	2	95
9	 III-12a	21	29	20	 III-21a	5	95
10	 III-12b	19	75	21	 III-22a	1,5	95 (95)
11	 III-13a	21	91				

Tableau II-2 : Etendue de la réaction d'hydrosilylation par transfert des cétones avec les formiates de silicium. Condition de réaction : cétone (0,1 mmol) ; formiate de silicium (0,14 mmol, 2 équiv.) ; complexe III-1 (3 mol%) ; C6D6 (0,4 mL ; 0,2 M) ; 90°C. Rendements déterminés par RMN ¹H avec le mésitylène (10 μL) comme étalon interne. Rendements isolés entre parenthèse (0,5 mmol) obtenus après purification sur colonne chromatographique. [a] Deux équivalents de formiate de silicium ont été utilisés.

La sélectivité de cette réaction entre les aldéhydes et les cétones a également été étudiée en mettant le substrat bi-fonctionnel **III-23** en présence d'un seul équivalent de formiate de triéthylsilyle **III-3a**. Seul le produit de réduction du fragment aldéhyde **III-23a** est quantitativement formé (Figure II-51). Conformément à leur réactivité respective, l'aldéhyde, plus facile à réduire, a été sélectivement réduit en éther silylé et la cétone est restée inchangée.

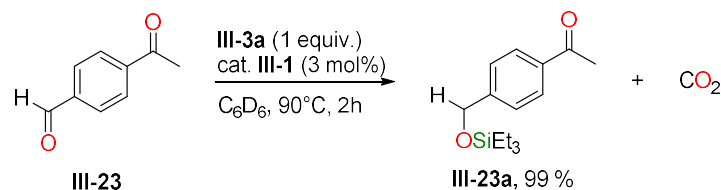


Figure II-51 : Réaction de compétition entre l'hydrosilylation par transfert d'une fonction cétone et d'une fonction aldéhyde catalysée au ruthénium.

4. Investigation mécanistique

4.1. Vérification de la source d'hydrure

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'aspect mécanistique de la réaction. Des preuves que le formiate de silicium se comporte comme un équivalent d'hydrosilane ont été fournies par RMN ^1H grâce à l'utilisation du formiate de silicium marqué au deutérium Et_3SiOCDO (**III-3h**, Figure II-52, équation **a**). Le spectre RMN ^1H de la réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone **III-2** après chauffage de 3 h à 90°C indique une conversion totale en éther silylé **III-2h** avec une absence quasi-totale du signal quadruplet à 4,80 ppm correspondant à l'hydrogène au pied de l'oxygène (Figure II-52, spectre **c**). Ce résultat prouve le transfert de l'hydrure du formiate de silicium à la cétone. En effet, lors de l'emploi du formiate de silicium Et_3SiOCHO (**III-3a**) la formation du quadruplet à 4,80 ppm ainsi qu'un doublet à 1,38 ppm correspondant au fragment méthyle porté par le carbone en *alpha* de l'oxygène sont observés (Figure II-52, spectre **d**). Or, dans le cas du formiate de silicium deutéré **III-3h**, ce pic à 1,38 ppm est un singulet du fait de l'absence de couplage entre les protons du méthyle et l'atome de deutérium.

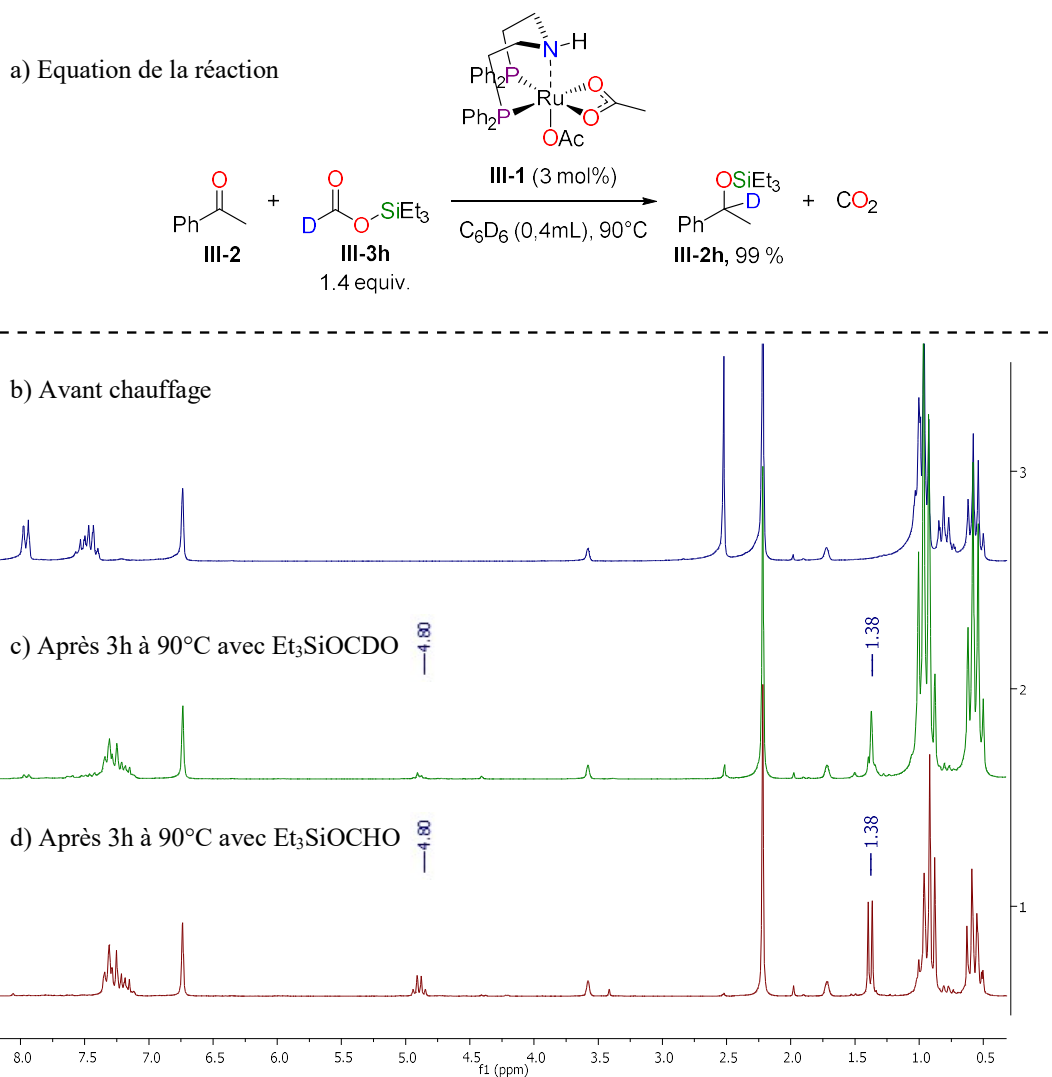


Figure II-52 : a) Réaction d'hydrosilylation par transfert avec le formiate de silicium deutéré Et₃SiOCDO (III-3h). Spectres RMN ¹H (200 MHz, *d*₈-THF) du b) Brut réactionnel avant chauffage. c) Brut réactionnel après chauffage à 90°C pendant 3 h. d) Brut réactionnel avec le formiate de silicium non deutéré Et₃SiOCHO (III-3a) après chauffage à 90°C pendant 3 h.

4.2. Importance du ligand participatif

Dans le but de sonder l'importance de la liaison N–H du ligand PN^HP du complexe **III-1**, un complexe analogue **III-1^{Me}** a été testé comme catalyseur pour la réaction d'hydrosilylation par transfert de l'acétophénone.^[26] Dans ce complexe, le groupement N–H du ligand PN^HP a été remplacé par un groupement N–Me pour donner le ligand PN^{Me}P. Si notre hypothèse sur l'implication de la liaison N–H du ligand dans la réaction est correcte, aucune réaction avec le complexe **III-1^{Me}** ne devrait être observée.

Le complexe **III-1^{Me}** a été mis en présence de formiate de triéthylsilyle **III-3a** et d'acétophénone **III-2** et de manière satisfaisante, le chauffage de la réaction en présence de **III-1^{Me}** à 90°C pendant 4 h n'a conduit qu'à la formation de traces de l'éther silylé correspondant **III-2a**. Ce résultat confirme ainsi l'implication de la liaison N-H dans la réaction et son indispensabilité.

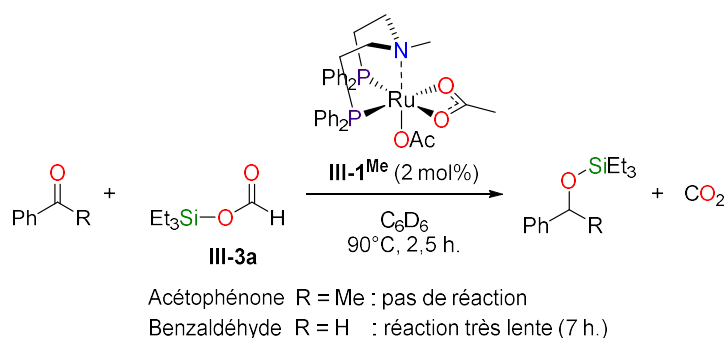


Figure II-53 : Réaction d'hydrosilylation par transfert des carbonyles catalysée par [Ru{PN(Me)P}(OAc)₂].

Pour aller plus loin dans l'analyse du rôle de la liaison N-H dans cette réaction, la comparaison entre la réactivité des complexes **III-1** et **III-1^{Me}** dans la réaction d'hydrosilylation par transfert des aldéhydes a été évaluée. Il s'avère que lorsque le benzaldéhyde est mis à réagir avec le formiate de triéthylsilyle **III-3a** en présence de **III-1**, l'éther silylé correspondant (triéthylbenzyloxysilane) est obtenu quantitativement après seulement 20 minutes de chauffage à 90°C. Lorsqu'on utilise **III-1^{Me}** au lieu de **III-1** (donc en absence de l'assistance N-H) la réaction est également quantitative mais nécessite un temps bien plus conséquent de 7 heures à 90°C. Ce résultat s'explique car il est fort probable que le chemin réactionnel suivi soit le même que celui de l'hydrosilylation par transfert des aldéhydes avec le catalyseur [Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -triphos)] (introduction, partie 2.3).^[4] L'étape limitante serait alors probablement la transmétallation entre l'alcoolate de ruthénium et le formiate de silicium. Dans le cas des aldéhydes, la liaison N-H du ligand PN^HP n'est donc pas indispensable mais permet d'améliorer grandement la cinétique de la réaction. Dans un cas comme dans l'autre, la liaison participative du ligand PN^HP joue un rôle majeur dans la catalyse et est nécessaire, surtout dans le cas des cétones plus encombrées stériquement.

4.3. Identification de l'espèce active

Lors de l'utilisation du catalyseur **III-1** pour la dismutation des formiates de silicium, un intermédiaire actif clé a été identifié (**III-30**).^[55] Il se forme à partir de l'espèce de ruthénium bis acétate **III-1** par plusieurs étapes successives (Figure II-54). Le précurseur de ruthénium **III-1** subit un échange de ligand acétate/formiate pour générer l'espèce **III-24** qui, après décarboxylation, génère le mono

hydrure de ruthénium **III-25**. Les deux atomes d'hydrogène présents (le mono hydrure de ruthénium et celui de la liaison N–H du ligand PNP) peuvent réagir ensemble afin de libérer de l'hydrogène et former une liaison covalente entre l'amine et le ruthénium (**III-26**). Le complexe amido **III-26** étant plus basique qu'un complexe amino, il permet alors la déprotonation d'un formiate de silicium régénérant la liaison N–H en formant le complexe de ruthénium **III-27**. Ce dernier peut alors se décarbonyler pour produire le silanolate de ruthénium (SiORu) **III-28** coordonné par une molécule de CO. Ce silanolate de ruthénium, en présence d'un formiate de silicium, va mener à la formation d'un siloxane ((R₃Si)₂O) et du mono formiate de ruthénium **III-29**. Ce dernier se décarboxyle pour former le composé **III-30'**, en équilibre avec l'espèce **III-30** stabilisée par liaison hydrogène et identifiée comme l'espèce active.

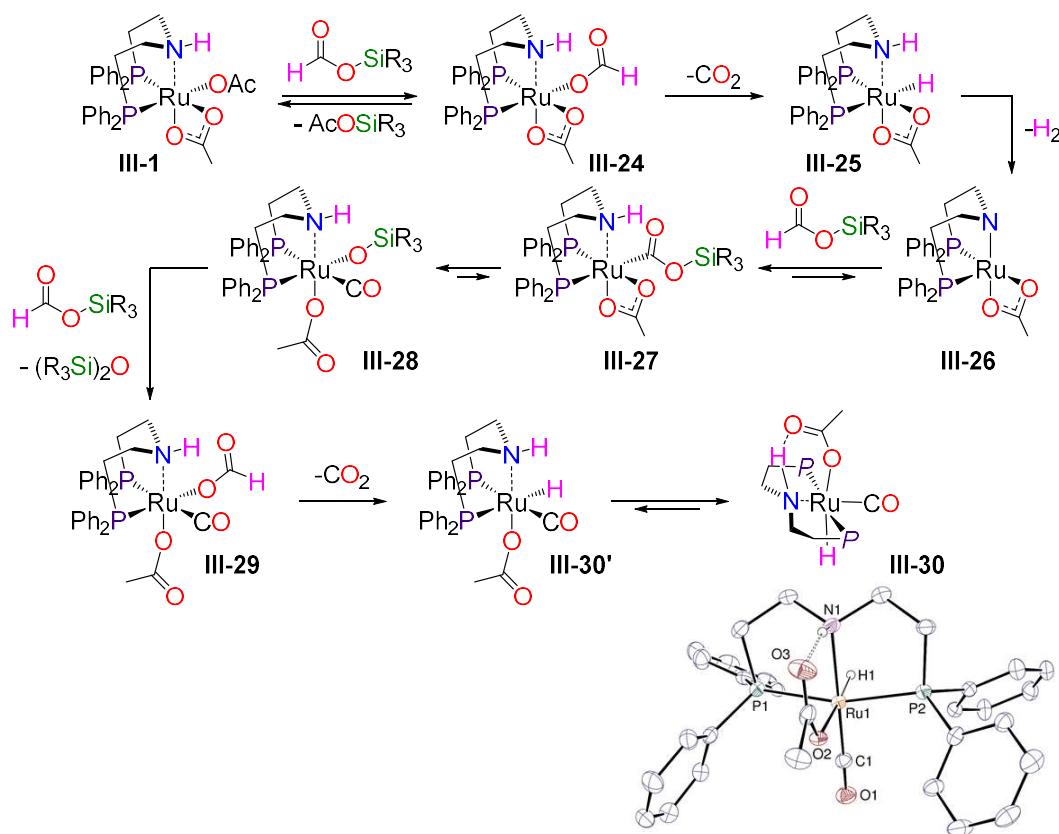


Figure II-54 : Equilibre thermodynamique entre [Ru(OAc)₂(PN^HP^{Ph})] (**III-1**) et [Ru(H)(CO)(PN^HP^{Ph})] (**III-30**)

4.4. Proposition mécanistique basée sur la littérature

En se basant sur ces observations et ce qui est décrit dans la littérature,^[26,33–35] nous pouvons proposer un mécanisme simplifié de la réaction avec le catalyseur **III-1** (Figure II-55). Comme vu précédemment pour la dismutation du formiate de silicium,^[55] il existe un chemin réactionnel entre le

complexe au ruthénium **III-1** et le complexe actif **III-30**. De plus, un échange entre les ligands formiate et acétate est courant, comme vu pour l'hydrosilylation par transfert des aldéhydes et permet la formation du complexe mono formiate **III-31**.^[4] Un ligand formiate présent sur le ruthénium (**III-31**) peut alors aisément se décarboxyler et générer le complexe bis hydrure de ruthénium **III-32**. C'est sur ce complexe que le carbonyle peut se coordonner grâce à la liaison N–H du ligand participatif PNHP. Le carbonyle étant activé par le proton, l'hydrure du ruthénium peut alors venir réduire ce dernier et libérer l'alcool correspondant et le complexe de ruthénium amido **III-33** *via* **Ts1**. Parallèlement, l'alcool libéré peut (comme vu au chapitre 1) se silyler rapidement en présence de formiate de silicium **III-3a** pour générer l'éther silylé désiré et l'acide formique. Cet acide formique peut alors régénérer le catalyseur **III-31** et venir fermer le cycle catalytique.

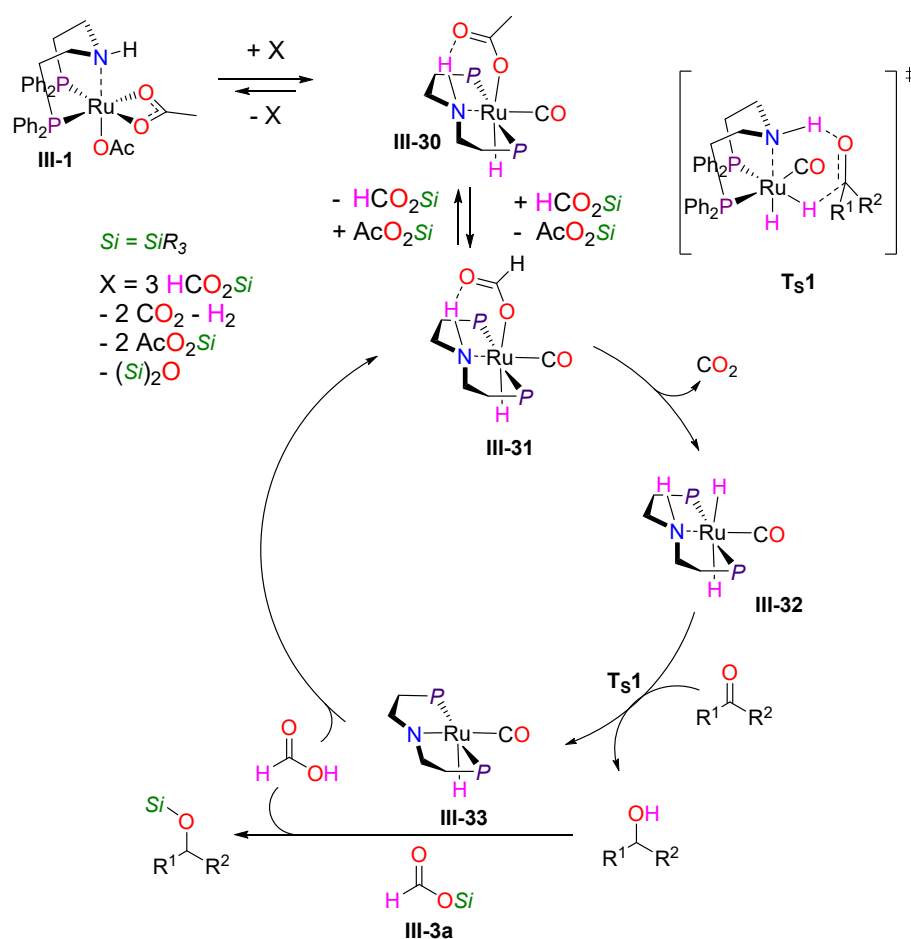


Figure II-55 : Mécanisme proposé pour l'hydrosilylation par transfert des cétones à l'aide de formiate de silicium catalysé par le complexe au ruthénium participatif **III-1** selon la littérature.

4.5. Proposition mécanistique basée sur des calculs DFT préliminaires

Ce mécanisme en sphère externe permet de contourner les limites thermodynamiques déterminées lors de l'hydrosilylation par transfert des aldéhydes et ouvre ainsi une nouvelle possibilité d'utilisation des formiates de silicium.^[4] Cependant, des calculs DFT préliminaires effectués au laboratoire indiqueraient que la formation de la liaison covalente entre l'azote et le ruthénium ne serait pas favorisée et que le mécanisme serait en réalité plus simple et n'impliquerait pas la perte de la liaison N–H (Figure II-56).³ La première partie du mécanisme serait la même que celle évoquée précédemment avec un échange de ligand acétate/formiate du ruthénium puis une décarboxylation du formiate de ruthénium pour former le complexe **III-32**. Cependant, l'insertion de la cétone dans la liaison Ru–H mènerait à la formation d'un alcoolate de ruthénium coordonné à l'hydrogène de l'amine formant ainsi le complexe de ruthénium **III-34** (passant aussi également par **Ts1**) et non le complexe amido **III-33**. Il est envisageable qu'un formiate de silicium se coordine à l'hydrogène du ligand PNP et que l'alcoolate de ruthénium puisse attaquer le silicium (**Ts2**). Ainsi, l'éther silylé serait libéré et l'espèce formiate se coordinerait au ruthénium, fermant ainsi le cycle catalytique et régénérant l'espèce active **III-31**.

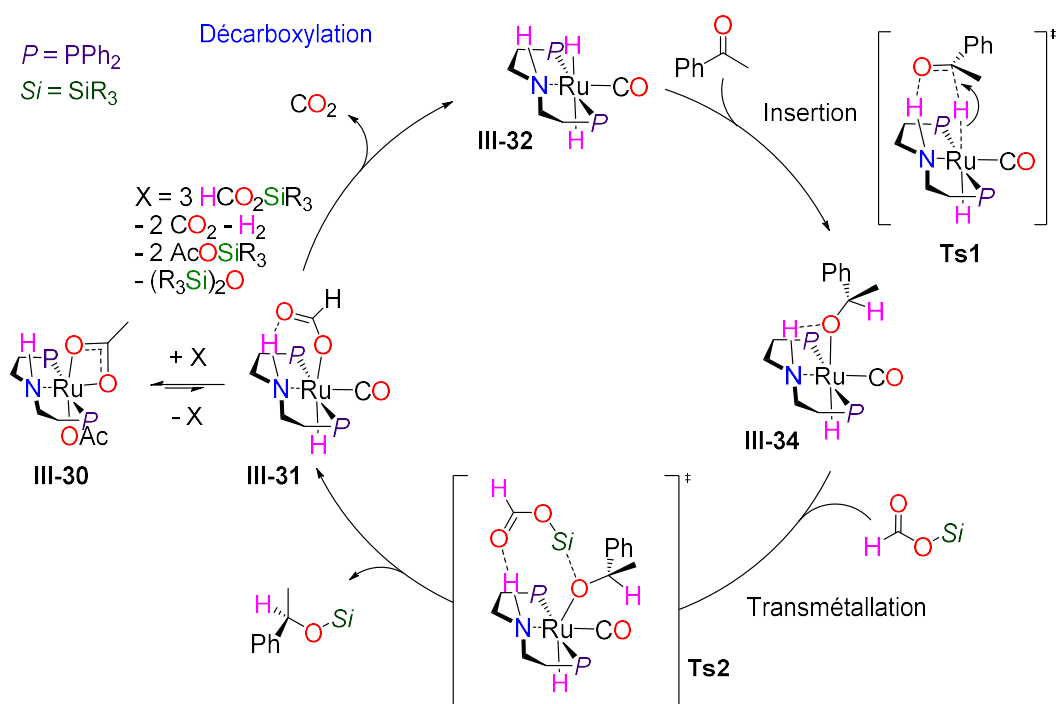


Figure II-56 : Mécanisme calculé pour la catalyse d'hydrosilylation par transfert des cétones à l'aide de formiate de silicium catalysé par le complexe au ruthénium **III-30**.

³ Calculs DFT effectués par Clément Chauvier

5. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux différents types de ligands participatifs développés depuis le début des années 2000 et nous en sommes inspirés pour synthétiser un catalyseur efficace en réaction d'hydrosilylation par transfert des cétones (Figure II-57). Les substituants acétate présent sur le catalyseur **III-1**, permettent facilement un échange avec les substituants formiate du silicium, améliorant aussi la cinétique de la réaction. Ce système catalytique représente le premier exemple d'hydrosilylation par transfert des cétones par des formiates de silicium. Il permet d'obtenir les produits silylés rapidement et à une température suffisamment faible pour éviter la dégradation des produits organiques. La réaction est sensible à l'encombrement stérique puisqu'elle fonctionne mieux avec un substrat ou un formiate de silicium peu encombrés et tolère la présence d'un bon nombre de groupements fonctionnels. Enfin le rôle essentiel de la liaison N–H participative a été démontré avec le complexe **III-1^{Me}** qui n'est pas actif.

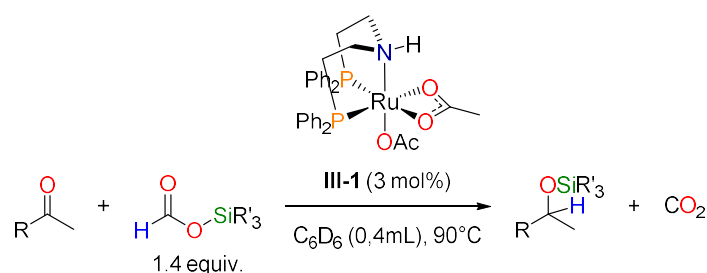


Figure II-57 : Equation générale de la réduction des cétones catalysée au ruthénium avec III-1

Lors d'un mécanisme en sphère interne, l'étape limitante est la transmétallation de l'alcoolate de ruthénium vers le silicium.^[4] Le passage du mécanisme en sphère externe par coopération du ligand nous a permis de contourner ce problème. Cependant une autre voie en sphère externe est envisageable. Selon cette voie avec un complexe oxo ou dioxo (Figure II-58, équation a), le formiate de silicium viendrait en premier lieu se coordiner au centre métallique puis se décarboxyler, donnant un complexe d'hydrure. Cet hydrure métallique pourrait transférer son silicium et son hydrure à un carbonyle par un mécanisme concerté à 6 centres. L'existence de ce genre de complexe a été récemment montrée par le groupe de Abu-Omar avec des complexes dioxo de rhénium.^[56] Dans cet exemple, le groupe d'Abu-Omar illustre qu'il est possible de cliver la liaison Si–O du triflate de triméthylsilyle (Me₃SiOTf) par addition sur la liaison Re=O du complexe [(PNN)Re(O₂)](OTf) (Figure II-58, équation b). Ce type de complexe pourrait être un catalyseur pour l'hydrosilylation par transfert de cétone avec les formiates de silicium. En effet, le formiate de silicium (R₃SiOCHO) pourrait s'additionner sur la liaison Re=O pour donner HCO₂-Re-O-

SiR_3 et une décarboxylation du groupement formiate permettrait d'obtenir un complexe hydrique de rhénium réducteur potentiellement intéressant pour l'hydrosilylation par transfert.

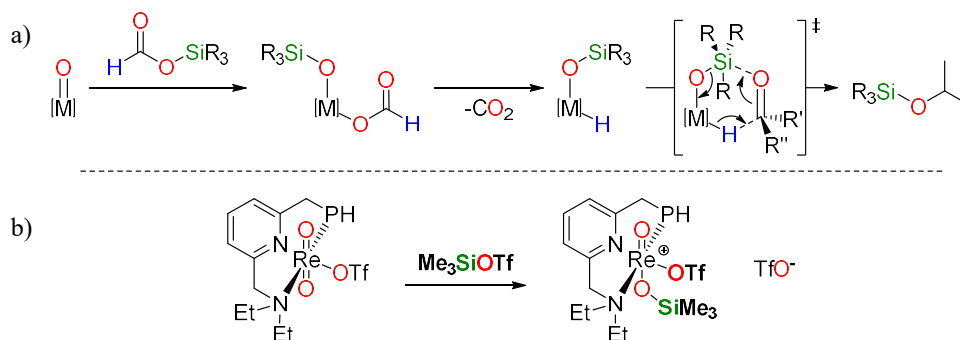


Figure II-58 : a) Principe d'utilisation d'un complexe oxo pour la réduction des cétones.
b) Exemple d'activation d'une liaison Si-O par un complexe de rhénium.^[56]

Par ailleurs, la voie de réduction des cétones par sphère externe étant à possible, l'idée d'élargir encore les capacités de réduction des formiates de silicium pour se rapprocher le plus possible de l'utilisation des hydrosilanes vient naturellement. On peut penser en premier lieu à l'hydrosilylation par transfert des acides carboxyliques ou des amides mais également à la réduction de liaisons plus robustes comme les groupements cyanos ou même les alcènes et alcynes (Figure II-59). La réduction des alcènes est particulièrement intéressante car les composés organosilylés sont largement rencontrés dans les produits commerciaux. On les retrouve notamment dans les produits d'étanchéité (mastics, produit de calfeutrage, adhésif, revêtements), dans l'agriculture (herbicides, fongicides) ou encore dans les polymères (huiles siliconés, agents de réticulation...)^[57-60]

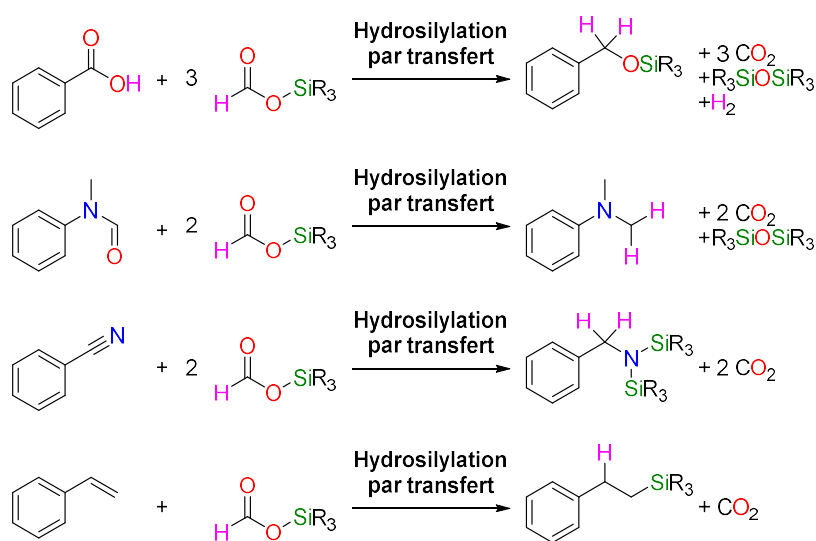


Figure II-59 : Propositions d'application d'hydrosilylation par transfert sur différents groupements fonctionnels.

Ainsi, grâce à nos avancées sur l'utilisation des formiates de silicium en tant qu'équivalents d'hydrosilanes, il est aujourd'hui possible d'accéder à des molécules d'intérêt grâce à une voie moins gourmande en énergie. Il serait néanmoins intéressant d'étendre le champ des possibles et de s'approcher autant que possible des propriétés réductrices des hydrosilanes.

6. Références

- [1] B. Marciniak, J. Gulinski, W. Urbaniak, Z. W. Kormetka, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, **1992**.
- [2] S. Amrein, A. Timmermann, A. Studer, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2357–2360.
- [3] A. Simonneau, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11905–11907.
- [4] C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14096–14100.
- [5] C. Chauvier, T. Godou, T. Cantat, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11697–11700.
- [6] T. Godou, C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Synlett* **2017**, *28*, 2473–2477.
- [7] J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273.
- [8] G. A. Filonenko, M. P. Conley, C. Copéret, M. Lutz, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2522–2526.
- [9] L. Monsigny, Catalyseurs d'hydrosilylation Pour La Réduction de Liaisons C-O Dans Les Polymères Oxygénés, Sous La Direction de T. Cantat et J.C. Berthet, Université paris-sud, **2019**.
- [10] R. L. Chowdhury, J.-E. Bäckvall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1063–1064.
- [11] J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, S. Inoue, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Commun.* **1996**, *27*, 233–234.
- [12] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97–102.
- [13] S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562–7563.
- [14] R. Noyori, M. Koizumi, D. Ishii, T. Ohkuma, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 227–232.
- [15] C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muñiz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13490–13503.
- [16] K. Muñiz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6622–6627.
- [17] T. Li, I. Bergner, F. N. Haque, M. Zimmer-De Iulii, D. Song, R. H. Morris, *Organometallics* **2007**, *26*, 5940–5949.
- [18] A. A. Mikhailine, M. I. Maishan, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12266–12280.
- [19] W. Zuo, S. Tauer, D. E. Prokopchuk, R. H. Morris, *Organometallics* **2014**, *33*, 5791–5801.
- [20] W. Zuo, A. J. Lough, Y. F. Li, R. H. Morris, *Science* **2013**, *342*, 1080–1083.
- [21] M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *Organometallics* **1983**, *2*, 682–684.
- [22] M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *Organometallics* **1985**, *4*, 1145–1147.
- [23] M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2803–2812.
- [24] M. D. Fryzuk, C. D. Montgomery, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, *10*, 467–473.
- [25] T. Zell, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1979–1994.
- [26] S. Werkmeister, K. Junge, B. Wendt, E. Alberico, H. Jiao, W. Baumann, H. Junge, F. Gallou, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8722–8726.
- [27] D. Spasyuk, C. Vicent, D. G. Gusev, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3743–3746.
- [28] D. G. Gusev, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6967–6981.
- [29] J. Zhang, G. Leitun, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1113–1115.
- [30] V. Papa, J. R. Cabrero-Antonino, E. Alberico, A. Spanneberg, K. Junge, H. Junge, M. Beller, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3576–3585.
- [31] Z. E. Clarke, P. T. Maragh, T. P. Dasgupta, D. G. Gusev, A. J. Lough, K. Abdur-Rashid, *Organometallics* **2006**, *25*, 4113–4117.
- [32] J. O. Bauer, S. Chakraborty, D. Milstein, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4462–4466.
- [33] B. Askevold, H. W. Roesky, S. Schneider, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 307–320.
- [34] S. Schneider, J. Meiners, B. Askevold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 412–429.
- [35] S. Chakraborty, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8564–8567.
- [36] S. Chakraborty, H. Dai, P. Bhattacharya, N. T. Fairweather, M. S. Gibson, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7869–7872.
- [37] T. Zell, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4685–4689.
- [38] E. Habraken, A. Jupp, M. Brands, M. Nieger, A. Ehlers, C. Slootweg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**,

- DOI 10.1002/ejic.201900169.
- [39] D. Peng, Y. Zhang, X. Du, L. Zhang, X. Leng, M. D. Walter, Z. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19154–19166.
- [40] A. M. Tondreau, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2789–2792.
- [41] J. Yang, T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10186–10188.
- [42] M. L. Scheuermann, S. P. Semproni, I. Pappas, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9463–9465.
- [43] A. Imberdis, Réactions d'interconversion Catalytiques Entre Composés C1 : CO₂, CO, Acide Formique, Méthanol, Méthane et Dérivés, Sous La Direction de T. Cantat, Université Paris-sud, **2019**.
- [44] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487–498.
- [45] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636–2639.
- [46] A. J. M. Miller, D. M. Heinekey, J. M. Mayer, K. I. Goldberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3981–3984.
- [47] S. Savourey, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10466–10470.
- [48] M. C. Neary, G. Parkin, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1859–1865.
- [49] K. Sordakis, A. Tsurusaki, M. Iguchi, H. Kawanami, Y. Himeda, G. Laurenczy, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2371–2378.
- [50] J. Wang, R. Qin, H. Fu, J. Chen, J. Feng, H. Chen, X. Li, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 847–851.
- [51] G. Z. Zheng, T. H. Chan, *Organometallics* **1995**, *14*, 70–79.
- [52] Y. Sumida, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7986–7989.
- [53] N. Ikeda, T. Konno, *J. Fluor. Chem.* **2015**, *173*, 69–76.
- [54] M. Rubio, J. Campos, E. Carmona, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5236–5239.
- [55] C. Chauvier, A. Imberdis, T. Cantat, *Manuscript in Preparation*
- [56] M. G. Mazzotta, M. Xiong, M. M. Abu-Omar, *Organometallics* **2017**, *36*, 1688–1691.
- [57] M. Janeta, S. Szafert, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *847*, 173–183.
- [58] B. Marciniak, *Hydrosilylation*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2009**.
- [59] T. K. Meister, K. Riener, P. Gigler, J. Stohrer, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1274–1284.
- [60] A. M. Tondreau, C. C. H. Atienza, K. J. Weller, S. A. Nye, K. M. Lewis, J. G. P. Delis, P. J. Chirik, *Science* **2012**, *335*, 567–570.

Partie III : BORE

Chapitre 4 : Extension du concept de réduction par transfert avec les formiates de bore pour la réduction de composés carbonylés.

1. Introduction

Les hydroboranes sont des réducteurs intéressants en chimie organique. Nous avons vu dans l'introduction (partie 1.2), qu'ils possédaient des propriétés thermodynamiques et cinétiques particulièrement attractives pour la réduction de liaisons C–O (σ et π). A l'instar du silicium, le caractère oxophile du bore lié à son électropositivité ($\chi_B = 2,0$ et $\chi_A = 1,9$), offre des potentiels rédox relativement bas favorisant l'interconversion B–H \rightarrow B–O. Par exemple, $E^0(\text{B}(\text{OMe})_3/\text{HB}(\text{OMe})_2)$ est égal à $-0.54 \text{ V vs ENH à pH} = 0$.^[1] Cette valeur est suffisamment faible pour que les réductions de composés contenant une liaison carbonyle soient quantitatives. Par ailleurs, la polarisation de la liaison B–H et sa faible énergie de dissociation favorisent le transfert d'hydrure sur un substrat ou sur un catalyseur métallique, contrairement à H_2 dont la faible réactivité chimique est bien connue et nécessite des conditions de pression et de chauffage souvent drastiques (75 kcal/mol pour $\text{H}_2\text{B-H}$ vs 104 kcal/mol pour l'hydrogène).^[1]

Ces propriétés physico-chimiques expliquent la forte présence des hydroboranes dans les réactions de réduction des groupements carbonyles. En effet, les hydroboranes sont capables de réduire la liaison C=O d'un grand nombre d'espèces telles que les aldéhydes, les cétones,^[2,3] les esters,^[4] les amides^[5,6] et également le CO_2 ^[2,7] (Figure III-1) ainsi que certaines liaisons π C–N et C–C.^[2,8] Enfin, l'acidité de Lewis de l'atome de bore, qui, contrairement à l'atome de silicium, possède une lacune électronique, peut être fortement modulée par la nature des substituants électroattracteurs ou électro-donneurs. Plus les substituants appauvrissent électroniquement l'atome de bore, plus son acidité de Lewis est importante, et moins la liaison B–H est réactive. Ainsi, un substituant pinacol (avec un fort pouvoir π -donneur des atomes oxygènes) va renforcer le caractère hydrure par rapport à un substituant alkyle comme dans le cas du 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (BBN, ne possédant pas de pouvoir π -donneur car il ne possède pas d'atomes possédant un doublet non liant).

Nous avons donc voulu transposer le concept d'hydrosilylation par les formiates de silicium (cf chapitre précédent) aux formiate de bore afin de réaliser les premières hydroborations par transfert des composés $\text{R}_2\text{B}(\text{OCOH})$ et étudier leurs champs d'application. Dans ce chapitre, nous allons présenter l'utilisation de formiates de bore $[\text{R}_2\text{B}(\text{OCOH})_2][\text{baseH}]$ en tant qu'agent de réduction. Nous nous intéresserons à leur portée dans des réactions de réduction de composés carbonyles puis nous présenterons une nouvelle classe de composés plus performants $\text{R}_2\text{B}(\text{OCHO})(\text{BL})$ (BL = base de Lewis). Enfin, nous testerons ces nouveaux réactifs dans des réactions de réduction de liaisons C=O en présence d'un catalyseur de ruthénium (II).

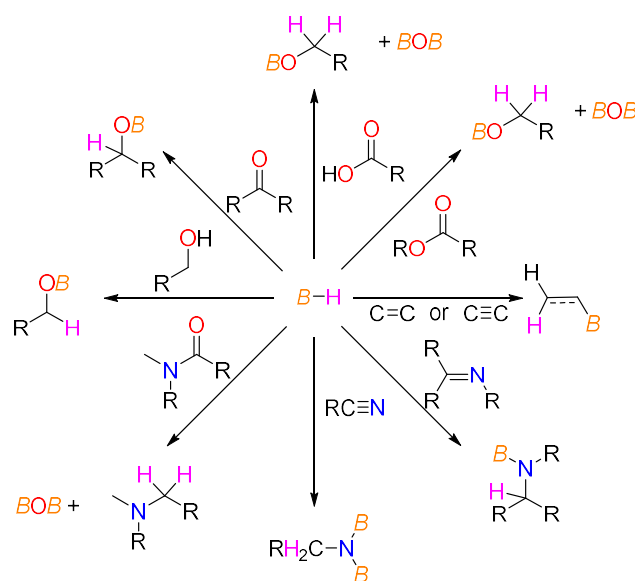


Figure III-1 : Exemples de réductions des groupements fonctionnels avec les hydroboranes (avant hydrolyse). R = alkyle, aryle. Les substituants sur l'atome de bore ont été omis pour des raisons de clarté.

2. Utilisation des formiates de bore

Comme nous l'avons vu dans l'introduction (partie 2.4), un seul exemple d'utilisation de formiates de bore comme équivalent d'hydroborane a été rapporté à ce jour.^[9] Cet exemple est issu de l'utilisation de formiates de bore comme catalyseurs pour la décomposition de l'acide formique en H₂ et CO₂ et s'inscrit dans le cadre d'une thématique portant sur le stockage de l'énergie.^[10] L'idée de ces travaux est d'utiliser les formiates de bore pour la dismutation du groupement formiate afin de former du méthanol borylé et ainsi accéder à une voie indirecte de réduction du CO₂ en méthanol. Les conditions opératoires optimisées pour cette réaction sont les suivantes : le bis formiate **I** de bore est chauffé à 130°C pendant 4,5 h dans l'acétonitrile afin de produire 50% de méthanol borylé **II** (Figure III-2).

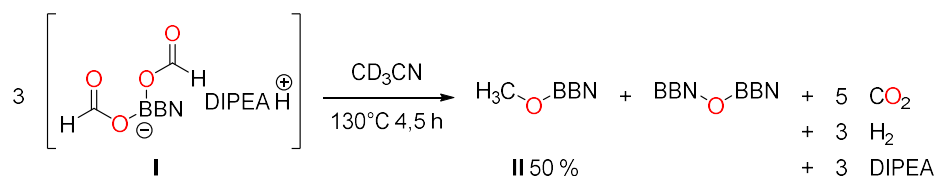


Figure III-2 : Conditions opératoires optimisées pour la dismutation du formiate de bore en méthanol borylé. DIPEA = diisopropyléthylamine.

Lors de l'étude précédente sur la déshydrogénation de l'acide formique,^[10] un mécanisme basé sur des calculs DFT a été proposé. A partir du bis formiate de bore, la décoordination d'un ligand formiate génère intermédiairement le mono formiate de bore neutre $R_2B(OCOH)$ (Figure III-3). L'anion formiate libéré se coordine alors avec l'atome de bore de $R_2B(OCOH)$ via son atome d'hydrogène ce qui favorise sa décarboxylation et la formation de l'espèce anionique $[R_2B(OCOH)H]$ qui peut alors réagir avec l'acide formique pour donner de l'hydrogène et régénérer le catalyseur.

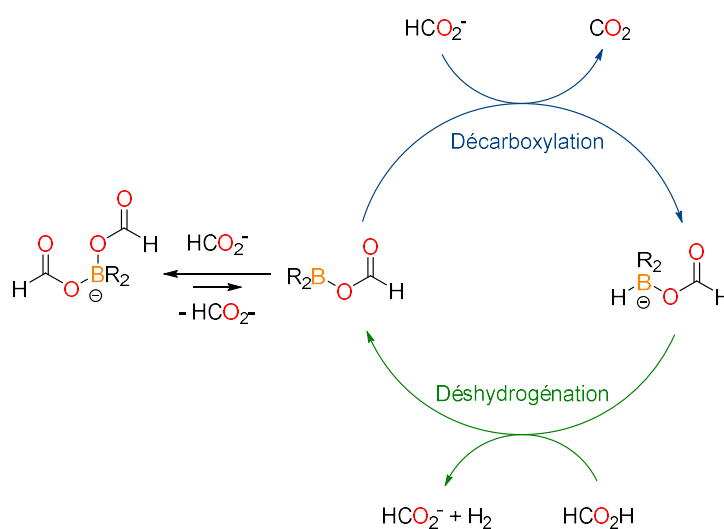


Figure III-3 : Mécanisme réactionnel de déshydrogénation de l'acide formique.^[10]

La formation transitoire de cet hydroborane $[R_2B(OCOH)H]$ dans le milieu peut ouvrir la voie à la chimie d'hydroboration. Des tests sur des aldéhydes ont donc été réalisés en partant de $[R_2B(OCOH)H][HNEt_3]$ (**III**) et se sont avérés concluants. Ainsi, en présence de deux équivalents du bis formiate de bore **III**, des aldéhydes (benzaldéhyde, 4-chlorobenzaldéhyde et cinnamaldéhyde) ont été réduits en alcools borylés correspondants avec des rendements très satisfaisants (entre 80 % et 99 %, Figure III-4).

Le problème avec ces bis formiates de bore est que la réduction de l'aldéhyde entre en compétition avec la dismutation des bis formiates de bore **I** et **III**, et pour des réductions de substrats nécessitant des conditions plus drastiques cette dernière peut être prépondérante. Ainsi, avec un mélange stœchiométrique 1:1 de bis formiate **III** et de benzaldéhyde, le rendement en **IV** chute à 67 % du fait de la formation de méthanol borylé. C'est pour cette raison qu'il faut utiliser deux équivalents de réactif **III** pour la réduction complète des aldéhydes et la réduction de substrats insaturés plus robustes est

difficilement envisageable dans ces conditions. Il faut donc optimiser ces équivalents d'hydroboranes afin d'ouvrir le champ des réductions.

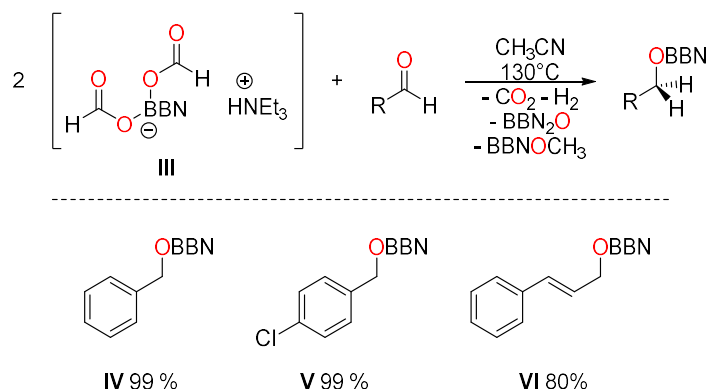


Figure III-4 : Réduction des aldéhydes avec le bis formiate de bore III.^[9]

3. Synthèse de nouveaux composés de formiates de bore

Dans le cas des bis formiates anioniques de bore, deux équivalents d'hydrures sont potentiellement présents sur la molécule mais un seul est utilisé. Afin d'optimiser le nombre d'équivalents d'hydrure et de limiter, voire supprimer, la réaction parasite de dismutation lors de la réduction de fonction C=O, nous avons considéré la synthèse de mono formiates neutres de bore R_2BOCHO . La préparation de tels composés est délicate, ces espèces s'oligomérisent et donnent des poudre blanches insolubles dans les solvants organiques classiques (dichlorométhane, acétonitrile, tétrahydrofurane, toluène...). Il est donc difficile de les faire cristalliser en vue d'une étude structurale. Néanmoins, lors de la préparation de $\text{Cy}_2\text{B}(\text{OCHO})$ dans le THF, des cristaux de l'hexamère $[\text{Cy}_2\text{B}(\text{OCHO})]_6$ se sont rapidement formés à température ambiante (20-23 °C) et ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X (Figure III-5). Les six atomes de bore, les douze atomes d'oxygène et les six atomes de carbone des formiates sont dans un plan moyen, l'ensemble constituant un anneau de forme assez irrégulière puisque quatre groupes CH des formiates sont dirigés vers l'intérieur et deux vers l'extérieur. Les substituants cyclohexyle sont placés de part et d'autre de cet anneau

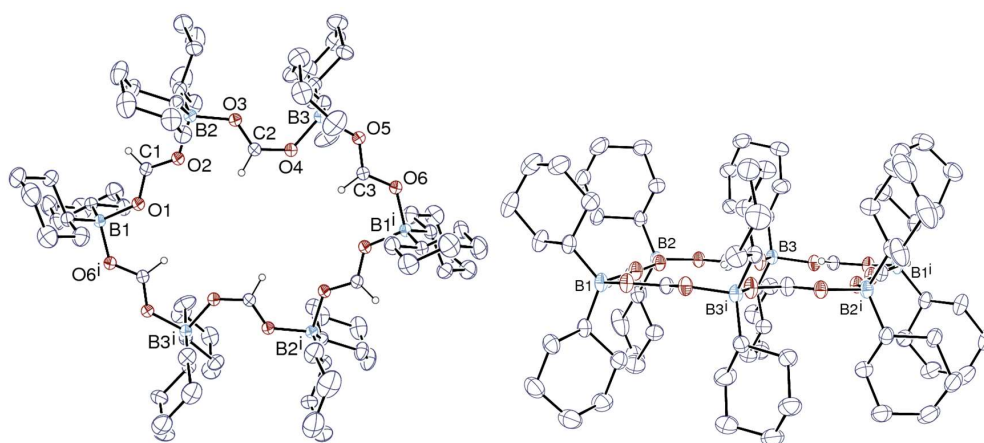


Figure III-5 : Deux vues de l'hexamère $[\text{Cy}_2\text{B}(\text{OCHO})]_6$. Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 30% et les atomes d'hydrogène sont omis, exceptés ceux des formates.

Pour obtenir une espèce monomérique soluble $\text{R}_2\text{B}(\text{OCHO})$, l'ajout d'une base de Lewis a été envisagé pour occuper la lacune du bore et empêcher l'oligomérisation (Figure III-6). Dans la préparation du composé $\text{R}_2\text{B}(\text{OCHO})(\text{BL})$ à partir de l'hydroborane R_2BH , l'ordre d'ajout des réactifs (HCO_2H et base de Lewis) est important. Si l'acide formique est ajouté directement sur l'hydroborane, l'oligomérisation semble inévitable. Pour former le complexe **IV-1**, on introduit donc d'abord la base de Lewis (ici, la pyridine) dans une solution toluénique contenant l'hydroborane. Après 1 minute à température ambiante, l'acide formique est alors ajouté et la solution maintenue sous agitation pendant 15 heures. Le complexe **IV-1** est obtenu pur et isolé avec un rendement de 95 % après lavage à l'hexane froid.

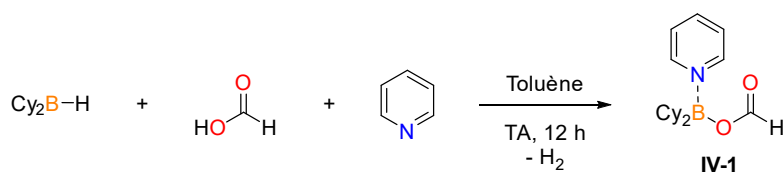
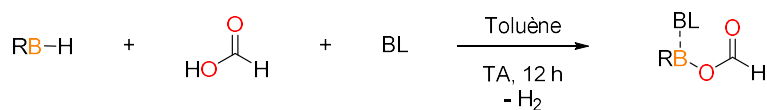


Figure III-6 : Synthèse du mono formiate de bore **IV-1**. TA : température ambiante.

Cette procédure synthétique étant efficace, d'autres formiates de bore ont été synthétisés selon cette méthode en variant les substituants sur l'atome de bore (BBN, Cyclohexyle) et la base de Lewis. Pour cette dernière, nous avons considéré quatre bases azotées, classées de la base de Lewis la plus coordinante à la moins coordinante dans l'ordre suivant : DMAP > pyridine > quinoléine > NEt_3 (Tableau III-1).^[1] Plus la base de Lewis est forte, plus son pouvoir de coordination sera grand. Les produits issus de

l'ajout d'acide formique sur l'hydroborane R_2BH en présence de DMAP ou de pyridine, formant $R_2B(OCOH)(BL)$, sont isolables sans problème lorsque les réactifs sont introduits successivement en quantité stœchiométrique. En revanche, $Cy_2B(OCOH)(\text{quinoléine})$ n'a pas pu être isolé du fait de la compétition entre la coordination de la quinoléine et de l'anion formiate à $Cy_2B(OCOH)_2^-$. La triéthylamine (NEt_3), qui est la base de Lewis la plus forte des quatre mais la moins coordinante du fait de son encombrement stérique, ne se coordine pas à l'atome de bore et aucun mono formiate de bore n'a été isolé.



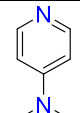

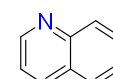

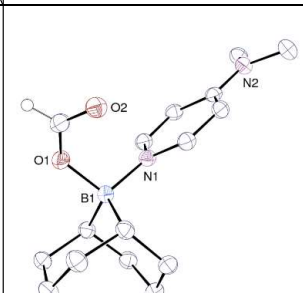
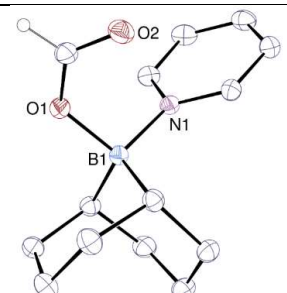
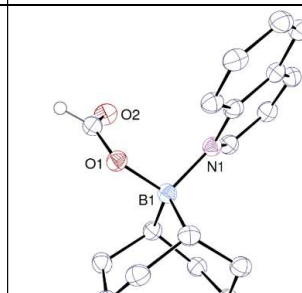
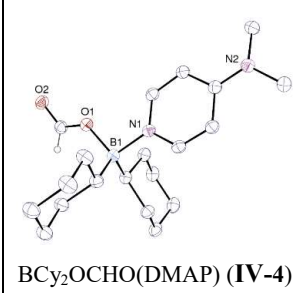
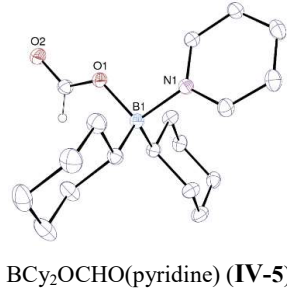
BL \ R	 DMAP	 Pyridine	 Quinoléine	 TEA
BBN	 BBNOCHO(DMAP) (IV-2) B-O 1,5336 (15) Å B-N 1,6119 (16) Å	 BBNOCHO(pyridine) (IV-1) B-O 1,5235 (16) Å B-N 1,6311 (16) Å	 BBNOCHO(quinoléine) (IV-3) B-O 1,5245 (18) Å B-N 1,6464 (19) Å	X
Cy ₂	 BCy ₂ OCHO(DMAP) (IV-4) B-O 1,5302 (18) Å B-N 1,6248 (18) Å	 BCy ₂ OCHO(pyridine) (IV-5) B-O 1,5249 (16) Å B-N 1,6333 (17) Å	X	X

Tableau III-1 : Complexes des formiates de bore $R_2B(OCOH)(BL)$ synthétisés et isolés au cours de ce travail. BL = base de Lewis.

Les formiates de bore $R_2B(OCOH)(BL)$ répertoriés dans le Tableau III-1 ont pu être isolés, caractérisés et cristallisés. Des études de diffraction des rayons X sur monocristaux ont permis de déterminer les structures à l'état solide. La longueur de liaisons B–O dans les formiates de bore (IV-1- IV-5) est de l'ordre de 1,52 Å tandis que dans $B(OH)_3$, ces liaisons sont plus courtes (1,31-1,38 Å)^[12] ce qui suggère une stabilité plus faible et une réactivité plus grande des liaisons B–O des formiates de bore. Les longueurs des liaisons B–N, respectivement 1,6119 (16), 1,6311 (16) et 1,646 (19) Å dans les composés IV-2, IV-1 et IV-3 sont sensiblement égales. Cependant on peut retrouver une tendance qui est que plus la base de Lewis est coordinante, plus la liaison B–N est petite.

D'autres substituants sur l'atome de bore ont été testés tels que le catéchol (1,2-dihydroxybenzène) et le pinacol (2,3-diméthylbutane-2,3-diol) afin d'étudier plus en détail l'influence des substituants de l'atome de bore sur l'hydroboration par transfert. Du fait de l'effet mésomère donneur des ligands catéchol et pinacol, nous voulions former des espèces $(RO)_2B(OCOH)(BL)$ plus riches en électron que les dérivés $R_2B(OCOH)(BL)$ précédents et comparer ainsi leurs effets électroniques sur la réactivité des espèces formiate de bore. Cependant, les formiates de bores $(RO)_2B(OCOH)(pyridine)$ n'ont pas pu être isolés et les dérivés d'alcools borylés $(RO)_2B-OCH_3$ ont été obtenus. Cette observation s'explique par la plus grande richesse électronique des complexes hydroboranes $(RO)_2BH$ induisant un caractère hydruire accentué par rapport aux dérivés R_2BH . Ils réagissent alors rapidement avec le formiate intermédiaire $(RO)_2B(OCOH)$ pour mener au méthanol borylé $(RO)_2B-OCH_3$ (Figure III-7). C'est ce qui est observé avec le catécholborane et le pinacolborane.

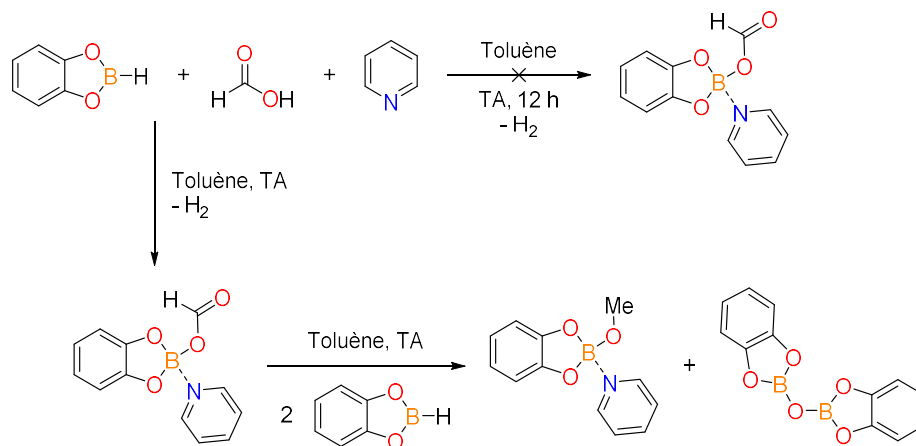


Figure III-7 : Réaction entre le catécholborane et l'acide formique en présence de pyridine menant au méthanol borylé. TA : température ambiante.

Il n'a donc pas été possible d'étudier en détail l'influence électronique des substituants du bore sur les réactions de réduction par les formiates de bore. Néanmoins, les nouveaux formiates de bore (**IV-1-3**) synthétisés ont été testés pour la réduction des aldéhydes et des cétones, comme décrit dans la partie suivante.

4. Résultats et discussion

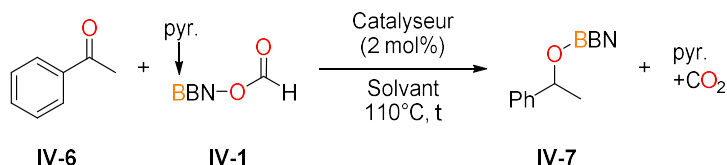
4.1. Optimisation de la réaction de référence

La réduction de composés carbonyles par les formiates de bore a été étudiée à 110°C dans le toluène avec l'acétophénone **IV-6**. Ce substrat a été choisi car l'atome de carbone du carbonyle présente un caractère δ^+ plus marqué que celui d'un composé carbonyle aliphatique car un groupement phényle est plus électroattracteur qu'une chaîne aliphatique. Cette différence permet d'avoir une cétone légèrement plus activée et favoriser ainsi sa réduction. L'acétophénone **IV-6** a donc été testée comme substrat avec le mono formiate de bore BBN(OCOH)(pyridine) (**IV-1**) comme source d'équivalent hydrure (Tableau III-2).

En premier lieu, l'influence du catalyseur a été testée avec le complexe $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (noté $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{OAc})_2]$ par la suite ; triphos = 1,1,1-Tris(diphénylphosphinométhyl)éthane) utilisé pour la dismutation des formiates de bore (entrée 1, Tableau III-2).^[9] Le résultat obtenu (19 % de produit borylé **IV-7**) démontre qu'il est possible d'hydroborer les cétones avec les formiates de bore en tant qu'équivalent d'hydroborane. Par la suite, l'idée d'utiliser un ligand participatif comme dans le cas de l'hydrosilylation des cétones par transfert d'hydrogène (chapitre 3) a été tentée avec le complexe commercial de ruthénium (II) $[\text{Ru}\{\text{PN}(\text{H})\text{P}\}(\text{H})\text{Cl}(\text{CO})]$ (RuMACHO ; $\text{PN}(\text{H})\text{P} = \text{MACHO} = \{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\}_2\text{NH}$) (entrée 2, Tableau III-2). La participation de la liaison N-H du ligand améliore nettement le rendement (56 %) en alcool borylé **IV-7**. Enfin, une conversion totale et un rendement quantitatif sont obtenus avec le catalyseur $[\text{Ru}\{\text{PN}(\text{H})\text{P}\}(\text{OAc})_2]$. Cette différence de réactivité entre $[\text{Ru}\{\text{PN}(\text{H})\text{P}\}(\text{H})\text{Cl}(\text{CO})]$ et $[\text{Ru}\{\text{PN}(\text{H})\text{P}\}(\text{OAc})_2]$ met en évidence l'importance des ions acétates qui permettent un échange facile avec les formiates de bore dans le milieu.

L'influence du solvant a été également considérée. Dans le benzène ou le THF, les résultats sont semblables puisqu'en 45 minutes la conversion de l'acétophénone **IV-6** en PhCHMe-OBBN (**IV-7**) est quantitative dans le benzène et de 93 % dans le THF (entrées 3 et 4, Tableau III-2). En revanche, dans le cas d'un solvant chloré comme le dichlorométhane, **IV-7** ne se forme pas (< 5 %entrée 5, Tableau III-2) peut-être du fait de la désactivation du catalyseur par chloration. Il est connu que des complexes hydrures de métaux de transition réagissent avec les solvants chlorés (CH_2Cl_2 , CHCl_3) par échange Cl/H, pour donner des complexes chlorure inactifs.^[13] Enfin, dans l'acétonitrile, **IV-7** est observé sous forme de

traces (< 5 %, entrée 6, Tableau III-2) ce qui peut s'expliquer par la dissociation défavorable pour la catalyse du catalyseur ou/et du réactif boré **IV-1**.



Entrée	Solvant	Catalyseur	Temps	Rendement
1	C ₆ D ₆	[Ru(triphos)(OAc) ₂]	4,5 h	19 %
2	C ₆ D ₆	[Ru{PN(H)P}(H)Cl(CO)]	4,5 h	56 %
3	C ₆ D ₆	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	45 min.	> 95 %
4	<i>d</i> ₈ -THF	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	45 min.	93 %
5	CD ₂ Cl ₂	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	45 min.	< 5 %
6	CD ₃ CN	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	45 min.	< 5 %

Tableau III-2 : Tableau d'optimisation des conditions de réaction pour la réduction de l'acétophénone. Pyr. = Pyridine. Rendements RMN donnés par rapport à un étalon interne (3-méthoxybenzène).

Une étude de l'influence de la température montre qu'en baissant la température de 110°C à 70°C, la réaction ralentit considérablement (71 % de rendement en 40 h à 70°C) et à température ambiante aucune évolution n'est observée.

Pour conclure, les conditions optimales de la réduction de l'acétophénone par le formiate 9-BBN-(OCOH)(pyridine) (**IV-1**) en PhCHMe-OBBN (**IV-7**) sont les suivantes (Figure III-8): chauffage dans le benzène à 90°C avec 2 mol% de [Ru{PN(H)P}(OAc)₂] pendant 4 h (au lieu de 45 minutes à 110°C). Une fois ces conditions opératoires optimisées, l'influence de la nature du formiate de bore sur le système a été étudiée.

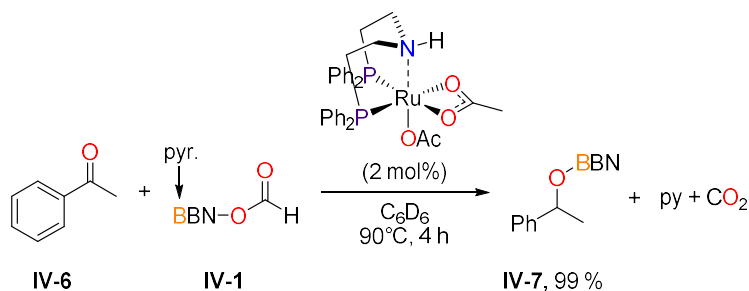


Figure III-8 : Conditions de réactions optimisées pour la réduction de l'acétophénone **IV-6** avec le BBN(OCOH)(pyridine) **IV-1**.

4.2. Influence du formiate de bore

Afin de comprendre l'influence de la base de Lewis coordonnée au formiate de bore ainsi que l'influence des différents substituants R portés par l'atome de bore sur la réaction, différentes espèces $R_2B(OCOH)(BL)$ ont été testées (Figure III-9).

En premier lieu, l'influence de la base de Lewis a été étudiée et des formiates de BBN possédant différentes bases de Lewis ont été testées (**IV-1**- **IV-3**). Avec la base de Lewis la moins coordinante (quinoléine),^[11] le formiate de bore **IV-3** donne le produit borylé avec 27 % de rendement en 24 h. Avec la pyridine plus coordinante, la conversion du formiate de bore **IV-1** est totale en 4 h. Enfin, avec la DMAP encore plus coordinante, **IV-2** est obtenu avec un rendement de 95 % après seulement 2,5 h. Ces résultats indiquent que plus la base de Lewis est forte (plus son pKa est élevé),^[11] meilleur est le pouvoir réducteur du formiate de bore. Ainsi, plus le complexe de bore est riche en électron, plus faible est la liaison B–O.

Le second aspect concerne l'influence des substituants sur l'atome de bore. Les formiates de bore **IV-1** et **IV-5** possèdent la même base de Lewis (pyridine), cependant **IV-1** est substitué par un groupement BBN tandis que **IV-5** l'est par deux groupements cyclohexyles. Les deux groupements étant électroniquement équivalents, la différence de réactivité des composés **IV-1** et **IV-5** sera liée à leurs encombrements stériques distincts. Pour obtenir un rendement supérieur à 97 %, il faut 4 h avec le substituant BBN **IV-1** et 3 h avec le cyclohexyle **IV-5** bien que les deux substituants cyclohexyles aient un encombrement supérieur au BBN. Même si, avec deux exemples, il est difficile de dégager une tendance, on peut imaginer que plus les substituants sur le bore sont encombrés, plus le formiate est déstabilisé, le rendant ainsi plus réactif. Cependant, lorsqu'on combine un substituant encombrant avec une base de Lewis forte comme dans **IV-4**, le résultat est médiocre (63 % de rendement en 4 h). Ce comportement n'est à ce jour pas compris, mais il est possible qu'un encombrement important de l'atome de bore limite la coordination de la base de Lewis et donc son influence.

