



HAL
open science

Nouvelles voies de synthèse catalytique d'hydrosilanes à partir de réducteurs renouvelables

Gabriel Durin

► **To cite this version:**

Gabriel Durin. Nouvelles voies de synthèse catalytique d'hydrosilanes à partir de réducteurs renouvelables. Catalyse. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASF040 . tel-03432622

HAL Id: tel-03432622

<https://theses.hal.science/tel-03432622>

Submitted on 17 Nov 2021

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.

Nouvelles voies de synthèse catalytique
d'hydrosilanes à partir de réducteurs
renouvelables

*New catalytic pathways for the synthesis of
hydrosilanes from renewable reductants*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

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

Spécialité de doctorat : Chimie

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE,
91191, Gif-sur-Yvette, France.

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay,
le 12/10/2021, par**

Gabriel DURIN

Composition du Jury

Jérôme HANNEDOUCHE

Directeur de recherche,
Université Paris-Saclay GS Chimie

Président du jury

Gilles ALCARAZ

Directeur de recherche,
Université de Rennes 1

Rapporteur & Examineur

Jean-Baptiste SORTAIS

Professeur des universités,
Université Paul Sabatier

Rapporteur & Examineur

Carole DUBOC

Directrice de recherche,
Université Grenoble-Alpes

Examinatrice

Direction de la thèse

Jean-Claude BERTHET

Ingénieur de Recherche, CEA Saclay

Directeur de thèse

Thibault CANTAT

Ingénieur de Recherche, CEA Saclay

Co-Encadrant de thèse

Remerciements

J'aimerais, tout d'abord, remercier Jérôme Hannedouche pour avoir présidé mon jury, Gilles Alcaraz et Jean-Baptiste Sortais pour leur travail en tant que rapporteurs de ce manuscrit et Carole Duboc pour avoir accepté d'examiner mes travaux. Je souhaite remercier chaleureusement l'ensemble de ces membres du jury avec qui j'ai eu l'honneur d'échanger lors de ma soutenance et pour toute la bienveillance et l'intérêt qu'ils ont pu porter à ces travaux de thèse.

Je souhaite, bien sûr, remercier sincèrement mes directeurs de thèse. Thibault, pour m'avoir fait confiance et pour la liberté que tu m'as accordée sur ce nouveau projet dans lequel je me suis pleinement épanoui. Travailler avec toi a été extrêmement enrichissant et inspirant. Je souhaite à tout doctorant d'avoir une telle chance. Jean-Claude, pour ta grande motivation, pour ta présence bienveillante tout au long de cette thèse mais aussi pour tous nos échanges et pour notre passion commune : la Savoie. Emmanuel, pour tous tes précieux conseils sur le plan scientifique mais également dans tous les autres domaines dans lesquels tu as aussi de vastes connaissances, dont j'ai pu profiter.

Un grand merci à tous les autres membres passés et présents du laboratoire. C'est grâce à vous tous qu'il y a une si bonne ambiance et une si bonne cohésion qui fait chaud au cœur dans ce labo, ne changez rien ! Guillaume, pour nos petits échanges « électrochimistes ». Pierre, pour nos discussions très variées et pour la résolution de mes cristaux parfois hasardeux. Caroline, pour ta disponibilité et tes astuces « bébés ». Lucile, pour ton soutien et tes précieux conseils. Louis et Taytay, pour votre accueil. Les inséparables : Arnaud et Timothé, pour nos collaborations mais surtout pour votre jovialité. Alexia, pour nos discussions de chimie ou sur l'Allemagne (où je vais bientôt habiter). Les triplés : Aurélien, pour notre petite aventure FLP mais également pour nos analyses footballistiques, Lidie pour les supers « basse temp » mais surtout pour ta sympathie et Louise, ma 1^{ère} co-bureau, pour ta patience avec mes questions bêtes de DFT mais avant tout pour ta gentillesse. Clément, mon binôme, pour nos folles parties de *Among Us* et pour tes blagues un peu tirées par les cheveux. Jhompol, pour notre responsabilité commune : la fameuse *Jhompsonette* et pour ta bonne humeur. Nicolas, pour tes blagues d'une grande finesse et pour ton amour pour l'Alsace (que je partage). Idir, pour ta présence bienveillante. Albane, mon incroyable stagiaire, pour ton aide très précieuse. Les nouveaux triplés : Etienne, pour ta lassitude rigolote mais surtout pour nos petits points au tableau. Marianne, pour ton sourire et ta grande générosité et Marie, ma 2^e co-bureau, pour ton altruisme sans pareil. Martin, pour tes goûts musicaux et pour ta sagesse. Les jumelles : MH, pour ton engagement et ton caractère fédérateur et Kieu, pour tes fameuses expressions françaises et pour ta joie de vivre. Liam, pour ton bel accent et pour ta présence

sympathique. Alexis, pour avoir accepté de continuer mes réactions farfelues, pour tes bonnes blagues et pour notre passion commune : la bière. Sans oublier les petits nouveaux : Uros, pour ta motivation et ton caractère chaleureux. Neethu, pour ta sincérité et ton amour pour les enfants. Nathan, pour ton enthousiasme et enfin Guilhem, pour ton caractère consciencieux et pour avoir pris la relève.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers tous ceux que j'ai pu croiser lors de mes différentes aventures de recherche, au LASYROC et au LCI de l'ICMMO, et en particulier mes tuteurs Victor et Zak qui m'ont donné l'envie de poursuivre dans cette voie.

Merci à mes amis : ma petite promo ENS très conviviale et soudée, les anciens de la fac comme Kévin ou Raph que j'ai même retrouvés au CEA mais aussi ceux de (Haute-)Savoie et en particulier Pj, Maxou, Mimil, Quent, Cycy et Bastoon (ce dernier a même participé à mes travaux de thèse) qui sont venus dès qu'ils en avaient l'occasion.

Et enfin, je souhaite remercier tout particulièrement ma belle-famille pour leur adorable soutien et ma famille avec une pensée particulière pour : ma sœur, pour sa gentillesse et sa joie de vivre, mes parents pour leurs encouragements et pour m'avoir donné ce goût pour la liberté que je retrouve dans le travail de chercheur, mes chachats : Piano et Loulou, pour leur présence réconfortante et surtout ma Ju pour m'avoir tant soutenu dans les bons comme dans les moments les plus difficiles et pour m'avoir supporté depuis plus de 9 ans. Les mots ne suffisent pas pour te remercier ou pour te montrer à quel point tu es importante pour moi. Et enfin, merci au petit Gasparino qui a pointé le bout de son nez lors de cette thèse et qui me rend si heureux avec ses sourires et son innocence, lors de sa découverte du monde.



Avant-propos

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Catalyse pour l'Énergie (LCMCE) du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) sous la direction du Dr Jean-Claude Berthet et avec l'encadrement du Dr Thibault Cantat et du Dr Emmanuel Nicolas. Les structures cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X ont été résolues par le Dr Pierre Thuéry.

Ce manuscrit se décompose en six chapitres indépendants les uns des autres. Le premier (I) constitue l'introduction générale. Les quatre chapitres suivants traitent de la synthèse des hydrosilanes à partir de H_2 . Au sein de ces chapitres, différents systèmes catalytiques à base d'iridium (Chapitre II et III) puis de bore (Chapitre IV et V) ont été présentés. Le dernier chapitre (VI) décrit les résultats d'une approche électrochimique pour la synthèse d'hydrosilanes. Ces chapitres sont suivis d'une conclusion générale et de perspectives ainsi que d'une partie expérimentale.

Les résultats présentés dans le chapitre IV ont été réalisés en collaboration avec Albane Fontaine dans le cadre de son stage de master.

La numérotation des figures et des tableaux suit la décomposition en chapitre avec un indicateur en chiffre romain suivi d'un chiffre arabe correspondant à leur ordre d'apparition dans le texte. Les complexes organométalliques utilisés lors de ces travaux de thèse sont notés en chiffres arabes selon leur ordre d'apparition. Les références bibliographiques sont elles-aussi données par chapitre et rassemblées à la fin de chacun d'eux.

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

Liste des abréviations

Liste des acronymes et notations

ADEME : agence de la transition écologique	HER : réaction de production d'hydrogène (<i>hydrogen evolution reaction</i>)
BDE : énergie de dissociation de liaison (<i>bond dissociation energy</i>)	h ν : réaction photochimique
cat. : catalyseur	i _{cat} : intensité de pic cathodique du catalyseur seul
CV : voltammétrie cyclique (<i>cyclic voltammetry</i>)	i _{pc} : intensité de pic cathodique
δ : déplacement chimique	J : constante de couplage
DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>density functional theory</i>)	KIE : effet isotopique cinétique (<i>kinetic isotope effect</i>)
ΔG : variation d'enthalpie libre de Gibbs	M : mol.L ⁻¹
ΔG^\ddagger : ΔG associé à un état de transition	ORTEP : <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program</i>
DRX : diffraction des rayons X	pH : potentiel hydrogène
ϵ : permittivité diélectrique	pK _a _{Solvant} : constante d'acidité (échelle logarithmique) dans le solvant associé
E : potentiel d'oxydoréduction	RMN : spectroscopie par résonance magnétique nucléaire
E° : potentiel standard d'oxydoréduction	SN ₂ : substitution nucléophile bimoléculaire
ee : excès énantiomérique	SN _i : substitution nucléophile interne
ECS : électrode au calomel saturée	t.a. : température ambiante
eq : équivalent	TON : nombre de cycles (<i>turnover number</i>)
ESH : électrode standard à hydrogène	TOF : nombre de cycles par unité de temps (<i>turnover frequency</i>)
FE : efficacité faradique (<i>Faradic efficiency</i>)	TS : état de transition (<i>transition state</i>)
FLP : paire de Lewis frustrée (<i>frustrated Lewis pair</i>)	UV : ultraviolet
GC-MS : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (<i>gas chromatography-mass spectroscopy</i>)	

Liste des composés chimiques et des fragments

2,6-lutidine : 2,6-diméthylpyridine	Mes : 1,3,5-triméthylbenzène
9-BBN : 9-borabicyclo[3.3.1]nonane	OTf : triflate (CF ₃ SO ₃ ⁻)
Bn : benzyle	P ^t Bu : <i>tert</i> -butylimino-
bpy : 2,2'-bipyridine	tris(diméthylamino)phosphorane
Bu : butyle	PDMS : polydimethylsiloxane
BTMG : 2- <i>tert</i> -butyl-1,1,3,3-tétraméthylguanidine	PET : polytéréphtalate d'éthylène
BTPP : <i>tert</i> -butylimino-tri(pyrrolidino)phosphorane	Ph : phényle
CatBH : 2 <i>H</i> -1,3,2-benzodioxaborole	PinBH : 4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane
COD : cycloocta-1,5-diène	PMP : 1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine
Cy : cyclohexyle	PNP : bis[(2-diisopropylphosphino)éthyl]amine
DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	POCOPH : 1,3-bis(di- <i>tert</i> -butylphosphinito)benzène
DCE : 1,2-dichloroéthane	Pr : propyle
DME : diméthoxyéthane	TBDH : 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène
Dmpe : 1,2-bis(diméthylphosphino)ethane	THF : tétrahydrofurane
Et : éthyle	TMDS : 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane
Fc ⁺ : cation ferrocénium	TMP : 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine
Fc : ferrocène	TMU : 1,1,3,3-tétraméthylurée
HMPA : hexaméthylphosphoramide	^{Pr} VB : 2,8,9-triisopropyl-2,5,8,9-tétraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undécane
Me : méthyle	^m xylylNH ₂ : 3-méthylbenzylamine
MeTBD : 7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène	

Les fragments alkyles sont généralement associés de leur descripteur de structure (ex : *i* pour *iso*, *t* pour *tertio*). Les fragments aryles peuvent également être accompagnés d'un descripteur de position (ex : *o* pour *ortho*, *p* pour *para*).

Table des matières

Remerciements.....	3
Avant-propos.....	5
Liste des abréviations	6
Table des matières.....	8
Chapitre I – Introduction générale : les hydrosilanes comme potentiels donneurs d'hydrures renouvelables	
I. Le concept d'économie circulaire.....	12
I. 1. Les limites du système « produire, consommer et jeter ».....	12
I. 2. L'économie circulaire	15
III. Les réducteurs pour la conversion de liaisons C≡O.....	17
III. 1. Les familles de réducteurs de liaisons C≡O.....	17
III. 2. Le choix du réducteur	18
IV. L'importance des hydrosilanes en tant que réducteurs.. ..	20
IV. 1. ..pour l'industrie	20
IV. 2. ..en synthèse organique	21
IV. 3. ..dans le cadre la valorisation de déchets oxygénés.....	24
V. Les différentes voies de synthèses des hydrosilanes.....	27
V. 1. Le procédé Müller-Rochow	27
V. 2. Les hydrures des éléments des groupes 1 et 2	29
V. 3. Les hydrures des éléments du groupe 13	31
V. 4. Les réactifs de Grignard.....	35
VI. Stratégie de synthèses alternatives d'hydrosilanes.....	36
VI. 1. Bilan sur les voies de synthèses disponibles.....	36
VI. 2. Vers des synthèses d'hydrosilanes plus efficaces d'un point de vue énergétique (projet de thèse).....	39
VII. Références	41
Chapitre II – Synthèse d'hydrosilanes par hydrogénolyse de triflates de silyles catalysée par des complexes pinceurs d'iridium	
I. État de l'art.....	45
I. 1. Hydrogénolyse catalytique d'éthers d'énols silylés.....	45
I. 2. Hydrogénolyse catalytique de triflates de silyles.....	46
II. Choix du catalyseur.....	48
III. Résultats et discussion	51

III. 1. Synthèse et caractérisation des complexes.....	51
III. 2. Résultats de l'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles.....	53
III. 3. Étude mécanistique : de l'iridium(I) à l'iridium(V)	55
IV. Conclusion et perspectives	65
V. Références	67

Chapitre III - Hydrogénolyse catalytique de liaisons Si-Cl par des complexes pinceurs d'iridium assistée par des « superbases »

I. État de l'art sur l'hydrogénolyse d'halogénosilanes	70
I. 1. Iodosilanes	70
I. 2. Bromosilanes.....	71
I. 3. Chlorosilanes.....	72
II. Résultats et discussion	75
II. 1. Rationalisation du choix de la base.....	75
II. 2. Influence du solvant.....	79
II. 3. Étendue de la réaction	81
II. 4. Étude mécanistique : implication d'un trihydruure d'iridium anionique.....	82
III. Conclusion et perspectives.....	89
IV. Références	91

Chapitre IV - Paires de Lewis frustrées pour l'hydrogénolyse catalytique de triflates de silyles et d'halogénosilanes

I. Introduction : la chimie des paires de Lewis frustrées (FLP).....	93
I. 1. Découverte	93
I. 2. Applications	94
II. Stratégie de synthèse d'hydrosilanes catalysée par des FLP.....	98
III. Résultats et discussion	99
III. 1. Résultats de l'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles.....	99
III. 2. Étude mécanistique	107
IV. Conclusion et perspectives	116
V. Références	117

Chapitre V - Paires de Lewis frustrées « inverses » pour l'hydrogénolyse catalytique de chlorosilanes

I. Introduction: les paires de Lewis frustrées « inverses ».....	120
I. 1. Concept.....	120
I. 2. Analyse thermodynamique.....	121
I. 3. Applications	122

II. Résultats et discussion	125
II. 1. Résultats de l'hydrogénolyse catalytique des chlorosilanes.....	125
II. 2. Étude mécanistique : une grande diversité de borohydrures	130
III. Conclusion et perspectives.....	135
IV. Références	137

Chapitre VI - Synthèse électrochimique d'hydrosilanes à partir de chlorosilanes

I. Introduction.....	139
I. 1. État de l'art.....	139
I. 2. Stratégie	142
II. Résultats et discussion	145
II. 1. Électroréduction de chlorosilanes catalysée par un complexe d'iridium	145
II. 2. Électroréduction de chlorosilanes catalysée par un complexe de ruthénium	149
III. Conclusion et perspectives.....	153
IV. Références	154

Conclusion générale et perspectives

I. Conclusion générale.....	156
II. Perspectives.....	159
III. Références.....	162

Partie expérimentale

I. General considerations.....	166
II. Experimental part of Chapter II.....	170
III. Experimental part of Chapter III	194
IV. Experimental part of Chapter IV.....	214
V. Experimental part of Chapter V.....	228
VI. Experimental part of Chapter VI.....	237
VII. References	239

Chapitre I – Introduction générale : les hydrosilanes comme potentiels donneurs d'hydrures renouvelables

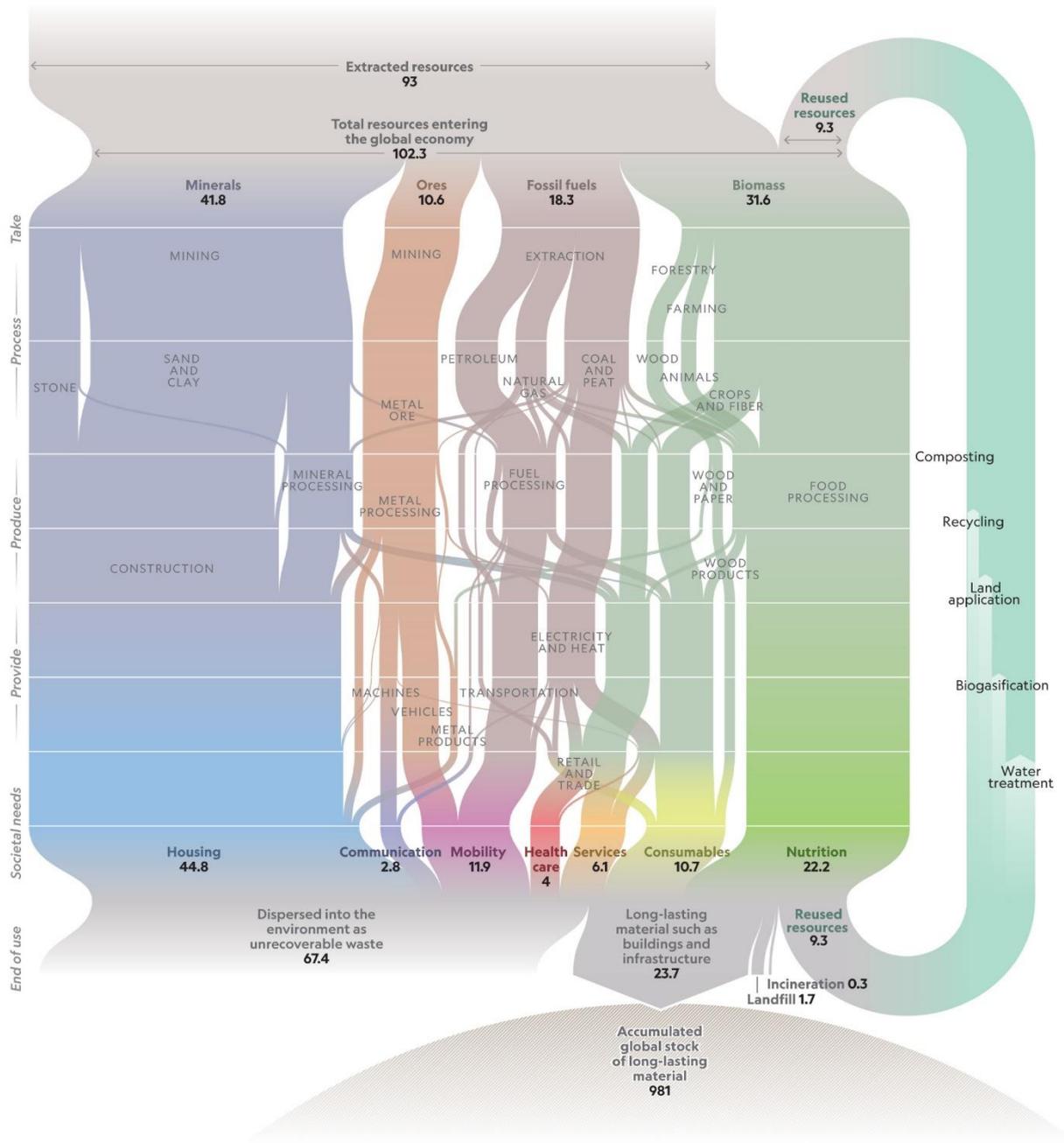
Table des matières

I. Le concept d'économie circulaire.....	12
I. 1. Les limites du système « produire, consommer et jeter ».....	12
I. 2. L'économie circulaire.....	15
III. Les réducteurs pour la conversion de liaisons C=O.....	17
III. 1. Les familles de réducteurs de liaisons C=O.....	17
III. 2. Le choix du réducteur.....	18
IV. L'importance des hydrosilanes en tant que réducteurs.....	20
IV. 1. ...pour l'industrie.....	20
IV. 2. ...en synthèse organique.....	21
IV. 3. ...dans le cadre la valorisation de déchets oxygénés.....	24
IV. 3. 1. Hydrosilylation du CO ₂	24
IV. 3. 2. Dépolymérisation réductrice.....	25
V. Les différentes voies de synthèses des hydrosilanes.....	27
V. 1. Le procédé Müller-Rochow.....	27
V. 2. Les hydrures des éléments des groupes 1 et 2.....	29
V. 3. Les hydrures des éléments du groupe 13.....	31
V. 3. 1. Les hydrures d'aluminium.....	31
V. 3. 2. Les hydrures de bores.....	33
V. 4. Les réactifs de Grignard.....	35
VI. Stratégie de synthèses alternatives d'hydrosilanes.....	36
VI. 1. Bilan sur les voies de synthèses disponibles.....	36
VI. 2. Vers des synthèses d'hydrosilanes plus efficaces d'un point de vue énergétique (projet de thèse).....	39
VII. Références.....	41

I. Le concept d'économie circulaire

I. 1. Les limites du système « produire, consommer et jeter »

L'économie est, par définition, l'ensemble des activités d'une collectivité humaine relatives à la production, à la distribution et à la consommation des richesses.^[1] Historiquement, l'économie était basée principalement sur l'agriculture pour répondre au besoin de l'alimentation. La révolution industrielle a conduit à une diminution importante du rôle de l'agriculture en faveur des industries minières, de construction ou de fabrication. Dans notre économie moderne, ce sont les services, la finance et la technologie qui prennent une part de plus en plus importante. L'activité économique de notre société peut être schématisée à l'aide de circuits constitués de différents flux (matériau, énergie, information, monnaie). Pour un chimiste, c'est l'étude de la matière et de ses transformations qui est pertinente. Au cours des 50 dernières années, la population mondiale a plus que doublé et la quantité de matières circulant dans l'économie a plus que triplé.^[2] Si l'on se focalise sur le circuit des ressources naturelles à l'échelle mondiale (*Figure I-1*), sur les 93 milliards de tonnes de ressources extraites, plus de 70 % est, après utilisation par notre société, dispersé dans l'environnement en déchets difficilement récupérables.^[2] Ce comportement est résumé par les verbes « produire, consommer et jeter ». La part des ressources réutilisées est estimée à 10 % et se situent majoritairement dans le secteur agricole. Les 20 % restants représentent des ressources transformées en matériaux à longue durée de vie tels que les bâtiments. Un circuit majoritairement linéaire tel que celui-ci conduit à l'appauvrissement des ressources naturelles et disponibles. Ces dernières sont pourtant nécessaires pour le bon fonctionnement de la société. Un indicateur intéressant pour évaluer l'empreinte écologique globale des activités humaines est « l'*Earth Overshoot Day* ». Il marque le jour où le niveau de ressources consommées sur la planète équivaut à tout ce qui peut être reconstitué en un an.^[3] En 2021, celui-ci est annoncé pour le 29 juillet. De plus, des problèmes importants d'accumulation de déchets apparaissent car ils sont, pour la plupart, néfastes pour l'environnement.^[4,5] Les plastiques, par exemple, peuvent se retrouver sous forme de déchets qui se dispersent (micro-plastiques) et qui s'accumulent dans l'environnement.^[6] Ces derniers ne sont, pour la plupart, pas biodégradables de par leur nature chimique et ont des durées de vie estimées à des centaines voir des milliers d'années. Les océans sont particulièrement impactés par ce phénomène.^[7]



NGM STAFF. SOURCE: CIRCLE ECONOMY

Figure I-1 Circuit des ressources naturelles globales en 2015 (valeurs en milliards de tonnes)^[2]

Le CO₂ est un très bon exemple pour illustrer les limites de notre système économique. Une très forte corrélation entre la température et la concentration de CO₂ dans l'atmosphère a été établie sur des centaines de milliers d'années.^[8,9] Elle est principalement due au fait que le CO₂ est un gaz à effet de serre. L'utilisation massive de ressources fossiles tel que le charbon ou le pétrole provoque, outre l'appauvrissement de ces ressources, des fortes émissions de CO₂ anthropogéniques. Ce phénomène est observé depuis la révolution industrielle, soit à partir des années 1850, (Figure I-2) avec une concentration en CO₂ atmosphérique qui ne cesse d'augmenter. La première conséquence est l'augmentation de la température par effet de serre qui participe grandement au réchauffement

climatique (*Figure I-2, superposition*). Ce phénomène bouleverse la biodiversité et pose de graves problèmes environnementaux et sociétaux comme la diminution du rendement des cultures, la fonte des glaces ou encore la faible disponibilité en eau douce dans certaines régions.^[10] D'autres gaz à effet de serre, qui contribuent également au réchauffement climatique, sont des déchets de notre système économique comme le N₂O provenant de l'agriculture.^[10]

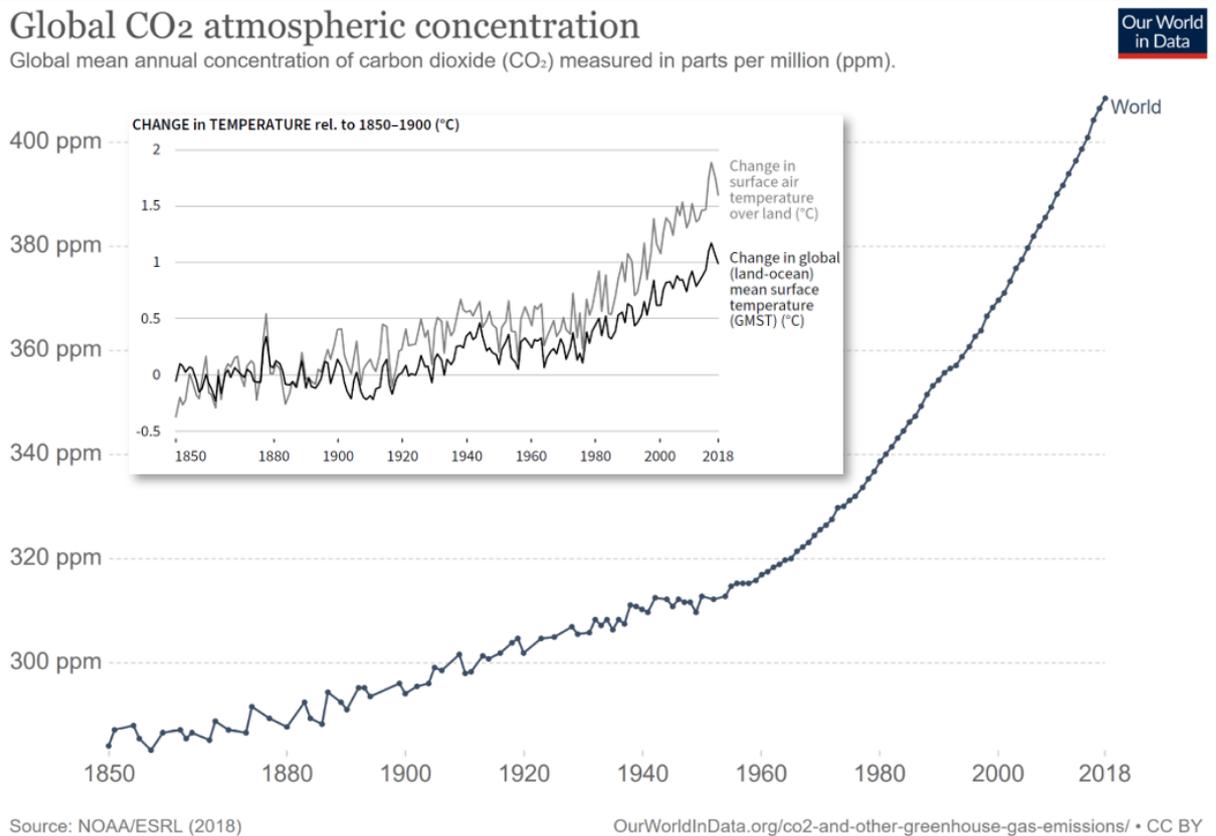


Figure I-2 Évolution de la concentration de CO₂ atmosphérique de 1850 à 2018^[11] et du changement de température^[10] (*superposition*) durant cette même période à l'échelle mondiale

Des solutions doivent être proposées pour s'affranchir du modèle économique actuel et tendre vers une société durable et plus respectueuse de l'environnement.

I. 2. L'économie circulaire

Pour répondre au défi que soulève un changement de modèle économique, la stratégie de l'économie circulaire peut être proposée. Elle repose sur trois principes : prévenir de la production de déchets notamment par le recyclage, produire *via* un approvisionnement durable et en minimisant les impacts environnementaux et enfin consommer de manière responsable en favorisant, par exemple, la réparation (Figure I-3).^[12,13] La chimie a un rôle important à jouer dans les deux premiers principes car elle est à même de proposer de nouvelles voies de transformations de la matière.



II. Figure I-3 Les composantes de l'économie circulaire proposée par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME)^[12]

Plus de 90 % des produits chimiques de notre quotidien dépendent des hydrocarbures issus du pétrole ou du gaz naturel.^[14] Ces derniers peuvent être brûlés pour générer de l'énergie, notamment pour le transport avec les moteurs thermiques. Ils sont également transformés en produits chimiques à plus haute valeur ajoutée comme les plastiques (*flèches rouges*, Figure I-4). En fin de vie, ces produits se retrouvent sous formes de déchets pouvant être traités par incinération. On retrouve alors un circuit linéaire qui induit une accumulation de CO₂ avec les conséquences néfastes décrites précédemment (*vide supra*, I. 1). Dans l'optique d'une économie circulaire, il est nécessaire de développer des voies de valorisations de déchets tels que le CO₂ ou les plastiques (*flèches vertes*, Figure I-4) qui serait alors des matières premières renouvelables. Les deux premiers principes de l'économie circulaire, à savoir le recyclage de déchets et la production durable, seraient réunis. La biomasse est également une ressource renouvelable d'intérêt car elle est issue du « recyclage naturel » du CO₂ grâce à la photosynthèse. Convertir ces matières premières en produits à haute valeur ajoutée pour s'affranchir de l'utilisation des ressources fossiles serait une stratégie particulièrement élégante.

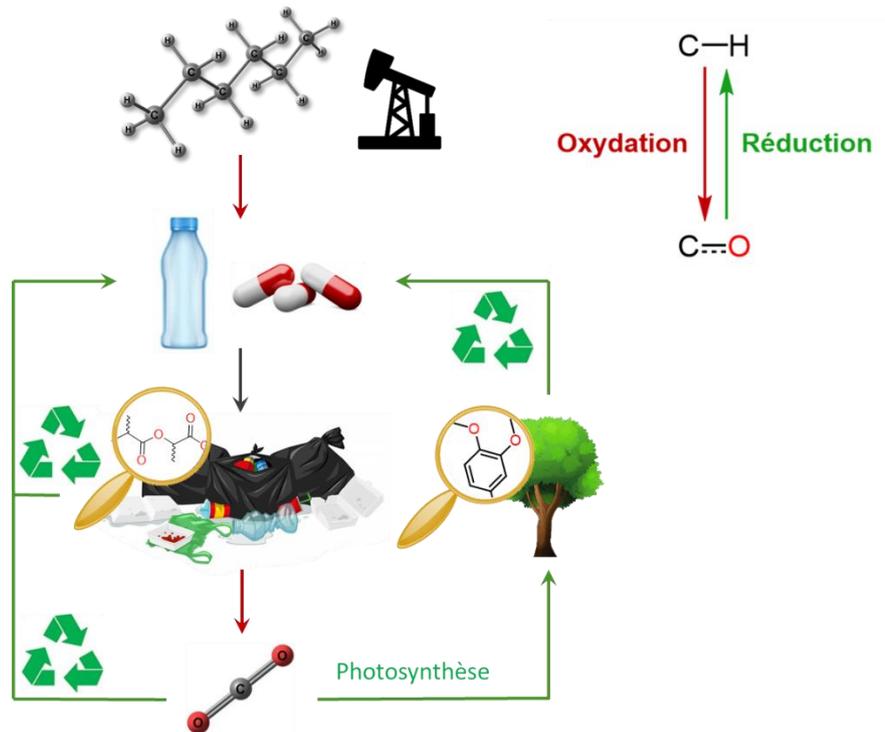


Figure I-4 Schéma simplifié de valorisation de déchets oxygénés vers une économie circulaire

La différence majeure entre les hydrocarbures et ces nouvelles ressources à valoriser se situe au niveau de leur composition chimique. Ces premiers ne sont constitués que de liaisons C–C et C–H qui ont pu nécessiter des étapes d’oxydations pour être fonctionnalisés vers les produits chimiques désirés (*flèches rouges, Figure I-4*). À titre d’exemple, le procédé Hock permet d’obtenir, à partir d’hydrocarbures, l’acétone et le phénol qui sont des synthons de bases pour la synthèse de produits chimiques.^[15] On retrouve alors logiquement d’autres liaisons dans les déchets à valoriser, en particulier des liaisons C=O (simples et doubles). Le produit en bout de chaîne étant le plus oxydé : le CO₂, il ne possède plus que des liaisons C=O. Pour pouvoir exploiter pleinement ces ressources oxygénées, il est nécessaire de développer des réducteurs capables de réduire les liaisons C=O en liaisons C–H et ainsi rendre les différents processus d’oxydation réversibles (*flèches vertes, Figure I-4*). Pour qu’une telle stratégie soit viable, ces réducteurs doivent répondre aux principes de l’économie circulaire à savoir être recyclable et être efficace d’un point de vue énergétique pour minimiser l’impact environnemental. Un réducteur renouvelable est une espèce qui répondrait à ces critères.