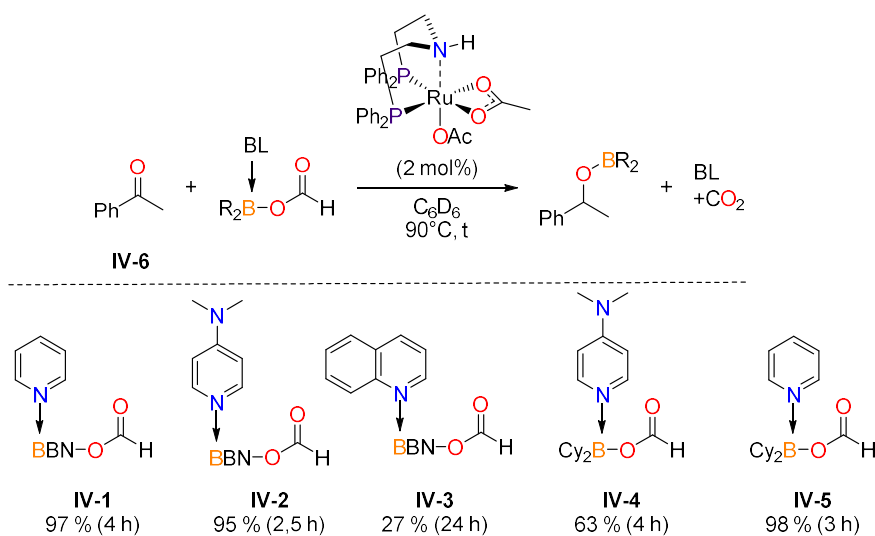


Figure III-9 : Rendements en alcools borylés à partir d'une variété de formiates de bore. BL = base de Lewis.

Afin de faire un choix entre les formiates de bore donnant les meilleurs rendements en alcool borylé (*i.e.* le plus encombré **IV-5** ou celui avec la base de Lewis la plus forte **IV-2**), ces deux réactifs ont été testés sur un substrat plus discriminant. En effet, un substrat moins activé que l'acétophénone comme la pentan-3-one permet de choisir entre les deux formiates (Figure III-10). Avec le formiate plus encombré **IV-5**, 27 % de produit de réduction ($\text{PhCH(OB(Cy)}_2\text{)Me}$) est formé en 5 h tandis qu'avec le formiate **IV-2** le rendement est de 92 %. Nous avons donc choisi de continuer avec le composé **IV-2**.

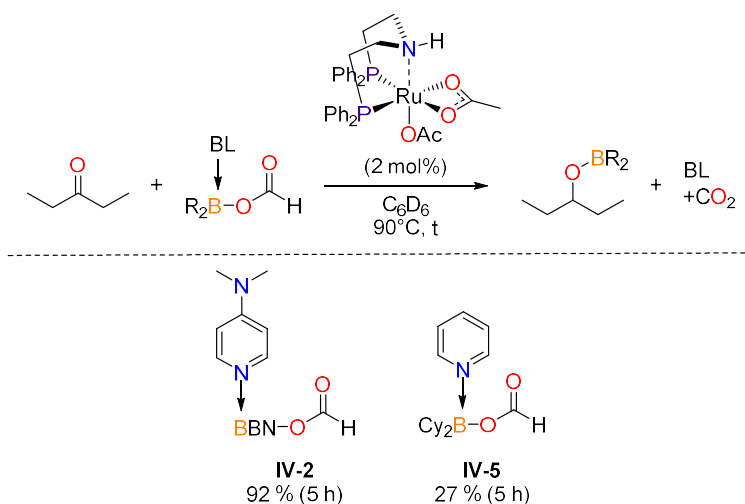


Figure III-10 : Réaction de discrimination entre les formiates de bore **IV-2** et **IV-5** pour la réduction de la pentan-3-one. BL = base de Lewis.

4.3. Champ d'application de la méthode d'hydroboration par transfert

La voie de réduction représentée en Figure III-11 a été testée sur une variété de composés carbonylés aux propriétés stériques et électroniques différentes. La réactivité de **IV-6** est similaire à celle d'autres acétophénone substituées en position *para* du phényle par un groupe méthyle, un groupe méthoxy ou encore un atome d'iode. Les produits de réductions respectifs (**IV-8- IV-10**) sont alors obtenus quantitativement. On note toutefois qu'avec un groupement électroattracteur (iode), la réaction est plus rapide (2,5 h) qu'avec un substituant donneur inductif (méthyle, 4 h) ou mésomère (méthoxy, 8 h). En revanche, avec un groupement nitro (**IV-11**), il semble y avoir réduction du fragment NO₂. Avec le dérivé cyano, le produit de réduction **IV-12** est obtenu avec un rendement de 80 %. Aucune dégradation du produit n'est observée mais l'avancement semble s'arrêter à cette conversion. La présence d'un substituant ester en *para* sur l'acétophénone n'affecte ni le temps de réaction (5 h) ni le rendement en **IV-13** (95 %).

La présence d'hétérocycles est parfaitement tolérée par le système puisque les produits de réduction **IV-14** et **IV-15** sont obtenus de manière quantitative à partir des substrats correspondants. Avec des cétones plus encombrées, les produits de réductions respectifs **IV-16** et **IV-17** sont isolés avec des rendements proches (> 90 %) et avec des temps similaires. Le produit de réduction **IV-18** d'une cétone aliphatique cyclique (cyclohexanone) a été également obtenu quantitativement.

Le système réactionnel a par la suite été testé en présence d'alcènes ou d'alcyne. Les alcools borylés correspondant à la réduction de la cyclohexènone (**IV-19**), la 4-phényl-3-butyn-2-one (**IV-20**) et la benzalacétone (**IV-21**) sont obtenus avec des rendements respectifs de 90 %, 52 % et 75 %. Dans chacun des cas précités, la double ou la triple liaison est restée en l'état. Enfin, la sensibilité du système vis-à-vis des aldéhydes est importante puisqu'en seulement 30 minutes la conversion du benzaldéhyde et du cinnamaldéhyde en leurs produits réduits (respectivement **IV-22** et **IV-23**) est totale. Encore une fois, dans le cas du cinnamaldéhyde, la double liaison reste intacte. Pour confirmer l'inertie des doubles liaisons alcéniques dans ces conditions, nous avons vérifié l'absence de réaction avec le cyclohexène et le diphenylacétylène. Dans les deux cas, aucun des réactifs n'a été consommé.

Ce système catalytique tolère donc la présence de groupes fonctionnels variés tels que les éthers (**IV-9**), les halogénures (**IV-10**), les nitriles (**IV-12**), les esters (**IV-13**), des hétérocycles (**IV-14**, **IV-15**), les alcènes (**IV-19**, **IV-21**, **IV-23**) et les alcyne (**IV-20**). Il est par ailleurs important de remarquer qu'à 90°C, aucune réaction de dismutation du formiate **IV-2** n'est observée, favorisant ainsi une sélectivité en faveur des produits de réduction du seul groupement carbonyle. De plus, aucune présence d'éther d'énol borylé (RCH=C(OBBN)Me) n'a été remarquée dans l'ensemble des cas précédents.

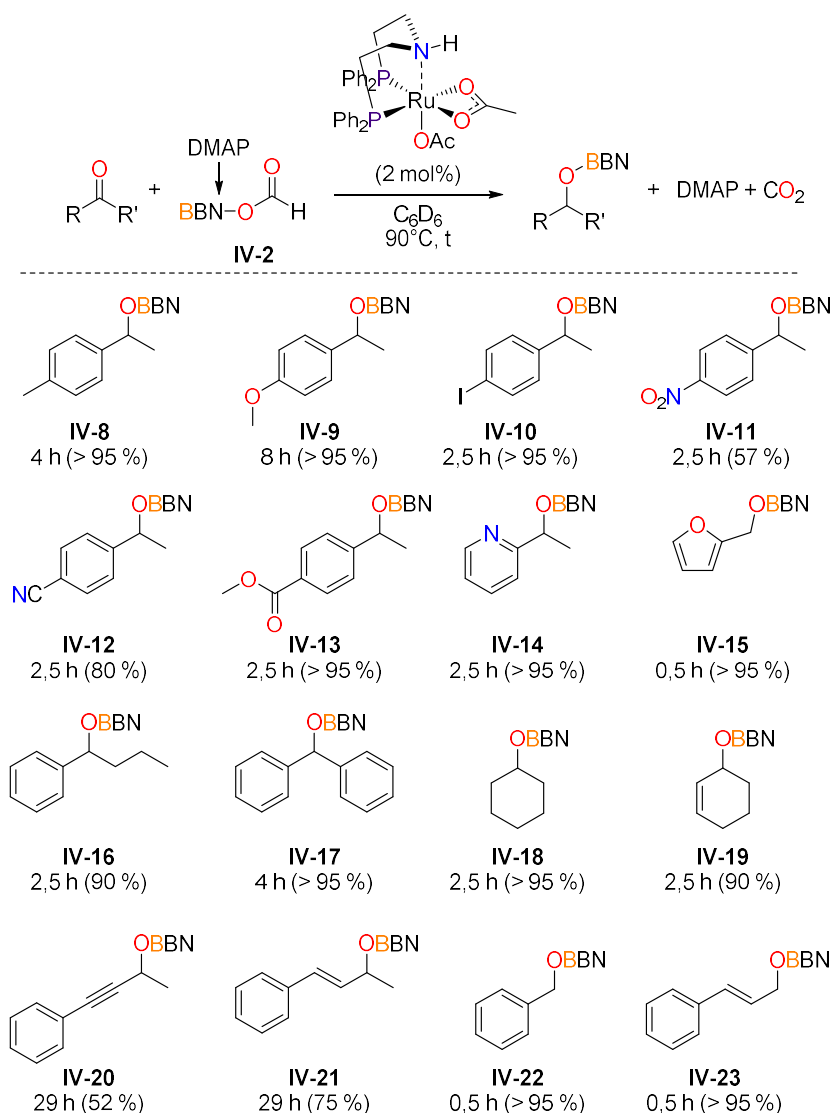


Figure III-11 : Champ d'application de l'hydroboration par transfert grâce aux formiates de bore catalysée au ruthénium. Conditions réactionnelles : alcool (0,1 mmol) ; formiate de bore (0,12 mmol) ; précatalyseur [Ru{PN(H)P}(OAc)₂] (2 mol%) ; C₆D₆ (0,4 mL, 0,25 M). Rendements déterminés par RMN ¹H par rapport au mésitylène (10 μL, 0,072 mmol).

4.4. Extension de l'hydroboration par transfert à d'autres groupements fonctionnels

Les potentiels rédox des formiates de bore et des formiates de silicium ont été évalués au laboratoire par calculs DFT.⁴ Les formiates de bore ont des potentiels de réduction intéressants pour réduire les liaisons C–O puisqu'ils se situent entre –0.4 V et –0.5 V vs ENH (par comparaison, les

⁴ Calculs effectués au laboratoire par Emmanuel Nicolas

potentiels de réduction des cétones et aldéhydes sont de l'ordre de 0,1 V vs ENH)^[14] et pourraient permettre aussi la réduction de liaisons P–O (Figure III-12). Les hydroboranes étant capables de réduire les oxydes de phosphine en phosphine,^[15] l'utilisation des formiates de bore serait particulièrement intéressante. Ces réductions avec les formiates de silicium sont plus difficilement envisageables car leurs potentiels rédox situés entre –0,25 et –0,35 V vs l'électrode standard à hydrogène (à pH = 0) sont très proches, voire au-dessus de ceux nécessaires pour réduire les liaisons P–O (aux alentours de –0,3 V vs ENH).

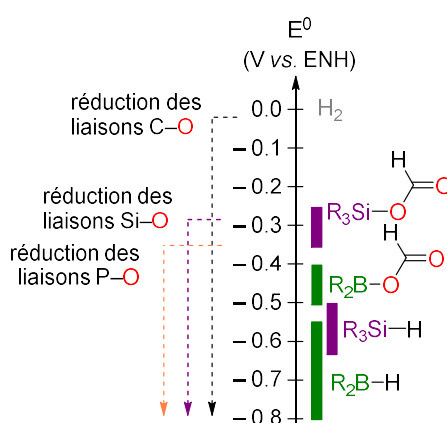


Figure III-12 : Potentiels de réduction standard des formiates de silicium par rapport aux hydrosilanes et hydroboranes (base de calcul : B3LYP-D3(BJ)/6-31G*).

Ainsi, des essais de réduction d'oxydes de phosphine ont été réalisés (Figure III-13). L'oxyde de trphénylphosphine traitée dans les mêmes conditions (2 mol% de [Ru{PN(H)P}(OAc)₂], formiate de bore **IV-2** dans C₆D₆) que celles permettant l'hydroboration des cétones mais à une température supérieure de 130°C ne conduit pas à la formation de la phosphine correspondante après 30 h. Seule la dismutation totale du formiate de bore est observée et le résultat est similaire avec l'oxyde de phosphine plus réactif Bu₃P=O. L'utilisation des réducteurs **IV-2** et **IV-5** conduit au même résultat.

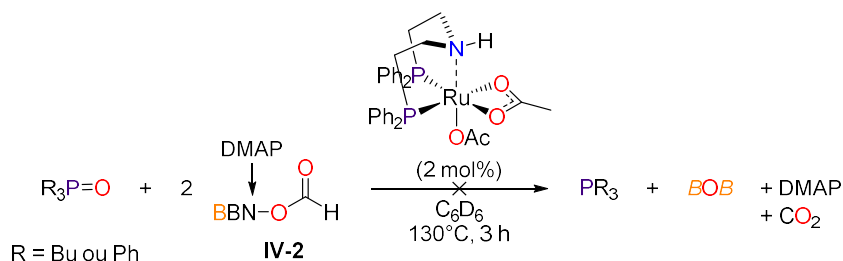


Figure III-13 : Essai de réduction d'oxydes de phosphine par hydroboration avec le formiate de bore **IV-2**. Les substituant du BOB ont été omis pour des raisons de clarté.

Bien que les résultats indiquent l'impossibilité de réduire les oxydes de phosphine dans ces conditions, les potentiels rédox suggèrent que cette réaction est possible thermodynamiquement. Le problème pourrait être d'origine cinétique comme une étape de transméallation énergétiquement trop élevée ou lié à une gêne stérique trop importante entre les réactifs. Enfin pour apprécier le rôle du ligand PN(H)P dont le rôle n'a pas encore été discuté dans la catalyse, une brève étude mécanistique a été menée.

5. Aspects mécanistiques

5.1. Influence de la liaison N–H

L'influence majeure du ligand de la liaison N-H du ligand PN(H)P sur la catalyse a été mis en évidence avec l'utilisation du catalyseur $[\text{Ru}\{\text{PN}(\text{Me})\text{P}\}(\text{OAc})_2]$ où l'atome H a été remplacé par un groupe méthyle (Figure III-14). Cette différence fondamentale permet d'étudier le rôle de la liaison N–H dans cette hydroboration par transfert. Dans le cas de l'acétophénone, aucune activité catalytique n'est observée avec $[\text{Ru}\{\text{PN}(\text{Me})\text{P}\}(\text{OAc})_2]$ même en opérant à des temps plus longs et dans des conditions thermiques plus élevées (110°C au lieu de 90°C). Ce point montre clairement l'implication de la liaison N–H dans la catalyse. Avec le benzaldéhyde, la réaction d'hydroboration se fait de façon quantitative mais s'avère très lente (7 h vs 0,5 h) par rapport à la catalyse avec $[\text{Ru}\{\text{PN}(\text{H})\text{P}\}(\text{OAc})_2]$. Dans le cas des aldéhydes, la participation du ligand semble jouer une influence importante mais pas essentielle puisque la catalyse est fortement ralentit mais toujours possible. Il est donc probable que dans le cas des aldéhydes, deux mécanismes soient en compétition, un premier similaire à celui de la réduction des aldéhydes avec les formiates de silicium décrit dans la littérature (voir introduction, partie 2.3)^[16] et un second faisant intervenir la liaison N–H plus rapide.

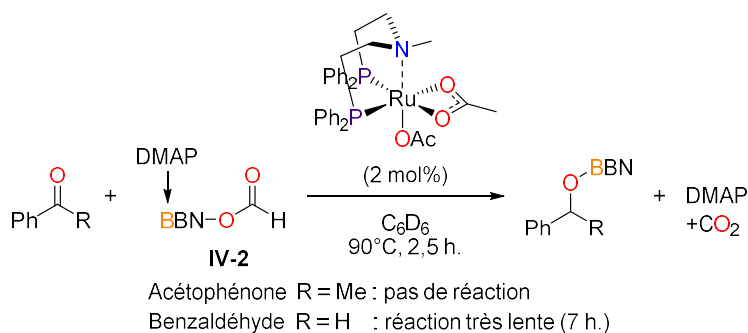


Figure III-14 : Réaction d'hydroboration par transfert des carbonyles catalysée par $[\text{Ru}\{\text{PN}(\text{Me})\text{P}\}(\text{OAc})_2]$.

5.2. Proposition de mécanisme

Sur la base de ces considérations et de calculs DFT, le mécanisme suivant peut être proposé (Figure III-15). Dans un premier temps, le complexe $[\text{Ru}\{\text{PN}(\text{H})\text{P}\}(\text{OAc})_2]$ **IV-24** est en équilibre avec le

complexe actif **IV-25** comme vu au chapitre précédent (partie 4.3). Ce complexe va alors se décarboxyler pour former l'espèce bis hydruure de ruthénium **IV-26** à 15,3 kcal/mol via un état de transition relativement haut en énergie à 22 kcal/mol. L'interaction $(P)_2N-H \cdots O=CRR'$ qui s'établit entre le ligand $PN(H)P$ du catalyseur et la cétone permet l'approche de la cétone sur le catalyseur, son activation, et la réduction par le transfert de l'hydruure $[Ru]-H$ via un intermédiaire à 6 centres **Ts2** à 18,7 kcal/mol pour former l'alcoolate de ruthénium **IV-27** à 11,2 kcal/mol. Ce composé va alors pouvoir réagir avec un équivalent de formiate de bore $R_2B(OCOH)$ pour former l'intermédiaire **Ts3**, identifié comme l'étape cinétiquement déterminante de la réaction avec une énergie d'activation de 24,8 kcal/mol. La libération de l'alcoolate de bore et la régénération du catalyseur mono hydridique **IV-25** ferment ce cycle catalytique. Cette réaction est favorable thermodynamiquement puisqu'elle possède un bilan de réaction négative (-3,6 kcal/mol). Elle possède également une barrière énergétique de l'ordre de 25 kcal/mol, qui coïncide avec nos paramètres expérimentaux. Ces résultats mettent en avant le rôle de la liaison N-H et écartent la possibilité de formation du complexe de ruthénium amido (barrière énergétique à 28,7 kcal/mol vs 24,8 kcal/mol donc non favorisée).

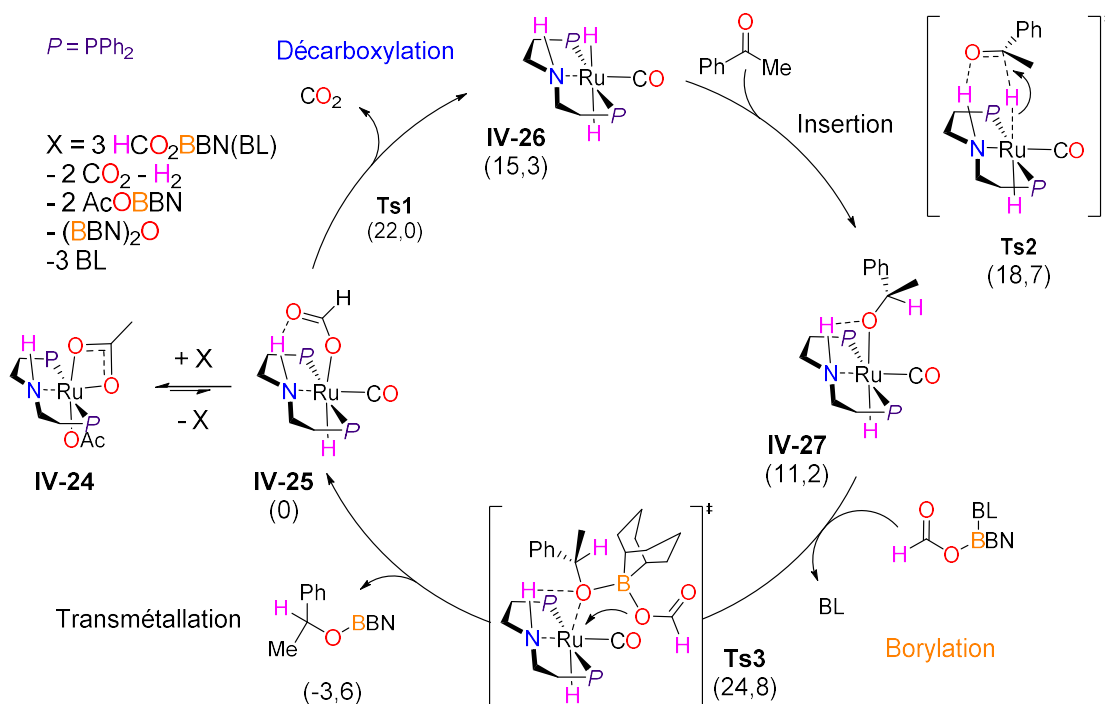


Figure III-15 : Proposition de mécanisme d'hydroboration par transfert des carbonyles catalysée par $[Ru\{PN(H)P\}(OAc)_2]$ appuyé par des calculs DFT.⁵ Energies entre parenthèses données en kcal/mol.

⁵ Calculs DFT effectués au laboratoire par Gabriel Durin

6. Conclusion et perspectives

6.1. Conclusion

La réaction d'hydroboration par transfert présentée ci-dessus et catalysée par $[\text{RuPN}(\text{H})\text{P}(\text{OAc})_2]$ représente la première utilisation des formiates de bore pour la réduction de composés carbonyles. Ce travail présente le deuxième exemple d'utilisation des formiates de bore comme équivalents hydroboranes dans des réactions de réduction.^[9] Nous avons montré que l'hydroboration des cétones et des aldéhydes par transfert avec les formiates de bore est une réaction rapide, fonctionnant dans une gamme de températures raisonnables (90°C-130°C), et conduit à de bons rendements (> 90 % dans deux tiers des cas) avec une bonne sélectivité vis-à-vis d'autres groupements fonctionnels (amines, nitro, éthers...).

Nous avons également développé une voie de synthèse de mono formiates de bore permettant ainsi d'être stœchiométrique en atome d'hydrogène dans les réductions. Nous avons étudié les effets des bases de Lewis et des substituants R de l'atome de bore sur la réactivité des composés $\text{R}_2\text{B}(\text{O}_2\text{CH})(\text{BL})$. Enfin, nous avons vu une brève étude mécanistique démontrant l'importance de la liaison N-H du ligand participatif PN(H)P. Nous avons par ailleurs mis en évidence que la réaction parasite de dismutation des formiates de bore en méthanol borylés ($\text{R}_2\text{B}-\text{OMe}$) qui fonctionne à 130°C pouvait être réduite voire évitée à plus basse température (90°C).

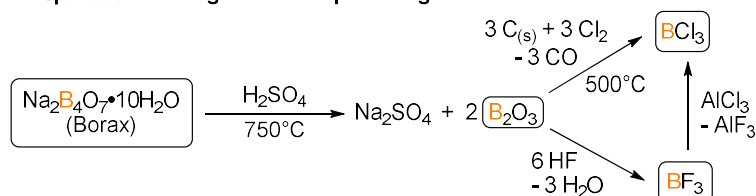
6.2. Perspectives

Si l'utilisation des formiates de bore comme équivalents d'hydroboranes se concrétise, il faudrait qu'ils ne soient plus formés par des hydroboranes dont la synthèse est difficile et très énergivore. Une voie de synthèse alternative est donc impérative.

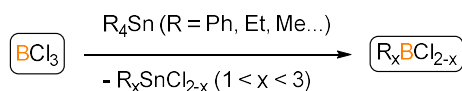
La synthèse industrielle des hydroboranes commence par le traitement thermique du borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), extrait de gisements naturels, en présence d'acide sulfurique à 750°C (Figure III-16). Ce chauffage permet de former le trioxyde de bore (B_2O_3) utilisé pour la formation du trichlorure de bore et du trifluorure de bore.^[17] Il est par ailleurs possible de convertir le trifluorure de bore en son équivalent chloré grâce à l'utilisation de l'acide de Lewis AlCl_3 .^[18,19] Il est possible de fonctionnaliser les trichlorures de bore en organoboranes halogénés par l'emploi d'organostanniques, permettant l'obtention d'une variété de chloroboranes (e.g. dichlorure de phénylborane). Ces halogénoboranes sont alors mis en présence d'une source d'hydrure puissante comme l'hydrure de lithium (LiH) ou le tétrahydroaluminat de lithium (LiAlH_4 , produit à partir de LiH) afin de former les hydroboranes correspondants.^[19] Comme pour la formation des hydrosilanes (voir introduction partie 1.5), cette étape est très énergivore. En effet, ces réducteurs présentent un potentiel de réduction de -1,5 V (dans le couple $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlH}_4$ et vs ENH) là où le potentiel de réduction d'un hydroborane n'est qu'aux alentours de -0,54 V (dans le couple

$B(OMe)_3$, H_2 / $HB(OMe)_2$ et vs ENH). Cela signifie que l'énergie libérée par $LiAlH_4$ surpasse grandement l'énergie produite par un hydroborane. Une partie de cette énergie est donc perdue pour effectuer la synthèse de l'hydroborane.

1. Préparation d'halogénoborane par halogénéation du borax



2. Fonctionnalisation des chloroboranes en organoborane



3. Préparation des hydroboranes à partir des halogénoboranes

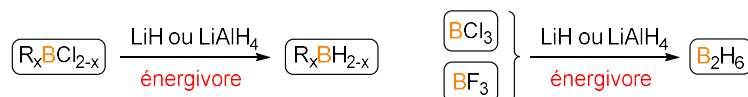


Figure III-16 : Voies de production industrielle des hydroboranes.

Ainsi, s'il devenait possible de synthétiser les mono formiates de bore à partir des chloroboranes, on pourrait éviter l'étape énergivore de l'utilisation des hydrures de lithium (Figure III-17). Pour ce faire, on peut envisager l'utilisation du formiate de sodium comme source d'hydrure renouvelable. De cette manière, seul NaCl serait généré comme sous-produit.

1. Synthèse de formiate de bore passant par les hydroboranes



2. Synthèse des formiates de bore passant par les chlorosilanes

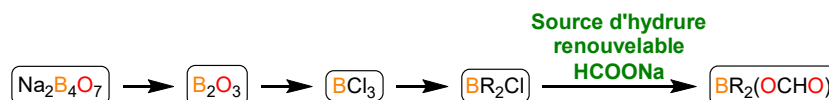
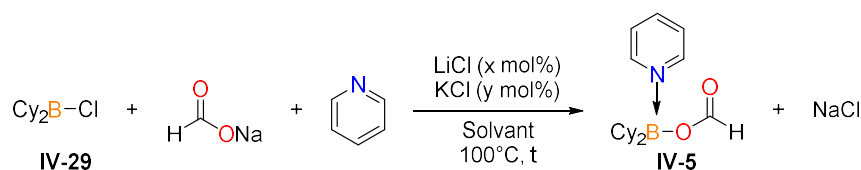


Figure III-17 : Propositions de synthèse des formiates de bore sans passer par les hydroboranes.

Lorsque l'on mélange le chloroborane Cy_2BCl (IV-29), le formiate de sodium et la pyridine dans le benzène, aucune trace de formiate de bore n'est observée (entrée 1, Tableau III-3). Cette absence de

réaction s'explique par l'insolubilité du formiate de sodium dans le benzène. Pour favoriser sa dissolution, quatre solvants avec des polarités différentes ont été étudiés (entrée 1-4, Tableau III-3). Il en ressort que plus le solvant est dissociant, meilleur est le rendement en formiate de bore $Cy_2B(OCOH)(pyridine)$ (**IV-5**) (Tableau III-3). Ainsi, pour cette réaction, un rendement maximum de 50 % a pu être obtenu après 2 jours de chauffage à 100°C dans l'acétonitrile. Pour accroître la solubilité du formiate de sodium, un éther couronne 18-C-6 (spécifique à l'ion Na^+) a été rajouté au milieu (entrée 5, Tableau III-3) mais le formiate de bore n'a pas été obtenu. Il est possible que la précipitation de NaCl soit une force motrice de la réaction et que le complexe $Na(18-crown-6)Cl$ étant soluble, la réaction n'est plus déplacée vers la formation de NaCl et donc du formiate de bore.

L'addition d'acide formique à la place de NaOCHO dans le milieu et d'un deuxième équivalent de pyridine (afin de former le formiate de pyridinium) ne donne pas le formiate de bore **IV-5** (entrée 6, Tableau III-3). Cette observation peut s'expliquer par le fait que l'ion formiate est peu accessible pour interagir avec le chloroborane à cause de son contre-ion pyridinium imposant. Il est aussi possible que la précipitation de NaCl soit une force motrice de la réaction et que dans ce cas, l'absence de précipitation empêche la réaction. Il a également été essayé d'ajouter stœchiométriquement du chlorure de potassium (entrée 7, Tableau III-3) et du chlorure de lithium (entrée 8, Tableau III-3) dans le milieu pour faire un échange de cation entre le formiate de sodium et le potassium ou le lithium. L'échange de cation permettrait une meilleure solubilisation de l'ion formiate et promulguerait ainsi la réaction tout en continuant de précipiter le complexe chlorure correspondant (LiCl ou KCl). Le lithium permet d'obtenir un rendement quantitatif en mono formiate de bore, probablement grâce à son oxophilie plus importante que le potassium ou le sodium. Enfin, la quantité de LiCl utilisée a été réduite à 20 % molaire afin de vérifier s'il était possible de l'utiliser en quantité catalytique (entrée 9, Tableau III-3). Il s'avère que les résultats avec 20 % ou 100 % de LiCl sont exactement les mêmes donc il est tout à fait possible d'utiliser le chlorure de lithium en quantité catalytique dans cette réaction. Elle a par ailleurs été réalisée à plus grande échelle (2 mmol) et le formiate de bore **IV-5** a été isolé avec un rendement de 97 % après une filtration, évaporation des solvants de réaction et un lavage à l'hexane du solide obtenu.



Entrée	Solvant	x/y	Temps	Rendement IV-5
1	C ₆ D ₆	0/0	18 h	0 %
2	Et ₂ O	0/0	18 h	0 %
3	d ₈ -THF	0/0	18 h	5 %
4	CD ₃ CN	0/0	2 j.	50 %
5	CD ₃ CN	0/0	2 j.	0 % ^a
6	CD ₃ CN	0/0	2 j.	0 % ^b
7	CD ₃ CN	0/100	24 h	20 %
8	CD ₃ CN	100/0	24 h	> 95 %
9	CD ₃ CN	20/0	24 h	> 95 % (97 %)*

Tableau III-3 : Synthèse du mono formiate de bore IV-5 depuis le chloroborane IV-29. Conditions réactionnelles : chloroborane IV-29 (0,1 mmol) ; formiate de sodium (0,3 mmol, 3 équiv.) ; pyridine (0,1 mol) ; solvant (0,4 mL, 0,25 M) ; chauffage à 100°C. Rendements déterminés par RMN ¹H par rapport au mésitylène (10 µL). [a] Ajout d'un équivalent d'éther couronne 18-C-6. [b] Essai avec l'acide formique au lieu du formiate de sodium, deux équivalents de pyridine ont alors été ajoutés. *Rendement isolé.

Le passage par un chloroborane plutôt qu'un hydroborane permet la synthèse des formiates de pinacol et catéchol boranes en évitant la réaction parasite de réduction du formiate par l'hydroborane qui n'est plus présent dans le milieu (Figure III-18). Ainsi, un mono formiate de bore possédant un groupement catéchol a pu être synthétisé à l'échelle du tube RMN.

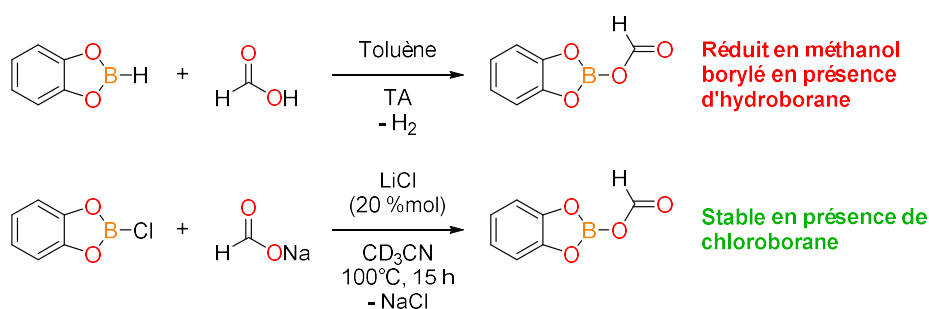


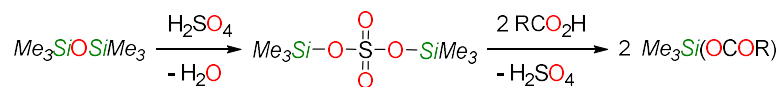
Figure III-18 : Voies de synthèse du mono formiate de catécholborane.

Pour finir, il serait également envisageable de synthétiser les mono formiates de bore R₂B(O₂CH) à partir de précurseurs R₂B-OR'. On peut s'inspirer du travail du groupe de Nagai qui utilise

l'hexaméthylidisiloxane (HMDS, $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$) pour silyler les acides carboxyliques (Figure III-19)^[20] grâce à utilisation d'acide sulfurique en quantité catalytique. L'acide sulfurique sert à former le sulfate bisilylé ($\text{R}_2\text{SiOSO}_2\text{OSiR}_2$) qui, mis en présence d'acide carboxylique (RCO_2H) forme l'ester silylé ($\text{R}_3\text{SiOCOR}'$) en régénérant l'acide sulfurique.

En s'inspirant de ces travaux, on peut imaginer étendre ce concept aux boroxanes (R_2BOBR_2) qui sont souvent les déchets de réactions d'hydroboration après hydrolyse.^[12,21] Cette voie permettrait de recycler les composés boroxanes pour former le sulfate bisborylé ($\text{R}_2\text{BOSO}_2\text{OBR}_2$) (Figure III-19). Cependant, dans notre cas, il est inenvisageable d'utiliser l'acide formique en quantité catalytique pour former le formiate de bore (R_2BOCHO) car lorsque l'acide formique est mis en présence d'acide sulfurique, il subit une décarbonylation, formant du CO et de l'eau.^[22] Il faudrait donc utiliser le formiate de sodium (NaOCHO) avec le sulfate bisborylé pour permettre la formation de formiate de bore. Cette méthode aurait un double avantage : un premier énergétique car échanger une liaison B–O pour une autre liaison B–O demande moins d'énergie que de passer d'une B–Cl à une B–O et un second avantage écologique avec le recyclage des déchets boroxanes.

Silylation des acides carboxyliques avec HMDS



Recyclage des boroxanes pour synthétiser les formiates de bore

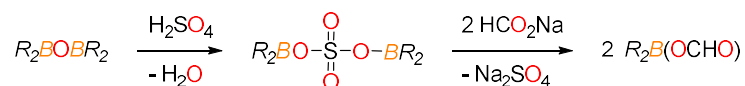


Figure III-19 : Proposition de recyclage des boroxanes inspiré de la méthode de Nagai.^[20]

7. Références

- [1] P. R. Rablen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4648–4653.
- [2] C. C. Chong, R. Kinjo, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3238–3259.
- [3] V. L. Weidner, C. J. Barger, M. Delferro, T. L. Lohr, T. J. Marks, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1244–1247.
- [4] H. C. Brown, J. V. B. Kanth, M. Zaidlewicz, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5154–5163.
- [5] H. Nohira, T. Yamakawa, M. Masaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2730–2734.
- [6] A. Bhanu Prasad, J. Kanth Bhaskar, M. Periasamy, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 4628–4628.
- [7] S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872–8873.
- [8] A. S. B. Prasad, J. V. B. Kanth, M. Periasamy, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 4623–4628.
- [9] C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5680–5685.
- [10] C. Chauvier, A. Tlili, C. Das Neves Gomes, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2938–2942.
- [11] I. Pietro Oliveri, G. Maccarrone, S. Di Bella, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8879–8884.
- [12] H. DeFrancesco, J. Dudley, A. Coca, in *ACS Symp. Ser.*, **2016**, pp. 1–25.
- [13] J. Gomez, C. Gemel, C. Slugovc, E. Wozniak, R. Schmid, K. Kirchner, *Monatsh. Chem./Chemical Mon.* **2001**, *132*, 1137–1143.
- [14] H. Adkins, R. M. Elofson, A. G. Rossow, C. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3622–3629.
- [15] E. Podyacheva, E. Kuchuk, D. Chusov, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 575–582.
- [16] C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14096–14100.
- [17] R. J. Brotherton, C. J. Weber, C. R. Guibert, J. L. Little, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**, p. 139.
- [18] E. L. Gamble, P. Gilmont, J. F. Stiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1257–1258.
- [19] H. J. Becher, in *Handb. Prep. Inorg. Chem.*, Elsevier, **1963**, pp. 770–804.
- [20] H. Matsumoto, Y. Hoshino, J. Nakabayashi, T. Nakano, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 1475–1478.
- [21] M. Periasamy, M. Seenivasaperumal, S. Sivakumar, in *Sci. Synth.*, Stuttgart, **2005**, pp. 301–320.
- [22] R. E. DeRight, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4761–4764.

Partie IV : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

1. Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont porté sur la synthèse et la réactivité des formiates du groupe principal (silicium et bore). Le but de ces travaux a été d'évaluer l'étendue du potentiel des formiates de silicium (HCO_2SiR_3) et de bore ($\text{HCO}_2\text{SiBR}_2$) en tant qu'équivalents d'hydrosilanes (HSiR_3) et d'hydroboranes (HBR_2) renouvelables. Ces réducteurs sont couramment utilisés dans une grande variété de réactions de réduction (alcènes,^[1-3] carbonyles,^[4-7] oxyde de phosphine,^[8,9] amides^[10,11]...) aussi bien au laboratoire qu'industriellement.^[12-14] Cependant, le contenu énergétique des hydrosilanes et des hydroboranes surpasse largement ce qui est thermodynamiquement nécessaire à la réduction de la majorité des insaturations $\text{C}=\text{O}$. Les formiates de silicium et de bore possèdent un intérêt thermodynamique dû à leur potentiel de réduction se situant autour de $-0,3$ V et $-0,45$ V respectivement (Figure IV-1), suffisant pour la réduction d'insaturation $\text{C}=\text{O}$ sans être excessif (un surpotentiel de $0,1$ V (soit environ 4 kcal/mol) est nécessaire pour une réduction quantitative lors d'un transfert de 2 électrons).^[15]

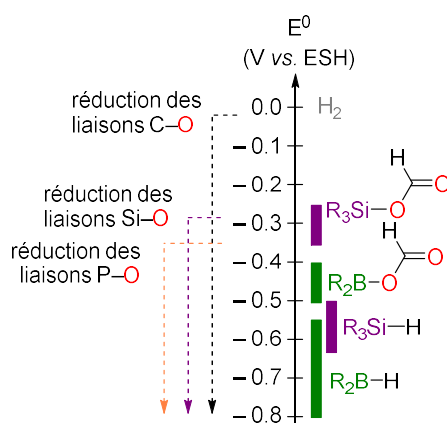


Figure IV-1 : Potentiel de réduction standard des formiates de silicium par rapport aux hydrosilanes et hydroboranes (base de calcul : B3LYP-D3(BJ)/6-31G*).⁶

Le potentiel rédox des formiates de silicium et de bore faisant d'eux d'excellents candidats pour la réduction de liaison $\text{C}=\text{O}$, ces travaux se sont axés essentiellement sur des substrats oxygénés (silylation des alcool (chapitres 1 et 2) et réduction des cétone (chapitres 3 et 4)). Nous avons également vu que leur préparation se faisait par une source renouvelable de carbone : l'acide formique (Figure IV-2). Cet acide peut être obtenu de manière renouvelable par électroréduction du CO_2 .^[16]

⁶ Calculs effectués au laboratoire par Emmanuel Nicolas

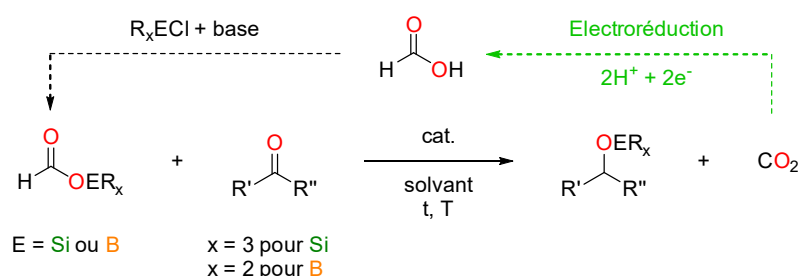


Figure IV-2 : Illustration de la recyclabilité du CO₂ pour l'utilisation des formiates de bore et de silicium.

Les formiates de silicium et de bore sont donc de bons équivalents de réducteurs renouvelables car en plus d'être économes en énergie, ils combinent une source d'hydrure renouvelable (l'acide formique) avec un élément oxophile du groupe principal dont les propriétés stéréo-électroniques sont modulables. Ces modulations dans les propriétés stériques et électroniques nous ont permis de faire varier la réactivité de ces formiates (Figure I-39).

Cahier des charges d'un équivalent synthétique pour

~~✓~~ Renouvelable

✓ Réactif

~~✓~~ Économe en énergie

Cahier des charges d'un équivalent synthétique pour

✓ Renouvelable

? Réactif

✓ Économe en énergie

Figure IV-3 : Cahier des charges des réducteurs et de leurs équivalents synthétiques.

1.1. Chapitre 1, 2 et 3 : chimie des formiates de silicium

Le chapitre 1 s'inscrit dans la poursuite de travaux effectués au laboratoire par Clément Chauvier, dans lesquels il avait prouvé qu'il était possible d'utiliser les formiates de silicium comme équivalents d'hydrosilanes.^[17] Dans ces travaux, Chauvier met en avant l'utilisation des formiates de silicium pour la réduction des aldéhydes. Le but de mon travail de thèse étant d'élargir la réactivité des formiates de silicium, le couplage déshydrogénant des alcools avec les hydrosilanes a été étudié (Figure IV-4, réaction A). Les formiates de silicium ont donc été testés comme équivalents d'hydrosilanes dans cette réaction en présence d'un catalyseur au ruthénium ([Ru(k¹-OCHO)(k²-OCHO)(k³-triphos)]) (Figure IV-4, réaction B). La réaction fournit d'excellents résultats avec des rendements quantitatifs en éther silylé. De plus, la réaction possède une excellente tolérance vis-à-vis de nombreux groupements fonctionnels (cyano, halogène, nitro, éther, alcène, alcyne, esters, cétone). Elle fournit de très bons rendements (> 95 %) pour les alcools primaires, secondaires, benzyliques et phénoliques mais des rendements plus faibles pour les

alcools tertiaires (82 %). Une étude mécanistique et cinétique de cette réaction nous a indiqué qu'un équilibre préliminaire entre l'alcool (R'OH) et le formiate de silicium menait à la formation de l'éther silylé (R'OSiR₃) et d'acide formique (HCO₂H). Ce dernier est alors déshydrogéné en H₂ et CO₂, deux sous-produits gazeux laissant comme seul produit de réaction l'éther silylé désiré.

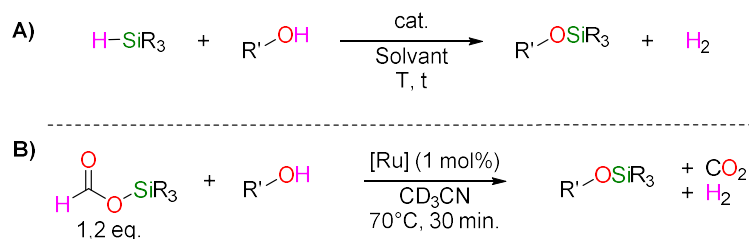


Figure IV-4 : Couplage déshydrogénant des alcools avec A) les hydrosilanes. B) les formiates de silicium.
 [Ru] = [(Ru(k¹-OCHO)(k²-OCHO)(k³-triphos)]

Fort du constat que la réaction de couplage déshydrogénant des alcools avec les formiates de silicium passait par la déshydrogénation de l'acide formique, nous avons orienté le chapitre 2 sur recherche d'un catalyseur à base de métal non-noble permettant de promouvoir la réaction. Pour ce faire, un état de l'art de la réaction de déshydrogénation de l'acide formique a été réalisé puis le choix d'un catalyseur au fer a été décidé. Le catalyseur au fer (Fe(OAc)₂) et la phosphine tétradentate tris[2-(diphénylphosphino)éthyl]phosphine (tétraphos, PP₃) ont donc été introduits dans le milieu réactionnel afin de permettre la réaction de couplage (Figure IV-5). Les rendements obtenus sont eux aussi excellents dans la grande majorité des cas mais pour les alcools tertiaires, aucune réaction n'a été observée. La tolérance à la présence de groupements fonctionnel est la même que celle du couplage déshydrogénant catalysé au ruthénium.

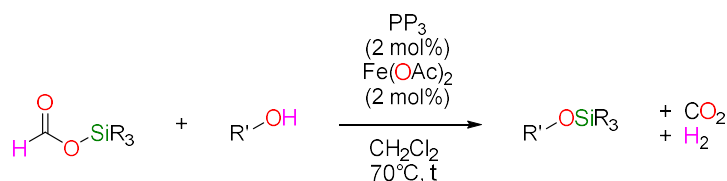


Figure IV-5 : Utilisation d'un catalyseur au fer pour le couplage déshydrogénant des alcools avec les formiates de silicium.

Au cours de ce chapitre, une nouvelle voie de synthèse des formiates de silicium a également été développée avec un intérêt pratique prononcé. Les composés ont été synthétisés à partir du formiate de sodium (NaOCHO) et d'un chlorosilane (R₃SiCl) (Figure IV-6, réaction A). Une simple filtration permet

de supprimer le léger excès de formiate de sodium et le chlorure de sodium (NaCl) formé, rendant cette synthèse très aisée. De plus, cette nouvelle voie de synthèse permet la formation de composés bis formiates de silicium, jamais décrits à ce jour (Figure IV-6, réaction B).

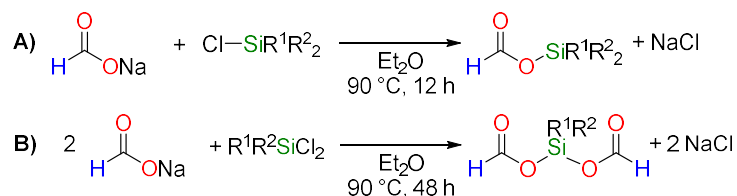


Figure IV-6 : Nouvelle voie de synthèse des A) formiates de silicium B) bis formiate de silicium à partir du formiate de sodium et des chlorosilanes.

Enfin, dans le chapitre 3, nous avons étendu le concept d'hydrosilylation par transfert aux cétones. Pour ce faire, un catalyseur au ruthénium mettant en jeu un ligand participatif de type PNP ($[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]$) a été utilisé (Figure IV-7). La réaction a été testée sur plusieurs substrats aux propriétés stériques variées (benzophénone, acétophénone, cyclohexanone...) ainsi que des substrats possédant différents groupements fonctionnels (nitro, iodo, éther, alcène, alcyne, hétéroatome...). Un mécanisme pour cette hydrosilylation par transfert a également été proposé mettant en jeu le rôle déterminant la liaison N-H du ligand participatif PNP.

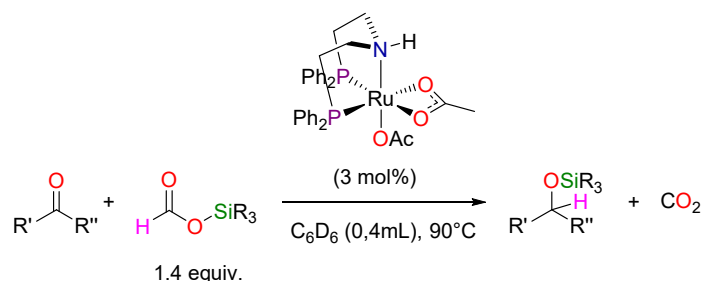


Figure IV-7 : Hydrosilylation par transfert des cétones par les formiates de silicium catalysée au ruthénium.

1.2. Chapitre 4 : chimie des formiates de bore

Le concept d'hydrosilylation par transfert consistant à transférer le groupement silane d'un atome de silicium oxophile, ce concept est transposé à l'atome oxophile de bore pour développer l'hydroboration par transfert. Cette réaction s'appuie sur les découvertes faites avec les espèces formiates de silicium en utilisant un ligand participatif. Par ailleurs, fort de l'expérience développée au laboratoire sur la dismutation des bis formiates de bore anioniques,^[18] ce travail repose sur l'utilisation des mono formiates de bore neutre. Dans le dernier chapitre de ce manuscrit ces espèces mono formiates de bore ont été

synthétisées et caractérisés (Figure IV-8, réaction A) puis ont été appliqués à la réduction de groupements carbonyles (cétone et aldéhydes, Figure IV-8, réaction B). Cette réaction est catalysée au ruthénium et s'effectue dans des conditions douces de pression (1 bar) et de température (90°C). Elle est efficace sur une gamme de substrats similaire à celle des formiates de silicium.

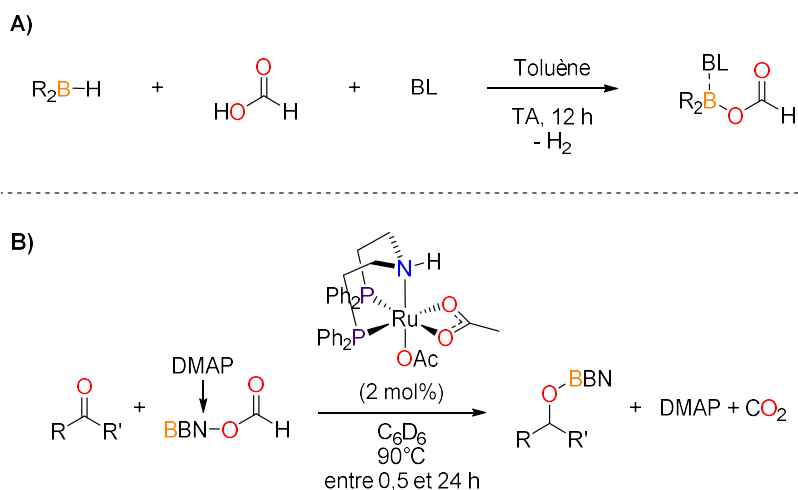


Figure IV-8 : A) Voie de synthèse d'un mono formiate de bore neutre. B) Hydroboration par transfert des aldéhydes et des cétones par un mono formiate de bore neutre, catalysée au ruthénium. BL = base de Lewis

2. Perspectives d'utilisation des formiates de bore et de silicium

Ainsi, nous avons prouvé que les espèces formiates de bore et de silicium peuvent être des équivalents d'hydrosilanes et d'hydroboranes respectivement. Elles n'ont toujours pas la même réactivité que ces derniers. Il est donc naturel d'en étudier les potentialités réactionnelles. On souhaiterait donc que les espèces formiates de silicium puissent réduire les acides carboxyliques, les esters, les amides, les nitriles mais surtout les alcènes et les alcynes (Figure IV-9). La réduction des alcènes est particulièrement intéressante car les composés organosilylés sont largement rencontrés dans les produits commerciaux. On les retrouve notamment dans les produits d'étanchéité (mastics, produit de calfeutrage, adhésif, revêtements), dans l'agriculture (herbicides, fongicides) ou encore dans les polymères (huiles silicones, agents de réticulation...)^[19-22]

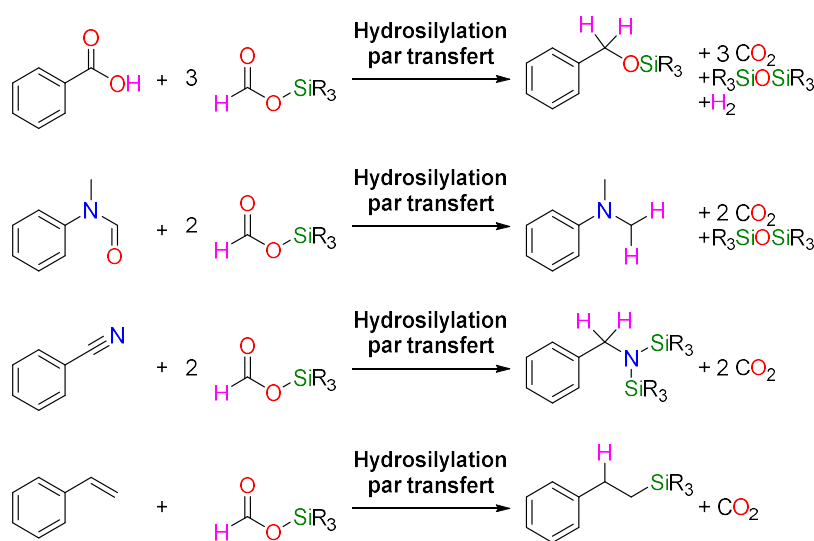


Figure IV-9 : Propositions d'application d'hydrosilylation par transfert sur différents groupements fonctionnels.

Pour ce qui est des formiates de bore, le même futur est à envisager à la différence près qu'il faut aujourd'hui développer une voie de synthèse des formiates de bore ne passant pas par l'utilisation des hydroboranes (Figure IV-10). Comme évoqué au chapitre 4, des travaux proposant de passer par le chloroborane plutôt que l'hydroborane sont en cours au laboratoire. Ainsi, s'il devenait possible de synthétiser les mono formiates de bore à partir des chloroboranes, on pourrait éviter l'étape énergivore de l'utilisation des hydrures de lithium. Pour ce faire, on peut utiliser du formiate de sodium comme source d'hydrure renouvelable. De cette manière NaCl serait généré comme sous-produit de la réaction dont la filtration à froid permettrait de se débarrasser.

1. Synthèse de formiate de bore passant par les **hydroboranes**



2. Synthèse des formiates de bore passant par les **chlorosilanes**



Figure IV-10 : Proposition de synthèse des formiates de bore sans passer par les hydroboranes.

Enfin, il est envisageable de développer une chimie des nouvelles espèces formiates avec un élément du groupe principal afin d'ouvrir un nouveau type de réactivité. On peut penser à l'utilisation d'hydrures stanniques connus pour former facilement des radicaux.^[23] Ainsi, une espèce formiate d'étain pourrait hypothétiquement permettre la formation de radicaux dans le milieu réactionnel en présence d'un initiateur de radicaux (e.g. AIBN ou le peroxyde de di-*tert*-butyle), permettant ainsi d'envisager la réduction d'insaturation comme les alcènes et ouvrir une toute nouvelle chimie (Figure IV-11). Notons cependant que les espèces de type Bu_3SnH sont toxiques et peuvent se sublimer. Il serait donc intéressant d'utiliser les formiate d'étain afin d'ouvrir un nouveau type de réactivité mais pas dans une démarche de chimie verte. Il est toutefois possible (bien que peu probable) que les formiates d'étains ne présentent pas ces caractéristiques nuisibles.

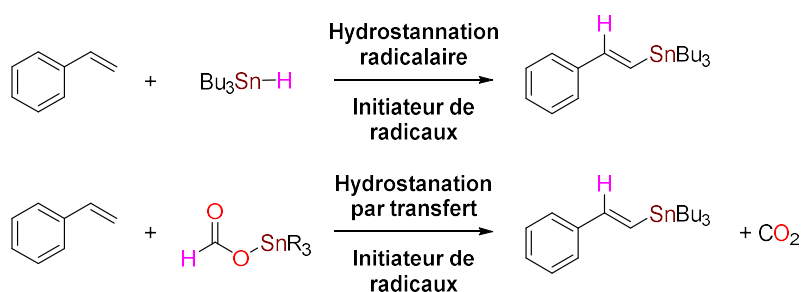


Figure IV-11 : Propositions d'utilisation des formiates d'étains pour des réactions d'hydrostannylation par transfert.

3. Références

- [1] E. W. Bennett, P. J. Orenski, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 137–144.
- [2] B. Marciniec, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2374–2390.
- [3] M. Zaraneck, P. Pawluc, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9865–9876.
- [4] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 349–358.
- [5] J.-F. Carpentier, V. Bette, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *6*, 913–936.
- [6] H. Stachowiak, J. Kaźmierczak, K. Kuciński, G. Hreczycho, *Green Chem.* **2018**, *20*, 1738–1742.
- [7] H. Nohira, T. Yamakawa, M. Masaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2730–2734.
- [8] H. C. Wu, J. Q. Yu, J. B. Spencer, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4675–4678.
- [9] E. Podyacheva, E. Kuchuk, D. Chusov, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 575–582.
- [10] E. Blondiaux, T. Cantat, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9349–9352.
- [11] A. Bhanu Prasad, J. Kanth Bhaskar, M. Periasamy, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 4628–4628.
- [12] A. Bauer, in *J. Teknol. Inf. Dan Komun. STMIK ProVisi Semarang*, **2016**, pp. 209–270.
- [13] A. A. Toutov, M. Salata, A. Fedorov, Y.-F. Yang, Y. Liang, R. Cariou, K. N. Betz, E. P. A. Couzijn, J. W. Shabaker, R. H. Grubbs, *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17008.
- [14] R. J. Brotherton, C. J. Weber, C. R. Guibert, J. L. Little, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**, pp. 237–255.
- [15] “Energy Units converter,” can be found under <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/Hartree.html>, **2019**. (consulté le 04/06/2019)
- [16] X. Lu, D. Y. C. Leung, H. Wang, M. K. H. Leung, J. Xuan, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 836–849.
- [17] C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14096–14100.
- [18] C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5680–5685.
- [19] M. Janeta, S. Szafert, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *847*, 173–183.
- [20] B. Marciniec, *Hydrosilylation*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2009**.
- [21] T. K. Meister, K. Riener, P. Gigler, J. Stohrer, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1274–1284.
- [22] A. M. Tondreau, C. C. H. Atienza, K. J. Weller, S. A. Nye, K. M. Lewis, J. G. P. Delis, P. J. Chirik, *Science* **2012**, *335*, 567–570.
- [23] T. V. (Babu) RajanBabu, P. C. Bulman Page, B. R. Buckley, in *Encycl. Reagents Org. Synth.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2004**.

Partie V : PARTIE EXPERIMENTALE

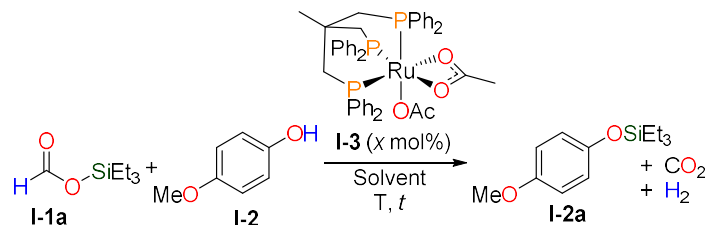
Chapitre 1 : Silylation des liaisons O-H par couplage décarboxylant et déshydrogénant des alcools avec les formiates de silicium catalysée au ruthénium

1. Experimental details

1.1. General considerations

All reactions and manipulations were performed at 20 °C in a recirculating mBraun LabMaster DP inert atmosphere (Ar) drybox and/or using Schlenk lines. Glassware was dried overnight at 120 °C or flame-dried under vacuum before use. ¹H and ¹³C were obtained using a Bruker DPX 200 MHz spectrometer. Chemical shifts for ¹H and ¹³C NMR spectra were referenced to solvent impurities. Tetrahydrofuran (THF), *d*₈-tetrahydrofuran (*d*₈-THF) and *d*₆-benzene were dried over a sodium(0)/benzophenone mixture and vacuum-distilled before use. CD₃CN and CD₂Cl₂ were dried over CaH₂ and vacuum-distilled before use. Chlorosilanes TESCl (TES = triethylsilyl), TMSCl (TMS = trimethylsilyl), TEOSCl (TEOS = triethoxysilyl), DPMSCl (DPMS = diphenylmethylsilyl), TIPSCl (TIPS = triisopropylsilyl), TBDMSCl (TBDMS = tertibutyldimethylsilyl), and triethylsilane were obtained from Aldrich and used as received. Triethylamine was purchased from Carlo Erba and was distilled and degassed prior to use. Benzyl alcohol was washed with sodium carbonate, dried with magnesium sulfate and distilled under reduced pressure prior to use. Other alcohols were purchased from Aldrich and used as received. The complex [Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -triphos)] (triphos: 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane) as well as the silyl formates **I-1a-f** were prepared according to previously reported procedures.^[1]

2. Optimization of the reaction conditions



Solvent	x	Equiv. I-1a	T (°C)	$t^{[a]}$	Yield ^[b] (%)
CD_2Cl_2	1	1.4	70	30 min	>95
C_6D_6	1	1.4	70	30 min	>95
$\text{THF-}d_8$	1	1.4	70	30 min	>95
CD_3CN	1	1.4	70	30 min	>95
CD_3CN	0.5	1.4	70	1,5 h	>95
CD_3CN	2	1.4	70	15 min	>95
CD_3CN	0	1.4	70	1 h	<5
CD_3CN	0	1.4	70	100 h	15
CD_3CN	1	1.4	25	6 h	< 5
CD_3CN	1	1.4	50	3 h	>95
CD_3CN	1	1.2	70	40 min	>95
CD_3CN	1	1.05	70	1,5 h	>95

Table V-1: Optimization of the reaction conditions for the dehydrogenative coupling between silyl formate **I-1a** and phenol **2**. Reaction conditions: 4-methoxyphenol (**I-2**) (0.1 mmol), solvent (0,4 mL, 0.25 M). [a] time to reach full conversion of **2**. [b] Yields were determined by ^1H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.

3. General procedures for the dehydrogenative and decarboxylative coupling of alcohols with silyl formates

3.1. Alcohol silylation: 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 $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**I-3**) (0.9 mg, 1 μmol , 1 mol%) followed by $d_3\text{-MeCN}$ (0.4 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added the alcohol (0.1 mmol, 1 equiv.), silyl formate (0.12 mmol, 1.2 equiv.) and mesitylene (10 μL , 0.072 mmol) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 70 °C (oil temperature). At this temperature, all the reactions were generally complete within 1 h with silyl formates **I-1a-e**. Yields of silyl ethers were determined by ^1H NMR integration versus mesitylene as an internal standard ($\delta_{\text{H}} = 6.79$ and 2.24 ppm in $d_3\text{-MeCN}$).

Representative ^1H NMR spectra for the dehydrogenative coupling of 4-methoxy-phenol (**I-2**) with Et_3SiOCHO (**I-1a**) are given in Figure V-1 (^1H).

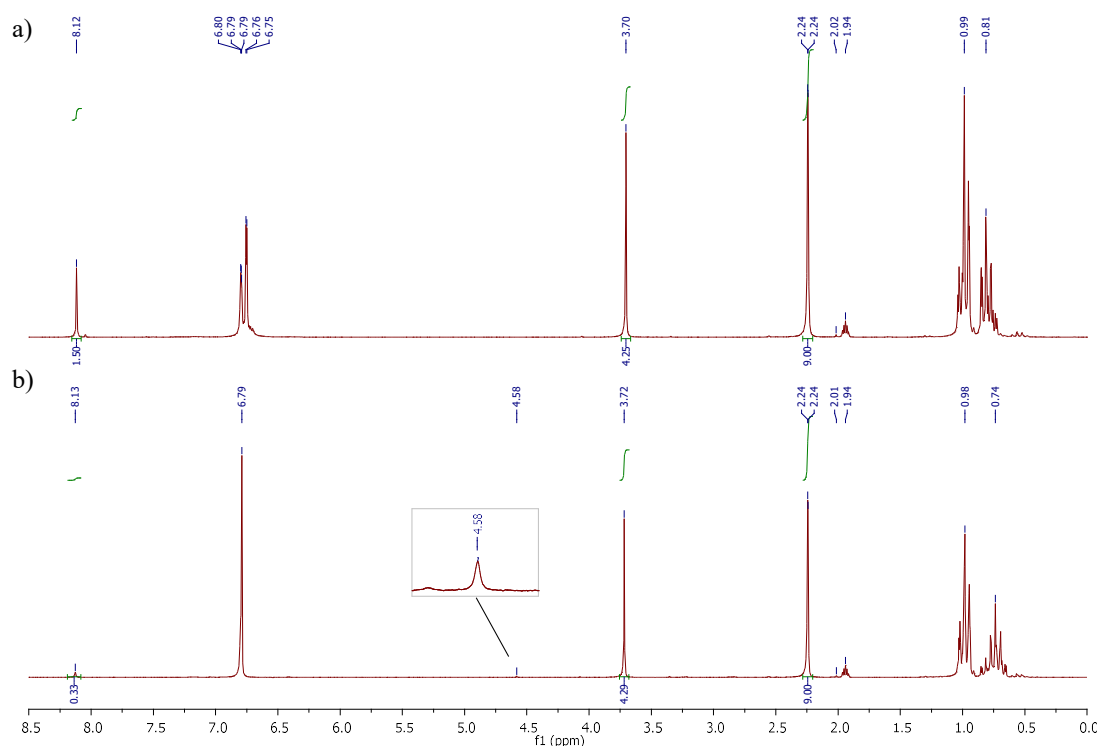


Figure V-1: Representative ¹H NMR spectra obtained in CD₃CN for the *dehydrogenative coupling* of 4-methoxyphenol (**I-2**) with Et₃SiOCHO (**I-1a**). a) Crude reaction mixture before heating; t = 0. b) Crude reaction mixture after heating 30 min at 70 °C. Yield: > 95%.

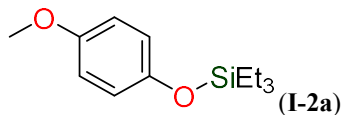
The formation of known silyl ethers **I-2a**,^[2] **I-2b**,^[3] **I-2d**,^[4] **I-4b**,^[5] **I-4d**,^[6] **I-7a**,^[7] **I-7b**,^[8] **I-7d**,^[1] **I-8a**,^[9] **I-9a**,^[10] **I-10a**,^[11] **I-11b**,^[12] **I-12a**,^[13] **I-15a**,^[14] **I-16b**,^[15] **I-17a**,^[16] **I-18a**,^[17] **I-24a**,^[3] **I-25b**^[18] and **I-19b** (commercially available) was confirmed by ¹H and/or ¹³C NMR analysis, and their spectroscopic data were identical to those reported in the literature.

3.2. Alcohols silylation: general procedure for preparative scale experiments

Up-scaled experiments were additionally carried out for unknown silyl ethers **I-2a**, **I-2c**, **I-2e**, **I-5a**, **I-6a**, **I-13a**, **I-14b**, **I-20a**, **I-21a**, **I-22a**, and **I-23b**

In a glovebox, a flame-dried 10 mL Schlenk flask equipped with a J-Young valve was charged with [Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -triphos)] (**I-3**) (4.3 mg, 5 μ mol, 1 mol%) followed by MeCN (2 mL, C = 0.25 M). To the resulting homogeneous yellow solution was sequentially added the alcohol (0.5 mmol, 1 equiv.) and silyl formate (1.2 equiv.). The flask was sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 70 °C (oil temperature) for 1 h. The volatiles were then removed under vacuum and the resulting crude mixture was purified by column chromatography on silica gel.

3.3. Characterization of silyl ethers



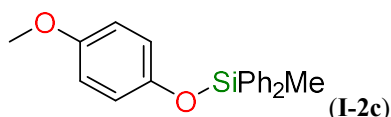
Colorless oil

97% isolated yield (116 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 6.77 (m, 4H), 3.76 (s, 3H), 0.99 (t, $J = 7.7$ Hz, 9H), 0.74 (q, $J = 7.7$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_3CN) δ 154.02, 149.23, 120.49, 114.42, 55.59, 6.64, 4.87.