III. Les réducteurs pour la conversion de liaisons C=O

III. 1. Les familles de réducteurs de liaisons C=O

La partie précédente a souligné l'importance de la réduction des liaisons C=O pour une industrie chimique durable. Ces liaisons peuvent être réduites de différentes façons. On distingue les réductions par transfert mono- et biélectronique. Dans le premier cas, des intermédiaires radicalaires sont générés pouvant conduire à des réactivités intéressantes. Un exemple bien connu est le couplage pinacolique^[16] qui permet la formation de liaisons C–C. La réduction de **Bouveault-Blanc**^[17] conduit, quant à elle, à des liaisons C–H par réduction des esters en alcools grâce à l'utilisation de sodium dissout dans de l'éthanol (*Figure I-5*).

Bouveault et Blanc, 1903

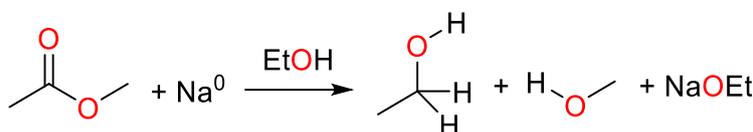


Figure I-5 Réduction de Bouveault-Blanc, celle-ci n'a pas été équilibrée pour des raisons de clarté

Cependant, la plupart des liaisons C–H obtenues à partir de liaisons C=O sont formées à l'aide de réducteur biélectronique : les hydrures ($2e^- + H^+ = H^-$). Une grande variété de donateurs d'hydrures se sont révélés très efficaces en chimie de synthèse pour la réduction de liaisons C=O en liaisons C–H. Les hydrures métalliques comme LiAlH_4 sont ainsi capables de réduire quasiment tout type de groupements carbonyles (aldéhydes, cétones, esters, amides) (*Figure I-6a*).^[18] Les borohydrures tel que NaBH_4 sont des réducteurs moins forts (et donc plus sélectifs) principalement employés pour la réduction d'aldéhydes et de cétones (*Figure I-6b*).^[19] Les boranes et en particulier BH_3 sont des réducteurs complémentaires aux borohydrures et réduisent préférentiellement les acides carboxyliques et les amides (*Figure I-6c*).^[20,21] Enfin, les hydrosilanes^[22] ou l'hydrogène moléculaire^[23] peuvent être utilisés pour réduire des liaisons C=O bien qu'un catalyseur soit alors nécessaire (*Figure I-6d et e*). La complémentarité de ces réducteurs est mise à profit pour la chimiosélectivité dans des synthèses multi-étapes comme celle du *Salmefamol* qui implique l'utilisation de NaBH_4 puis de H_2 (avec un catalyseur de palladium sur charbon) et enfin de LiAlH_4 .^[24] D'autres stratégies de réduction existent telles que l'hydrogénation par transfert,^[25] cependant elles ne seront pas considérées pour des problèmes d'économies d'atomes.

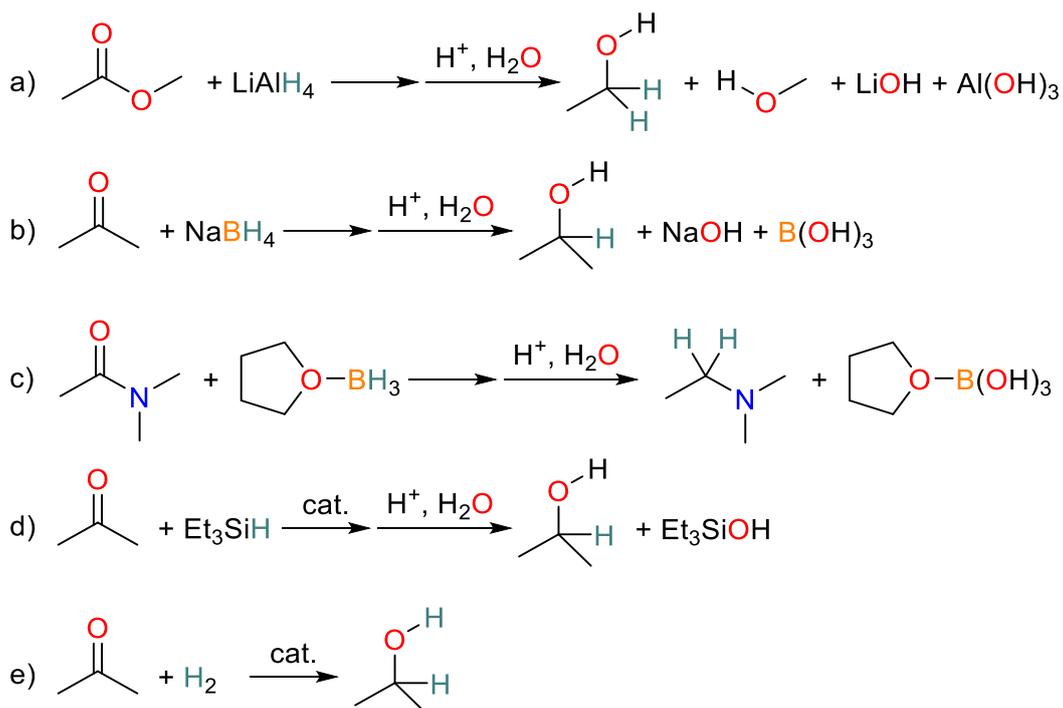


Figure I-6 Exemples de réducteurs couramment utilisés en chimie de synthèse pour convertir les liaisons C=O en liaisons C-H. cat. représente un catalyseur

III. 2. Le choix du réducteur

L'utilisation de différents réducteurs en fonction des applications dans le cadre de la valorisation des déchets oxygénés est très probable. En effet, il n'existe pas de réducteur universel. Certains réducteurs peuvent, cependant, être sélectionnés pour leurs avantages. L'efficacité énergétique a été énoncée précédemment comme l'un des critères essentiels pour qu'un réducteur soit renouvelable. Les valeurs de potentiels standards sont de bons indicateurs de cette efficacité (*Figure I-7*). Les potentiels de réduction des liaisons C=O en liaisons C-H peuvent être représentés par les couples associés à l'interconversion du CO₂ et de ses produits de réduction « C₁ » (HCO₂H, HCOH, CH₃OH et CH₄). La gamme de potentiel standard correspondante varie de +0,63 à -0,17 V vs. ESH. Les hydrures anioniques de bore et d'aluminium possèdent des potentiels d'oxydation de -0,72 et -1,78 V vs. ESH, respectivement. Leur utilisation dans le cadre de la valorisation des déchets oxygénés impliquerait une surtension d'au moins 0,55 V. Les réactions de réductions associées sont alors très exergoniques (> 20 kcal.mol⁻¹) ce qui implique de grandes pertes d'énergie sous forme de chaleur.

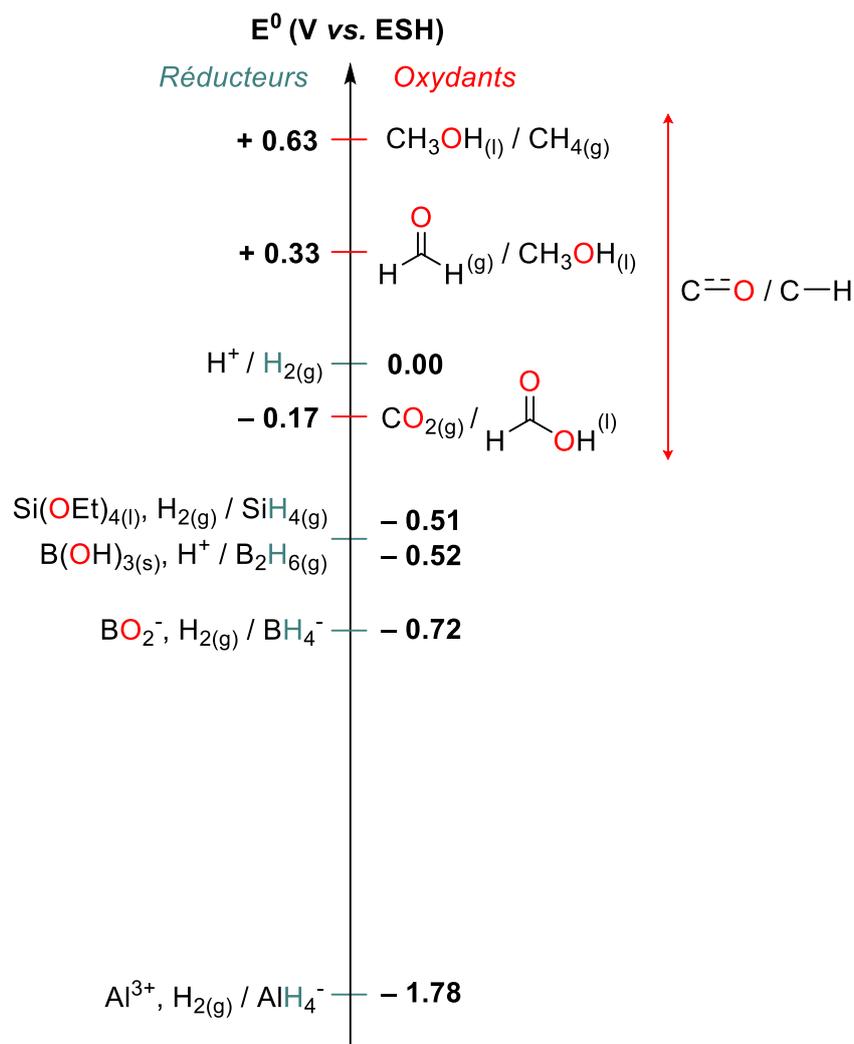


Figure I-7 Échelle de potentiels standards d'oxydants et de réducteurs^[26,27] sélectionnés dans le cadre de la valorisation de déchets oxygénés (couples C≡O / C—H dont la gamme de potentiel standard d'oxydoréduction est représentée par la double flèche rouge)

L'hydrogène moléculaire H₂ est un excellent candidat en tant que réducteur renouvelable. Bien que produit à 95 % à partir de ressources fossiles (majoritairement par le reformage du méthane),^[28] ce composé est considéré comme un vecteur énergétique très prometteur dans le cadre de l'électricité issue de sources d'énergies renouvelables.^[29] Les électrons sont stockés, à l'aide des protons de molécules d'eau, dans les liaisons H—H par électrolyse. Cette technologie est mature et optimisée ce qui limite les surtensions.^[29] La production de ce réducteur répondrait alors au critère de l'économie circulaire. De plus, les processus catalytiques d'hydrogénation de liaisons C≡O ont particulièrement été développés et étudiés. L'hydrogénation catalytique du CO₂ a par exemple permis la formation d'acide formique, comme le montre les travaux de **Hashimoto** de 1976 (Figure I-8).^[30] Cependant, des limitations thermodynamiques sont à prévoir dans certains cas (si E_{C≡O / C—H} < 0 V vs. ESH). Des conditions drastiques de température ou de pression sont alors nécessaires pour rendre les réductions de liaisons C≡O quantitatives.^[26]

obtenus (linéaires, cycliques, ramifiés). On retrouve ces matériaux dans des domaines très variés : peintures, membranes, isolants et même pour les cristaux liquides par exemple.

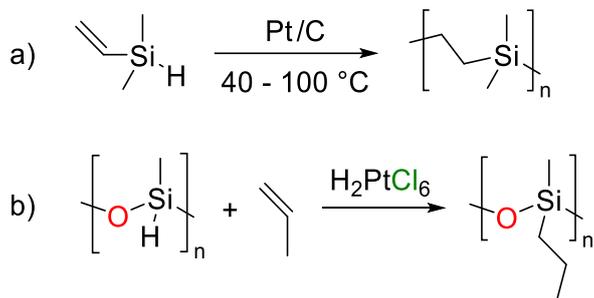
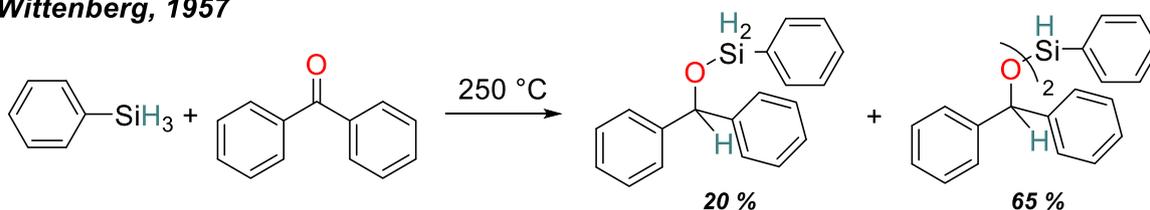


Figure I-10 Synthèse et fonctionnalisation de polymères silylés par hydrosilylation d'alcènes

IV. 2. ..en synthèse organique

Outre l'hydrosilylation d'alcènes et d'alcynes, les hydrosilanes sont employés en synthèse organique pour leur caractère réducteur doux. Ils présentent également un grand avantage de solubilité, dans les solvants organiques usuelles, par rapport aux hydrures métalliques. En 1957, **Gilman** et **Wittenberg**^[35] ont montré que le phénylsilane pouvait s'additionner sur la benzophénone à haute température (250 °C) pour donner les éthers silylés dibenzyloxy- et *bis*-dibenzyloxyphénylsilane avec des rendements respectifs de 20 et 65 % (Figure I-11). Ces produits peuvent être hydrolysés en leurs alcools correspondants. Ces étapes d'hydrosilylation puis d'hydrolyse représentent d'ailleurs une stratégie couramment utilisée pour la synthèse ou la (dé)protection de fonctions alcools. En 1972, **Ojima**^[36] a présenté une version catalysée de cette réaction d'hydrosilylation de cétone (Figure I-11). La cyclohexanone est réduite, à l'aide de triéthylsilane Et₃SiH, en l'éther silylé correspondant avec un rendement quasi-quantitatif à température ambiante (t.a.). Ces deux exemples soulignent la nécessité d'un catalyseur lors de l'emploi des hydrosilanes, à la fois pour adoucir les conditions de la réaction ($\Delta T > 200$ °C) mais également pour améliorer la sélectivité.

Wittenberg, 1957



Ojima, 1972

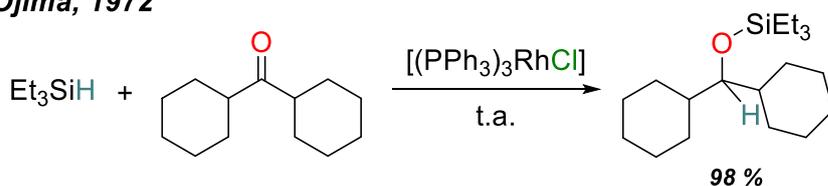


Figure I-11 Exemples d'hydrosilylation de cétones avec ou sans catalyseur

Ces réactions d'hydrosilylations fonctionnent de manière similaire sur les aldéhydes, les fonctions carbonyles α,β -insaturées^[36] et les imines.^[37] L'ajout de ligands chiraux aux catalyseurs a permis le développement de versions asymétriques d'hydrosilylations^[38] et ce, une dizaine d'années avant la découverte de catalyseurs pour l'hydrogénation asymétrique, elle-même récompensée par le prix Nobel en 2001 à **Knowles** et **Noyori**.^[39]

Les propriétés réductrices des hydrosilanes peuvent être modulées pour réduire également les liaisons C–O (simples). Le groupe de **Baba**^[40] a montré en 2001 qu'une grande variété d'alcools tels que le 2-décanol sont réduits en leur alcane correspondant à l'aide de chlorodiphénylsilane Ph_2SiHCl avec des rendements allant de 53 à 99 % dans le dichloroéthane (DCE) à 80 °C. Le chlorure d'indium InCl_3 a été utilisé en tant que catalyseur et les sous-produits de cette réaction sont le polydiphénylsiloxane et l'acide chlorhydrique.

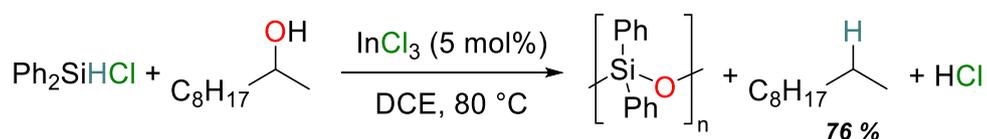
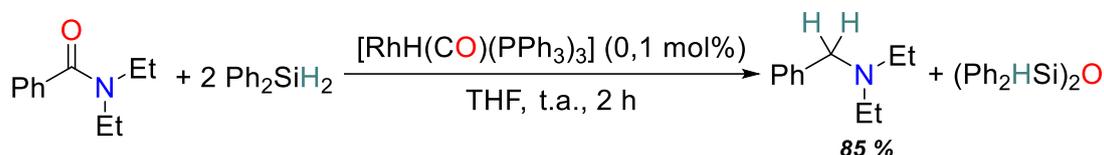
Baba, 2001

Figure I-12 Désoxygénation d'alcools par le chlorodiphénylsilane catalysée au chlorure d'indium

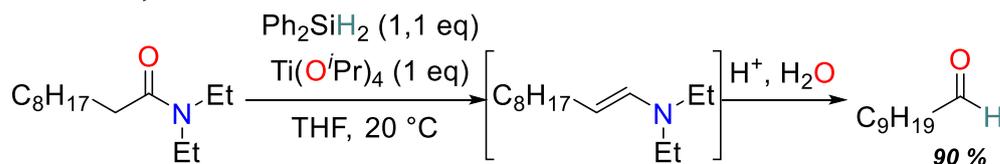
Les hydrosilylations peuvent également conduire à différents produits en fonction des conditions choisies. En 1998, le groupe de **Ito**^[41] a décrit une hydrosilylation d'amides catalysée par un complexe de rhodium à l'aide de diphénylsilane (Figure I-13). Les amines correspondantes sont obtenues avec d'excellents rendements (jusqu'à 98 %). Il s'agit du produit de réduction le plus courant des amides. Il est également formé lors d'une réduction par des hydrures métalliques tels que LiAlH_4 ou bien des boranes tels que BH_3 (*vide supra*, Figure I-6). L'avantage d'utiliser les hydrosilanes est la chimiosélectivité. En effet, les groupements fonctionnels benzyles, esters ou encore époxydes n'ont pas été réduits dans ces conditions. En 1996, **Buchwald**^[42] a rapporté l'hydrosilylation d'amides assisté par un alcoolate de titane (Figure I-13). Des aldéhydes ont été sélectivement obtenus, après hydrolyse, avec des rendements allant de 50 à 90 % et ce, même en présence d'alcènes, d'alcyne, de nitriles ou d'époxydes. La formation d'une énamine intermédiaire a été observée par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) ^1H . En 2014, une étude^[43] du groupe de **Aldofsson** s'est appuyée sur ces observations et a proposé une hydrosilylation catalytique d'amides sélective vers le produit énamine (Figure I-13). Le catalyseur employé ne contient pas de métal de transition. Il s'agit du *tert*-butylate de potassium qui permet une activation nucléophile de l'hydrosilane par formation d'un silicium pentavalent possédant un caractère hydridique très prononcé. Dans le cadre de l'hydrosilylation d'amides, trois produits différents

(amines, aldéhydes ou énamines) peuvent donc être obtenus sélectivement en fonction des conditions de la réaction.

Ito, 1998



Buchwald, 1996



Adolfsson, 2014

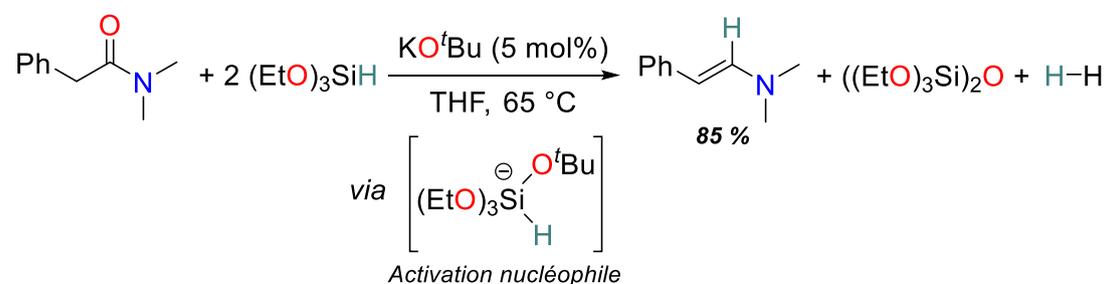


Figure I-13 Hydrosilylations sélectives d'amides vers des amines, des aldéhydes ou des énamines

Dans des exemples plus récents, les hydrosilanes ont servi à rendre des réactions phares de la chimie organique catalytiques en phosphine, comme celle de **Staudinger**^[44] ou de **Wittig**.^[45] Le sous-produit phosphoxyde, souvent très difficile à éliminer, est alors régénéré en phosphine grâce à une quantité stœchiométrique d'hydrosilanes. Une telle méthodologie est particulièrement bénéfique dans le cadre de réaction de Wittig asymétrique où des phosphines chirales sont employées (Figure I-14).^[46] Dans l'exemple ci-dessous, le phosphoxyde chirale correspondant a d'ailleurs été utilisé comme pré-catalyseur.

Voituriez, 2019

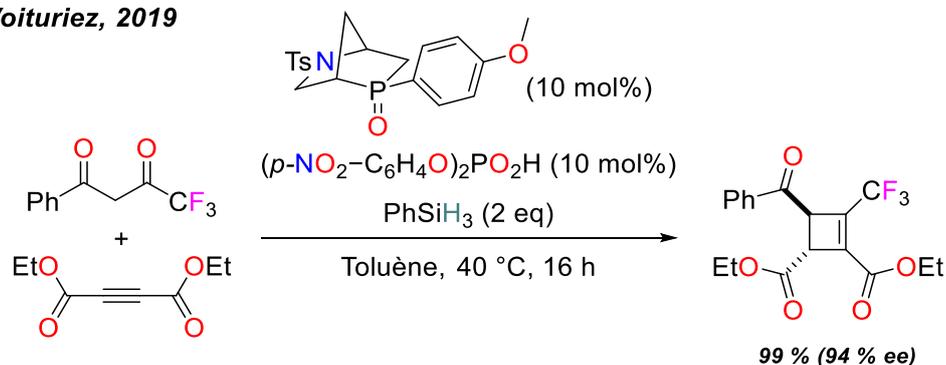


Figure I-14 Réaction de Wittig asymétrique catalysée par une phosphine chirale. Ts = tosylo et ee = excès énantiomérique

À travers ces exemples, on peut voir que les hydrosilanes sont des réducteurs très sélectifs et que leurs propriétés peuvent être modulées pour l'obtention du produit désiré. Ces caractéristiques sont très avantageuses dans le cadre de la valorisation des déchets oxygénés où la sélectivité est essentielle.

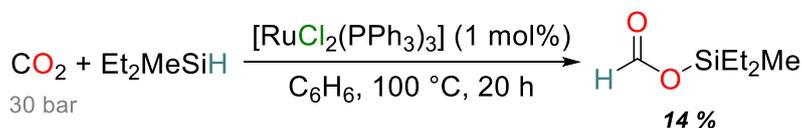
IV. 3. ..dans le cadre la valorisation de déchets oxygénés

IV. 3. 1. Hydrosilylation du CO₂

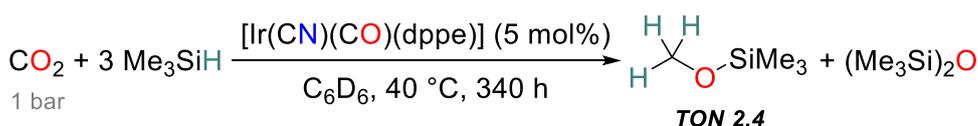
Le CO₂ est, comme nous l'avons vu précédemment (*vide supra*, I. 2), une ressource renouvelable intéressante à considérer en tant que source de carbone alternative aux ressources fossiles. Cette molécule possède des produits de réductions très variés (formiate, méthanol, méthane, oxalate, éthylène par exemple). La séparation de ces différents produits nécessiterait des étapes de purification qu'il serait préférable d'éviter, notamment grâce à la sélectivité. Dans ce cadre, les hydrosilanes se sont révélés très efficaces. La première hydrosilylation de CO₂ a été décrite en 1981 par **Koinuma** (Figure I-15).^[47] Sous 30 bar de CO₂ et à 100 °C, l'hydrosilane Et₂MeSiH est converti en formiate silylé HCO₂SiEt₂Me à l'aide d'un catalyseur de ruthénium. Le formiate est le produit couramment obtenu lors de l'hydrosilylation du CO₂ et peut donner de l'acide formique par hydrolyse. Des conditions plus douces (1 bar de CO₂, 20 °C) ont, par la suite, été décrites pour cette réaction avec un carbène N-hétérocyclique comme catalyseur par exemple.^[48] En 1989, **Eisenberg**^[49] a présenté la formation de l'éther silylé H₃COSiMe₃ à partir de CO₂ et de Me₃SiH avec un « Turn Over Number » (TON), soit le nombre de cycles effectués par le catalyseur, de 2,4 dans des conditions douces (1 bar de CO₂, 40 °C). Ce produit est, de manière similaire au formiate, hydrolysable en méthanol. Un catalyseur d'iridium a été utilisé et un temps de réaction nettement plus long a été nécessaire pour obtenir cet éther silylé (340 contre 20 h pour le formiate). Le siloxane (Me₃Si)₂O a été identifié comme sous-produit de la réaction. **Matsuo** et **Kawaguchi** ont montré en 2006 que le méthane CH₄ peut être formé sélectivement et avec un TON de 225 lors d'une hydrosilylation catalytique du CO₂ avec le PhMe₂SiH.^[50] Le catalyseur à base de zirconium employé a été mis en présence de l'acide de Lewis B(C₆F₅)₃ pour générer un complexe cationique permettant d'activer le CO₂. Un système catalytique similaire à base de magnésium a permis à **Parkin** en 2017^[51] d'effectuer l'hydrosilylation du CO₂ en l'acétal silylé H₂C(OSiPh₃)₂ avec un TON de 178. La formation sélective de ce produit est remarquable, car elle permet, après hydrolyse de générer du formaldéhyde (en milieu aqueux ce produit est sous forme oligomérique ou polymérique). Ce dernier n'a jamais été obtenu par hydrogénation catalytique ou par électroréduction du CO₂, probablement à cause de sa grande réactivité en milieu réducteur. Le formaldéhyde est donc piégé ici sous une forme stabilisée par le silicium. **Parkin** a ensuite montré que le fluorure de césium CsF permettait de libérer du formaldéhyde monomérique en conditions anhydres à partir de l'acétal silylé H₂C(OSiPh₃)₂.^[52] Cette

technique a été appliquée pour l'incorporation de fragment CH₂ dans des molécules organiques (alcènes, dioxanes, hydrazones, benzimidazoles) : une méthodologie idéale pour la valorisation du CO₂.^[52]

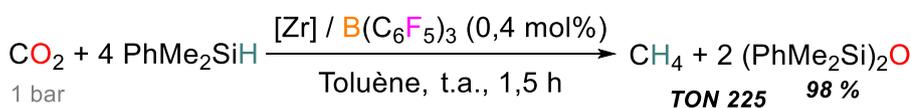
Koinuma, 1981



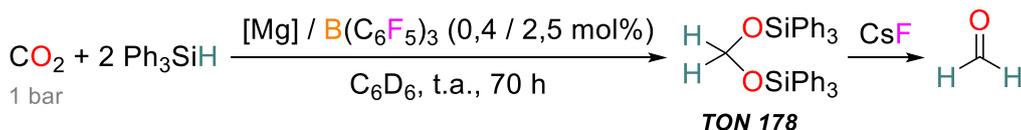
Eisenberg, 1989



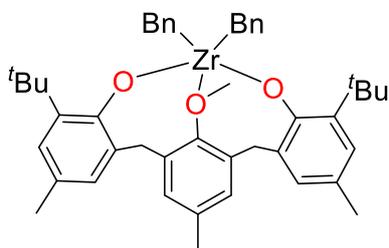
Matsuo et Kawaguchi, 2006



Parkin, 2017-2019



[Zr] =



[Mg] =

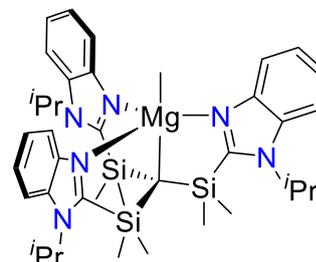


Figure I-15 Hydrosilylations sélectives du CO₂ en formiate, méthanolate, méthane ou formaldéhyde

IV. 3. 2. Dépolymérisation réductrice

Le CO₂ n'est pas le seul déchet oxygéné valorisable par hydrosilylation. Cette méthode a été appliquée à différents polymères oxygénés pour les recycler sous leur forme monomérique. On parle alors de dépolymérisation réductrice. Notre groupe a montré en 2015 que le polyéthylène téréphtalate (PET), utilisé dans de nombreuses bouteilles plastiques, peut être réduit à l'aide de l'hydrosilane Et₃SiH en éthers silylés monomériques (eux-mêmes hydrolysables en alcools) avec de très bons rendements (Figure I-16).^[53] Le catalyseur utilisé est l'acide de Lewis B(C₆F₅)₃ qui permet une activation électrophile des hydrosilanes.^[54] Là encore, la sélectivité des hydrosilanes est remarquable et variable selon les conditions employées. En remplaçant Et₃SiH par le tétraméthylidisiloxane (TMDS), les liaisons C–O simples ont été rompues permettant ainsi la

formation des hydrocarbures correspondants à savoir le *para*-xylène et l'éthane. Or, ces hydrocarbures sont les synthons pétrosourcés de base pour la synthèse actuelle du PET.

Cantat, 2015

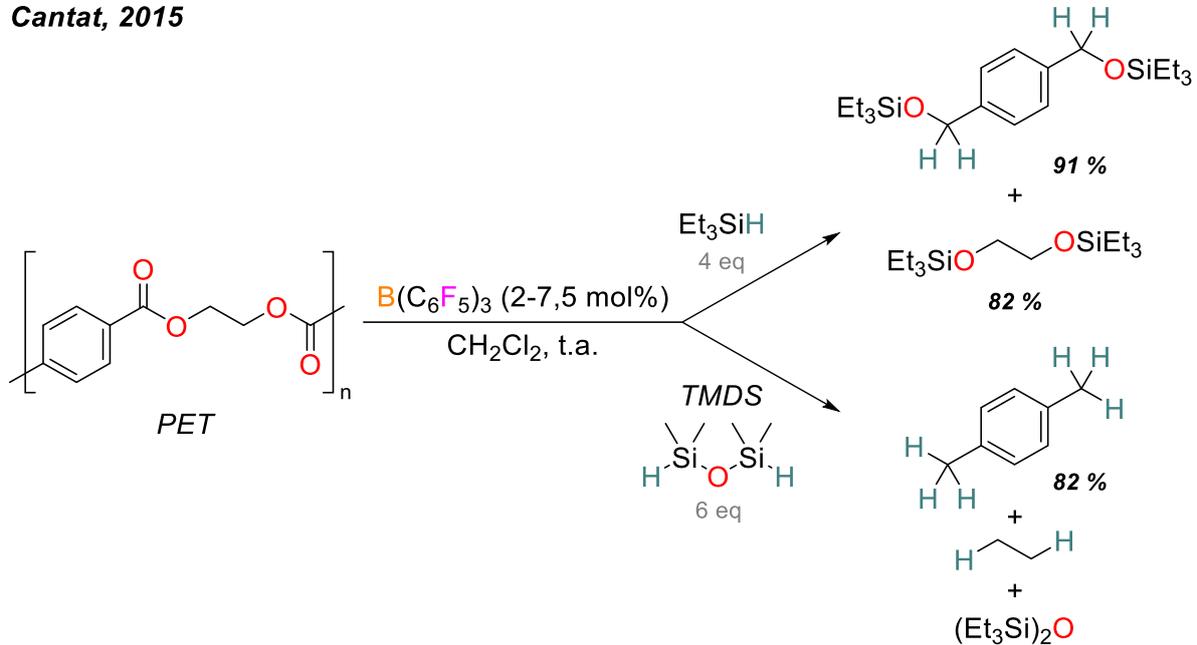


Figure I-16 Dépolymérisation réductrice de PET par hydrosilylation catalytique

Une réaction similaire a été appliquée la même année par notre groupe pour la conversion de biomasse en produits à haute valeur ajoutée (Figure I-17).^[54] Ainsi, le triéthylsilane Et_3SiH en présence du borane $B(C_6F_5)_3$ permet de dépolymériser différentes lignines de bois en leurs monomères aromatiques. Les rendements, basés sur des pourcentages massiques (w%), varient alors de 34 à 52 w% après purification par chromatographie. Au moins six équivalents d'hydrosilanes sont nécessaires par unité pour déshydrogéner, déméthyle mais également rompre des liaisons C–O. Cette réaction est particulièrement élégante de part la distribution très fine des produits obtenus, ce qui n'est pas le cas avec d'autres méthodes comme la dépolymérisation oxydante.^[55]

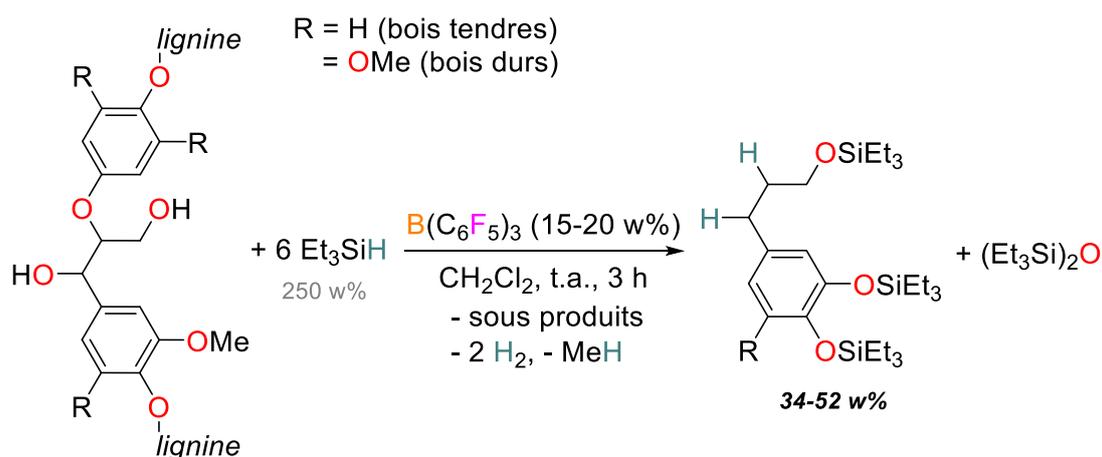
Cantat, 2015

Figure I-17 Dépolymérisation réductrice de lignines de bois par hydrosilylation catalytique. Les fragments « lignines » signifient que la chaîne de ce polymère naturel se prolonge sans qu'elle ne soit parfaitement définie

Au vu des exemples précédents, les hydrosilanes sont d'excellents candidats pour la réduction des déchets oxygénés du fait de leur efficacité et leur sélectivité. Cette stratégie de valorisation ne se justifie que si les hydrosilanes peuvent être produits de manière renouvelable. De plus, une utilisation stœchiométrique de liaisons Si–H conduit à la formation équivalente de liaisons Si–O, couramment sous forme de siloxanes. Le recyclage de ces sous-produits est donc nécessaire et ce, avec la plus grande efficacité énergétique possible. Ces deux conditions seront abordées dans les parties suivantes avec, tout d'abord, un état de l'art sur les voies de synthèses connues des hydrosilanes. L'étude sera tout de même restreinte aux organosilanes, soit des composés possédant des liaisons Si–C (le préfixe « organo » ne sera plus précisé par la suite).