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Si}^+$ 239.1462; found : 239.1461.



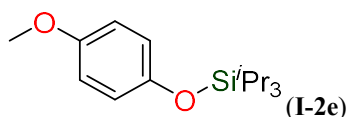
Colorless oil

96 % isolated yield (153 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 7.67 (m, 2H), 7.65 – 7.01 (m, 8H), 6.82 – 6.66 (m, 4H), 3.73 (s, 3H), 0.74 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 156.87, 151.41, 138.20, 137.06, 132.76, 130.64, 123.20, 117.10, 58.24, 0.02.

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Si}^+$ 321.1305; found : 321.1305.



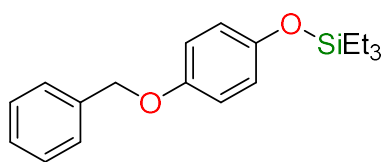
Colorless oil

97 % isolated yield (137 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 6.84 – 6.72 (m, 4H), 3.75 (s, 3H), 1.29 – 0.92 (m, 18H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 156.45, 152.45, 123.05, 117.03, 58.27, 20.58, 15.24.

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Si}^+$ 281.1931; found : 281.1931.



(I-5a)

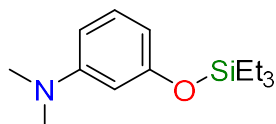
Colorless oil

90 % isolated yield (140 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 7.56 – 7.18 (m, 5H), 6.92 – 6.70 (m, 4H), 5.00 (s, 2H), 1.09 – 0.83 (m, 9H), 0.71 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 155.97, 152.16, 139.95, 131.20, 130.55, 130.22, 123.17, 118.23, 73.21, 9.31, 7.56.

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Si}^+$ 315.1775; found : 315.1775.



(I-6a)

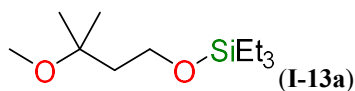
Colorless oil

98 % isolated yield (123 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 7.07 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.31 (m, 3H), 2.92 (s, 6H), 1.15 – 0.91 (m, 9H), 0.77 (dd, $J = 11.2, 4.8$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 159.16, 154.65, 132.18, 110.88, 108.63, 107.25, 43.26, 9.38, 7.71.

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NOSi}^+$ 252.1778; found : 252.1778.



(I-13a)

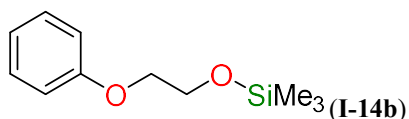
Colorless oil

88 % isolated yield (102 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 3.78 – 3.60 (m, 2H), 3.18 (s, 3H), 1.85 – 1.67 (m, 2H), 1.16 (s, 6H), 0.95 (t, $J = 7.8$ Hz, 9H), 0.70 – 0.45 (m, 6H)

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) 76.42, 61.70, 51.80, 44.84, 28.14, 9.46, 7.02.

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Si}^+$ 233.1931; found : 233.1931.



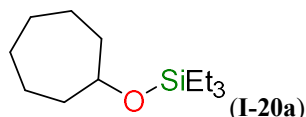
Colorless oil

86 % isolated yield (107 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 7.28 (dd, $J = 10.6, 5.2$ Hz, 2H), 6.93 (dd, $J = 12.1, 4.8$ Hz, 3H), 3.99 (m, 4H), 0.17 (s, 9H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 161.47, 132.09, 123.39, 117.15, 80.31, 64.08, 2.31.

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{SiNa}^+$ 233.0968; found : 233.0969.

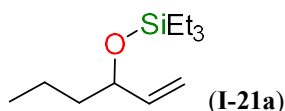


Colorless oil

52 % isolated yield (60 mg), 100:0 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 4.09 – 3.54 (m, 1H), 2.08 – 1.13 (m, 14H), 0.94 (dd, $J = 10.2, 5.4$ Hz, 9H), 0.60 (dd, $J = 11.4, 4.4$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 75.89, 40.68, 30.61, 25.41, 9.57, 7.50.

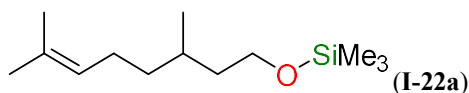


Colorless oil

41 % isolated yield (87.4 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 5.80 (m, 1H), 5.21 – 4.89 (m, 2H), 4.07 (m, 1H), 1.66 – 1.16 (m, 7H), 0.98 – 0.83 (m, 9H), 0.55 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 144.54, 116.19, 76.38, 43.04, 21.18, 16.76, 9.52, 9.47, 9.05, 7.55.



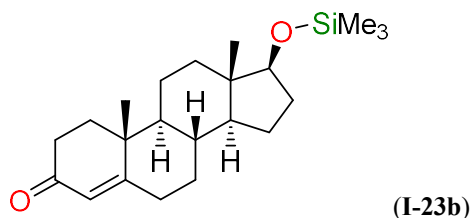
Colorless oil

86 % isolated yield (231 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 5.10 (dd, $J = 4.9, 3.6$ Hz, 1H), 3.78 – 3.42 (m, 2H), 1.97 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.62 (m, 8H), 1.25 (m, 4H), 0.88 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 0.11 (s, 9H).

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 133.81, 127.50, 63.56, 42.44, 39.87, 31.81, 28.40, 28.11, 22.23, 20.30, 2.21.

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} - \text{TMS} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}^+$ 157.1587; found : 157.1589.



White powder

97 % isolated yield (361 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 5.72 (s, 1H), 3.54 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 2.54 – 2.18 (m, 4H), 2.10 – 1.19 (m, 12H), 1.18 (s, 2H), 0.96 (ddt, $J = 15.5, 10.4, 4.6$ Hz, 4H), 0.74 (s, 2H), 0.07 (s, 9H).

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 202.08, 173.98, 126.44, 84.04, 56.67, 52.78, 45.49, 41.29, 39.30, 38.36, 38.30, 36.61, 35.47, 34.22, 33.38, 26.05, 23.28, 20.04, 13.90, 2.83.

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Si}^+$ 361.2557; found : 361.2557.

4. General procedures for the dehydrogenative coupling of carboxylic acids

4.1. Carboxylic acid triethylsilylation: general procedure for NMR-scale experiments

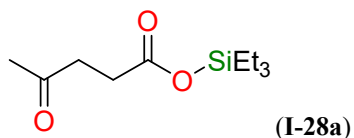
In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**I-3**) (0.9 mg, 1 μmol , 1 mol%) followed by $d_3\text{-MeCN}$ (0.4 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added the carboxylic acid (0.1 mmol, 1 equiv.), triethylsilyl formate **I-1a** (1.2 equiv.) and mesitylene (10 μL , 0.072 mmol) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 70 $^\circ\text{C}$ (oil temperature). At this temperature, all the reactions were generally complete within 3h. Yields of silyl ethers were determined by ^1H NMR integration versus mesitylene as an internal standard ($\delta_{\text{H}} = 6.79$ and 2.24 ppm in $d_3\text{-MeCN}$).

The formation of known silyl acetate (**I-26a**)^[19] and benzoate (**I-27a**)^[20] were confirmed by ^1H and/or ^{13}C NMR analysis, and their spectroscopic data were identical to those reported in the literature.

4.2. Dehydrogenative coupling between levulinic acid and triethylsilyl formate

In a glovebox, a flame-dried 10 mL Schlenk flask equipped with a J-Young valve was charged with $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**I-3**) (4.3 mg, 5 μmol , 1 mol%) followed by MeCN (2 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogeneous yellow solution was sequentially added levulinic acid

(0.5 mmol, 50.9 μ L; 1 equiv.) and **I-1a** (1.4 equiv.). The flask was sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 70 °C (oil temperature) for 3 h. The volatiles were removed *in vacuo*, the crude reaction mixture was diluted with anhydrous ether (*ca.* 1 mL) in a glovebox and filtered over a sintered glass funnel through a pad of celite. The volatiles were then removed under vacuum. The silyl ester **29a** was obtained in 70 % yield (80 mg) as a pale yellow oil highly sensitive to moisture.



Pale yellow oil

70 % isolated yield (80 mg)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 2.67 (m, 2H), 2.56 – 2.39 (m, 2H), 2.10 (s, 3H), 1.04 – 0.87 (m, 9H), 0.85 – 0.56 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_3CN) δ 207.83, 173.97, 38.66, 30.11, 29.86, 6.69, 5.06.

4.3. NMR spectra of isolated silyl ethers

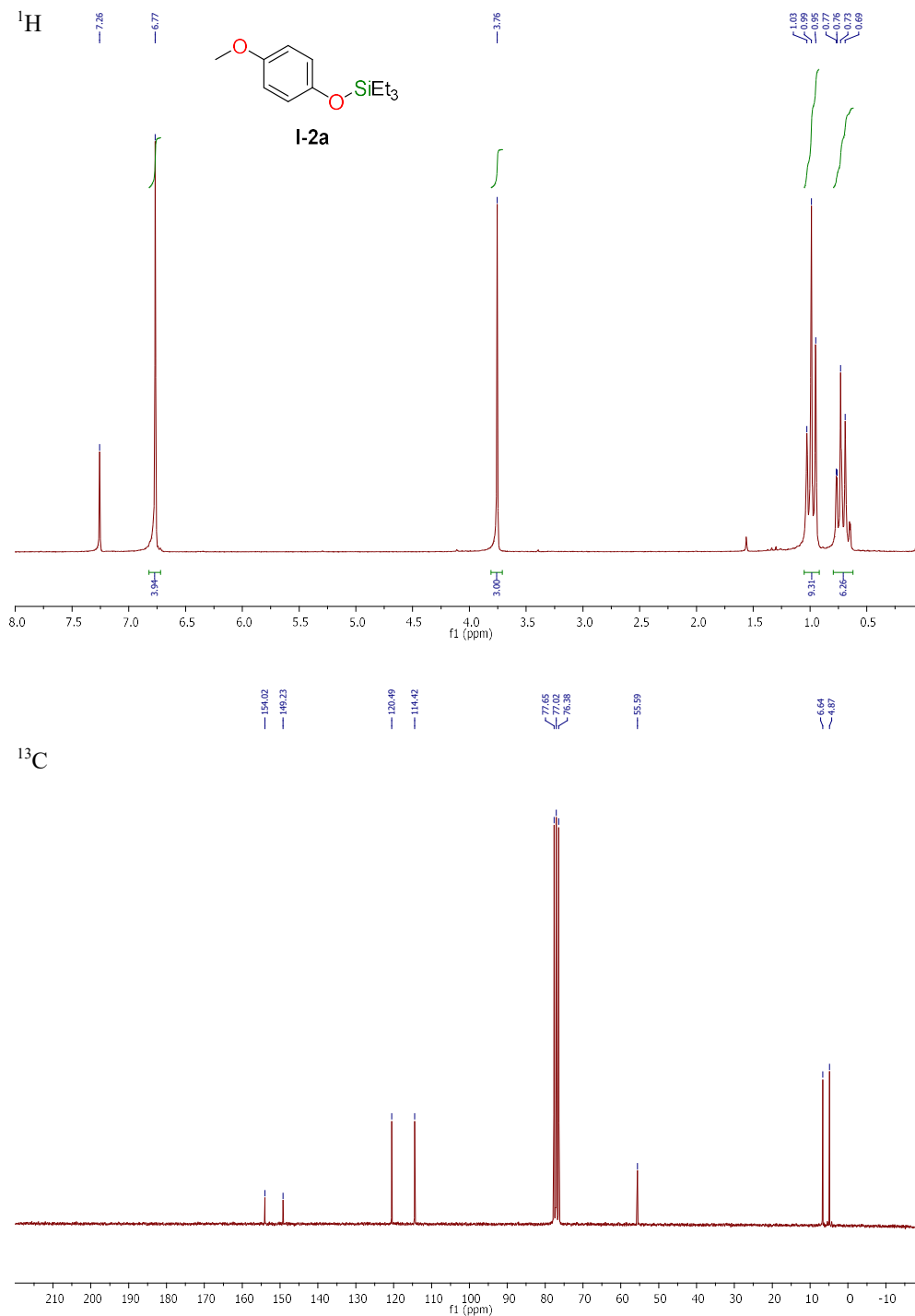


Figure V-2: ¹H and ¹³C NMR spectra of I-2a in TDF

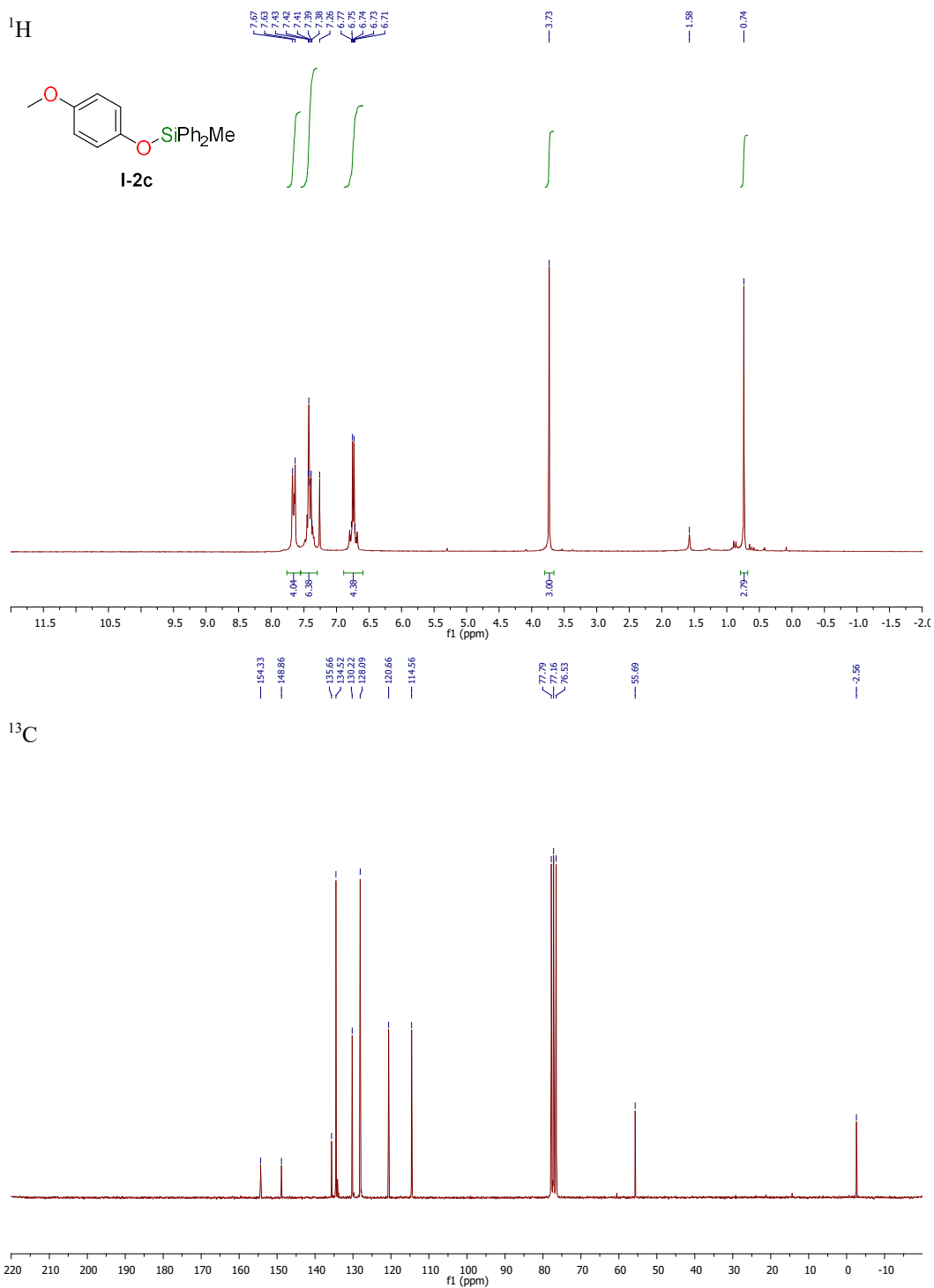


Figure V-3: ¹H and ¹³C NMR spectra of I-2c in CDCl₃

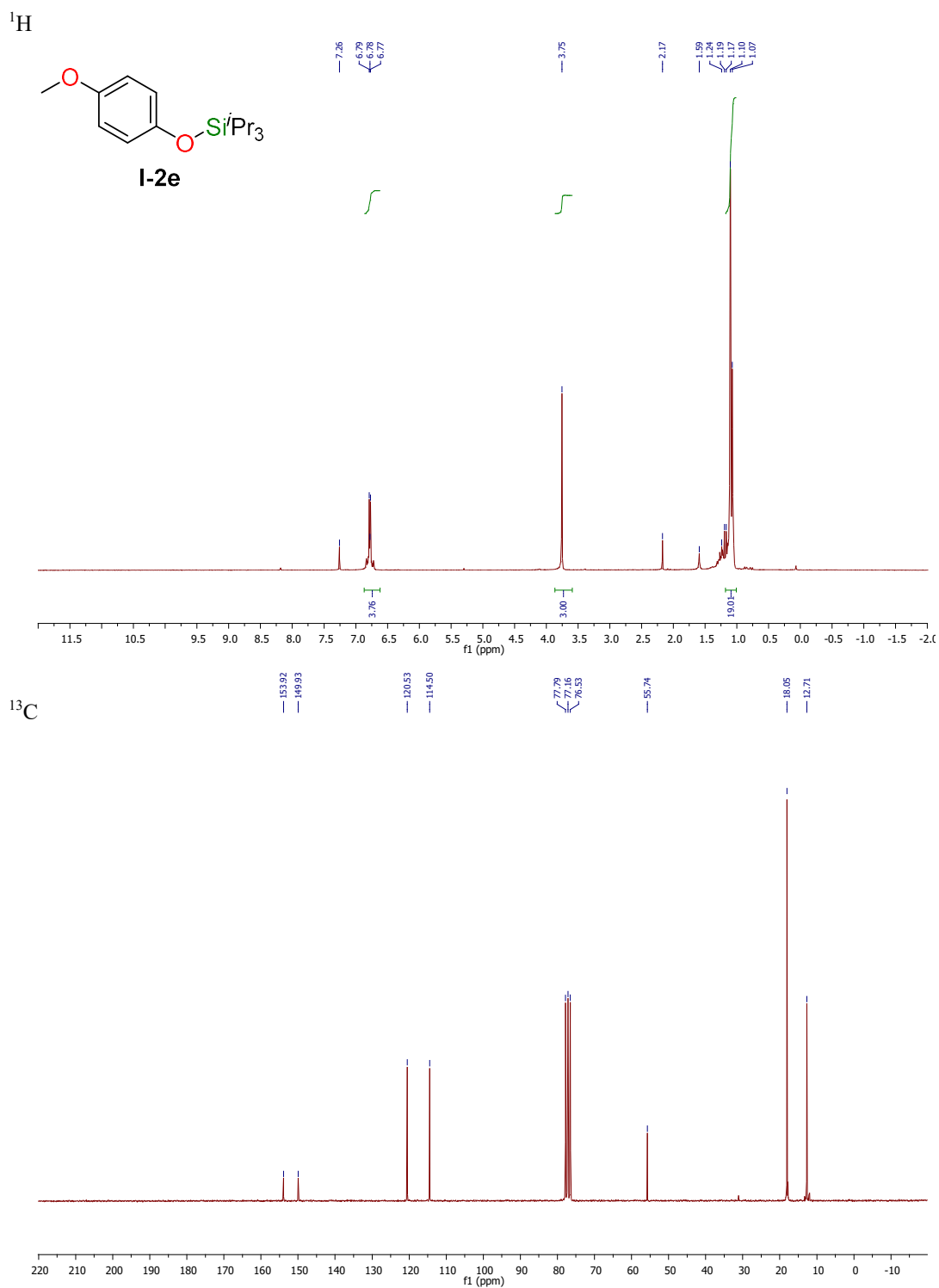


Figure V-4: ¹H and ¹³C NMR spectra of 1-2e in CDCl₃

Partie V : Partie expérimentale

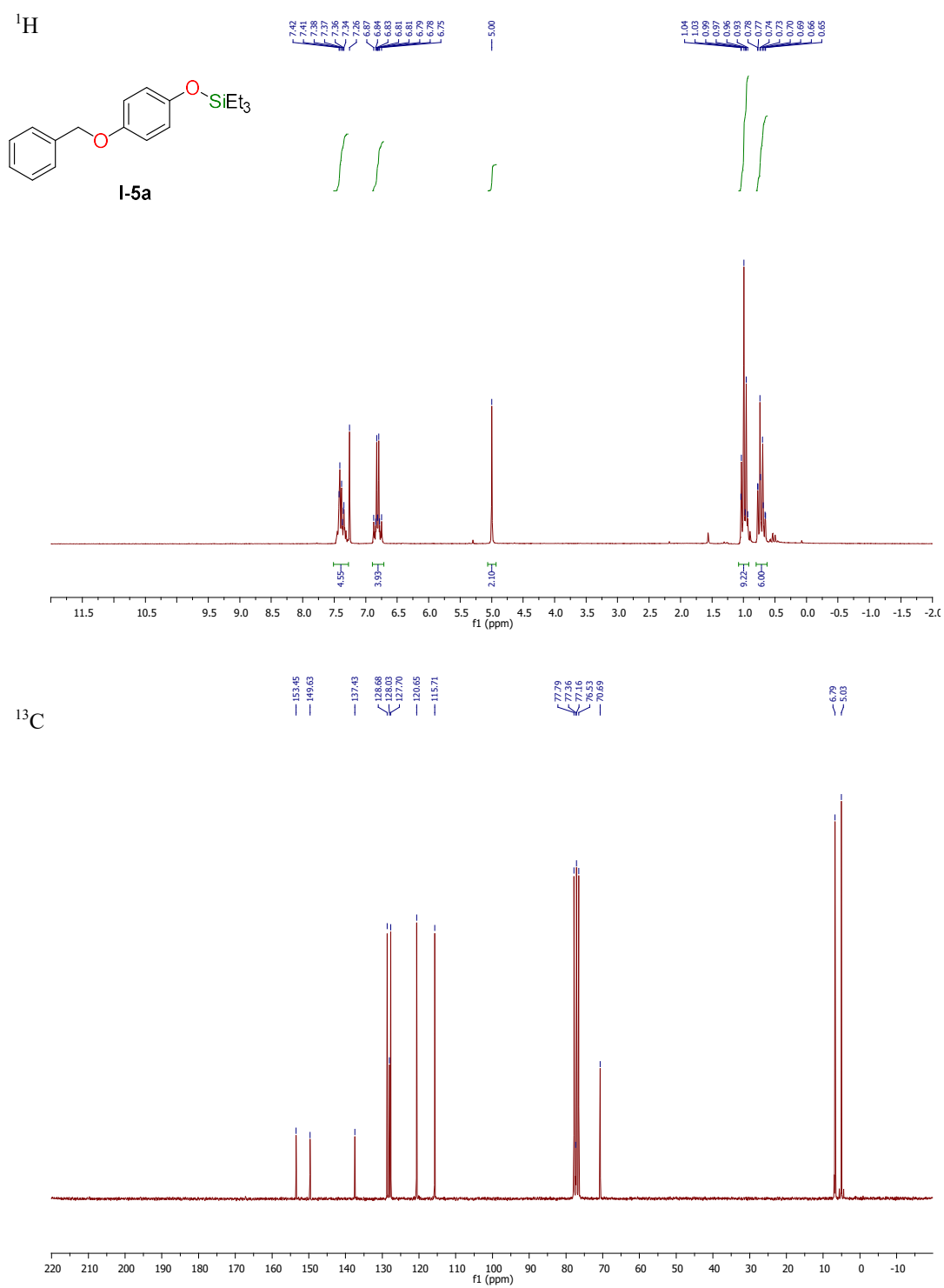


Figure V-5: ¹H and ¹³C NMR spectra of I-5a in CDCl₃

Partie V : Partie expérimentale

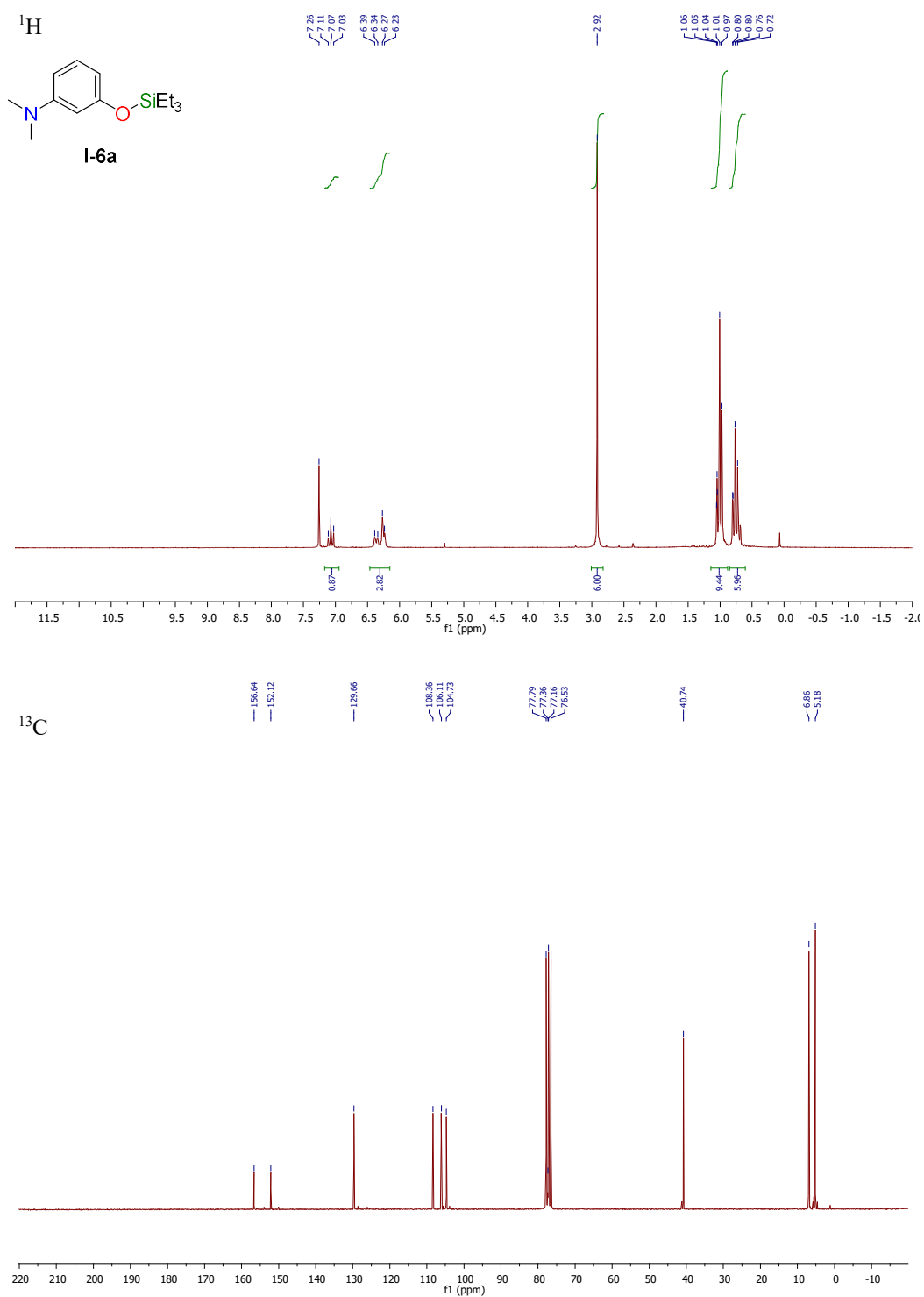


Figure V-6: ¹H and ¹³C NMR spectra of I-6a in CDCl₃

Partie V : Partie expérimentale

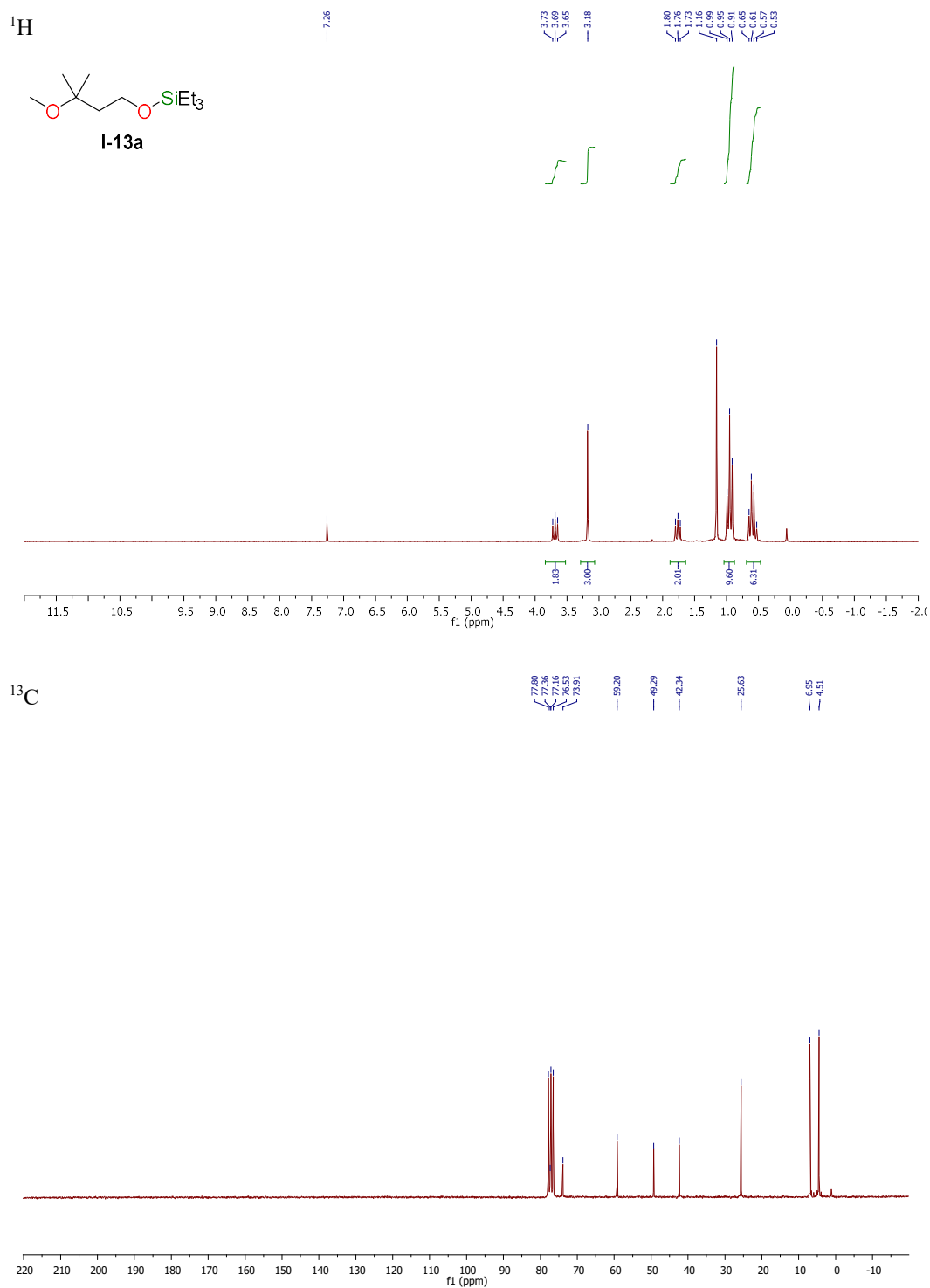


Figure V-7: ¹H and ¹³C NMR spectra of I-13a in CDCl₃

Partie V : Partie expérimentale

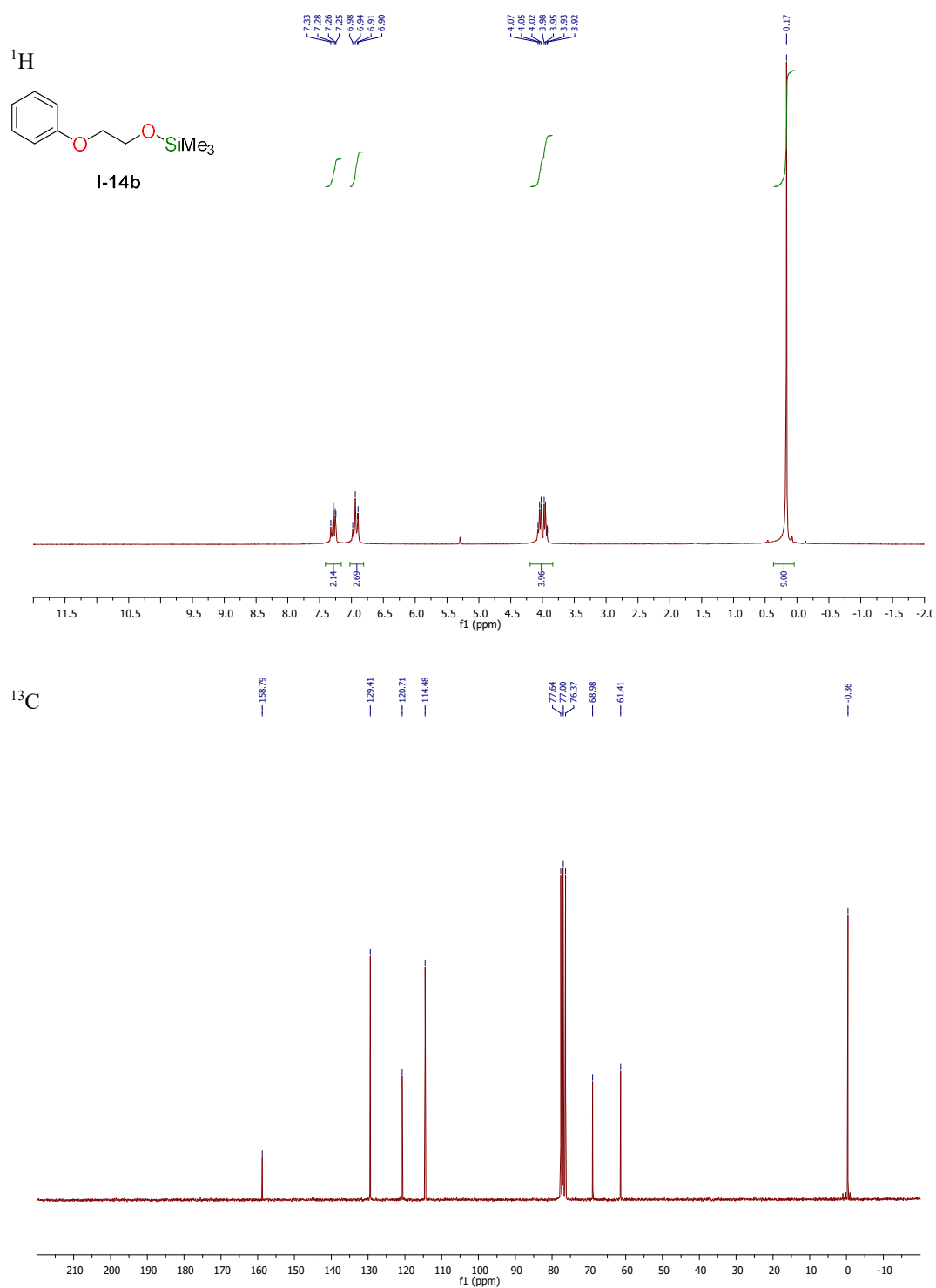


Figure V-8: ¹H and ¹³C NMR spectra of I-14b in CDCl₃

Partie V : Partie expérimentale

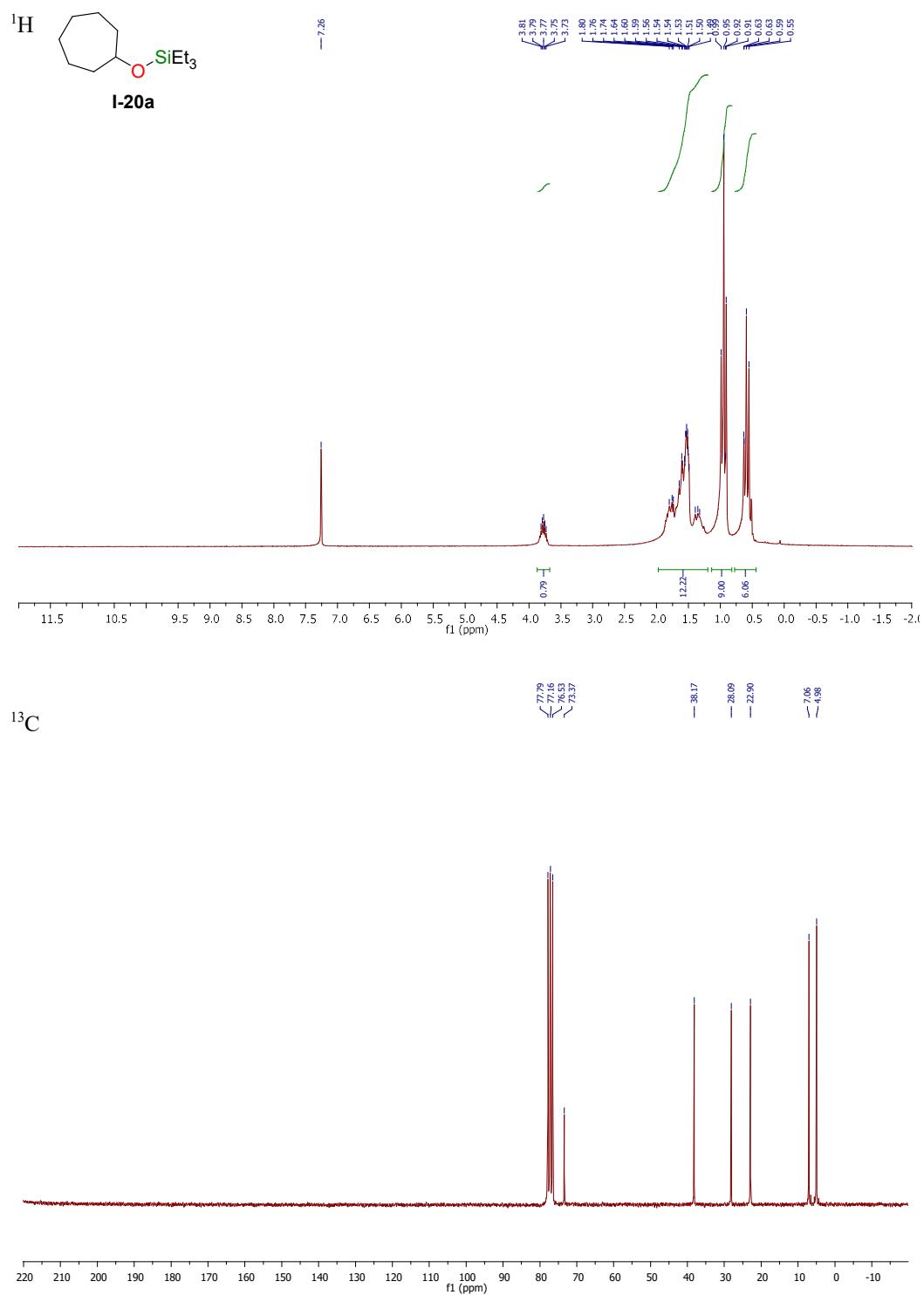


Figure V-9: ¹H and ¹³C NMR spectra of I-20a in CDCl₃

Partie V : Partie expérimentale

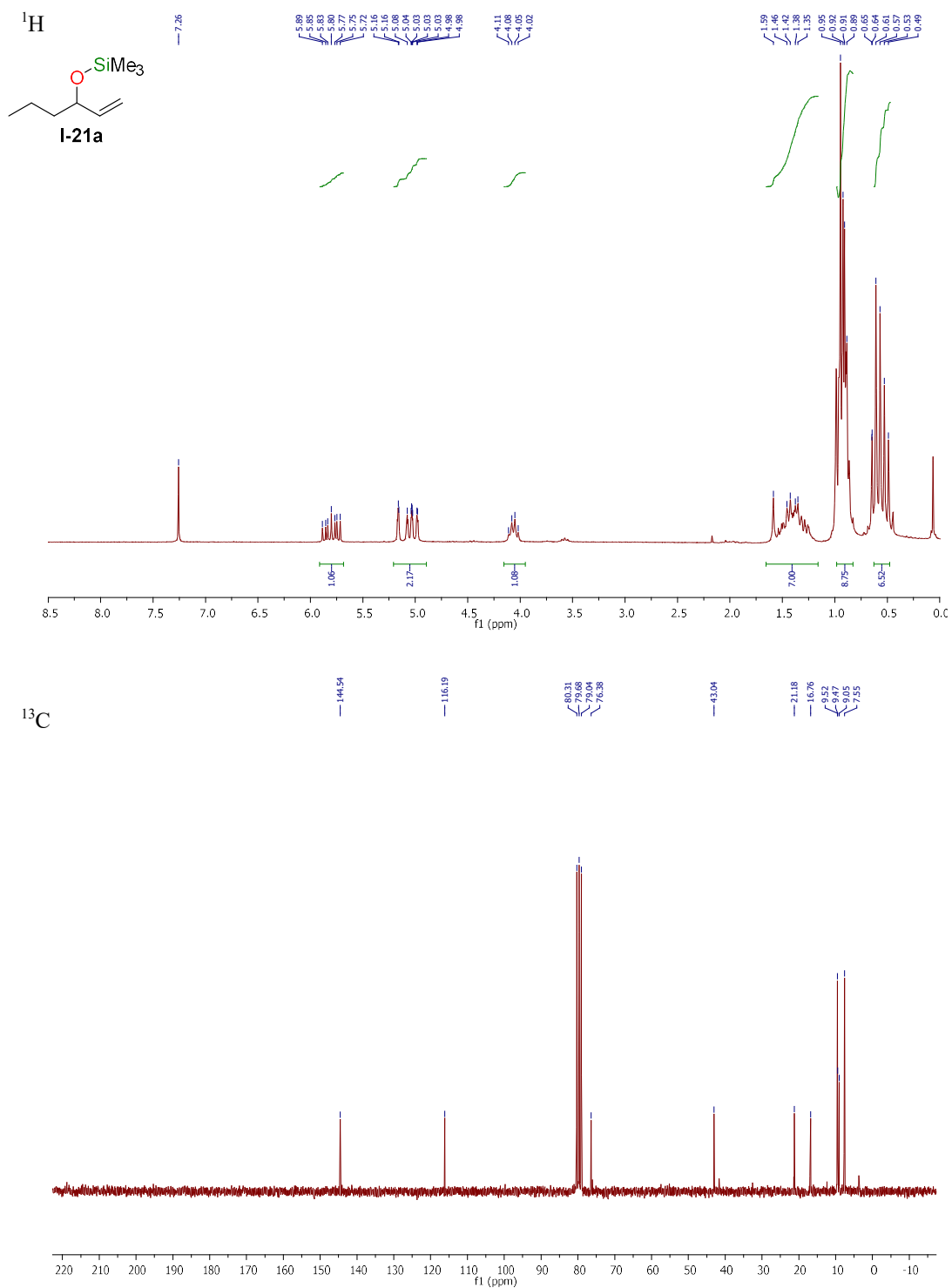


Figure V-10: ¹H and ¹³C NMR spectra of I-20a in CDCl₃

Partie V : Partie expérimentale

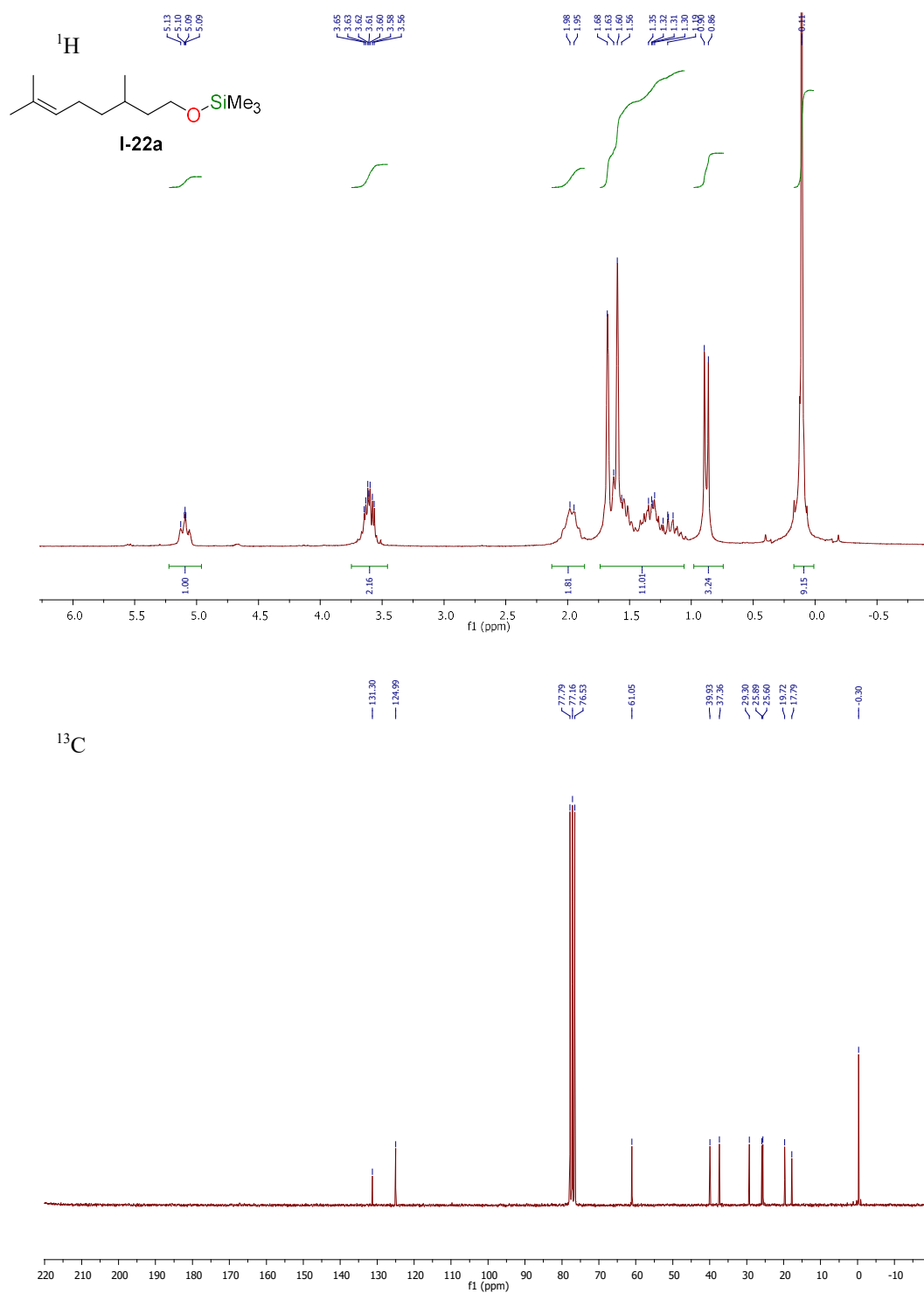


Figure V-11: ¹H and ¹³C NMR spectra of I-22a in CDCl₃

Partie V : Partie expérimentale

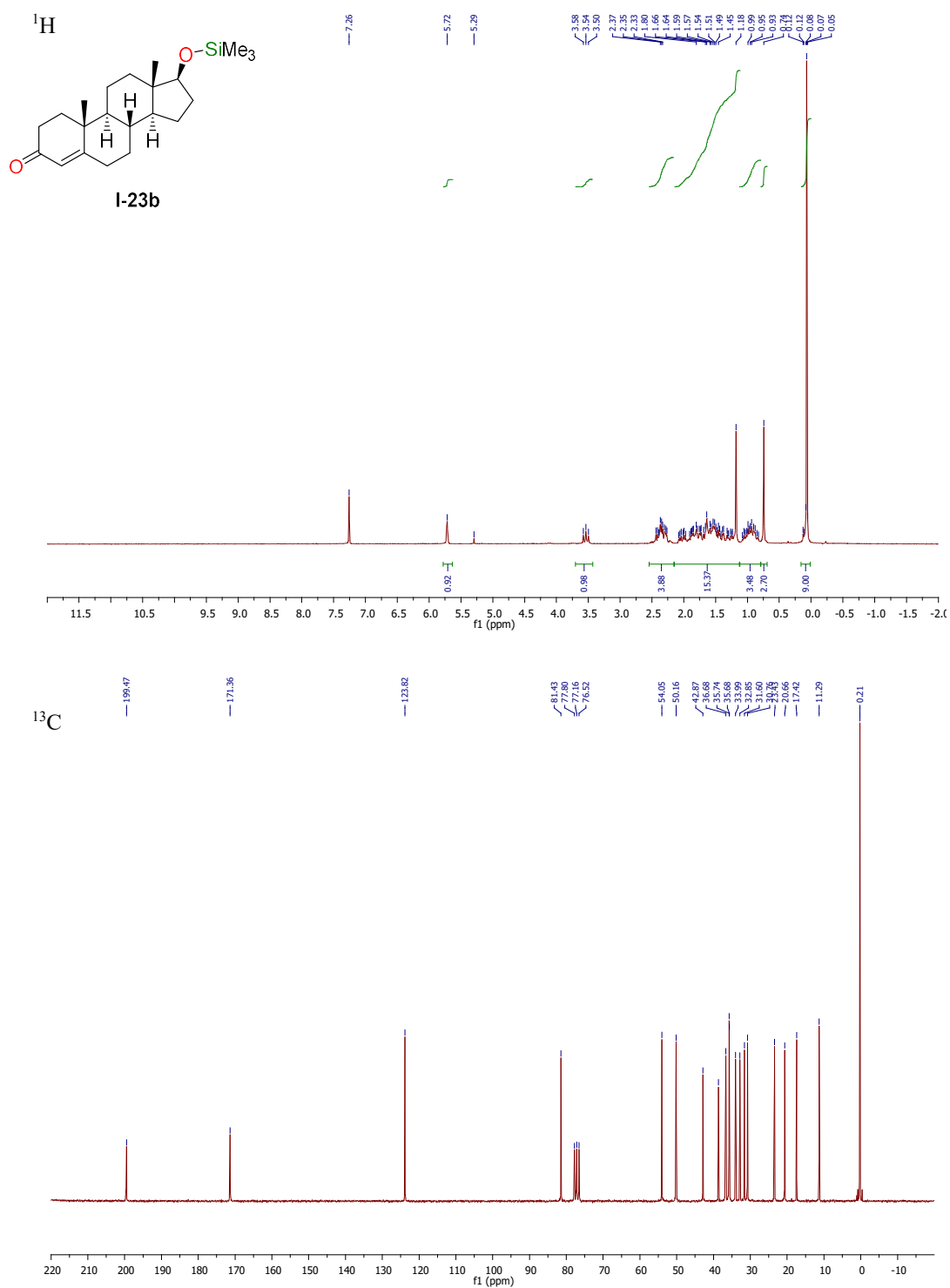


Figure V-12: ¹H and ¹³C NMR spectra of I-23b in CDCl₃

Partie V : Partie expérimentale

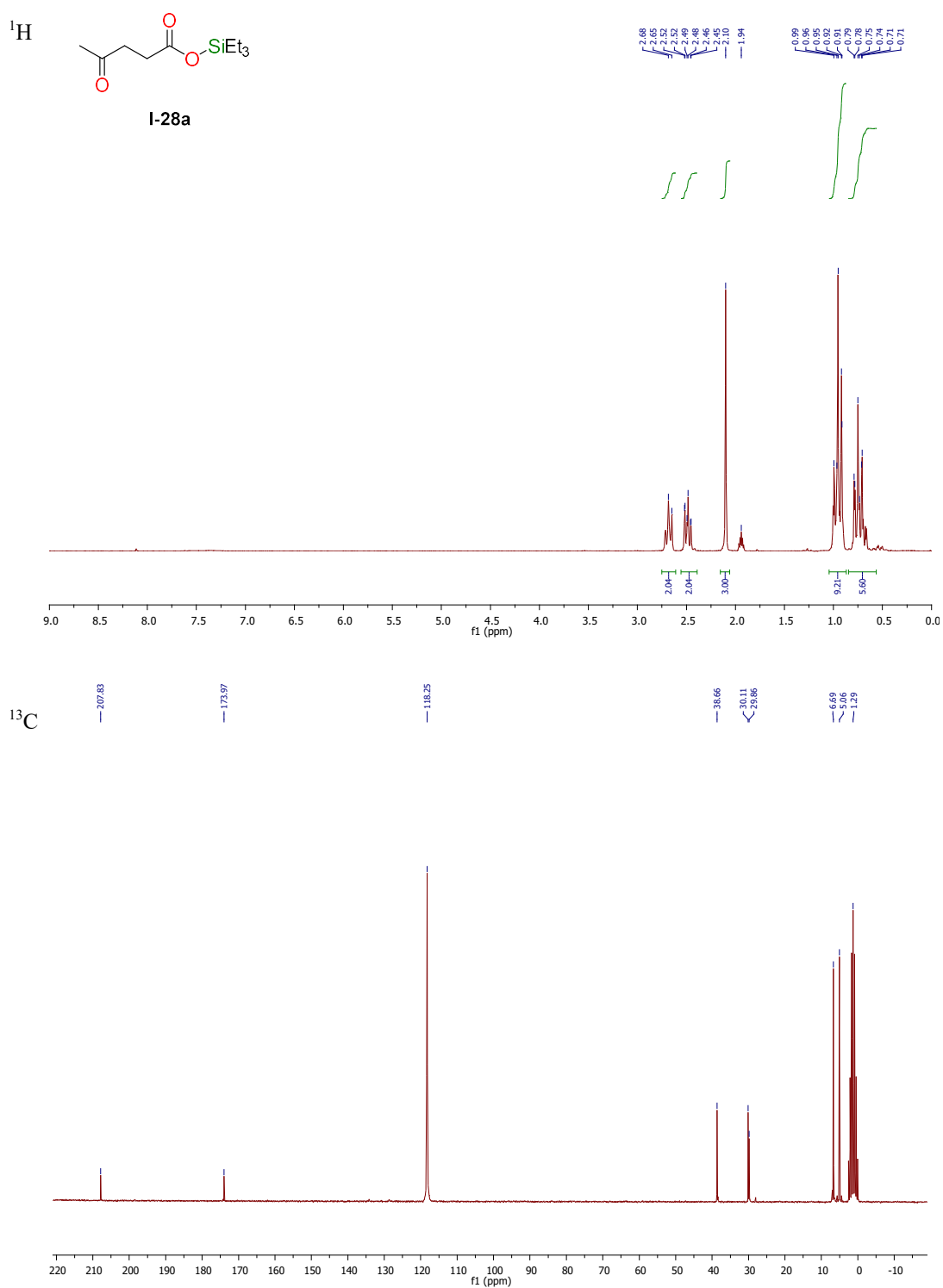
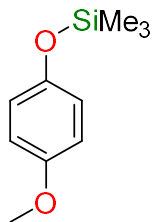


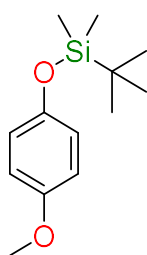
Figure V-13: ¹H and ¹³C NMR spectra of I-28a in CD₃CN

4.4. Characterization of products as depicted in the literature



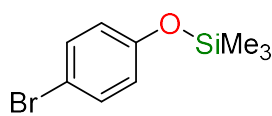
(I-2b)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 6.80 (s, 4H), 3.73 (s, 3H), 0.22 (s, 9H).



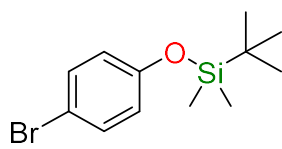
(I-2d)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 6.79 (m, 4H), 3.71 (s, 3H), 1.11 – 0.95 (m, 15H).



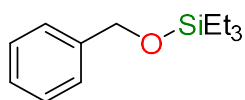
(I-4b)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 7.41 – 7.34 (m, 2H), 6.94 – 6.61 (m, 2H), 0.25 (s, 9H).



(I-4d)

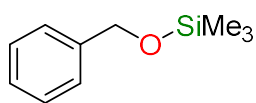
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 7.36 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.81 (m, 2H), 0.97 (m, 9H), 0.19 (m, 6H).



(I-7a)

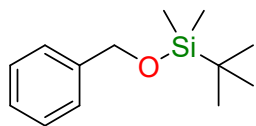
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 7.38 – 7.23 (m, 5H), 4.73 (s, 2H), 1.14 – 0.89 (m, 9H), 0.87 – 0.41 (m, 6H).

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{OSi}^+$ 239.1462; found : 239.1461.



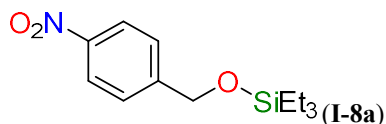
(I-7b)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 7.33 (m, 5H), 4.69 (s, 2H), 0.14 (s, 9H).



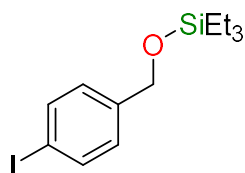
(I-7d)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 7.33 (m, 5H), 4.69 (s, 2H), 0.95 (s, 9H), 0.11 (s, 6H),



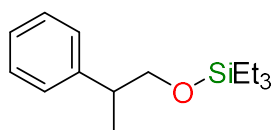
(I-8a)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 8.16 (m, 2H), 7.55 (m, 2H), 4.85 (s, 3H), 1.20 – 0.88 (m, 9H), 0.73 (m, 6H).



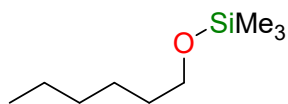
(I-11a)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 7.68 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.13 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.68 (s, 2H), 0.97 (td, $J = 7.5, 1.8$ Hz, 9H), 0.75 – 0.38 (m, 6H).



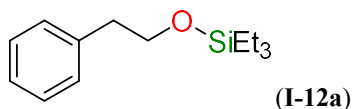
(I-10a)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 7.41 – 7.07 (m, 5H), 3.80 – 3.58 (m, 2H), 2.87 (m, 1H), 1.25 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.12 – 0.68 (m, 9H), 0.68 – 0.41 (m, 6H).

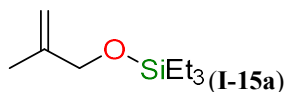


(I-11b)

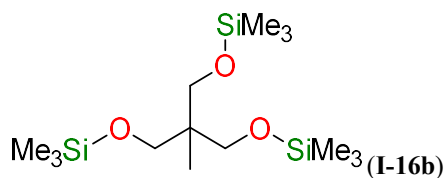
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 3.57 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 1.47 (m, 2H), 1.30 (m, 6H), 1.01 – 0.77 (m, 3H), 0.09 (s, 9H).



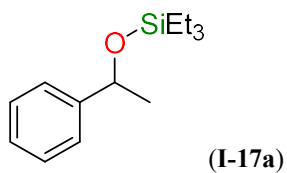
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 7.43 – 7.09 (m, 5H), 3.82 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.80 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.16 – 0.87 (m, 9H), 0.65 – 0.40 (m, 6H).



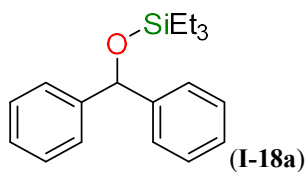
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 5.06 – 4.89 (m, 1H), 4.79 (m, 1H), 4.13 – 3.93 (m, 2H), 1.69 (m, 3H), 1.12 – 0.87 (m, 9H), 0.87 – 0.42 (m, 6H).



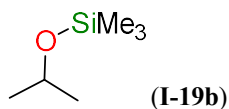
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 3.36 (s, 6H), 0.77 (s, 3H), 0.08 (s, 27H).



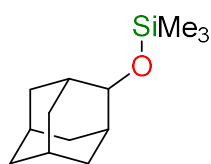
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 7.48 – 7.12 (m, 5H), 4.92 (q, $J = 6.3$ Hz, 1H), 1.38 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H), 0.93 (m, 9H), 0.66 – 0.37 (m, 6H).



$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 7.47 – 7.10 (m, 10H), 5.86 (s, 1H), 1.14 – 0.43 (m, 15H).

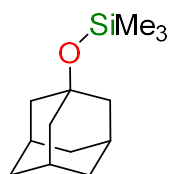


$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 4.00 (hept, $J = 6.0$ Hz, 1H), 1.11 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H), 0.08 (s, 9H).



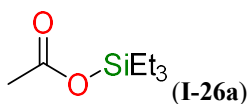
(I-24a)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 3.88 (m, 1H), 2.12 (d, $J = 12.2$ Hz, 2H), 1.73 (m, 10H), 1.46 (d, $J = 11.9$ Hz, 2H), 0.10 (s, 9H).



(I-25b)

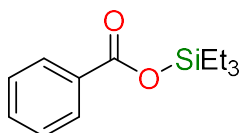
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 2.07 (s, 6H), 1.73 (m, 3H), 1.61 (m, 3H), 0.09 (s, 6H).



(I-26a)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 2.01 (s, 3H), 0.97 (m, 9H), 0.88 – 0.67 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_3CN) δ 172.33, 22.70, 6.73, 5.07.



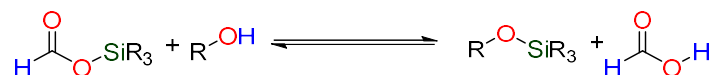
(I-27a)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3CN) δ 8.04 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.53 (m, 3H), 1.21 – 0.58 (m, 15H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_3CN) δ 167.20, 138.59, 132.35, 130.80, 129.47, 6.88, 5.26.

5. Experimental mechanistic investigations

5.1. Equilibrium between silylformates and silylethers



In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with the alcohol (0.1 mmol, 1 equiv.) and d_3 -MeCN (0.4 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogeneous solution was added the silyl formate reagent (0.1 mmol, 1 equiv.). The NMR tube was then sealed and immersed in a pre-heated oil bath at 70 °C (oil temperature), leading to the partial displacement of the formate anion by an alkoxide anion at the silicon center. The equilibrium was reached after 7 days (ca. 170 h) at 70 °C (see Figure V-18) and the corresponding $K^0_{(343\text{K})}$ equilibrium constants (Table V-2) were calculated based on the equilibrium concentrations as determined from NMR spectroscopy (representative spectra are reported in Figure V-14Figure V-17). The equilibrium constants are reported at 343 K though the NMR measurements were made at room temperature because of the slow kinetics of the equilibration process (see Figure V-18).

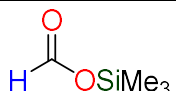
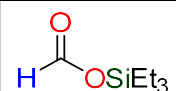
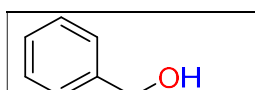
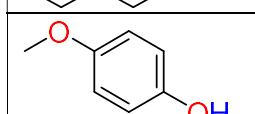
		
	6.6	5.0
	2.4	1.7

Table V-2: Equilibrium constants (K^0_{343}) between alcohols and silylformates at 70°C in acetonitrile.

Example of the equilibrium between benzyl alcohol and trimethylsilyl formate.