V. Les différentes voies de synthèses des hydrosilanes

V. 1. Le procédé Müller-Rochow

Les hydrosilanes sont actuellement produits à partir de chlorosilanes et la grande majorité des voies de synthèses décrites dans la littérature dépendent également de ces précurseurs. Le procédé Müller-Rochow ou « procédé direct » permet la synthèse industrielle des chlorosilanes. Il a été simultanément découvert dans les années 1940 par les groupes de **Rochow** aux États-Unis et de **Müller** en Allemagne (Figure I-18).^[56,57] Il s'agit du seul procédé industriel gaz-solide catalysé par un solide. Le silicium élémentaire est mis en présence de chlorométhane MeCl à des températures très élevées ($\geq 300^\circ\text{C}$) avec du cuivre élémentaire en tant que catalyseur. Un mélange complexe de silanes est obtenu, avec en particulier des méthylchlorosilanes. Le diméthylchlorosilane Me_2SiCl_2 est le produit majoritaire (70 à 90 %) et également l'un des produits les plus importants industriellement. Une hydrolyse de celui-ci conduit à la formation de polydiméthylsiloxane (PDMS), un polymère de l'industrie du silicone. D'autres composés particulièrement intéressants sont formés tels que le diméthylchlorosilane Me_2SiHCl qui possède deux sites réactifs orthogonaux (Si–Cl et Si–

H), très utiles pour des réactions de polymérisation suivies de fonctionnalisations (*vide supra*, *Figure I-10*). Cependant, des quantités très faibles de ces hydrochlorosilanes se retrouvent dans le mélange brut.

Müller-Rochow, 1940

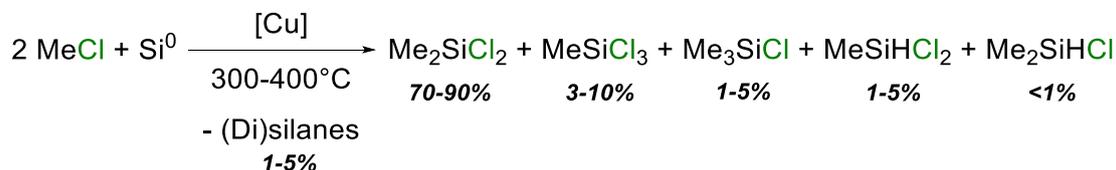


Figure I-18 Procédé Müller-Rochow pour la synthèse de méthylchlorosilanes

En 1975, **De Cooker** a montré que l'ajout de H₂ à ce procédé augmente considérablement la quantité (jusqu'à 80 %) d'hydrochlorosilane produite (*Figure I-19*).^[58]

De Cooker, 1975

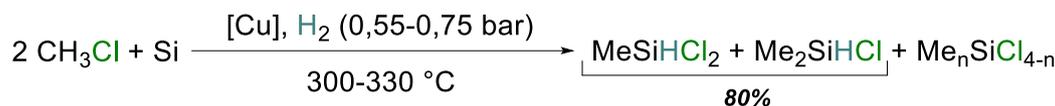


Figure I-19 Influence de H₂ sur le procédé Müller-Rochow

Le procédé Müller-Rochow a pu être transposé à la synthèse de phénylchlorosilanes à partir de chlorobenzène et de silicium élémentaire avec, cette fois-ci, de l'argent en tant que catalyseur.^[56] Cette stratégie de synthèse se limite cependant aux méthyl- et phénylchlorosilanes et nécessite toujours des étapes de purification (distillation). Pour accéder à des chlorosilanes spécifiques, la voie des réactifs de Grignard est employée. Cette méthode relativement universelle a été développée par **Kipping** en 1904 et permet d'obtenir le chlorosilane désiré par alkylation de liaisons Si-Cl (*Figure I-20*).^[59] Le bromure d'éthylmagnésium EtMgBr a par exemple réagi avec le tétrachlorosilane SiCl₄ dans l'éther pour conduire majoritairement au trichloroéthylsilane EtSiCl₃. Ce dernier a pu ensuite être converti en dichloroéthylphénylsilane EtPhSiCl₂ à l'aide de bromure de phénylmagnésium PhMgBr. Des versions catalysées ont été développées par la suite pour permettre l'accès à une plus grande diversité de chlorosilanes.^[60]

Kipping, 1904



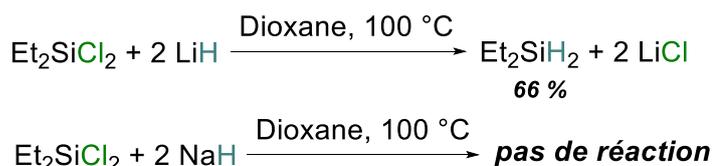
Figure I-20 Voies de synthèses de chlorosilanes particuliers par les réactifs de Grignard

Outre les hydrosilanes formés directement par le procédé Müller-Rochow, la synthèse de liaisons Si-H est promue par des réducteurs (hydridiques) et le plus souvent à partir des liaisons Si-Cl de chlorosilanes.

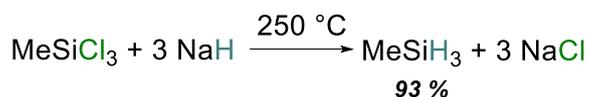
V. 2. Les hydrures des éléments des groupes 1 et 2

Les hydrures de lithium et de sodium ont été parmi les premiers réducteurs employés pour la synthèse d'hydrosilanes à partir de chlorosilanes (*Figure I-21*). En 1947, le groupe de **Schlesinger** a décrit la synthèse de diéthylsilane Et_2SiH_2 à partir du dichlorosilane correspondant Et_2SiCl_2 et d'hydrure de lithium LiH dans le dioxane à 100 °C.^[61] Un rendement de 66 % en hydrosilane a été obtenu alors qu'aucune réaction ne s'est produite avec l'hydrure de sodium NaH dans les mêmes conditions. Ce dernier a été employé par **Shade**, et son équipe de l'entreprise *General Electric*, en 1959 pour la réduction en phase gazeuse de trichlorométhylsilane à 250 °C.^[62] Le méthylsilane MeSiH_3 a été obtenu très majoritairement (93 %) contrairement aux hydrochlorosilanes (6 %). Un brevet a été déposé par **George** et **Cooper** de cette même entreprise en 1963 dans lequel la réduction par l'hydrure de sodium a été étendue aux siloxanes et aux alcoxysilanes vers leur hydrosilane correspondant.^[63] Toujours dans le cadre de leur recherche, *General Electric* a montré par les travaux de **Chalk** en 1970 que des conditions douces peuvent être employées pour cette réaction.^[64] Différents chlorosilanes ont été convertis en hydrosilanes avec de l'hydrure de sodium après quelques heures à température ambiante grâce à des solvants azotés tels que l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) ou la tétraméthylurée (TMU). Un tel effet a été attribué à la fois à la solubilité accrue de l'hydrure métallique dans ces solvants mais également à l'activation nucléophile du chlorosilane par ces solvants.

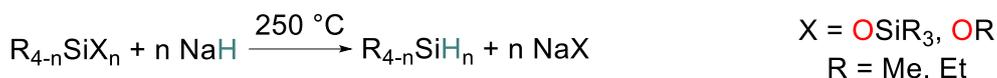
Schlesinger, 1947



Shade, 1959



George et Cooper, 1963



Chalk, 1970

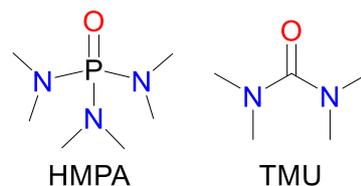
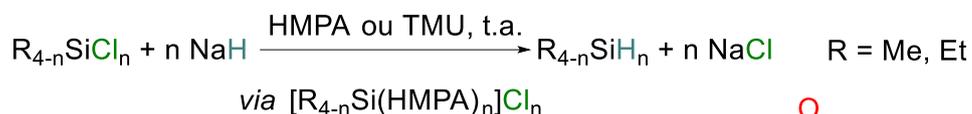
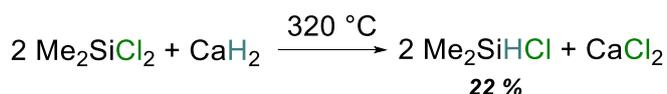


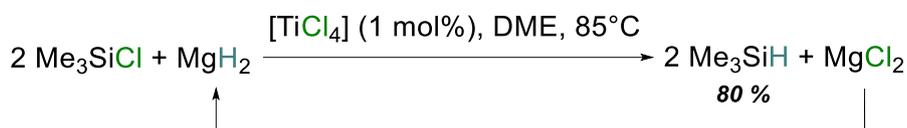
Figure I-21 Synthèse d'hydrosilanes avec des hydrures de lithium et de sodium

En 1981, **Dunogues** a rapporté l'aptitude des hydrures de calcium à réduire le dichlorosilane Me_2SiCl_2 en l'hydrochlorosilane Me_2SiHCl (Figure I-22).^[65] Malgré cette sélectivité intéressante, seul un rendement de 22% a été obtenu. Deux ans plus tard, un brevet de **Bogdanovic** a montré que l'hydruire de magnésium MgH_2 peut générer l'hydrosilane Me_3SiH avec un rendement de 80 % à partir du chlorosilane correspondant Me_3SiCl .^[66] La réaction se déroule dans le diméthoxyéthane (DME) avec des conditions relativement douces (85 °C). Il est intéressant d'ajouter que **Marlett** et **McKinnie** de la société Ethyl ont mis au point une synthèse d'hydrosilane basée sur cette réaction et où un recyclage des hydrures de magnésium a été prévu. Le sodium ou le magnésium élémentaires sous pression de H_2 (70 bar) ont permis de régénérer l'hydruire de magnésium MgH_2 à partir du sous-produit MgCl_2 .

Dunogues, 1981



Bogdanovic, 1983



Marlett et McKinnie, 1988 Na or Mg, H₂ (70 bar)

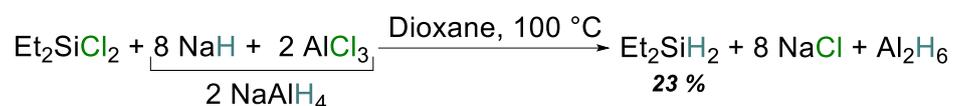
Figure I-22 Synthèse d'hydrosilanes à l'aide d'hydrures de calcium et de magnésium

V. 3. Les hydrures des éléments du groupe 13

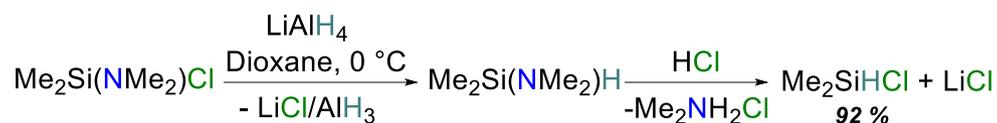
V. 3. 1. Les hydrures d'aluminium

Les hydrures métalliques les plus couramment utilisés pour la synthèse d'hydrosilanes sont à base d'aluminium, probablement pour leur efficacité.^[67] L'étude de **Schlesinger** de 1947 a mis en évidence une différence de réactivité entre les hydrures d'aluminium LiAlH₄ et de lithium LiH (*vide supra*, Figure I-21). Des conditions beaucoup plus douces ($\Delta T = 100^\circ\text{C}$) ont par exemple été mises en œuvre pour réduire le dichlorosilane ^mPr₂SiCl₂ en l'hydrosilane ^mPr₂SiH₂ avec un rendement de 80 % (Figure I-23).^[61] Cette étude a également souligné l'influence du cation Li⁺ des hydrures d'aluminium car l'analogue sodique NaAlH₄ s'est avéré moins réactif. En effet, préparé *in situ* par combinaison de NaH et d'AlCl₃, il réagit avec le dichlorosilane Et₂SiCl₂ pour donner l'hydrosilane Et₂SiH₂ avec un faible rendement de 23 %. Le groupe de **Walton** puis **Chrusciel** ont par la suite développé une procédure en deux étapes pour la synthèse sélective du Me₂SiHCl, particulièrement intéressante d'un point de vue industriel (*vide supra*, V. 1).^[68,69] Elle implique la réduction d'aminochlorosilanes en aminosilanes à 0 °C *via* l'utilisation de LiAlH₄ suivi d'un traitement acide qui donne l'hydrochlorosilane Me₂SiHCl désiré avec un très bon rendement global de 92 %. Enfin, **Arkles, Pan** et **Larson** ont breveté en 2001 la réduction quasi-quantitative d'alkoxysilanes en leur hydrosilane correspondant.^[70] La réaction a été effectuée dans le DME à une température plus élevée (70 °C). Ce résultat suggère que les alkoxysilanes sont moins réactifs que leur analogue chlorure vis-à-vis de LiAlH₄.

Schlesinger, 1947



Walton, 1969 et Chrusciel, 2000



Arkles, Pan et Larson, 2001

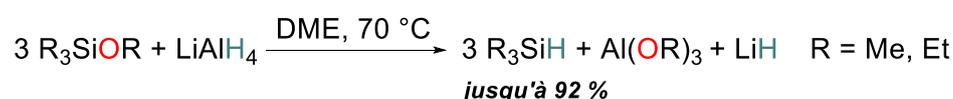


Figure I-23 Exemples de synthèse d'hydrosilanes par les hydrures d'aluminium

En 1971, un autre exemple de réducteur a été présenté pour cette réaction par le groupe de **Sommer**.^[71] Des alanes, analogues neutres des hydrures d'aluminium décrit précédemment, ont permis une conversion efficace de sulfido-, alkoxo-, phénoxo-, fluoro- et chlorosilanes en leur hydrosilane correspondant avec $t\text{Bu}_2\text{AlH}$ (Figure I-24). De façon intéressante, le groupe a remarqué que la réactivité des substrats suit l'ordre $\text{OR} > \text{F} \gg \text{Cl}$. Une tendance inverse a donc été observée par rapport aux hydrures anioniques de LiAlH_4 avec lesquels les alcoxysilanes semblaient être plus difficiles à réduire que les chlorosilanes. Cette inversion peut s'expliquer par une différence mécanistique. Pour les alanes, le mécanisme procéderait par un mécanisme à quatre centres de substitution nucléophile interne ($\text{S}_{\text{N}}\text{i}$) et non par une $\text{S}_{\text{N}}2$ classique. Cette suggestion a été corrélée avec la rétention de configuration observée lors de la réduction de silanes chiraux. Dans ce cas, la réaction est influencée également par la capacité du groupement X à former l'état de transition à quatre centres et où X ne peut plus être considéré comme simple groupe partant. Les hydrures d'aluminium neutres et anioniques présentent ainsi des réactivités complémentaires en fonction du substrat choisi.

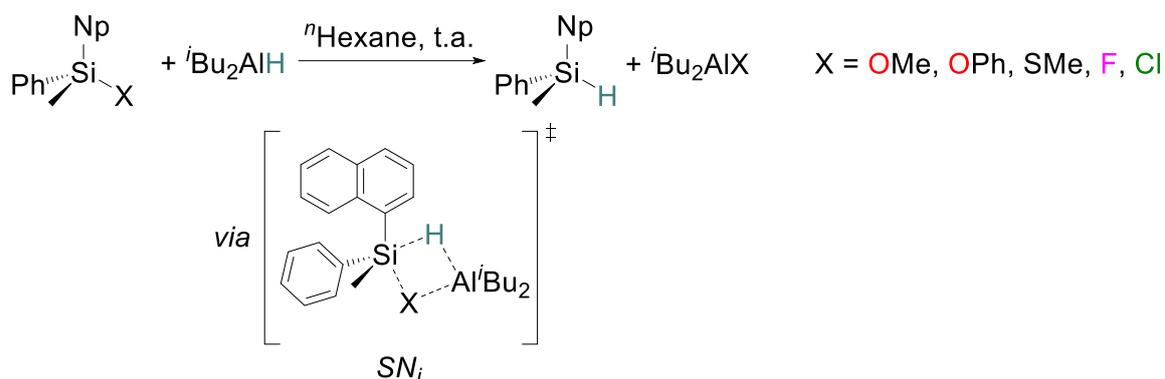
Sommer, 1971

Figure I-24 Synthèse d'hydrosilanes à l'aide d'alanes (Np = naphtyl ; SN_i = substitution nucléophile interne)

V. 3. 2. Les hydrures de bores

Afin d'éviter l'utilisation d'hydrures d'aluminium très réactifs et dangereux, les borohydrures, agents réducteurs plus doux, ont été envisagés pour effectuer la synthèse des hydrosilanes. En 1962, **Klejnot** a introduit la réaction sans solvant entre le borohydrure LiBH_4 et les chlorosilanes à température ambiante (Figure I-25).^[72] Des rendements élevés en dihydrosilanes (jusqu'à 99 %) ont été obtenus à partir de différents dichlorosilanes. Contrairement aux hydrures d'aluminium, les groupements alkoxy sur le silicium n'ont pas réagi dans ces conditions. De manière plus surprenante, aucune réaction ne s'est produite en présence du trichlorosilane MeSiCl_3 . Le groupe de **Nakazawa** a rapporté bien plus tard (2016) la réduction des chlorosilanes avec le borohydrure de sodium NaBH_4 .^[73] Les réactions ont été effectuées à température ambiante dans l'acétonitrile. Une grande variété d'hydrosilanes ont été isolés avec de très bons rendements (jusqu'à 84 %). Cette procédure s'est avérée très sélective avec une tolérance pour les fonctions nitriles, esters ou encore chlorure d'alkyle. Une telle chimiosélectivité n'est pas possible en présence d'hydrures d'aluminium. En 2019, le groupe de **Wagner** a présenté un diborohydrure capable de réduire des chlorosilanes en hydrosilanes.^[74] Le diborane résultant (9,10-dihydro-9,10-diboraaanthracènes) a pu être recyclé en diborohydrure à l'aide de sodium élémentaire sous atmosphère de H_2 . Cette étude a également montré que le dichlorosilane Me_2SiCl_2 est tout d'abord sur-réduit en Me_2SiH_2 . Un temps de réaction plus long ou une température plus élevée a cependant conduit à l'hydrochlorosilane Me_2SiHCl . Les auteurs ont suggéré que l'acidité de Lewis du diborane a probablement été à l'origine de la redistribution de Me_2SiCl_2 et de Me_2SiH_2 en Me_2SiHCl .

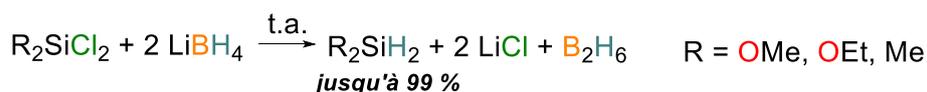
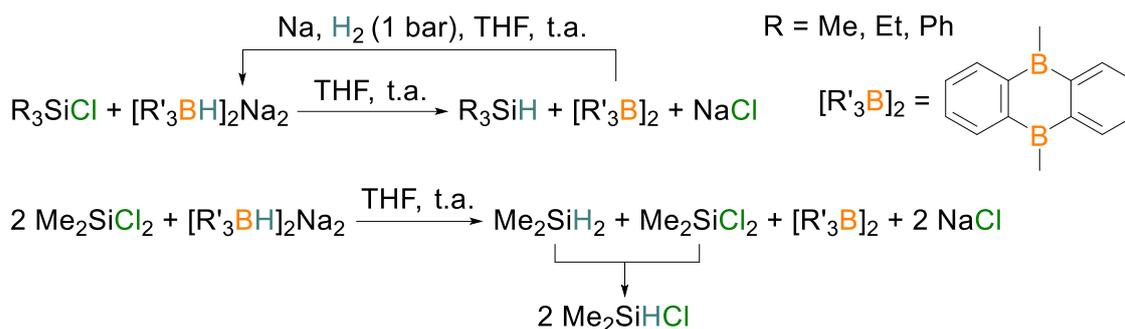
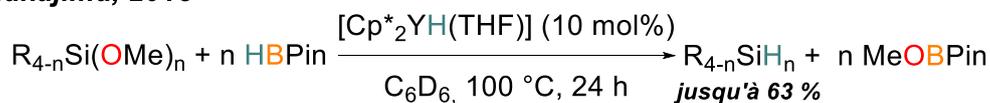
Klejnot, 1962**Nakazawa, 2016****Wagner, 2019**

Figure I-25 Réductions de chlorosilanes par des borohydrures de lithium et de sodium

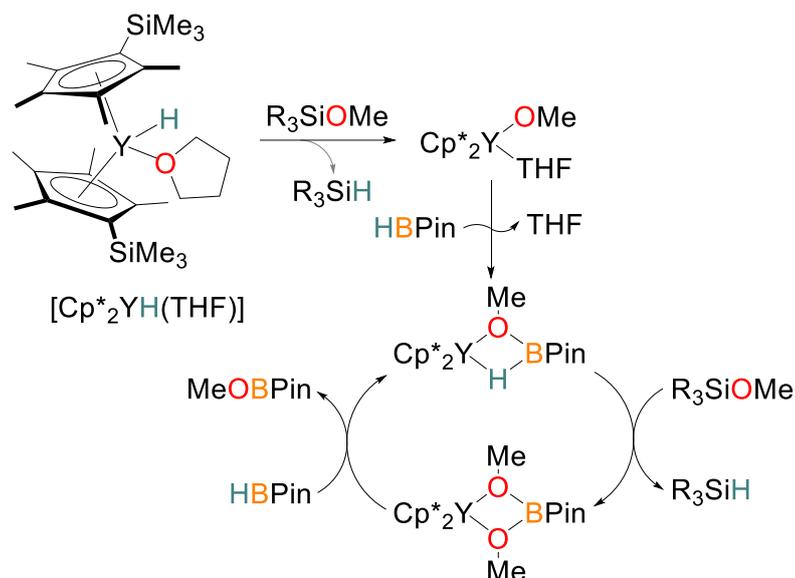
Tout comme dans le cas de l'aluminium, les boranes (neutres) ont pu être utilisés pour la synthèse d'hydrosilanes à partir d'alkoxysilanes. Les premiers exemples sont très récents (2018-2019), probablement à cause de la nécessité de développer un catalyseur approprié (Figure I-26). Le groupe de **Nakajima** a tout d'abord montré que le pinacolborane HBpin peut réduire différents méthoxysilanes en leur hydrosilane correspondant en présence d'un complexe métallocène d'yttrium.^[75] Les rendements sont modestes (de 20 à 63 %) malgré une charge catalytique (10 mol%) et une température élevée de 100 °C. Un complexe intermédiaire à quatre centres, formé à partir du borane et du complexe d'yttrium, a été identifié par diffraction des rayons X (DRX). L'hydruure d'yttrium ainsi formé permettrait ensuite de réduire l'alkoxysilane en hydrosilane. Ce mécanisme a été soutenu par des expériences stœchiométriques. Cette même équipe a ensuite introduit, en 2019, une nouvelle voie de synthèse d'hydrosilanes à partir d'alkoxysilanes et du simple borane BH₃. La base de Lewis HMPA a été employée comme catalyseur de manière similaire à ce que **Chalk** avait développé dans le cas de l'hydruure de sodium.^[64] D'excellents rendements de 75 à 96 % ont été obtenus. Pour une facilité de mise en œuvre, le borane BH₃ a été généré *in situ* par combinaison du borohydrure NaBH₄ avec le bromure d'alkyle sacrificiel EtBr. La réaction est fortement influencée par l'encombrement stérique (si OR' = O^tBu par exemple) ou par la famille de substrat (aryloxysilane) où aucune réaction n'est observée dans ces cas. Un mécanisme de type S_Ni a été suggéré à l'instar de celui des travaux de **Sommer** dans le cas des alanes.^[71] Le rôle de l'HMPA n'a pas été complètement élucidé, mais une assistance dans la libération de l'hydrosilane à partir des

intermédiaires à quatre centres est probable. Une activation nucléophile de l'alkoxysilane mais également du borane a aussi été suggérée.

Nakajima, 2018



Mécanisme proposé :



Nakajima, 2019

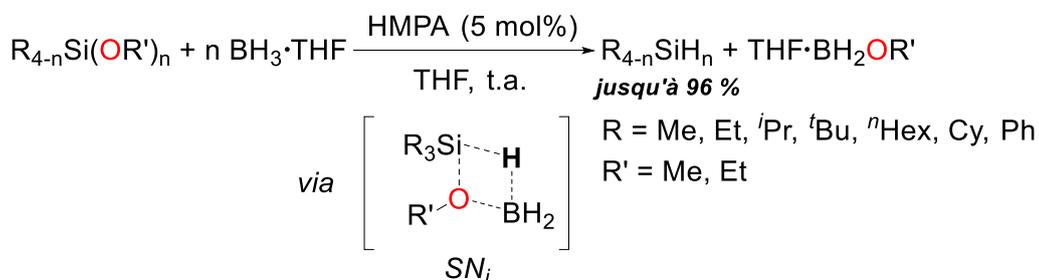


Figure I-26 Réduction d'alkoxysilanes à l'aide de boranes catalysée par un complexe d'yttrium ou une base de Lewis (HMPA). Cp* = η⁵-C₅(CH₃)₄(SiMe₃)

V. 4. Les réactifs de Grignard

Une autre méthode pour réduire les méthoxy- ou halogénosilanes en hydrosilanes a été introduite par **Meunier** en 1974 (Figure I-27).^[76] Elle est basée sur l'utilisation de réactifs de Grignard comme agent réducteur. Un atome d'hydrogène en position β de l'organomagnésien est nécessaire, autrement seul l'alkylation du silane décrite précédemment est observée (*vide supra*, V. 1). Des complexes de métaux de transition tels que [(PPh₃)₂NiCl₂] ou [(C₅H₅)₂MCl₂] (M = Ti, Zr) (5 w%) ont été nécessaires pour catalyser cette réaction. D'excellents rendements en hydrosilanes (jusqu'à 99 %) ont été obtenus dans l'éther diéthylique à température ambiante. La réaction a même pu être étendue

aux fluorosilanes. Le mécanisme proposé implique, dans un premier temps, une dialkylation du précatalyseur bis(chlorure). Le complexe dialkyle résultant subit une β -H élimination qui génère un hydruure métallique. Ce dernier est ensuite transféré au chlorosilane pour donner l'hydrosilane. La fermeture du cycle catalytique implique une dernière étape d'alkylation.

Meunier, 1974

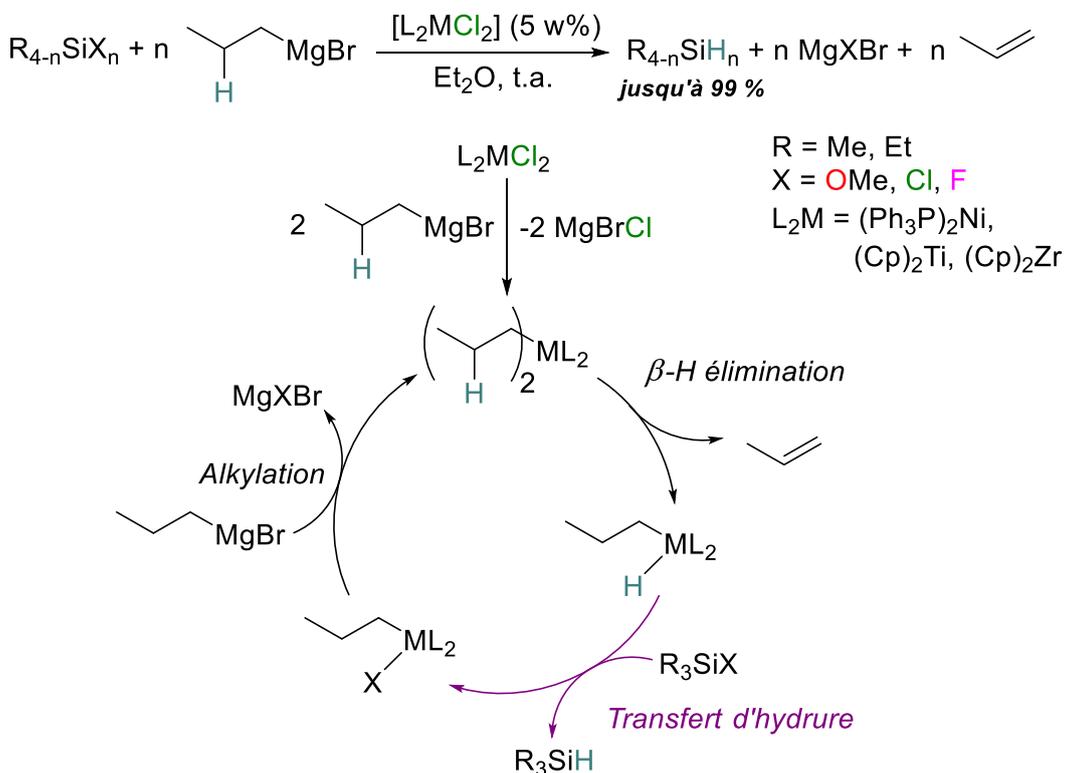


Figure I-27 Le réactif de Grignard comme réducteur pour la synthèse d'hydrosilane

VI. Stratégie de synthèses alternatives d'hydrosilanes

VI. 1. Bilan sur les voies de synthèses disponibles

Comme nous avons pu le voir au cours de la partie précédente, la production d'hydrosilanes dépend directement (hydrochlorosilanes) ou indirectement (chlorosilanes) du procédé Müller-Rochow (*vide supra*, V. 1). Ce procédé est très énergivore du fait des températures très élevées requises et de l'utilisation de silicium élémentaire. Ce dernier est obtenu par voie carbothermique à plus de 1900 °C et une quantité stœchiométrique de CO₂ est produite. Cette méthode est donc à proscrire pour la synthèse de réducteurs renouvelables dans le cadre d'une économie circulaire. Des solutions existent pour s'affranchir, à terme, de ce procédé. Une méthode idéale résiderait dans la conversion directe des siloxanes, sous-produits des hydrosilanes après valorisation des déchets oxygénés, en hydrosilanes (*Figure I-28*). Une telle réaction impliquerait la formation d'eau comme sous-produits potentiellement incompatible avec l'hydrosilane. Pour s'affranchir de cette limitation, les siloxanes peuvent être déshydratés en chlorosilanes grâce à de l'acide chlorhydrique.^[77-79] Par

cette méthode, un recyclage est donc effectué puisque les chlorosilanes sont les précurseurs actuels des hydrosilanes.

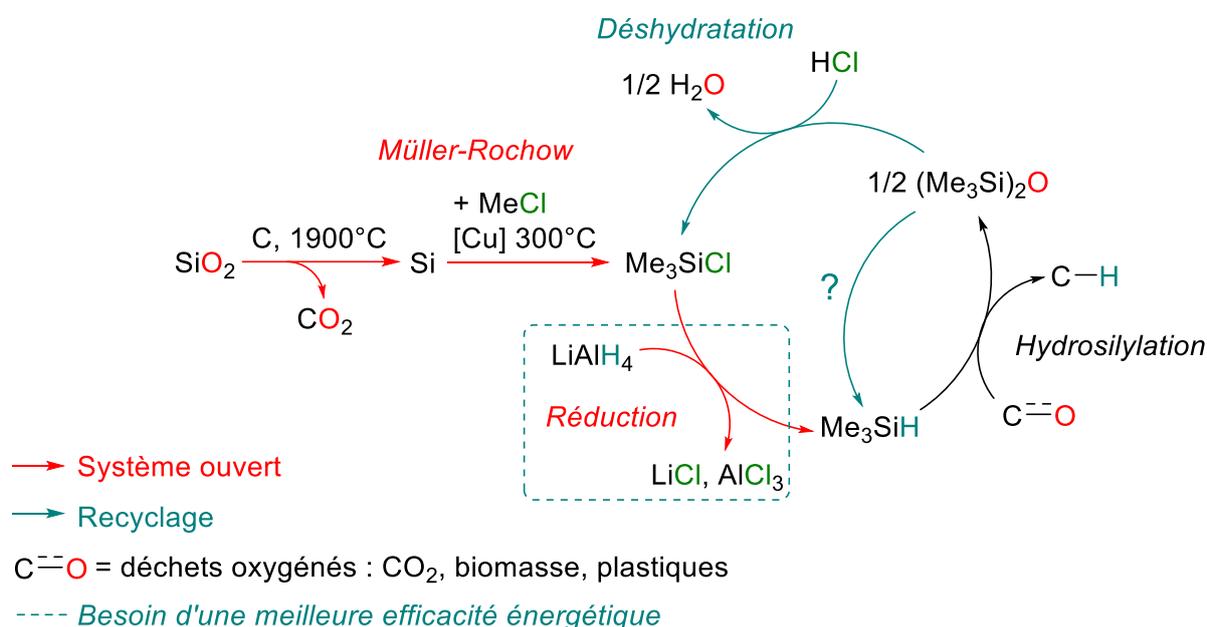


Figure I-28 Limitations et stratégie de recyclage des hydrosilanes (avec l'exemple de Me_3SiCl)

Ce recyclage (cycle de 3 étapes, Figure I-28) n'est cependant pas efficace d'un point de vue énergétique car la dernière étape de réduction nécessite des hydrures métalliques, notamment LiAlH_4 (*vide supra*, V. 3). Le problème énergétique lié à l'utilisation de ce réducteur a déjà été soulevé (*vide supra*, III. 2) et s'aggrave même lorsque l'on considère la préparation de celui-ci qui dépend directement de lithium élémentaire ($E^\circ = -3,0 \text{ V vs. ESH}$) (Figure I-29). Ce dernier est obtenu, comme la plupart des métaux élémentaires, par électrolyse en sels fondus (LiCl à 450°C dans ce cas).^[80] La perte d'énergie actuelle, sans compter le recyclage, peut donc être caractérisée par une surtension d'au moins 2 V obtenue pour la réduction des chlorosilanes en hydrosilanes ($E^\circ = -0,4$ à $-0,7 \text{ V vs. ESH}$, *vide supra* III. 2). Les autres méthodes répertoriées dans la partie précédente pour la réduction des chlorosilanes (ou d'analogues) en hydrosilanes s'appuient également sur des hydrures métalliques (LiH , NaH , MgH_2 , CaH_2) ou les réactifs de Grignard. Ces puissants agents réducteurs sont tous produits à partir de leur métal élémentaire (Li , Na , Mg ou Ca). Les borohydrures ou les boranes, malgré leur gamme de potentiels plus adaptée ($-0,5$ à $-0,7 \text{ V vs. ESH}$) sont également générés à partir d'hydrures métalliques tels que LiH ou NaH . Par conséquent, la synthèse de chacun de ces réducteurs demandent des quantités d'énergies trop importantes. De nouvelles voies de synthèse des hydrosilanes à partir de chlorosilanes plus efficace énergétiquement doivent donc être trouvées.

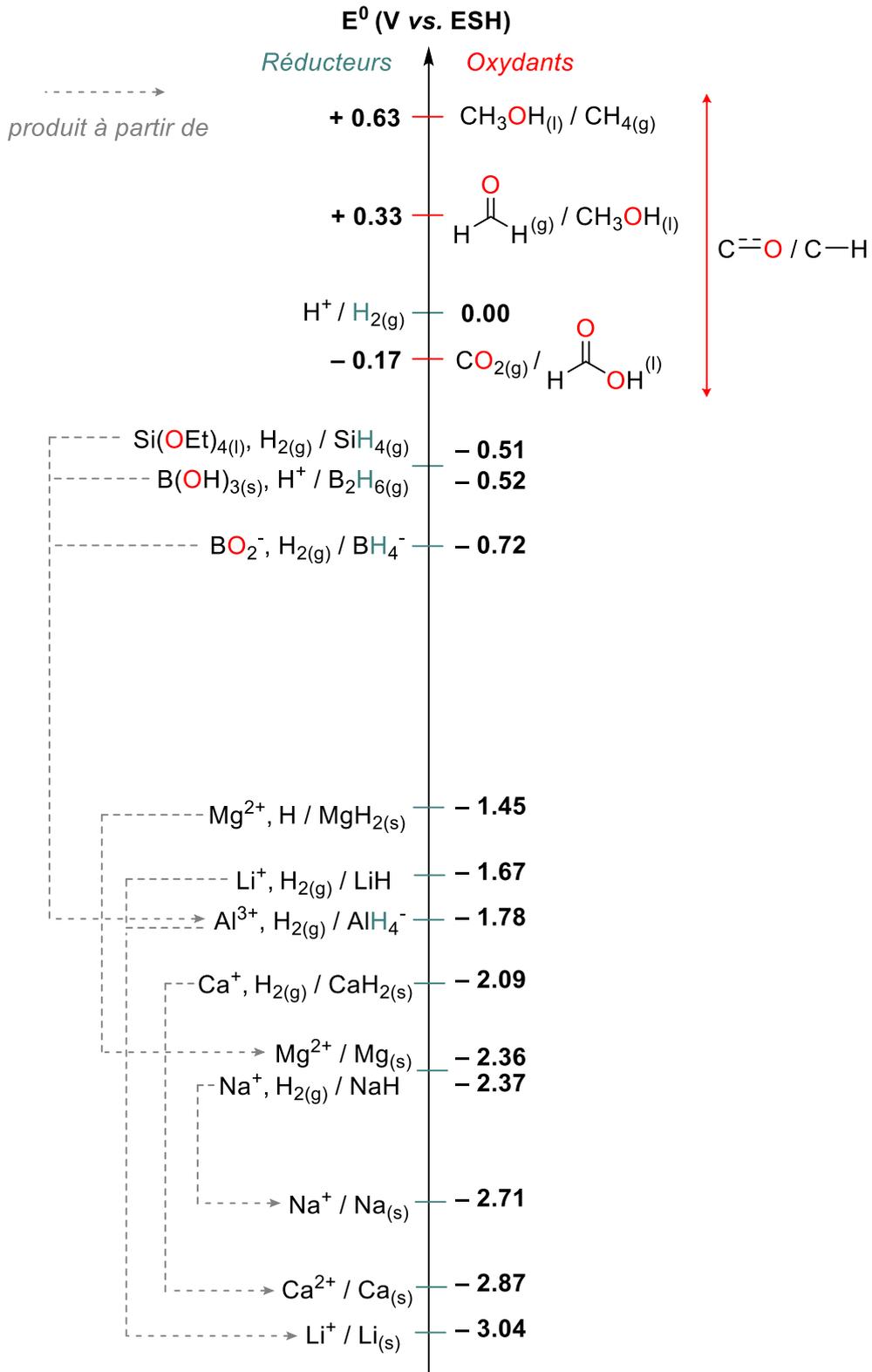


Figure I-29 Échelle de potentiels standards^[26,27] des réducteurs pour la synthèse d'hydrosilanes dans le cadre de la valorisation de déchets oxygénés (couples C=O / C-H dont la gamme de potentiel standard d'oxydoréduction est représentée par la double flèche rouge)

VI. 2. Vers des synthèses d'hydrosilanes plus efficaces d'un point de vue énergétique (projet de thèse)

Le projet de cette thèse consiste à développer de nouvelles voies de réduction, efficaces d'un point de vue énergétique, de chlorosilanes (et analogues) en hydrosilanes. Cette stratégie s'appuie sur le recyclage possible des siloxanes en chlorosilanes (*vide supra*, VI. 1). Une source réductrice doit être choisie dans ce cadre. Le dihydrogène est le seul réducteur potentiellement renouvelable, rencontré au cours de ce chapitre, et ce, grâce à l'électrolyse de l'eau (*vide supra*, III. 2). Bien que limité thermodynamiquement ($E^\circ = 0,0 \text{ V vs. ESH}$), ses propriétés réductrices peuvent être modulées par l'ajout d'une base. L'ensemble du contenu énergétique de H_2 est même potentiellement transféré à un oxydant par le choix d'une base appropriée. Une stratégie émergente pour la synthèse d'hydrosilanes s'appuie sur un tel couple « base / H_2 » pour la réduction des chlorosilanes et de leurs analogues. Il s'agit alors d'une réaction d'hydrogénolyse. Les quelques exemples récents (2017-2018) décrits dans la littérature seront présentés dans les chapitres suivants (II et III)^[81-83] mais aucune hydrogénolyse efficace de liaisons Si-Cl n'a été décrite (*vide infra*, Chapitre III - I. 3).

Cette réaction représente un véritable défi que nous avons cherché à relever (*Figure I-30*). Des analogues de chlorosilanes possédant des liaisons Si-X (X = OTf, I, Br) ont également été considérés car ils sont plus faciles à réduire. Ces substrats sont accessibles à partir de siloxane^[84-87] ainsi le cadre du recyclage est toujours respecté. Le dihydrogène étant inerte chimiquement, un catalyseur est nécessaire pour effectuer ces réactions. Une étude approfondie sur l'hydrogénolyse des triflates de silyles (substrat le plus facile à réduire) catalysée par des complexes pinceurs d'iridium a été effectuée (*Chapitre II*). Les connaissances acquises lors de cette étude nous ont permis d'effectuer la première hydrogénolyse efficace de liaisons Si-Cl avec un catalyseur d'iridium (*Chapitre III*).

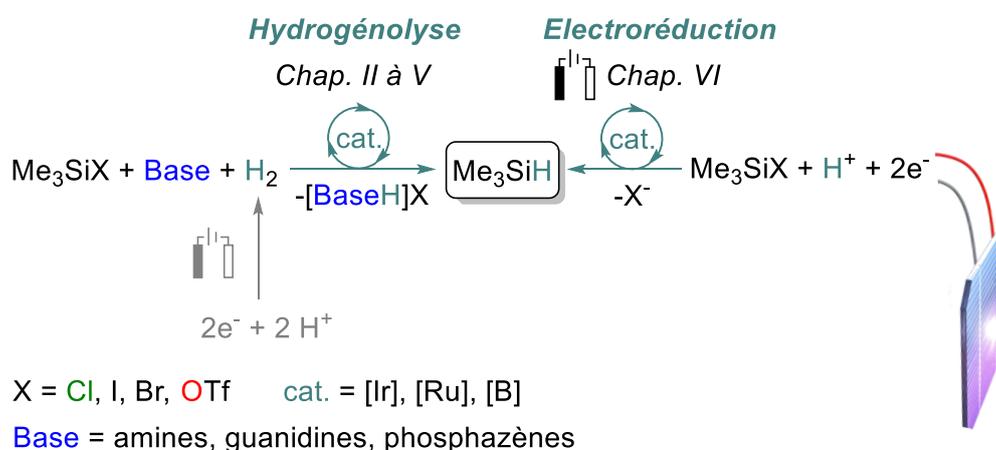


Figure I-30 Objectifs et présentation de la thèse

Pour s'affranchir de l'utilisation de métaux de transition, des catalyseurs à base de bore ont été développés pour l'hydrogénolyse des analogues de chlorosilanes (*Chapitre IV*). Cette stratégie est

basée sur la chimie des paires de Lewis frustrées. La première génération de catalyseur de bore n'a pas permis de réduire les chlorosilanes. Une seconde génération, qui s'appuie sur les paires de Lewis frustrées « inverses » a été découverte pour une hydrogénolyse efficace des chlorosilanes (*Chapitre V*).

Enfin, des tentatives d'électroréduction des chlorosilanes en hydrosilanes catalysées par des métaux nobles seront présentées (*Chapitre VI*). Une telle stratégie est très attractive (mais plus difficile) car elle permettrait de s'affranchir de H_2 et d'obtenir des hydrosilanes en une étape à partir de chlorosilanes, de protons et d'électrons comme seuls réducteurs.

VII. Références

- [1] Définition disponible sur le site du dictionnaire *Larousse* (<https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/%C3%A9conomie/27630>).
- [2] Article de la revue *National Geographic* disponible sur le site (<https://www.nationalgeographic.com/magazine/article/how-a-circular-economy-could-save-the-world-feature>).
- [3] Explications disponibles sur le site officiel (<https://www.overshootday.org>).
- [4] D. M.-C. Chen, B. L. Bodirsky, T. Krueger, A. Mishra, A. Popp, *Environ. Res. Lett.* **2020**, *15*, 074021.
- [5] N. Ferronato, V. Torretta, *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2019**, *16*, 1060.
- [6] J. Pinto Da Costa, T. Rocha-Santos, A. C. Duarte, “The environmental impacts of plastics and micro-plastics use, waste and pollution: EU and national measures” Rapport du parlement européen (DOI: 10.2861/85472).
- [7] B. Gewert, M. M. Plassmann, M. MacLeod, *Environ. Sci. Process. Impacts* **2015**, *17*, 1513.
- [8] D. Lüthi, M. Le Floch, B. Bereiter, T. Blunier, J.-M. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura, T. F. Stocker, *Nature* **2008**, *453*, 379.
- [9] J. Jouzel, V. Masson-Delmotte, O. Cattani, G. Dreyfus, S. Falourd, G. Hoffmann, B. Minster, J. Nouet, J. M. Barnola, J. Chappellaz, H. Fischer, J. C. Gallet, S. Johnsen, M. Leuenberger, L. Loulergue, D. Luethi, H. Oerter, F. Parrenin, G. Raisbeck, D. Raynaud, A. Schilt, J. Schwander, E. Selmo, R. Souchez, R. Spahni, B. Stauffer, J. P. Steffensen, B. Stenni, T. F. Stocker, J. L. Tison, M. Werner, E. W. Wolff, *Science* **2007**, *317*, 793.
- [10] Allen, M.R., O.P. Dube, W. Solecki, F. Aragón-Durand, W. Cramer, S. Humphreys, M. Kainuma, J. Kala, N. Mahowald, Y. Mulugetta, R. Perez, M. Wairiu, and K. Zickfeld, **2018**: Framing and Context. In: *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield (eds.)]. In Press.
- [11] Données disponibles sur le site *Our World in Data* (<https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>).
- [12] Figure et explications disponible sur le site de l'ADEME (<https://www.ademe.fr/expertises/economie-circulaire>).
- [13] Article disponible sur le site de la fondation *EllenMcArthur* (<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/explore/the-circular-economy-in-detail>).
- [14] A. F. Pales, P. Levi, Rapport “The Future of Petrochemicals” de l'IEA (International Energy Agency) (<https://www.iea.org/reports/the-future-of-petrochemicals>).
- [15] H. Hock, S. Lang, *Chem. Ber.* **1944**, *77*, 257.
- [16] W. E. Bachmann, *Org. Synth.* **1934**, *14*, 8.
- [17] L. Bouveault, G. Blanc, *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.* **1903**, *136*, 1676.
- [18] F. A. Carey, R. J. Sundberg, in *Adv. Org. Chem.*, Kluwer Academic Publishers, **2002**, pp. 264–329.
- [19] D. E. Ward, C. K. Rhee, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1206.
- [20] N. M. Yoon, C. S. Pak, Brown Herbert C., S. Krishnamurthy, T. P. Stocky, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2786.
- [21] M. J. Kornet, P. A. Thio, S. I. Tan, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3637.
- [22] B. Royo, in *Adv. Organomet. Chem.*, Elsevier, **2019**, pp. 59–102.
- [23] A. Suárez, *Phys. Sci. Rev.* **2018**, *3*, 1.
- [24] D. Hartley, D. Jack, L. H. C. Lunts, A. C. Ritchie, *Nature* **1968**, *219*, 861.
- [25] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621.

- [26] C. Chauvier, T. Cantat, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2107.
- [27] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, International Union of Pure and Applied Chemistry, in *Standard Potentials in Aqueous Solution*, **1985**.
- [28] P. Häussinger, R. Lohmüller, A. M. Watson, in *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.* Wiley, **2011**, pp. 250–307.
- [29] Y. Dou, L. Sun, J. Ren, L. Dong, in *Hydrog. Econ.*, Elsevier, **2017**, pp. 277–305.
- [30] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, *5*, 863.
- [31] Potentiels calculés par DFT au laboratoire.
- [32] J. A. Dean, N. A. Lange, in *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, **1999**.
- [33] W. Simmler, in *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.* Wiley, **2000**, pp. 615–635.
- [34] B. Marciniak, in *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, **2009**.
- [35] H. Gilman, D. Wittenberg, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 501.
- [36] I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 938.
- [37] K. A. Andrianov, M. I. Filimonova, V. I. Sidorov, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *144*, 27.
- [38] I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, T. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 83.
- [39] Informations disponibles sur le site du prix Nobel (<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2001/9080-communique-de-presse-le-prix-nobel-de-chimie-2001/>).
- [40] M. Yasuda, Y. Onishi, M. Ueba, T. Miyai, A. Baba, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7741.
- [41] R. Kuwano, M. Takahashi, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1017.
- [42] S. Bower, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1515.
- [43] A. Volkov, F. Tinnis, H. Adolfsson, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 680.
- [44] D. C. Lenstra, J. J. Wolf, J. Mecinović, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 6536.
- [45] C. J. O'Brien, J. L. Tellez, Z. S. Nixon, L. J. Kang, A. L. Carter, S. R. Kunkel, K. C. Przeworski, G. A. Chass, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6968.
- [46] C. Lorton, T. Castanheiro, A. Voituriez, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10142.
- [47] H. Koinuma, F. Kawakami, H. Kato, H. Hirai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 213.
- [48] L. Zhang, J. Cheng, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4782.
- [49] T. C. Eisenschmid, R. Eisenberg, *Organometallics* **1989**, *8*, 1822.
- [50] T. Matsuo, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12362.
- [51] M. Rauch, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18162.
- [52] M. Rauch, Z. Strater, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17754.
- [53] E. Feghali, T. Cantat, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 980.
- [54] S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997.
- [55] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552.
- [56] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, in *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.* Wiley, **2000**, pp. 638–674.
- [57] W. Kalchauer, B. Pachaly, in *Handb. Heterog. Catal.*, Wiley, **2008**, pp. 2635–2647.
- [58] M. G. R. T. De Cooker, J. H. N. De Bruyn, P. J. Van Den Berg, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 371.
- [59] F. S. Kipping, *Proc. Chem. Soc. Lond.* **1904**, *20*, 15.
- [60] A. Shirahata, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6393.
- [61] A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2692.
- [62] A. R. Gilbert, G. D. Cooper, R. W. Shade, *Ind. Eng. Chem.* **1959**, *51*, 665.
- [63] D. G. Philip, N. Y. Schenectady, *Preparation of Organosilanes*, **1963**, US3099671.
- [64] A. J. Chalk, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 95.
- [65] G. Simon, M. Lefort, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *206*, 279.
- [66] B. Bogdanovic, *Method of Preparing Compounds of Silicon and Hydrogen, Especially Silane*, **1987**, CAN1218828.
- [67] W. Simmler, in *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.* Wiley, **2000**, pp. 616–635.
- [68] C. Eaborn, B. N. Ghose, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *18*, 371.

- [69]J. J. Chrusciel, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1405.
- [70]B. Arkles, Y. Pan, G. Larson, *Chloride-Free Process for the Production of Alkylsilanes Suitable For Microelectronic Applications*, **2001**, WO20010158908.
- [71]L. H. Sommer, J. McLick, C. M. Golino, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 669.
- [72]O. J. Klejnot, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 825.
- [73]M. Ito, M. Itazaki, T. Abe, H. Nakazawa, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1434.
- [74]E. von Grothuss, S. E. Prey, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6082.
- [75]K. Aoyagi, K. Matsumoto, S. Shimada, K. Sato, Y. Nakajima, *Organometallics* **2019**, *38*, 210.
- [76]R. J. P. Corriu, B. Meunier, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, 31.
- [77]P. A. D. Giorgio, W. A. Strong, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1380.
- [78]J. M. Roberts, D. V. Eldred, D. E. Katsoulis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 1813.
- [79]U. Scheim, R. Lehnert, A. Porzel, K. Rühlmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, 141.
- [80]U. Wietelmann, M. Steinbild, in *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.* Wiley, **2014**, pp. 1–38.
- [81]D. Tsushima, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1532.
- [82]T. Beppu, K. Sakamoto, Y. Nakajima, K. Matsumoto, K. Sato, S. Shimada, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *869*, 75.
- [83]A. Glüer, J. I. Schweizer, U. S. Karaca, C. Würtele, M. Diefenbach, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 13822.
- [84]J. M. Aizpurua, C. Palomo, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6113.
- [85]M. R. Detty, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 924.
- [86]M. R. Detty, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 4189.
- [87]J. E. Drake, B. M. Glavincevski, R. T. Hemmings, H. E. Henderson, C. G. Newman, J. Dzarnoski, M. A. Ring, in *Inorg. Synth.* Wiley, **2007**, pp. 268–273.

Chapitre II - Synthèse d'hydrosilanes par hydrogénolyse de triflates de silyles catalysée par des complexes pinceurs d'iridium

Table des matières

I. État de l'art.....	45
I. 1. Hydrogénolyse catalytique d'éthers d'énols silylés.....	45
I. 2. Hydrogénolyse catalytique de triflates de silyles.....	46
II. Choix du catalyseur.....	48
III. Résultats et discussion	51
III. 1. Synthèse et caractérisation des complexes.....	51
III. 2. Résultats de l'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles.....	53
III. 3. Étude mécanistique : de l'iridium(I) à l'iridium(V)	55
III. 3. 1. Activation de H ₂	55
III. 3. 2. Transfert d'hydrure vers l'atome de silicium	61
III. 3. 3. Mécanisme global soutenu par des calculs DFT	62
IV. Conclusion et perspectives	65
V. Références	67

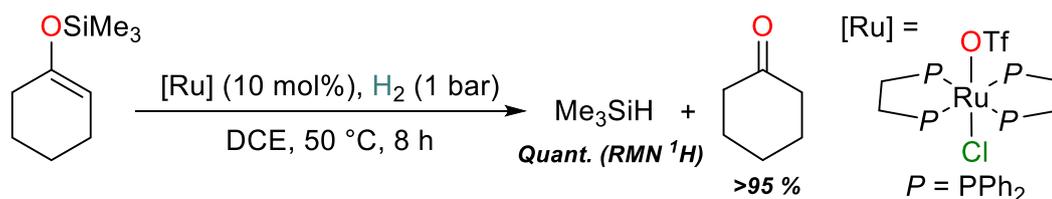
I. État de l'art

La synthèse des hydrosilanes *via* l'hydrogénolyse de liaisons Si-X (X = OR, I, Br, Cl) catalysée par les métaux de transition a été introduite en 1999 par le groupe de **Hidai**,^[1,2] puis en 2017 et 2018 par les groupes de **Shimada**^[3,4] et **Schneider**.^[5] Cette stratégie représente une alternative particulièrement intéressante aux voies de synthèse actuelles des hydrosilanes, très énergivores (*vide supra*, Chapitre I – VI. 2.).

I. 1. Hydrogénolyse catalytique d'éthers d'énols silylés

Bien que son étude ne portait pas spécifiquement sur la synthèse d'hydrosilanes, le groupe de **Hidai** a décrit, en 1999 et 2003, l'hydrogénolyse catalytique d'éthers d'énols silylés.^[1,2] Sous une atmosphère de H₂, le (cyclohex-1-èn-1-yloxy)triméthylsilane, par exemple, a été converti en cyclohexanone avec libération de triméthylsilane Me₃SiH grâce à un catalyseur de ruthénium [(dppe)₂RuCl(η²-H₂)]OTf (*Figure II-1*).

Hidai, 1999 et 2003



Mécanisme proposé :

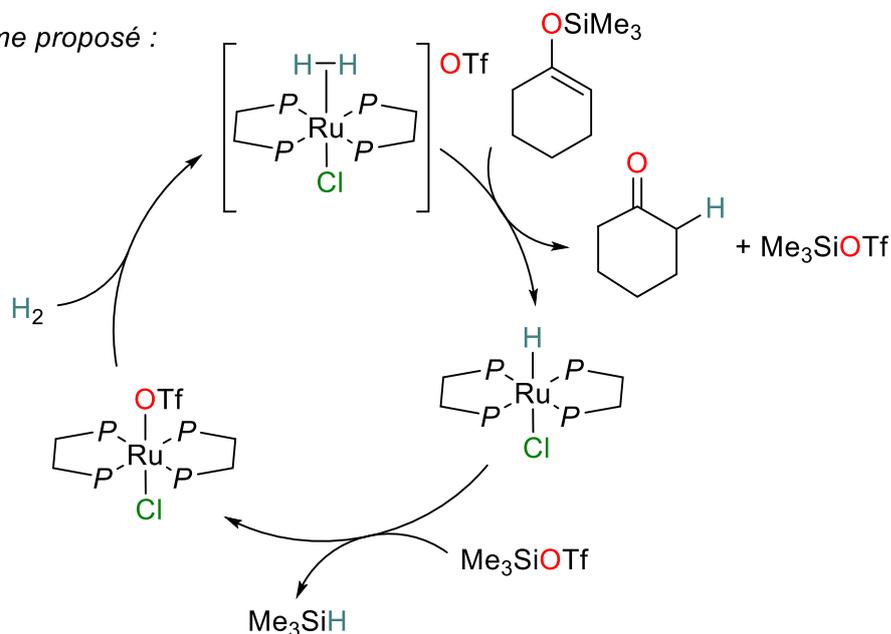


Figure II-1 Travaux de Hidai sur l'hydrogénolyse des éthers d'énols silylés

Les conditions de cette réaction sont relativement douces (50 °C, 1 bar de H₂). La sélectivité est remarquable car aucune hydrosilylation ultérieure du groupement carbonyle en éther silylé n'a été observée. Des complexes de ruthénium similaires ont pourtant été capables de catalyser

l'hydrosilylation de cétones.^{16]} La formation de la forte liaison C=O (BDE = 178 kcal.mol⁻¹) de la cétone constitue vraisemblablement la force motrice de cette réaction, contrebalançant ainsi la formation d'une faible liaison Si-H (BDE = 95 kcal.mol⁻¹) à partir d'une liaison Si-O (BDE = 108 kcal.mol⁻¹).^{17-9]} Concernant la formation de l'hydrosilane, le groupe de **Hidai** a proposé l'obtention d'un triflate de silyle intermédiaire réduit par une espèce [Ru]-H *via* un transfert d'hydrure vers l'atome de silicium. Cette hypothèse a été confirmée par une expérience stœchiométrique où le complexe (dppe)₂RuHCl a réagi avec Me₃SiOTf, sous atmosphère de H₂, pour donner l'hydrosilane Me₃SiH ainsi que le complexe [(dppe)₂Ru(H₂)Cl]OTf de manière quantitative (*Figure II-2*). Ces résultats ont démontré la possibilité de réduire des liaisons Si-O en présence de dihydrogène H₂.

Hidai, 1999 et 2003

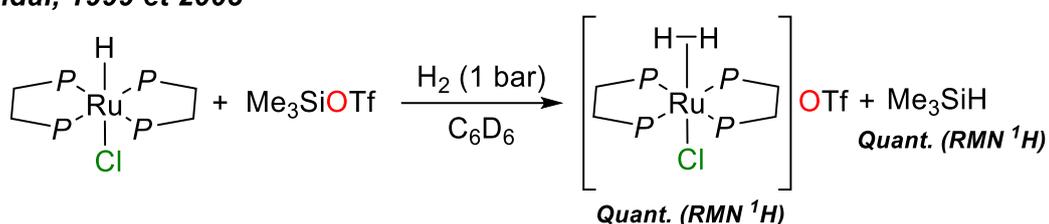


Figure II-2 Réduction d'un triflate de silyle en hydrosilane via un transfert d'hydrure de ruthénium, sous atmosphère de H₂

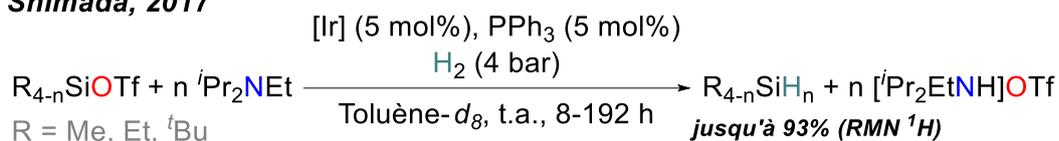
I. 2. Hydrogénolyse catalytique de triflates de silyles

Plus récemment, en 2017, le groupe de **Shimada**^[3] a décrit la première hydrogénolyse de triflates de silyles catalysée par un complexe carbénique d'iridium(III) (*Figure II-3*). Ce catalyseur, mis en présence de la base d'Hünig (Pr₂NEt) et de H₂, a permis de convertir les triflates de silyles en leur hydrosilane correspondant, avec la formation concomitante d'un triflate d'ammonium. Les conditions sont relativement douces (4 bar H₂, t.a.) mais la réaction peut être très lente en fonction des substrats (jusqu'à 8 jours) malgré la charge catalytique élevée (5 mol%). Ces travaux ont montré une forte sensibilité vis-à-vis des groupements portés par l'atome de silicium, les rendements étant très bons pour les groupements méthyle et éthyle (93 et 84 % respectivement) mais diminuant drastiquement en présence de groupements *tert*-butyle (6 %), ce qui peut s'expliquer par un encombrement stérique trop important. À noter qu'en présence de groupements phényles (t-BuPh₂SiOTf) aucune conversion n'a été observée. Enfin, l'hydrogénolyse du ditriflate de silyle Me₂Si(OTf)₂ avec deux équivalents de base Pr₂NEt a donné majoritairement le produit de sur-réduction Me₂SiH₂.

Le mécanisme proposé pour une telle transformation peut être divisé en trois étapes distinctes (*Figure II-3*). Dans un premier temps, H₂ se coordine à l'atome d'iridium. Puis, la base Pr₂NEt permet d'assister l'activation de H₂ ce qui génère un hydrure d'iridium (L_nIr-H) ainsi qu'un triflate d'ammonium. Enfin, le complexe L_nIr-H transfère son hydrure au triflate de silyle pour donner l'hydrosilane correspondant. Il est intéressant de noter que le remplacement du ligand

triphénylphosphine PPh₃ par son analogue cyclohexyle PCy₃ a conduit à un rendement bien plus faible en hydrosilane (25 contre 93 %). La réactivité de l'hydruire d'iridium L_nIr-H aurait pu être accrue par augmentation du caractère σ donneur du ligand phosphine, cependant l'acidité de Lewis du complexe cationique L_nIr⁺ serait amoindrie, ce qui pourrait ralentir l'activation de H₂. Le second effet semble donc prédominer sur le premier.

Shimada, 2017



Mécanisme proposé :

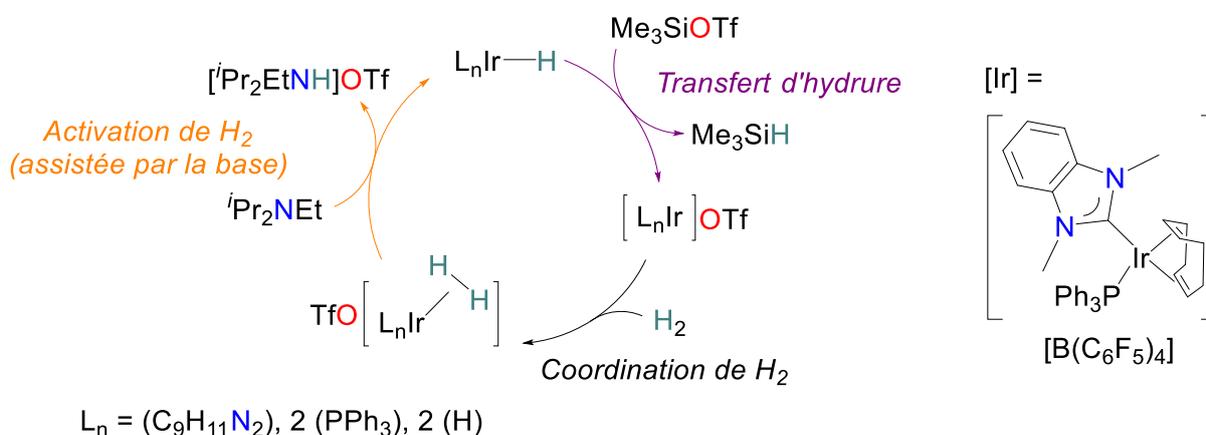


Figure II-3 Hydrogénolyse des triflates de silyles par un catalyseur d'iridium carbénique

En 2018, le groupe de **Schneider**^[5] a également décrit l'hydrogénolyse des triflates de silyles catalysée, cette fois-ci, par un complexe pinceur de ruthénium [(HN(CH₂CH₂P^{*i*}Pr₂)₂)Ru(H)₂Cl] (Figure II-4). Les complexes pinceurs sont définis par la présence de deux métallacycles adjacents et généralement coplanaires. Ceci est permis, dans le cas présent, par le ligand amino-diphosphine HN(CH₂CH₂P^{*i*}Pr₂)₂ communément appelé PNP. Ce ligand a d'ailleurs la particularité de posséder un groupement amine potentiellement coopératif^[10] à l'instar des complexes de ruthénium développés par le groupe de **Gusev** pour la déshydrogénation d'alcools.^[11] Les résultats obtenus sont similaires à ceux de **Shimada**.^[3] La réaction a particulièrement bien fonctionné pour l'obtention de triméthylsilane Me₃SiH (85 %) à partir de triflate de triméthylsilyle Me₃SiOTf tandis que le remplacement d'un des groupements méthyles par un *tert*-butyle a inhibé la réaction. L'hydrogénolyse du ditriflate de silyle Me₂Si(OTf)₂ avec deux équivalents de base NEt₃ a également donné majoritairement le produit de sur-réduction Me₂SiH₂. Cependant, l'utilisation d'un seul équivalent a conduit à une sélectivité remarquable de 95 % pour le produit de simple réduction Me₂SiHOTf. Ce produit, comme son analogue Me₂SiHCl, est particulièrement intéressant car il

possède deux groupements fonctionnels orthogonaux (*vide supra*, Chapitre I – V.1.). Avec des temps de réaction et une charge catalytique réduits, les performances du système de **Schneider** sont meilleures que celles de celui de **Shimada**.