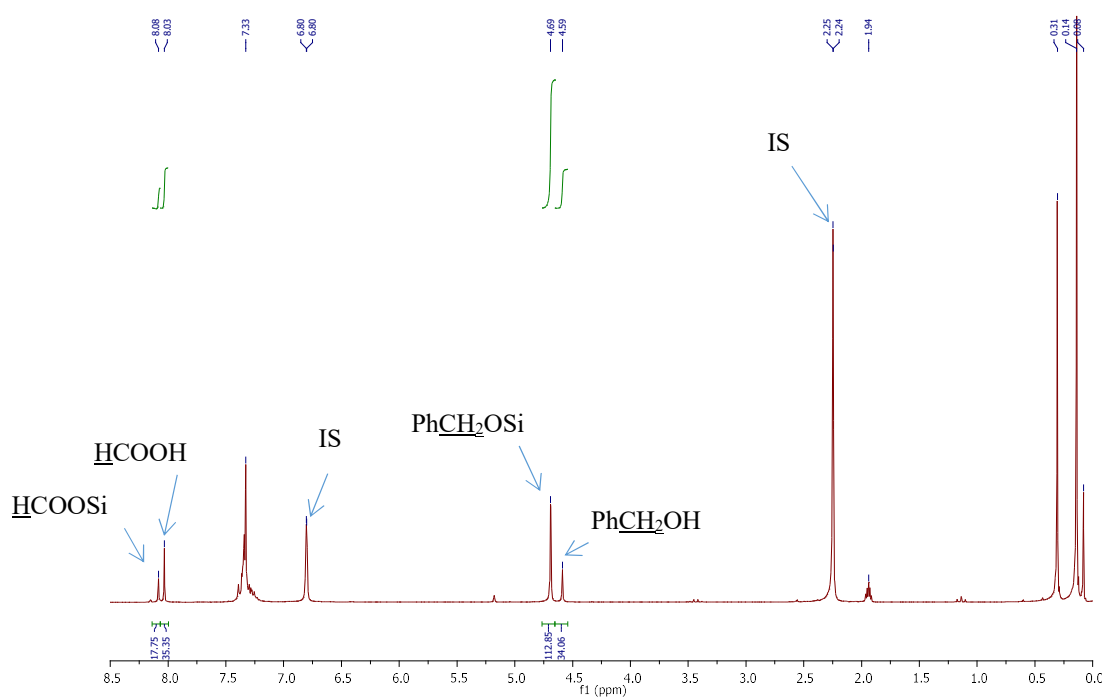
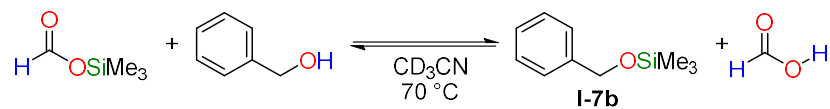


Figure V-14: ^1H NMR spectrum of the reaction between trimethylsilyl formate (I-1b) and benzyl alcohol after 7 days at $70\text{ }^\circ\text{C}$ (relaxation delay (d_1) of 60 sec.). (IS = internal standard, mesitylene)

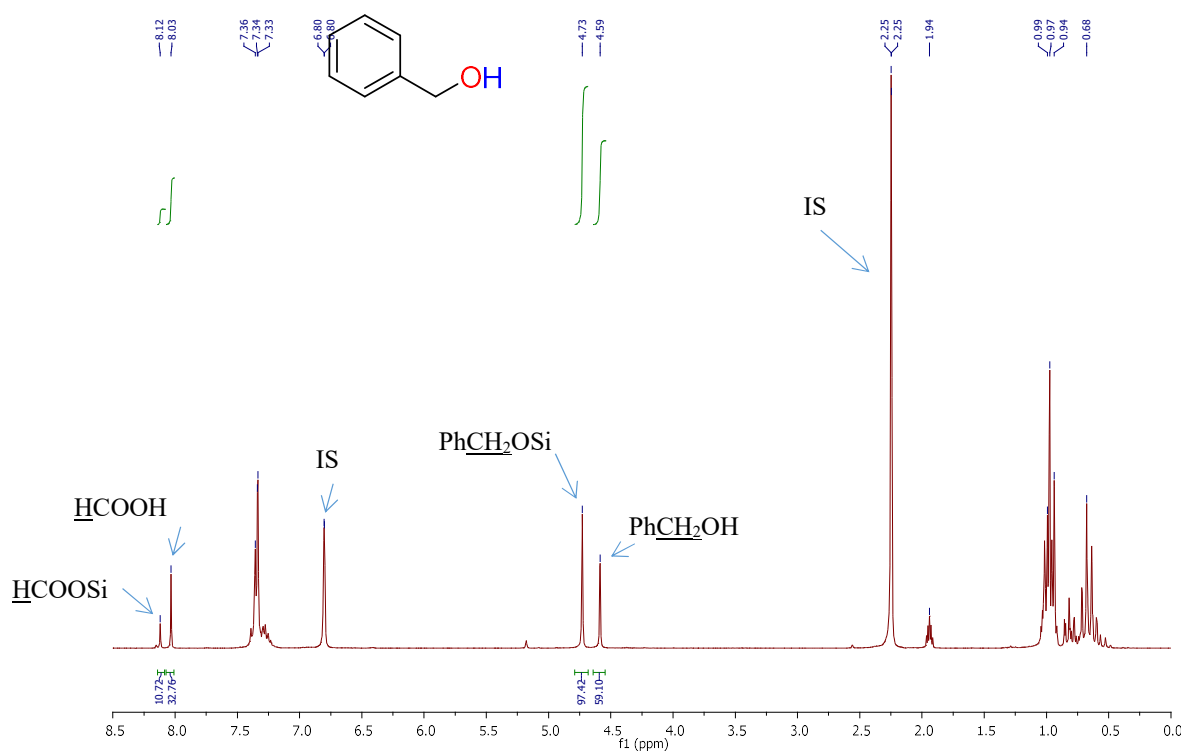


Figure V-15: ^1H NMR spectrum of the reaction between triethylsilyl formate (I-1a) and benzyl alcohol after 7 days at 70 °C (relaxation delay (d_1) of 60 sec.). (IS = internal standard, mesitylene)

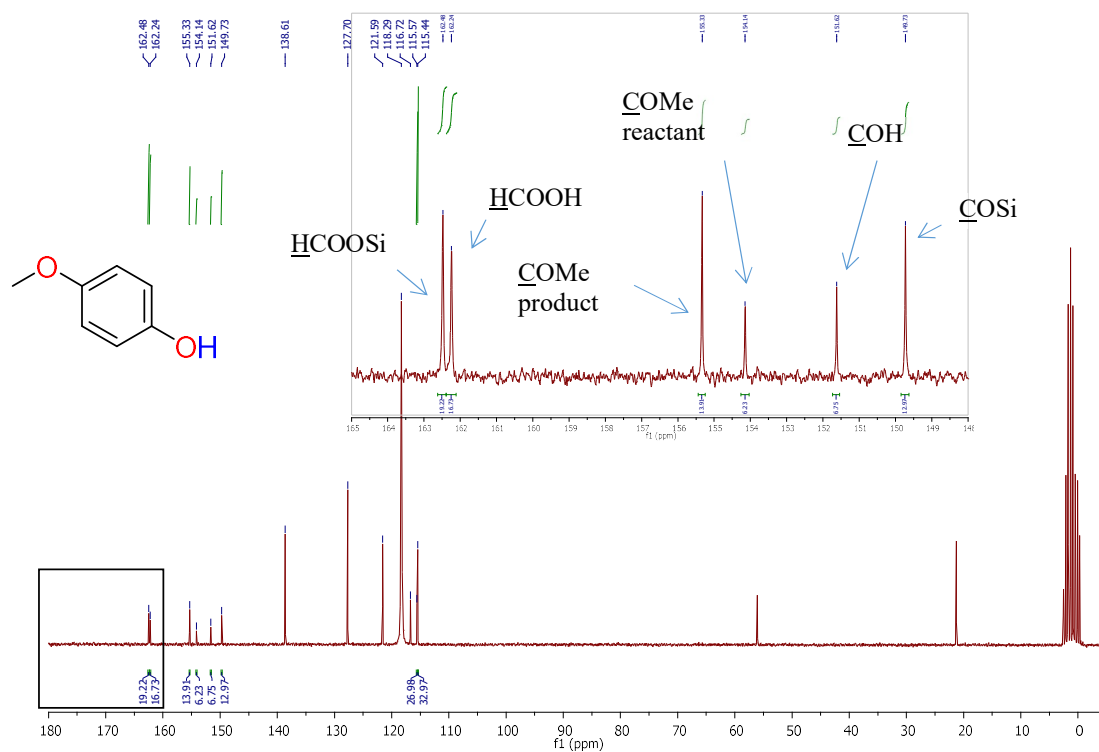


Figure V-16: ^{13}C NMR spectrum of the reaction between trimethylsilyl formate (I-1b) and 4-methoxyphenol (I-2) after 7 days at 70°C (relaxation delay (d_1) of 100 sec.). (IS = internal standard, mesitylene)

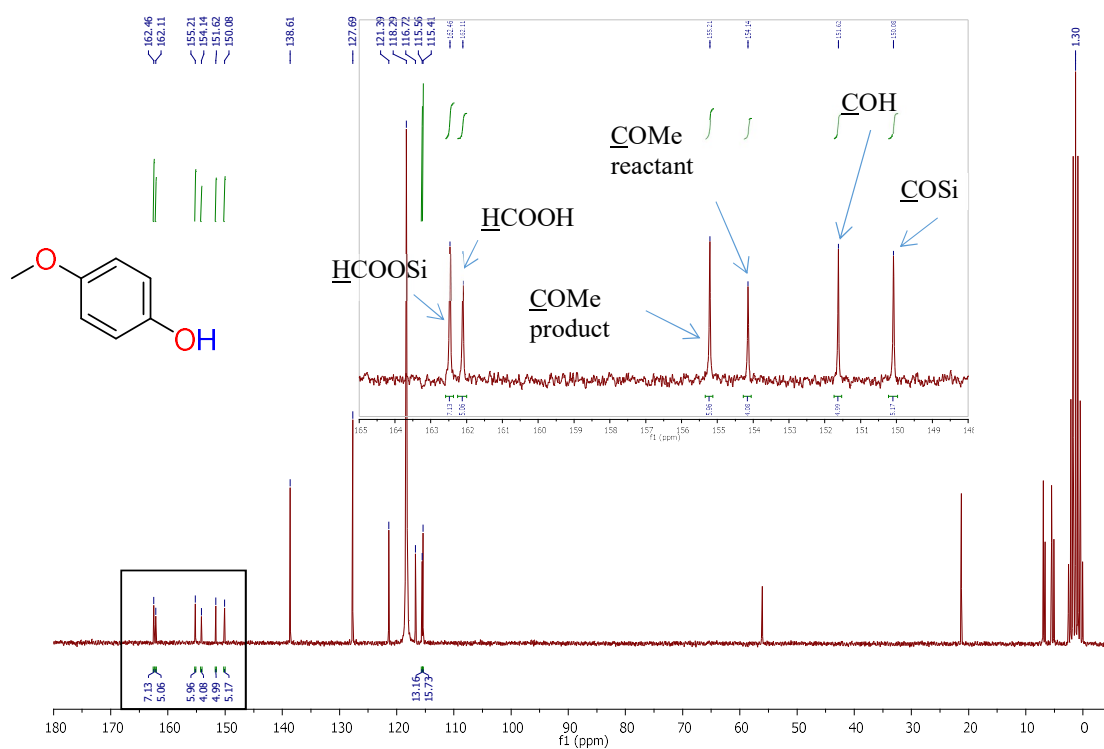


Figure V-17: ^{13}C NMR spectrum of the reaction between triethylsilyl formate (**I-1a**) and 4-methoxyphenol (**I-2**) after 7 days at 70 °C (relaxation delay (d_1) of 100 sec.). (IS = internal standard, mesitylene)

5.2. Kinetic studies

For the kinetic investigations, in a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with 4-methoxyphenol (**I-2**) (0.1 mmol, 1 equiv.) followed by d_3 -MeCN (0.4 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogeneous solution was added the silyl formate (**I-1a**) (0.14 mmol, 1.4 equiv.). The tube was then sealed, brought out of the glovebox and the reaction was followed regularly by ^1H NMR with a relaxation delay d_1 of 30 sec. If the reaction was heated, the tube was immersed in a pre-heated oil bath at 70 °C (oil temperature) and brought out of the oil bath during the time of the analysis (time not added to the heating time) after being re-immersed.

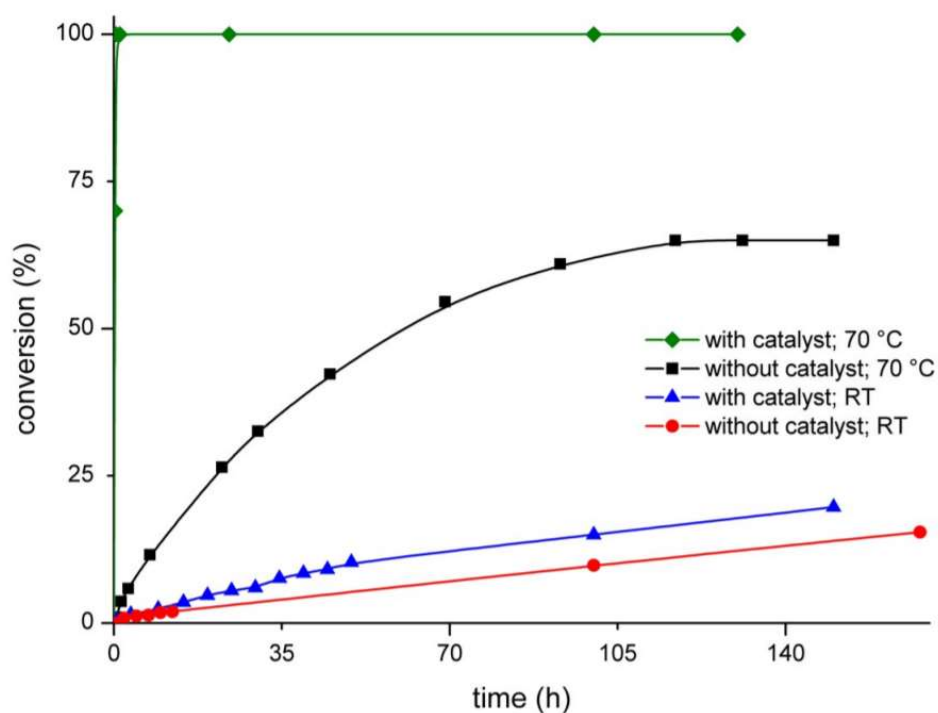
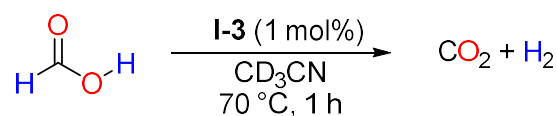


Figure V-18: Influence of the temperature and the catalyst on the equilibrium between silylformates and silylethers

5.3. Decomposition of formic acid (HCO_2H) catalyzed by complex 4

CAUTION: Full decomposition of formic acid in a sealed tube generates a high internal pressure.



In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**I-3**) (0.9 mg, 1 μmol , 1 mol%) followed by $d_3\text{-MeCN}$ (0.4 mL, $C = 0.25\text{ M}$). To the resulting homogeneous yellow solution were added formic acid (3.8 μL , 0.1 mmol, 1 equiv.) and mesitylene (10 μL , 0.072 mmol) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 70 $^\circ\text{C}$ (oil temperature). The NMR tube was periodically cooled down to RT and the reaction was monitored by NMR spectroscopy. The full conversion of formic acid was reached after 1 h at 70 $^\circ\text{C}$ (Figure V-19).

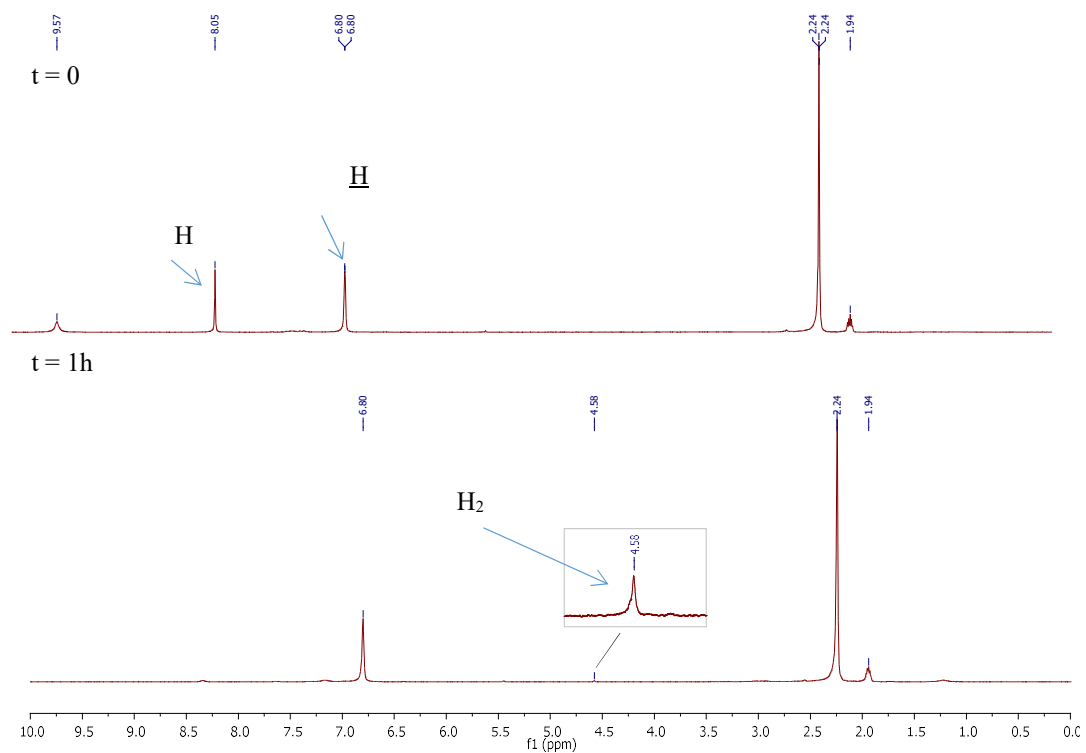
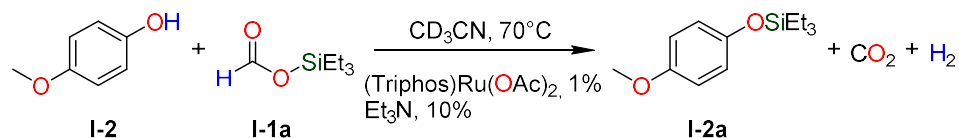


Figure V-19: Crude of reaction at t = 0 (up) and t = 1 h at 70 °C (down)

5.4. Reaction between triethylsilyl formate and 4-(methoxy)phenol in presence of Et_3N 

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**I-3**) (0.9 mg, 1 μmol , 1 mol%), and $d_3\text{-MeCN}$ (0.4 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added the 4-methoxyphenol (**I-2**) (12.4 mg, 0.1 mmol, 1 equiv.), triethylsilyl formate (**I-1a**) (25 μL , 0.14 mmol, 1.4 equiv.), triethylamine (10.4 μL , 0.01 mmol, 10 mol%) and mesitylene (10 μL , 0.072 mmol) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 50 $^\circ\text{C}$ (oil temperature). The reaction was complete after 1.5 h, whereas 3 h are required in the absence of triethylamine.

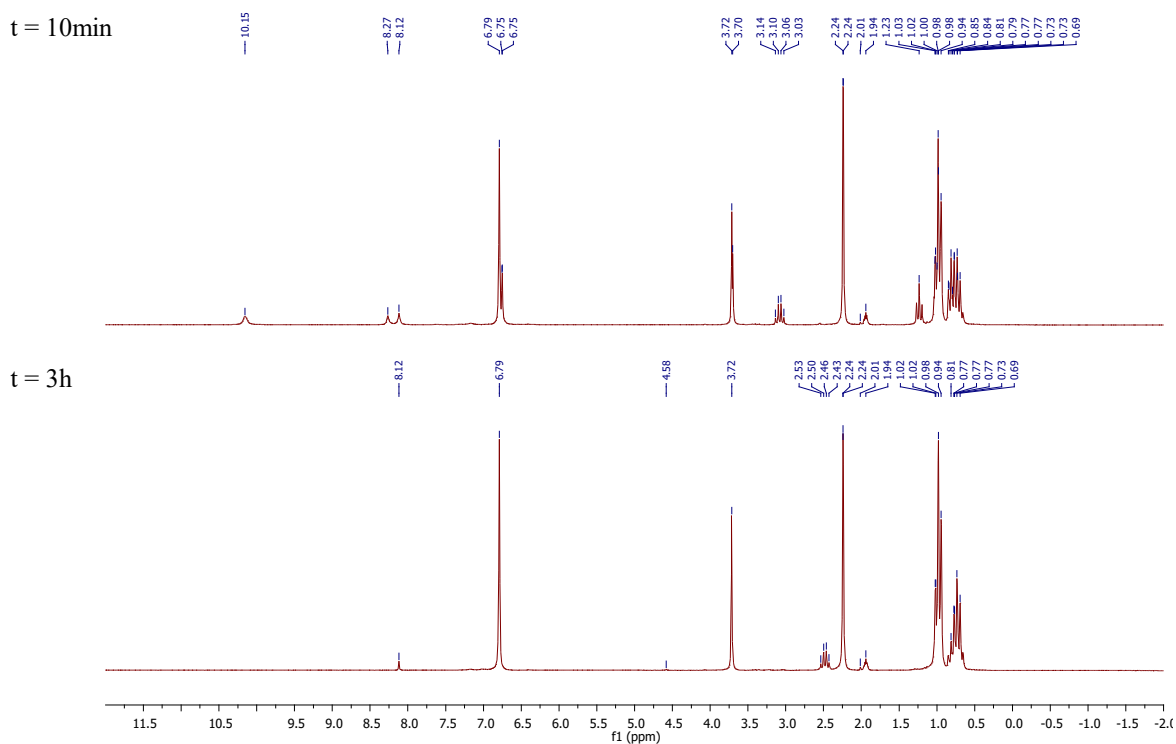
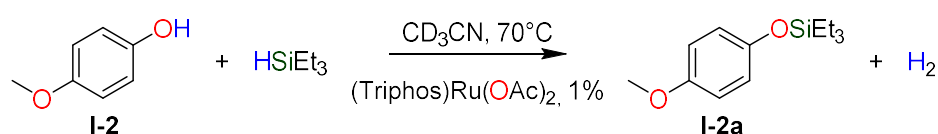


Figure V-20: Crude NMR spectra (^1H) after 10 min at room temperature (top) and after 3 h at 50 $^\circ\text{C}$ (bottom) for the silylation of **I-2** with **1a**, in the presence of 1 mol% **I-4**.

Note that in the presence of a catalytic amount of triethylamine (TEA), the equilibrium between free phenol (**I-2**) and the corresponding silyl ether (**I-3a**) is reached almost instantaneously at room temperature. The basicity of TEA may indeed be highly beneficial to catalyse the proton transfer between the free alcohol and the silyl formate, which is otherwise very slow (see Fig. S18, red curve) at RT. As a consequence, care must be taken to avoid trace amount of basic impurities for mechanistic investigations.

5.5. Reaction of HSiEt₃ with 4-(methoxy)phenol



In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with [Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -triphos)] (**I-3**) (0.9 mg, 1 μ mol, 1 mol%) and *d*₃-MeCN (0.4 mL, *C* = 0.25 M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added 4-methoxyphenol (**I-2**) (12.4mg, 0.1 mmol, 1 equiv.), triethylsilane (24 μ L, 0.15mmol, 1.5 equiv.) and mesitylene (10 μ L, 0.072mmol) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 70 °C (oil temperature). No reaction was noted and the reagents were recovered unreacted after 30 h at 70 °C, thereby showing that the catalytic system is unable to perform the dehydrogenative silylation of **I-2** with hydrosilanes.

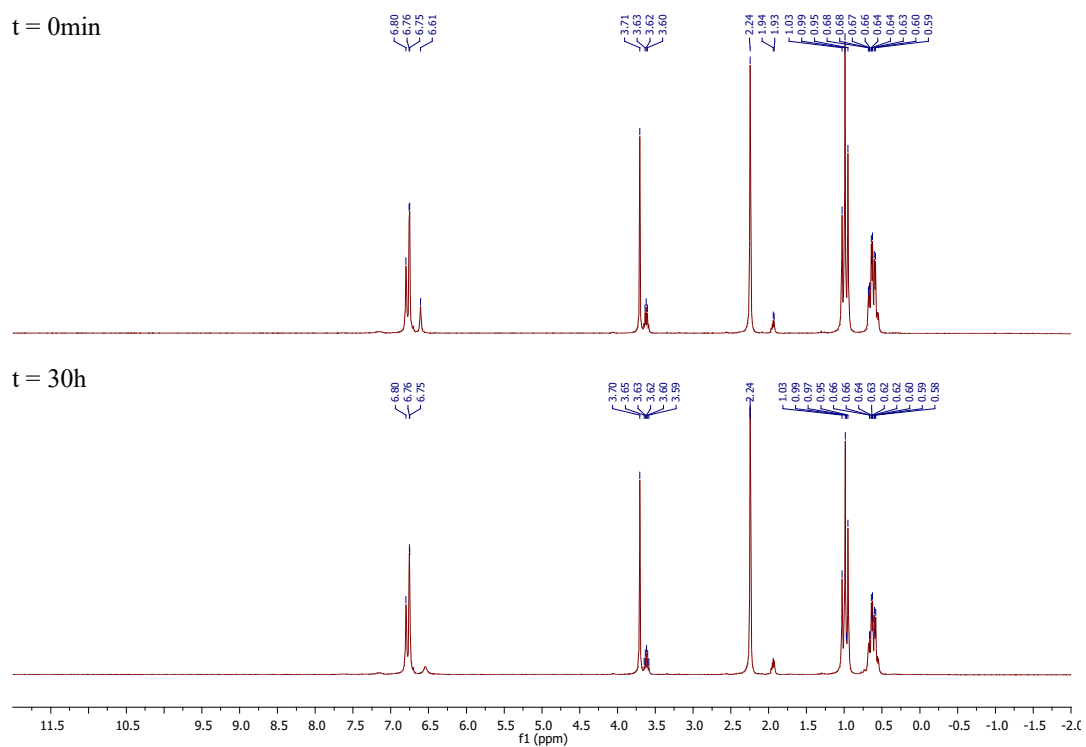


Figure V-21: Crude NMR spectra (^1H) after 10 min at room temperature (top) and after 30 h at 70 °C (bottom) for the tentative silylation of I-2 with HSiEt_3 , in the presence of 1 mol% I-4.

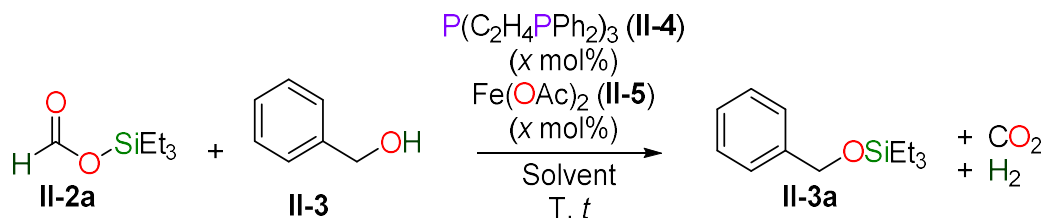
Chapitre 2 : Synthèse innovante de formiates de silicium et Réaction d'hydrosilylation par transfert catalysée au fer avec des formiates de silicium.

1. Experimental details

1.1. General considerations

All reactions and manipulations were prepared at 20 °C in a recirculating mBraun LabMaster DP inert atmosphere (Ar) drybox and/or using Schlenk lines. Glassware was dried overnight at 120 °C or flame-dried under vacuum before use. ¹H, and ¹³C NMR spectra were obtained using a Bruker DPX 200 MHz spectrometer. HCO₂H (99 %, highest grade commercially available) was obtained from Acros and degassed prior to use. Sodium formate (HCO₂Na) was purchased from Aldrich, finely grinded and dried at 120°C under high-vacuum for 2 hours prior to use. Chemical shifts for ¹H and ¹³C NMR spectra were referenced to solvent impurities. Tetrahydrofuran (THF), *d*₈-tetrahydrofuran (*d*₈-THF) and *d*₆-benzene were dried over a sodium(0)/benzophenone mixture and vacuum-distilled before use. CD₃CN (*d*₃-acetonitrile), CH₂Cl₂ (DCM) and CD₂Cl₂ (*d*₂-DCM) were dried over CaH₂ and vacuum-distilled before use. Chlorosilanes TESCl (TES = triethylsilyl), TMSCl (TMS = trimethylsilyl), DPMSCl (DPMS = diphenylmethylsilyl), PDMSCl (PDMS = phenyldimethylsilyl), TIPSCl (TIPS = triisopropylsilyl), TBDMSCl (TBDMS = tertbutyldimethylsilyl), DMSCl₂ (DPMS = dimethylsilyl) and CDCl₃ (*d*₁-chloroform) were obtained from Aldrich and used as received. Alcohols were purchased from Aldrich and used as received.

2. Optimization of the Reaction conditions



Solvent	<i>x</i> (mol%)	Equiv. II-2a	T (°C)	<i>t</i> ^[a]	Yield ^[b] (%)
CD ₃ CN	5	1.2	70°C	1h30	73
C ₆ D ₆	5	1.2	70°C	1h30	68
THF- <i>d</i> ₈	5	1.2	70°C	1h30	64
CD ₂ Cl ₂	5	1.2	70°C	1h30	>95 (97)
CD ₂ Cl ₂	2	1.2	70°C	5h	> 95
CD ₂ Cl ₂	1	1.2	70°C	24h	(98)
CD ₂ Cl ₂	0	1.2	70°C	1h30	5
CD ₂ Cl ₂	2	1.2	25°C	21h	(96)
CD ₂ Cl ₂	2	1.2	90°C	1h30	(99)

Figure V-22: Reaction conditions: benzyl alcohol (II-3) (0.1 mmol), solvent (0,4 mL, 0.25 M). [a] time required to reach full conversion of II-3. [b] Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard. Yields between brackets are isolated yields from scaled up experiments.

3. Procedures for the transfer hydrosilylation of alcohols

Caution: Formation of gases and evaporation of solvent generates high pressure in a sealed tube!

3.1. Silylation of alcohols: general procedure for the study of the influence of the silyl formates (GPI)

In a glovebox, a flame-dried flask equipped with a J-Young valve was charged with Fe(OAc)₂ (1.7 mg, 0.01 mmol, 2 mol%) and P(C₂H₄PPh₂)₃ (II-4) (6.7 mg, 0.01 mmol, 2 mol%) followed by

CH₂Cl₂ (2 mL, *C* = 0.25 M). To the resulting white suspension were sequentially added the alcohol (0.5 mmol, 1 equiv.) and the silyl formate (0.6 mmol, 1.2 equiv.) reagents. The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 70 °C (oil temperature). A purple coloration appeared when heated. At this temperature, all the reactions were generally complete within 5h with silyl formates **2**. The coloration observed turned from purple to bright orange. Yields of silyl ethers were determined by ¹H NMR integration versus mesitylene as an internal standard or weighted after isolation and purification by column chromatography on silica gel.

3.2. Silylation of alcohols: general procedure for the scope of the reaction (GP2)

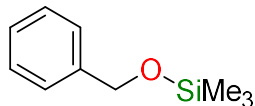
In a glovebox, a flame-dried flask equipped with a J-Young valve was charged with Fe(OAc)₂ (1.7 mg , 0.01 mmol, 2 mol%) and P(C₂H₄PPh₂)₃ (**II-4**) (6.7 mg , 0.01 mmol, 2 mol%) followed by CH₂Cl₂ (2 mL, *C* = 0.25 M). To the resulting white suspension were sequentially added the alcohol (0.5 mmol, 1 equiv.) and the silyl formate (0.6 mmol, 1.2 equiv. per hydroxyl group) reagents. The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 90 °C (oil temperature). A purple coloration appeared when heated. At this temperature, all the reactions were generally complete within 1h30 with silyl formates **II-2**. The coloration observed turned from purple to bright orange. Yields of silyl ethers were determined after isolation and purification by column chromatography on silica gel.

3.3. Silylation of carboxylic acids: general procedure (GP3)

In a glovebox, a flame-dried flask equipped with a J-Young valve was charged with Fe(OAc)₂ (1.7 mg , 0.01 mmol, 2 mol%) and P(C₂H₄PPh₂)₃ (**II-4**) (6.7 mg , 0.01 mmol, 1 mol%) followed by CH₂Cl₂ (2 mL, *C* = 0.25 M). To the resulting white suspension were sequentially added the carboxylic acid (0.5 mmol, 1 equiv.) and triethylsilyl formate **II-2a** (0.6 mmol, 1.2 equiv.). The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 90 °C (oil temperature). A purple coloration appeared when heated. The coloration observed turned from purple to bright orange. At this temperature, the reactions were complete within 45 min. Yields of silyl ethers were determined after isolation and filtration through a celite pad. No other purification has been achieved due to the sensitivity of the formed silyl ester towards moisture.

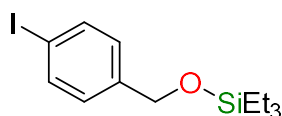
The formation of the known silyl benzoate **II-21a** was confirmed by ¹H and ¹³C NMR analysis.

3.4. Characterization of silyl ethers



Following the standard procedure GP1, **II-3a** is obtained in yield 95 % ¹H NMR Yield (determined with *ie* mesitylene). The analytical data are in agreement with those reported in the literature.^[1]

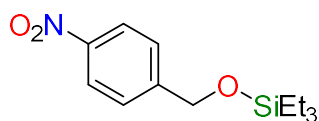
¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 7.27 (m, 5H), 4.68 (s, 2H), 0.12 (s, 9H).



Following the standard procedure GP2, **II-6a** is obtained as a colorless liquid in 94 % yield (162 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt). The analytical data are in agreement with those reported in the literature.^[10]

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 7.64 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.11 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.68 (s, 2H), 0.97 (t, *J* = 7.8 Hz, 9H), 0.65 (q, *J* = 7.7 Hz, 6H).

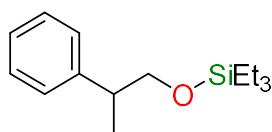
¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) δ 142.39, 138.02, 128.88, 92.57, 64.64, 7.12, 5.15, 1.38.



Following the standard procedure GP2, **II-7a** is obtained as colorless liquid in 91 % yield (121 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt). The analytical data are in agreement with those reported in the literature.^[9]

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 7.56 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 4.87 (s, 2H), 0.99 (t, *J* = 7.8 Hz, 9H), 0.82 – 0.56 (m, 6H).

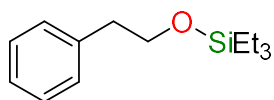
¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) δ 150.16, 127.23, 124.06, 64.35, 7.07, 5.08.



Following the standard procedure GP2, **II-8a** is obtained as colorless liquid in 99 % yield (126 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt). The analytical data are in agreement with those reported in the literature.^[11]

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 7.20 (m, 5H), 3.90 – 3.41 (m, 2H), 2.85 (dd, *J* = 13.3, 6.9 Hz, 1H), 1.26 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.91 (t, *J* = 7.8 Hz, 9H), 0.70 – 0.39 (m, 6H).

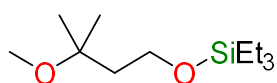
¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) δ 143.55, 127.01, 126.38, 125.05, 67.79, 41.73, 16.13, 5.25, 3.22.



Following the standard procedure GP2, **II-9a** is obtained as colorless liquid in 97 % yield (115 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt). The analytical data are in agreement with those reported in the literature.^[13]

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 7.19 (m, 5H), 3.79 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.78 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 0.92 (t, *J* = 7.9 Hz, 9H), 0.55 (q, *J* = 8.0 Hz, 6H).

¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) δ 140.15, 129.84, 128.85, 126.76, 64.92, 40.50, 7.09, 5.11.

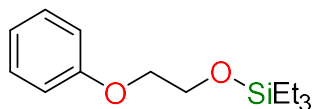


Following the standard procedure GP2, **II-10a** is obtained as colorless liquid in 87 % yield (101 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt).

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 3.70 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.11 (s, 3H), 1.71 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.12 (s, 6H), 0.97 (t, *J* = 7.6 Hz, 9H), 0.58 (dt, *J* = 8.5, 4.1 Hz, 6H).

¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) δ 73.91, 59.71, 49.06, 43.78, 25.57, 7.15, 5.15.

HRMS (ESI) *m/z* [M + H]⁺ calcd. for C₁₂H₂₀O₂Si⁺ 233.1931; found : 233.1931.

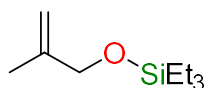


Following the standard procedure GP2, **II-11b** is obtained as colorless liquid in 99 % yield (125 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt).

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 7.21 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.88 (d, *J* = 8.0 Hz, 3H), 4.11 – 3.83 (m, 4H), 0.98 (t, *J* = 7.8 Hz, 9H), 0.64 (q, *J* = 7.8 Hz, 6H).

¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) δ 158.26, 128.16, 119.31, 113.25, 68.13, 60.69, 5.23, 3.32.

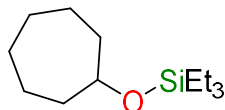
HRMS (ESI) *m/z* [M + Na]⁺ calcd. for C₁₄H₂₄O₂SiNa⁺ 275.1438; found : 275.1439.



Following the standard procedure GP2, **II-12a** is obtained as colorless liquid in 97 % yield (180 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt). The analytical data are in agreement with those reported in the literature.^[21]

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 5.04 – 4.63 (m, 2H), 4.03 (s, 2H), 1.67 (s, 3H), 0.97 (t, *J* = 7.8 Hz, 9H), 0.81 – 0.48 (m, 6H).

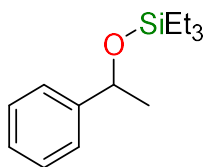
^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) δ 145.56, 109.25, 19.06, 7.11, 5.16.



Following the standard procedure GP2, **II-13a** is obtained as colorless liquid in 96 % yield (110 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt).

^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) δ 3.90 (dd, $J = 7.3, 3.4$ Hz, 1H), 2.01 – 1.24 (m, 12H), 0.96 (t, $J = 7.8$ Hz, 9H), 0.58 (q, $J = 7.8$ Hz, 6H).

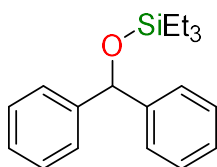
^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) δ 71.44, 36.95, 27.25, 21.43, 5.41, 3.79.



Following the standard procedure GP2, **II-14a** is obtained as colorless liquid in 98 % yield (116 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt). The analytical data are in agreement with those reported in the literature.^[16]

^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) δ 7.52 – 7.04 (m, 5H), 4.89 (q, $J = 6.2$ Hz, 1H), 1.37 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H), 0.91 (t, $J = 8.1$ Hz, 9H), 0.84 – 0.46 (m, 6H).

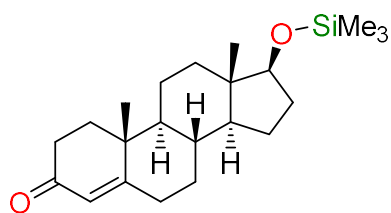
^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) δ 146.03, 126.92, 125.62, 124.08, 69.66, 25.96, 5.29, 3.66.



Following the standard procedure GP2, **II-15a** is obtained as colorless liquid in 73 % yield (108 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt). The analytical data are in agreement with those reported in the literature.^[17]

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 7.48 – 7.09 (m, 10H), 5.76 (s, 1H), 0.88 (t, $J = 7.8$ Hz, 9H), 0.57 (q, $J = 7.7$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 146.23, 129.14, 127.94, 127.33, 7.79, 5.85.

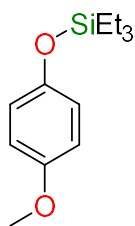


Following the standard procedure GP2, **II-16b** is obtained as white powder in 92 % yield (165 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt).

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 5.59 (s, 1H), 3.58 (m, 2H), 1.89 (m, 14H), 1.20 (s, 3H), 1.12 – 0.78 (m, 4H), 0.75 (s, 3H), 0.06 (s, 9H).

¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) δ 195.30, 167.91, 122.75, 80.52, 53.42, 49.26, 41.92, 37.52, 35.86, 35.00, 34.79, 32.75, 31.49, 30.85, 29.81, 22.38, 19.69, 15.74, 9.80, -1.61.

HRMS (ESI) *m/z* [M + H]⁺ calcd. for C₁₄H₂₅O₂Si⁺ 361.2557; found : 361.2557.

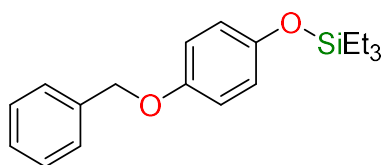


Following the standard procedure GP2, **II-17a** is obtained as colorless liquid in 96 % yield (146 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt).

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 6.74 (s, 4H), 3.68 (s, 3H), 0.99 (t, *J* = 7.7 Hz, 9H), 0.74 (q, *J* = 7.7 Hz, 6H).

¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) δ 155.38, 150.07, 121.02, 115.11, 55.55, 6.98, 5.63.

HRMS (ESI) *m/z* [M + H]⁺ calcd. for C₁₃H₂₃O₂Si⁺ 239.1462; found : 239.1461.

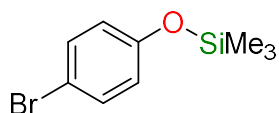


Following the standard procedure GP2, **II-18a** is obtained as colorless liquid in 90 % yield (140 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt).

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 7.35 (m, 5H), 6.79 (q, *J* = 9.2 Hz, 4H), 4.96 (s, 2H), 0.99 (t, *J* = 7.7 Hz, 9H), 0.72 (q, *J* = 7.7 Hz, 6H).

^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) δ 152.72, 148.47, 136.95, 127.20, 126.46, 126.29, 119.20, 114.34, 69.05, 5.14, 3.79.

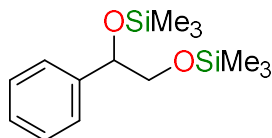
HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Si}^+$ 315.1775; found : 315.1775.



Following the standard procedure GP2, **II-19b** is obtained as colorless liquid in 84 % yield (104 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt). The analytical data are in agreement with those reported in the literature.^[5]

^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) δ 7.33 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.76 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 0.24 (s, 9H).

^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) δ 155.58, 133.15, 122.75, 114.39, 0.01.

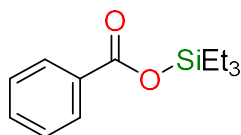


Following the standard procedure GP2, **II-20b** is obtained as colorless liquid in 91 % yield (121 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt). The analytical data are in agreement with those reported in the literature.^[9]

Colorless oil

^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) δ 7.27 (m, 5H), 4.72 (t, $J = 5.9$ Hz, 1H), 3.56 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H), 0.06 (m, 18H).

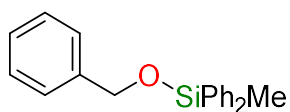
^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) δ 143.18, 128.48, 127.77, 126.94, 76.62, 69.81, 0.19, -0.57.



Following the standard procedure GP3, **II-21a** is obtained as orange oil in 97 % yield (230 mg).

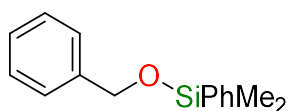
^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) δ 8.04 (dd, $J = 8.3, 1.4$ Hz, 2H), 7.72 – 7.37 (m, 3H), 1.26 – 0.68 (m, 15H).

^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) δ 164.77, 131.81, 130.51, 128.96, 127.26, 5.08, 3.48.



Following the standard procedure GP1, **II-3e** is obtained in yield 95 % ¹H NMR Yield (determined with *ie* mesitylene). The analytical data are in agreement with those reported in the literature.^[19]

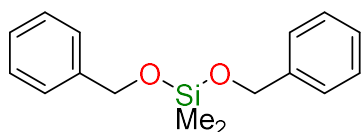
¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 7.81 – 7.47 (m, 4H), 7.50 – 7.17 (m, 10H), 4.78 (s, 2H), 0.63 (s, 3H).



Following the standard procedure GP2, **II-3f** is obtained as colorless liquid in 99 % yield (240 mg) (95:5 petroleum ether/AcOEt). The analytical data are in agreement with those reported in the literature.^[19]

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 7.73 – 7.44 (m, 2H), 7.44 – 7.13 (m, 8H), 4.71 (s, 2H), 0.39 (s, 6H).

¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) δ 142.08, 138.60, 134.30, 133.79, 130.35, 128.84, 128.60, 128.48, 127.63, 127.07, 65.46, -1.55.

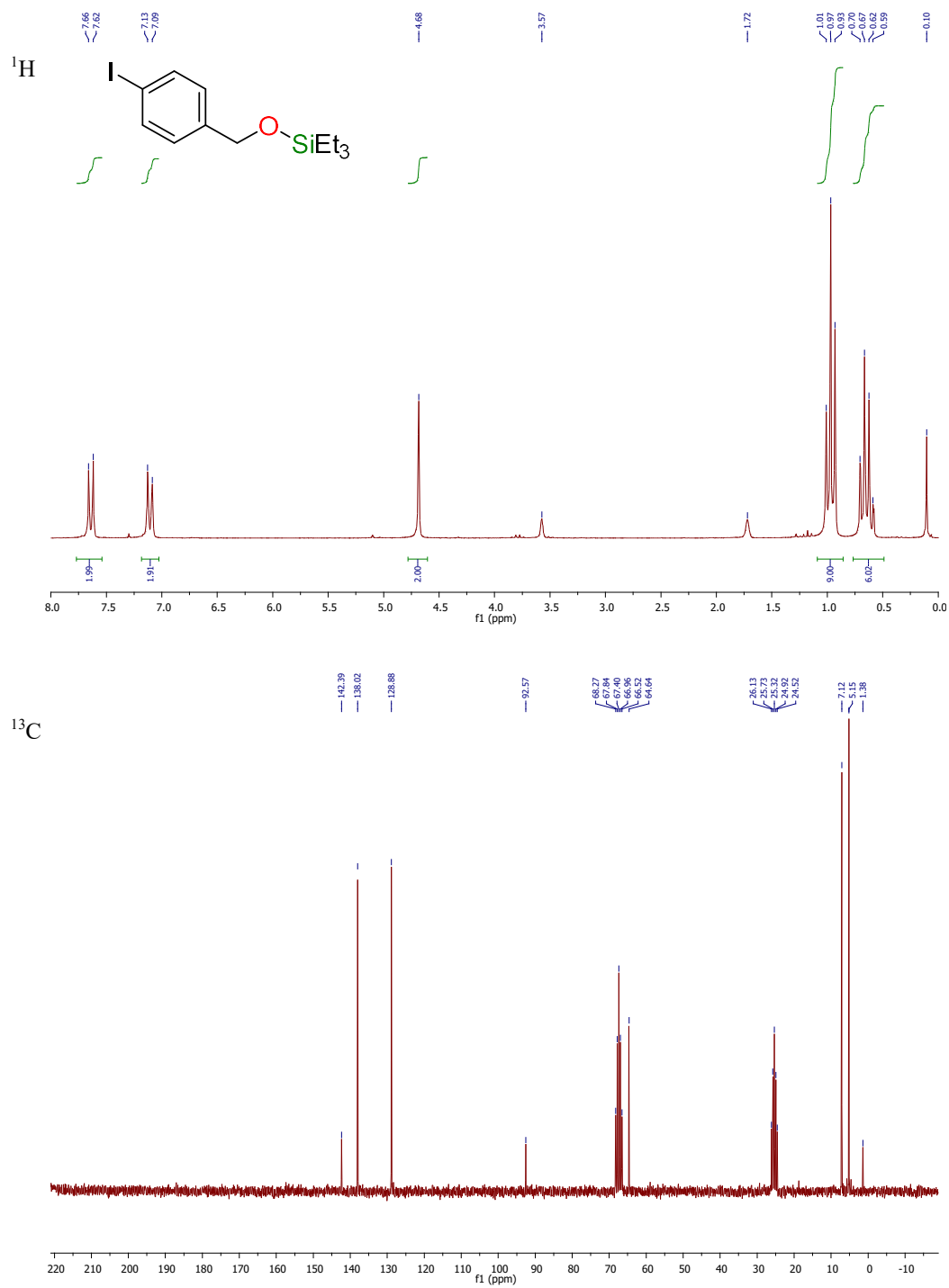


Following the standard procedure GP2, **II-3g** is obtained as colorless liquid in 85 % yield (61 mg).

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 7.30 – 7.10 (m, 10H), 4.76 (s, 4H), 0.16 (s, *J* = 0.7 Hz, 6H).

¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) δ 141.73, 128.67, 127.49, 126.96, 64.78, -3.24.