Schneider, 2018

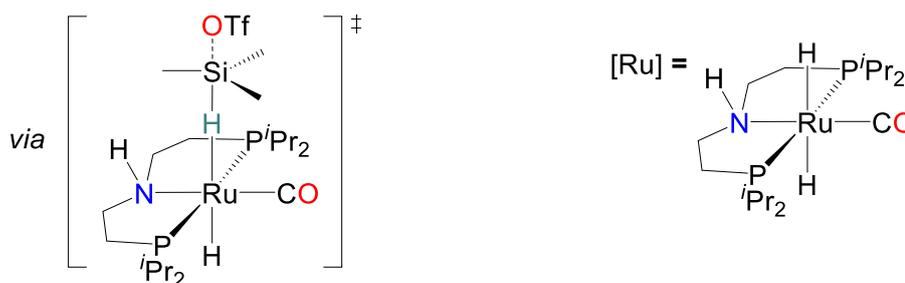
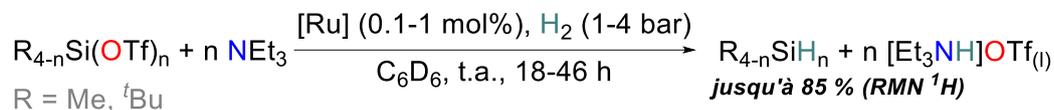


Figure II-4 Hydrogénolyse de triflates de silyles catalysée par un complexe pinceur de ruthénium

Le mécanisme décrit dans le cas du ruthénium, étayé par des calculs théoriques de la fonctionnelle de la densité (DFT), est similaire à celui proposé par **Shimada**. Ces calculs ont d'ailleurs montré que le transfert de l'hydrure de ruthénium vers le triflate de silyle, selon un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$, constitue l'étape cinétiquement déterminante de cette réaction (Figure II-4). Ils ont également suggéré la participation du ligand amino dans la stabilisation du complexe hydrido-triflate $(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\text{RuH}(\text{OTf})(\text{CO}))$ *via* une liaison hydrogène $\text{N}-\text{H}\cdots\text{OTf}$. Cet effet a d'ailleurs pu être mis en évidence expérimentalement par l'utilisation du complexe analogue méthylé $(\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\text{RuH}(\text{OTf})(\text{CO}))$ qui s'est avéré un peu moins efficace dans les mêmes conditions de réaction (81 contre 91 % de conversion en Me_3SiOTf).

II. Choix du catalyseur

La rareté des travaux dans ce domaine^[12] nous a amené à nous intéresser au développement d'un système catalytique pour l'hydrogénolyse de triflates de silyles. L'objectif principal était d'effectuer une étude mécanistique détaillée à ce sujet. Notre choix s'est porté sur les complexes pinceurs d'iridium et en particulier sur le catalyseur de **Brookhart**^[13,14] $(^t\text{BuPOCOP})\text{IrH}_2$ (**1**) (Figure II-5). Ce complexe possède un ligand bis-phosphinite $(1,3\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{OP}^t\text{Bu})_2$ communément appelé POCOP. La présence d'oxygènes directement liés aux phosphores va avoir comme effet de diminuer la densité électronique de ces derniers. L'effet σ donneur est ainsi moins prononcé qu'avec des phosphines et la rétro-donation π du métal vers le ligand est accrue. Il en résulte un complexe avec un excellent équilibre activité / stabilité comme le démontrent les résultats obtenus pour la déshydrogénation par transfert d'alcane (Figure II-5). Le « Turn-Over Frequency » ou TOF, défini en catalyse par le nombre

de cycles effectués par le catalyseur par seconde, est de $2,4 \text{ s}^{-1}$ pour la réaction de déshydrogénation par transfert du cyclooctane en cyclooctène. Cette valeur est à comparer avec celle de $0,2 \text{ s}^{-1}$ obtenu avec le catalyseur $[(\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2)\text{IrH}_2]$,^[15] qui n'est autre que l'analogue de **1** possédant des ligands phosphines. Pour ce qui est de la stabilité, ces catalyseurs peuvent opérer pendant plusieurs jours malgré les conditions drastiques de cette réaction ($200 \text{ }^\circ\text{C}$).

Brookhart, 2004

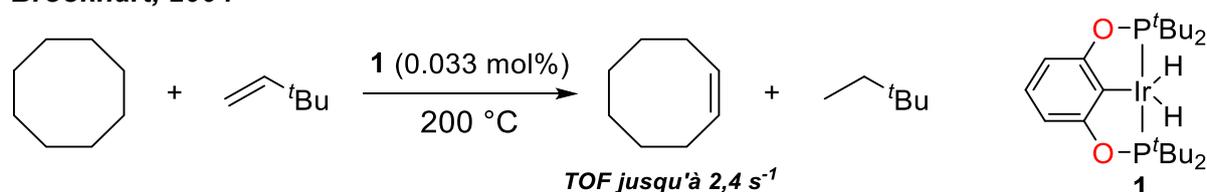


Figure II-5 Catalyseur pinceur d'iridium introduit par Brookhart pour la déshydrogénation par transfert d'alcanes

Dans cette même famille de pinceurs d'iridium, le complexe cationique de Brookhart $[(^t\text{BuPOCOP})\text{IrH}(\text{S})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**2**) s'est montré particulièrement efficace pour catalyser l'hydrosilylation de cétones.^[16] Il a été appliqué avec succès, par notre groupe en 2018, comme catalyseur pour la dépolymérisation réductrice de plastiques^[17] ou de lignines de bois^[18] à l'aide d'hydrosilanes (Figure II-6).

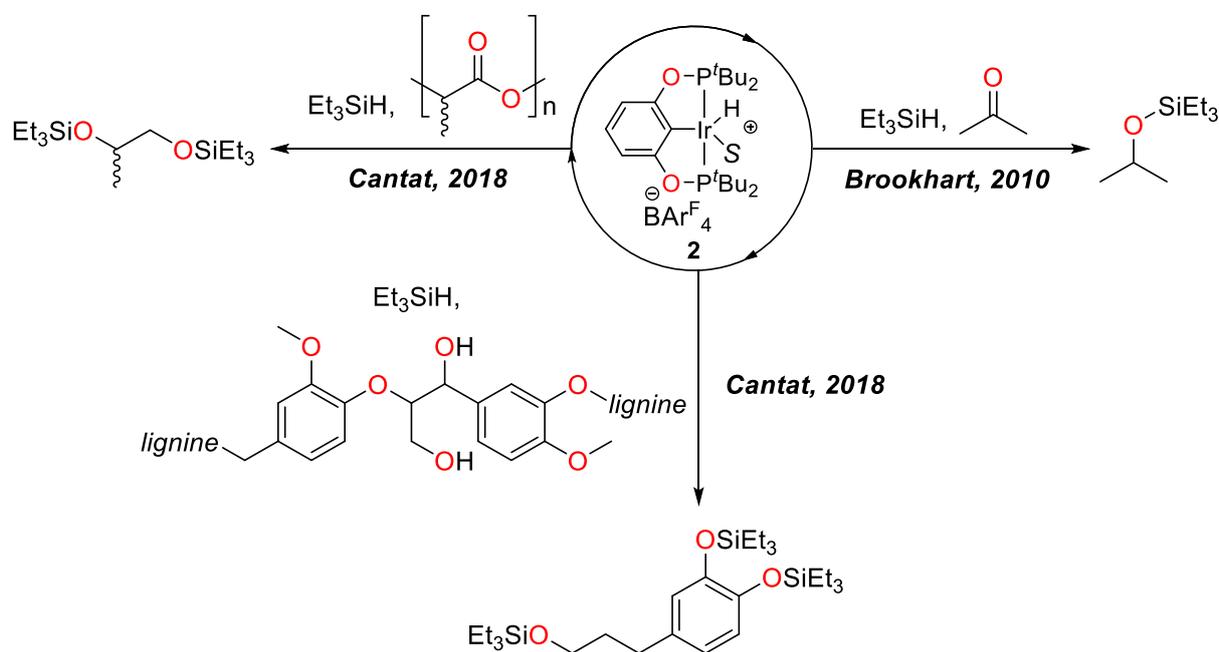


Figure II-6 Exemples d'hydrosilylations de liaisons $\text{C}=\text{O}$ catalysés par **2**. S représente une molécule de solvant tel que l'acétone. Les fragments « lignines » signifient que la chaîne de ce polymère naturel se prolonge sans être parfaitement définie. BAr^{F}_4 = Tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate

Une étude mécanistique particulièrement détaillée pour l'hydrosilylation de composés carbonylés par le catalyseur **2** a été rapportée par le groupe d'Oestreich, en 2014.^[19] On peut souligner la transformation du complexe cationique **2** en dihydruure d'iridium **1** en présence d'hydrosilanes, qui

avait également été suggérée par **Brookhart**^[16] (Figure II-7a). Une forte interaction entre les hydrosilanes et le complexe **1** a également été mise en évidence. En effet, l'ajout de Et₃SiH sur **1** forme l'adduit silane (^tBuPOCOP)IrH₂(η¹-HSiEt₃), celui-ci pouvant conduire au complexe d'iridium(V) (^tBuPOCOP)IrH₃(SiEt₃) par une addition oxydante dans la liaison Si–H. Enfin, une élimination réductrice peut permettre la libération de H₂ et d'un mono-hydrure d'iridium(III) (^tBuPOCOP)IrH(SiEt₃) (Figure II-7b).

Oestreich, 2014

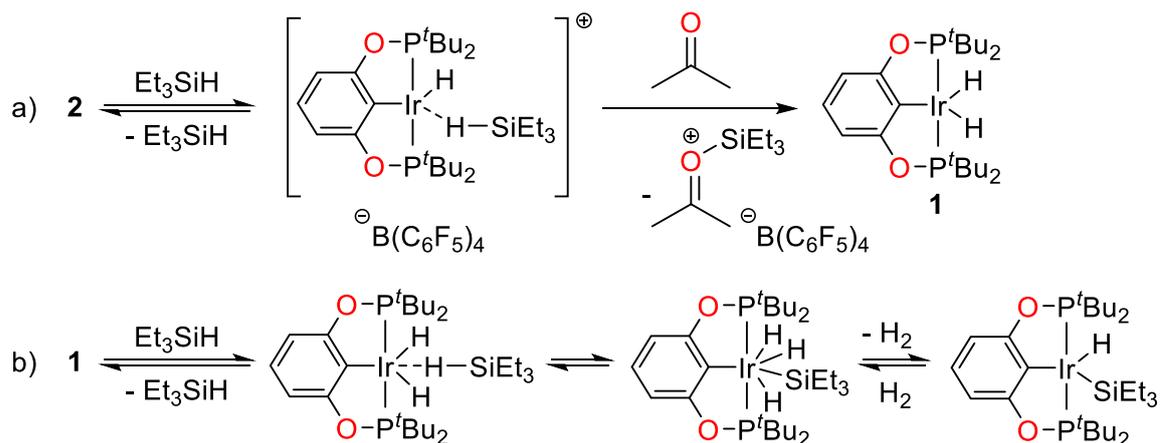


Figure II-7 Exemples d'activations de liaisons Si–H mises en évidence par l'étude mécanistique d'Oestreich.^[19] La molécule de solvant *S* de **2** est omis pour des raisons de clarté

À travers ces exemples, on constate que les complexes pinceurs d'iridium **1** et **2** sont non seulement capable d'activer la liaison H–H du dihydrogène (Figure II-8a) mais également les liaisons Si–H des hydrosilanes. Et, selon le principe de micro-réversibilité,^[20] cet acte élémentaire doit pouvoir être effectué dans l'autre sens. Il en résulterait un transfert d'hydrure d'iridium vers l'atome de silicium avec la libération d'un hydrosilane (Figure II-8b). Ces deux actes élémentaires (Figure II-8a et b) regroupent les étapes essentielles des cycles catalytiques proposés par les groupes de **Shimada** et de **Schneider** pour la synthèse d'hydrosilanes *via* l'hydrogénolyse des triflates de silyles (*vide supra*, I. 2).^[3,5] À noter tout de même que le transfert d'hydrure vers le silicium aurait lieu selon un mécanisme par sphère interne (Figure II-8b), un mécanisme de transfert d'hydrure par sphère externe comme celui décrit par **Schneider** (*vide supra*, Figure II-4) doit également être considéré.

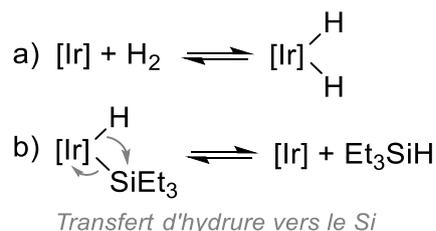


Figure II-8 Activation des liaisons H–H et Si–H par les complexes d'iridium

Ces résultats nous ont amenés à considérer ces complexes d'iridium pinceurs (comme **1** et **2**) en tant que catalyseurs pour la réaction d'hydrogénolyse des triflates de silyles.

III. Résultats et discussion

III. 1. Synthèse et caractérisation des complexes

La stratégie de synthèse développée par **Brookhart** pour l'obtention de **1** consiste, dans un premier temps, à synthétiser le ligand POCOPH à partir du résorcinolate (1,3-C₆H₄(ONa)₂) et de chloro-*tert*-butylphosphine.^[13] Puis, une étape d'activation C–H de ce ligand par le précurseur d'iridium (I) [(COD)IrCl]₂ permet la formation du complexe (^tBuPOCOP)IrHCl (**3**).^[13] Cette étape clé de la synthèse est relativement simple avec les précurseurs de métaux nobles ou de nickel^[21] contrairement aux complexes d'autres métaux de transition dit « abondants » tels que le fer^[22] ou encore le cobalt.^[23] Ces derniers sont plus difficiles à synthétiser par cette voie et les exemples se font plus rares. Enfin, le complexe hydrido-chloro **3** est transformé en **1** sous atmosphère de H₂ en présence de l'alcoolate NaO^tBu. Un très bon rendement global de 82 %, ainsi qu'une bonne économie d'atomes de 62 %, sont obtenus pour la synthèse de **1** (Figure II-9).

Brookhart, 2004

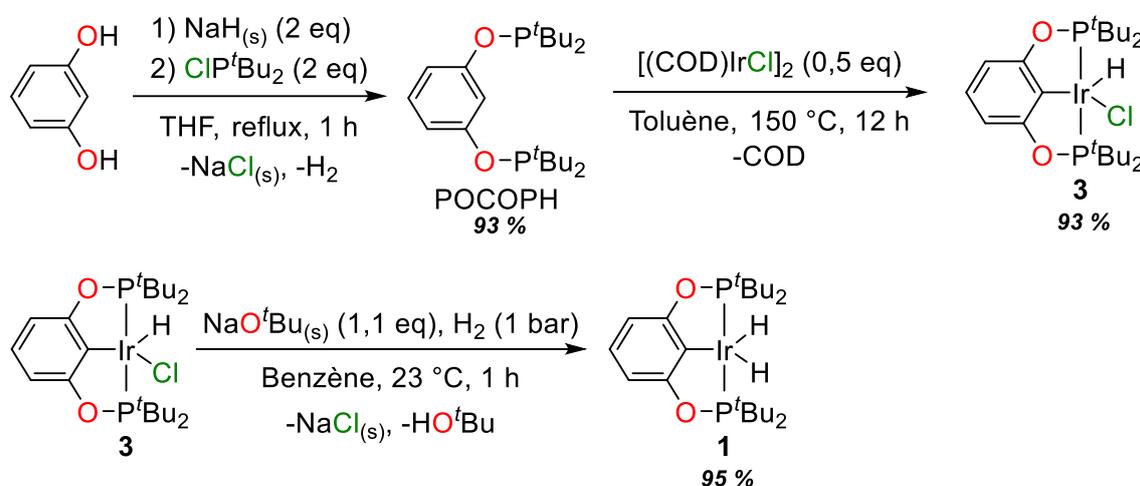


Figure II-9 Synthèse des complexes **1** et **3** décrite par le groupe de Brookhart

Nous avons reproduit les synthèses décrites par **Brookhart** pour obtenir les complexes **1** et **3**. Dans l'optique d'une application pour l'hydrogénolyse des triflates de silyles, nous avons également cherché à synthétiser l'analogue triflate de cette série à savoir le (^tBuPOCOP)IrH(OTf) (**4**). La première stratégie pour la synthèse de **4** consiste à utiliser le triflate de silyle Me₃SiOTf en tant qu'abstracteur de chlorure sur le complexe **3**. Aucune réaction n'a été observée entre ces composés dans le toluène (Figure II-10a). Cependant, lorsque cette même réaction a été conduite dans l'acétonitrile, le complexe cationique [(^tBuPOCOP)IrH(MeCN)₂]OTf (**5**) a été obtenu, après lavage au pentane, avec

un rendement de 78 % (Figure II-10b). Une alternative pour l'obtention du complexe cible **4** est le traitement de **3** par le triflate d'argent dans le toluène. Après 14 h à température ambiante et filtration des sels d'argent, le complexe désiré **4** a été isolé avec un excellent rendement de 96 % (Figure II-10c).

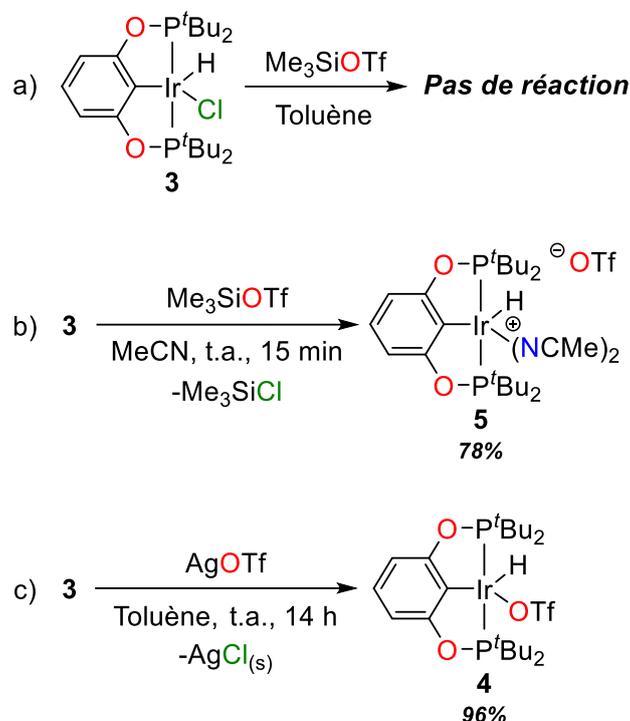


Figure II-10 Synthèse des complexes triflates d'iridium

Le spectre RMN ^1H de **4** dans le C_6D_6 a révélé un triplet caractéristique du signal Ir–H à $-42,9$ ppm. Cette valeur est comparable à celle de **3** ($-40,9$ ppm). Le complexe **5** quant à lui présente, en RMN ^1H dans le CD_3CN , un triplet à $-20,9$ ppm. Un composé similaire, $[(^t\text{BuPOCOP})\text{IrH}(\text{MeCN})_2]\text{BPh}_4$ (**6**), a également été isolé (92 %) en faisant réagir le complexe hydrido-chloro **3** avec un équivalent de TIBPh_4 . Pour ces différentes espèces cationiques, la résonance de l'hydruire Ir–H de **6** est équivalente à celle de **2** (avec $\text{S} = (\text{MeCN})_2$)^[24] et **5** ($-20,9$ ppm dans le CD_3CN). Des cristaux orange ont été obtenus par refroidissement lent d'une solution saturée de **4** dans le toluène (chauffée préalablement à 90°C). Une diffusion lente de diéthyléther dans une solution saturée de **5** dans l'acétonitrile a donné des blocs cristallins incolores. Ces deux séries de cristaux ont permis d'obtenir la structure de ces complexes **4** et **5** par DRX (Figure II-11). Au regard des structures obtenues, l'hydruire se situe en position *cis* par rapport à l'atome C1 du ligand pinceur, ce qui est caractéristique de ces complexes mono et dihydruire d'iridium. La géométrie obtenue pour **4**, entre une bipyramide trigonale et une pyramide à base carrée, est typique de ces complexes d'iridium. On la retrouve d'ailleurs dans le complexe hydrido-chloro **3**.^[25]

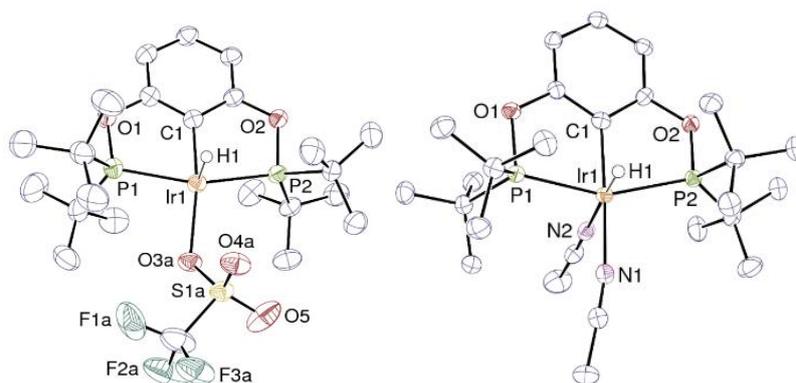


Figure II-11 Vues ORTEP de **4** (gauche) et **5** (droite). Les ellipsoïdes de déplacement sont dessinés au niveau de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène (sauf hydrure) ainsi que le contre anion triflate de **5** ont été omis pour des raisons de clarté

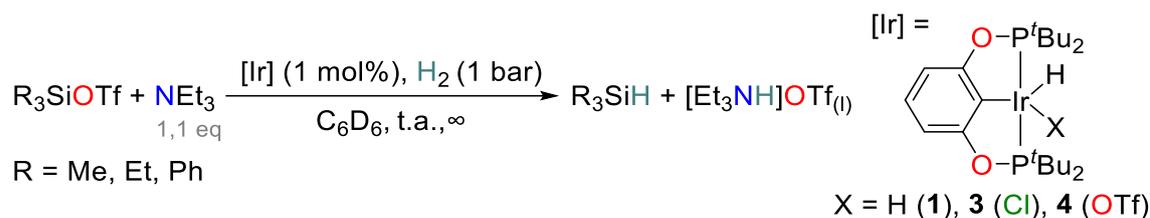
III. 2. Résultats de l'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles

À la suite de leur synthèse, les complexes $(^{\text{tBu}}\text{POCOP})\text{IrHX}$ ($X = \text{H}$ (**1**), Cl (**3**), OTf (**4**)) ont été soumis à des premiers tests catalytiques en présence de H_2 (1 bar), Me_3SiOTf et de NEt_3 à température ambiante dans le benzène deutéré (*Tableau II-1*). Le suivi RMN ^1H de ce mélange avec le complexe hydrodo-chloro **3** (1 mol%) n'a montré aucune évolution après 48 h. *A contrario*, en le remplaçant par l'analogue hydrido-triflate **4**, le triflate de triméthylsilyle Me_3SiOTf a été converti quasi-exclusivement en l'hydrosilane correspondant Me_3SiH avec un rendement spectroscopique de 80 % après seulement 3 h de réaction. L'emploi de **1**, comme pré-catalyseur, a permis d'augmenter légèrement ce rendement à 83 % (*Tableau II-1, Entrées 1 à 3*). Le triméthylsilane, gazeux dans les conditions normales de température et de pression, est facilement caractérisé en RMN ^1H par un doublet à 0,00 ppm (CH_3) et d'un décaplet à 4,15 ppm (Si-H). Il est parfaitement soluble car l'intégration des signaux des groupements méthyles des espèces silylées par rapport à l'étalon interne ne montre aucune perte de quantité de matière. Cette observation peut s'expliquer par l'utilisation d'un réacteur fermé.^[26] Aucune méthode pour isoler puis quantifier ce gaz n'a été développée par la suite. Outre la présence de l'hydrosilane, le triflate d'ammonium $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{OTf}$ s'est déposé, en tant que liquide ionique, au fur et à mesure de la réaction (*Figure II-12*). Enfin, le complexe $(^{\text{tBu}}\text{POCOP})\text{IrH}_4$ (**7**) a été détecté, *via* son signal caractéristique de liaison Ir-H à $-8,3$ ppm,^[14] comme seule espèce hydridique d'iridium pendant et jusqu'à la fin de la réaction.



Figure II-12 Photographie du mélange biphasique obtenu en fin de réaction

Tableau II-1 Résultats de l'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles



Entrée	[Ir]	Substrat	Base	Conv. ^a (%)	Produit (rendement ^a /%)	Temps (h)
1	3	Me ₃ SiOTf	NEt ₃	0	-	48
2	4	Me ₃ SiOTf	NEt ₃	83	Me ₃ SiH (80)	3
3	1	Me ₃ SiOTf	NEt ₃	85	Me ₃ SiH (83)	3
4 ^b	1	Me ₃ SiOTf	TBDH	0	-	72
5	1	Et ₃ SiOTf	NEt ₃	88	Et ₃ SiH (83) (82) ^c	8
6	1	Ph ₃ SiOTf	NEt ₃	60	Ph ₃ SiH (55) (59) ^c	300

Dans un tube RMN *J. Young* : 0,10 mmol de substrat, 0,11 mmol de base, 1 μmol de catalyseur [Ir], 1 bar de H₂, 0,5 mL de C₆D₆, t.a., agitation des tube à l'aide d'un appareil rotatif (∞) (*vide infra*, *Partie expérimentale – I. 1. 1.*). ^aLes conversions (conv.) et rendements ont été déterminés par intégration des signaux RMN de la région R₃Si– par rapport à l'étalon interne (1,3,5-triméthylbenzene). ^bt.a. à 90 °C. ^cRendements GC-MS (*vide infra*, *Partie expérimentale – I. 2. 2.*).

L'utilisation de la guanidine 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBDH) nous a intéressé, par la suite, car c'est une base plus forte que l'amine NEt₃ (ΔpK_a_{MeCN} = 7)^[27] et qu'elle a été utilisée dans une variété de transformations organiques et de processus catalytiques.^[28–31] Cependant aucune conversion n'a été observée après 72 h de réaction (*Tableau II-1, Entrée 4*). Le bilan d'enthalpies libres de la réaction d'hydrogénolyse de Me₃SiOTf en Me₃SiH a été calculée par DFT (*vide infra*, *III. 3. 3*). Lorsque la guanidine TBDH est choisie en tant que base, le bilan est plus exergonique qu'avec la triéthylamine NEt₃ (ΔG = – 14,1 vs + 0,1 kcal.mol⁻¹; Me₃SiOTf + H₂ + Base → Me₃SiH + [BaseH]OTf). Dans le cas de la guanidine, un précipité est cependant observé avant l'addition de H₂. Il est attribué à la formation du guanidinium silylé [TBDHSiMe₃]OTf (Δ_rG = – 12,1 kcal.mol⁻¹), inerte dans nos conditions d'hydrogénolyse et même à des températures plus élevées (jusqu'à 90 °C). On peut noter que lorsque cette réaction est conduite avec la triéthylamine NEt₃ dans l'acétonitrile, un adduit similaire [Et₃NSiMe₃]OTf se forme et empêche toute conversion vers l'hydrosilane. Cette réaction a été étendue à d'autres triflates de silyles portant des groupements éthyles et phényles. L'hydrogénolyse de Et₃SiOTf et Ph₃SiOTf a donné leur hydrosilane correspondant Et₃SiH et Ph₃SiH avec des rendements spectroscopiques respectifs de 86 % et 55 %. Les temps de réaction sont plus longs, notamment pour l'arylsilane, pour lequel plusieurs jours ont été nécessaires (*Tableau II-1, Entrée 5 et 6*). Cette tendance peut s'expliquer par un effet d'encombrement stérique du substrat, notamment car les bilans d'enthalpies libres d'hydrogénolyse de Et₃SiOTf et de Ph₃SiOTf diffèrent

peu par rapport à leur analogue méthyle ($\Delta G = +0.6$ et $-1,9$ vs $+0,1$ kcal.mol⁻¹). Les rendements RMN ont été corroborés *via* une quantification par chromatographie phase gaz couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) qui a donné 82 % de Et₃SiH et 59 % de Ph₃SiH. Enfin une tentative d'hydrogénolyse du ditriflate de diisopropylsilyle 'Pr₂SiOTf₂ s'est révélée peu concluante car aucune conversion n'a été observée après 24 h de réaction.

En conclusion, les performances pour l'hydrogénolyse catalytique de triflates de silyles ont été améliorées avec l'utilisation de complexes d'iridium de Brookhart. En effet, un TOF de 28 h⁻¹ est obtenu pour la synthèse de Me₃SiH ce qui est supérieur à ceux de 0,2 et 18 h⁻¹ précédemment obtenu par les groupes de **Shimada** et de **Schneider**.^[3,5] On peut également noter la formation d'arylsilanes, ce qui ne semblait pas possible avec les précédents systèmes utilisés.

III. 3. Étude mécanistique : de l'iridium(I) à l'iridium(V)

III. 3. 1. Activation de H₂

Pour mieux comprendre le mécanisme de l'hydrogénolyse des triflates de silyles, nous avons cherché à caractériser et à isoler les complexes d'iridium pouvant se former lors de la catalyse. Une attention particulière a été portée sur les espèces actives à la fois pour le transfert d'hydrure et pour l'activation de H₂. Les réactions des pré-catalyseurs (^tBuPOCOP)IrHX (X = H (**1**), Cl (**3**), OTf (**4**)) avec chacun des réactifs H₂, Me₃SiOTf ou des bases azotées (NEt₃ ou TBDH) ont ainsi été étudiées.

La coordination de H₂ sur les complexes est nécessaire pour son activation ultérieure et son utilisation comme source d'hydrure. Aucune coordination de H₂ (1 bar) n'a été observée sur les complexes hydrido-chloro **3** et triflates **4** avec des signaux RMN ¹H et ³¹P{¹H} inchangés. La formation de (^tBuPOCOP)IrH₄ (**7**), à partir de **1** et de H₂, décrite par **Brookhart**,^[14] montre l'aptitude de ce complexe à coordiner H₂ (*Figure II-13*). À noter que ce complexe **7**, identifié précédemment comme l'état dormant de la catalyse (*vide supra*, III. 2), ne peut être isolé car la molécule de H₂ est libérée sous pression réduite. Le degré d'oxydation (III) ou (V) de ce complexe a suscité quelques débats.^[14] En 2010, Hebden *et al.*^[32] ont effectué une étude très détaillée (RMN à température variable, échange isotopique H/D et calculs DFT) qui a conclu que ces deux degrés d'oxydation peuvent être considérés, les deux complexes d'iridium(III) ou (V) étant trop proches en énergie.

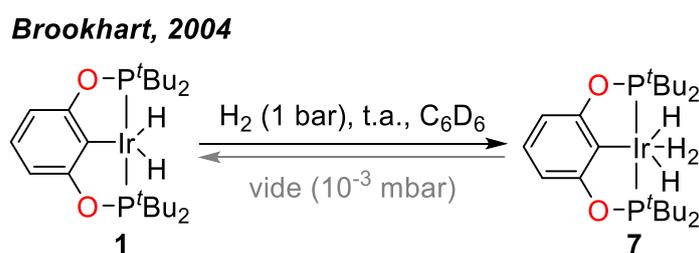


Figure II-13 Coordination de H₂ sur le complexe pinceur d'iridium **1**

Les processus d'hydrogénation catalysés par des complexes métalliques nécessitent souvent l'utilisation d'une base anionique ou neutre afin d'activer H_2 .^[33–35] Le comportement des complexes hydruire **1**, **3** et **4** en présence de bases azotées neutres (NEt_3 , TBDH) a donc été étudié sous atmosphère inerte puis en présence de H_2 . Aucun changement n'a été observé par RMN 1H lorsque NEt_3 (1,1 eq) a été ajouté à chacun des complexes **1**, **3** et **4** dans le benzène deutéré (*Figure II-14*). L'absence de coordination peut être liée à la congestion stérique de la triéthylamine puisque l'adduit d'ammoniac (^{tBu}PCP)IrH(Cl)(NH_3) ($^{tBu}PCP = C_6H_3(CH_2P^tBu_2)_2$) est connu, et que les deux ligands pinceurs ont un encombrement stérique similaire.^[36] À noter que l'importance des effets stériques sur le nombre de coordination des complexes d'iridium et sur la stabilité des composés d'iridium(I) et (III) a déjà été particulièrement étudiée par **Goldberg** et **Heinekey**.^[37]

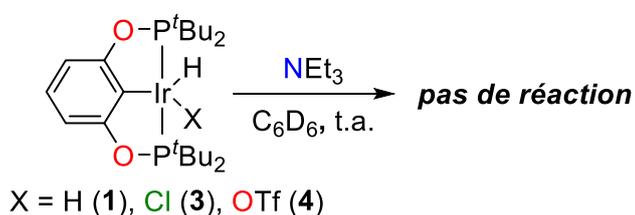


Figure II-14 Complexes pinceurs d'iridium en présence de triéthylamine

Outre la congestion stérique, la basicité de Brønsted de la base joue également un rôle important dans son interaction avec le centre métallique. L'addition de la guanidine TBDH ($pK_{aMeCN} = 26.0$ contre 18.8 pour la NEt_3)^[27] sur les complexes **1**, **3** et **4** a donné des résultats bien différents. Ainsi l'ajout de TBDH (2 eq) à une solution rouge du complexe hydrido-chloro **3** dans le toluène a rapidement changé de couleur vers le jaune avec précipitation d'un solide blanc (*Figure II-15*). Après 2 h à température ambiante, puis élimination des sels de guanidinium [$TBDH_2$]Cl par filtration et évaporation du solvant, les complexes ($^{tBu}POCOP$)Ir(TBDH) (**8**) et ($^{tBu}POCOP$)IrH(TBD) (**9**) ont pu être isolés ensemble avec un très bon rendement de 82 %. C'est l'étude par RMN qui a mis en évidence un mélange des complexes d'iridium(I) **8** et de son analogue hydruire d'iridium(III) **9** dans un rapport 6:4. Un tel comportement a déjà été observé sur un complexe d'iridium(I) similaire qui est oxydé par l'amine mxylylNH_2 en complexe d'iridium(III), ($HC(CH_2CH_2P^tBu_2)_2$)IrH($(^mxylyl)NH$).^[40] Les expériences par RMN 1H et $^{31}P\{^1H\}$ à différentes températures ont montré une légère variation du ratio **8:9** (68:32 à 60:40) ce qui ne fournit pas une preuve claire d'un équilibre entre les deux espèces. Ce même mélange est également obtenu lorsque le complexe triflate **4** est substitué au complexe chlorure **3** ou que la réaction est menée avec la base anionique TBDK (1 eq). Si une telle élimination réductrice des composés d'iridium(III) en iridium(I) en présence de bases anioniques fortes n'est pas rare,^[38] celle mettant en jeu des bases neutres l'est beaucoup plus. À notre connaissance, seul un autre exemple a été rapporté où l'amidine 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) est employée sur le complexe d'iridium hydrido-chloro ($1,3-C_6H_3(CH_2P(CF_3)_2)_2$)IrHCl(MeCN)

pour former le complexe d'iridium(I) $(1,3\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2)\text{Ir}(\text{DBU})$.^[39] Enfin, ces deux complexes **8** et **9** sont des pré-catalyseurs efficaces pour l'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles et notamment Me_3SiOTf . Ils ont conduit à des résultats tout à fait similaires aux complexes **1** et **4** (rendement spectroscopique de 78 % en Me_3SiH dans les conditions décrites dans le *Tableau II-1*).

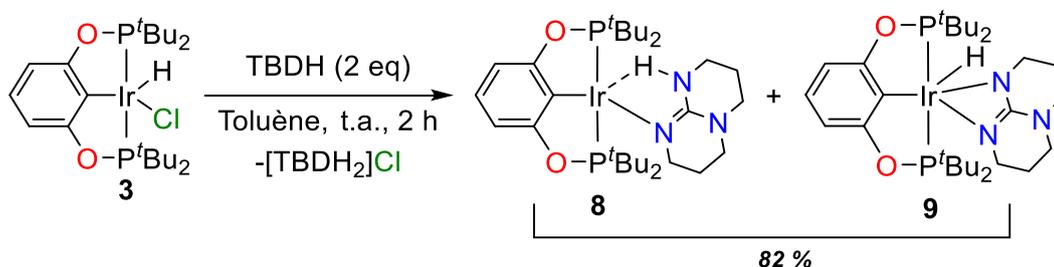


Figure II-15 Synthèse de complexe pinceur d'iridium(I) et (III) portant un ligand guanidine

Pour obtenir de plus amples informations sur ce mélange de deux isomères **8** et **9**, les orbitales frontières de **8** ont été générées à l'aide de calculs DFT (*Figure II-16*) (*vide infra*, *Partie expérimentale - II. 7.*). Les orbitales moléculaires seconde plus haute occupée (HOMO – 1) et plus basse vacante (LUMO) de **8** montrent un fort recouvrement entre l'orbitale d_{z^2} centrée sur l'iridium et l'orbitale σ^* N–H du ligand guanidine. Cette interaction favorise l'addition oxydante intramoléculaire de **8** en **9**.

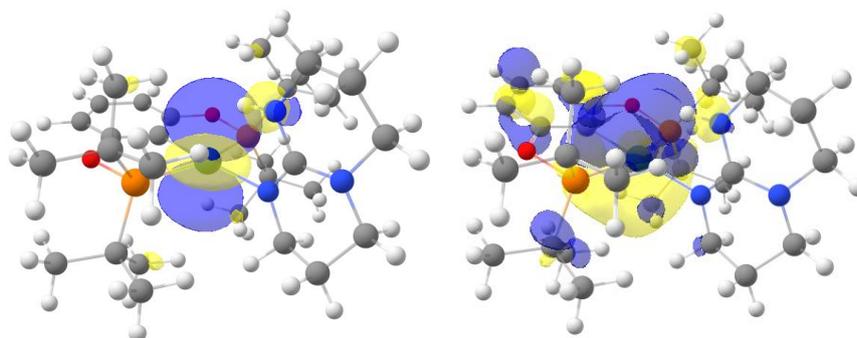


Figure II-16 Vues de l'HOMO – 1 (gauche) et de la LUMO (droite) du complexe **8**. Ces orbitales ont été générées par des calculs DFT (*vide infra*, III. 3. 3)

Lorsque ce mélange de complexes **8** et **9** est chauffé dans l'acétonitrile, les ligands TBDH sont déplacés par le solvant et une seule espèce d'iridium(I) est obtenue : $(^{\text{tBu}}\text{POCOP})\text{Ir}(\text{MeCN})$ **10** (*Figure II-17*). Ce complexe **10** a déjà été isolé par le groupe de Findlater^[41] en faisant réagir la base anionique NaO^{tBu} sur le complexe hydrido-chloro **3** dans l'acétonitrile. Ce groupe a également étudié un déplacement de ligand phosphine ou pyridine par ce solvant. Il est intéressant d'ajouter que nous avons pu obtenir le complexe d'iridium(I) **10** directement à partir du complexe hydrido-chloro **3** et de la guanidine TBDH (1 eq) dans l'acétonitrile.

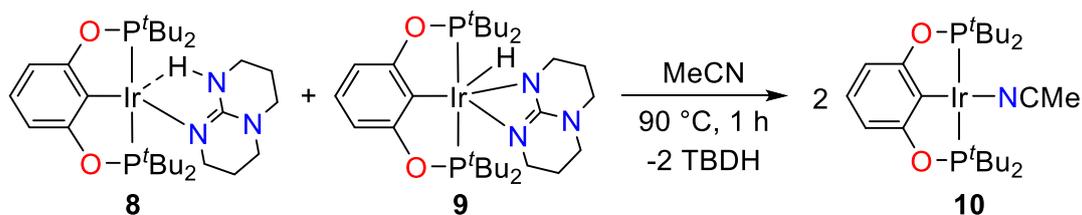


Figure II-17 Déplacement des ligands guanidines TBDH de **8** et **9** par l'acétonitrile

Le refroidissement lent d'une solution d'acétonitrile saturée en **8** et **9** a donné simultanément des cristaux jaune pâle et orange. Ces cristaux ont permis de déterminer par DRX les structures de **8** et **10** de confirmer ainsi la formation de complexes d'iridium(I) (Figure II-18). La distance Ir–N dans le complexe guanidine **8** (2,19 Å) est plus élevée que dans le complexe acétonitrile **10** (2,04 Å). Ces observations peuvent indiquer une contrainte stérique plus élevée gênant la coordination de la guanidine, ce qui expliquerait le déplacement de ce ligand par l'acétonitrile.

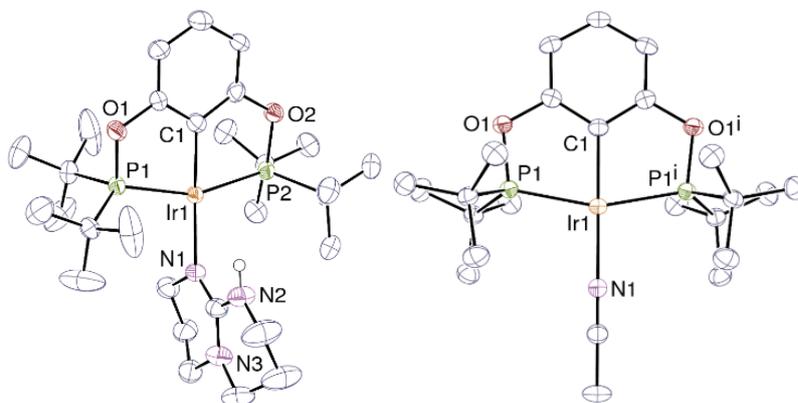
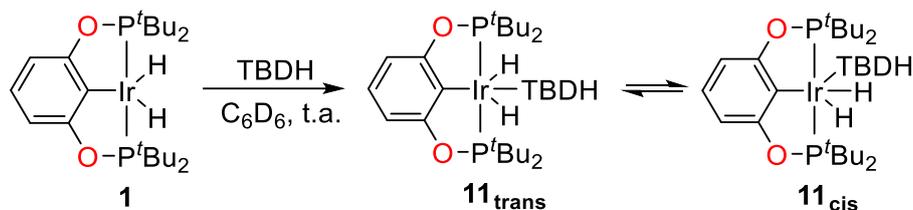
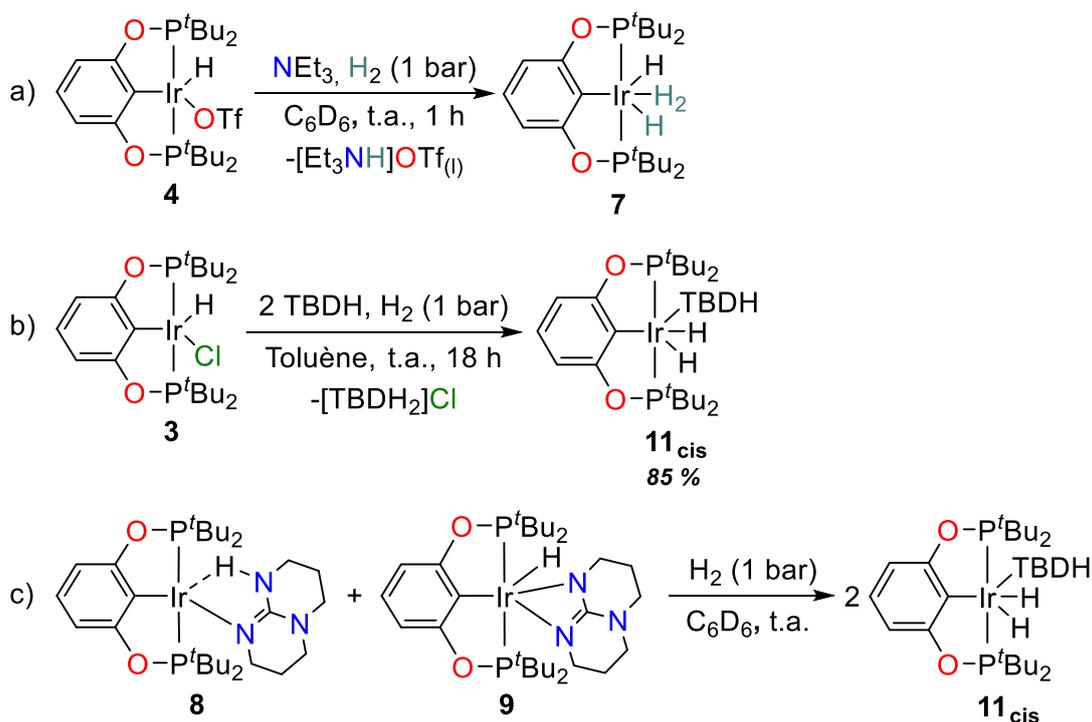


Figure II-18 Vues ORTEP des complexes **8** (gauche) et **10** (droite). Les ellipsoïdes de déplacement sont dessinés au niveau de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogènes (sauf N–H) ont été omis pour des raisons de clarté

La guanidine TBDH interagit également avec le dihydrure **1** et donne quantitativement l'adduit (^tBuPOCOP)IrH₂(TBDH) (**11**) (Figure II-19). Ce dernier est présent sous forme de deux isomères *cis* et *trans* en solution. Cela se traduit en RMN par deux signaux ³¹P{¹H} superposés à 168,0 ppm ainsi que des signaux hydriques relativement complexes (deux triplets à –9,1 et –9,5 ppm pour le *trans* et deux triplets de doublets à –9,2 et –9,6 ppm pour le *cis*). Une analyse RMN 2D a montré, par corrélation, la proximité des deux hydrures du complexe *cis* (*vide infra*, Partie expérimentale – II. 2. 5.).


 Figure II-19 Formation des adduits guanidine $\mathbf{11_{trans}}$ et $\mathbf{11_{cis}}$ avec le dihydruure d'iridium $\mathbf{1}$

En combinant l'action de la base et de H_2 sur ces complexes d'iridium, de nouvelles transformations ont pu être observées (Figure II-20). Ainsi le complexe hydrido-triflate $\mathbf{4}$, sous atmosphère de H_2 et en présence de triéthylamine NEt_3 , a été totalement converti en $\mathbf{7}$ avec la libération concomitante de $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{OTf}$ qui s'est déposé dans le milieu (Figure II-20a). À l'inverse, aucune évolution n'a été observée à partir du complexe hydrido-chloro $\mathbf{3}$. Ce dernier a tout de même été réduit par le dihydrogène grâce à l'utilisation de la guanidine TBDH. Après 18 h de réaction dans le toluène et traitement du mélange réactionnel, le complexe $\mathbf{11_{cis}}$ a exclusivement été obtenu, avec un rendement de 85 % (Figure II-20b). Ce complexe $\mathbf{11_{cis}}$ a également été formé quantitativement lorsque $\mathbf{8}$ et $\mathbf{9}$ sont placés sous atmosphère de H_2 dans le benzène deutéré (Figure II-20c).


 Figure II-20 Activation de H_2 par les complexes pinceurs d'iridium $\mathbf{3}$, $\mathbf{4}$, $\mathbf{8}$ et $\mathbf{9}$

Dans ce dernier cas, l'activation de H_2 peut résulter soit d'une addition oxydante de la liaison H–H par l'iridium(I) $\mathbf{8}$, soit d'une déprotonation de H_2 par le ligand TBD anionique de $\mathbf{9}$ selon un processus en sphère interne. Afin d'élucider le mécanisme de l'activation de H_2 par les complexes $\mathbf{8}$ et $\mathbf{9}$, des calculs DFT ont été effectués (*vide infra*, Partie expérimentale - II. 7.) (Figure II-21). Les

deux complexes **8** et **9** sont proches en énergie, celle de l'hydrure d'iridium(III) **9** étant légèrement plus élevée de 4,2 kcal.mol⁻¹. Ils peuvent s'interconvertir *via* l'état de transition TS₈₋₉ à + 21,9 kcal.mol⁻¹ par rapport à **8**. Ce passage d'une espèce à l'autre est possible dans les conditions ambiantes, comme observé expérimentalement par RMN ¹H, où **8** et **9** se trouvent être dans un rapport 6:4. Ces deux complexes **8** et **9** peuvent activer H₂ pour former les isomères d'iridium(III) **11_{cis}** et **11_{trans}**. Il est cependant peu probable que l'activation directe de H₂ soit effectuée par le complexe d'iridium(I) **8**. En effet, l'état de transition TS_{8-11_{cis}} nécessite une valeur très élevée de 28,2 kcal.mol⁻¹ (Figure II-21, lignes grises).

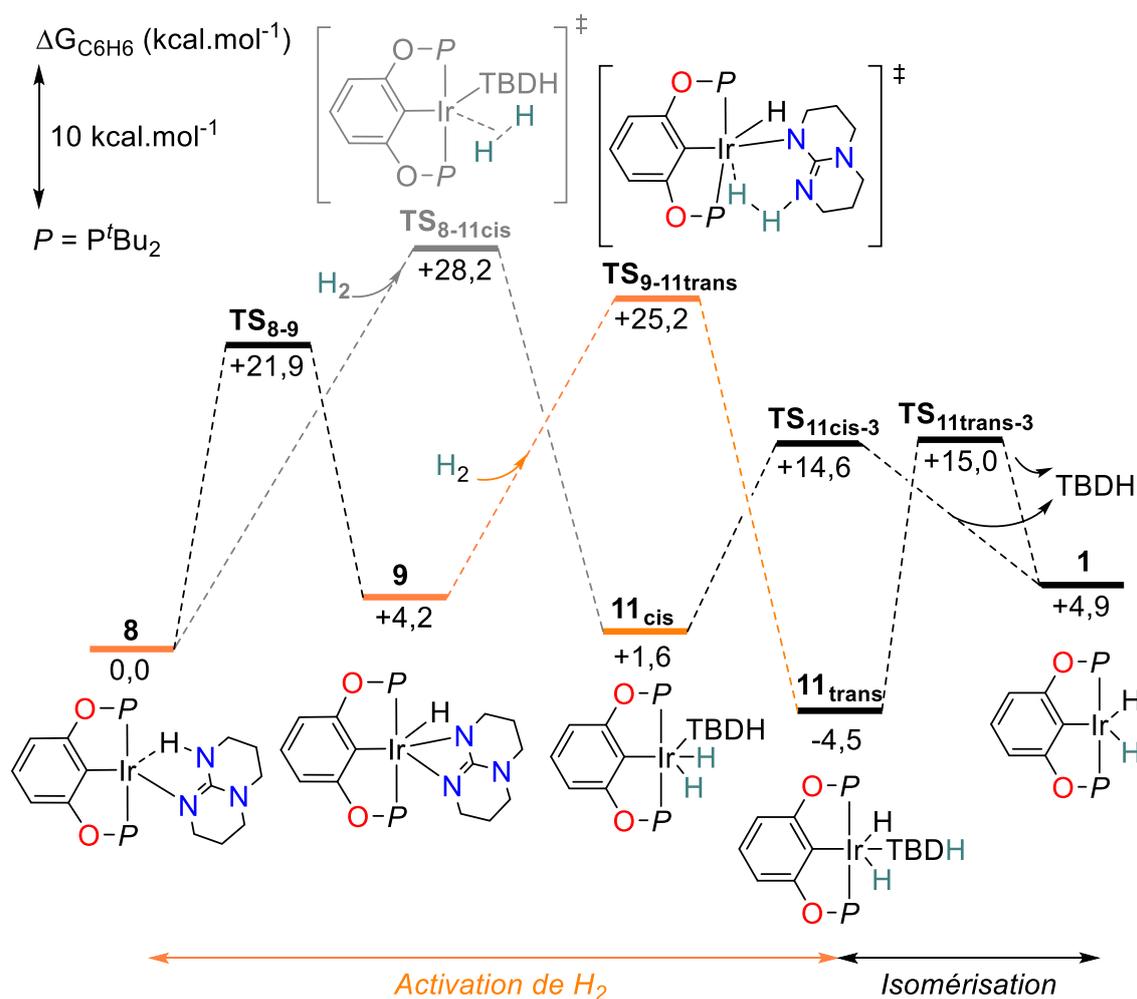


Figure II-21 Chemins calculés pour l'activation de H₂ par les complexes **7** et **8**. Paramètres des calculs DFT: Gaussian 16 Rev. C01, PBE0-D3/Def2-TZVP (Ir), 6-311+G(d,p) (Si, H « mobiles »), 6-31G(d) (autres atomes), SMD (solvant : benzène)

Cependant, puisque le complexe d'iridium(III) **9** est accessible et observé expérimentalement, il peut également activer H₂, *via* l'état de transition TS_{9-11_{trans}} ($\Delta G^\ddagger = + 25,2$ kcal.mol⁻¹). Ce dernier présente l'arrivée de H₂ sur le côté opposé du ligand hydrure, et est activé simultanément par les atomes d'iridium et d'azote pour former des liaisons Ir-H et N-H. On obtient alors le dihydrure **11_{trans}**

qui est plus stable de 4,5 kcal.mol⁻¹ par rapport à **8**. Cette stabilité est difficilement corrélée avec les observations expérimentales qui montrent que le complexe **11_{cis}** est obtenu exclusivement lors de l'activation de H₂. On peut cependant noter que l'isomérisation de **11_{trans}** en **11_{cis}** *via* la décoordination et la recoordination de la TBDH en passant par le complexe dihydrure **1** est envisageable. Elle procéderait alors *via* les états de transitions TS_{11_{trans}-3} ($\Delta\Delta G^\ddagger = +19,5$ kcal.mol⁻¹) et TS_{11_{cis}-3} ($\Delta\Delta G^\ddagger = +13,0$ kcal.mol⁻¹), bien que le processus global soit endergonique ($\Delta\Delta G = +6,1$ kcal.mol⁻¹).

III. 3. 2. Transfert d'hydrure vers l'atome de silicium

La réactivité des complexes d'iridium **1**, **3** et **4** a ensuite été considérée avec des triflates de silyles, dans le benzène deutéré, afin de sonder leur aptitude au transfert d'hydrure vers la formation d'hydrosilanes (*Figure II-22*). Aucune réaction n'a été observée, quel que soit le complexe, en présence de Me₃SiOTf ou Et₃SiOTf, à température ambiante ou à 90 °C (*Figure II-22a*). De même, l'adduit d'hydrogène **7**, sous une atmosphère de H₂, s'est révélé inerte vis-à-vis des triflates de silyles (*Figure II-22b*). Le transfert d'hydrure n'est donc pas favorisé pour cette famille de composés contrairement aux complexes de ruthénium des travaux de Hidai^[1,2] et de Schneider^[5] qui transfèrent facilement un hydrure à Me₃SiOTf pour donner Me₃SiH quasi-quantitativement.

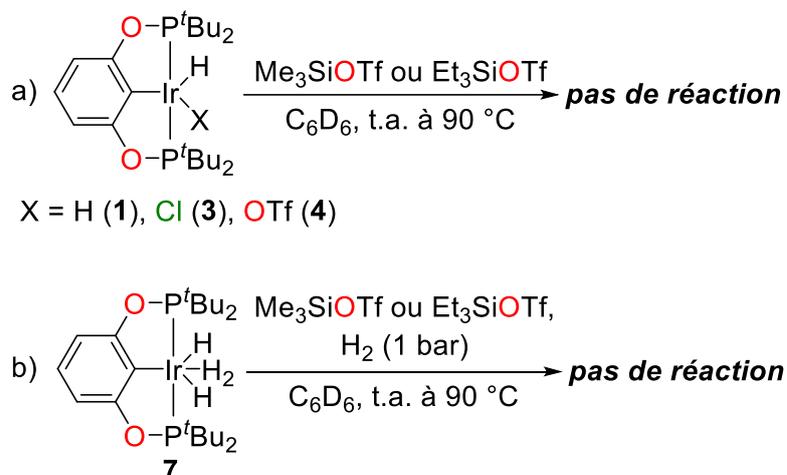
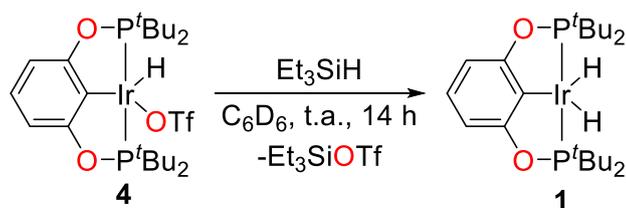


Figure II-22 Tentatives de transfert d'hydrure des complexes d'iridium vers les triflates de silyles

De manière plus surprenante, la réaction inverse fonctionne très facilement et lorsque que le triéthylsilane Et₃SiH (5 eq) est mis en présence du complexe triflate **4** dans le benzène deutéré, le dihydrure **1** est obtenu quantitativement avec la formation concomitante de triflate de triéthylsilyle Et₃SiOTf (*Figure II-23*). La réaction de transfert d'hydrure est en fait thermodynamiquement défavorable. Ces résultats peuvent tout de même suggérer que **1** soit l'espèce active de ce transfert en catalyse avec cette étape thermodynamiquement défavorable qui pourrait être contrebalancée par la réaction d'hydrogénolyse des triflates de silyles globalement favorable.

Figure II-23 Réaction du complexe triflate **4** avec le triéthylsilane

III. 3. 3. Mécanisme global soutenu par des calculs DFT

Pour finalement distinguer le chemin réactionnel le plus probable de cette catalyse, des calculs DFT ont été effectués (Figures II-24 et II-25). Les valeurs d'enthalpies libres sont données par rapport aux réactifs de départ (**1**, Me_3SiOTf , NEt_3 et H_2). Ces résultats mettent en évidence l'interconversion facile entre les complexes **1** et **7** (0 et $-0,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ respectivement) *via* un état de transition TS_{1-7} à $11,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ce qui est en accord avec ce qu'a observé le groupe de Brookhart^[14] (*vide supra*, Figure II-13). Le transfert d'hydruure de **1** ou **7** vers Me_3SiOTf est effectué sans le passage par un état de transition et mène à la formation d'un intermédiaire à $10,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (**II**) ou à $18,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (**II'**) respectivement (Figure II-24, lignes grises). Avec un tel écart énergétique de $7,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ entre ces deux intermédiaires, il semble peu probable que **7** soit l'espèce active. La formation du complexe hydrido triflate **4** suivie de la libération de triméthylsilane Me_3SiH à partir de **II** est exergonique ($\Delta\Delta\text{G} = -10,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et implique une barrière énergétique relativement élevée $\text{TS}_{\text{II-4}}$ ($\Delta\text{G}^\ddagger = +21,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Le transfert d'hydruure de **1** vers Me_3SiOTf conduisant à **4** et Me_3SiH est légèrement endergonique ($\Delta\text{G} = +0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux (*vide supra*, Figure II-22). Ces résultats peuvent, *a priori*, être transposés au triflate de triéthylsilyle Et_3SiOTf et corroborent également la réaction de **4** vers **1** observée en présence de l'hydrosilane Et_3SiH (*vide supra*, Figure II-23).

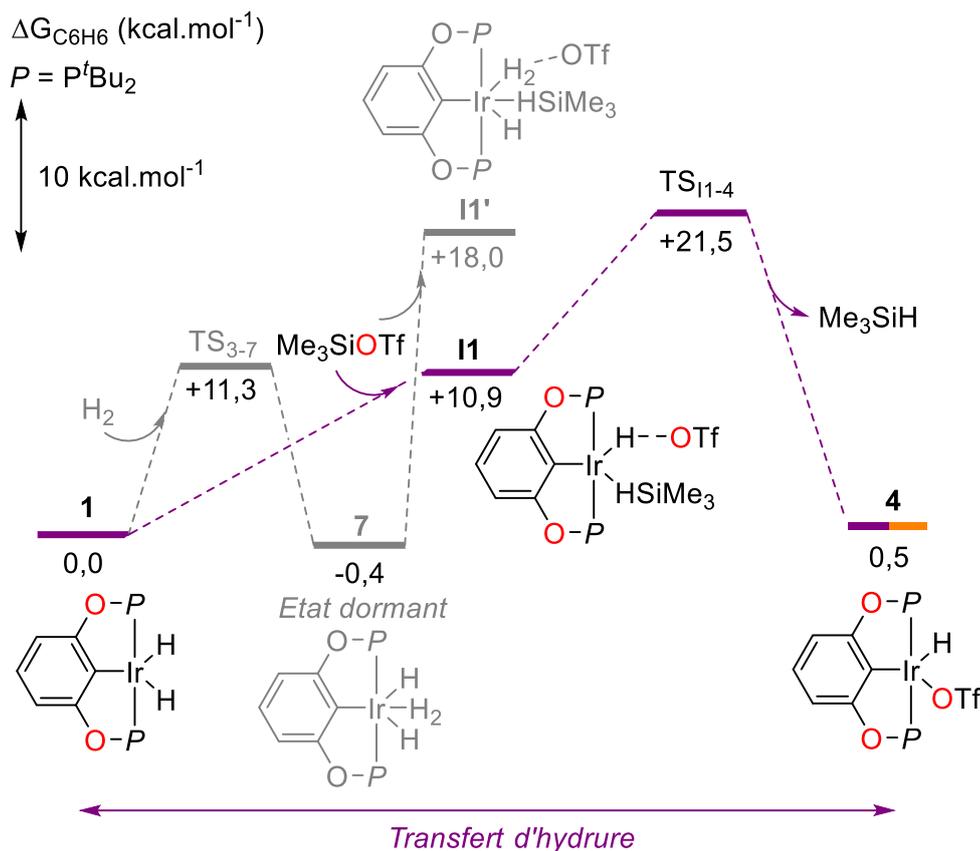


Figure II-24 Chemins réactionnels calculés pour le transfert d'hydrure des complexes **1** et **7**. Les valeurs d'enthalpies libres sont données par rapport à **1**, Me_3SiOTf , NEt_3 et H_2 . Paramètres des calculs DFT: Gaussian 16 Rev. C01, PBE0-D3/Def2-TZVP (Ir), 6-311+G(d,p) (Si, H « mobiles »), 6-31G(d) (autres atomes), SMD (solvant : benzène)

La coordination de H_2 sur **4** opère *via* l'état de transition TS_{4-13} ($\Delta G^\ddagger = + 8,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) donnant **I3** ($\Delta G = + 6,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). L'activation de H_2 assistée par la triéthylamine NEt_3 requiert une barrière énergétique élevée de $+ 24,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (TS_{13-15}) et conduit à la paire d'ions **I5** ($\Delta G = + 17,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Enfin, la régénération du dihydrure **1** est relativement facile et se déroule *via* l'état de transition TS_{15-1} ($\Delta G^\ddagger = + 18,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) avec la libération concomitante du triflate d'ammonium $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{OTf}$. La formation du complexe d'iridium(I) **I4** à partir de **4** et de triéthylamine NEt_3 a été ensuite considérée. Cette élimination réductrice révèle un état de transition très haut en énergie TS_{4-14} ($\Delta G^\ddagger = + 32,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) qui la rend improbable (Figure II-25, lignes grises). Ceci est également en accord avec les résultats expérimentaux où aucun intermédiaire d'iridium(I) n'a été détecté en faisant réagir la triéthylamine NEt_3 sur les différents complexes d'iridium.

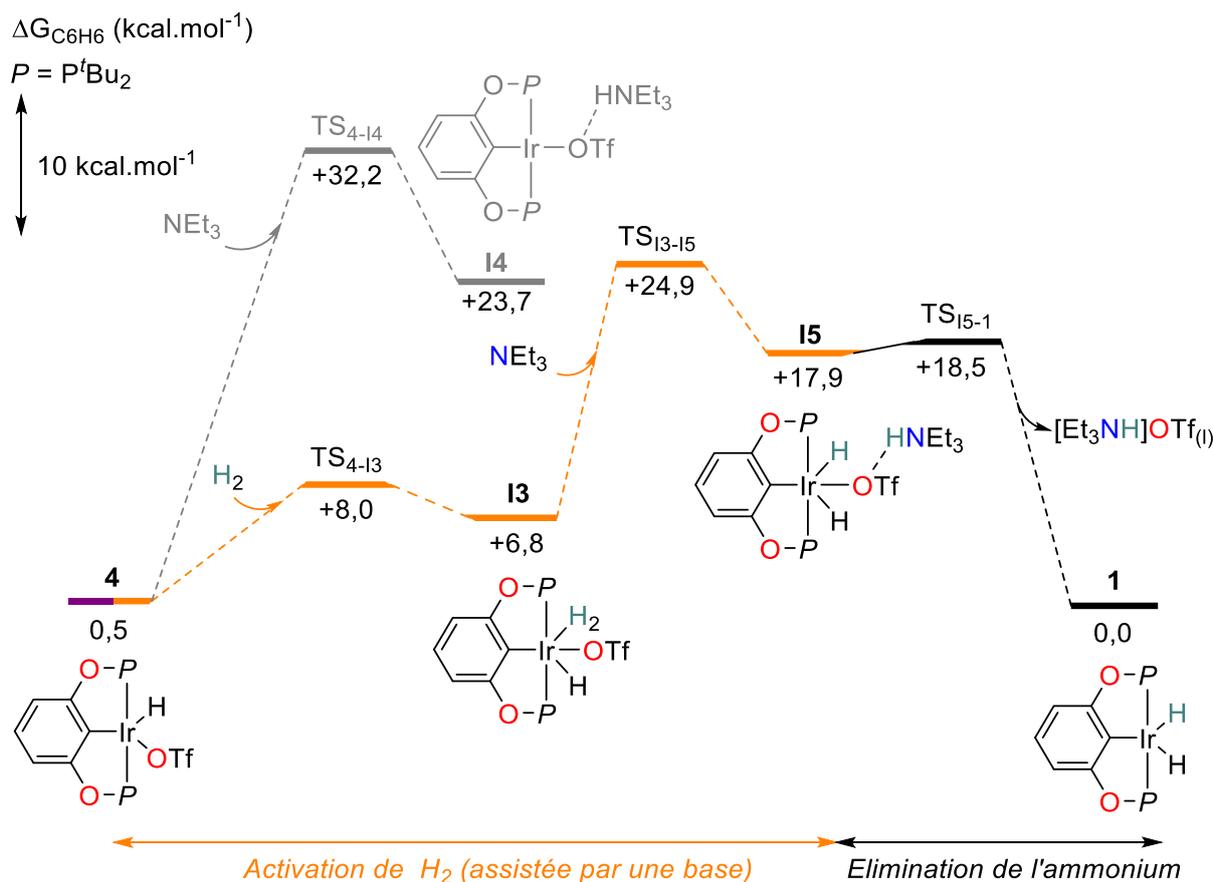


Figure II-25 Chemins réactionnels calculés pour l'activation de H₂ à partir du complexe **4**. Les valeurs d'enthalpies libres sont données par rapport à **1**, Me₃SiOTf, NEt₃ et H₂. Paramètres des calculs DFT: Gaussian 16 Rev. C01, PBE0-D3/Def2-TZVP (Ir), 6-311+G(d,p) (Si, H « mobiles »), 6-31G(d) (autres atomes), SMD (solvant : benzène)

Un cycle catalytique est obtenu par combinaison des deux chemins réactionnels (Figure II-24 et Figure II-25) et est résumé Figure II-26. Un intervalle énergétique de 25,3 kcal.mol⁻¹ défini par TS_{I3-I5} et **7** est obtenu. Cette valeur est un peu élevée au regard des conditions expérimentales de la catalyse (1 bar de H₂, t.a., 3 h) cependant il faut considérer une incertitude d'environ 3 kcal.mol⁻¹ pour ces calculs.^[42] On remarque que l'état dormant **7** à -0.4 kcal.mol⁻¹ est cohérent avec les observations expérimentales (Tableau II-1). Le bilan d'enthalpies libres global de l'hydrogénolyse est légèrement endergonique (+ 0,1 kcal.mol⁻¹, Me₃SiOTf + H₂ + NEt₃ → Me₃SiH + [Et₃NH]OTf) mais celui-ci peut être contrebalancé par la séparation de phase observée lors de la formation du triflate d'ammonium (*vide supra*, III 2.) qui constitue alors la force motrice de cette réaction.