3.5. NMR spectra of isolated silyl ethers

Figure V-23: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-6a in d₈-THF

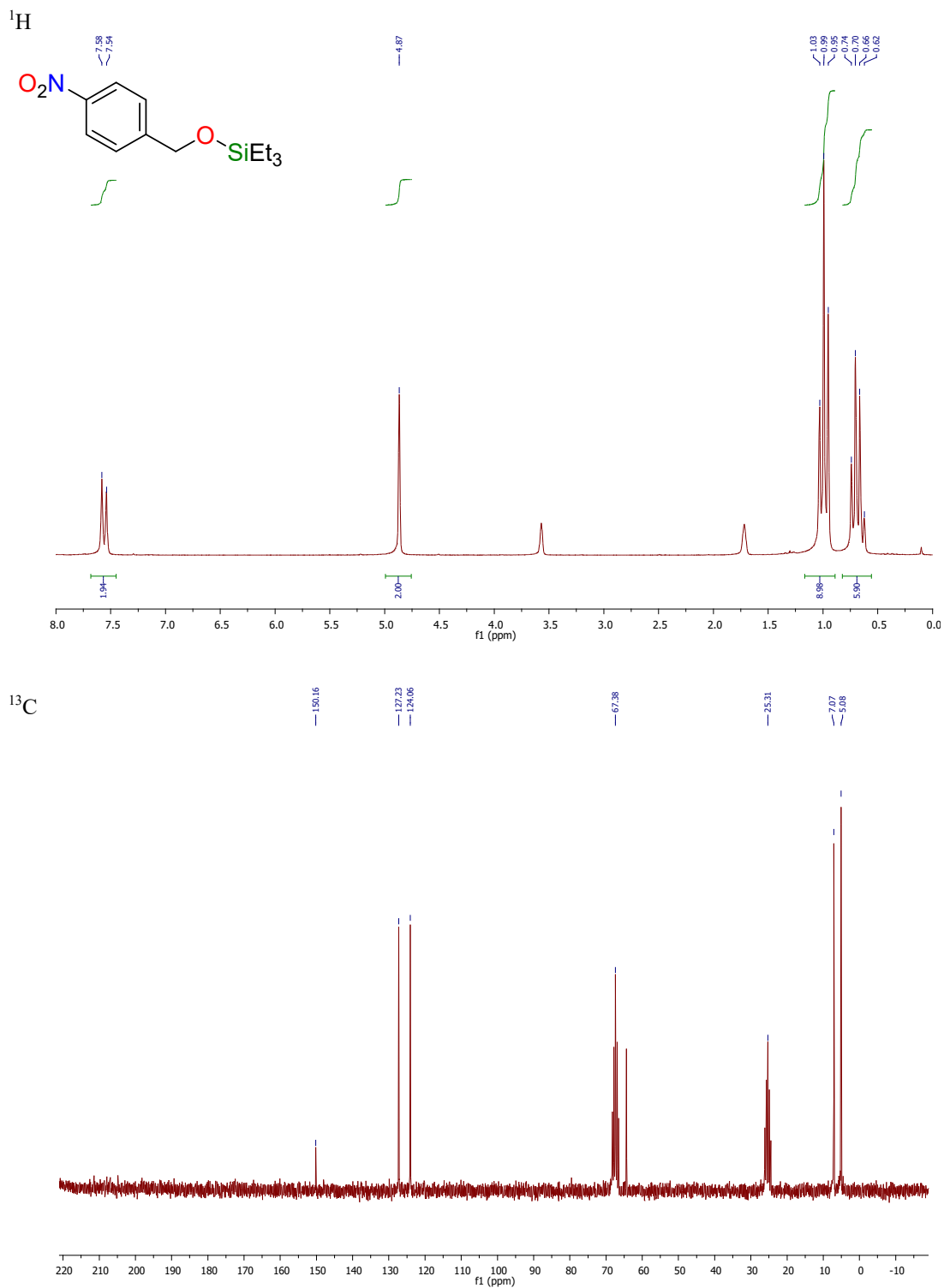


Figure V-24: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-7a in d₈-THF

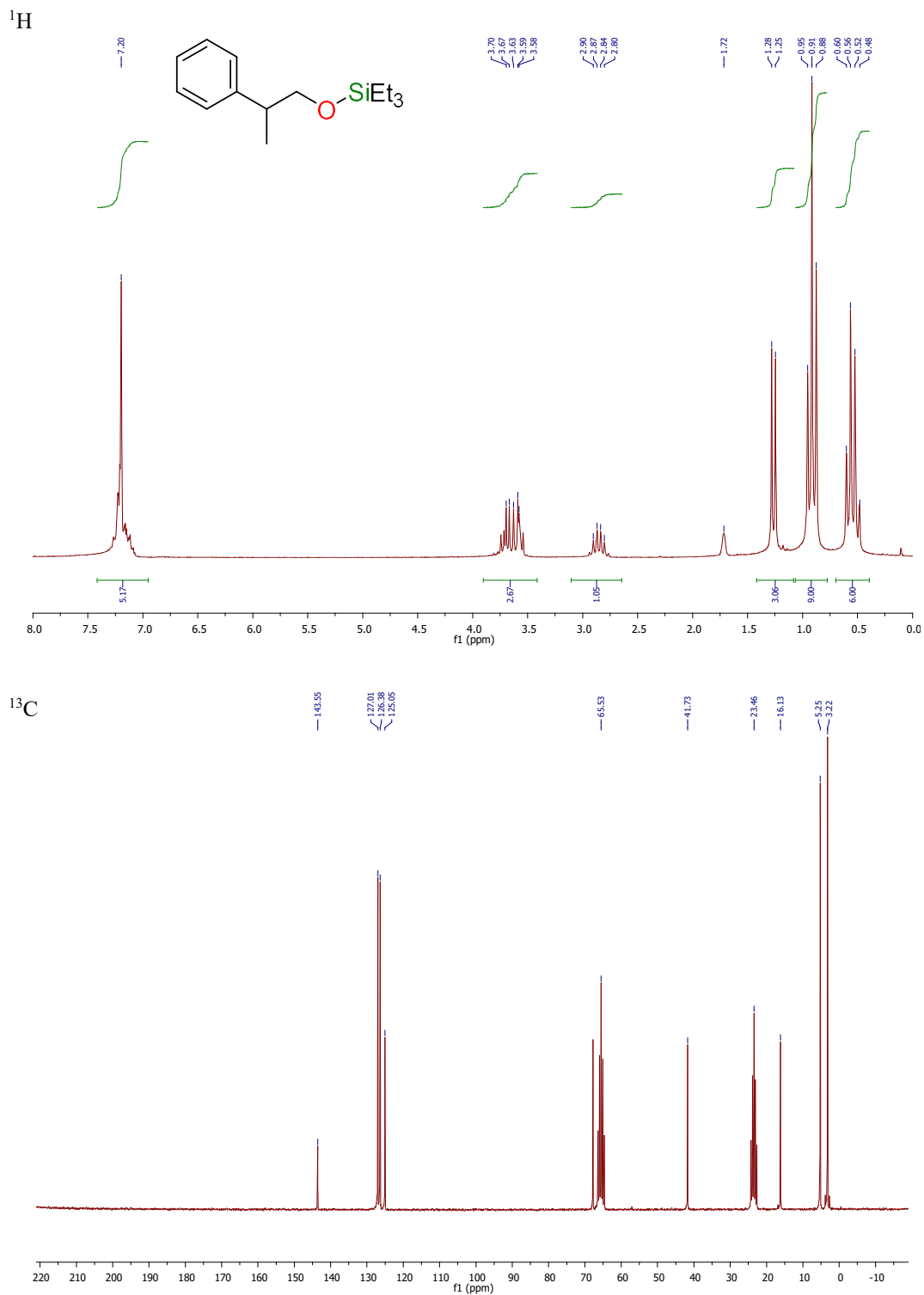


Figure V-25: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-8a in d₈-THF

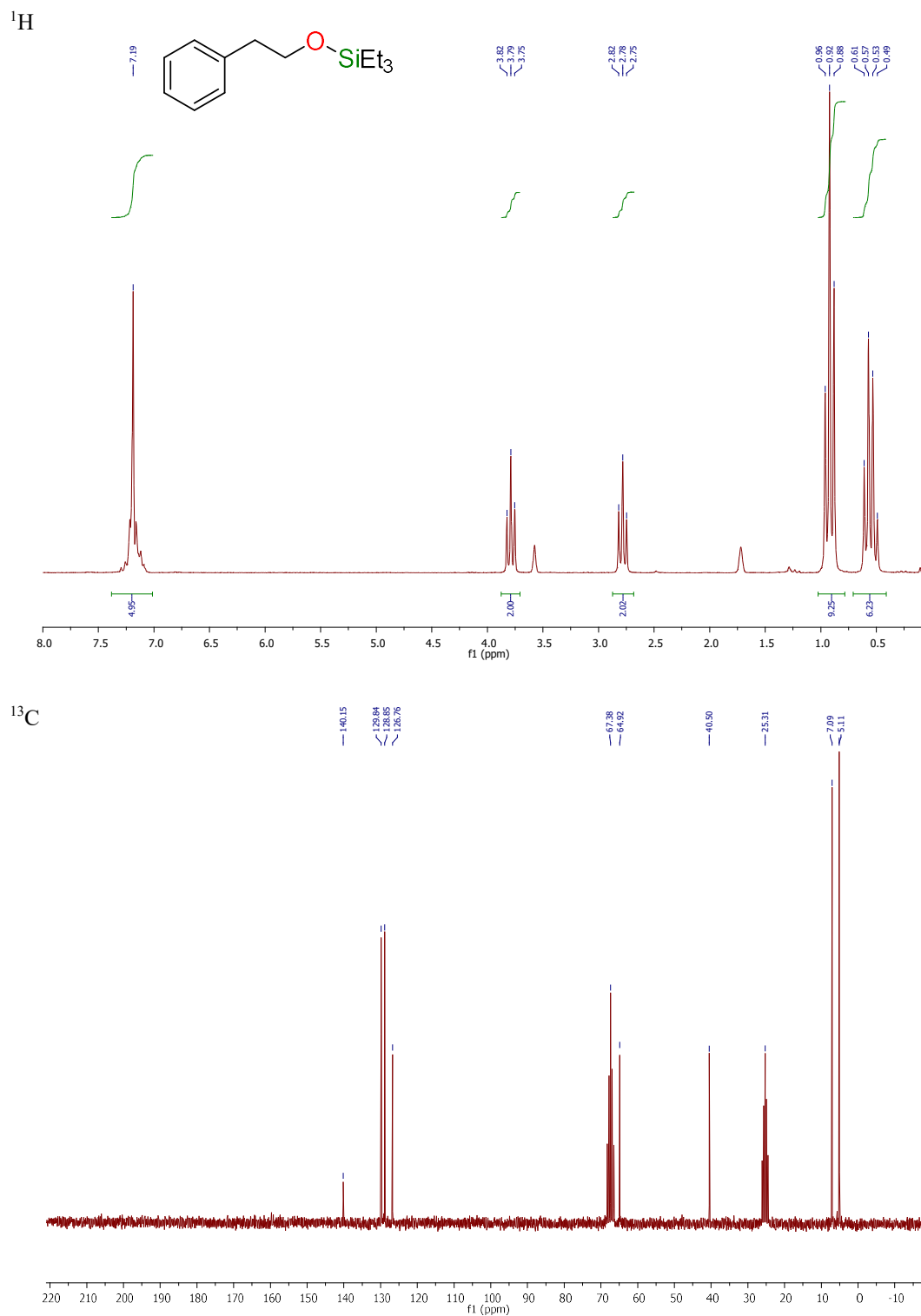


Figure V-26: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-9a in d₈-THF

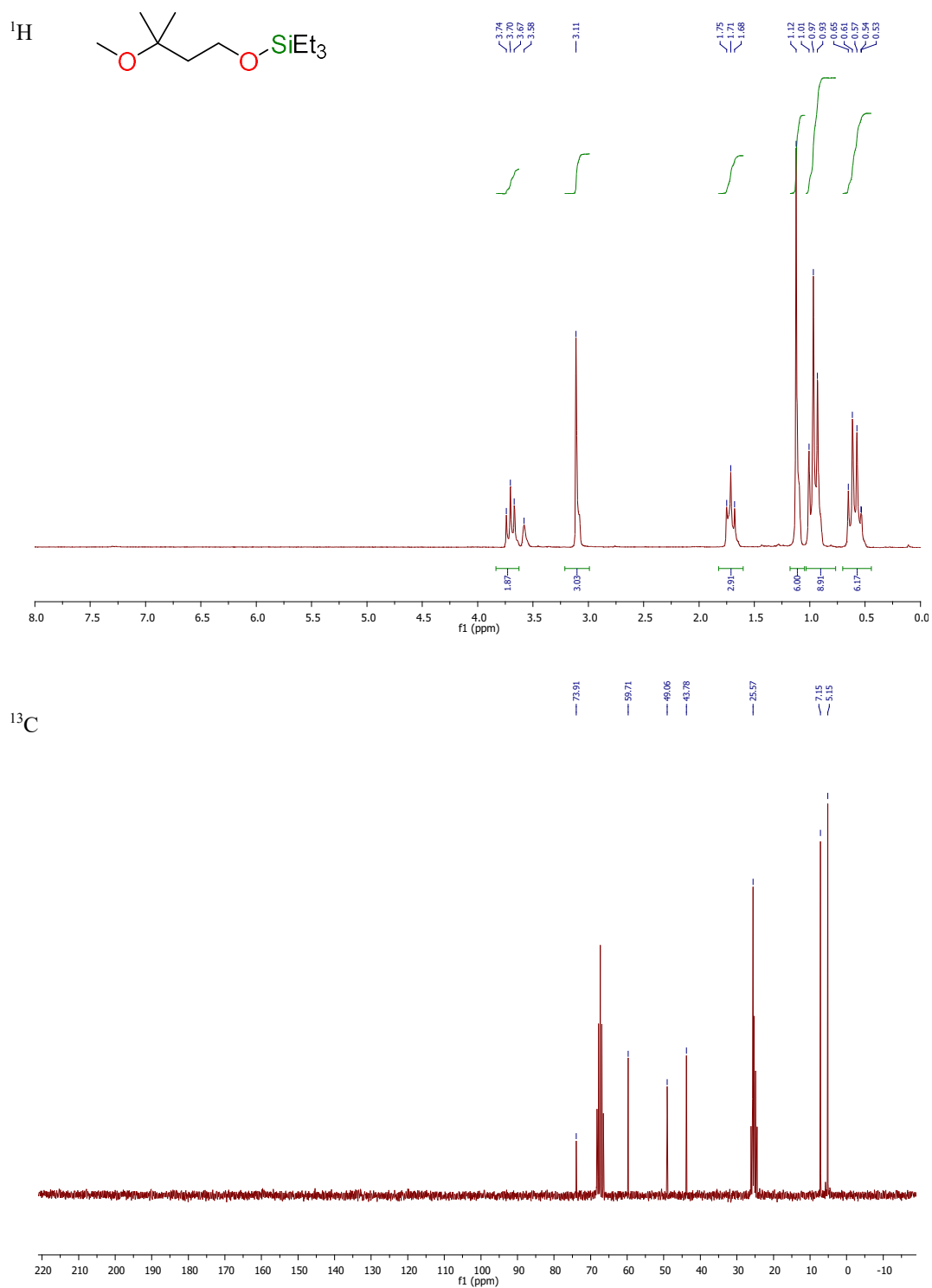


Figure V-27: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-10a in d₈-THF

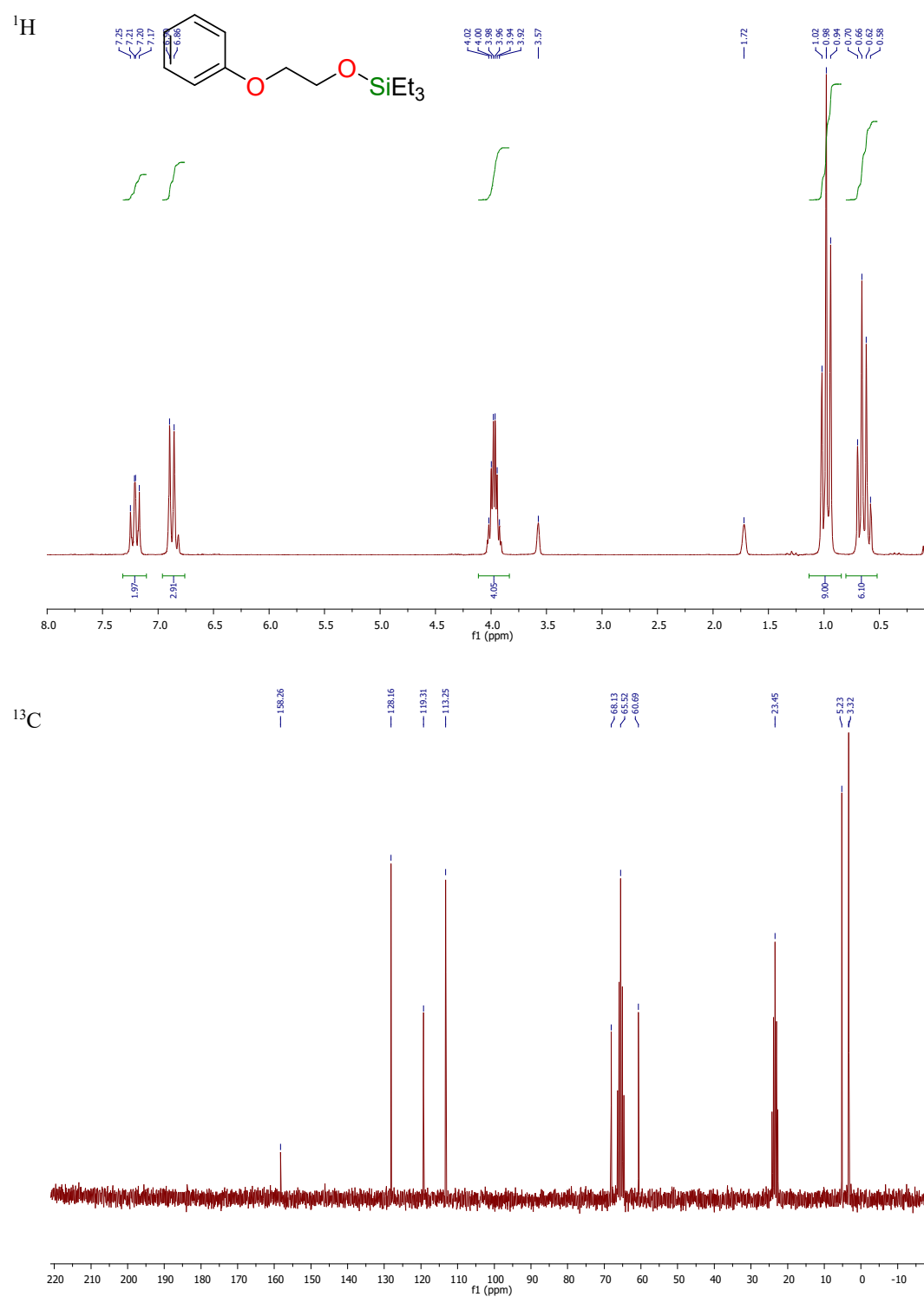


Figure V-28: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-11b in d₈-THF

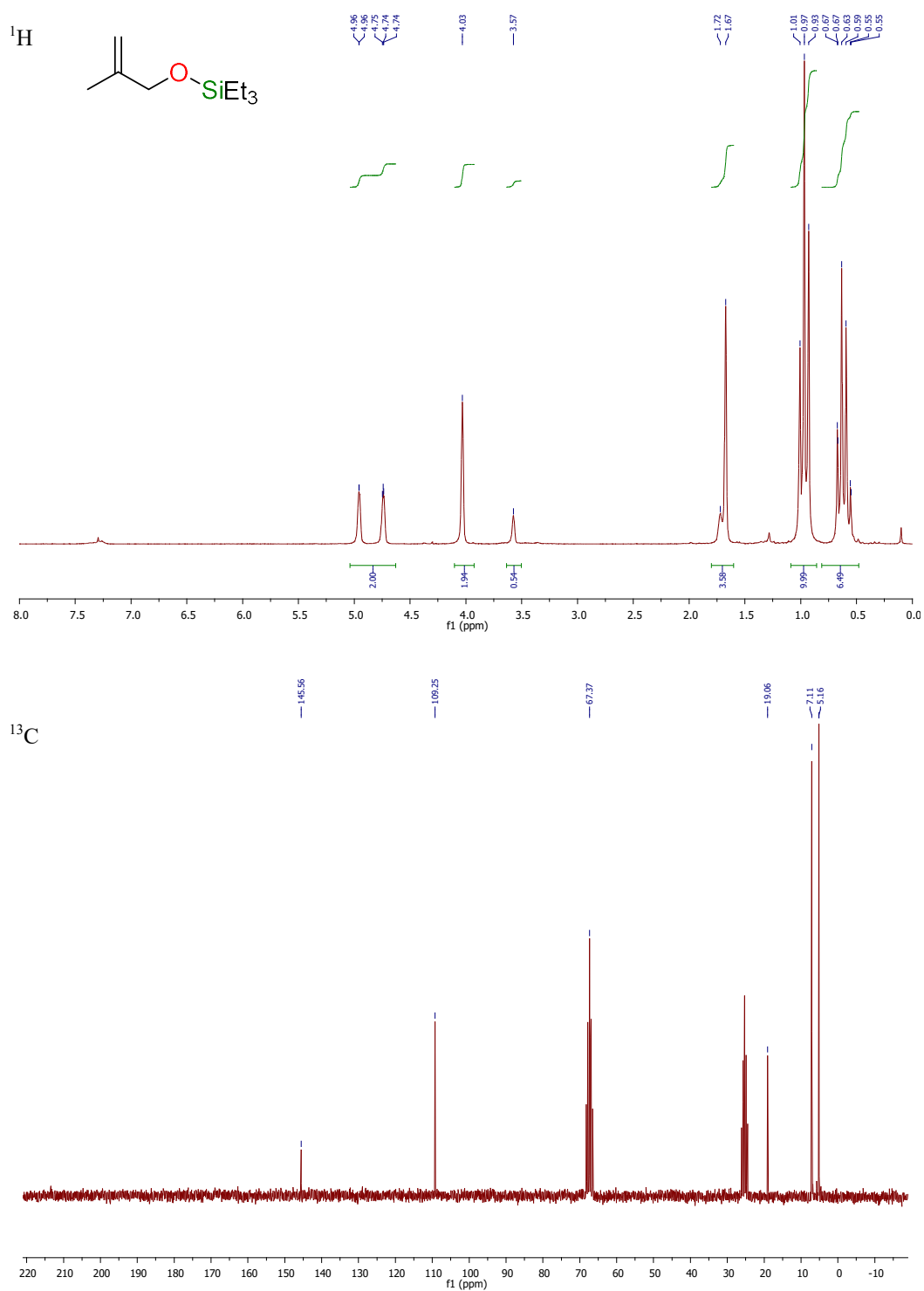


Figure V-29: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-12a in d₈-THF

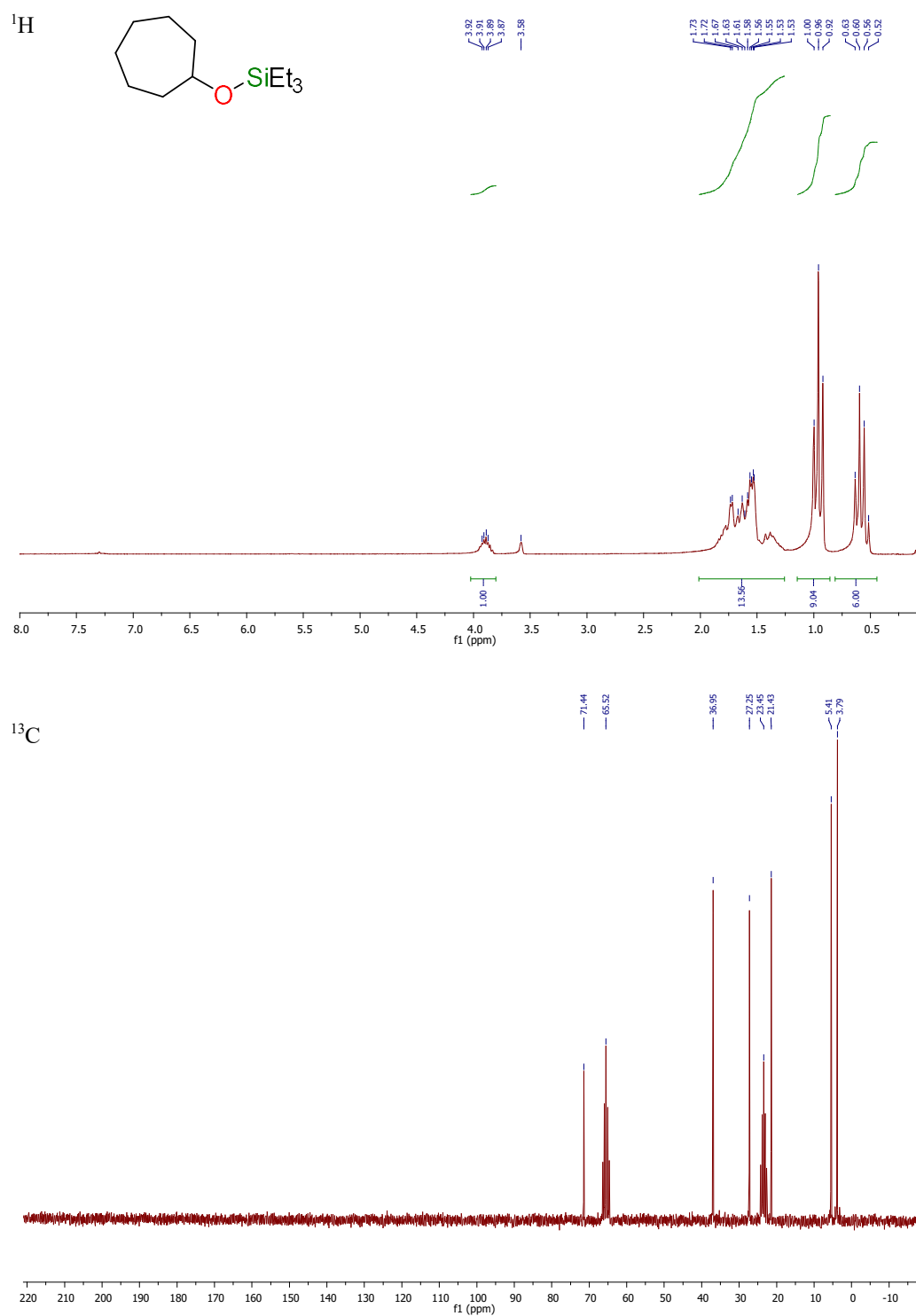


Figure V-30: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-13a in d₈-THF

Partie V : Partie expérimentale

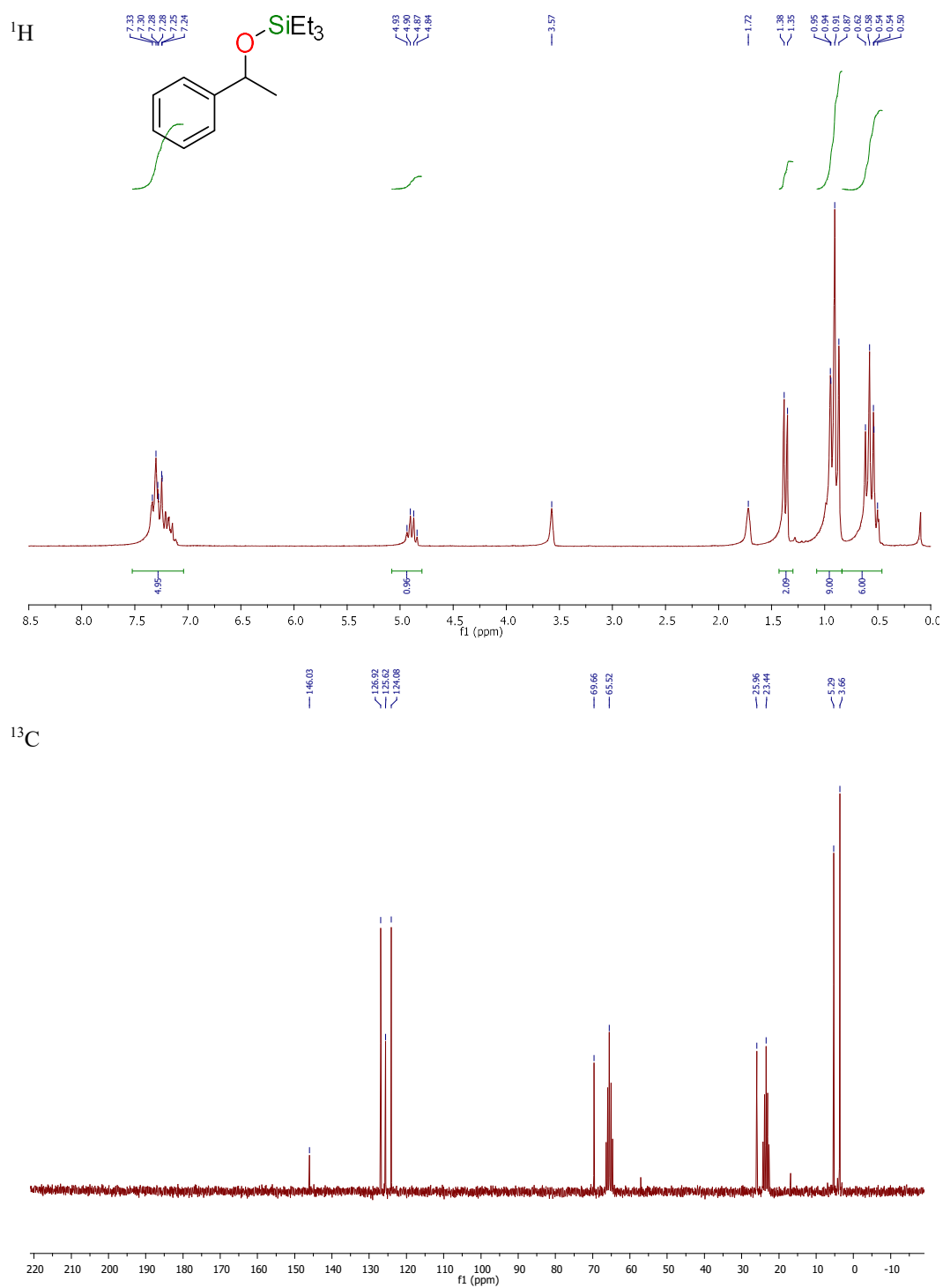


Figure V-31: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-14a in d₈-THF

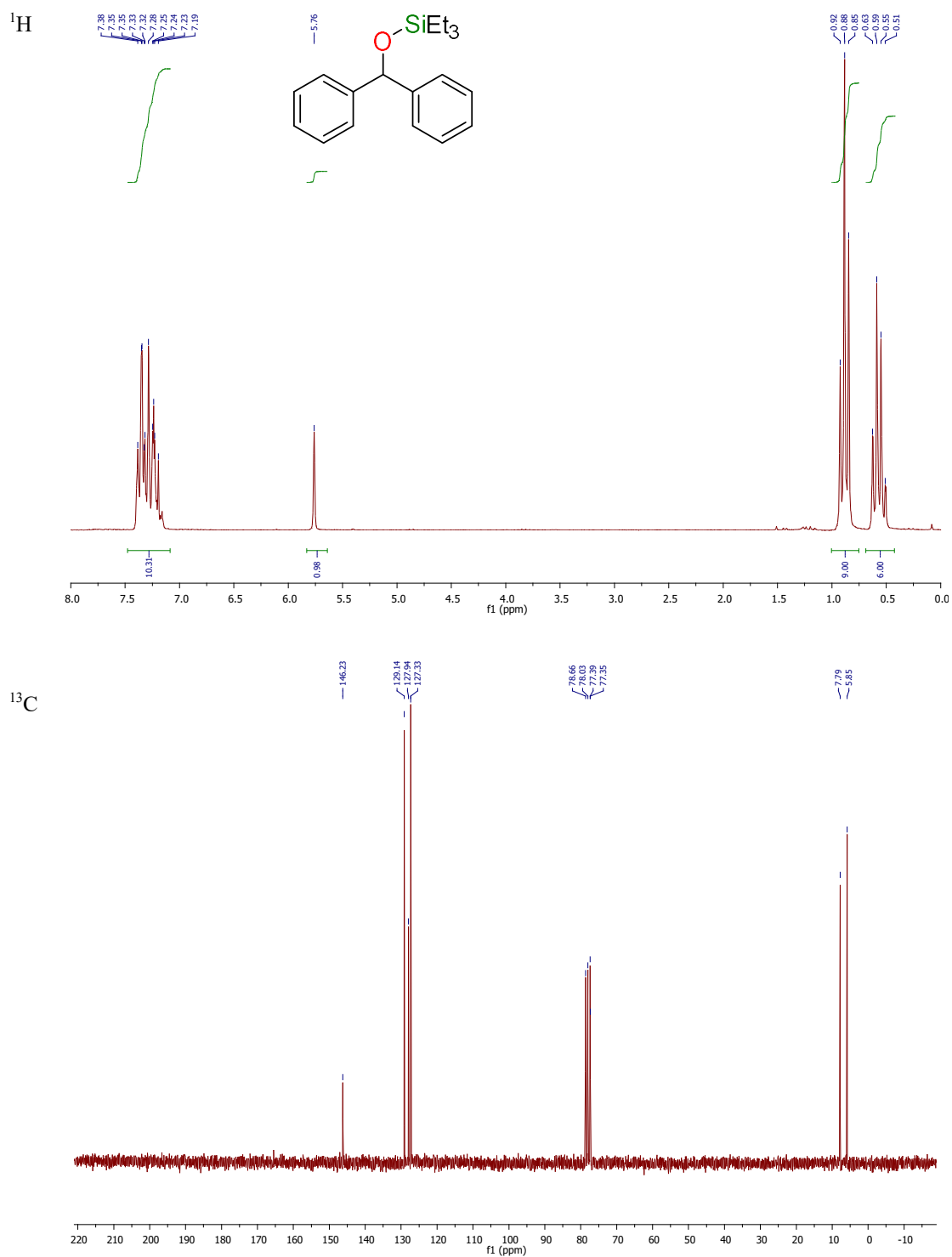


Figure V-32: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-15a in CDCl₃

Partie V : Partie expérimentale

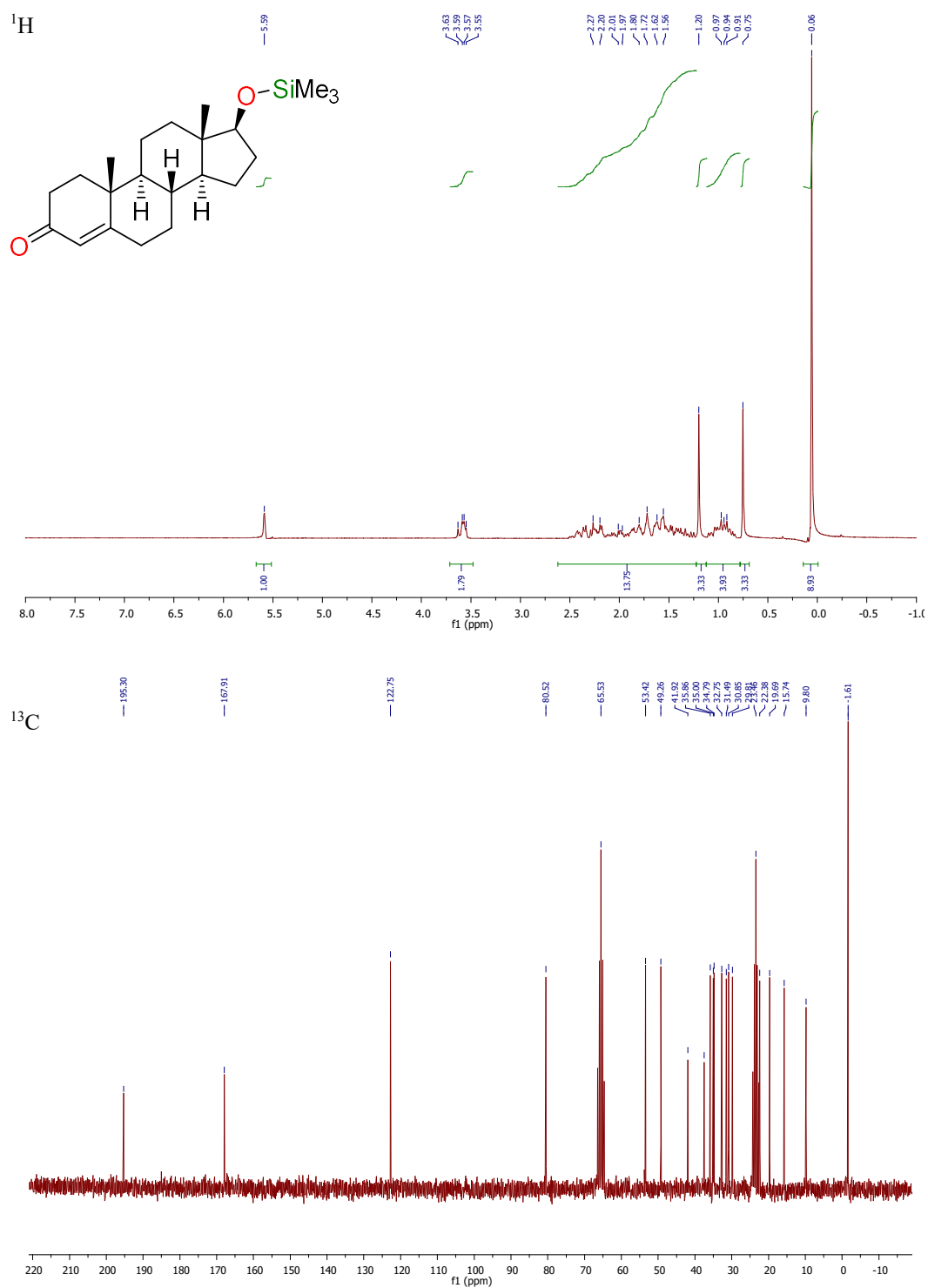


Figure V-33: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-16b in d₈-THF

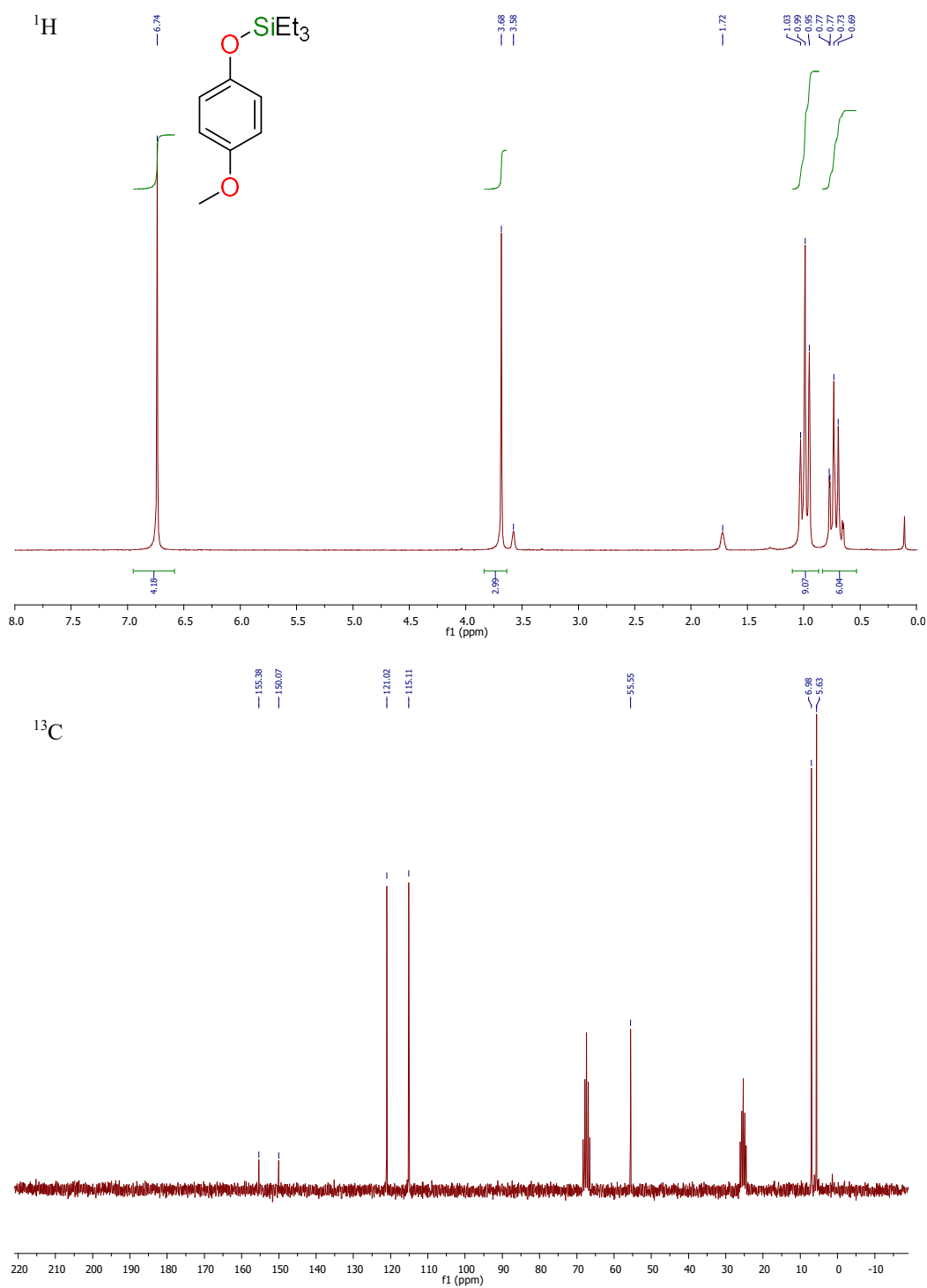


Figure V-34: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-17a in d₈-THF

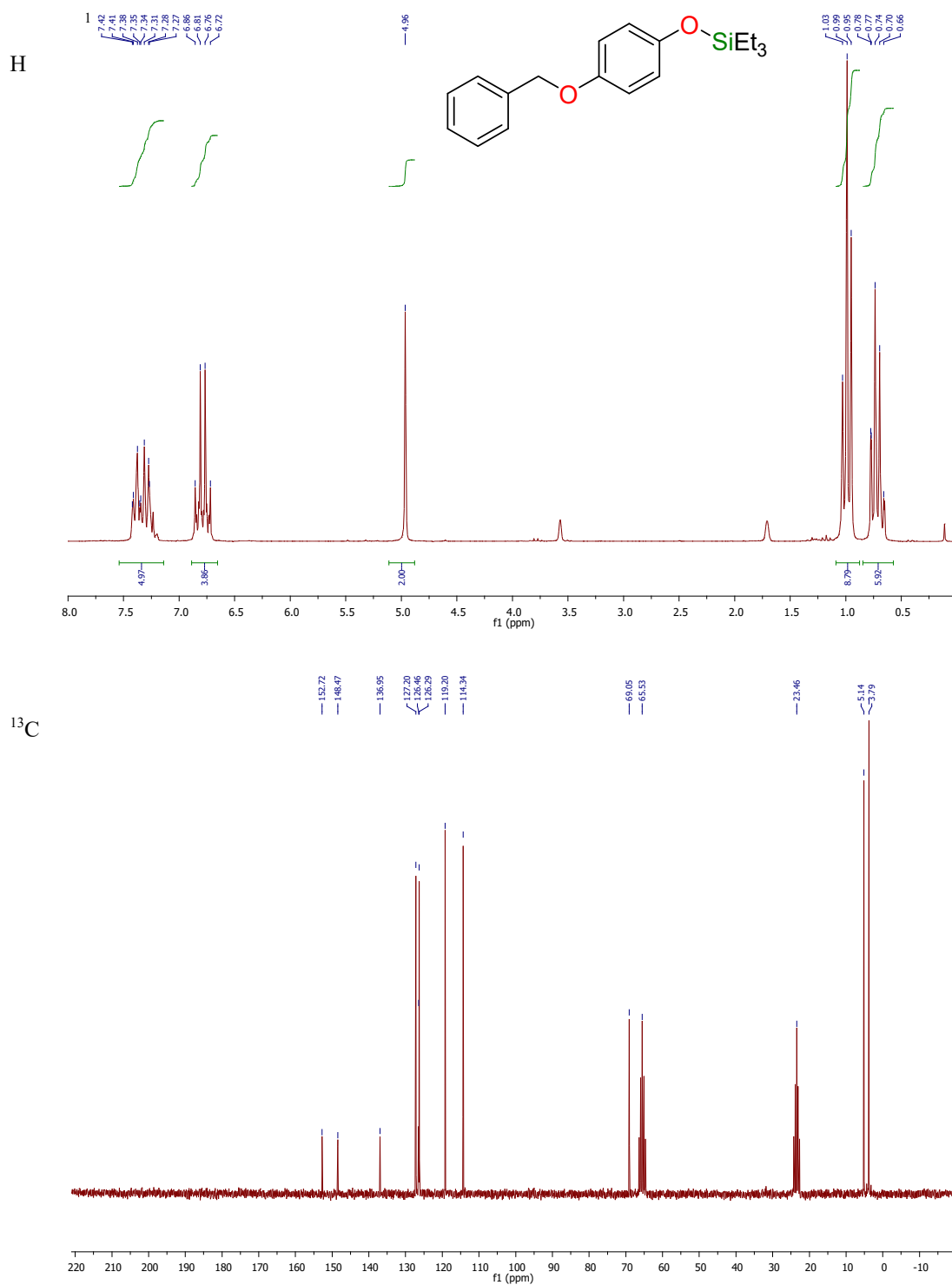


Figure V-35: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-18a in d₈-THF

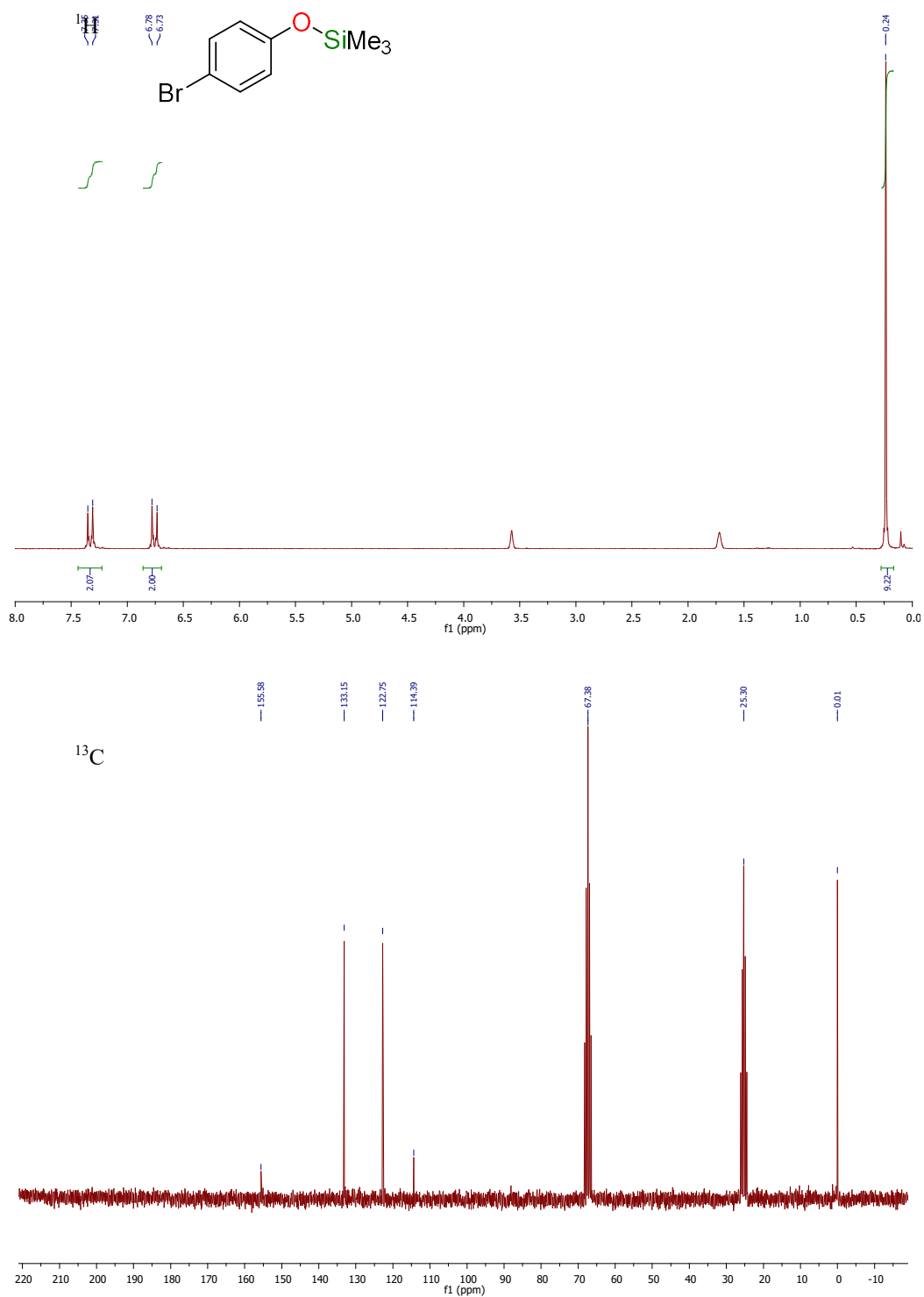


Figure V-36: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-19b in d₈-THF

Partie V : Partie expérimentale

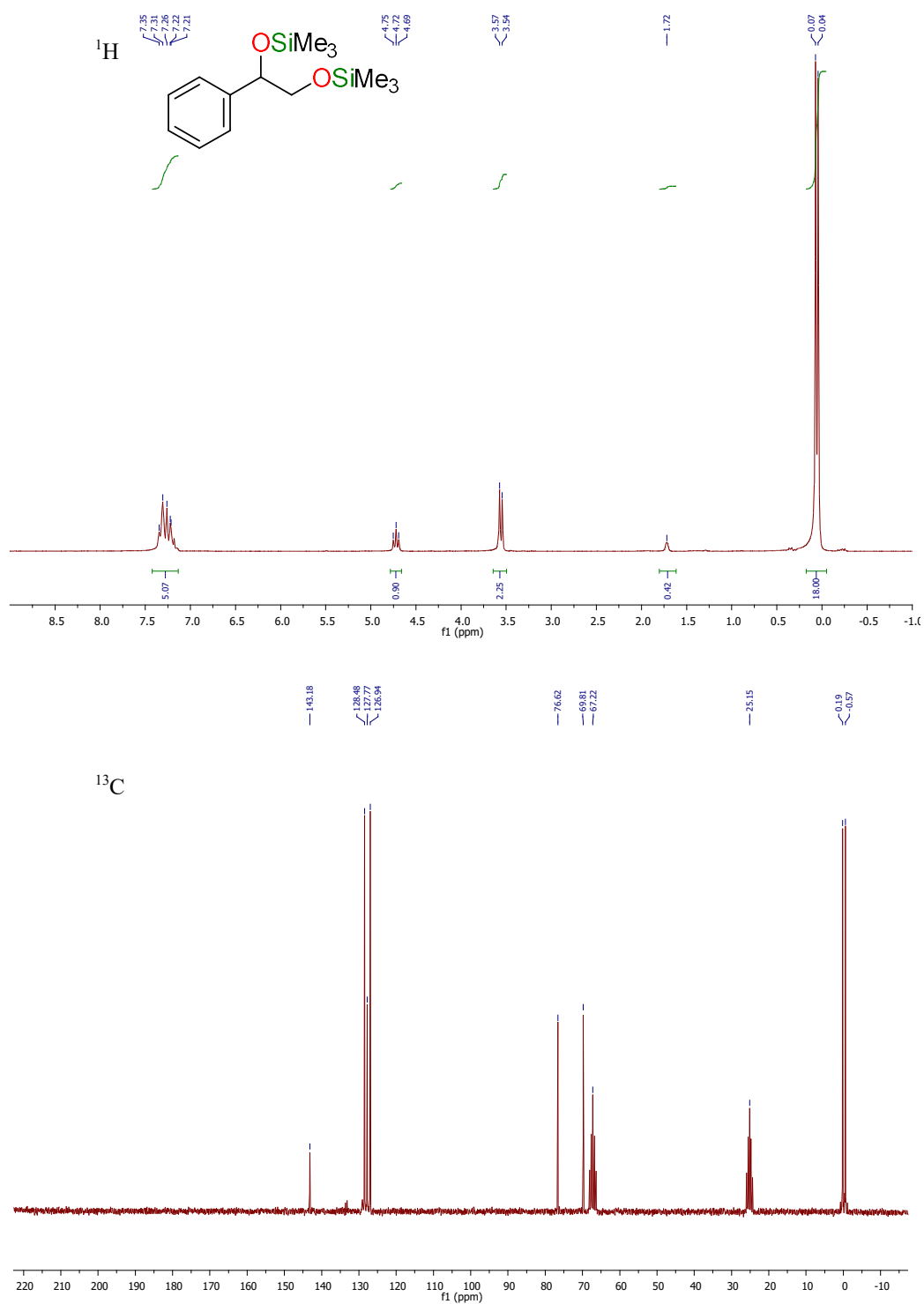


Figure V-37: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-20b in d₈-THF

Partie V : Partie expérimentale

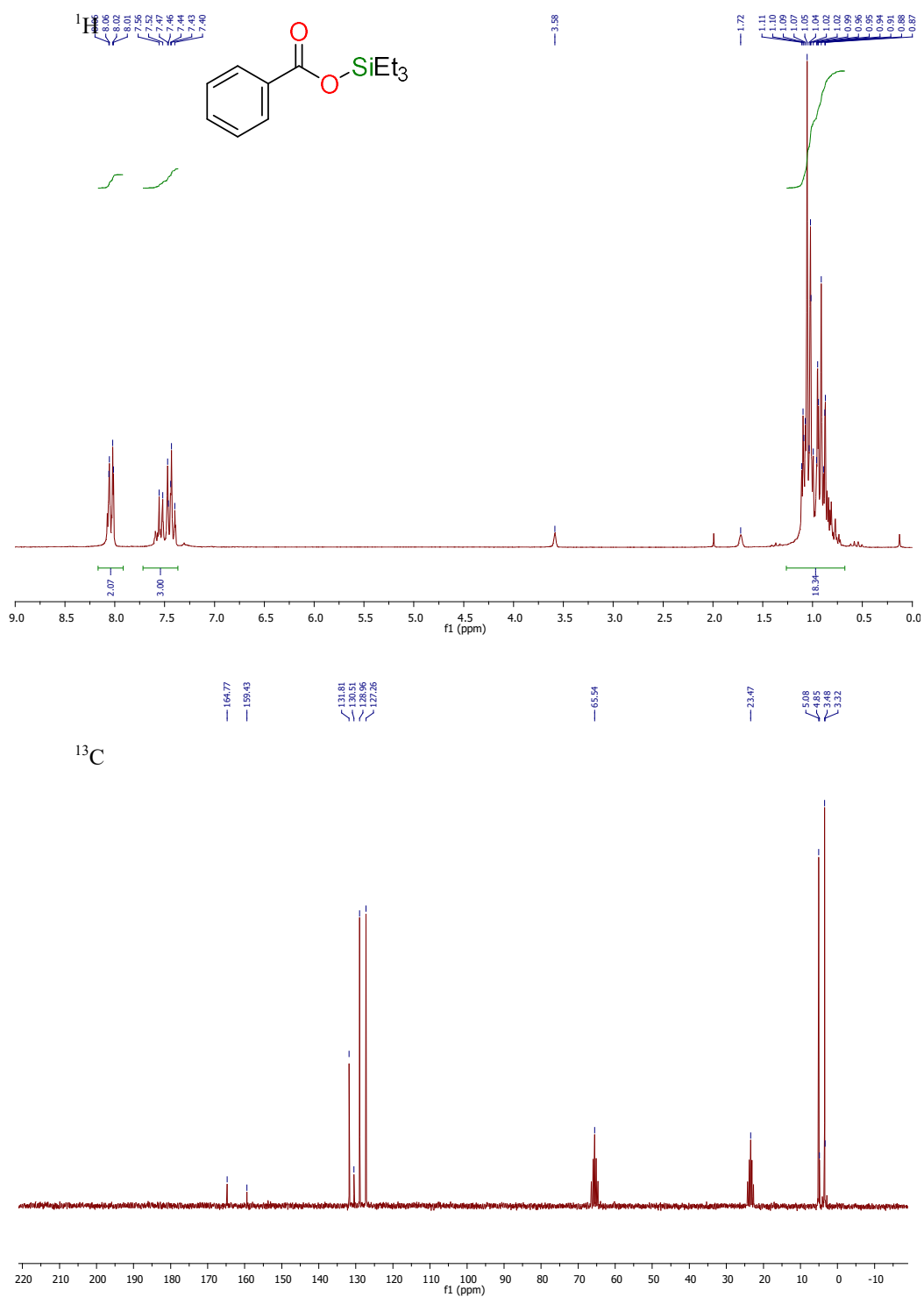


Figure V-38: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-21a in d₈-THF

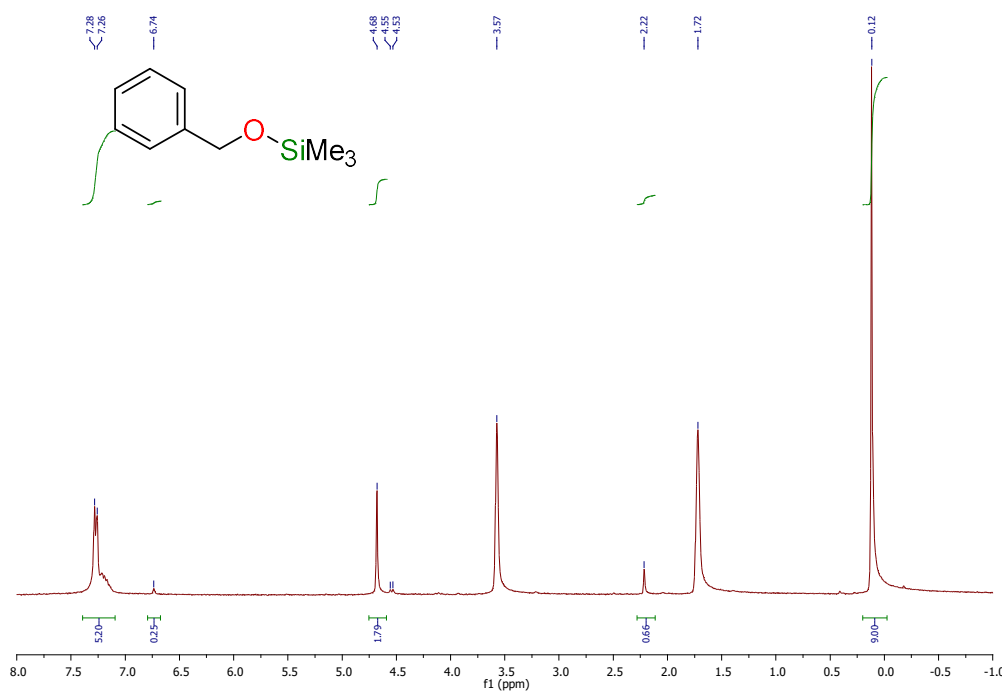


Figure V-39: ^1H NMR spectrum of II-3b in d_8 -THF

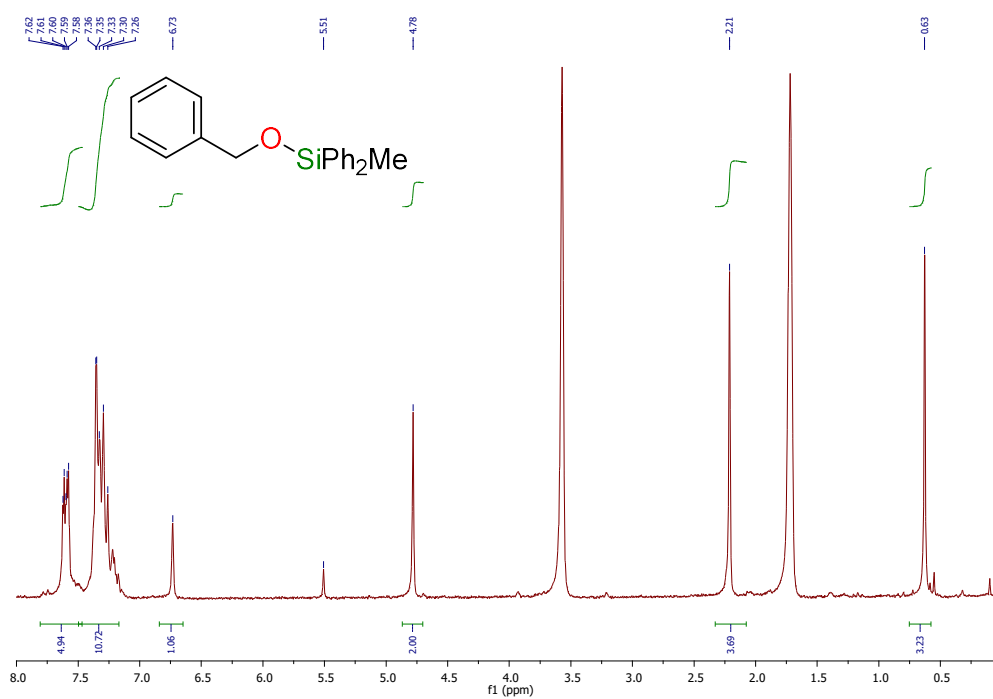


Figure V-40: ^1H NMR spectrum of II-3e in d_8 -THF

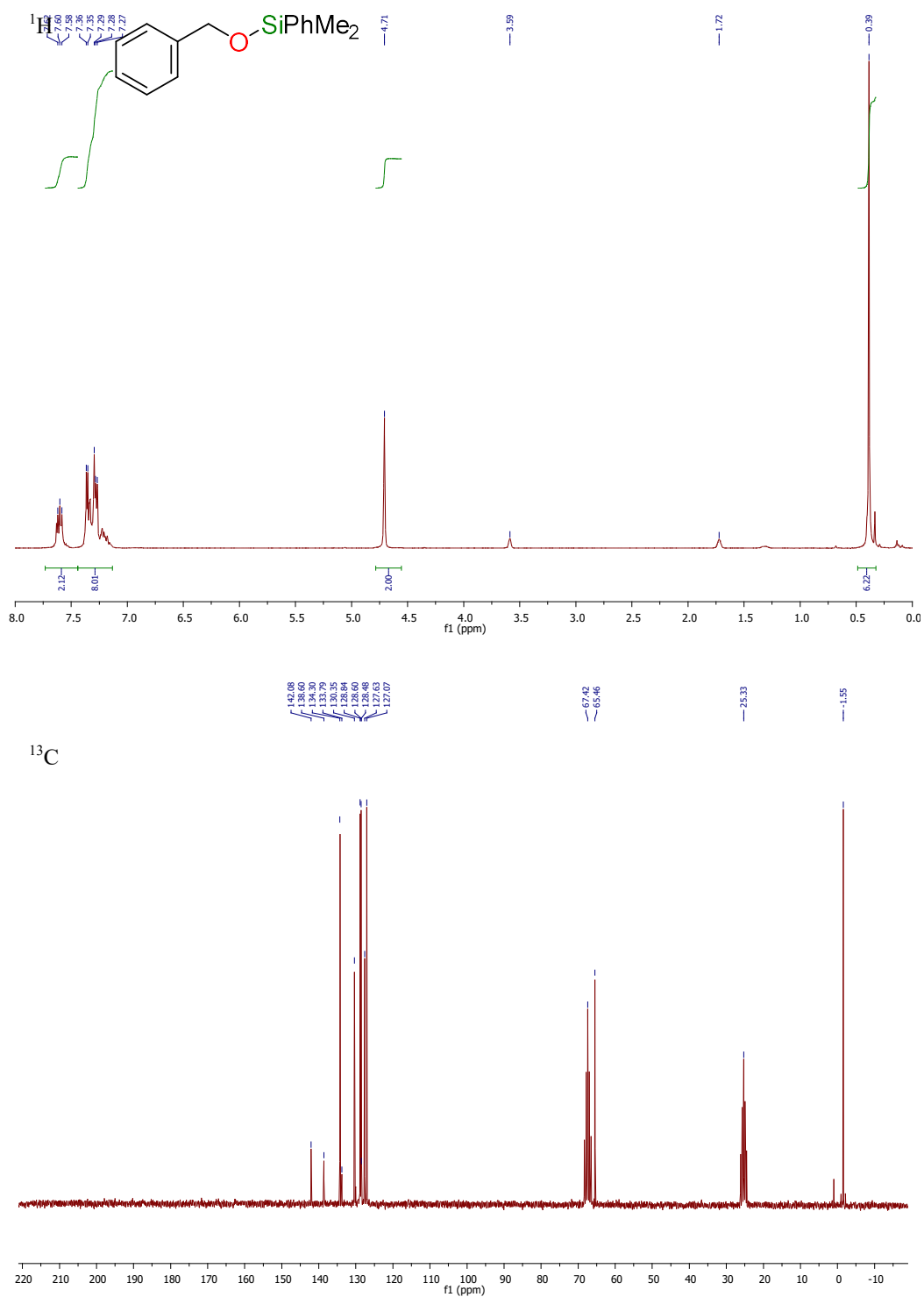


Figure V-41: ¹H NMR spectrum of II-3f in d₈-THF

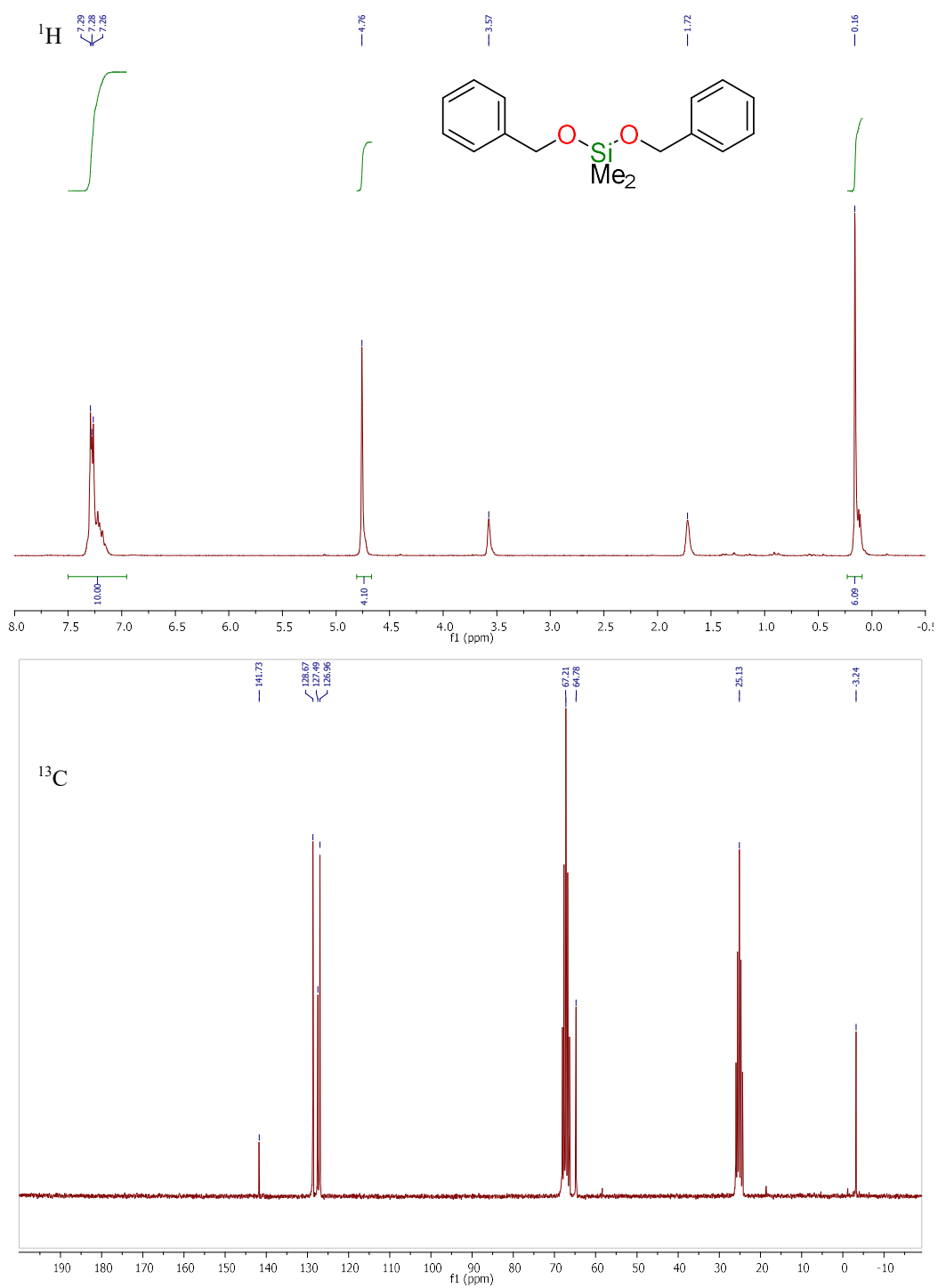


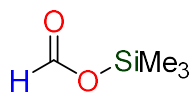
Figure V-42: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-3g in d_8 -THF

4. Synthesis of silyl formates II-2

4.1. Procedure for the preparation of silyl formates

In a glovebox, a flame-dried round bottom flask equipped with a Solv-seal connection and a J-Young valve was charged with sodium formate (42 mmol, 1.4 equiv.) and suspended in diethyl ether (30 mL, $C = 1$ M). To the resulting suspension was added the silyl chloride (30 mmol, 1 equiv.). The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 90 °C (oil temperature). Unless otherwise stated, the reactions were generally complete within 15 h. The mixture was then filtered over a sintered glass funnel and the solvent removed by distillation under vacuum at 0 °C. No other purification was needed. The formation of silyl formate was confirmed by ^1H , ^{13}C NMR and elemental analysis.

4.2. Characterization of silyl formates



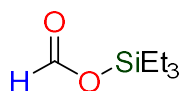
Colorless liquid

82 % isolated yield (4.1 g). It has been found that heating the reaction mixture at 50 °C (below the boiling point of the corresponding silyl chloride) was essential to obtain a significant conversion within 15 h. Moreover, removal of the solvent must be carried out at -20 °C to avoid the evaporation of the silyl formate under vacuum.

^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) δ 8.01 (s, 1H), 0.28 (s, 9H).

^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) δ 161.25, -0.50.

Elemental Analysis: calcd (%) for $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Si}$ (118.2 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 40.64, H 8.53, found: C 40.79, H 8.50.



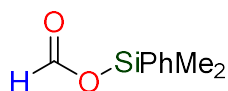
Colorless liquid

94 % isolated yield (9.4 g). The evaporation of the solvent must be carried out at 0 °C to avoid evaporation of the silyl formate under vacuum.

^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) δ 8.06 (s, 1H), 0.99 (t, $J = 7.6$ Hz, 9H), 0.86 – 0.71 (m, 6H).

^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) δ 161.30, 6.67, 5.16.

Elemental Analysis: calcd (%) for $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$ (160.3 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 52.45, H 10.06, found: C 52.54, H 9.61.



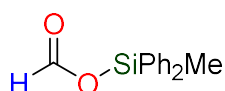
Colorless liquid

99 % isolated yield (4.95 g). Full conversion reached after 48 h at 90 °C.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, *d*₈-THF) δ (s, 1H), 7.70 – 7.57 (m, 2H), 7.44 – 7.24 (m, 3H), 0.55 (s, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, *d*₈-THF) δ 159.44, 134.30, 132.50, 129.11, 126.79, -3.37.

Elemental Analysis: calcd (%) for C₉H₁₂O₂Si (180.3 g.mol⁻¹): C 59.96, H 6.71, found: C 59.40, H 6.68.



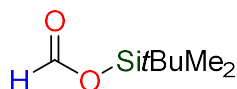
Colorless liquid

98 % isolated yield (4.9 g). Full conversion reached after 48 h at 90 °C.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, *d*₈-THF) δ 8.18 (s, 1H), 7.71 – 7.56 (m, 4H), 7.38 (m, 6H), 0.85 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, *d*₈-THF) δ 160.88, 135.09, 134.47, 130.99, 128.53, -2.64.

Elemental Analysis: calcd (%) for C₁₄H₁₄O₂Si (243.3 g.mol⁻¹): C 69.39, H 5.82, found: C 69.03, H 5.67.



Colorless liquid

92 % isolated yield (4.6 g). The evaporation of solvent must be done under 0 °C to avoid evaporation of the silyl formate under vacuum.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, *d*₈-THF) δ 8.09 (s, 1H), 0.93 (s, 9H), 0.28 (s, 6H).

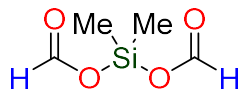
$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, *d*₈-THF) δ 161.24, 25.54, 17.84, -4.63.

Elemental Analysis: calcd (%) for C₇H₁₆O₂Si (160.3 g.mol⁻¹): C 52.45, H 10.06, found: C 52.75, H 9.96.

4.3. Procedure for the preparation of II-2g

In a glovebox, a flame-dried round bottom flask equipped with a Solv-seal connection and a J-Young valve was charged with sodium formate (5.8 g, 85 mmol, 3 equiv.) and dissolved in diethyl ether (30 mL, *C* = 1 M). To the resulting heterogeneous solution was added the diethylsilyl chloride (4.3 mL, 28,4 mmol, 1 equiv.). The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 90 °C (oil temperature). At this temperature, the reactions were complete within 48 h. The mixture was then filtered and the solvent removed by distillation under vacuum at 0°C. No other purifications were needed.

The formation of silyl formate **II-2g** was confirmed by ^1H , ^{13}C NMR and elemental analysis.



Colorless liquid

94 % isolated yield (4.7 g)

^1H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 8.06 (s, 2H), 0.50 (s, 9H).

^{13}C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) δ 160.23, -1.73.

Elemental Analysis: calcd (%) for $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{Si}$ (148.2 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 32.42, H 5.44, found: C 32.63, H 5.56.

4.4. NMR spectra of isolated silyl formates

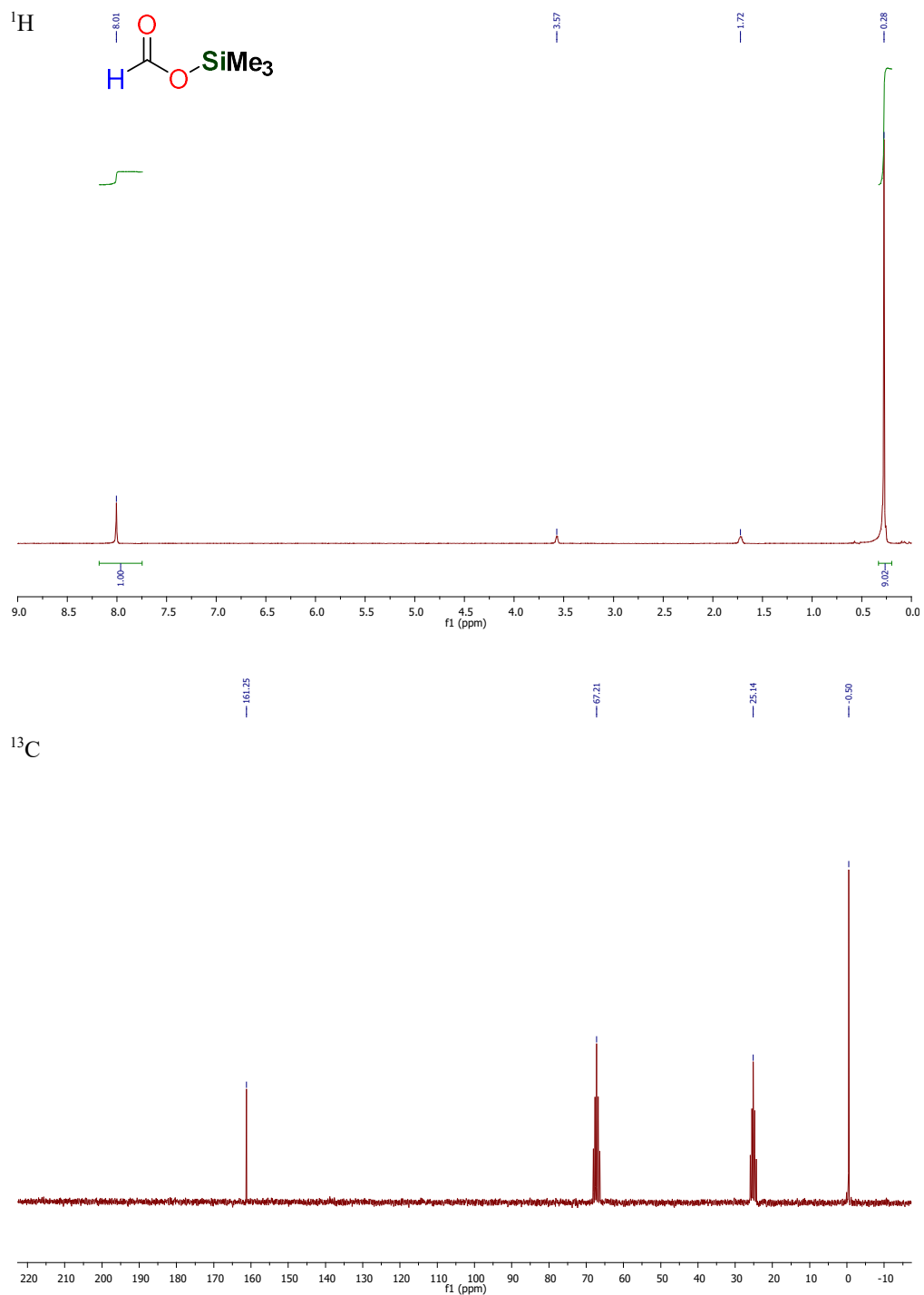


Figure V-43: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-2b in d₈-THF

Partie V : Partie expérimentale

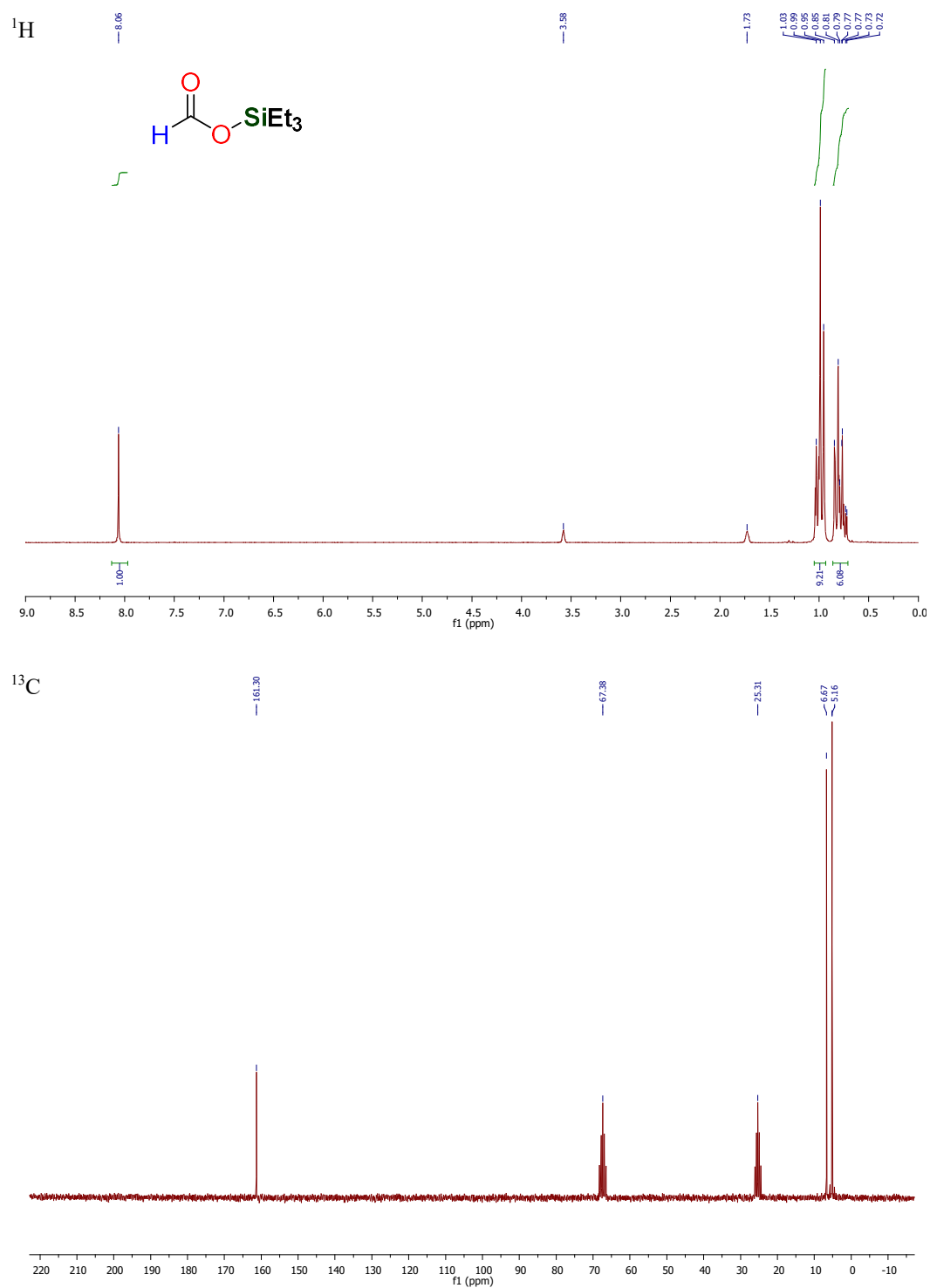


Figure V-44: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-2a in $\text{d}_8\text{-THF}$

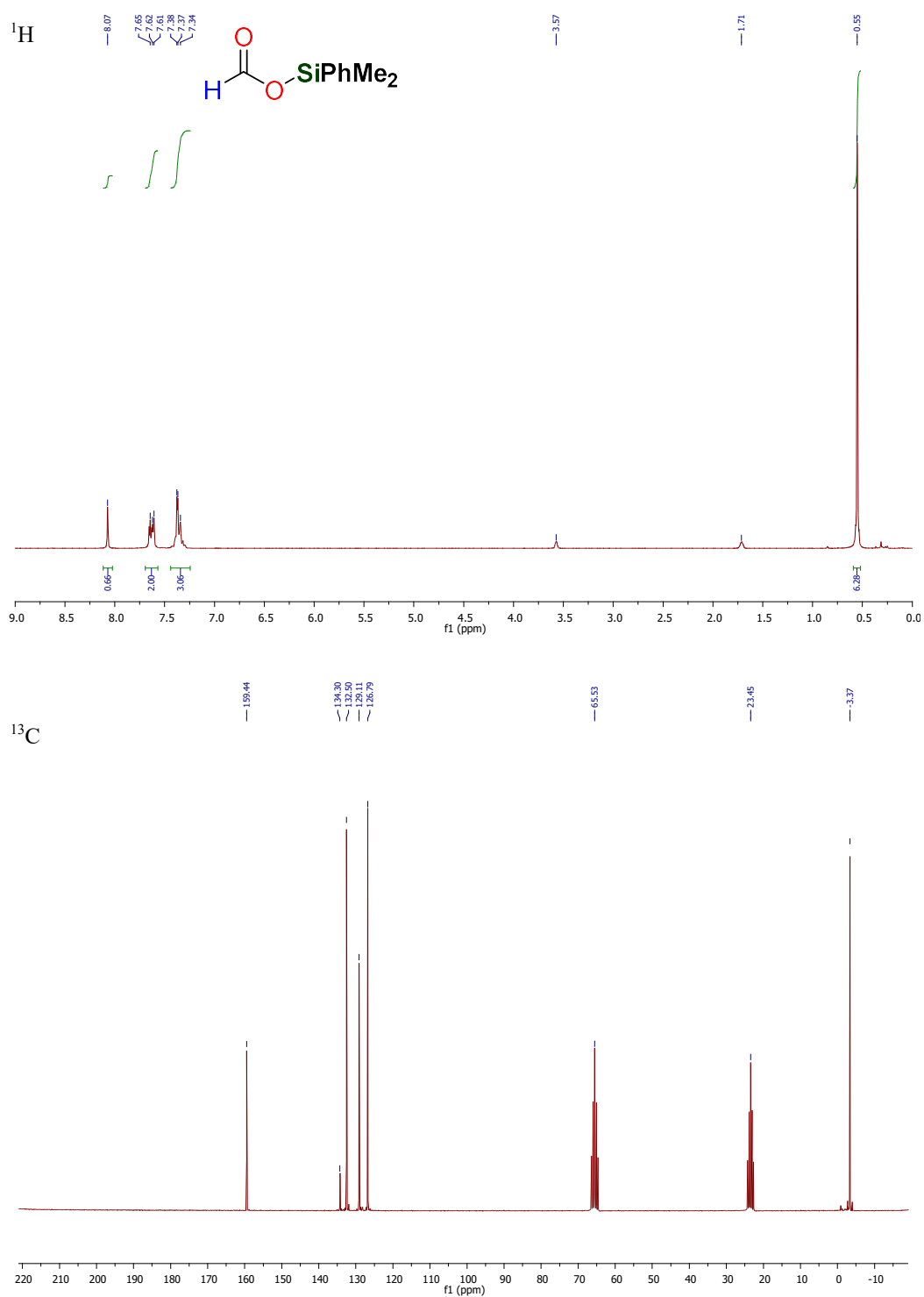


Figure V-45: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-2f in d₈-THF

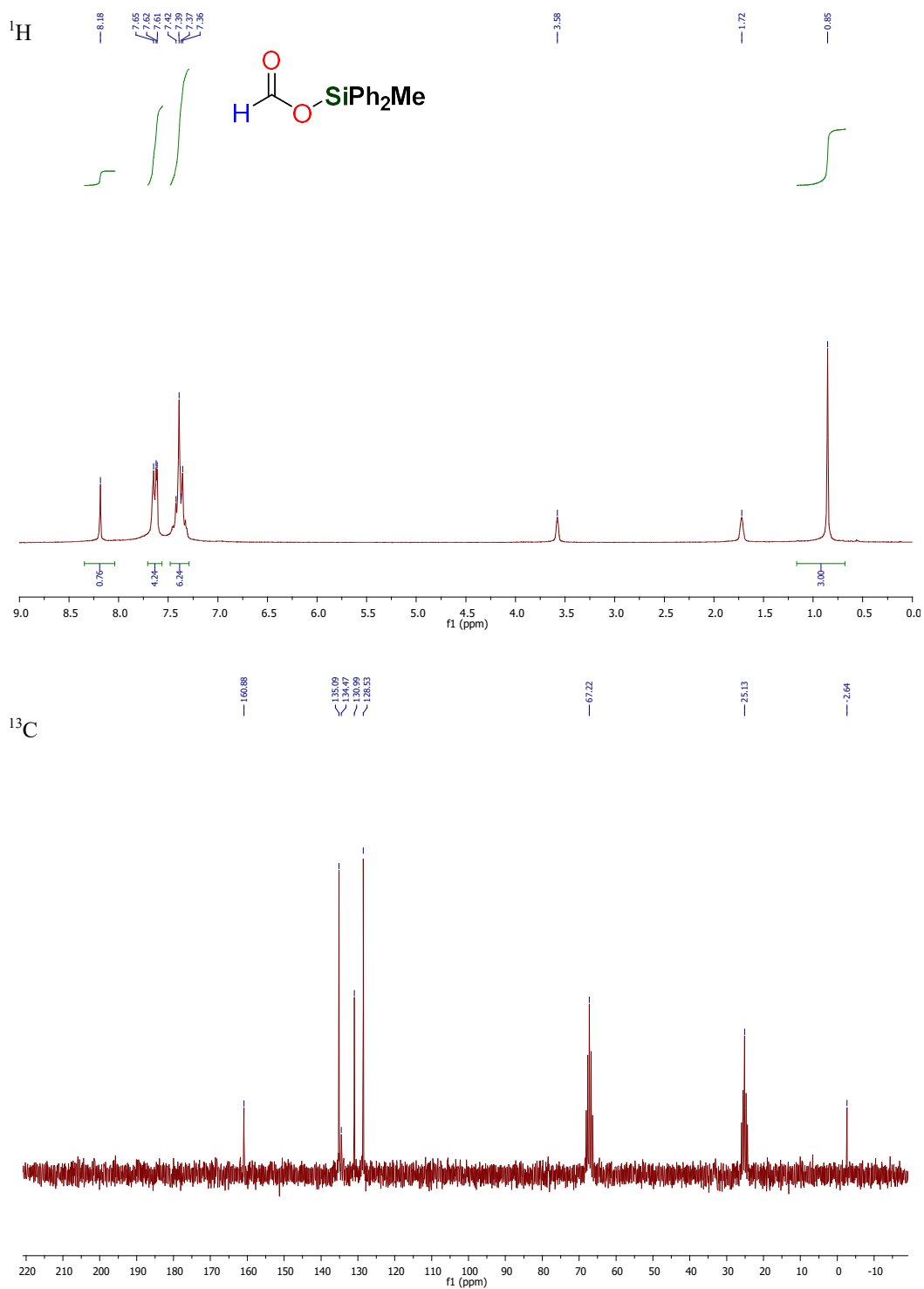


Figure V-46: ^1H and ^{13}C NMR spectra of II-2e in $\text{d}_8\text{-THF}$

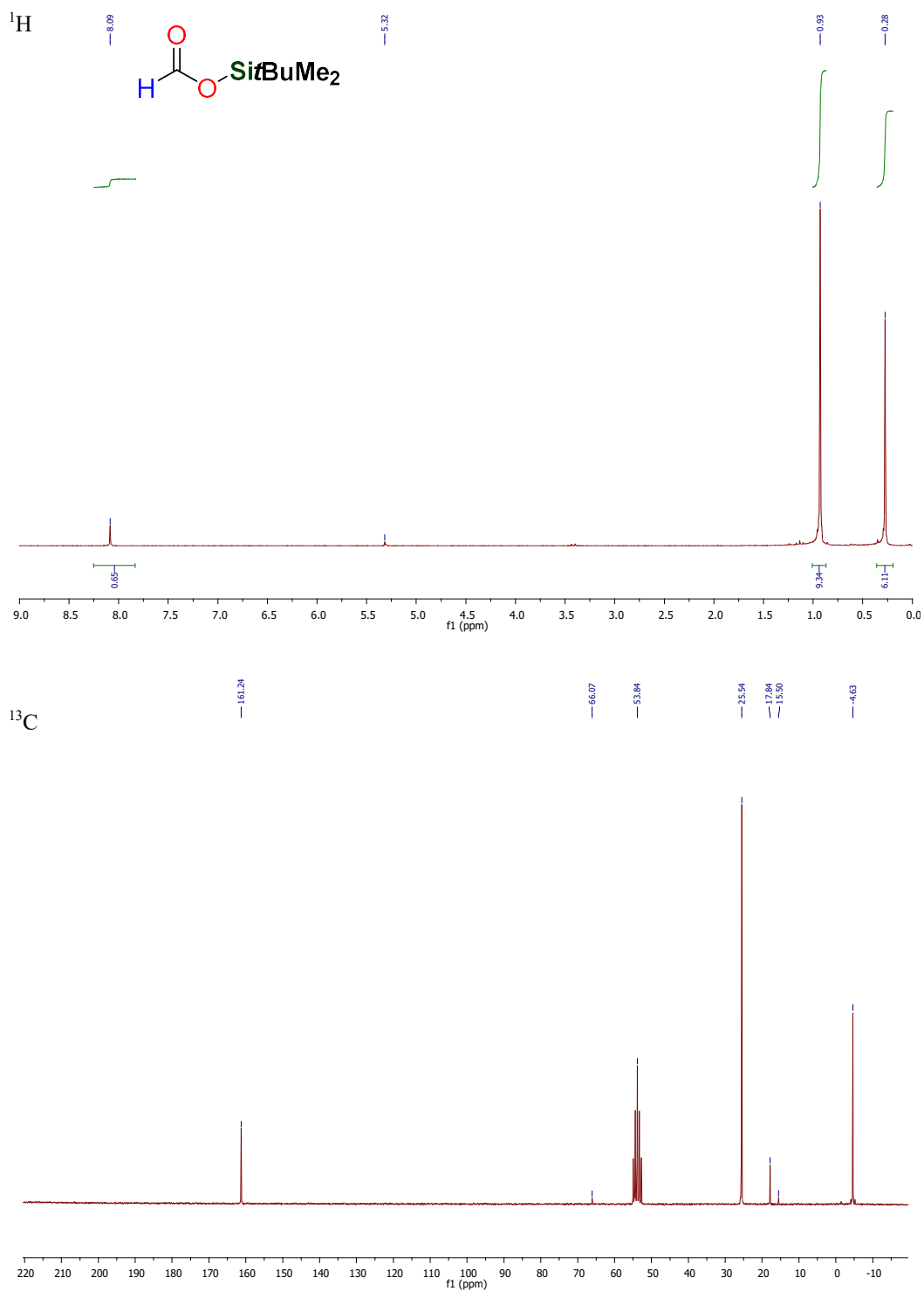


Figure V-47: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-2c in d₈-THF

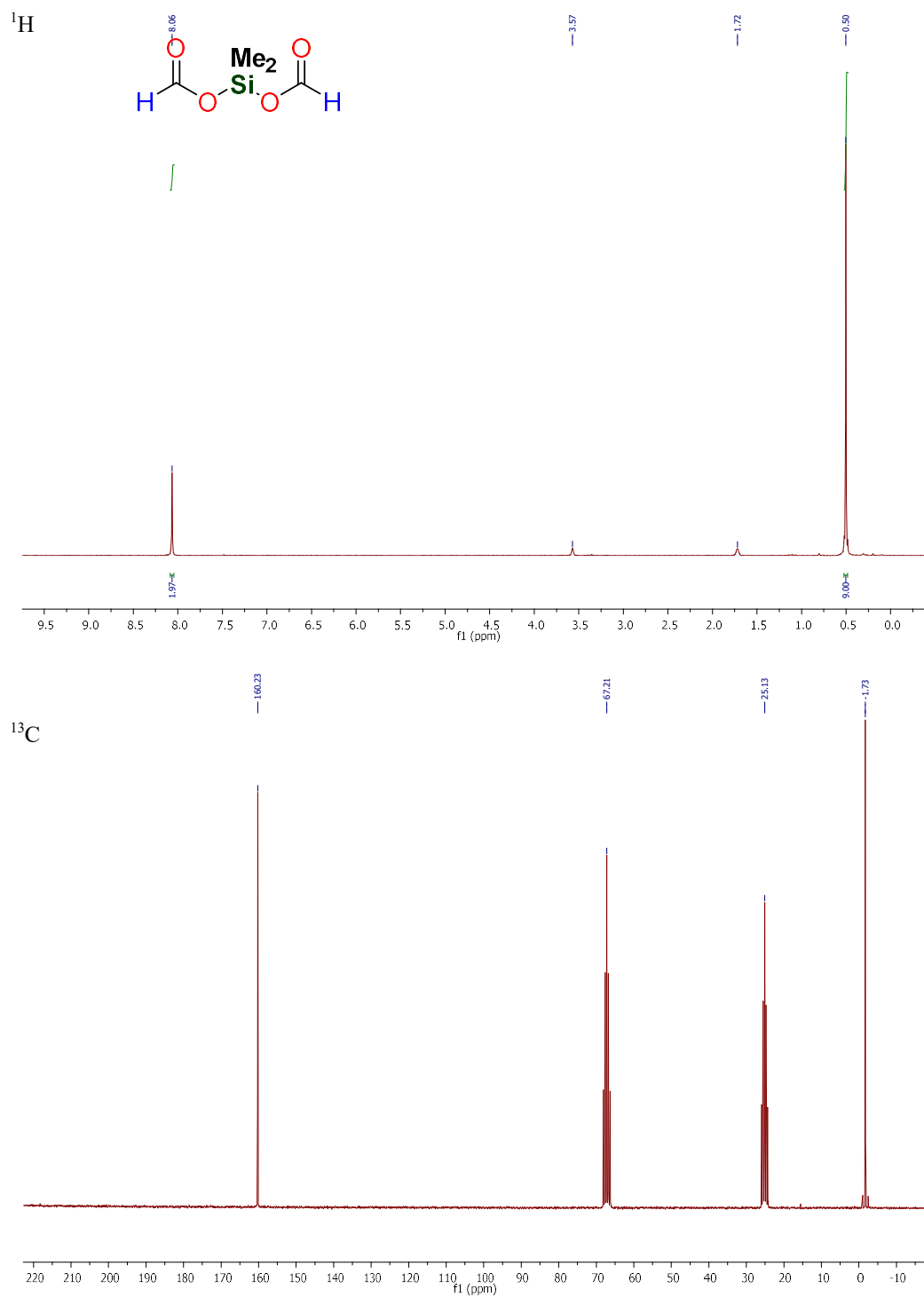
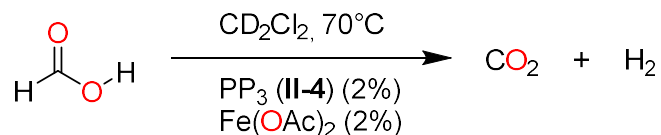


Figure V-48: ¹H and ¹³C NMR spectra of II-2g in d₈-THF

5. Experimental mechanistic investigations

5.1. Reaction with HCOOH



In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with Fe(OAc)₂ (0.9 mg, 5 μmol, 5 mol%) and P(C₂H₄PPh₂)₃ (II-4) (3.4 mg, 5 μmol, 5 mol%) followed by *d*₂-DCM (0.4 mL, *C* = 0.25 M). To the resulting white suspension was added formic acid (3.8 μL, 0.1 mmol, 1 equiv.). Gas release was observed through the apparition of bubbles in the tube. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 90 °C (oil temperature). After 30 min at 90 °C, formic is completely consumed and the formation of H₂ and CO₂ is confirmed through ¹H and ¹³C NMR and GC analyses.

Discussion: The catalytic dehydrogenation of formic acid under base-free conditions demonstrates the ability of the P(C₂H₄PPh₂)₃/Fe(OAc)₂ catalytic system to promote a decarboxylation path.

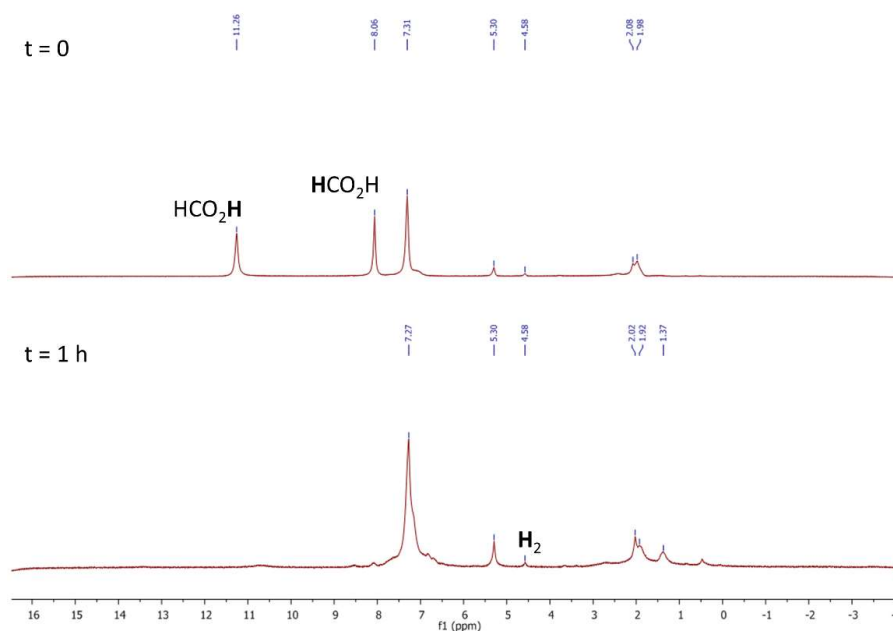


Figure V-49: Crude of reaction at *t*₀ (up) and after 1 h at 70 °C (down)

5.2. Formation of the iron complex II-23

In a glovebox, a flame-dried flask equipped with a J-Young valve was charged with $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ (42.5 mg, 0.025 mmol, 1 equiv.) and $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_3$ (**II-4**) (168 mg, 0.025 mmol, 1 equiv.) followed by DCM (20 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting white solution was added triethylsilyl formate (109 μL , 0.6 mmol, 2.4 equiv.). The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 70 °C (oil temperature). After 4h, the volatiles were removed under reduced pressure to yield an orange powder. Single crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained by diffusion of pentane in a solution of the crude powder in dichloromethane. The analytical data are in agreement with those reported in the literature.^[22,23]

5.3. Catalytic activity of the iron complex (II-23)

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with **II-23** (0.8mg, 1 μmol , 1 mol%) and d_2 -DCM (0.4 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting white suspension was subsequently added triethylsilyl formate (22.5 μL , 0.12 mmol, 1.2 equiv.) and benzyl alcohol (10.3 μL , 0.1 mmol, 1 equiv.). The tube was then sealed, brought out of the glovebox, and immersed in a pre-heated oil bath at 90 °C (oil temperature). After 5 h at 90 °C, silylether **II-3a** was formed quantitatively, thereby proving the catalytic activity of **II-23**.

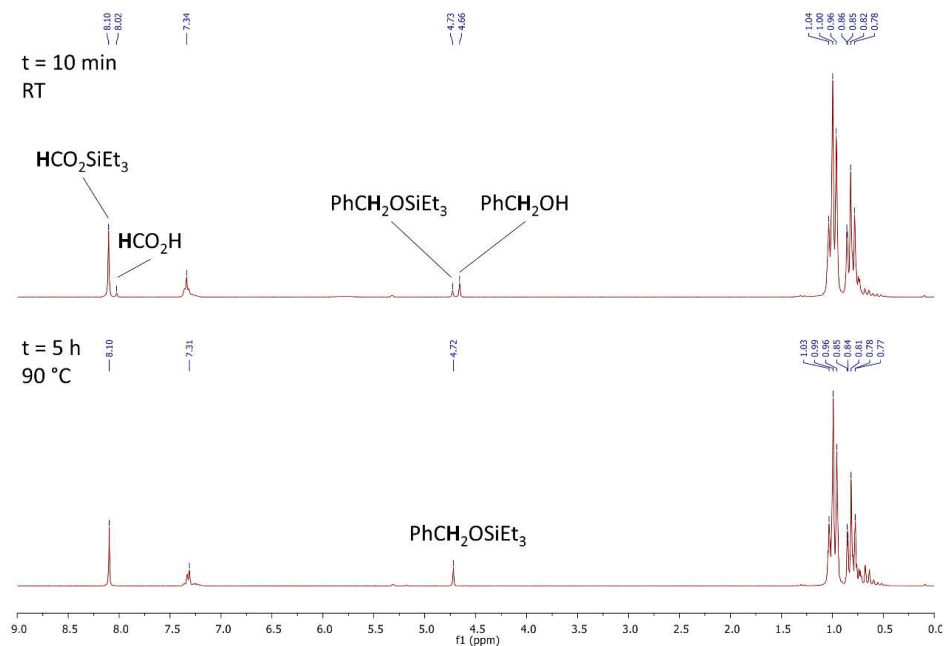


Figure V-50: ^1H NMR spectra of the crude reaction after 10 min at RT (upper spectrum) and after 5 h at 90 °C (lower spectrum)

6. Crystallography

The data for compound **II-23** were collected at 150(2) K on a Nonius Kappa-CCD area detector diffractometer^[24] using graphite-monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The crystal was introduced into a glass capillary 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.^[25] Absorption effects were corrected empirically with the program SCALEPACK.^[24] The structure was solved by intrinsic phasing with SHELXT^[26] and refined by full-matrix least-squares on F^2 with SHELXL-2014.^[27] All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The hydride atom H1 was found on a difference Fourier map and it was fully refined. The hydrogen atoms bound to carbon atoms were introduced at calculated positions and they were treated as riding atoms with an isotropic displacement parameter equal to 1.2 times that of the parent atom. The structure was refined as corresponding to a 2-component inversion twin with a Flack parameter of 0.49(2). The molecular plot was drawn with ORTEP-3.^[28] CCDC-1568433 contains 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.

Crystal data for compound II-23. C₄₂H₄₃ClFeP₄, $M = 762.94$, orthorhombic, space group $Pca2_1$, $a = 23.1883(13)$, $b = 10.6820(6)$, $c = 14.7560(4) \text{ \AA}$, $V = 3655.0(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.386 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.691 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1592$. Refinement of 438 parameters on 6637 independent reflections out of 90796 measured reflections ($R_{\text{int}} = 0.032$) led to $R_1 = 0.036$, $wR_2 = 0.100$, $S = 1.001$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.35$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.32 \text{ e \AA}^{-3}$.

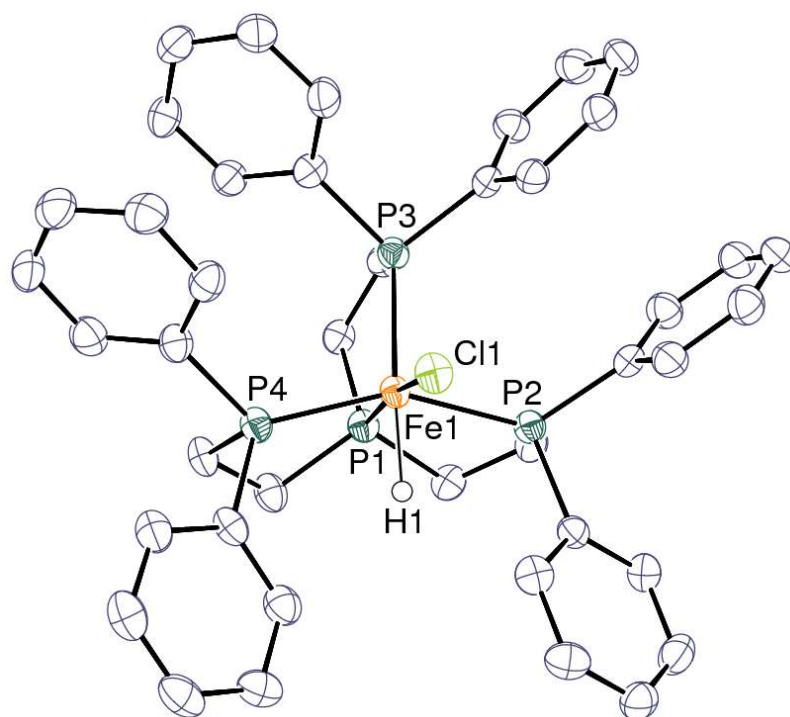


Figure V-51: View of complex II-23. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and carbon-bound hydrogen atoms are omitted.

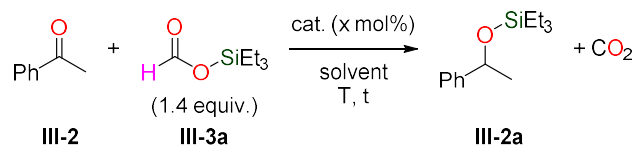
Chapitre 3 : Réduction des cétones avec des formiates de silicium catalysée par des complexes de ruthénium comportant à un ligand participatif

1. Experimental details

1.1. General considerations

All reactions and manipulations were prepared at 20 °C in a recirculating mBraun LabMaster DP inert atmosphere (Ar) drybox and/or using Schlenk lines. Glassware was dried overnight at 120 °C or flame-dried under vacuum before use. ¹H, and ¹³C NMR spectra were obtained using a Bruker DPX 200 MHz spectrometer. HCO₂H (99 %, highest grade commercially available) was obtained from Acros and degassed prior to use. Sodium formate (HCO₂Na) was purchased from Aldrich, finely grinded and dried at 120°C under high-vacuum for 2 hours prior to use. Chemical shifts for ¹H and ¹³C NMR spectra were referenced to solvent impurities. Tetrahydrofuran (THF), *d*₈-tetrahydrofuran (*d*₈-THF) and *d*₆-benzene were dried over a sodium(0)/benzophenone mixture and vacuum-distilled before use. CD₃CN (*d*₃-acetonitrile), CH₂Cl₂ (DCM) and CD₂Cl₂ (*d*₂-DCM) were dried over CaH₂ and vacuum-distilled before use. CDCl₃ (*d*₁-chloroform) was obtained from Aldrich and used as received. Ketones and aldehydes were purchased from Aldrich and used as received.

2. Optimization of the reaction conditions



Entry	Catalyst (loading x mol%)	Solvent	T (°C)	t (h) ^a	Yield(%) ^b
1	[Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -triphos)] (3)	CD ₃ CN	90	24h	0
2	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂] III-1 (3)	CD ₃ CN	90	11h	78
3	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂] III-1 (3)	THF- <i>d</i> ₈	90	2h30	>99
4	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂] III-1 (3)	CD ₂ Cl ₂	90	22h	0
5	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂] III-1 (3)	C ₆ D ₆	90	1h30	>99
6	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂] III-1 (1.5)	C ₆ D ₆	90	37h	79
7	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂] III-1 (3)	C ₆ D ₆	70	4h	>99
8	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂] III-1 (3)	C ₆ D ₆	50	36h	>99
9	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂] III-1 (3)	C ₆ D ₆	rt	1h	0

Table V-3: Optimization of the reaction conditions for the transfer hydrosilylation of acetophenone **III-2** with Et₃SiOCHO **III-3a**.

Reaction conditions: Acetophenone (**III-2**) (0.1 mmol), silyl formate **III-3a** (0.14 mmol, 1.4 equiv.), catalyst **III-1** (x mol%), solvent (0.4 mL, 0.25 M). [a] time to reach full conversion of **III-2a**. [b] Yields were determined by ^1H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.

3. Influence of the silyl group on the reactivity

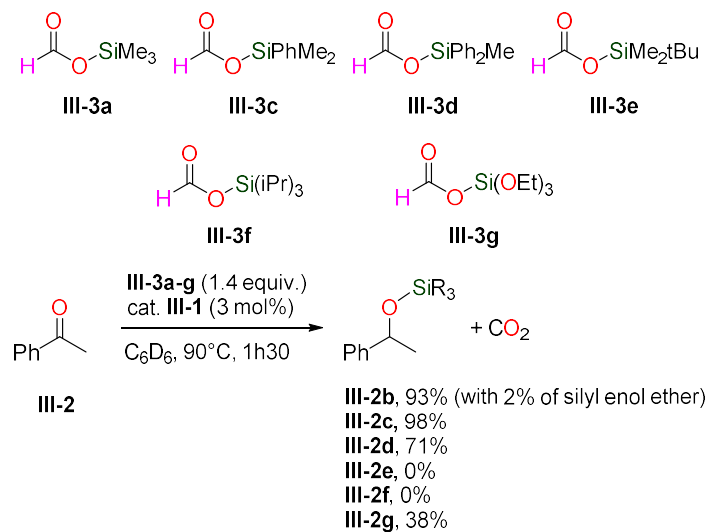
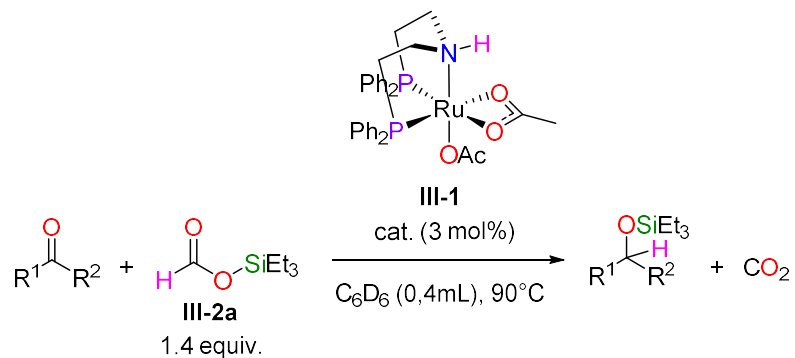


Figure V-52: Scope of the silyl formates in transfer hydrosilylation of acetophenone **III-2**. Reaction conditions: acetophenone **III-2** (0.1 mmol); silyl formate (0.14 mmol); complex **III-1** (3 mol%); C_6D_6 (0.4 mL; 0.2 M); 1h30 at 90 °C. Yields determined by ^1H NMR analysis using mesitylene (10 μL) as an internal standard.

4. Scope of Ketones



Entry	Silyl ether	Time (h)	Yield (%)	Entry	Silyl ether	Time (h)	Yield (%)
1		1.5	> 99 (90)	12		72 h	92 (80)
2		2.5	> 99	13		13 h	73 (70)
3		1.5	> 99	14		2 h	95 ^a (95) ^a
4		3	95 (94)	15		5 h (90°C) 3.5 h (80°C)	54 77
5		1.5	88 (89)	16		43 h	69
6		2.5	66	17		24 h	64 (73)
7		1.5	> 99 (94)	18		2.5 h	84
8		4.5	> 99 (80)	19		2 h	95

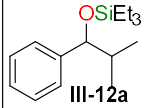
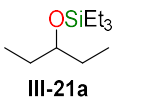
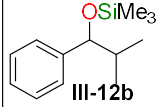
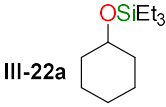
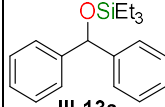
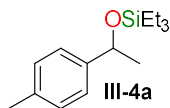
9	 III-12a	21	29	20	 III-21a	5 h	> 95
10	 III-12b	19	75	21	 III-22a	1.5 h	> 95 (95)
11	 III-13a	21	91				

Table V-4: Scope of the transfer hydrosilylation of ketones with silyl formates. Reaction conditions: ketone (0.1 mmol); silyl formate (0.14 mmol); complex III-1 (3 mol%); C₆D₆ (0.4 mL; 0.2 M); 90 °C. Yields were determined by ¹H NMR analysis using mesitylene (10 μL) as an internal standard. Isolated yields from up-scaled experiments (0.5 mmol scale) in brackets. [a] 2 equiv. of silyl formate were used. [b] silyl ether III-16a obtained in mixture with the corresponding silyl enol ether (31 %).

5. Scale up experiments

5.1. Characterization of silyl ethers



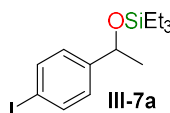
Colorless oil

90 % isolated yield (111 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, d_8 -THF) δ 7.20 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.06 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 4.86 (q, $J = 6.3$ Hz, 1H), 2.28 (s, 3H), 1.35 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H), 0.91 (t, $J = 7.8$ Hz, 9H), 0.56 (dd, $J = 15.3, 7.6$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, d_8 -THF) δ 144.78, 136.65, 129.24, 125.73, 71.24, 27.70, 20.99, 7.02, 5.36.

Spectroscopic data are identical to those reported in the literature.^[29]

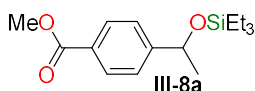


Colorless oil

94 % isolated yield (171 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, d_8 -THF) δ 7.62 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.13 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 4.86 (q, $J = 6.2$ Hz, 1H), 1.35 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H), 0.91 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.57 (dd, $J = 15.7, 7.8$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, d_8 -THF) δ 147.82, 138.06, 128.21, 92.60, 70.99, 27.68, 7.17, 5.49.

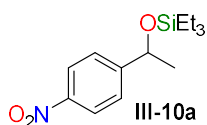


Colorless oil

89 % isolated yield (132 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, d_8 -THF) δ 7.95 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 4.97 (q, $J = 6.3$ Hz, 1H), 3.83 (s, 3H), 1.39 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H), 0.91 (t, $J = 7.8$ Hz, 9H), 0.70 – 0.52 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, d_8 -THF) δ 159.16, 154.65, 132.18, 110.88, 108.63, 107.25, 43.26, 9.38, 7.71.



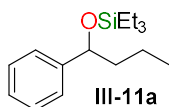
Colorless oil

95 % isolated yield (134 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, d_8 -THF) δ 8.18 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 5.06 (q, $J = 6.3$ Hz, 1H), 1.42 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 0.94 (t, $J = 7.8$ Hz, 9H), 0.76 – 0.44 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, d_8 -THF) δ 155.44, 148.16, 127.11, 124.33, 70.94, 27.60, 7.29, 5.60.

Spectroscopic data are identical to those reported in the literature.^[30]



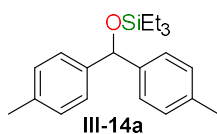
Colorless oil

80 % isolated yield (106 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, C_6D_6) δ 7.32 (m, 2H), 7.25 – 7.01 (m, 3H), 4.63 (dd, $J = 7.1, 5.2$ Hz, 1H), 1.97 – 1.16 (m, 4H), 0.91 (m, 12H), 0.56 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, C_6D_6) δ 146.08, 128.14, 127.05, 126.03, 75.03, 43.45, 19.06, 14.06, 6.91, 5.06.

HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{OSi}^+$ 263.1826; found: 269.1822 (Data of the oxidized product).



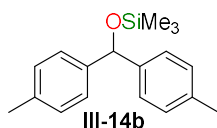
White solid

80 % isolated yield (130 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, d_8 -THF) δ 7.22 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.03 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 5.74 (s, 1H), 2.25 (s, 6H), 0.88 (t, $J = 7.5$ Hz, 9H), 0.70 – 0.43 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, d_8 -THF) δ 141.88, 135.07, 127.54, 125.11, 75.21, 19.27, 5.32, 3.72.

HRMS (ESI) $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{NaOSi}^+$ 349.1958; found: 349.1962.



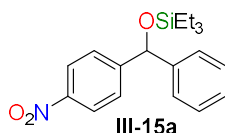
Colorless oil

70 % isolated yield (99 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.20 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.09 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H), 5.70 (s, 1H), 2.29 (s, 6H), 0.06 (s, 9H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 143.31, 137.62, 129.77, 127.20, 77.06, 21.76, 0.71.

HRMS (ESI) $[M + \text{Na}]^+$ calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NaOSi}^+$ 307.1489; found: 307.1491.



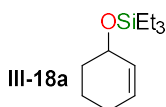
Colorless oil

95 % isolated yield (164 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, d_8 -THF) δ 8.32 – 8.02 (m, 2H), 7.65 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.56 – 7.34 (m, 2H), 7.34 – 7.08 (m, 3H), 5.96 (s, 1H), 0.90 (dd, $J = 12.5, 4.3$ Hz, 9H), 0.76 – 0.47 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, d_8 -THF) δ 151.77, 146.22, 143.30, 127.39, 126.49, 125.88, 125.32, 122.33, 74.74, 5.23, 3.61.

HRMS (ESI) m/z $[M + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{Si}^+$ 344.1676; found: 344.1675.



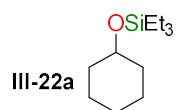
Colorless oil

73 % isolated yield (77 mg), 98:2 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, C_6D_6) δ 5.80 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 5.73 – 5.52 (m, 1H), 4.22 (m, 1H), 1.89 – 1.57 (m, 5H), 1.37 (dt, $J = 14.5, 9.0$ Hz, 1H), 1.03 (t, $J = 7.8$ Hz, 9H), 0.62 (q, $J = 7.7$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, C_6D_6) δ 131.61, 128.58, 66.33, 32.82, 25.05, 19.62, 7.00, 5.23.

HRMS (ESI) m/z $[M + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{OSi}^+$ 211.1513; found : 211.1510 (Data of the oxidized product).



Colorless oil

95 % isolated yield (102 mg), 95:5 petroleum ether/AcOEt

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, C_6D_6) δ 3.74 – 3.49 (m, 1H), 1.92 – 1.58 (m, 4H), 1.56 – 1.30 (m, 3H), 1.29 – 1.10 (m, 3H), 1.04 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.62 (q, $J = 7.9$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, C_6D_6) δ 70.71, 36.47, 26.03, 24.35, 7.27, 5.47.

Spectroscopic data are identical to those reported in the literature.^[31]

5.2. NMR spectra of isolated silyl ethers

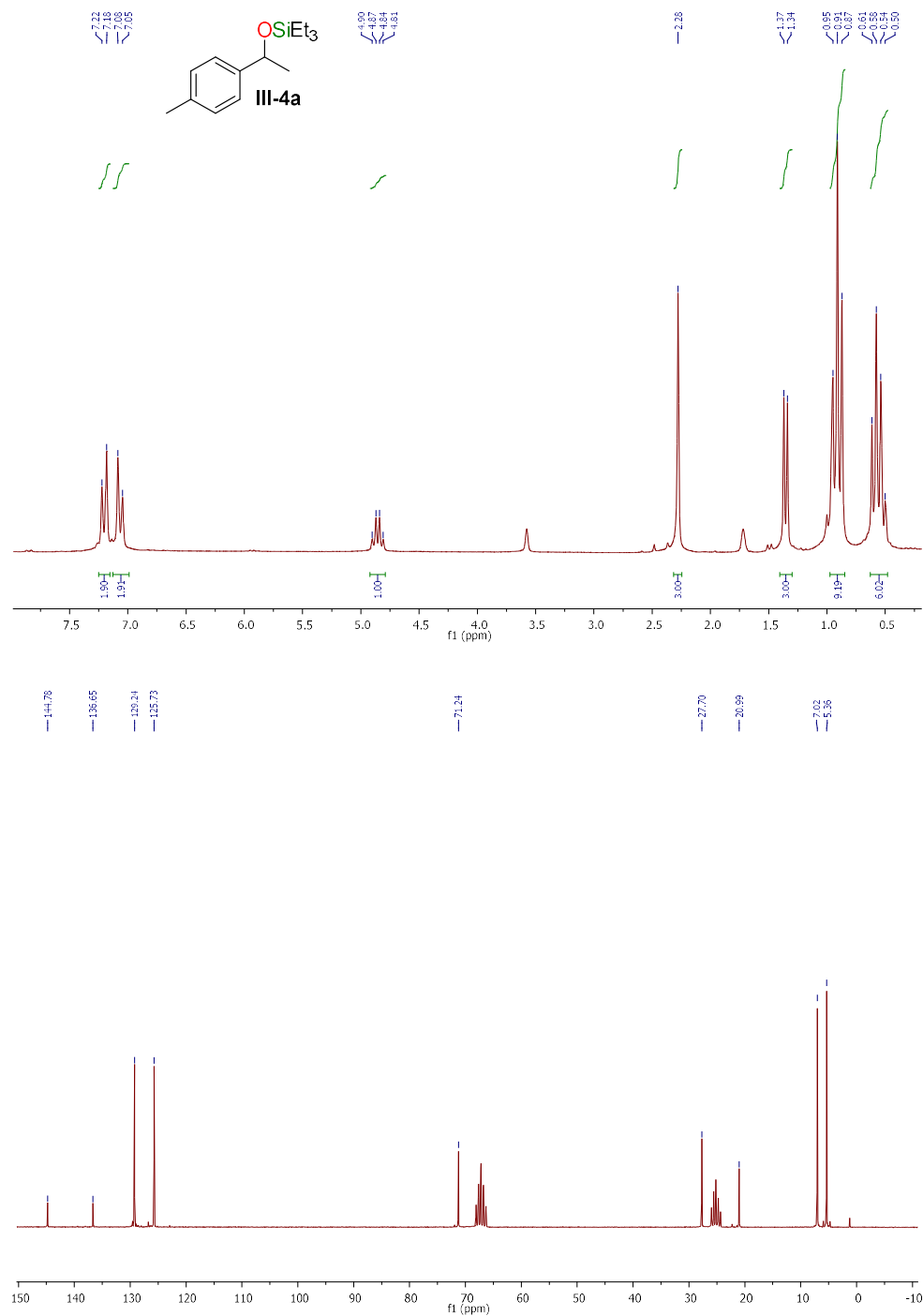


Figure V-53: ¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) and ¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) and ¹³C NMR (50 MHz, THF-*d*₈) spectra of compound III-4a.

Partie V : Partie expérimentale

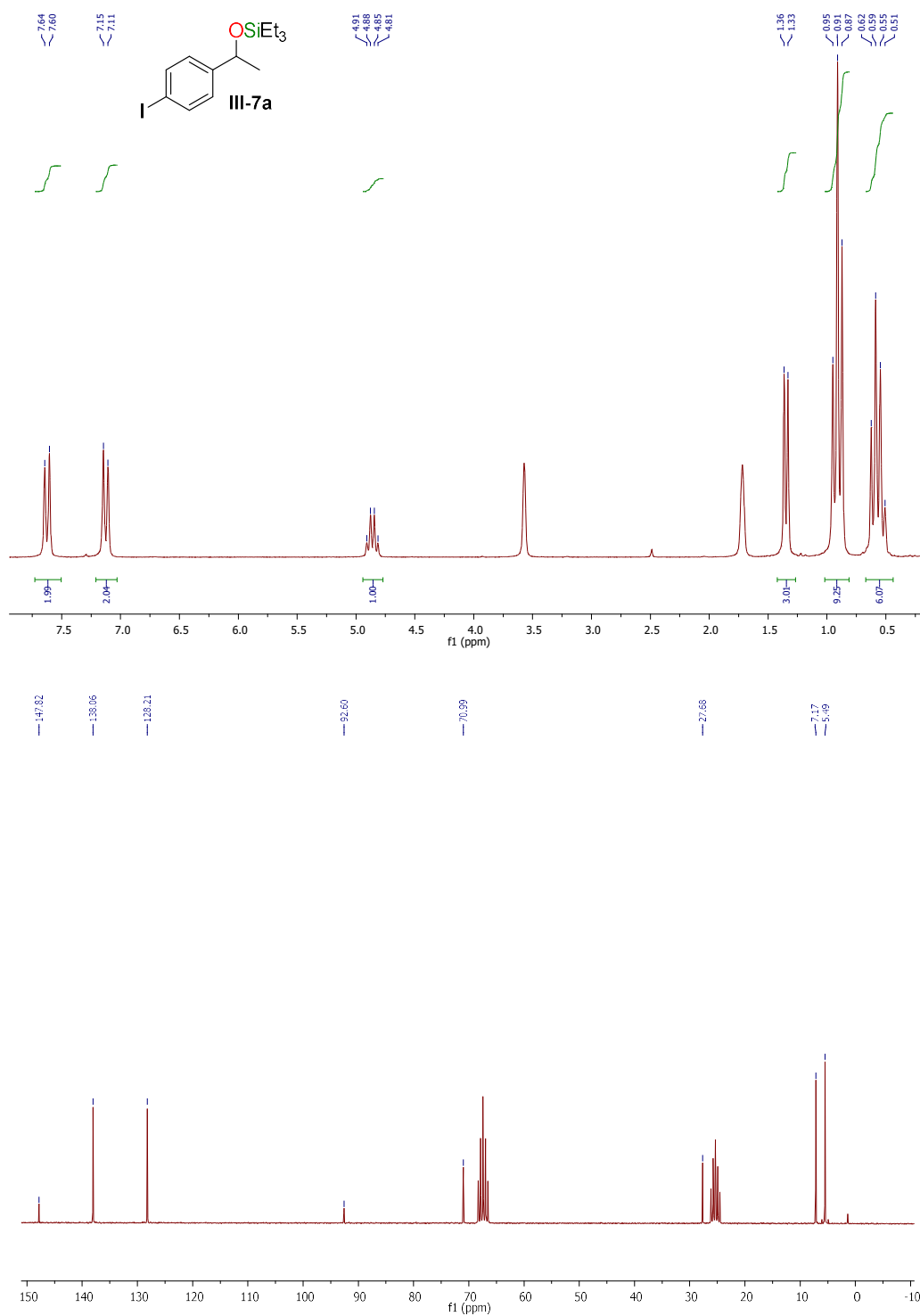


Figure V-54: ¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) and ¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) spectra of compound III-7a.

Partie V : Partie expérimentale

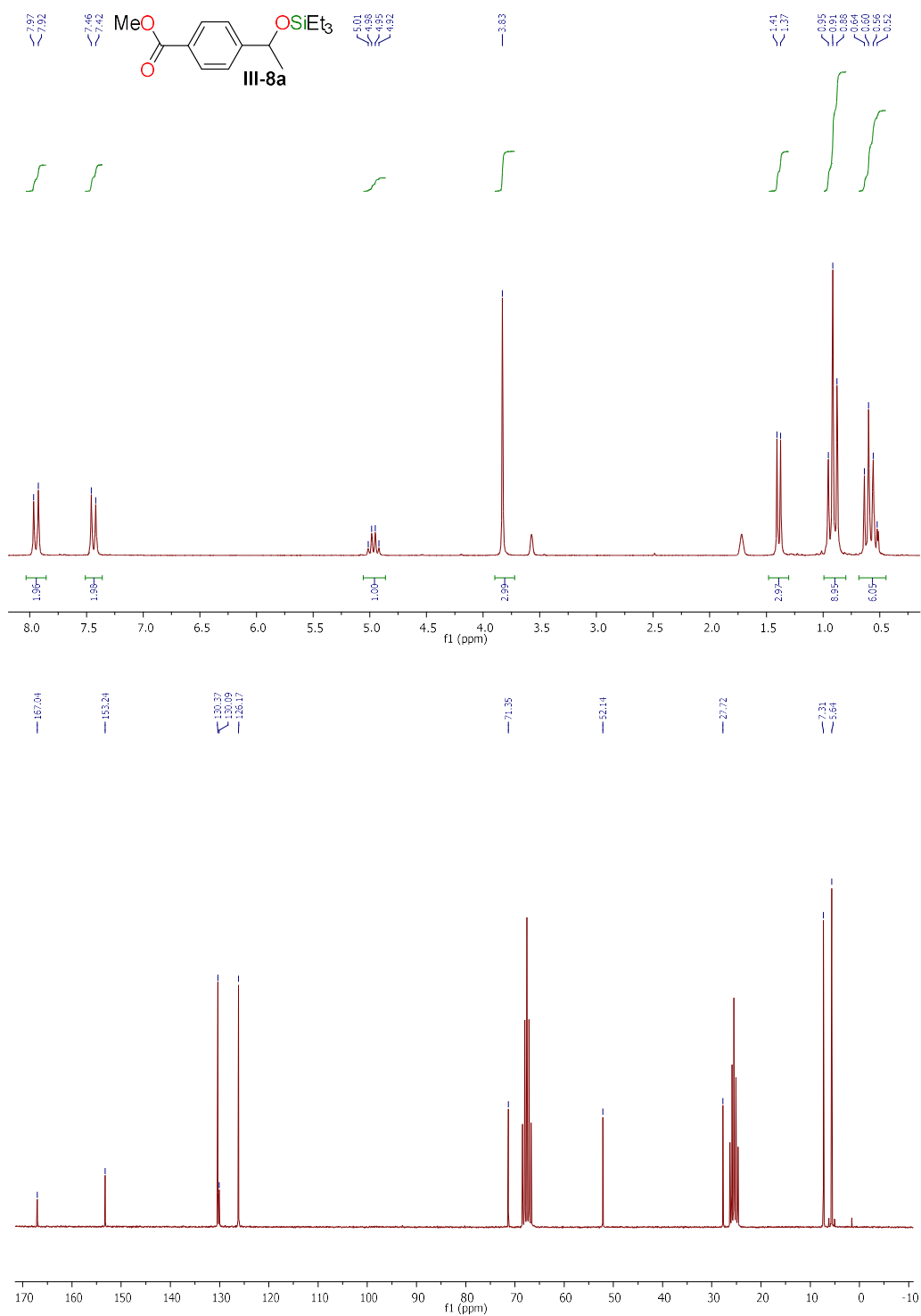


Figure V-55: ¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) and ¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) spectra of compound III-8a.

Partie V : Partie expérimentale

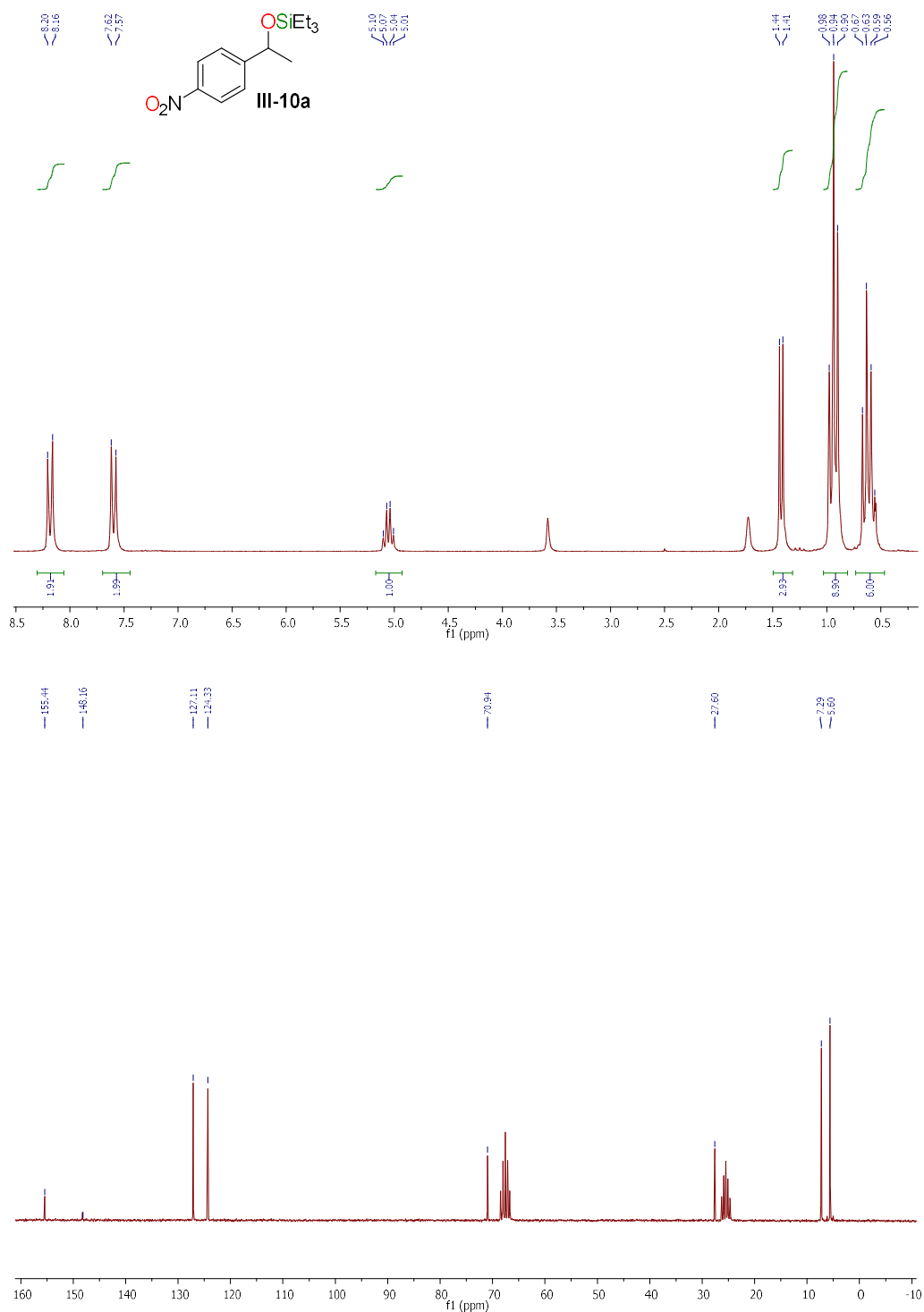


Figure V-56: ¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) and ¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) spectra of compound III-10a.

Partie V : Partie expérimentale

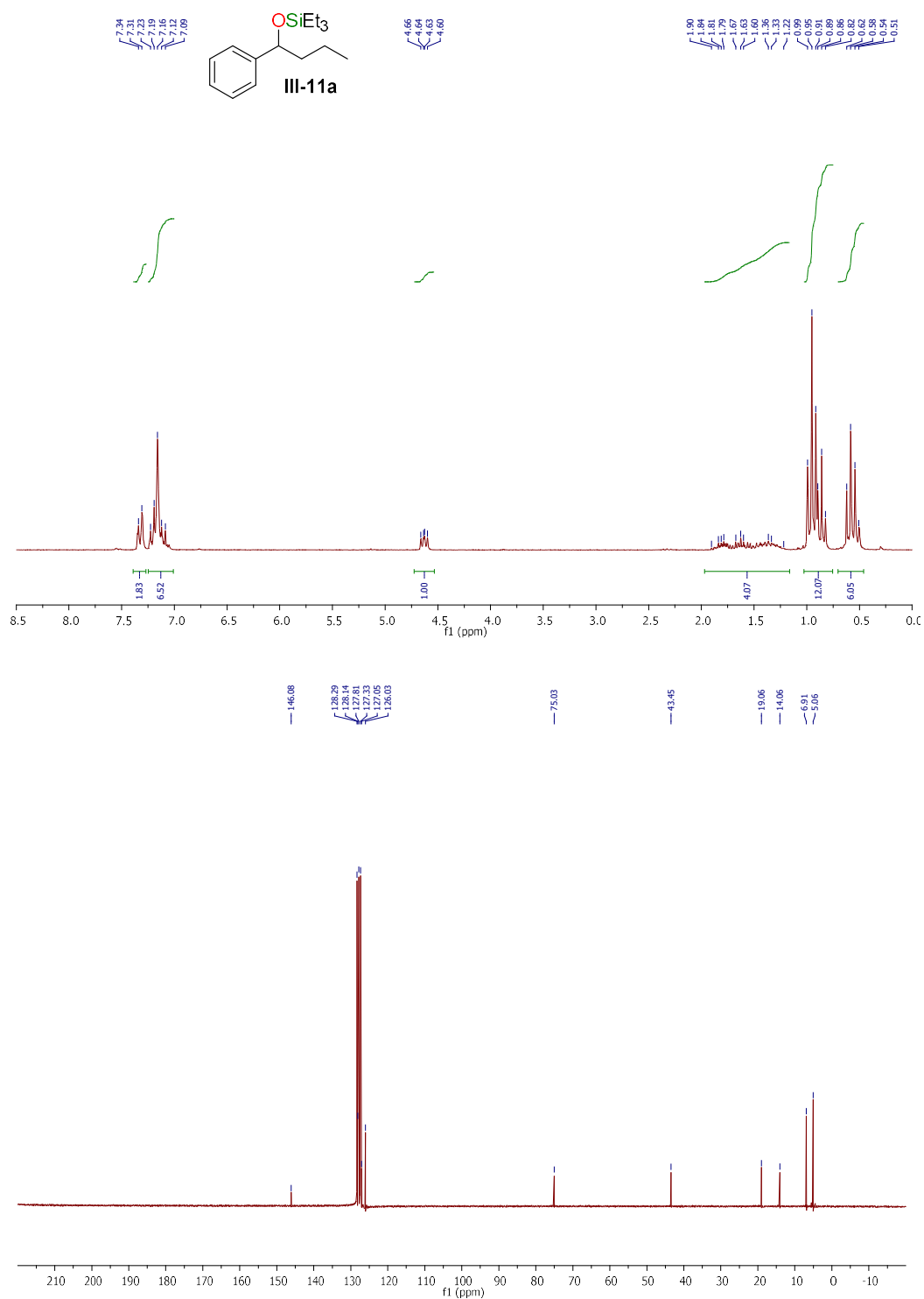


Figure V-57: ¹H NMR (200 MHz, C₆D₆) and ¹³C NMR (50 MHz, C₆D₆) spectra of compound III-11a.

Partie V : Partie expérimentale

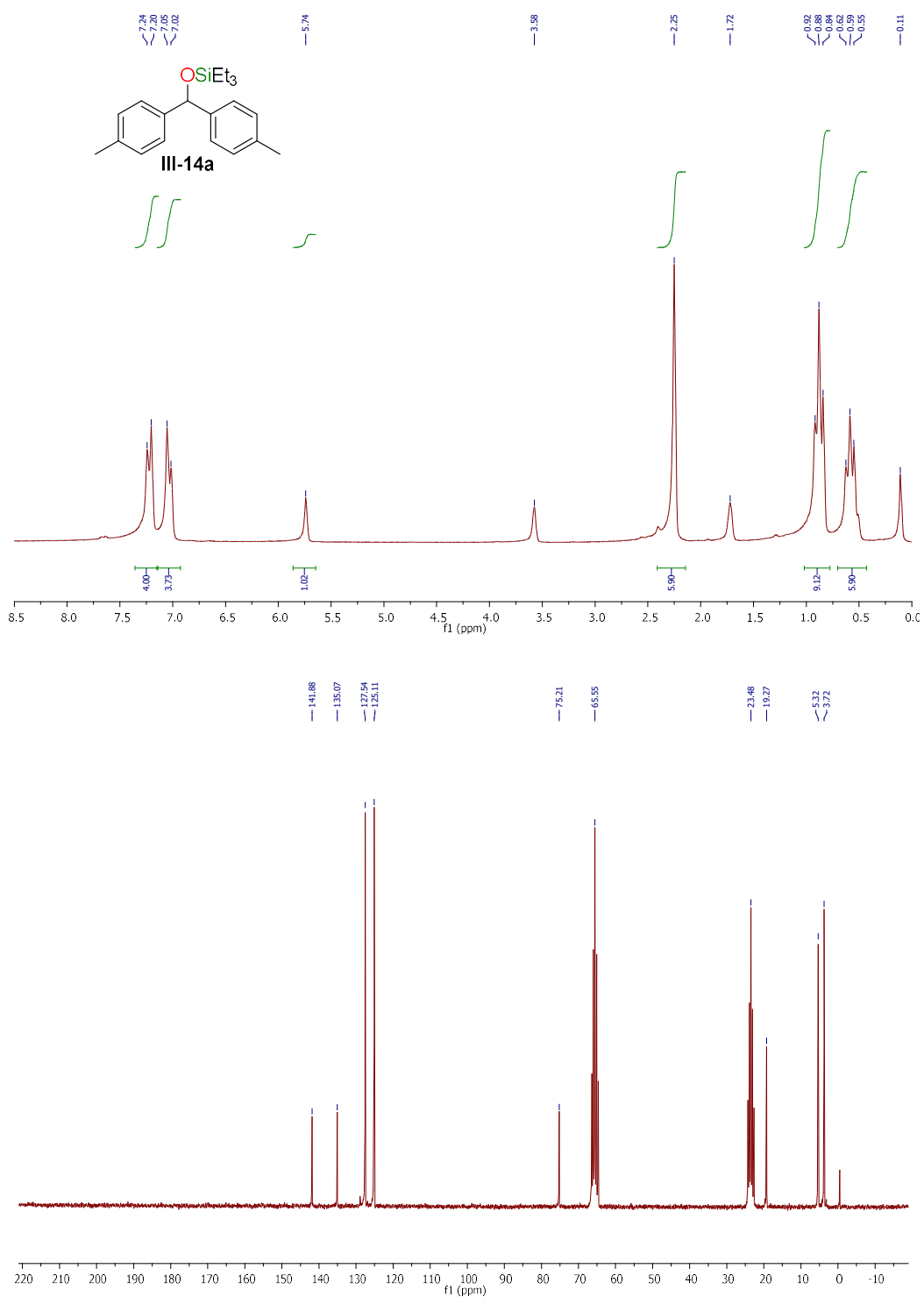


Figure V-58: ¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) and ¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) spectra of compound III-14a.

Partie V : Partie expérimentale

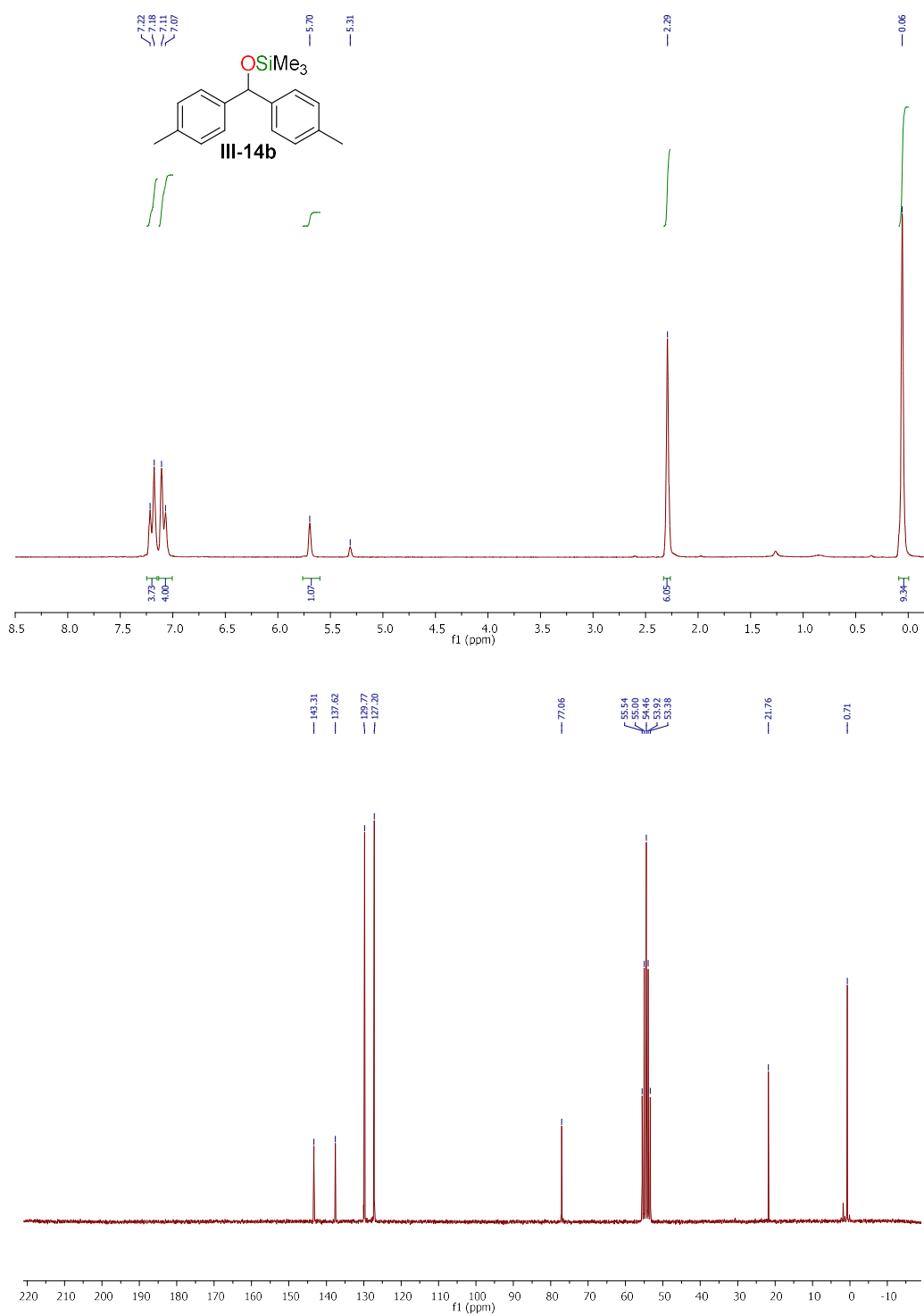


Figure V-59: ¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) and ¹³C NMR (50 MHz, CD₂Cl₂) spectra of compound III-14b.

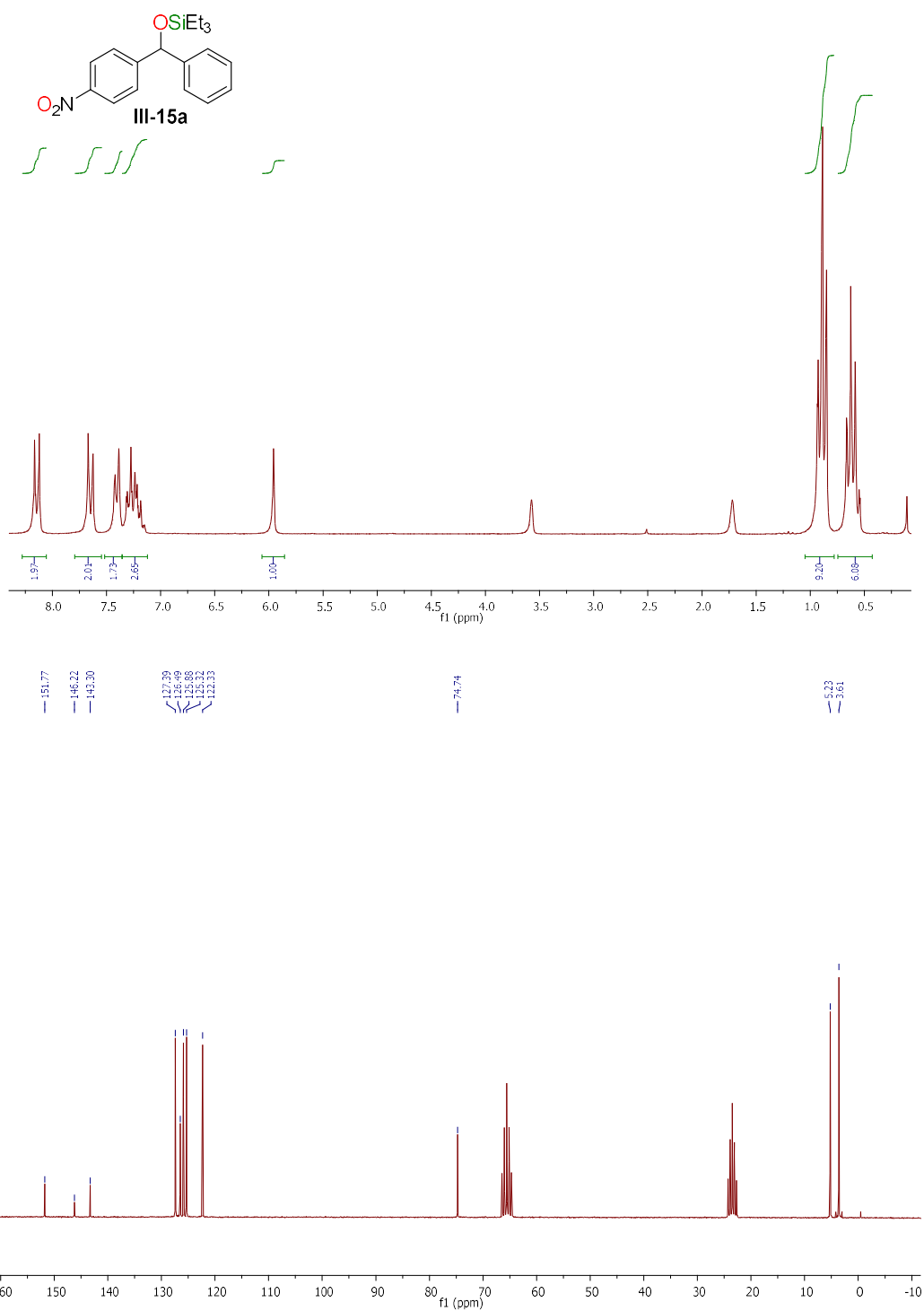


Figure V-60: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) and ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) spectra of compound III-15a.

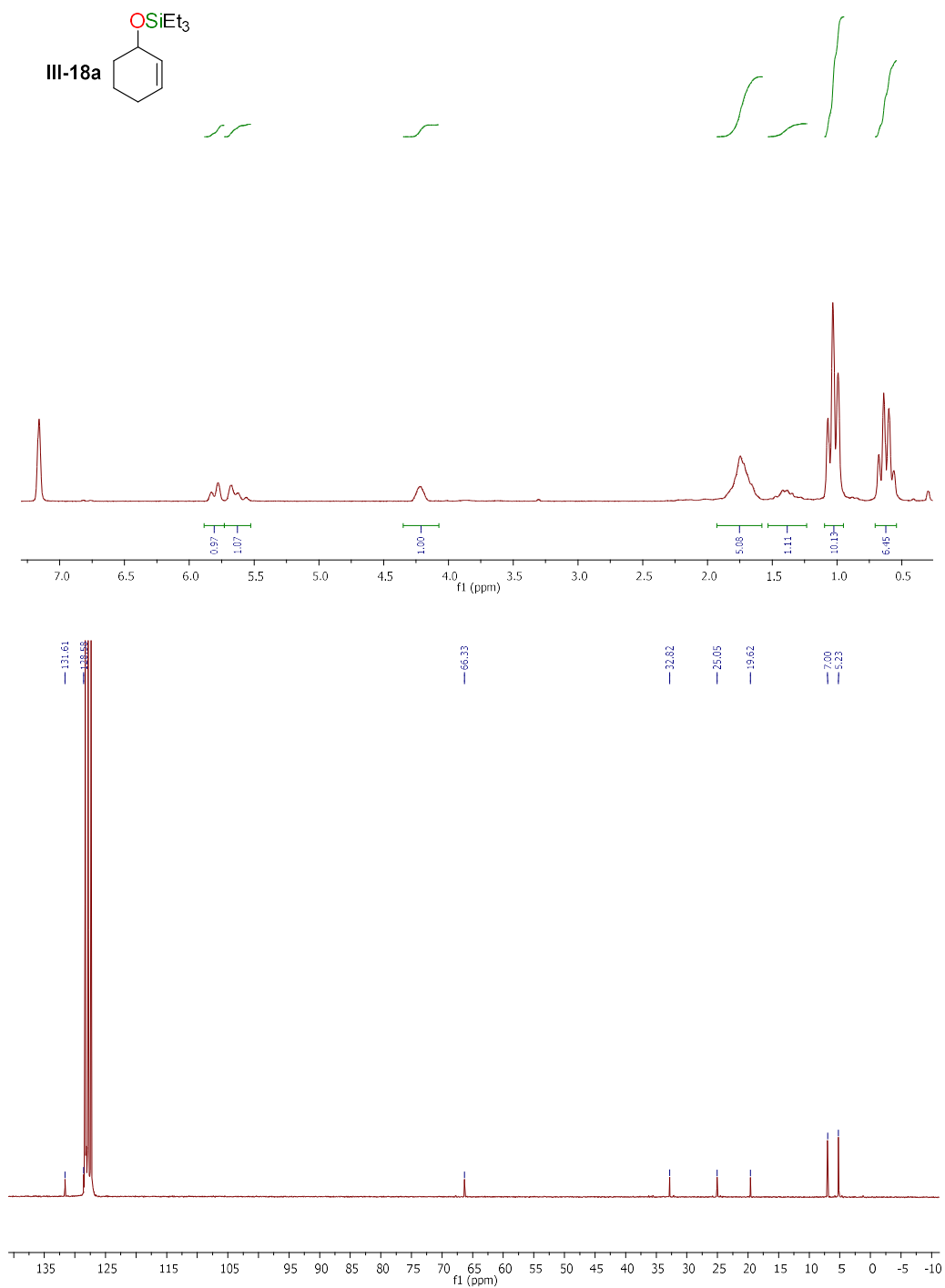


Figure V-61: ¹H NMR (200 MHz, C₆D₆) and ¹³C NMR (50 MHz, C₆D₆) spectra of compound III-18a.

Partie V : Partie expérimentale

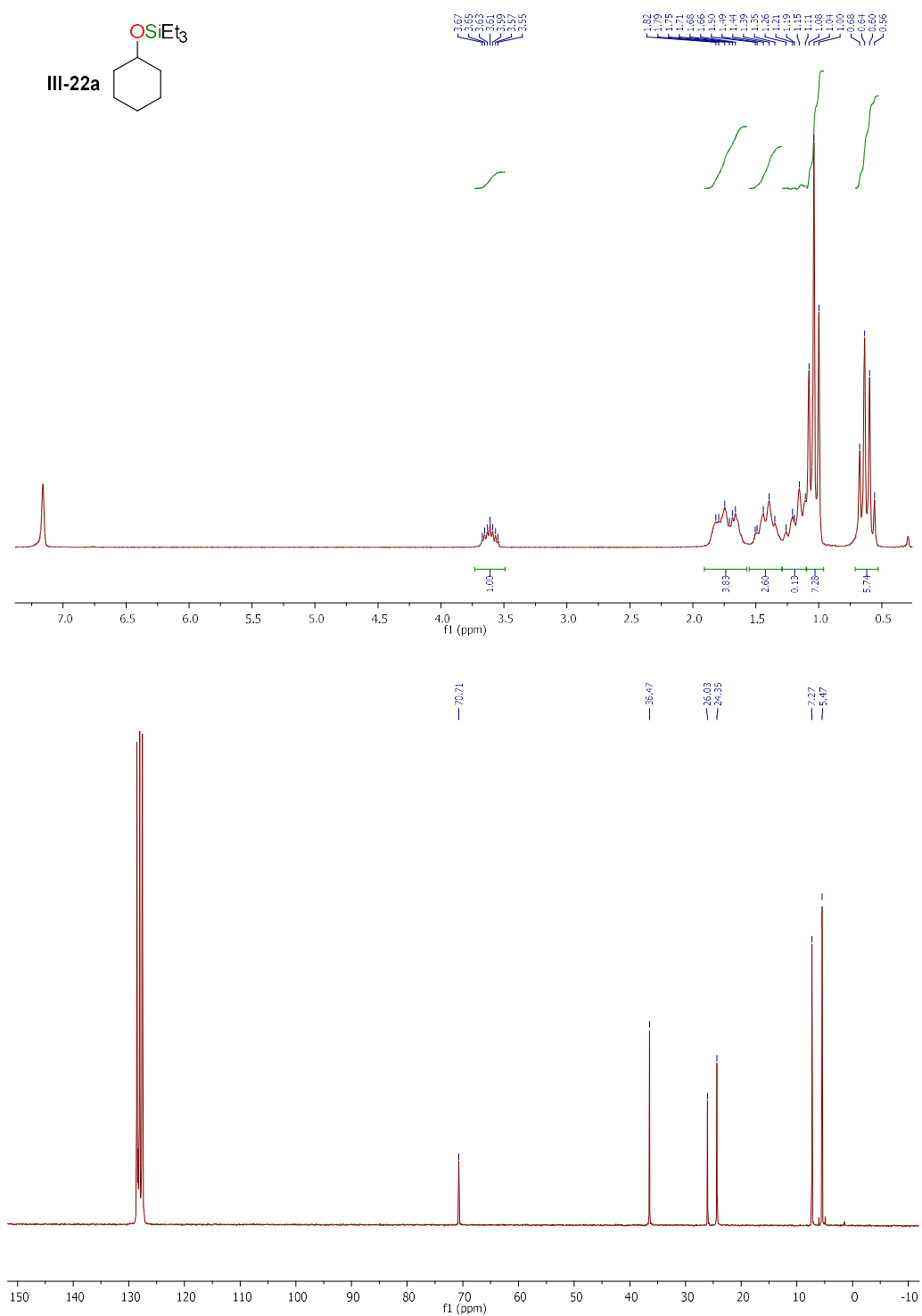
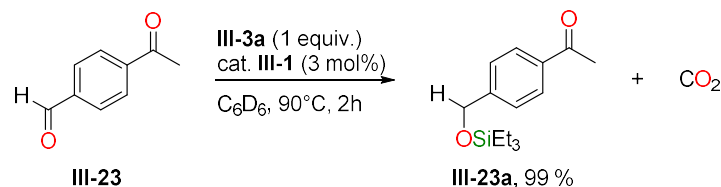


Figure V-62: ¹H NMR (200 MHz, C₆D₆) and ¹³C NMR (50 MHz, C₆D₆) spectra of compound III-22a.