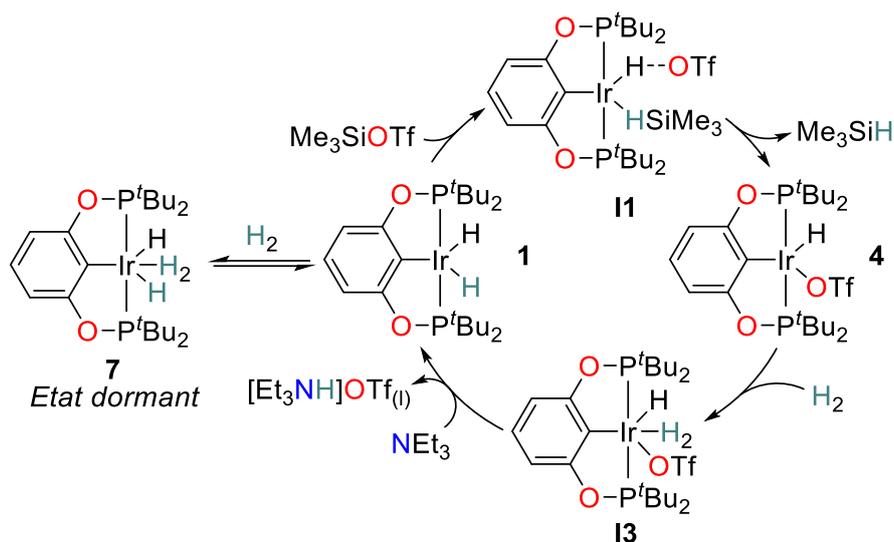


Figure II-26 Cycle catalytique résumant le mécanisme proposé à partir des calculs DFT

IV. Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre, nous avons vu que des complexes d'iridium pinceurs de Brookhart sont capables de catalyser l'hydrogénolyse de triflates de silyles en hydrosilanes, en présence d'amine sous atmosphère de H₂ et dans des conditions douces. Ces hydrosilanes sont obtenus de manière sélective et avec de bons rendements. Les performances de ce système catalytique sont légèrement meilleures que celles décrites précédemment dans la littérature.^[3,5] Cette réaction a même été étendue à la synthèse d'arylsilane. L'utilisation d'une base plus forte telle que la guanidine TBDH en remplacement des amines s'est révélée défavorable pour le bon fonctionnement de cette réaction et ce, *via* la formation d'un guanidinium silylé. Les études mécanistiques expérimentales et théoriques ont suggéré que le passage par un complexe d'iridium(I) lors de cette catalyse était peu probable et que le chemin réactionnel préférentiel mettrait plutôt en jeu des espèces d'iridium(III). Et, même lorsqu'une telle espèce d'iridium(I) a pu être formée (*via* l'utilisation de la guanidine TBDH), une activation de H₂ n'a été possible que par une première étape d'isomérisation vers un complexe d'iridium(III).

Le groupement triflate est un excellent groupe partant bien connu en chimie organique.^[43,44] Cependant, sa synthèse est relativement complexe et nécessite plusieurs étapes (*Figure II-27*). Les triflates proviennent d'acide triflique, lui-même obtenu par fluorination électrochimique de l'acide méthylsulfonique.^[45] Les procédés de fabrication les plus courants de ce dernier sont l'oxydation du méthylmercaptopan ou du disulfure de diméthyle avec de l'oxygène et du dichlore en chlorure de méthanesulfonyle suivie d'une hydrolyse.^[46] Il serait donc particulièrement intéressant de s'affranchir de ces groupements triflates en réalisant l'hydrogénolyse des halogénosilanes, et plus particulièrement celle des chlorosilanes. Ces derniers sont, comme nous avons pu le voir au chapitre précédent (*vide supra*, *Chapitre 1 - V.*), les dérivés les plus intéressants car ce sont les précurseurs de base dans la synthèse actuelle des hydrosilanes.

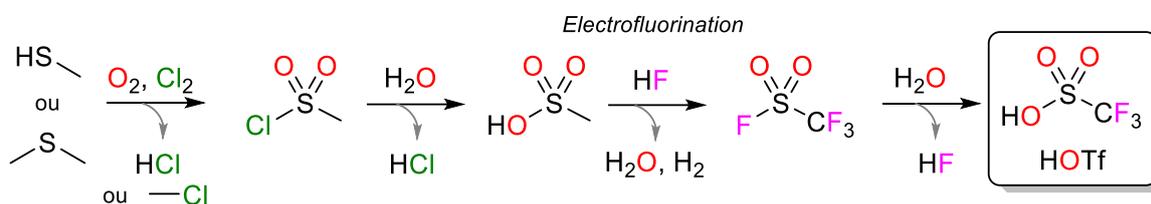


Figure II-27 Schéma simplifié de la synthèse de l'acide triflique. Les réactions n'ont pas été équilibrées pour des raisons de clarté.

V. Références

- [1] Y. Nishibayashi, I. Takei, M. Hidai, **1999**, *38*, 3047.
- [2] I. Takei, Y. Nishibayashi, Y. Ishii, Y. Mizobe, S. Uemura, M. Hidai, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *679*, 32.
- [3] D. Tsushima, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1532.
- [4] T. Beppu, K. Sakamoto, Y. Nakajima, K. Matsumoto, K. Sato, S. Shimada, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *869*, 75.
- [5] A. Glüer, J. I. Schweizer, U. S. Karaca, C. Würtele, M. Diefenbach, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 13822.
- [6] C. Moreau, C. G. Frost, B. Murrer, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5617.
- [7] T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds, 2nd Ed.*, Butterworths, **1958**.
- [8] B. deB. Darwent, *Bond Dissociation Energies In Simple Molecules*, National Bureau Of Standards, Washington, DC, **1970**.
- [9] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper, Cambridge, Mass., **1983**.
- [10] J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236.
- [11] M. Bertoli, A. Choualeb, A. J. Lough, B. Moore, D. Spasyuk, D. G. Gusev, *Organometallics* **2011**, *30*, 3479.
- [12] Les travaux de Shimada et de Schneider de 2018 ont d'ailleurs été publiés peu de temps avant ou après le commencement de cette thèse.
- [13] I. Göttker-Schnetmann, P. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804.
- [14] I. Göttker-Schnetmann, P. S. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2004**, *23*, 1766.
- [15] M. Gupta, C. Hagen, R. J. Flesher, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Chem Commun* **1996**, 2083.
- [16] S. Park, M. Brookhart, *Organometallics* **2010**, *29*, 6057.
- [17] L. Monsigny, J.-C. Berthet, T. Cantat, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 10481.
- [18] L. Monsigny, E. Feghali, J.-C. Berthet, T. Cantat, *Green Chem.* **2018**, *20*, 1981.
- [19] T. T. Metsänen, P. Hrobárik, H. F. T. Klare, M. Kaupp, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6912.
- [20] G. N. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1925**, *11*, 179.
- [21] S. Chakraborty, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2009**, *28*, 582.
- [22] P. Bhattacharya, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2011**, *30*, 4720.
- [23] T. J. Hebden, A. J. St. John, D. G. Gusev, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1873.
- [24] J. Yang, M. Brookhart, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 175.
- [25] W. Yao, X. Jia, X. Leng, A. S. Goldman, M. Brookhart, Z. Huang, *Polyhedron* **2016**, *116*, 12.
- [26] On peut également faire une estimation de l'ordre de grandeur de la solubilité de Me₃SiH_(g) en se basant sur les données disponibles pour l'isobutane dans les solvants organiques usuels (G. Zhang, W. Hayduk, *Can. J. Chem. Eng.* **1984**, *62*, 713). Une valeur aux alentours de 1 mol.L⁻¹ est obtenue ce qui est bien supérieur aux 0,2 mol.L⁻¹ mis en jeu ici.
- [27] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019.
- [28] R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4556.
- [29] H. Mutlu, J. Ruiz, S. C. Solleder, M. A. R. Meier, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1728.
- [30] N. von Wolff, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, T. Cantat, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4526.
- [31] M. K. Kiesewetter, M. D. Scholten, N. Kirn, R. L. Weber, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9490.
- [32] T. J. Hebden, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1733.
- [33] S. Rösler, J. Obenauf, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7998.
- [34] S. Das, S. K. Pati, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 3034.

- [35] C. Hou, Y. Li, Z. Ke, *Inorganica Chim. Acta* **2020**, *511*, 119808.
- [36] E. M. Titova, G. A. Silantyev, O. A. Filippov, E. S. Gulyaeva, E. I. Gutsul, F. M. Dolgushin, N. V. Belkova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 56.
- [37] J. M. Goldberg, G. W. Wong, K. E. Brastow, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2015**, *34*, 753.
- [38] J. J. Zuckermann, in *Inorganic Reactions and Methods, The Formation of Bonds to C, Si, Ge, Sn, Pb*, **2018**, pp 688.
- [39] J. J. Adams, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics* **2011**, *30*, 697.
- [40] J. Zhao, *Science* **2005**, *307*, 1080.
- [41] S. Shafiei-Haghighi, L. M. Singer, S. R. Tamang, M. Findlater, *Polyhedron* **2018**, *143*, 126.
- [42] K. H. Hopmann, *Organometallics* **2016**, *35*, 3795.
- [43] R. D. Howells, J. D. Mc Cown, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 69.
- [44] P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, *1982*, 85.
- [45] L. R. Subramanian, A. G. Martínez, M. Hanack, G. K. Surya Prakash, J. Hu, in *Encycl. Reag. Org. Synth.* Wiley, **2006**, pp. 1–9.
- [46] I. Biertuempel, D. Klaus, J. Van De Fliertdt, D. M. M. Rohe, *Process for the Preparation of Methanesulfonic Acid*, **1998**, US6060621.

Chapitre III - Hydrogénolyse catalytique de liaisons Si-Cl par des complexes pinceurs d'iridium assistée par des « superbases »

Table des matières

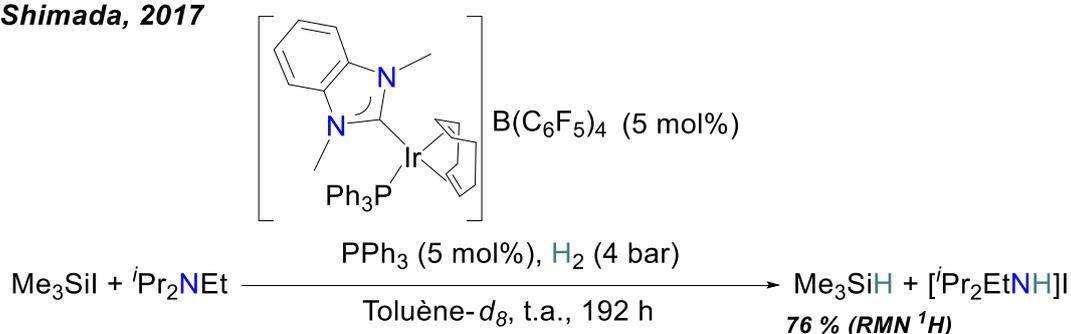
I. État de l'art sur l'hydrogénolyse d'halogénosilanes	70
I. 1. Iodosilanes	70
I. 2. Bromosilanes	71
I. 3. Chlorosilanes	72
II. Résultats et discussion	75
II. 1. Rationalisation du choix de la base	75
II. 2. Influence du solvant	79
II. 3. Étendue de la réaction	81
II. 4. Étude mécanistique : implication d'un trihydrure d'iridium anionique	82
II. 4. 1. Réactions stœchiométriques	82
II. 4. 2. Calculs théoriques par DFT	84
III. Conclusion et perspectives	89
IV. Références	91

I. État de l'art sur l'hydrogénolyse d'halogénosilanes

I. 1. Iodosilanes

Étendre l'hydrogénolyse des triflates de silyles, vue au chapitre précédent, vers l'hydrogénolyse d'halogénosilanes est une suite logique et particulièrement intéressante. Nous allons tout d'abord nous intéresser aux iodosilanes dont la réactivité se rapproche de celle des triflates de silyles. Les seuls exemples d'hydrogénolyse des iodosilanes ont été rapportés par le groupe de **Shimada** (*Figure III-1*).^[1,2] Le premier repose sur le même système catalytique développé pour l'hydrogénolyse des triflates de silyles avec un complexe carbénique d'iridium (*vide supra*, Chapitre II - I. 2.). Ce système a pu être transposé à l'hydrogénolyse des iodosilanes avec cependant quelques différences au niveau des performances. La réaction a donné un rendement spectroscopique plus faible de 76 contre 93 % en Me₃SiH (à partir de Me₃SiI et Me₃SiOTf respectivement). Elle s'est révélée également plus lente et dure jusqu'à sept jours (contre 8 h pour le dérivé triflate). Un an plus tard, ce même groupe a rapporté l'utilisation d'un complexe cationique bifonctionnel d'iridium [(η⁵-C₅(CH₃)₅)(C₁₄H₁₅N₃O)Ir]⁺OTf⁻ (C₁₄H₁₅N₃O = N-(4-(diméthylamino)phényl)picolinamide) comme catalyseur, ce qui a conduit à de meilleures performances et à l'obtention de Me₃SiH avec un excellent rendement de 91 % après 48 h de réaction (*Figure III-1*).^[1,2] Il faut cependant préciser que la température et la charge catalytique ont été augmentées par rapport aux travaux de 2017.

Shimada, 2017



Shimada, 2018

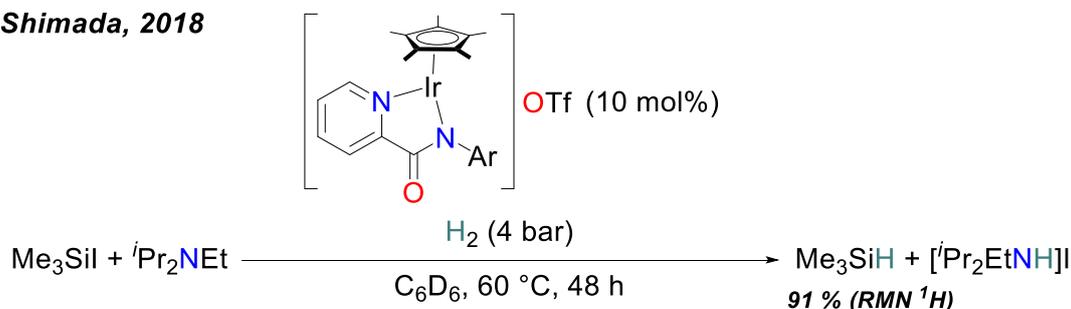
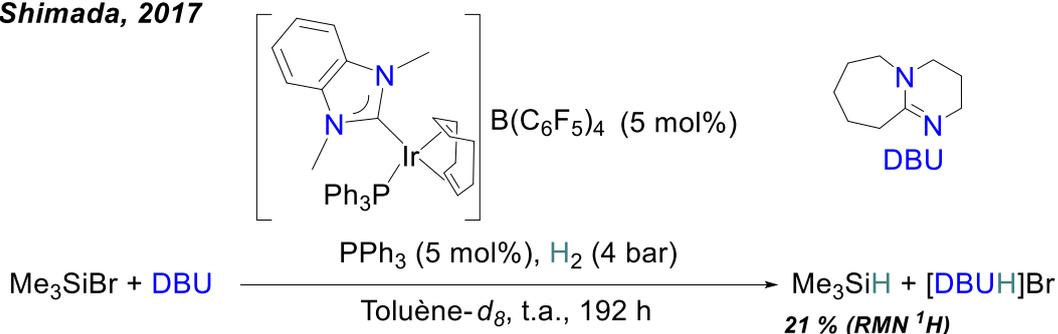


Figure III-1 Hydrogénolyse des iodosilanes catalysée par des complexes d'iridium. Ar = 4-diméthylaminophényle

I. 2. Bromosilanes

L'hydrogénolyse catalytique des bromosilanes s'est révélée nettement plus difficile que celle des iodures (Figure III-2). Cette réaction a également été développée par le groupe de **Shimada**^[1,2] qui a montré que la base de Hünig $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ n'est plus suffisante pour effectuer une hydrogénolyse efficace des bromosilanes. Ainsi, dans les mêmes conditions que pour les iodures (*vide supra*, Figure III-1), le complexe carbénique a seulement permis d'obtenir des traces d'hydrosilanes et le catalyseur bifonctionnel a conduit à un rendement spectroscopique de 11 % pour la formation de Me_3SiH à partir de Me_3SiBr .

Shimada, 2017



Shimada, 2018

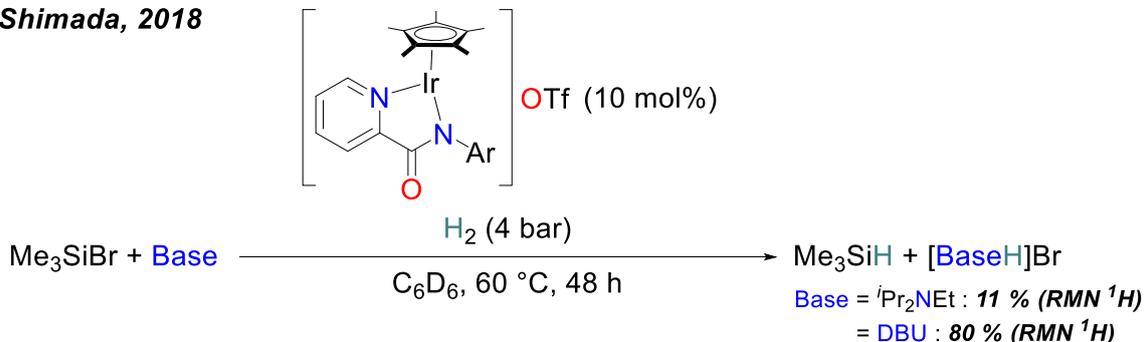


Figure III-2 Hydrogénolyse des bromosilanes catalysée par des complexes d'iridium. Ar = 4-diméthylaminophényle

L'utilisation de l'amidine DBU a permis d'améliorer ces résultats et Me_3SiH a été obtenu avec des rendements spectroscopiques respectifs de 21 ou 80 % avec les complexes carbénique ou bifonctionnel. Dans ce cas, un amidinium silylé $[\text{DBUSiMe}_3]\text{Br}$ est formé lors de l'addition des réactifs. Les auteurs ont alors suggéré que cet amidinium silylé serait à l'origine des bonnes performances obtenues *via* l'activation des bromosilanes par la base. Cette proposition s'appuie sur les travaux de **Palomo**^[3] de 1985 décrivant l'activation nucléophile des chlorosilanes par cette même base lors de la synthèse d'éthers silylés à partir d'alcools.

I. 3. Chlorosilanes

Comme les chlorosilanes représentent les substrats d'hydrogénolyse de choix pour les différentes raisons exposées précédemment (*vide supra*, Chapitre I-V.), les groupes de **Shimada** et de **Schneider**^[1,2,4] s'y sont particulièrement intéressés. Les premières tentatives se sont révélées peu concluantes, montrant ainsi la difficulté d'une telle réaction (*Figure III-3*). Il existe un seul exemple de formation d'hydrosilanes directement à partir de chlorosilanes : le complexe carbénique de **Shimada**^[1] mis en présence de la base DBU sous 4 bar de H₂ permet de convertir le chlorotriméthylsilane Me₃SiCl en l'hydrosilane correspondant Me₃SiH avec un faible rendement (7 %) après une semaine de réaction. Les autres systèmes de **Shimada** et de **Schneider** se sont révélés inefficaces, donnant tout deux au mieux des traces d'hydrosilanes.

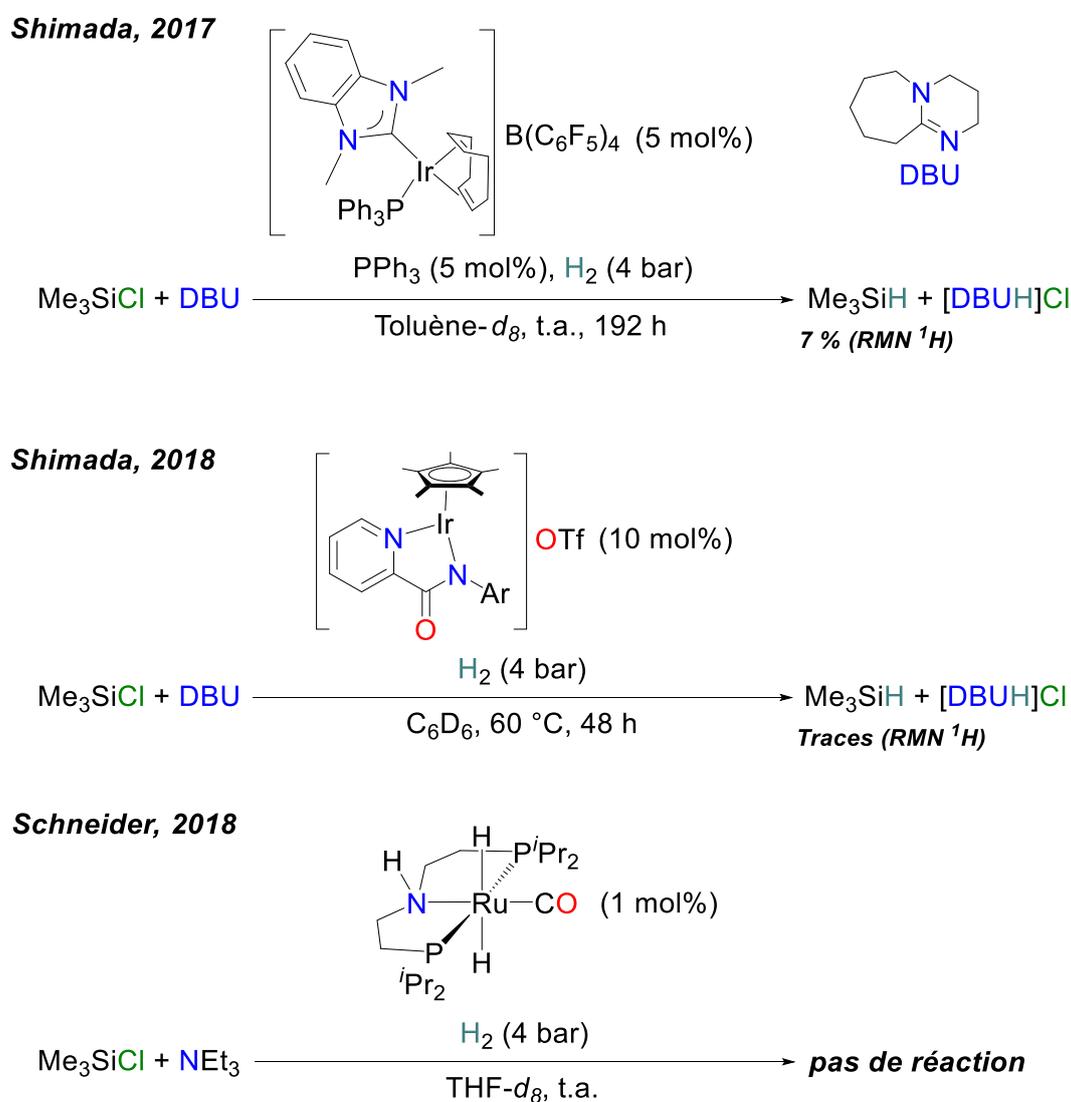


Figure III-3 Hydrogénolyse des chlorosilanes catalysée par des complexes d'iridium et de ruthénium. Ar = 4-diméthylaminophényle

Une stratégie alternative consistant à utiliser des abstraecteurs de chlorures a alors été développée par ces mêmes groupes (*Figure III-4*). Le groupe de **Shimada** a ainsi montré qu'un échange d'halogène Cl vers I pouvait s'effectuer *via* une étape de prétraitement des chlorosilanes par l'iodure de sodium NaI. L'hydrogénolyse qui s'ensuit, avec le système catalytique présenté précédemment pour les iodosilanes (*vide supra*, *Figure III-1*), s'est alors révélée très efficace et différents hydrosilanes ont été obtenus avec des rendements spectroscopiques allant de 49 à 84 %. Certains arylsilanes, tel que le MePh₂SiH, ont aussi été obtenus. Enfin ce système a pu être appliqué à la mono-réduction sélective de di- et trichlorosilanes conduisant par exemple au très convoité Me₂SiHCl avec un rendement spectroscopique de 61 %. Cependant, la conversion n'a pas été complète et 8 à 26 % du chlorosilane de départ a été retrouvé en fin de réaction.

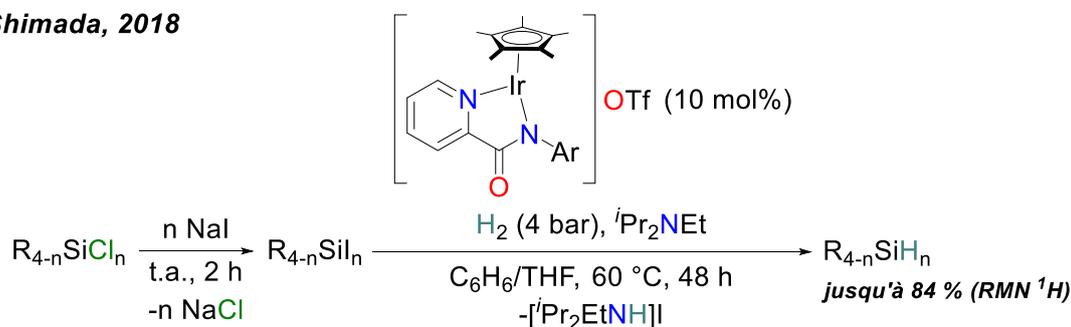
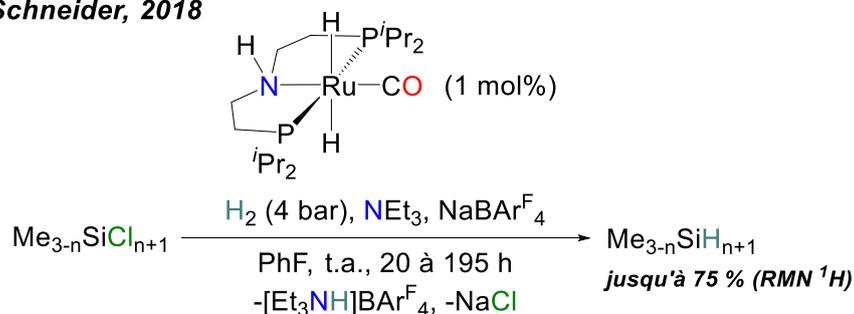
Shimada, 2018**Schneider, 2018**

Figure III-4 Hydrogénolyse des chlorosilanes catalysée par des complexes d'iridium et de ruthénium. Ar = 4-diméthylaminophényle ; Ar^F = C₆H₃-3,5-(CF₃)₂. Ces réactions n'ont pas toutes été équilibrées pour des raisons de clarté

Une stratégie similaire, mais en une seule étape, a été proposée par le groupe de Schneider *via* l'utilisation de l'abstraecteur de chlorures NaBAR^F₄ (Ar^F = C₆H₃-3,5-(CF₃)₂) et du catalyseur bifonctionnel de ruthénium (*Figure III-4*). Les hydrosilanes Me₂SiH₂ et Me₃SiH ont été générés avec des rendements de 75 et 51 % respectivement. L'utilisation d'un seul équivalent d'abstraecteur de chlorure NaBAR^F₄ sur le dichlorodiméthylsilane Me₂SiCl₂ a conduit majoritairement au dihydrosilane Me₂SiH₂ et non pas au produit désiré de mono-réduction. D'autres abstraecteurs de chlorures possédant des anions faiblement coordinants, tels que le triflate de sodium NaOTf, ont été testés mais n'ont donné que de faibles quantités d'hydrosilanes (< 5 %). La stratégie proposée par Shimada semble donc plus efficace, d'autant plus que le prix de NaI est 500 fois inférieur à celui du NaBAR^F₄.^[5]

Une alternative pour l'obtention de chlorodiméthylsilane Me_2SiHCl , basée sur la redistribution observée entre le dichlorodiméthylsilane Me_2SiCl_2 et le ditriflate de diméthylsilyle $\text{Me}_2\text{SiOTf}_2$ qui conduit au chloro-triflate de diméthylsilyle $\text{Me}_2\text{SiClOTf}$, a été proposée par Schneider (*Figure III-5*). Ainsi, l'hydrogénolyse d'un tel mélange catalysée par le complexe pinceur de ruthénium en présence de 2,6-lutidine a conduit à la formation majoritaire de Me_2SiHCl avec un rendement spectroscopique de 51 %.

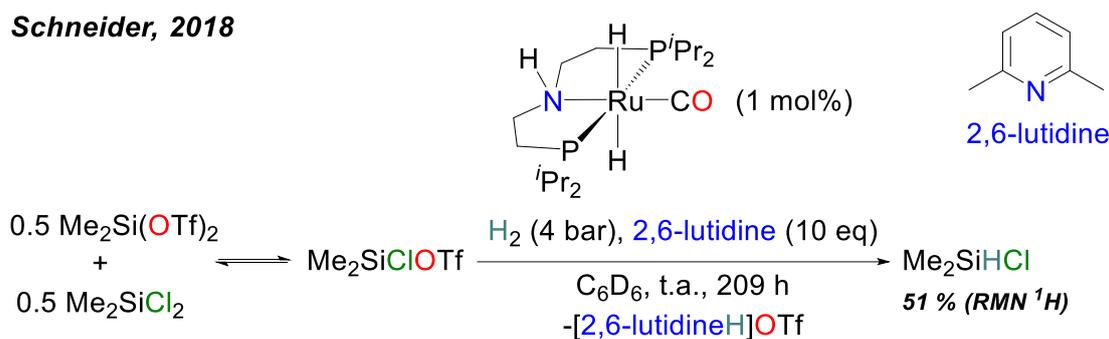


Figure III-5 Hydrogénolyse d'un mélange de chlorosilane et de triflate de silyle catalysée par un complexe de ruthénium

En conclusion, ces résultats montrent que la réactivité des halogénosilanes vis-à-vis de l'hydrogénolyse peut être classée selon l'ordre $(\text{OTf} >) \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. De plus, cette réaction est particulièrement difficile avec les chlorosilanes où la liaison $\text{Si}-\text{Cl}$ est la plus forte (BDE = 109 contre 82 et 81 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les liaisons $\text{Si}-\text{Br}$ et $\text{Si}-\text{I}$).^[6,7] Ainsi, il existe un seul exemple d'hydrogénolyse directe de Me_3SiCl en Me_3SiH , avec un rendement quasi-stœchiométrique de 7 % (*vide supra*, Figure III-3). Pour pallier cette limitation, des stratégies basées sur l'abstraction de chlorure ont été mises en place. Cependant, il serait particulièrement intéressant de découvrir un système capable d'effectuer l'hydrogénolyse directe des chlorosilanes.