6. Selectivity study between aldehyde and ketone



In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with *fac*-[Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PNHP^{Ph})] (**III-1**) (2 mg, 3 μmol , 3 mol%) followed by *d*₆-C₆D₆ (0.4 mL, *C* = 0.25 M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added the 4-acetylbenzaldehyde **III-23** (0.1 mmol, 1 equiv.), silyl formate **III-3a** (0.1 mmol, 1 equiv.) and mesitylene (10 μL , 0.072 mmol) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 90 °C (oil temperature). After 2h at 90°C, the aldehyde function is fully hydrosilylated whereas the ketone remains unchanged. Representative ¹H NMR spectra for the transfer hydrosilylation of 4-acetylbenzaldehyde with Et₃SiOCHO (**III-3a**) are given in Figure V-63.

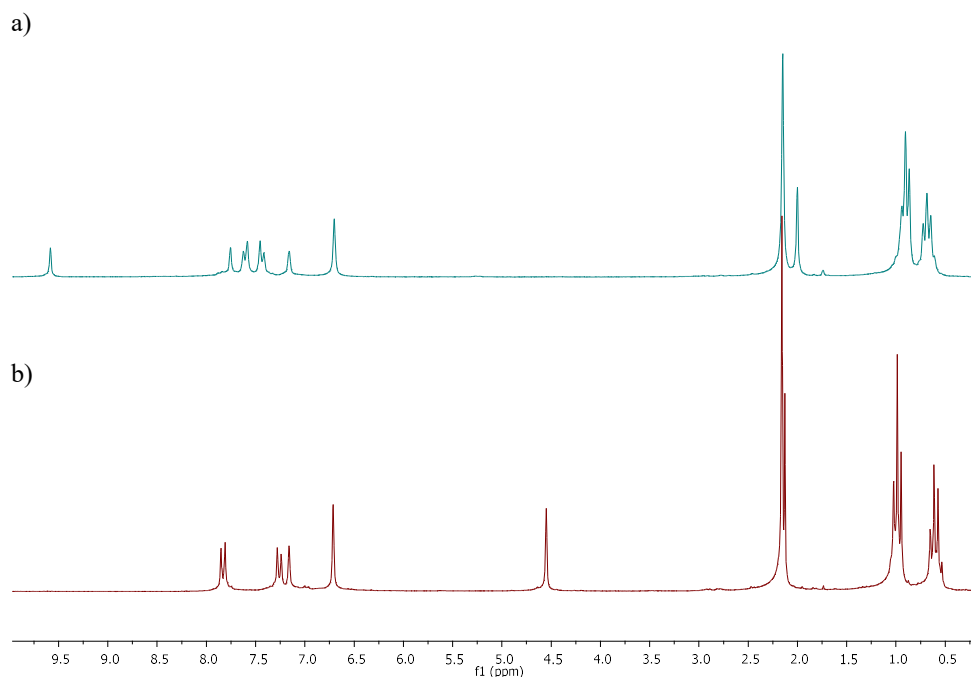


Figure V-63: ¹H NMR (200 MHz, C₆D₆) spectra. a) Crude reaction mixture before heating. b) Crude reaction mixture after heating 2h at 90 °C.

7. Study of selectivity issues with 4-Phenyl-3-butyn-2-one III-17

In order to identify the nature of side products formed during the transfer hydrosilylation of ketone III-17 in the NMR-scale conditions, HSQC and COSY NMR experiments were performed.

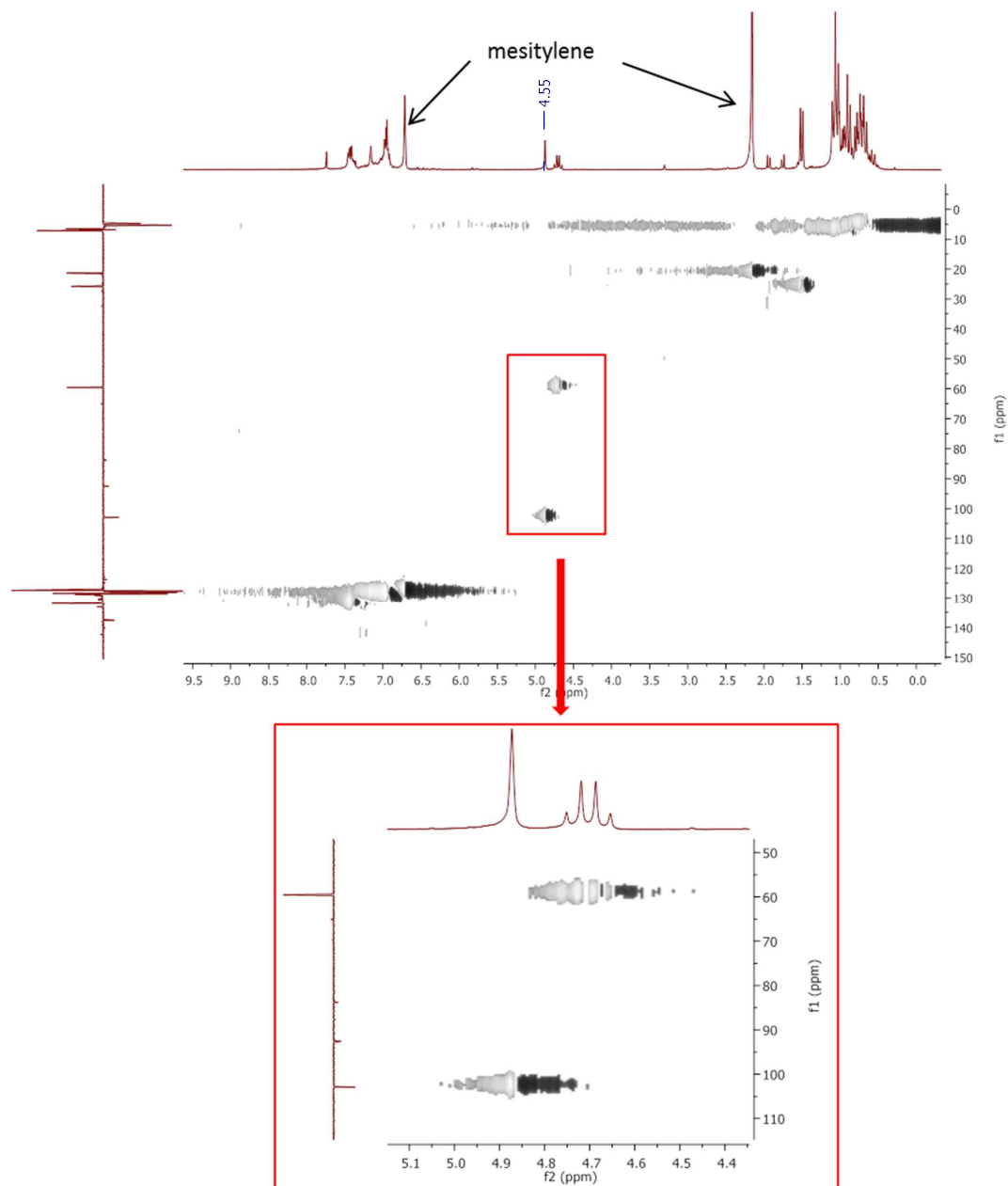
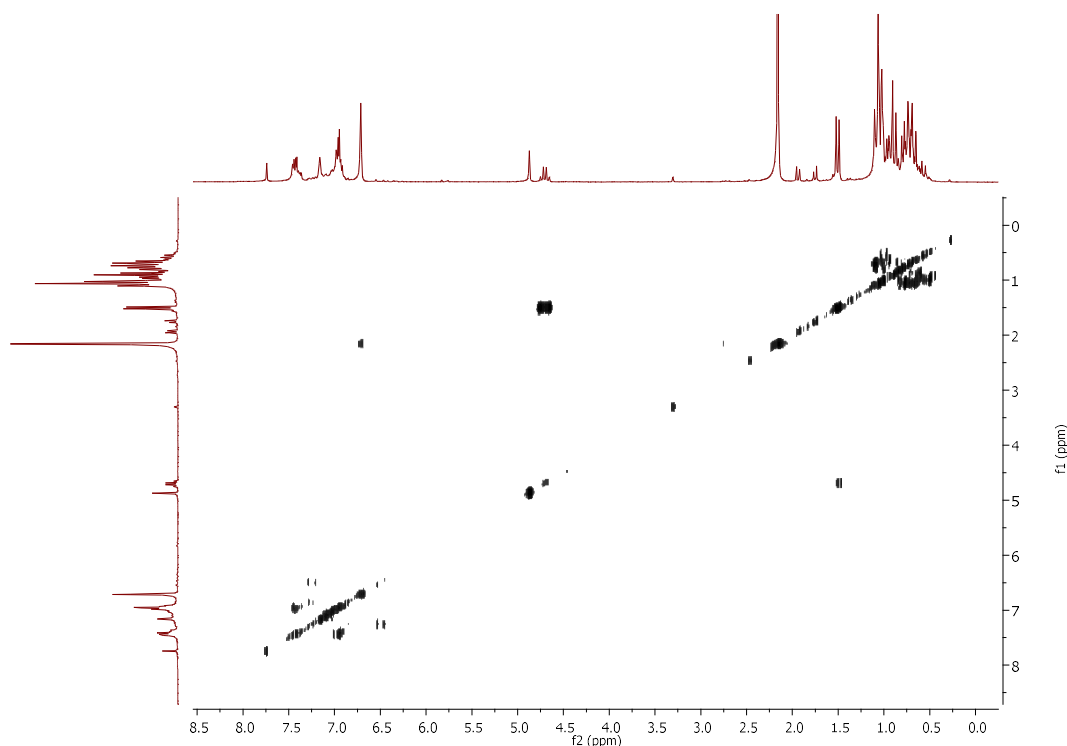


Figure V-64: ^1H - ^{13}C HSQC spectrum of the reaction with ketone III-17

Figure V-65: ^1H COSY spectrum of the reaction with ketone III-17

8. Experimental mechanistic investigations

8.1. Experiment with deuterium-labelled triethylsilyl formate

$\text{Et}_3\text{SiOC}^2\text{HO}$ was prepared according to the same literature procedure as for Et_3SiOCHO from deuterium-enriched formic acid.^[32] The same procedure as for NMR-scale experiments was followed to probe the transfer of the silyl formate hydride on the carbonyl.

The ^1H NMR spectrum of the reaction after heating for 3 h at 90°C shows a quantitative conversion of acetophenone III-2 in silyl ether with almost complete absence of the quadruplet signal observed with non-deuterated triethylsilyl formate at 1.37 ppm, thus confirming the transfer of deuterium on the carbonyl.

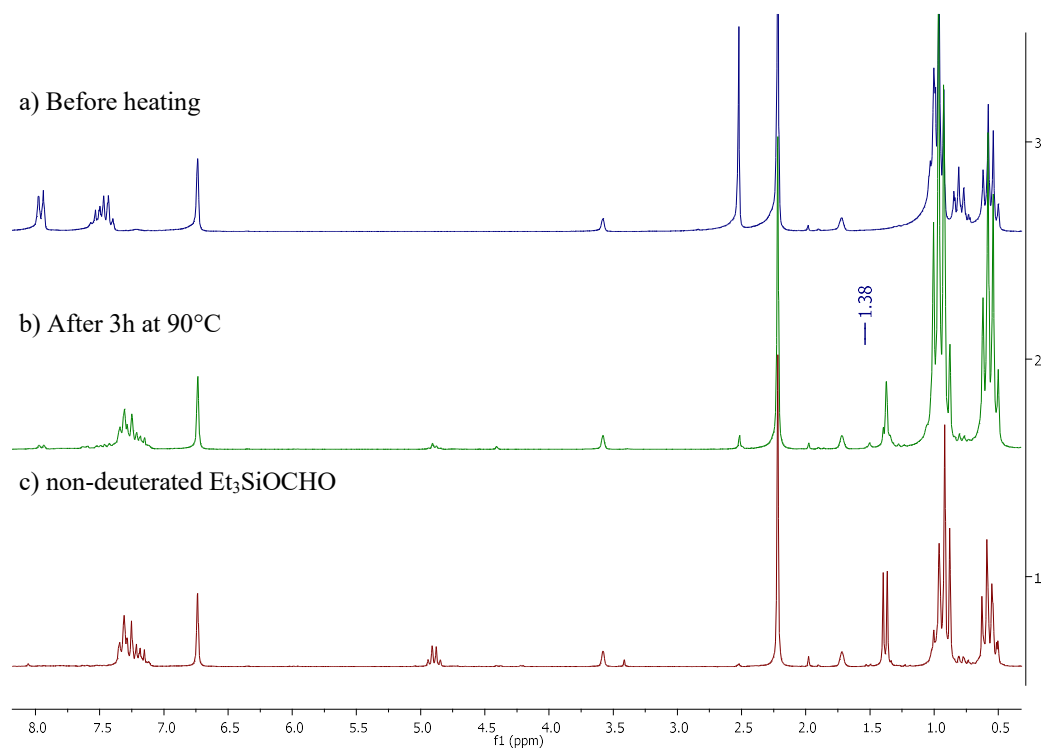


Figure V-66: ¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) spectra. a) Crude reaction mixture before heating. b) Crude reaction mixture after heating 3h at 90 °C. c). Spectra of the reaction with non-deuterated Et₃SiOCHO

8.2. Evidence of the crucial role of the N-H bond of catalyst **III-1**

To evidence the importance of the N-H bond of catalyst **III-1**, a similar complex (**III-1^{Me}**) functionalized with a methyl group on the nitrogen atom of the PNP ligand was synthesized and evaluated in the transfer hydrosilylation of acetophenone **III-2**.

Complex **III-1^{Me}** was prepared according to a previously reported procedure.^[33]

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with *fac*-[Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PNMeP^{Ph})] (**III-1^{Me}**) (2 mg, 3 μ mol, 3 mol%) followed by *d*₈-THF (0.4 mL, *C* = 0.25 M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added acetophenone **III-2** (0.1 mmol, 1 equiv.), silyl formate **III-3a** (0.14 mmol, 1.4 equiv.) and mesitylene (10 μ L, 0.072 mmol) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 90°C (oil temperature).

After 4 h at 90°C, the acetophenone **III-2** remains unchanged. ¹H NMR spectra before and after heating at 90°C are given Figure V-67.

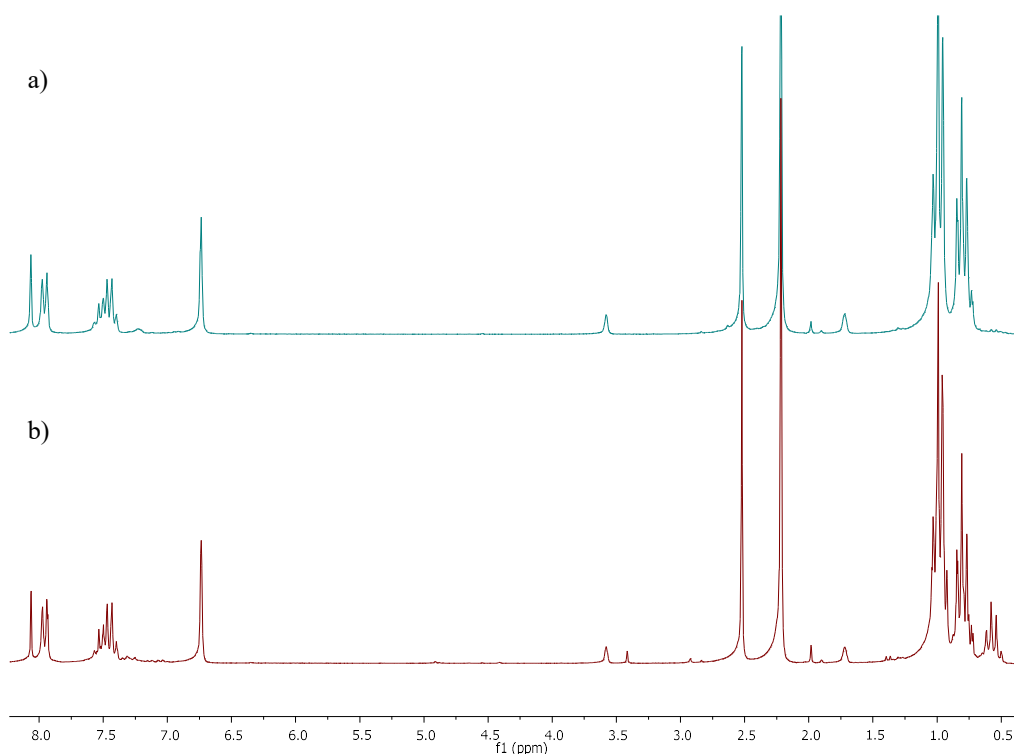
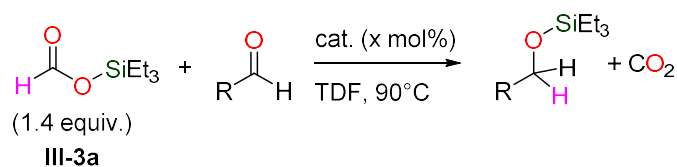


Figure V-67: ¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) spectra. a) Crude reaction mixture before heating. b) Crude reaction mixture after heating 4h at 90 °C.

8.3. Reactivity of complexes **III-1** and **III-1^{Me}** in transfer hydrosilylation of aldehydes

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with *fac*-[Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PNMeP^{Ph})] (**III-1^{Me}**) (2 mg, 3 μ mol, 3 mol%) followed by *d*₈-THF (0.4 mL, C = 0.25 M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added aldehyde (0.1 mmol, 1 equiv.), silyl formate **III-3a** (0.14 mmol, 1.4 equiv.) and mesitylene (10 μ L, 0.072 mmol) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 90°C (oil temperature).



Entry	Substrat	Catalyst	<i>t</i> (h) ^a	Yield(%) ^b
1		[Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PNHP ^{Ph})] (III-1)	0.3	>99
		[Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PNMeP ^{Ph})] (III-1^{Me})	7	>95
2		[Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PNHP ^{Ph})] (III-1)	0.3	>99
		[Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PNMeP ^{Ph})] (III-1^{Me})	0.75	>95
3		[Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PNHP ^{Ph})] (III-1)	0.3	>99
		[Ru(κ^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PNMeP ^{Ph})] (III-1^{Me})	8	14

Figure V-68: Reaction conditions: Aldehyde (0.1 mmol), silyl formate **4** (0.14 mmol, 1.4 equiv.), catalyst (3 mol%), TDF (0.4 mL, 0.25 M). [a] time to reach full conversion of **3u-w**. [b] Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.

8.4. Reaction with [(PNP)Ru(H)(CO)(OAc)] as catalyst

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with [(PNP)Ru(H)(CO)(OAc)] (**III-23**) (2 mg, 3 μ mol, 3 mol%) followed by *d*₈-THF (0.4 mL, C = 0.25 M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added the acetophenone **III-2** (0.1 mmol, 1 equiv.), silyl formate **III-3a** (0.14 mmol, 1.4 equiv.) and mesitylene (10 μ L, 0.072mmol) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 90 °C (oil temperature). After 4h30h at 90°C, the ketone function is partially hydrosilylated (> 95 %).

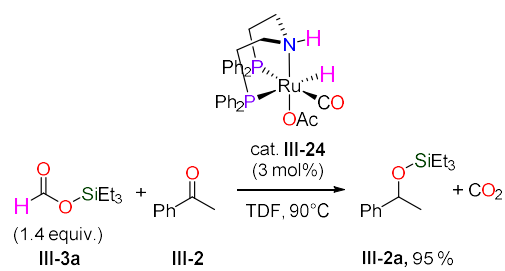


Figure V-69: Test of activity of the ruthenium complex [(PNP)Ru(H)(CO)(OAc)] on the transfer hydrosilylation of acetophenone.

Chapitre 4 : Extension du concept de réduction par transfert avec les formiates de bore pour la réduction de composés carbonylés.

1. Experimental details

1.1. General considerations

All reactions and manipulations were prepared at 20 °C in a recirculating mBraun LabMaster DP inert atmosphere (Ar) drybox and/or using Schlenk lines. Glassware was dried overnight at 120 °C or flame-dried under vacuum before use. ^1H , ^{11}B , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra were obtained using a Bruker DPX 400 MHz spectrometer. HCO_2H (99 %, highest grade commercially available), base triethylamine (TEA), quinolone, pyridine and 4-Dimethylaminopyridine (DMAP) were obtained from Acros and degassed prior to use. Sodium formate (HCO_2Na) was purchased from Aldrich, finely grinded and dried at 120°C under high-vacuum for 2 hours prior to use. Chemical shifts for ^1H and ^{13}C NMR spectra were referenced to solvent impurities. Tetrahydrofuran (THF), d_8 -tetrahydrofuran (d_8 -THF) and d_6 -benzene were dried over a sodium(0)/benzophenone mixture and vacuum-distilled before use. CD_3CN (d_3 -acetonitrile), CH_2Cl_2 (DCM) and CD_2Cl_2 (d_2 -DCM) were dried over CaH_2 and vacuum-distilled before use. Chloroborane Cy_2BCl , hydroboranes BBNH (BBN = 9-borabicyclo[3.3.1]nonane), pinacol borane, catechol borane, and solvent CDCl_3 (d_1 -chloroform) were obtained from Aldrich and used as received. Substrates: aldehydes and ketones were purchased from Aldrich and used as received.

1.2. Crystallography

The data for compound **IV-1-5** were collected at 150(2) K on a Nonius Kappa-CCD area detector diffractometer^[24] using graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The crystal was introduced into a glass capillary 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.^[25] Absorption effects were corrected empirically with the program SCALEPACK.^[16,24] The structure was solved by intrinsic phasing with SHELXT^[26] and refined by full-matrix least-squares on F^2 with SHELXL-2014.^[27] All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The hydride atom H1 was found on a difference Fourier map and it was fully refined. The hydrogen atoms bound to carbon atoms were introduced at calculated positions and they were treated as riding atoms with an isotropic displacement parameter equal to 1.2 times that of the parent atom. The structure was refined as corresponding to a 2-component inversion twin with a Flack parameter of 0.49(2). The molecular plot was drawn with ORTEP-3.^[28] CCDC-1568433 contains 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.

2. Synthesis of hydroborane Cy_2BH

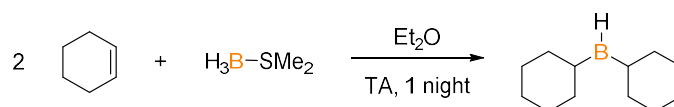


Figure V-70: Synthesis of Cy_2BH in diethyl ether.

In a glovebox, a flame-dried round bottom flask equipped with a Solv-seal connection and a J-Young valve was charged with cyclohexene (112 mmol, 2 equiv.) diluted in diethyl ether (50 mL). To the resulting solution was added dropwise the borane dimethyl sulfide (56 mmol, 1 equiv.). The flask was then sealed, brought out of the glovebox and stirred vigorously overnight. A solid precipitated and the upper layer was removed carefully with a pipette. The reminiscent solvent was removed by distillation under vacuum. No other purification was needed. The formation of hydroborane was confirmed by 1H , ^{11}B and ^{13}C NMR. This procedure was adapted from a procedure written by Chen *et al.*^[34]

3. Synthesis of boryl formates

3.1. Procedure for the preparation of boryl formates

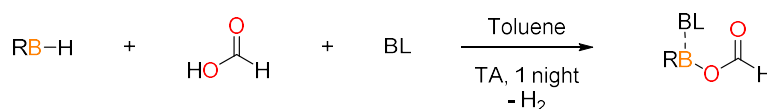
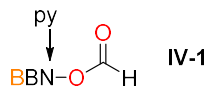


Figure V-71: general procedure for synthesis of boryl formate

In a glovebox, a flame-dried round bottom flask equipped with a Solv-seal connection and a J-Young valve was charged with hydroborane (8 mmol, 1 equiv.) and suspended in toluene (20 mL). To the resulting suspension was added first the Lewis base (16.8mmol, 1.05 equiv.), then formic acid (19.8 mmol, 1.1 equiv.). The flask was then sealed, brought out of the glovebox and stirred at room temperature overnight. Unless otherwise stated, the reactions were generally complete within 15 h. The solvent was removed by distillation under vacuum; the obtained solid was washed with cold hexane and dried under vacuum. No other purification was needed. The formation of boryl formate was confirmed by 1H , ^{13}C NMR and X-ray crystallography.

3.2. Characterization of boryl formates



White powder

96 % isolated yield (3.84 g).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, C_6D_6) δ 8.44 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 8.27 (s, 1H), 6.62 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H), 6.33 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.70 – 1.27 (m, 15H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, C_6D_6) δ 164.24, 146.66, 141.52, 125.75, 32.97, 31.97, 25.72

$^{11}\text{B NMR}$ (50 MHz, C_6D_6) δ 7.46

Crystal data for compound IV-1. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{BNO}_2$, $M = 245.12$, orthorhombic, space group $Pbca$, $a = 10.7670(2)$, $b = 12.8036(5)$, $c = 18.9389(8)$ Å, $V = 2610.85(16)$ Å³, $Z = 8$, $D_c = 1.247$ g cm⁻³, $\mu = 0.081$ mm⁻¹, $F(000) = 1056$. Refinement of 163 parameters on 2468 independent reflections out of 59510 measured reflections ($R_{\text{int}} = 0.081$) led to $R_1 = 0.039$, $wR_2 = 0.101$, $S = 1.045$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.26$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.18$ e Å⁻³.

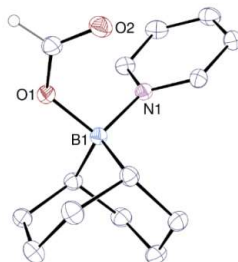
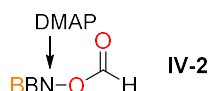


Figure V-72: View of IV-1. The displacement ellipsoids are represented at the 30% probability level and the hydrogen atoms are omitted, except that of the formate.



White powder

96 % isolated yield (3.84 g).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, d_8 -THF) δ 8.25 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 7.96 (s, 1H), 6.76 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H), 3.13 (s, 6H), 1.60 (m, 16H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, d_8 -THF) δ 165.08, 158.78, 147.27, 108.80, 41.18, 34.21, 33.60.

$^{11}\text{B NMR}$ (50 MHz, d_8 -THF) δ 4.89

Crystal data for compound IV-2. $C_{16}H_{25}BN_2O_2$, $M = 288.19$, monoclinic, space group $P2_1/n$, $a = 9.8725(5)$, $b = 7.3758(4)$, $c = 21.8820(12)$ Å, $\beta = 98.551(3)^\circ$, $V = 1575.68(15)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.215$ g cm⁻³, $\mu = 0.079$ mm⁻¹, $F(000) = 624$. Refinement of 192 parameters on 2965 independent reflections out of 70088 measured reflections ($R_{int} = 0.022$) led to $R_1 = 0.037$, $wR_2 = 0.101$, $S = 1.065$, $\Delta\rho_{max} = 0.25$, $\Delta\rho_{min} = -0.21$ e Å⁻³.

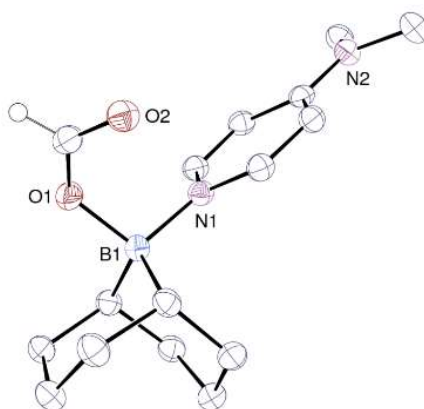
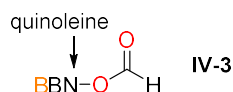


Figure V-73: View of IV-2. The displacement ellipsoids are represented at the 50% probability level and the hydrogen atoms are omitted, except that of the formate.



Brown powder

85 % isolated yield (3.47 g).

¹H NMR (200 MHz, *d*₈-THF) δ 9.09 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H), 8.64 – 7.55 (m, 7H), 1.95 – 0.67 (m, 14H).

¹³C NMR (50 MHz, *d*₈-THF) δ 150.85, 138.40, 130.65, 129.65, 129.10, 128.93, 127.63, 121.93, 67.39, 32.26, 25.30.

Crystal data for compound IV-3. $C_{18}H_{22}BNO_2$, $M = 295.17$, triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 7.2679(6)$, $b = 10.5057(11)$, $c = 11.4292(12)$ Å, $\alpha = 108.066(5)$, $\beta = 108.475(6)$, $\gamma = 101.269(5)^\circ$, $V = 743.98(14)$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 1.318$ g cm⁻³, $\mu = 0.084$ mm⁻¹, $F(000) = 316$. Refinement of 199 parameters on 2812 independent reflections out of 34673 measured reflections ($R_{int} = 0.035$) led to $R_1 = 0.041$, $wR_2 = 0.109$, $S = 1.055$, $\Delta\rho_{max} = 0.21$, $\Delta\rho_{min} = -0.26$ e Å⁻³.

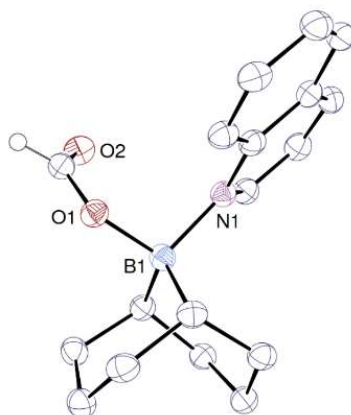
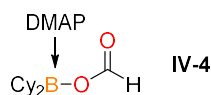


Figure V-74: View of IV-3. The displacement ellipsoids are represented at the 50% probability level and the hydrogen atoms are omitted, except that of the formate.



White powder

96 % isolated yield (3.84 g).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, d_8 -THF) δ 8.33 (s, 1H), 8.06 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.76 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 3.58 (s, 1H), 3.14 (s, 6H), 1.91 – 0.40 (m, 29H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, d_8 -THF) δ 162.45, 156.32, 144.01, 106.76, 67.40, 39.30, 29.61, 29.45, 29.32, 28.50, 25.31.

$^{11}\text{B NMR}$ (50 MHz, d_8 -THF) δ 5.39

Crystal data for compound IV-4. $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{BN}_2\text{O}_2$, $M = 344.29$, monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 12.5923(8)$, $b = 10.8437(6)$, $c = 14.9151(8)$ Å, $\beta = 90.370(5)^\circ$, $V = 2036.6(2)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.123$ g cm⁻³, $\mu = 0.071$ mm⁻¹, $F(000) = 752$. Refinement of 228 parameters on 3861 independent reflections out of 55323 measured reflections ($R_{\text{int}} = 0.074$) led to $R_1 = 0.042$, $wR_2 = 0.111$, $S = 0.989$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.20$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.20$ e Å⁻³.

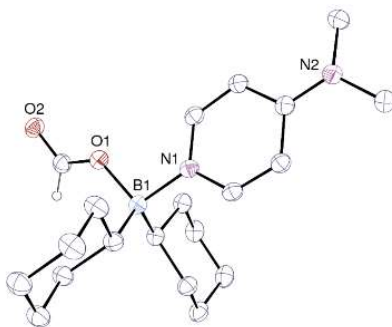
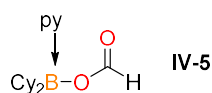


Figure V-75: View of IV-4. The displacement ellipsoids are represented at the 30% probability level and the hydrogen atoms are omitted, except that of the formate.



White powder

90 % isolated yield (3.84 g).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, C_6D_6) δ 8.79 (s, 1H), 8.15 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H), 6.87 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.53 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.91 – 0.40 (m, 22H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, C_6D_6) δ 163.01, 144.62, 140.30, 125.15, 29.43, 29.24, 28.43.

$^{11}\text{B NMR}$ (50 MHz, C_6D_6) δ 8.97.

Crystal data for compound IV-5. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{BNO}_2$, $M = 301.22$, monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 10.1407(4)$, $b = 28.0242(11)$, $c = 12.2214(5)$ Å, $\beta = 94.627(3)^\circ$, $V = 3461.8(2)$ Å³, $Z = 8$, $D_c = 1.156$ g cm⁻³, $\mu = 0.073$ mm⁻¹, $F(000) = 1312$. Refinement of 397 parameters on 6562 independent reflections out of 105117 measured reflections ($R_{\text{int}} = 0.031$) led to $R_1 = 0.040$, $wR_2 = 0.099$, $S = 1.049$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.19$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.17$ e Å⁻³.

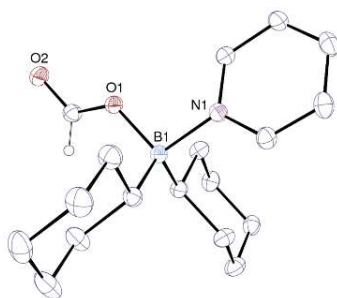


Figure V-76: View of IV-5. The displacement ellipsoids are represented at the 30% probability level and the hydrogen atoms are omitted, except that of the formate.

3.3. NMR spectra of isolated boryl formate

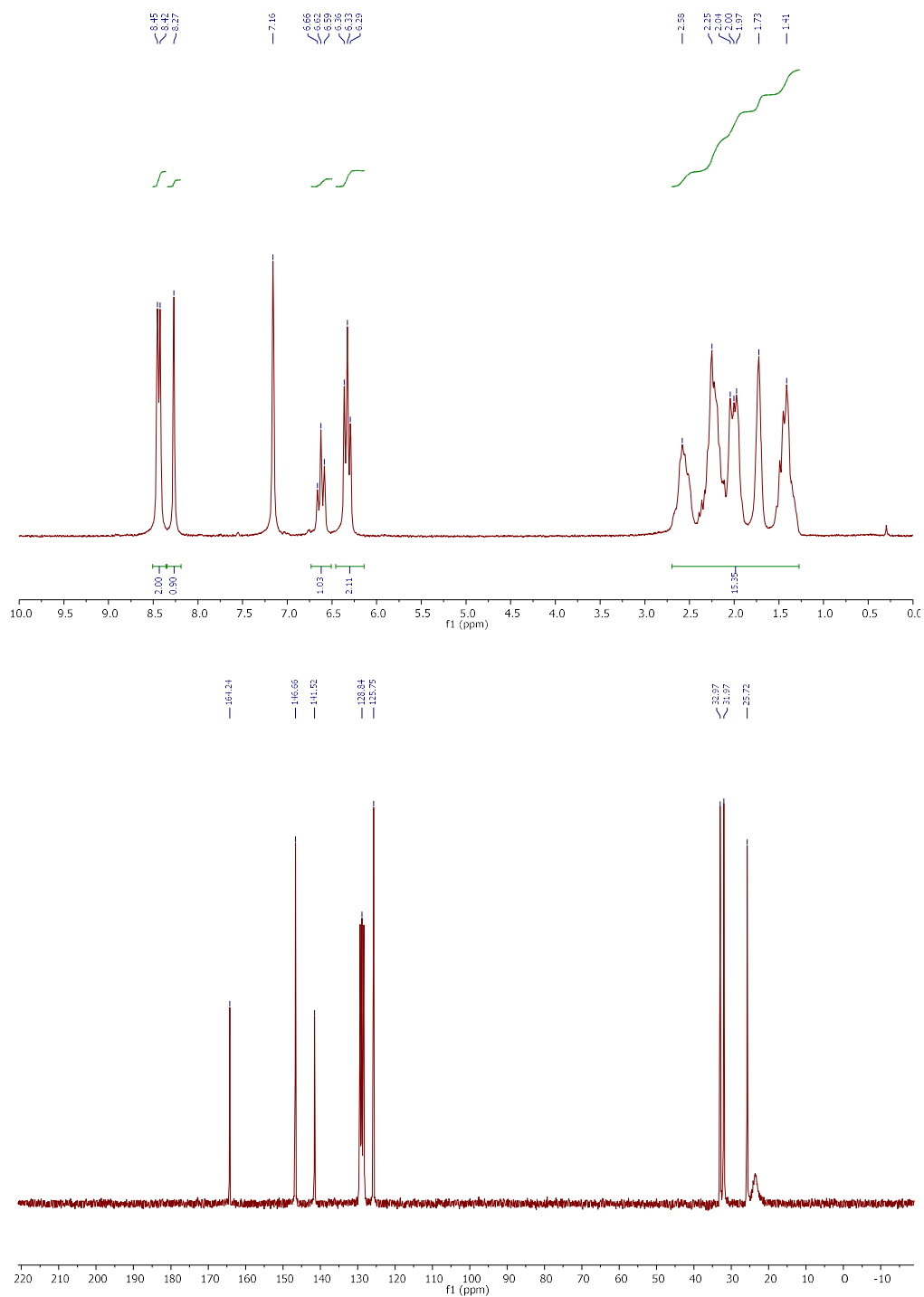


Figure V-77: ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) and ^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6) spectra of compound IV-1

Partie V : Partie expérimentale

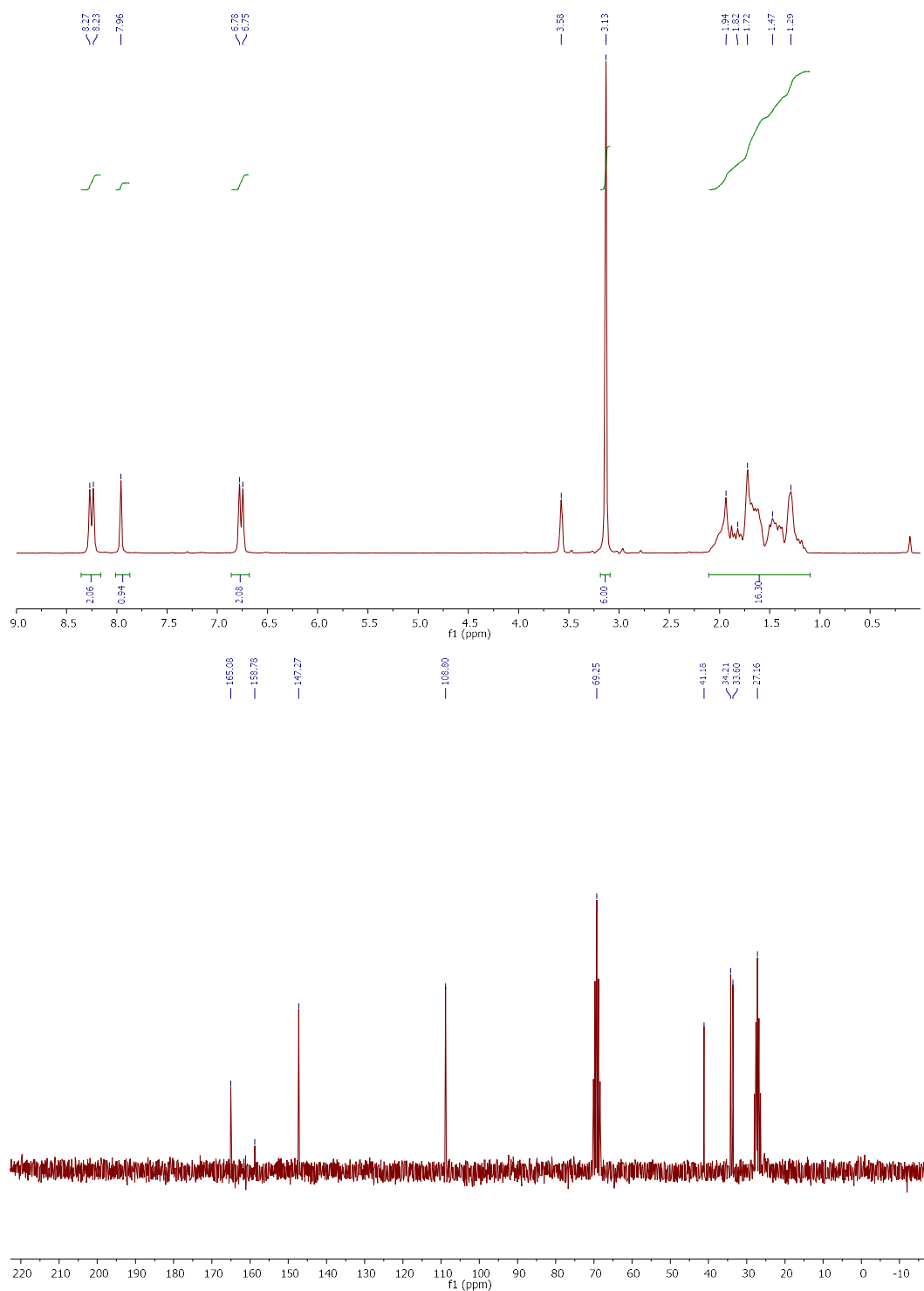


Figure V-78: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) and ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) spectra of compound IV-2

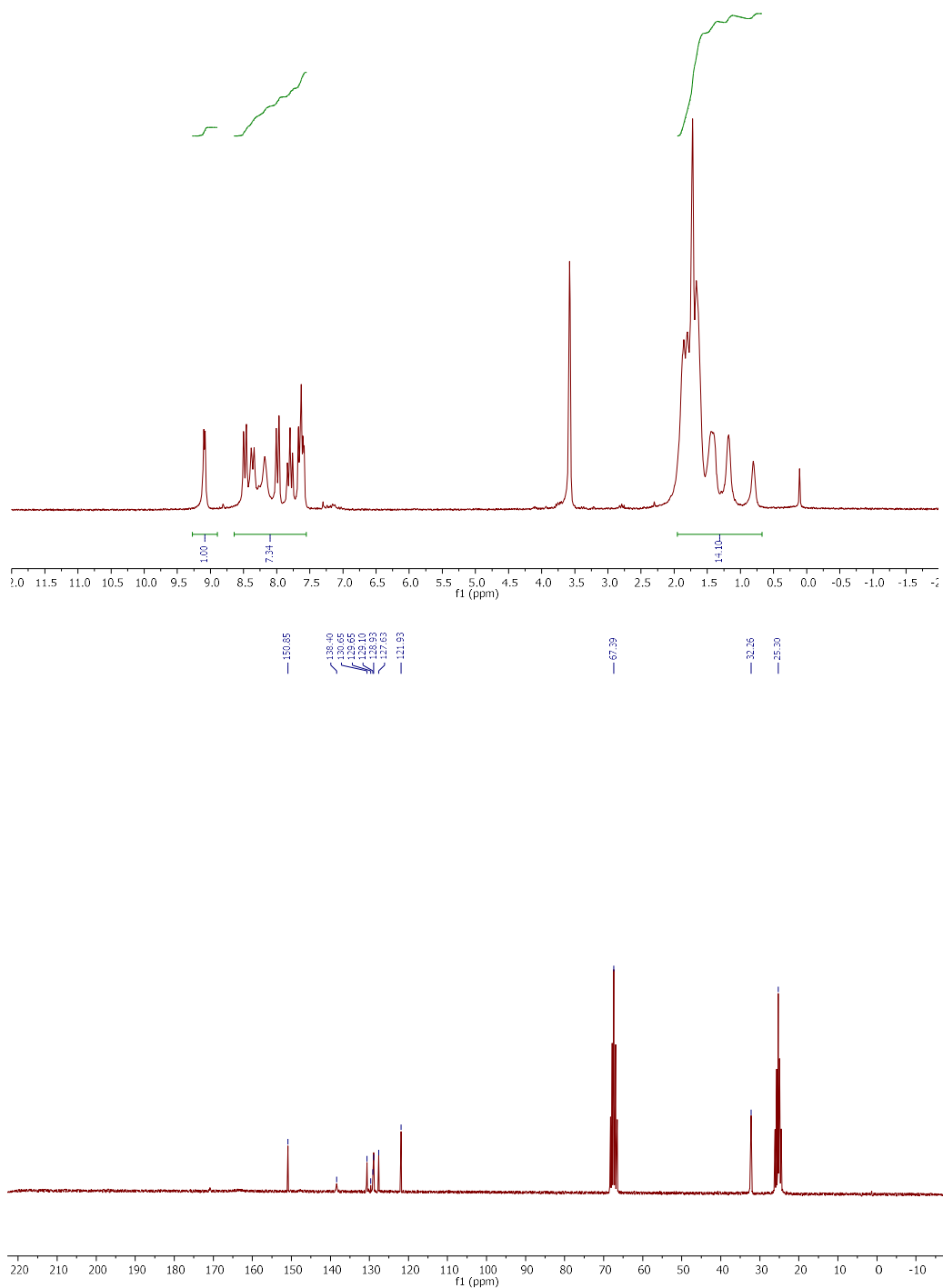


Figure V-79: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) and ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) spectra of compound IV-3

Partie V : Partie expérimentale

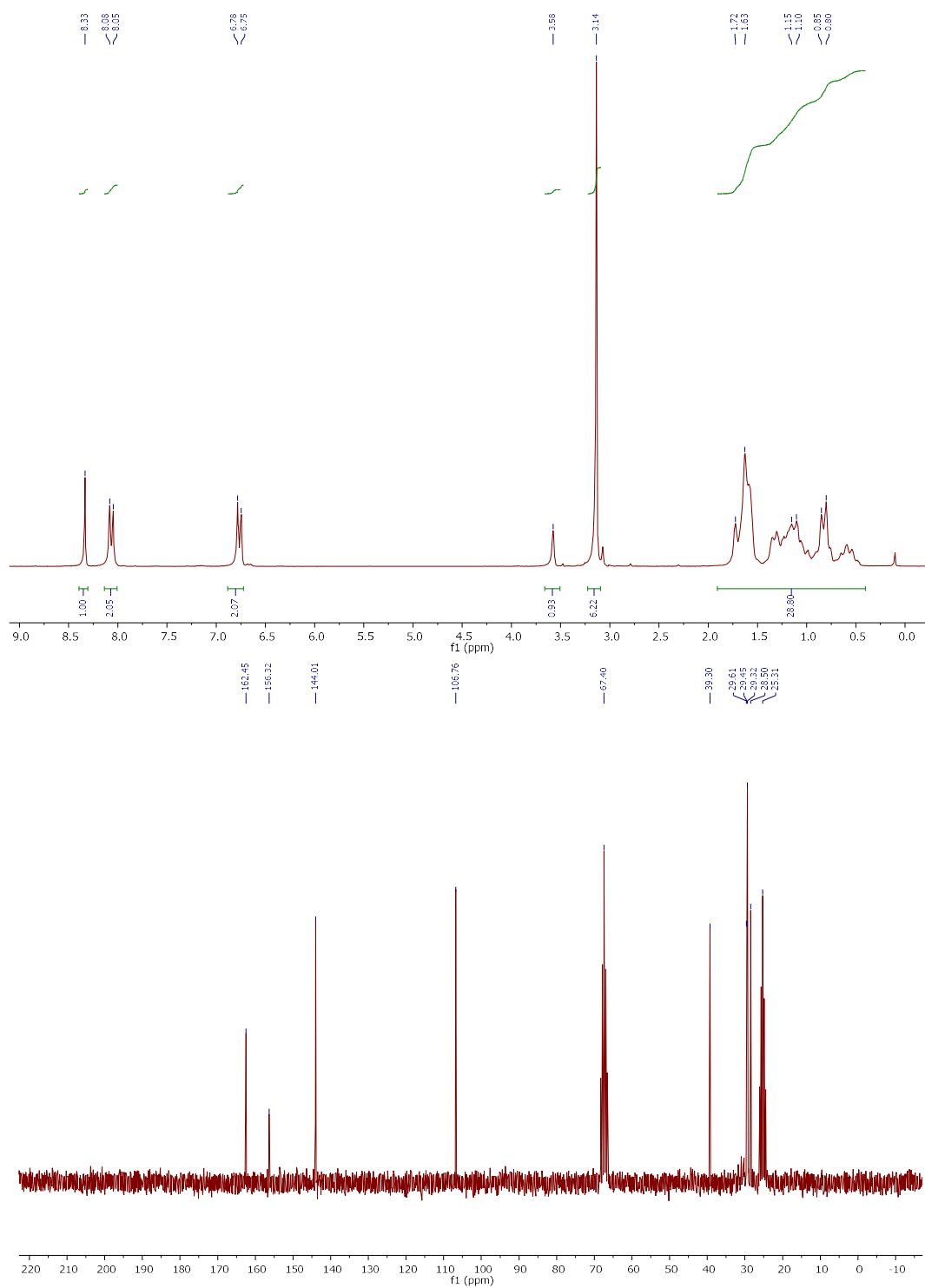


Figure V-80: ^1H NMR (200 MHz, d_8 -THF) and ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -THF) spectra of compound IV-4

Partie V : Partie expérimentale

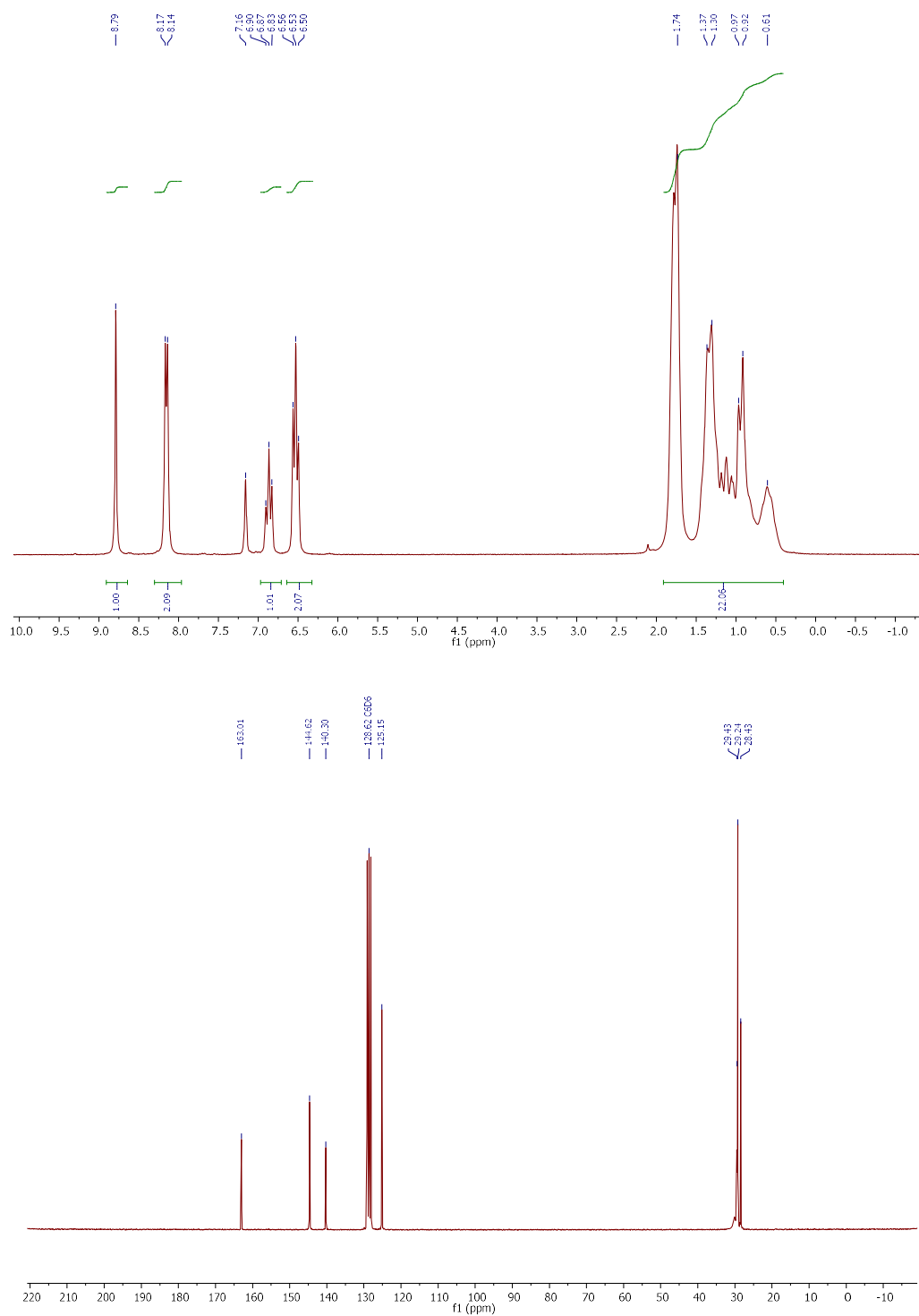
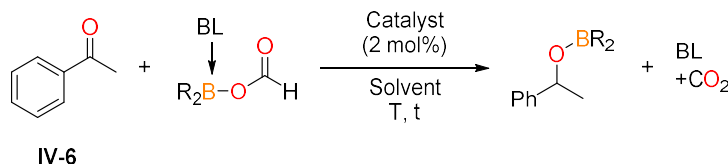


Figure V-81: ¹H NMR (200 MHz, C₆D₆) and ¹³C NMR (50 MHz, C₆D₆) spectra of compound IV-5

4. Optimization of the reaction conditions



Entry	Solvent	catalyst	formate	T (°C)	<i>t</i> ^[a]	Yield ^[b] (%)
1	C ₆ D ₆	[Ru(triphos)(OAc) ₂]	IV-1	110	4h30	19
2	C ₆ D ₆	[Ru{PN(H)P}(H)Cl(CO)]	IV-1	110	4h30	56
3	C ₆ D ₆	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	IV-1	110	45 min.	> 95
4	<i>d</i> ₈ -THF	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	IV-1	110	45 min.	93
5	CD ₂ Cl ₂	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	IV-1	110	45 min.	< 5
6	CD ₃ CN	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	IV-1	110	45 min.	< 5
7	C ₆ D ₆	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	IV-1	90	4 h	97
8	C ₆ D ₆	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	IV-1	70	40 h	71
9	C ₆ D ₆	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	IV-1	25	40 h	0
10	C ₆ D ₆	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	IV-2	90	2h30	95
11	C ₆ D ₆	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	IV-3	90	24 h	27
12	C ₆ D ₆	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	IV-4	90	4 h	63
13	C ₆ D ₆	[Ru{PN(H)P}(OAc) ₂]	IV-5	90	3 h	98

Figure V-82: Reaction conditions: acetophenone (IV-6) (0.1 mmol), solvent (0.4 mL, 0.25 M). [a] time required to reach full conversion of formate. [b] Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene or TMB as an internal standard.

5. General procedures for the transfer hydroboration of ketones and aldehydes with boryl formates

Caution: Formation of gases and evaporation of solvent generates high pressure in a sealed tube!

5.1. General procedure

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with [Ru{PN(H)P}(OAc)₂] (PN(H)P = {Ph₂PCH₂CH₂}₂NH) (1.3 mg, 2 μmol, 2 mol%) followed by boryl formate **IV-2** (31.7 mg, 0.12 mmol, 1.2 equiv.) and C₆D₆ (0.4 mL, C = 0.25 M). To the resulting orange/yellow solution were sequentially added the substrate (0.1 mmol, 1 equiv.), and mesitylene (10 μL, 0.072 mmol) (or 1,3,5-trimethoxybenzene, TMB, 0.057 mmol) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 90 °C (oil temperature). At this temperature, all the reactions were generally complete within 5 h with boryl formates **IV-2**. Yields of boryl ethers were determined by ¹H NMR integration versus the internal standard (mesitylene, δ_H = 6.74 and 2.14 ppm and TMB δ_H = 6.24 and 3.37 ppm in C₆D₆) from the crude of reaction.

5.2. Characterization of boryl ether from the reduction of ketones

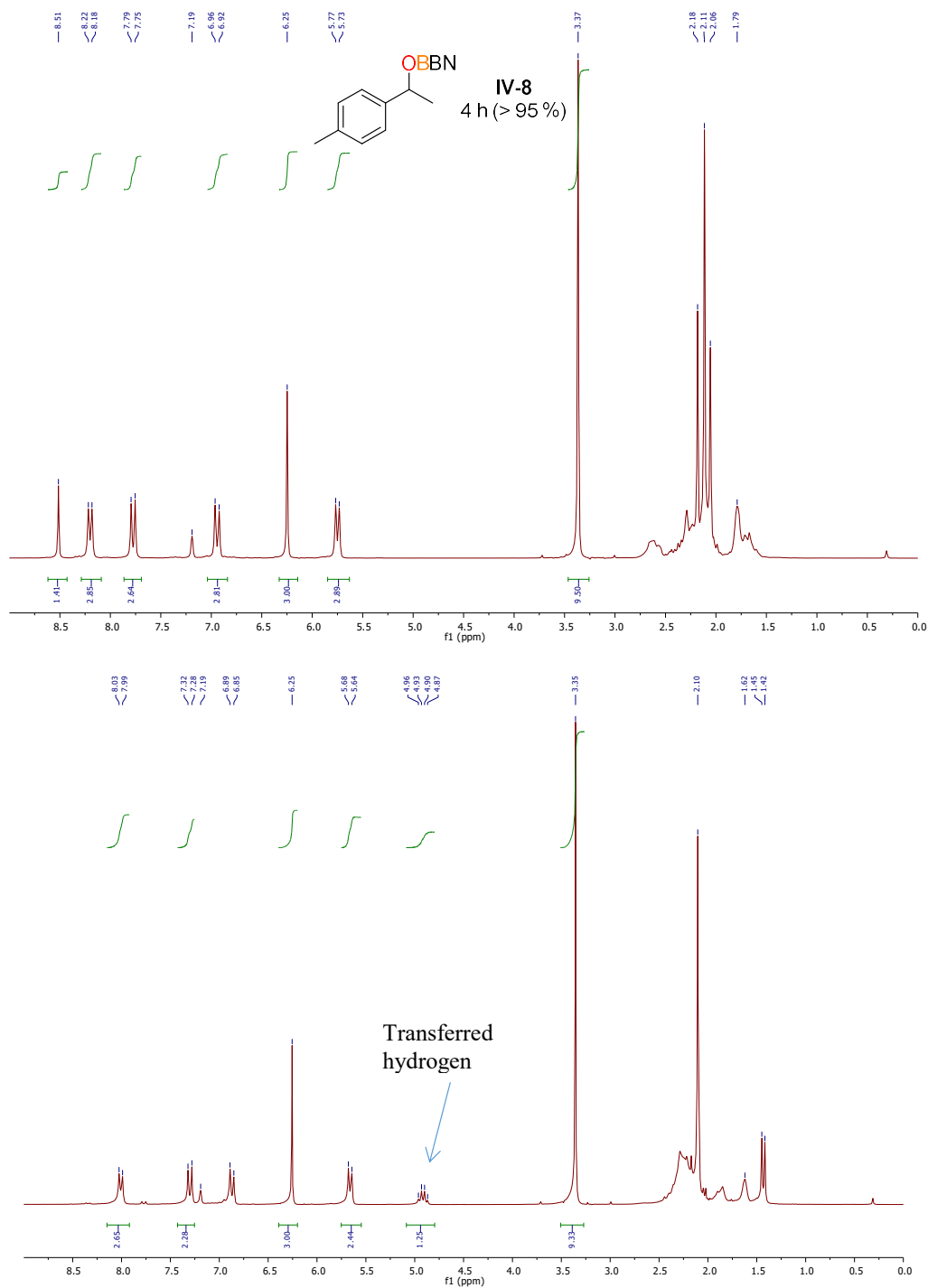


Figure V-83: Crude of reaction of IV-8 at t = 0 (up) and t = 4 h at 90°C (down). Internal standard (IS) = TMB.

Partie V : Partie expérimentale

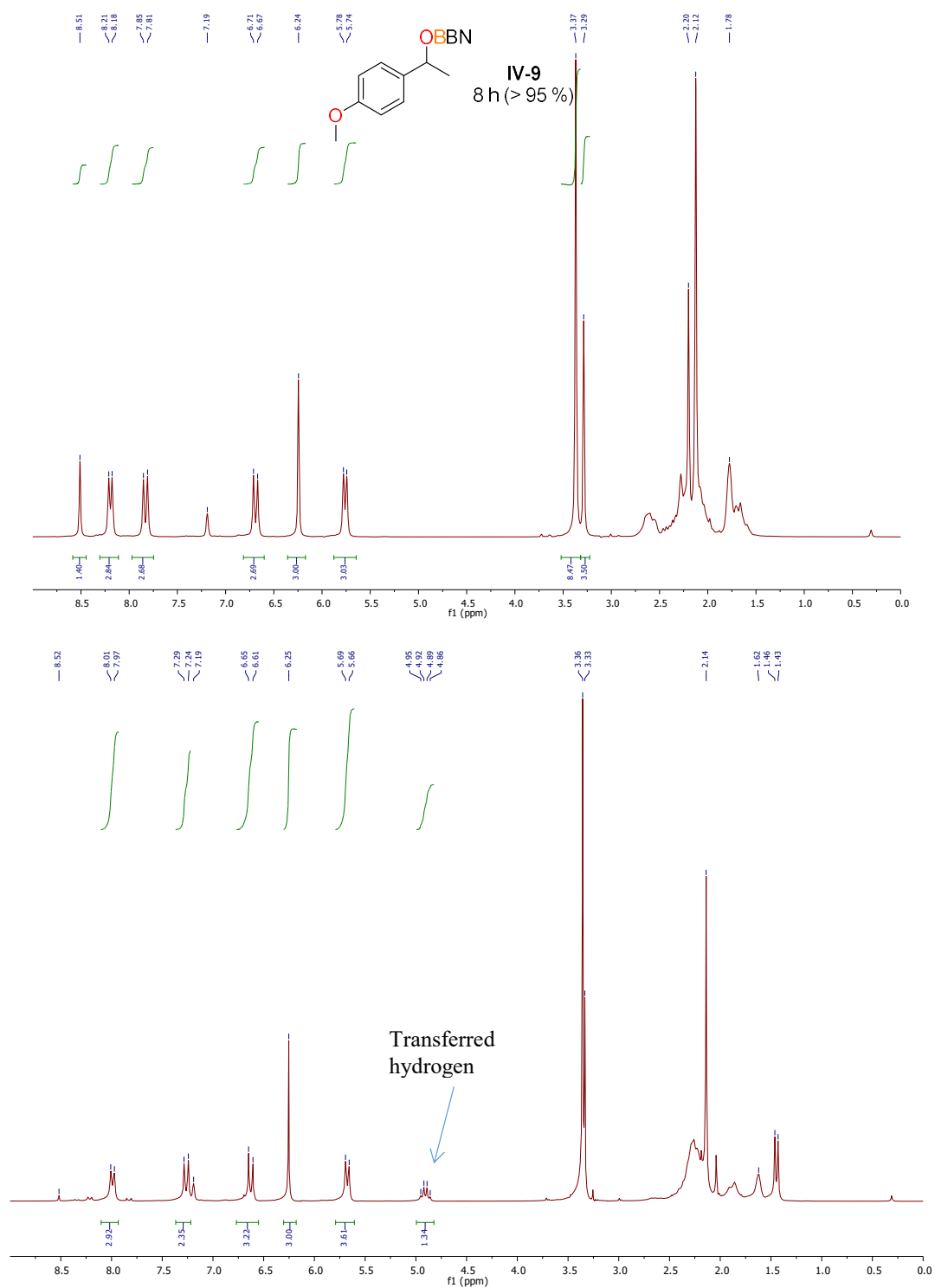


Figure V-84: Crude of reaction of IV-9 at t = 0 (up) and t = 8 h at 90 °C (down). IS = TMB.

Partie V : Partie expérimentale

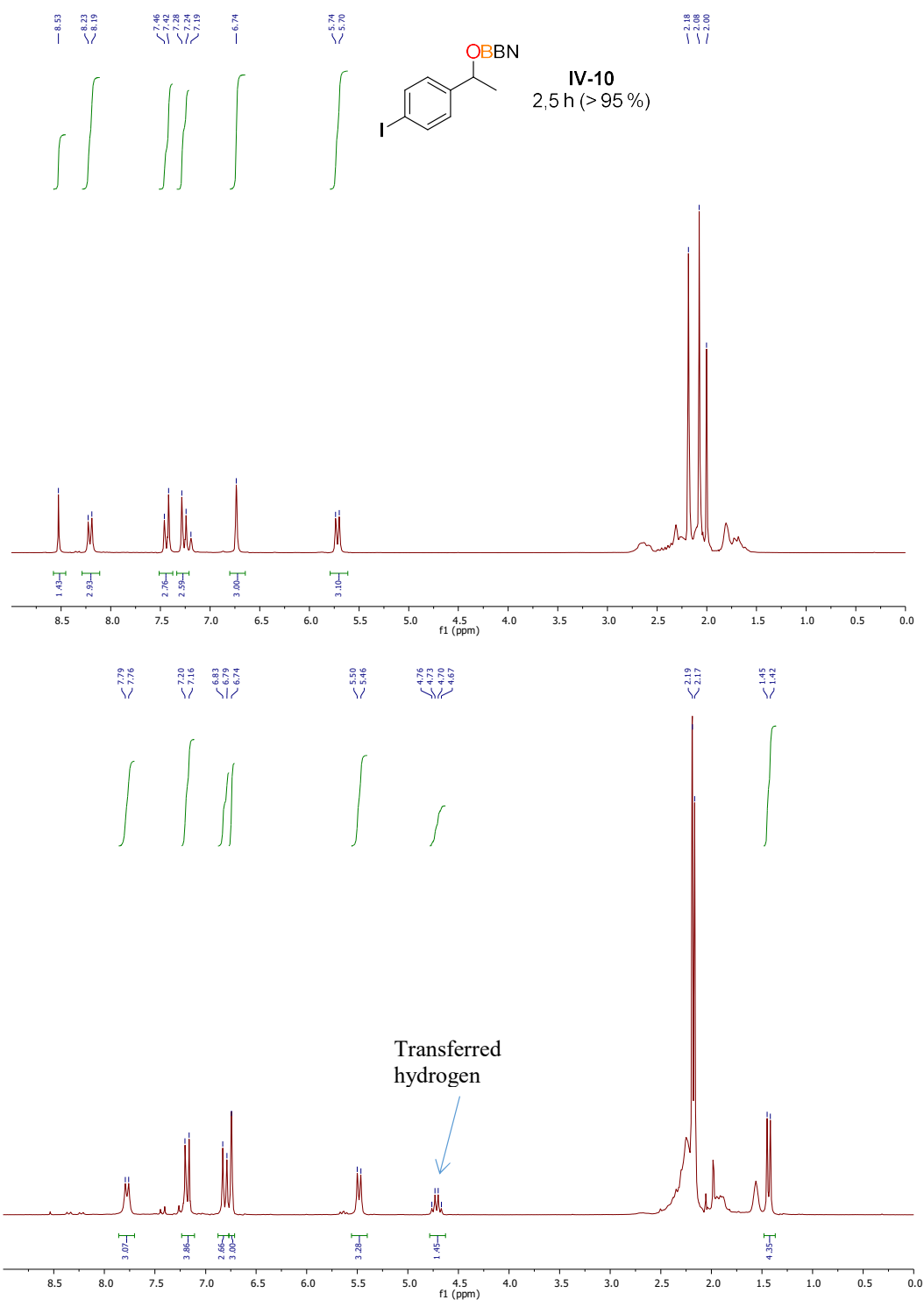


Figure V-85: Crude of reaction of IV-10 at t = 0 (up) and t = 2.5 h at 90 °C (down), IS = mesitylene.

Partie V : Partie expérimentale

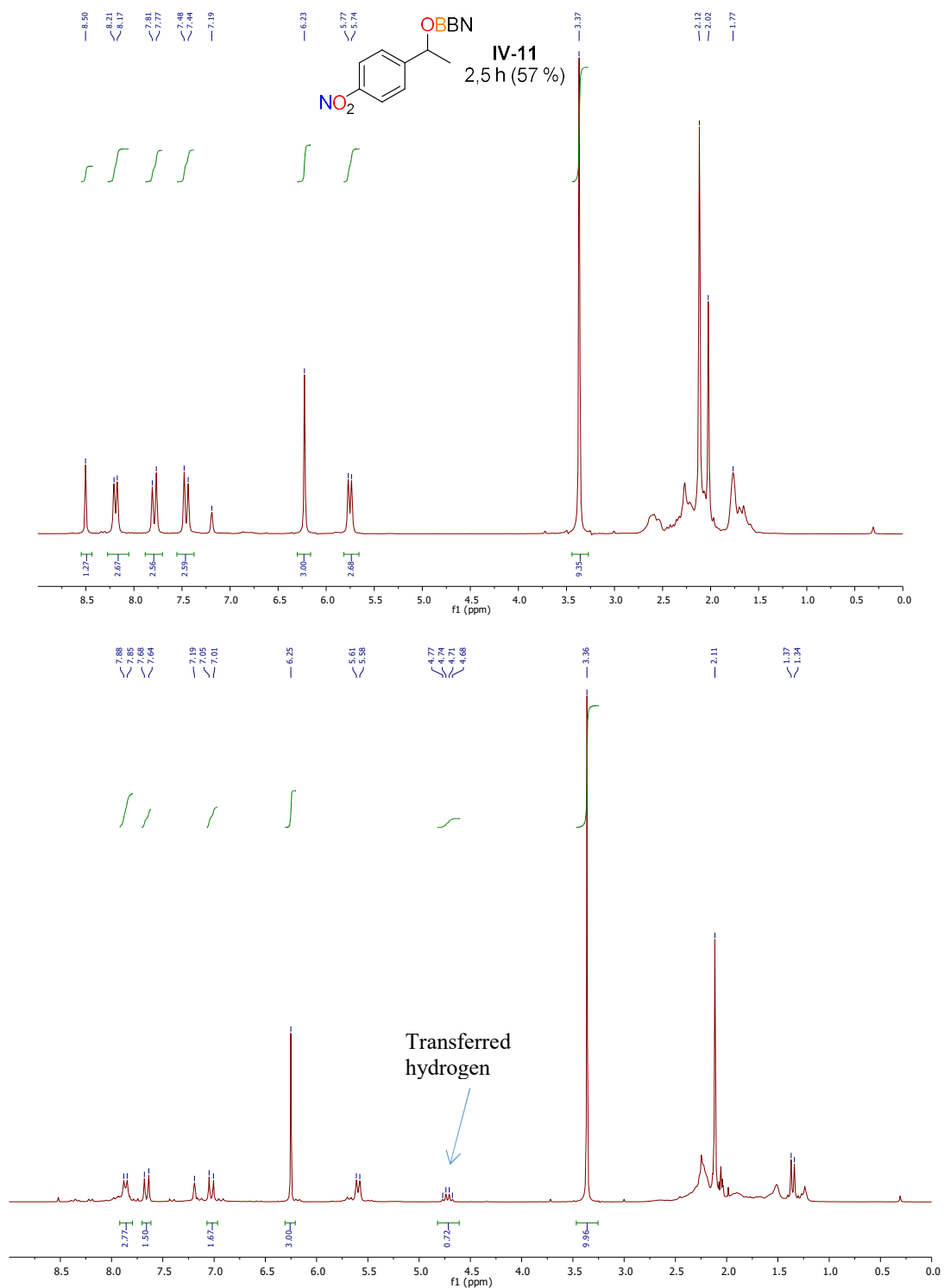


Figure V-86: Crude of reaction of IV-11 at $t = 0$ (up) and $t = 2.5$ h at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (down). IS = TMB.

Partie V : Partie expérimentale

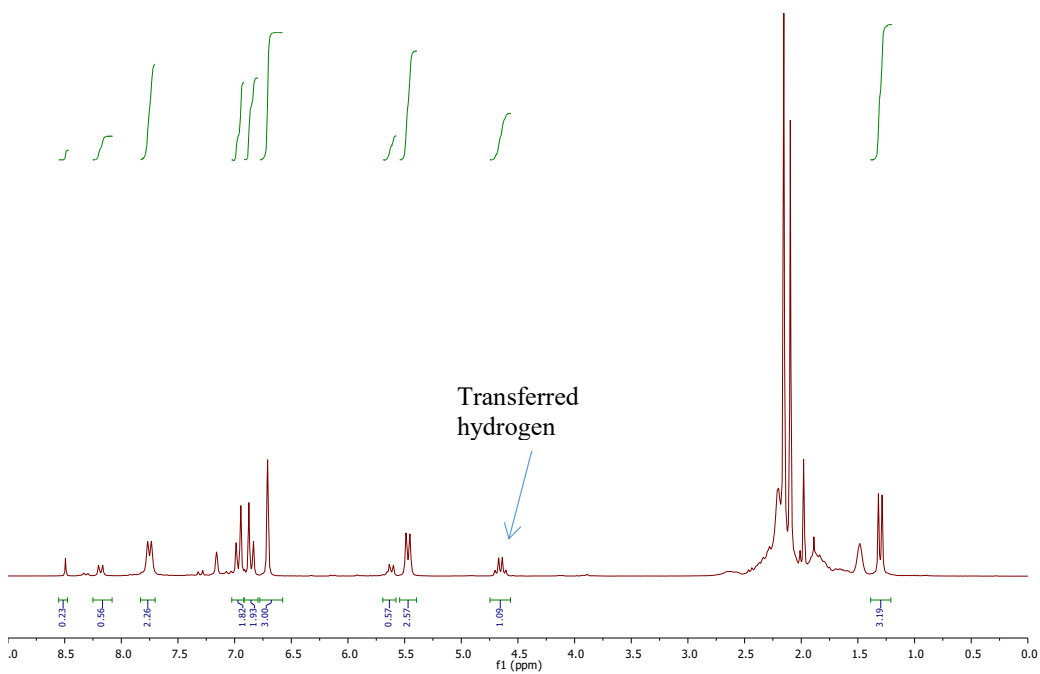
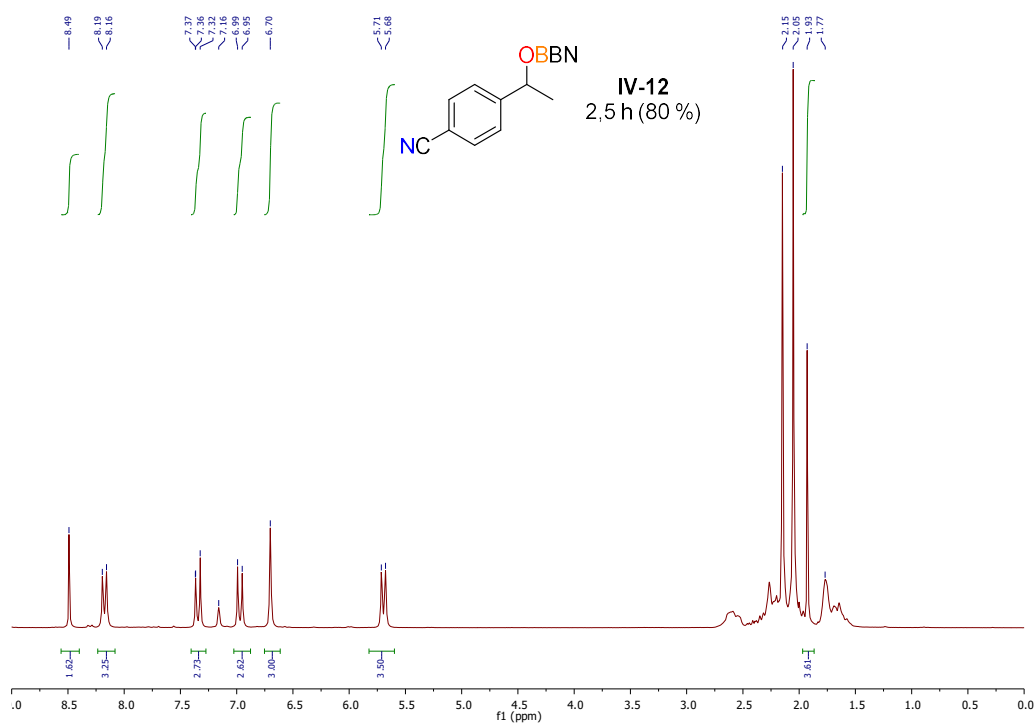


Figure V-87: Crude of reaction of IV-12 at $t = 0$ (up) and $t = 2.5$ h at 90°C (down). IS = mesitylene.

Partie V : Partie expérimentale

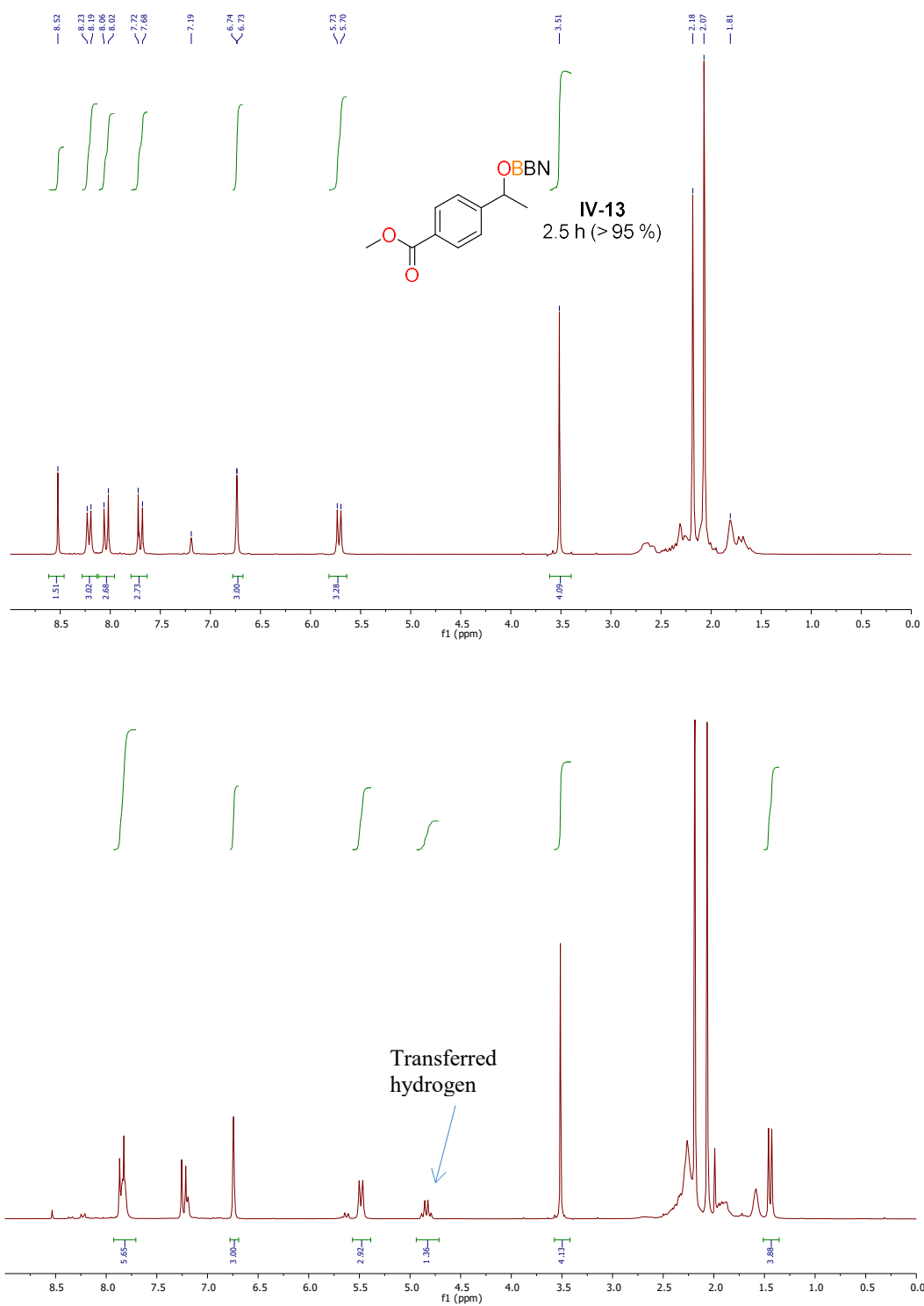


Figure V-88: Crude of reaction of IV-13 at $t = 0$ (up) and $t = 2.5$ h at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (down). IS = mesitylene.

Partie V : Partie expérimentale

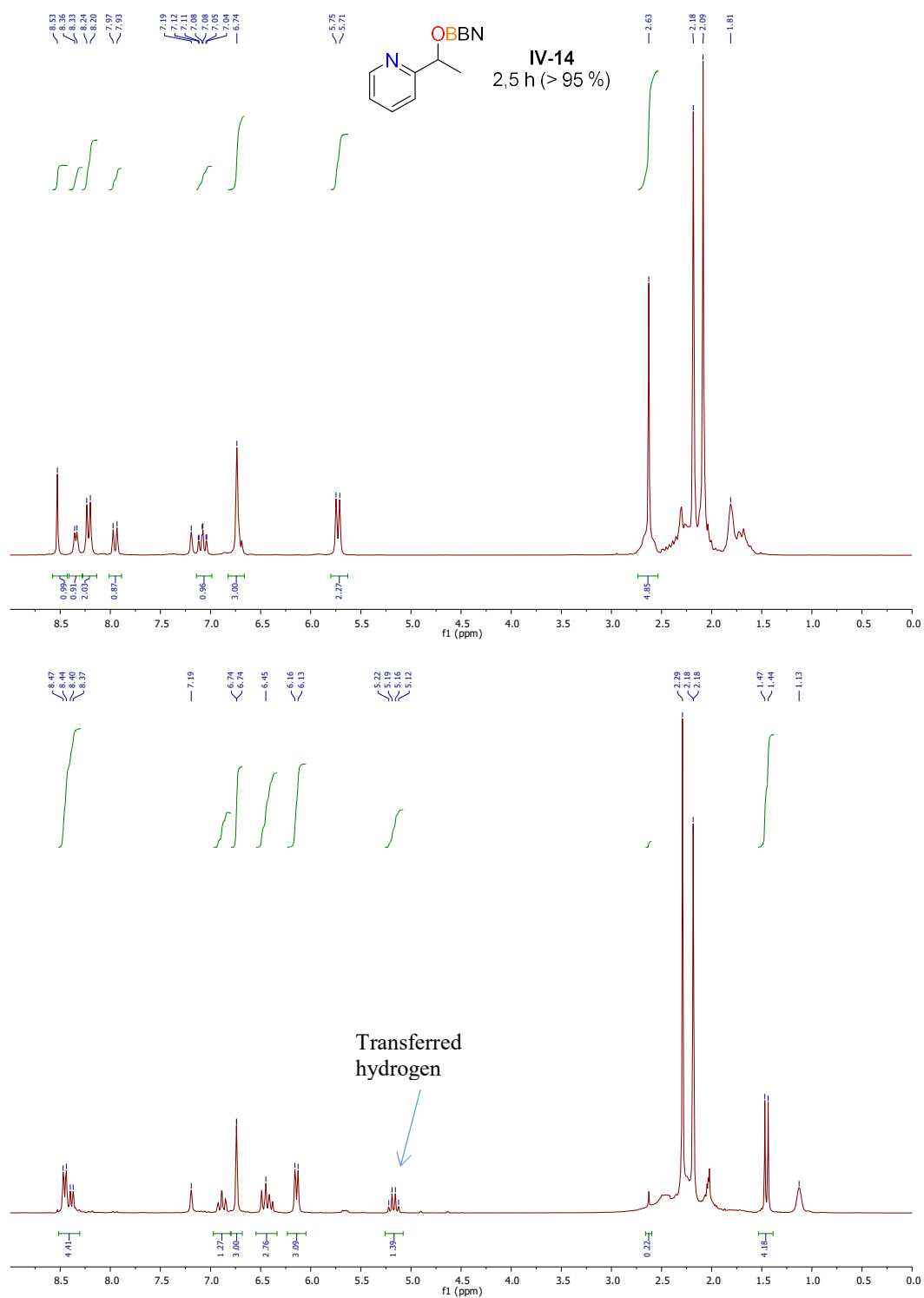


Figure V-89: Crude of reaction of IV-14 at t = 0 (up) and t = 2.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene.

Partie V : Partie expérimentale

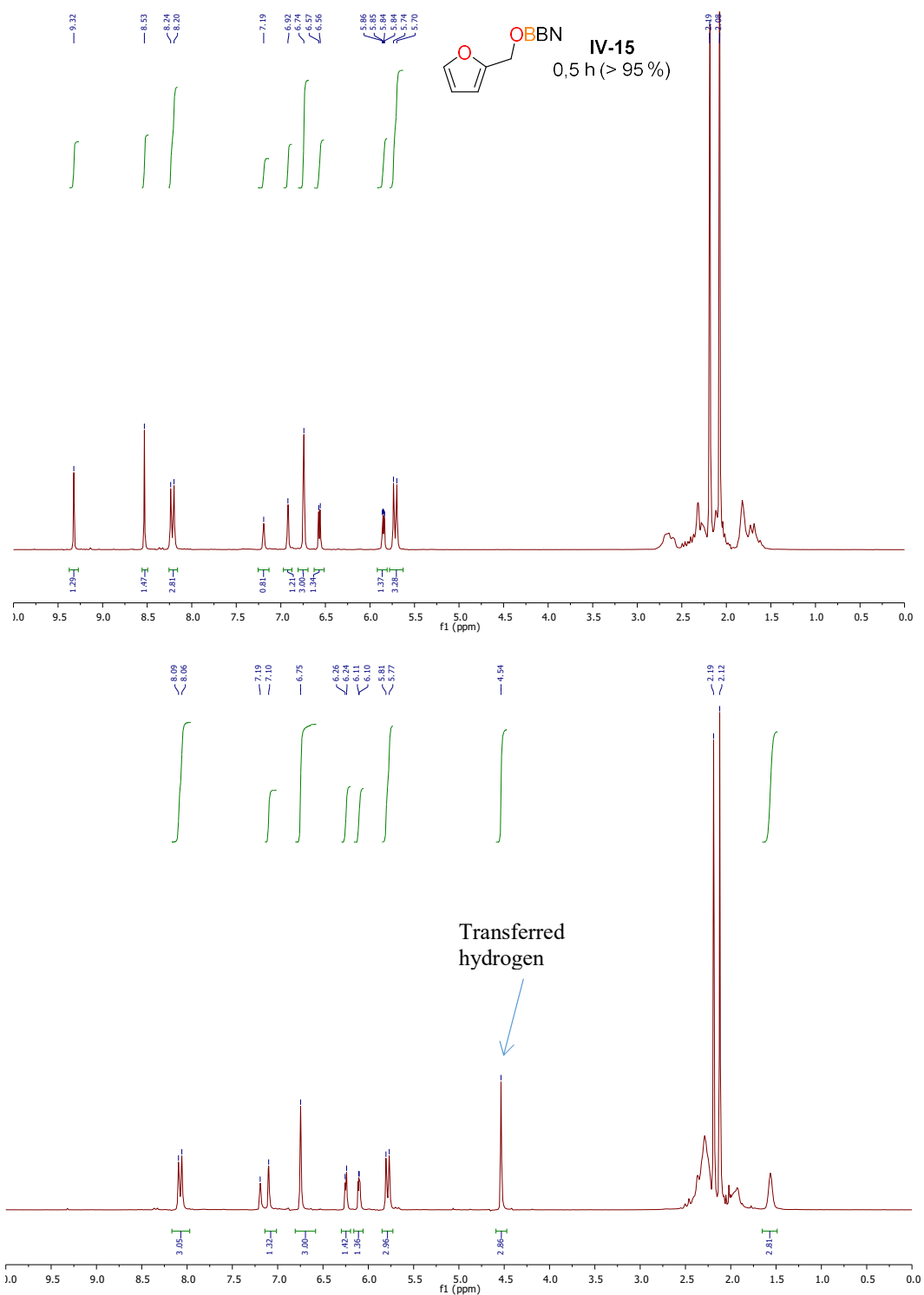


Figure V-90: Crude of reaction of IV-15 at t = 0 (up) and t = 0.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene.

Partie V : Partie expérimentale

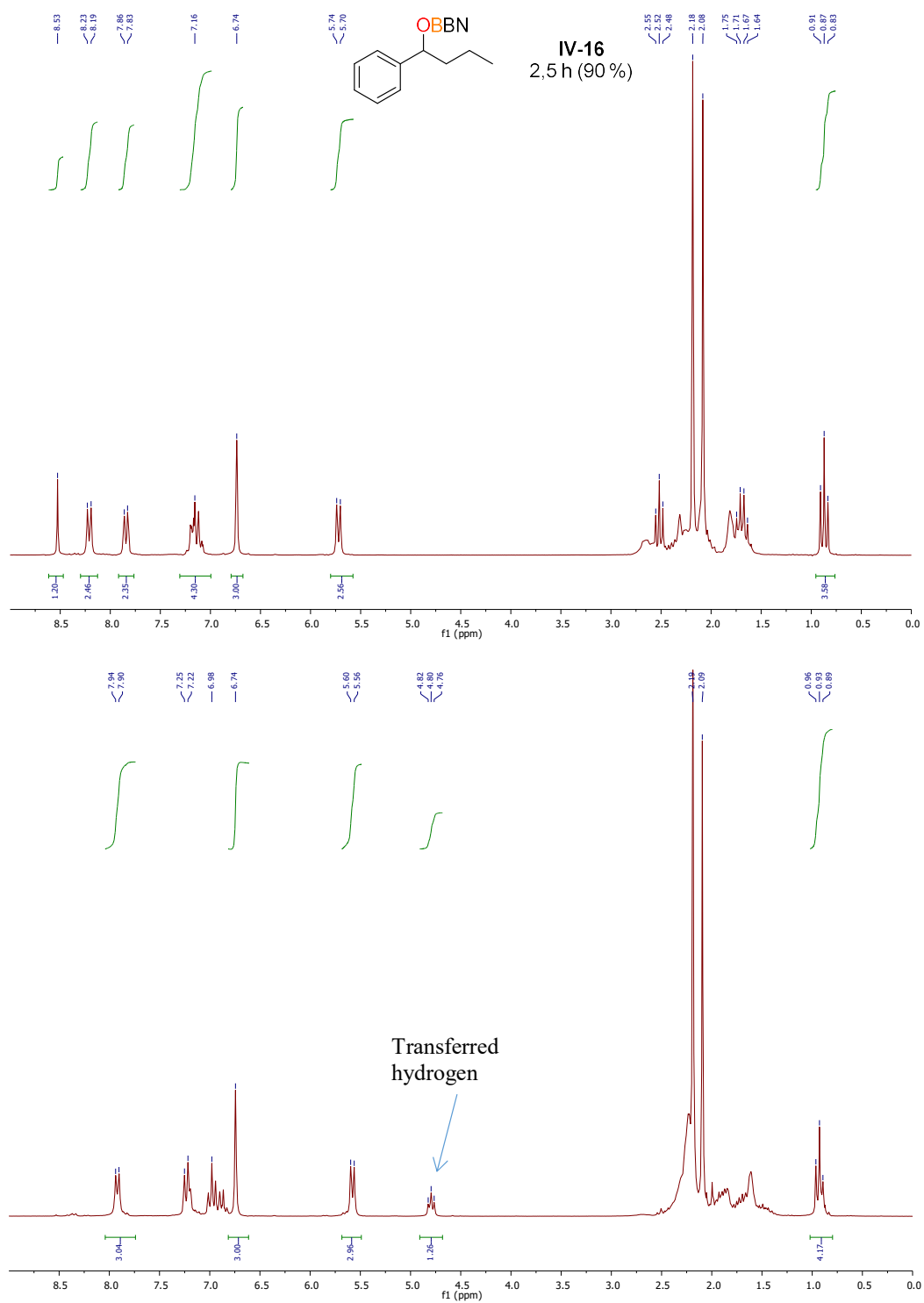


Figure V-91: Crude of reaction of IV-16 at t = 0 (up) and t = 2.5 h at 90 °C (down), IS = mesitylene.

Partie V : Partie expérimentale

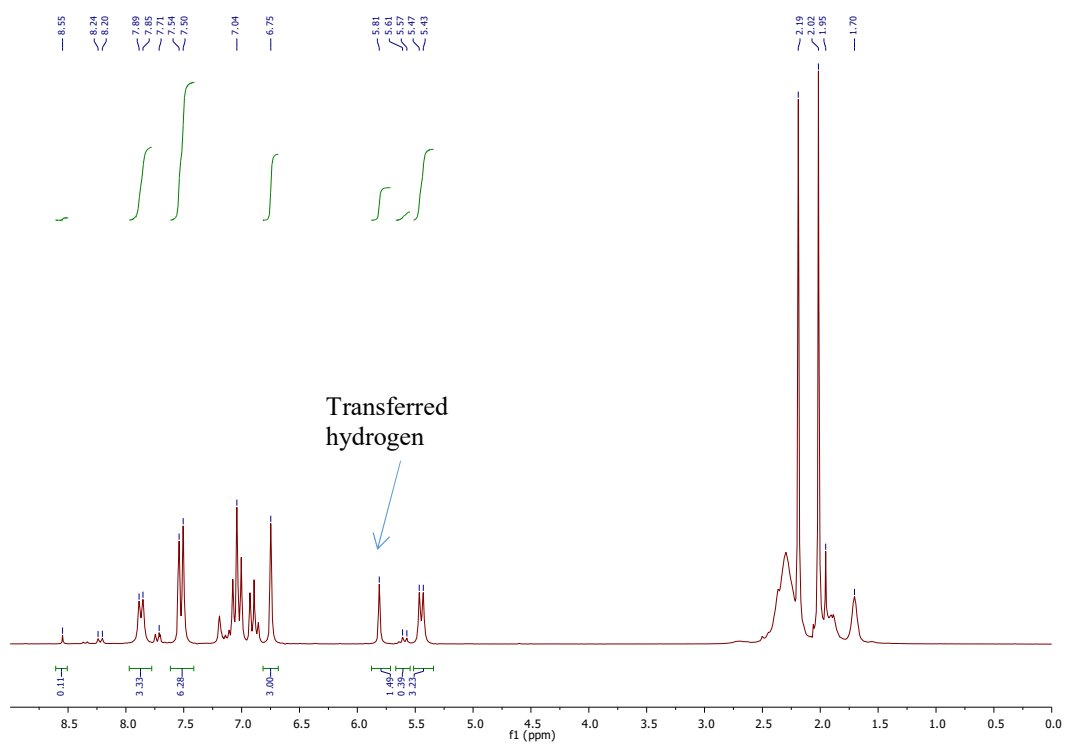
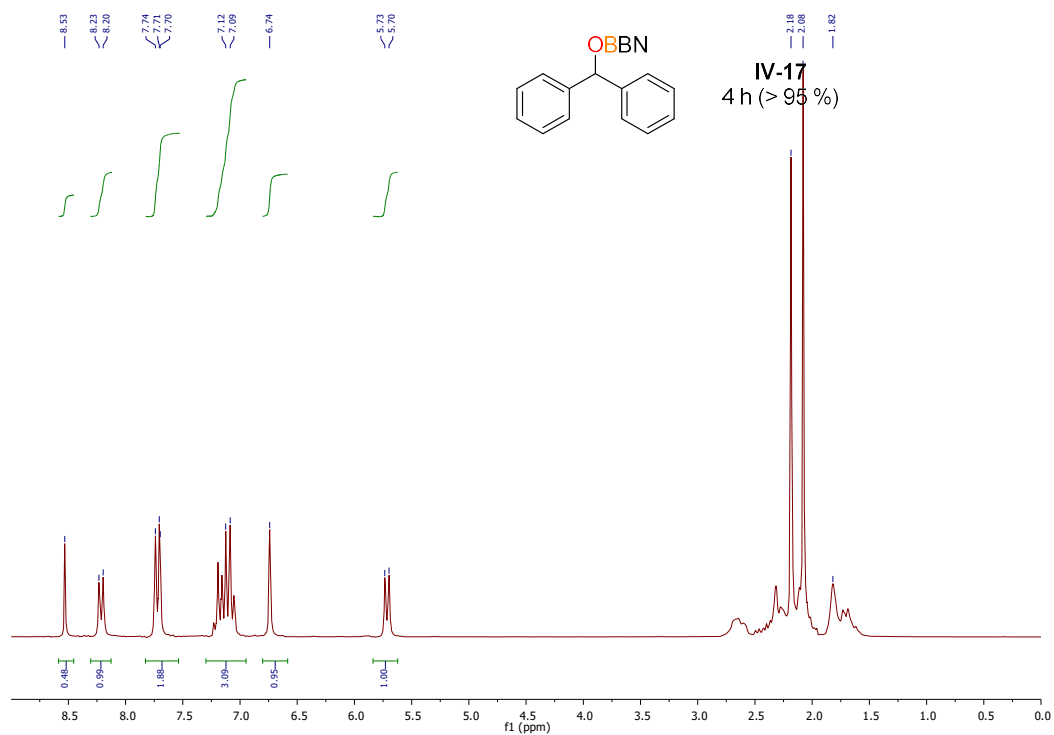


Figure V-92: Crude of reaction of IV-17 at $t = 0$ (up) and $t = 4$ h at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (down). IS = mesitylene.

Partie V : Partie expérimentale

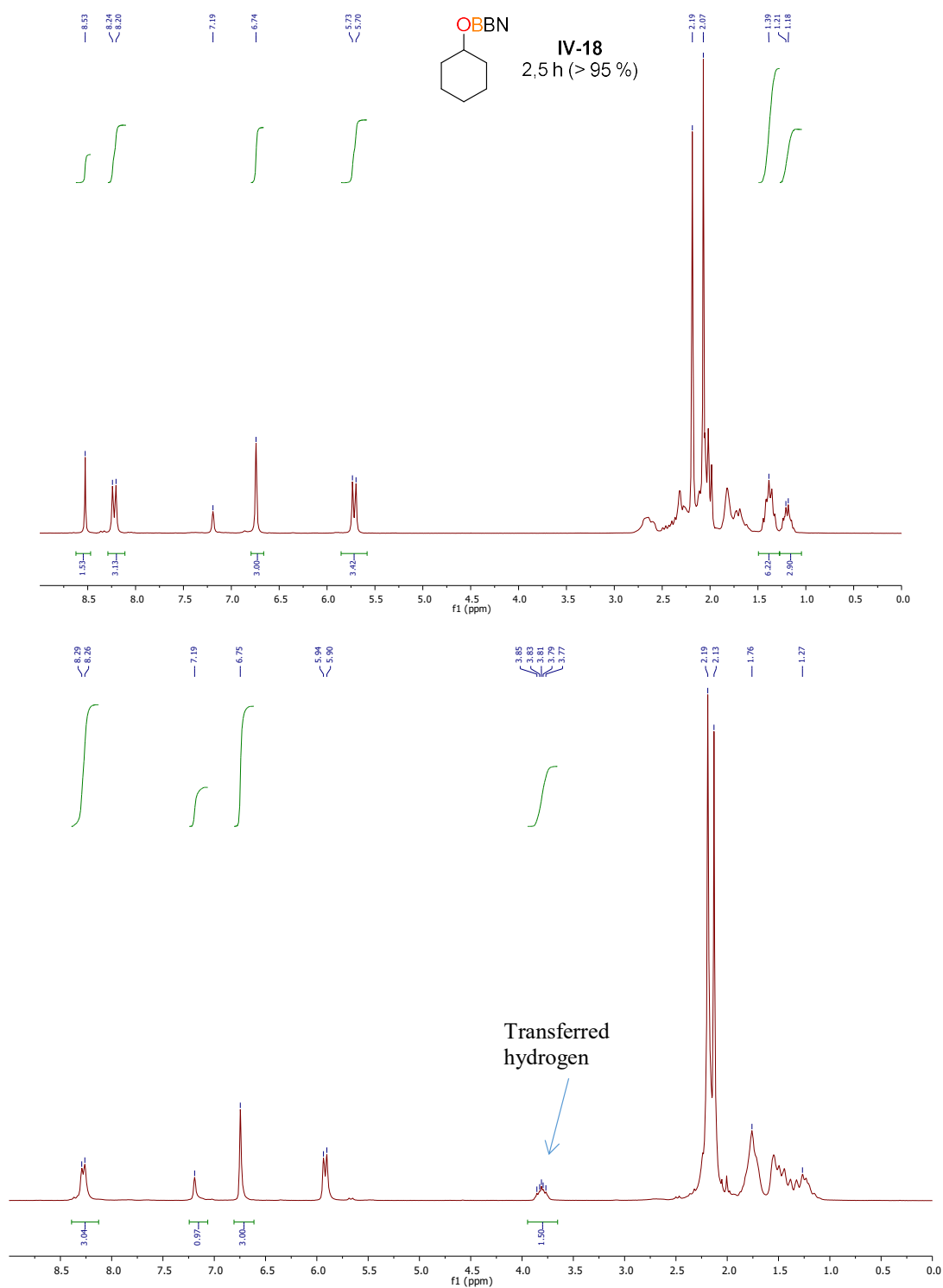


Figure V-93: Crude of reaction of IV-18 at t = 0 (up) and t = 2.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene.

Partie V : Partie expérimentale

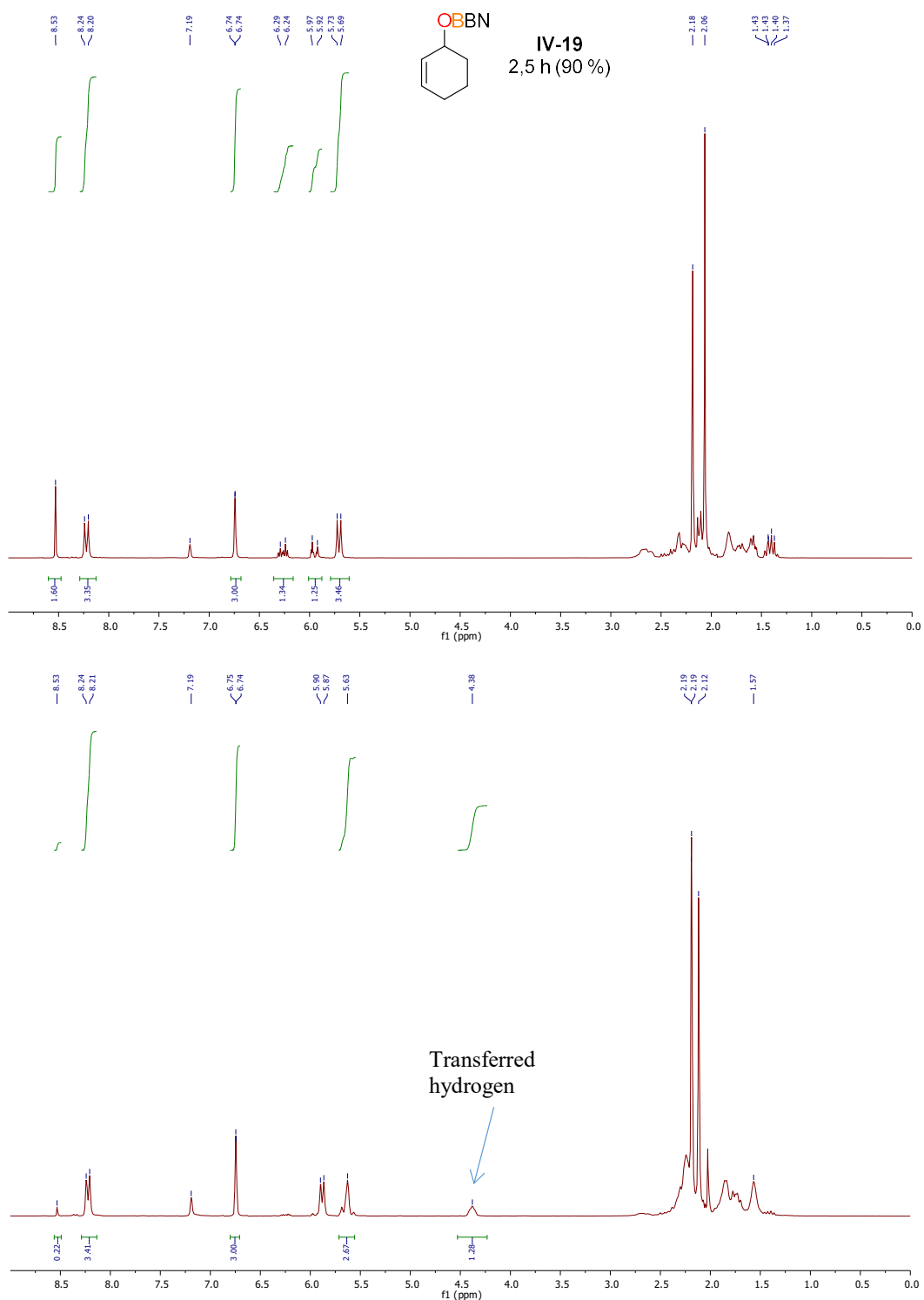


Figure V-94: Crude of reaction of IV-19 at t = 0 (up) and t = 2.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene.

Partie V : Partie expérimentale

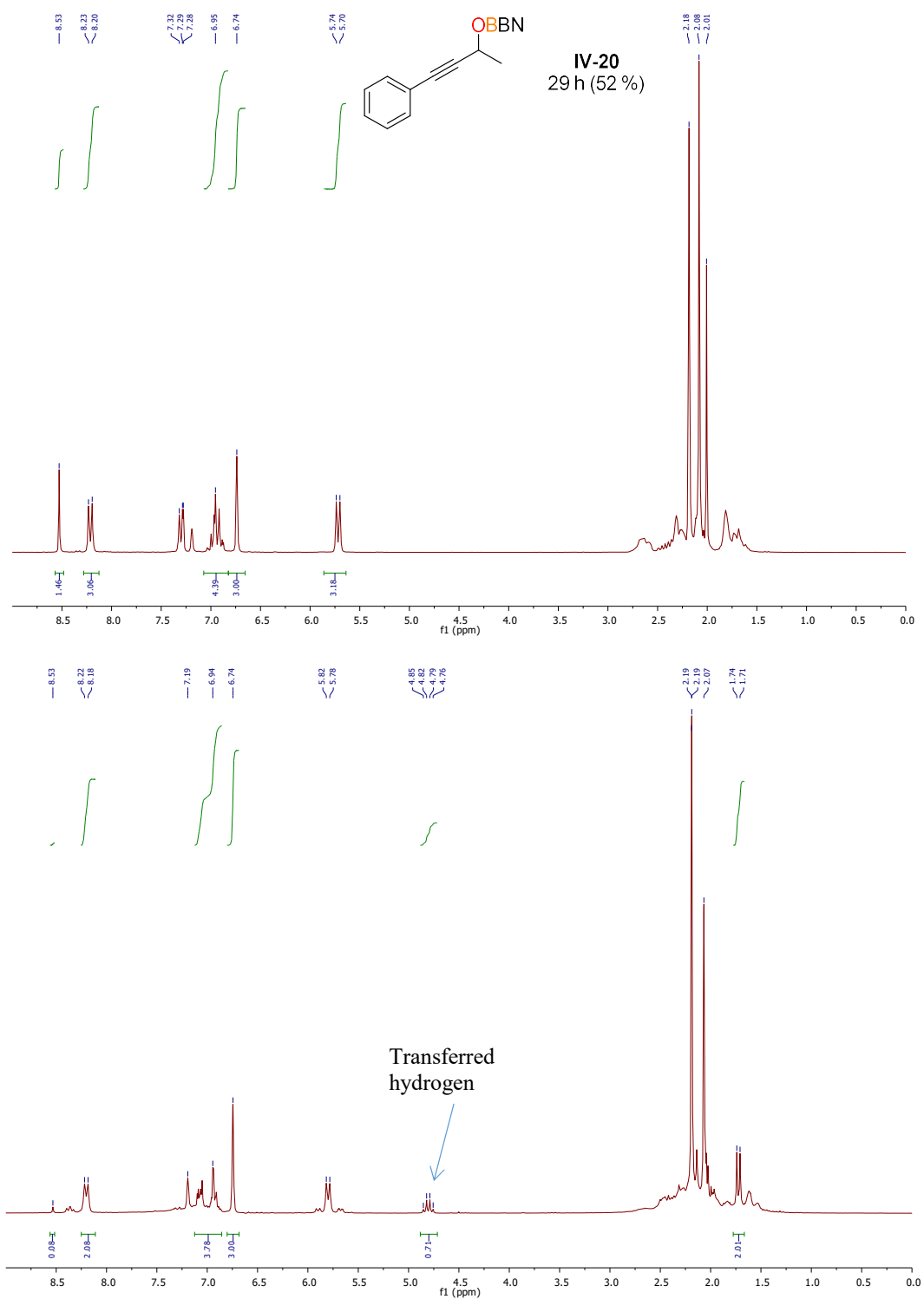


Figure V-95: Crude of reaction of IV-20 at t = 0 (up) and t = 29 h at 90 °C (down). IS = mesitylene.

Partie V : Partie expérimentale

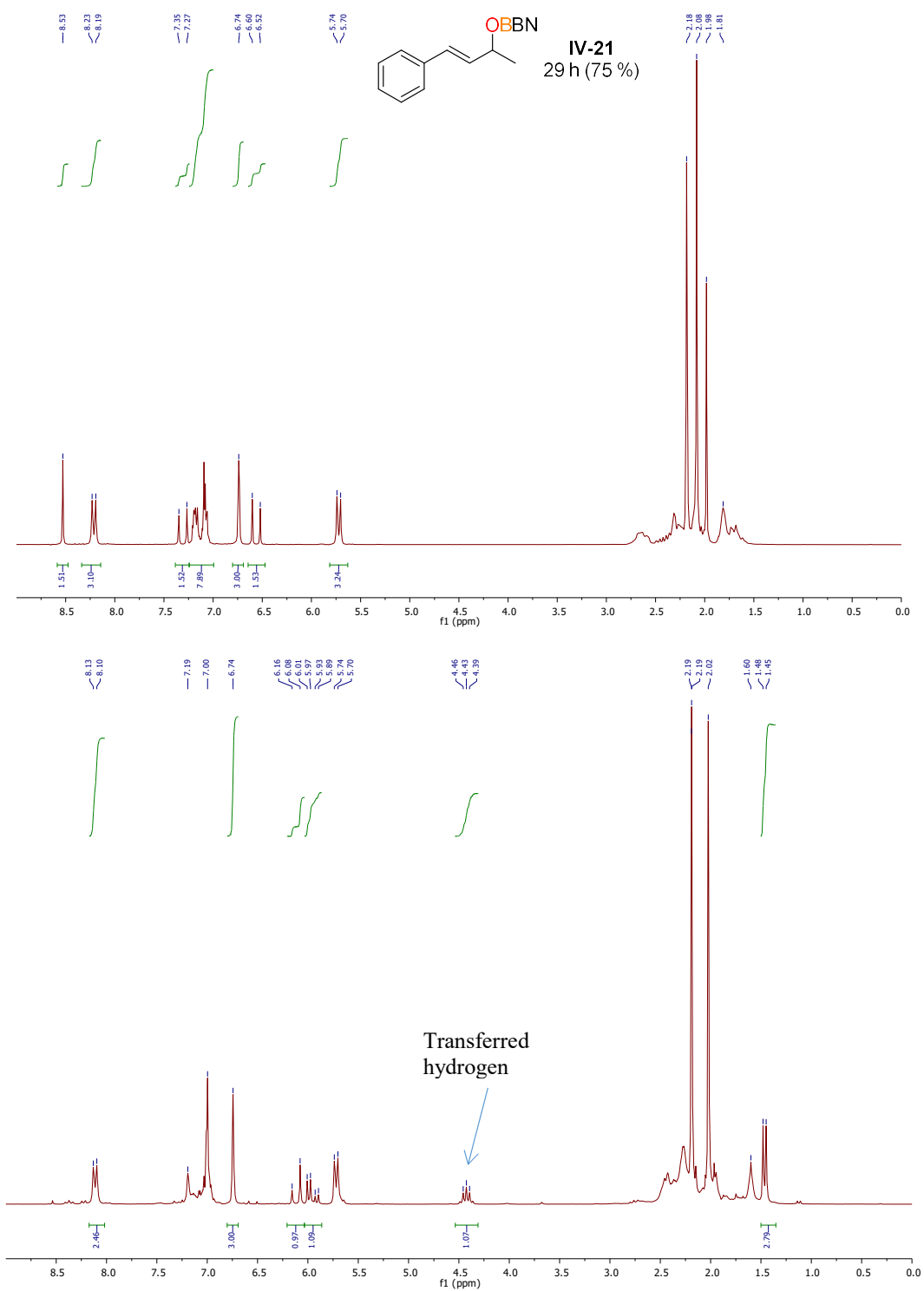


Figure V-96: Crude of reaction of IV-21 at t = 0 (up) and t = 29 h at 90 °C (down). IS = mesitylene.

5.3. Characterization boryl ether from the reduction of aldehydes

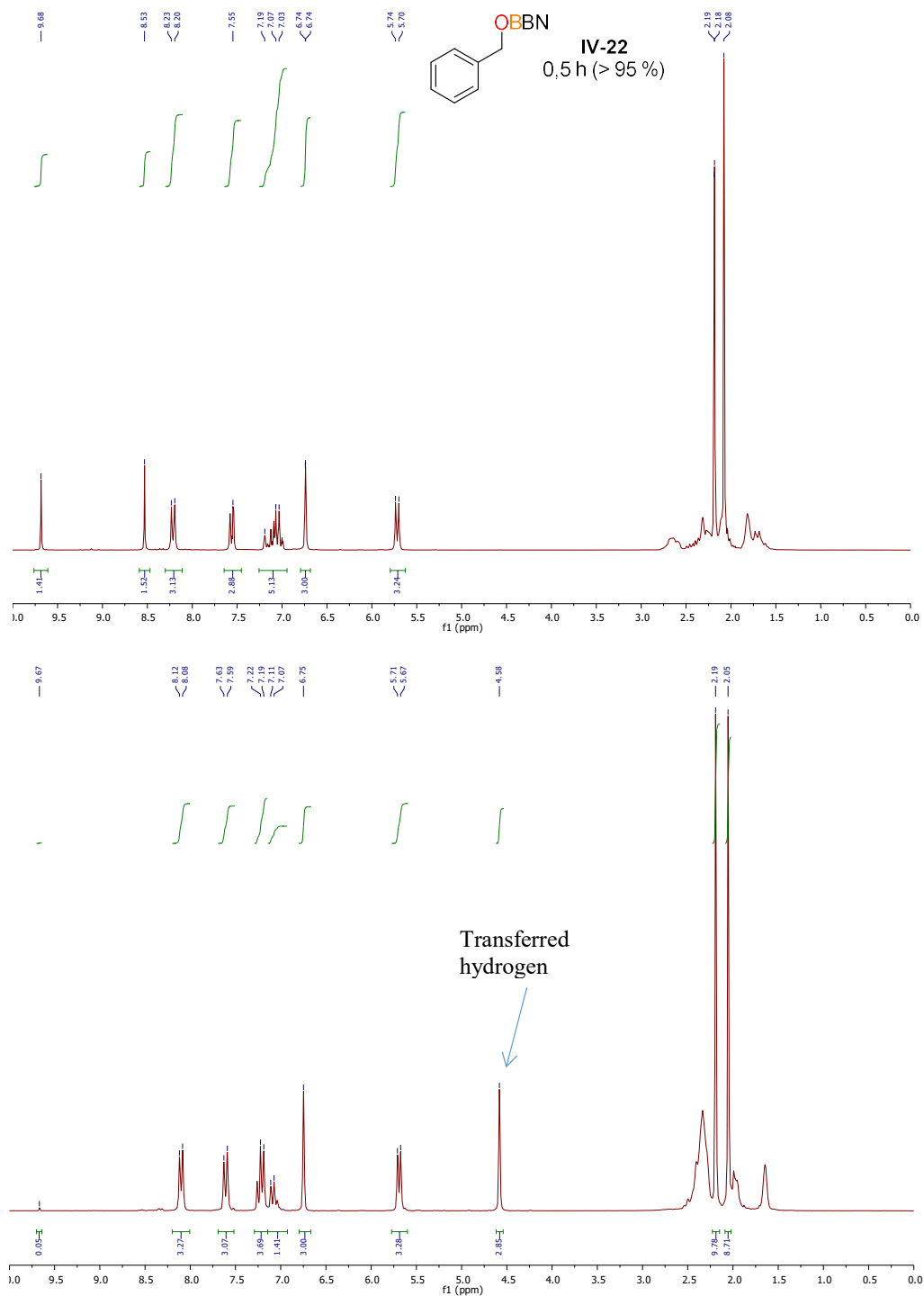


Figure V-97: Crude of reaction of IV-22 at t = 0 (up) and t = 0.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene.

Partie V : Partie expérimentale

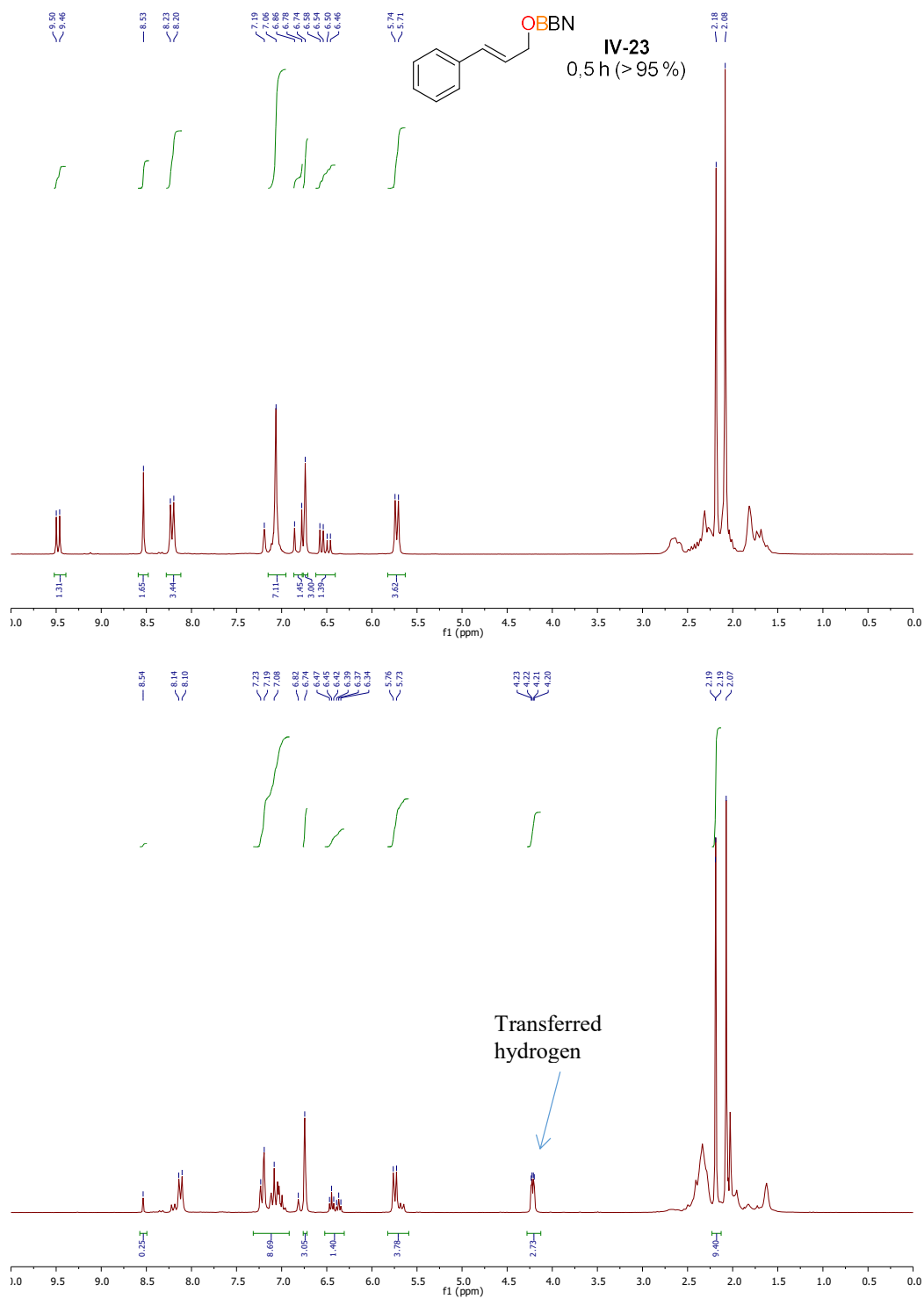


Figure V-98: Crude of reaction of IV-23 at t = 0 (up) and t = 0.5 h at 90 °C (down). IS = mesitylene.

6. Experimental mechanistic investigations

6.1. Evidence of the crucial role of the N-H bond of catalyst $[Ru\{PN(H)P\}(OAc)_2]$

To evidence the importance of the N-H bond of catalyst $[Ru\{PN(H)P\}(OAc)_2]$, a similar complex ($[Ru\{PN(Me)P\}(OAc)_2]$) functionalized with a methyl group on the nitrogen atom of the PNP ligand was synthesized and evaluated in the transfer hydrosilylation of acetophenone **IV-6**. Complex $[Ru\{PN(Me)P\}(OAc)_2]$ was prepared according to a previously reported procedure.^[35]

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with *fac*- $[Ru(\kappa^1-OAc)(\kappa^2-OAc)(\kappa^3-PNMeP^{Ph})]$ (1.3 mg, 2 μ mol, 2 mol%) followed by boryl formate **IV-1** (29.4 mg, 0.12 mmol, 1.2 equiv) and C_6D_6 (0.4 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added acetophenone **IV-6** (12 μ L, 0.1 mmol, 1 equiv.), and TMB (0.057 mmol) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 110°C (oil temperature). After 15 h at 110°C, the acetophenone **IV-6** remains unchanged but decomposition of the formate is observed.

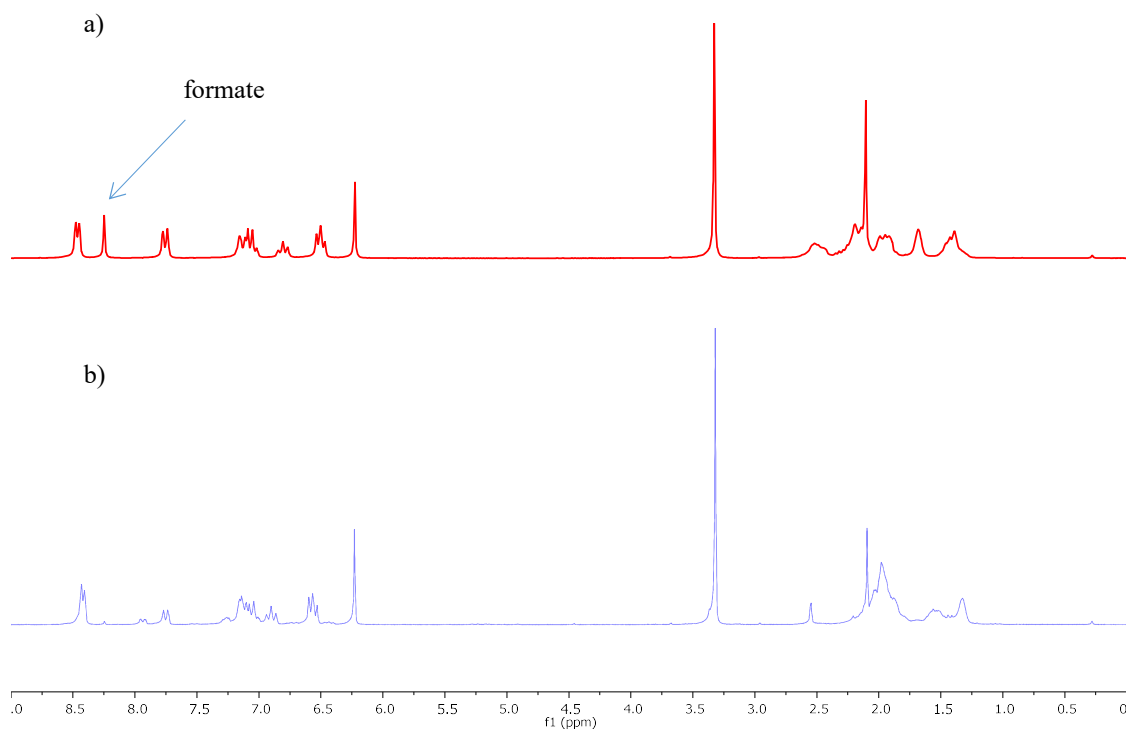


Figure V-99: ¹H NMR (200 MHz, C₆D₆) spectra. a) Crude reaction mixture before heating. b) Crude reaction mixture after heating 15h at 110 °C.

6.2. Reactivity of complexes $[Ru\{PN(H)P\}(OAc)_2]$ and $[Ru\{PN(Me)P\}(OAc)_2]$ in transfer hydrosilylation of aldehydes

In a glovebox, a flame-dried 2.5-mL NMR tube equipped with a J-Young valve was charged with *fac*- $[Ru(\kappa^1-OAc)(\kappa^2-OAc)(\kappa^3-PNMeP^{Ph})]$ (1.3 mg, 2 μ mol, 2 mol%) followed by boryl formate **IV-1** (29.4 mg, 0.12 mmol, 1.2 equiv) and C_6D_6 (0.4 mL, $C = 0.25$ M). To the resulting homogeneous yellow solution were sequentially added benzaldehyde **IV-22** (12 μ L, 0.1 mmol, 1 equiv.), and mesitylene (0.072 mmol) as an internal standard. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed in a pre-heated oil bath at 110°C (oil temperature).

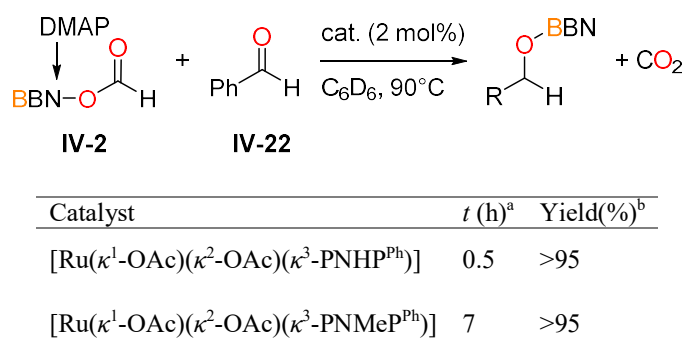


Figure V-100: Reaction conditions: Benzaldehyde (0.1 mmol), boryl formate **IV-2** (0.12 mmol, 1.2 equiv.), catalyst (2 mol%), C_6D_6 (0.4 mL, 0.25 M). [a] time to reach full conversion of benzaldehyde. [b] Yields were determined by 1H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.

6.3. DFT Calculations for the catalytic cycle of transfer hydroboration

Geometry optimizations were performed at the B3LYP-D3/Def2-TZVP level of theory. The 6-31G* sets were used for all atoms except iridium (Def2-TZVP). All the geometries were fully optimized without any symmetry or geometry constraints. Harmonic vibrational analyses were performed to confirm and characterize the structures as minima. Free energies were calculated within the harmonic approximation for vibrational frequencies. Solvent effects were accounted for in the single point calculations by application of the implicit solvent model SMD (solvent = benzene). All the calculations were carried out by using the Gaussian16 suite of codes.

References

- [1] C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14096–14100.
- [2] M. Perez, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, *111*, 10917–10921.
- [3] G. Rajagopal, H. Lee, S. S. Kim, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4735–4741.
- [4] H. J. Shirley, C. D. Bray, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 1504–1507.
- [5] C. Lohre, T. Dröge, C. Wang, F. Glorius, *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17*, 6052–6055.
- [6] P. Magnus, N. Sane, B. P. Fauber, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16045–16047.
- [7] S. Park, M. Brookhart, *Organometallics* **2010**, *29*, 6057–6064.
- [8] A. Simonneau, J. Friebe, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 2077–2083.
- [9] A. C. Fernandes, R. Fernandes, C. C. Romão, B. Royo, *Chem. Commun.* **2005**, 213–214.
- [10] V. Gevorgyan, M. Rubin, J.-X. Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1672–1675.
- [11] B. Chatterjee, C. Gunanathan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 888–890.
- [12] J. S. Davies, C. L. Higginbotham, E. J. Tremeer, C. Brown, R. C. Treadgold, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 3043.
- [13] E. Feghali, T. Cantat, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 862–865.
- [14] R. Bourhis, E. Frainnet, F. Moulines, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 157–171.
- [15] B. A. Omotowa, M. R. Judd, B. Twamley, J. M. Shreeve, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1588–1594.
- [16] L. D. Field, B. A. Messerle, M. Rehr, L. P. Soler, T. W. Hambley, *Organometallics* **2003**, *22*, 2387–2395.
- [17] M. Mehta, M. H. Holthausen, I. Mallov, M. Pérez, Z.-W. Qu, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8250–8254.
- [18] T. Saito, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8588–8590.
- [19] Y. Ojima, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1405–1411.
- [20] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981–2984.
- [21] A. Steinreiber, I. Osprian, S. F. Mayer, R. V. A. Orru, K. Faber, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 3703–3711.
- [22] L. D. Field, B. A. Messerle, R. J. Smernik, T. W. Hambley, P. Turner, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2884–2892.
- [23] L. D. Field, B. A. Messerle, R. J. Smernik, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5984–5990.
- [24] R. W. W. Hooft, *COLLECT*, Nonius BV, Delft, The Netherlands, **1998**.
- [25] Z. Otwinowski, W. Minor, in *Methods Enzymol.*, **1997**, pp. 307–326.
- [26] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [27] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [28] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565–565.
- [29] M. Pérez, Z.-W. Qu, C. B. Caputo, V. Podgorny, L. J. Hounjet, A. Hansen, R. Dobrovetsky, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6491–6500.
- [30] G. Du, M. M. Abu-Omar, *Organometallics* **2006**, *25*, 4920–4923.
- [31] B. L. Tran, M. Pink, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2009**, *28*, 2234–2243.
- [32] T. Godou, C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Synlett* **2017**, *28*, 2473–2477.
- [33] C. Chauvier, A. Imberdis, T. Cantat, *Manuscr. Prep.* **n.d.**
- [34] A. Millán, J. R. Smith, J. L. Y. Chen, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2498–2502.
- [35] R. Noyori, M. Koizumi, D. Ishii, T. Ohkuma, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 227–232.

Titre : Mimer la chimie des hydrosilanes et hydroboranes par l'activation catalytique de dérivés silylés et borés de l'acide formique

Mots clés : CO₂, catalyse homogène, hydrosilylation, hydroboration, formiate de silicium, formiate de bore

Résumé : Les besoins énergétiques mondiaux sont principalement satisfaits par l'utilisation de ressources fossiles telles que le pétrole, le charbon ou le gaz. L'utilisation de ces ressources fossiles dans le domaine de l'énergie ou de l'industrie chimique entraîne une forte accumulation de CO₂ dans l'atmosphère et provoque des dérèglements climatiques. En plus de poser un problème écologique majeur, ces ressources fossiles ne sont pas renouvelables et poseront un problème de disponibilités à terme. Pour parer à ces difficultés, une solution envisageable est de limiter, voire de stopper l'utilisation des ressources fossiles au profit de sources carbonées renouvelables telles que le CO₂ ou la biomasse. Ces ressources pourraient être utilisées comme source de produits chimiques et / ou pour le stockage des énergies intermittentes. Ces utilisations requièrent la transformation de composés oxygénés comportant des liaisons C=O (comme CO₂) et C-O (comme la biomasse) et demandent un apport d'énergie dans des réactions de réduction. Peu de réducteurs sont compatibles avec cette utilisation qui nécessite l'emploi de composés à la fois renouvelables et ayant un potentiel rédox adapté à la réduction de liaisons C-O. Ce sont essentiellement le dihydrogène et l'acide formique. Dans ce contexte, le présent travail doctoral se propose de définir et de répondre au cahier des charges d'un réducteur renouvelable. En premier lieu, l'utilisation des formiates de silicium est explorée, à travers des réactions mimant le comportement d'hydrosilanes. Cette stratégie est mise à profit dans des réactions de couplages déshydrogénant et pour la réduction de cétones par hydrosilylation par transfert. Enfin, ce concept est transposé à l'hydroboration par transfert avec l'utilisation de composés mono formiates de bore et d'un catalyseur mettant en jeu un ligand participatif.

Title : Mimic the chemistry of hydrosilanes and hydroboranes by catalytic activation of silyl and boryl derivatives from formic acid

Keywords : CO₂, homogenous catalysis, hydrosilylation, hydroboration, silyl formate, boryl formate

Abstract: Global energy needs are mostly covered by the use of fossil fuels such as oil, coal or gas. The use of these fossil resources in the field of energy or the chemical industry causes a high accumulation of CO₂ in the atmosphere and causes climatic disturbances. In addition to posing a major ecological problem, these fossil resources are not renewable and will pose a problem of availability in the long term. To overcome these difficulties, one possible solution is to limit or even stop the use of fossil resources in favor of renewable carbon sources such as CO₂ or biomass. These resources could be used as a source of chemicals and / or storage of intermittent energies. These uses require the conversion of compound with C=O (such as CO₂) and C-O (such as biomass) and require energy input into reduction reactions. Few reducers are compatible with this use which requires the use of compounds both renewable and having a redox potential adapted to the reduction of C-O bonds. These are essentially dihydrogen and formic acid. In this context, this doctoral work aims to define and meet the specifications of a renewable reducer. In the first place, the use of silyl formates is explored, through reactions mimicking the behavior of hydrosilanes. This strategy is used in dehydrogenating coupling reactions and for the reduction of ketones by transfer hydrosilylation. Finally, this concept is transposed to transfer hydroboration with the use of boryl mono formate compounds and a catalyst involving a participative ligand.