II. Résultats et discussion

II. 1. Rationalisation du choix de la base

Pour relever le défi de l'hydrogénolyse des liaisons Si-Cl, nous nous sommes d'abord focalisés sur le choix de la base. Comme nous l'avons vu précédemment, la base constitue la force motrice de ces réactions d'hydrogénolyse *via* la formation d'un sel [BaseH]X (où X est un anion triflate ou halogène) (*vide supra*, Chapitre II - III. 3.). Une variété de bases amines ou amidines a été employée précédemment sans qu'une rationalisation n'ait été apportée. Le choix est relativement restreint car les bases anioniques, telles que les hydroxydes, les alcoolates ou encore les amidures, couramment utilisées ne sont pas compatibles avec les chlorosilanes. Les travaux du groupe de **Schneider**^[4] ont montré que les amines ne sont pas des bases suffisamment fortes pour l'hydrogénolyse des chlorosilanes. En effet, le bilan d'enthalpies libres obtenu pour la réaction modèle $\text{Me}_3\text{SiCl} + \text{H}_2 + \text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{Me}_3\text{SiH} + [\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ est nettement endergonique : $\Delta G = + 11,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (sans base celui-ci atteint $+ 22,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Ces résultats montrent qu'il faut apporter plus d'énergie à cette réaction. On peut décomposer le bilan d'enthalpies libres ΔG de la réaction d'hydrogénolyse assistée par les bases en deux termes ΔG_{H} et ΔG_{B} (Figure III-6). Le premier ΔG_{H} correspond à la réaction d'hydrogénolyse en absence de base (soit les $+ 22,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ obtenus par Schneider). Le second ΔG_{B} est associé à la réaction acido-basique induite par la présence d'une base pour cette réaction. On voit alors que ΔG_{B} doit être supérieur, en valeur absolue, à ΔG_{H} pour que la réaction globale soit thermodynamiquement favorable. Or, ΔG_{B} est une valeur d'énergie intimement liée au pKa de la base. En effet, si l'on néglige l'effet du contre anion chlorure dans le bilan acido-basique, on obtient $\Delta G_{\text{B}} = + RT \ln(K_a)$ (où R est la constante des gaz parfaits, T la température et K_a la constante d'acidité associé au couple $\text{BaseH}^+/\text{Base}$). Plus le pKa de la base est grand, plus le ΔG_{B} est négatif et donc plus l'hydrogénolyse devrait être favorisée. Cette analyse peut être comparée à ce qu'a proposé **Yudin** selon le terme de « demi-réactions de synthèse » qui consiste à décomposer les réactions en deux étapes, l'une endergonique (cible) et l'autre exergonique (force motrice).^[8]

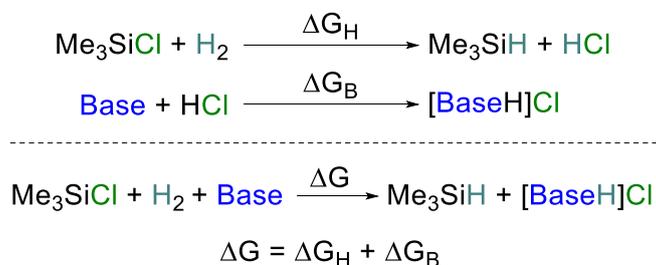


Figure III-6 Décomposition du bilan d'enthalpies libres de la réaction d'hydrogénolyse des chlorosilanes

L'amidine DBU, ayant environ 5 unités de pKa de plus que les amines,^[9] a d'ailleurs rendu possible la formation d'hydrosilanes à partir de chlorosilanes (*vide supra*, Figure III-3). Les amidines et les guanidines que nous avons vues précédemment appartiennent à la famille des « superbases »^[10] tout comme les phosphazènes introduits par **Schwesinger**^[11,12] en 1985 et les proazaphosphatranes introduits par **Verkade**^[13,14] en 1989 (Figure III-7). Ces « superbases » neutres sont des activateurs bien connus en chimie organique et en catalyse.^[10] Nous avons sélectionné différentes bases, dont les pKa_{MeCN} varient de 18,8 à 33,6, pour les tester en hydrogénolyse des chlorosilanes catalysée par le complexe hydrido-chloro **3** (Tableau III-1).

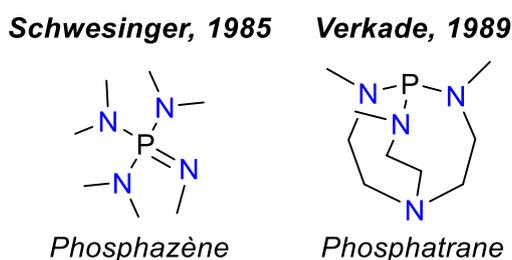
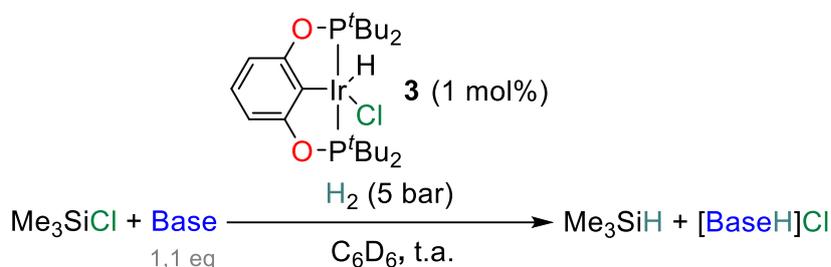


Figure III-7 Premières superbases phosphazènes et phosphatranes

L'influence de ces bases a été évaluée avec **3** (1 mol%), le chlorotriméthylsilane Me₃SiCl sous 5 bar de H₂, à température ambiante et dans le benzène deutéré. En présence de triéthylamine NEt₃, aucune réaction ne s'est produite même après 48 h (Tableau III-1, Entrée 1). Alors que le groupe de Shimada^[11] a obtenu la formation quasi-stœchiométrique de triméthylsilane Me₃SiH avec un TON de 1,4 en présence de DBU après une semaine, le catalyseur pinceur d'iridium que nous avons employé a conduit à un rendement prometteur de 6 % en Me₃SiH (TON = 6) après 18 h (Tableau III-1, Entrée 2). Comme dans le cas des triflates de silyles, la guanidine TBDH s'est avérée inefficace et a immédiatement réagit avec le chlorosilane Me₃SiCl de départ pour donner un précipité blanc, le guanidinium silylé [TBDHSiMe₃]Cl. Ce dernier est resté inerte vis-à-vis de l'hydrogénolyse même après 48 h à 90 °C (Tableau III-1, Entrée 3). Contrairement à l'hypothèse de Shimada,^[11] la formation de cet adduit silylé [BaseSiMe₃]Cl n'augmente donc pas la réactivité du chlorosilane dans ce cas, ce qui sera confirmé par des calculs DFT (*vide infra*, Figure III-18). Pour s'affranchir du manque de solubilité de [TBDHSiMe₃]Cl, cette réaction a été conduite dans le CD₂Cl₂. Dans ce solvant, le guanidinium silylé [TBDHSiMe₃]Cl est bien soluble et formé majoritairement (RMN ¹H), et, lors de l'application des conditions d'hydrogénolyse, seules des traces de Me₃SiH ont été détectées. Les guanidines plus encombrées, à savoir la MeTBD (7-méthyl-1,5,7- triaza-bicyclo[4.4.0]déc-5-ène) et la base de Barton^[15] BTMG (2-^tBu-1,1,3,3- tétraméthyl-guanidine) ainsi que les phosphazènes P^tBu (^tBu-imino-tris(diméthylamino)phosphorane) et BTPP (^tBu-imino)tri(pyrrolidino)phosphorane) se sont révélés bien plus efficaces. Des rendements spectroscopiques en Me₃SiH allant de 25 à 54 % ont été obtenus pour la formation de l'hydrosilane Me₃SiH (Tableau III-1, Entrées 4-7).

Contrairement à la guanidine TBDH, les adduits silylés [BaseSiMe₃]Cl n'ont pas été observés, tandis que le sous-produit d'hydrogénolyse [BaseH]Cl a précipité progressivement au fur et à mesure de la réaction (à l'exception du [BTPPH]Cl qui est soluble dans le benzène deutéré). Il s'agit là de la première méthode efficace de formation d'un hydrosilane par hydrogénolyse d'un chlorosilane sans utilisation d'abstracteur de chlorure. Enfin, la base de Verkade ^{Pr}VB (2,8,9-triisopropyl-2,5,8,9-tétraza-1-phospha-bicyclo[3.3.3]undécane), malgré son pKa très élevé de 33,6, n'a conduit qu'à un très faible rendement spectroscopique de 2 % en Me₃SiH (Tableau III-1, Entrée 8). Dans ce cas, le signal hydridique Ir–H de **3** a disparu, ce qui suggère une dégradation du catalyseur. L'analogue méthyle de cette base de Verkade n'a donné aucune trace d'hydrosilanes : un précipité a été obtenu instantanément lors de l'ajout des réactifs, probablement l'adduit silylé [^{Me}VBSiMe₃]Cl qui est resté inerte en présence de H₂, comme dans le cas de la TBDH.

Tableau III-1 Criblage de bases pour l'hydrogénolyse des chlorosilanes



Entrée	Base	pKa ^a	Conv. ^b (%)	Rendement (sélectivité) ^b (%)	Temps (h)
1	NEt ₃	18,8	0	0 (0)	48
2	DBU	24,3	10	6 (60)	18
3 ^c	TBDH	26,0	0	0 (0)	48
4	MeTBD	25,5	30	25 (83)	18
5	BTMG	26,5	55	42 (76)	18
6	P ^t Bu	27,0	42	37 (88)	18
7	BTPP	28,4	59	54 (92)	18
8	^{Pr} VB	33,6	3	2 (57)	18

Dans un tube RMN *Wilmad* ou *New Era* : 0,10 mmol de Me₃SiCl, 0,11 mmol de base, 1 μmol de **3**, 5 bar de H₂, 0,5 mL de C₆D₆, t.a. ^apKa_{MeCN}^[9,16] Les conversions (conv.), rendements et sélectivités (rendements / conversions) ont été déterminés par intégration des signaux RMN ¹H de la région R₃Si– par rapport à l'étalon interne (1,3,5-triméthylbenzene). ^ct.a. à 90 °C.

Nos expériences soulignent le rôle crucial de la base qui doit être aussi forte que la DBU ($pK_{a_{MeCN}} = 24,3$) pour favoriser l'hydrogénolyse et suffisamment encombrée pour ne pas conduire à l'adduit silylé inerte $[BaseSiMe_3]Cl$. Des calculs thermodynamiques par DFT, décrits ci-dessous, permettront de sonder l'aptitude des bases à favoriser soit le processus d'hydrogénolyse, soit une substitution nucléophile sur les chlorosilanes (*Figure III-8*).

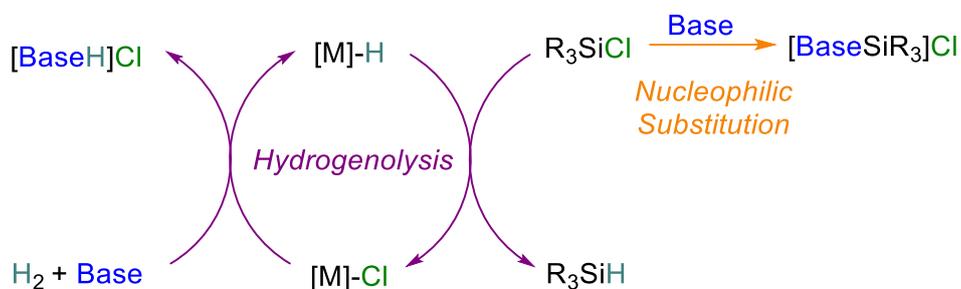


Figure III-8 Mécanisme simplifié de l'hydrogénolyse et de la substitution nucléophile des chlorosilanes

Les valeurs d'enthalpies libres ΔG (*Figure III-9*) les plus élevées sont trouvées pour l'amine NEt_3 en accord avec l'absence de réactivité constatée expérimentalement (*Tableau III-1, Entrée 1*). L'augmentation du pK_a de la base favorise bien l'hydrogénolyse de Me_3SiCl comme en témoigne la diminution de ΔG_1 de $-0,3$ à $-3,1$ $kcal.mol^{-1}$ en passant de l'amidine DBU au phosphazène BTPP. Bien que l'hydrogénolyse des chlorosilanes avec la guanidine MeTBD soit légèrement endergonique ($0,3$ $kcal.mol^{-1}$), la réaction est rendue possible par la précipitation du sous-produit $[MeTBDH]Cl$. La guanidine TBDH présente un comportement très différent des autres bases. Les deux réactions sont thermodynamiquement favorables, la valeur la plus négative de ΔG_1 peut être liée à la grande stabilité de $[TBDH_2]Cl$.^[17] Cependant, l'absence de production de Me_3SiH avec TBDH peut s'expliquer par une différence de ΔG trop faible ou par un manque de solubilité de $[TBDHSiMe_3]Cl$ qui a rapidement précipité dans le benzène deutéré. Pour les autres bases, la formation de l'adduit silylé $[BaseSiMe_3]Cl$ est défavorisée thermodynamiquement, avec des valeurs de ΔG_2 allant de $8,9$ à $16,9$ $kcal.mol^{-1}$, probablement à cause d'interactions stériques défavorables. Enfin, la prise en compte de l'agrégation de paires d'ions, telle que la formation du dimère $([BaseH]Cl)_2$, n'a que très peu d'influence sur les valeurs obtenues dans cette étude (*vide infra, Partie expérimentale - III. 4. 3.*).

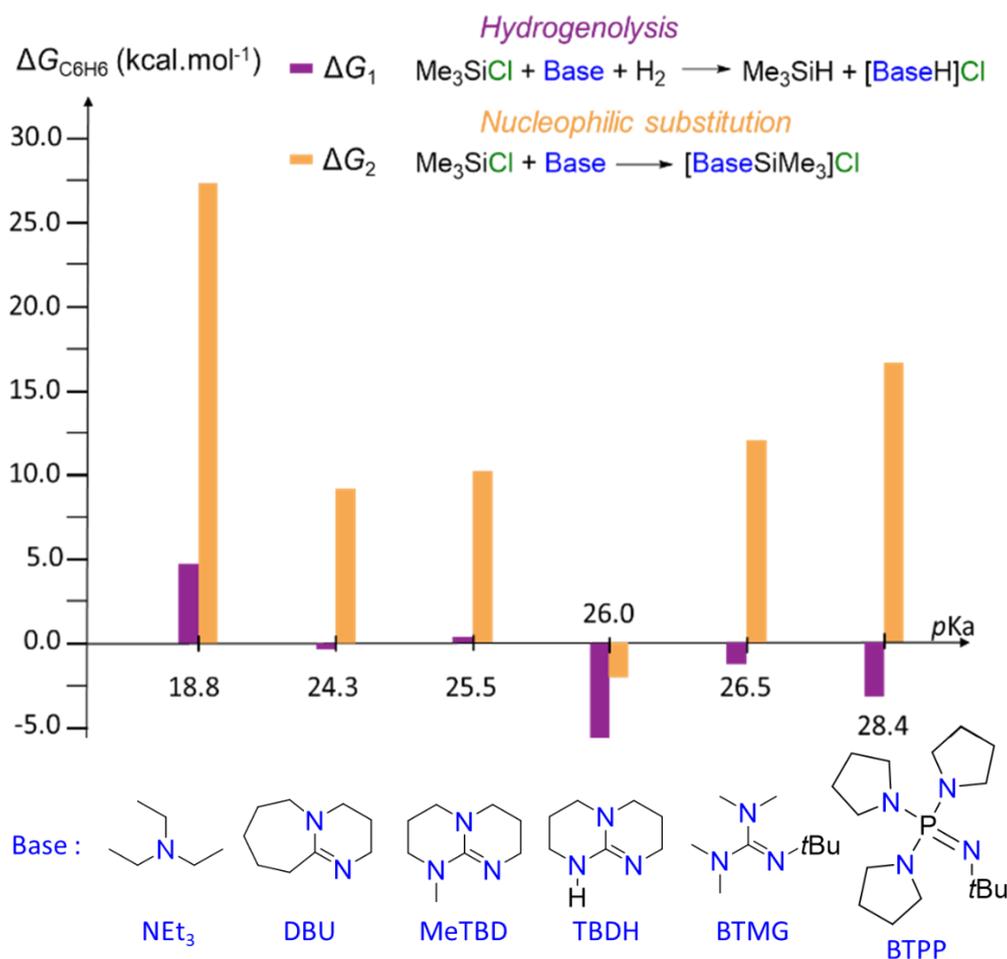


Figure III-9 Diagramme représentant les bilans d'enthalpies libres (kcal.mol⁻¹) des réactions d'hydrogénolyse ΔG_1 (violet) et de substitution nucléophile ΔG_2 (orange) en fonction du $pK_{a_{\text{MeCN}}}$ des bases. Paramètres des calculs DFT : PBE0-D3/6-311+G (d, p) (en utilisant le modèle SMD pour tenir compte des effets de solvants: benzène)

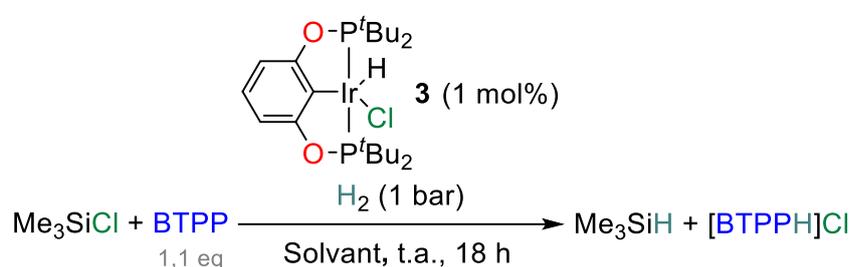
Les résultats expérimentaux et théoriques sont cohérents et montrent que la guanidine BTMG et le phosphazène BTTP sont les bases les plus appropriées pour l'hydrogénolyse de Me_3SiCl en Me_3SiH . Une grande différence $\Delta G_1 - \Delta G_2$ est obtenue dans ces deux cas, ce qui montre que ces bases favorisent thermodynamiquement l'hydrogénolyse plutôt que la substitution nucléophile avec la formation délétère de l'adduit silylé $[\text{BaseSiMe}_3]\text{Cl}$.

II. 2. Influence du solvant

Les résultats précédents soulignent que la formation voire la précipitation du sous-produit $[\text{BaseH}]\text{Cl}$ constitue la force motrice de l'hydrogénolyse (*vide supra*, II. 1). Sa solubilité étant fortement liée à la nature du solvant, nous avons étudié l'influence de certains solvants polaires et apolaires vis-à-vis de l'hydrogénolyse des chlorosilanes (Tableau III-2). Sous une atmosphère de H_2 , le chlorotriméthylsilane Me_3SiCl en présence du phosphazène BTTP (1,1 eq) et du catalyseur **3** (1 mol%) a été réduit en triméthylsilane Me_3SiH avec un faible rendement spectroscopique de 18 % dans le benzène deutéré (Tableau III-2, Entrée 1). L'utilisation du toluène ou du THF, à la place

de ce solvant, a diminué légèrement les rendements (13 et 17 %, respectivement) (*Tableau III-2, Entrées 2 et 3*). Une conversion élevée de 56 % avec d'excellents rendement et sélectivité en Me₃SiH (56 et 99 %) a été obtenue dans le dichlorométhane deutéré. Sous une pression de 5 bar de H₂, le rendement spectroscopique en Me₃SiH est devenu quasi-quantitatif (98 %) (*Tableau III-2, Entrées 4 et 5*). Enfin, dans les solvants deutérés plus polaires tels que le *N,N*-diméthylformamide DMF, le diméthylsulfoxyde DMSO ou encore l'acétonitrile, de faibles taux de conversion ont été obtenus et Me₃SiH n'a été observé que dans CD₃CN, en faible quantité (4 %) (*Tableau III-2, Entrées 6-8*). Les analyses RMN ont révélé, dans ces solvants, la formation de grandes quantités d'adduits silylés solubles [BTPPSiMe₃]Cl, vraisemblablement à l'origine de ces faibles performances.

Tableau III-2 Influence du solvant sur l'hydrogénolyse des chlorosilanes



Entrée	Solvant	ϵ^a	Conv. ^b (%)	Rendement (sélectivité) ^b (%)
1	C ₆ D ₆	2.3	23	18 (78)
2	Tol- <i>d</i> ₈	2.4	15	13 (89)
3	THF- <i>d</i> ₈	7.6	17	17 (99)
4	CD ₂ Cl ₂	8.9	56	56 (99)
5 ^c	CD ₂ Cl ₂	8.9	99	98 (99)
6	CD ₃ CN	36.6	12	4 (30)
7	DMF- <i>d</i> ₇	38.3	18	0 (0)
8	DMSO- <i>d</i> ₆	46.7	9	0 (0)

Dans un tube RMN *Wilmad* ou *New Era* : 0,10 mmol de Me₃SiCl, 0,11 mmol de BTPP, 1 μmol de **3**, 1 bar de H₂, 0,5 mL de solvant, t.a. ^a ϵ est la constante diélectrique de ces solvants (non deutérés). ^bLes conversions (conv.), rendements et sélectivités (rendements / conversions) ont été déterminés par intégration des signaux RMN ¹H de la région R₃Si- par rapport à l'étalon interne (1,3,5-triméthylbenzene). ^c5 bar de H₂ ont été utilisés.

Comme lors de l'hydrogénolyse des triflates de silyles (*vide supra, Chapitre I - III. 2.*), l'adduit H₂ **7** est le seul complexe détecté lors de la catalyse et jusqu'à son terme. Il s'agit donc également de l'état dormant de cette réaction. Lorsque le complexe dihydrure **1** est utilisé à la place de **3**, un rendement quasi-identique en hydrosilane Me₃SiH est obtenu et ce, avec le même état dormant **7** (*vide infra, Partie expérimentale - III. 1. 3.*).

II. 3. Étendue de la réaction

À la suite de ces résultats, la nouvelle méthode d'hydrogénolyse (Tableau III-2, Entrée 5) a été étendue au chlorotriéthylsilane Et_3SiCl et au dichlorodiméthylsilane Me_2SiCl_2 (Figure III-10). La conversion de Et_3SiCl avec le phosphazène BTPP s'est avérée plus difficile que pour son analogue méthyle puisque 40 h ont été nécessaires pour obtenir l'hydrosilane correspondant Et_3SiH avec un rendement spectroscopique de 59 % (Figure III-10a). Cette tendance est en accord avec les observations des groupes de Shimada^[1,2] et Schneider,^[4] et de nos résultats sur les triflates de silyles (vide supra, Chapitre I - III. 2.), où un fort encombrement stérique du substrat conduit à des temps de réaction plus longs.

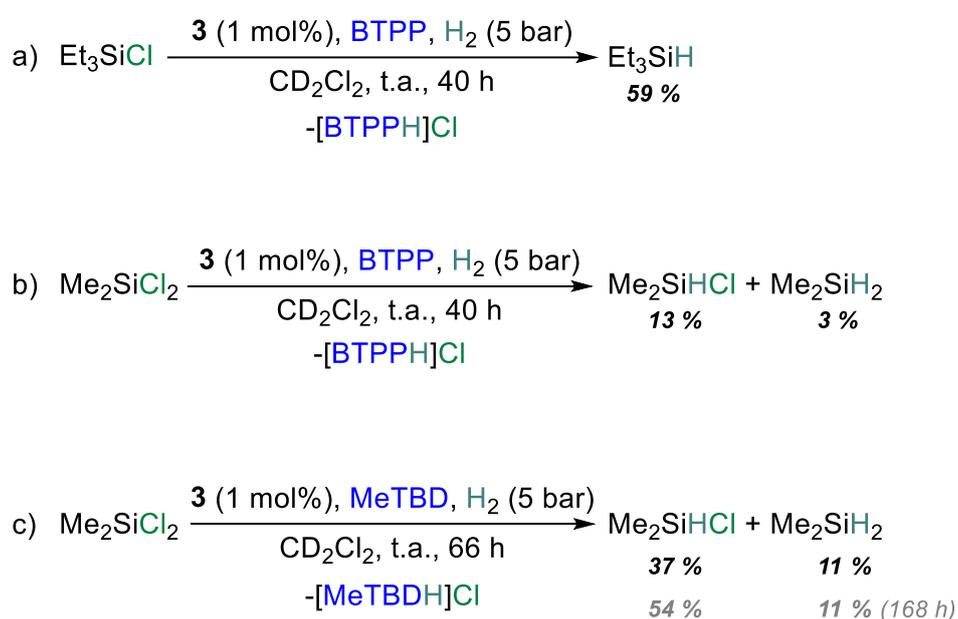


Figure III-10 Hydrogénolyse des chlorosilanes Et_3SiCl et Me_2SiCl_2 catalysée par **3**. Les rendements spectroscopiques en hydrosilanes sont donnés en %

De manière plus surprenante, le dichlorodiméthylsilane Me_2SiCl_2 , plus électrophile^[18] que Me_3SiCl , est moins réactif dans nos conditions. Un mélange de Me_2SiHCl (13 %) et Me_2SiH_2 (3 %) a été obtenu après 40 h de réaction (Figure III-10b). Ce résultat peut être corrélé à l'hydrogénolyse des triflates de silyles par le catalyseur carbénique d'iridium de Shimada qui s'est révélée également plus lente pour le ditriflate de diméthylsilyle $\text{Me}_2\text{SiOTf}_2$ (7 jours contre 8 h pour Me_3SiOTf).^[11] Ces faibles rendements en hydrosilanes démontrent que l'hydrogénolyse des dialkylchlorosilanes doit être ré-optimisée. Le remplacement du phosphazène BTPP par la guanidine MeTBD a permis une conversion plus élevée de Me_2SiCl_2 de 48 % avec la formation de Me_2SiHCl comme produit principal (37 %). Après une semaine de réaction, le rendement spectroscopique en Me_2SiHCl a été de 54 % (Figure III-10c). À noter qu'aucune trace des adduits silylés $[\text{BaseSiClMe}_2]\text{Cl}$ n'a été détectée par RMN ^1H . Ces résultats mettent en évidence la formation majoritaire d'espèces hydro-chlorosilane

R_2SiHCl à partir de dichlorosilane R_2SiCl_2 dans des conditions de réduction douces tandis que le produit de sur-réduction R_2SiH_2 est le produit majoritaire avec l'utilisation d'agents réducteurs forts tels que $LiAlH_4$.^[19] Enfin, les tentatives d'hydrogénolyse de chlorotriphénylsilane n'ont pas été concluantes et seules des traces d'hydrosilanes ont pu être observées après plusieurs jours de réaction.

II. 4. Étude mécanistique : implication d'un trihydrure d'iridium anionique

II. 4. 1. Réactions stœchiométriques

Pour mieux comprendre le mécanisme de l'hydrogénolyse catalytique des chlorosilanes, nous nous sommes intéressés aux complexes d'iridium pouvant se former à partir de l'espèce hydrido-chloro **3** (Figure III-11). Les spectres RMN 1H et $^{31}P\{^1H\}$ de **3** n'ont pas été modifiés par l'ajout du chlorosilane Me_3SiCl ou du phosphazène BTPP. Le complexe **3** a cependant été converti en 1 h en l'adduit H_2 dihydrure **7** (81 % de rendement spectroscopique), lorsqu'il est traité avec le phosphazène BTPP sous 5 bar de H_2 (Figure III-11a). Pour ce qui est du transfert d'hydrure, les complexes **1**, **3** ou encore **7** n'ont pas réagi pas avec des quantités stœchiométriques de Me_3SiCl (Figure III-11b et c).

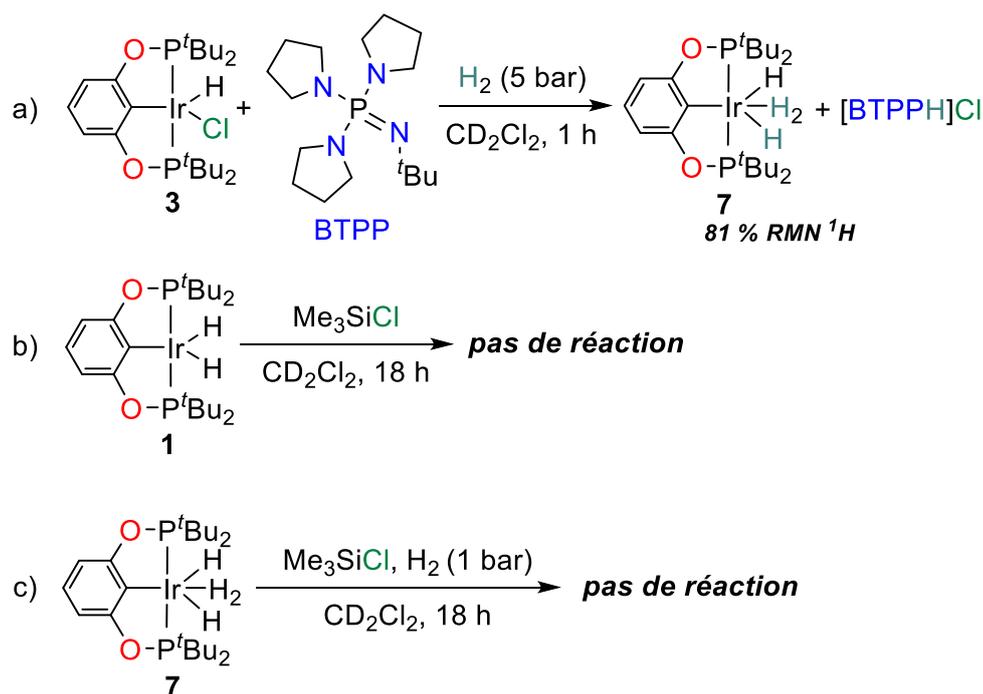


Figure III-11 Activation de H_2 et tentative de transfert d'hydrure par les complexes **1**, **3**, et **7**

Nous avons alors considéré la formation d'espèces plus réactives, à partir de ces complexes d'iridium. En 2004, Brookhart^[20] a décrit la possibilité de générer une espèce trihydrure anionique $[(^{\text{Bu}}\text{POCOP})\text{IrH}_3]\text{Na}$ (**12**) en traitant le complexe hydrido-chloro **3** avec de l'hydrure de sodium NaH

dans le THF deutéré (*Figure III-12*). Nous avons reproduit cette réaction et ainsi obtenu le complexe **12**.

Brookhart, 2004

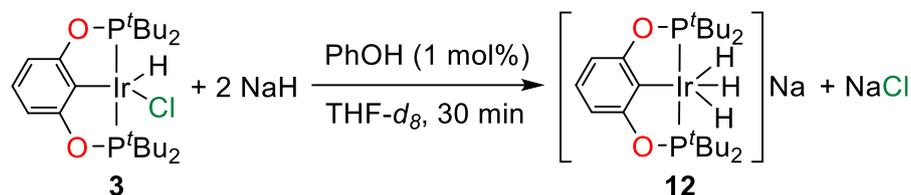
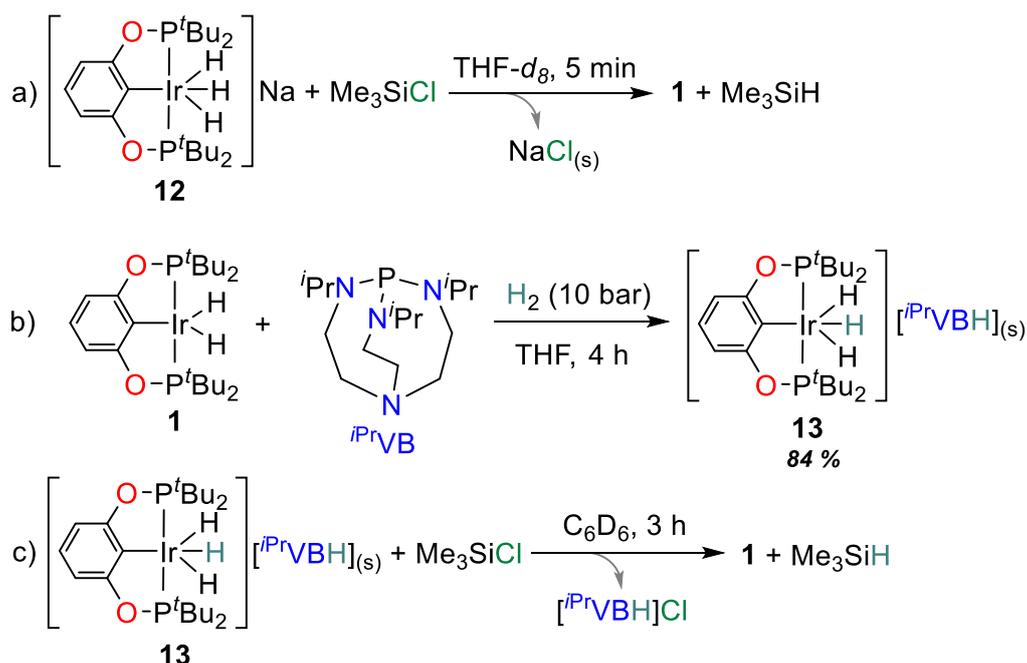


Figure III-12 Formation d'un trihydruire d'iridium anionique décrite par Brookhart

Lors de l'ajout du chlorosilane Me_3SiCl sur le trihydruire **12**, un précipité a immédiatement été obtenu (*Figure III-13a*). L'analyse par RMN ^1H a alors montré la formation quantitative de Me_3SiH , le précipité correspondant logiquement au sous-produit NaCl . Les tentatives de génération d'espèces telles que **12** à partir de **1** ou **3** en utilisant le phosphazène BTPP et H_2 n'ont conduit à aucune réaction.



*Figure III-13 Formation et réactivité des complexes anioniques trihydruires **12** et **13***

Cependant, l'utilisation d'une base plus forte telle que celle de Verkade $^{\text{Pr}}\text{VB}$ ($\Delta\text{p}K_{\text{aMeCN}} = 5$) sur le dihydruire **1** sous 10 bar de H_2 dans le THF a immédiatement conduit à un dépôt blanc (*Figure III-13b*). Ce solide a été isolé avec un rendement de 84 % et a été caractérisé par RMN dans l'acétonitrile deutéré comme le trihydruire $[(^{\text{Bu}}\text{POCOP})\text{IrH}_3][^{\text{Pr}}\text{VBH}]$ (**13**). Ce dernier a également pu être obtenu en une seule étape à partir du complexe hydrido-chloro **3** en utilisant deux équivalents de base. Le trihydruire d'iridium anionique **13** présente des signaux de RMN ^1H similaires à ceux de son analogue

sodique **12**.^[20] L'ajout du chlorosilane Me_3SiCl sur le trihydruire **13** dans le benzène deutéré a conduit à la formation quantitative de l'hydrosilane Me_3SiH après 4 h de réaction à température ambiante (Figure III-13c). Ce complexe **13** n'est cependant pas stable dans le dichlorométhane deutéré et est rapidement transformé en complexe hydrido-chloro **3**. Des traces de chlorométhane partiellement deutéré CD_2HCl ont d'ailleurs été observées. Cependant si une solution de CD_2Cl_2 contenant le chlorosilane Me_3SiCl ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) est additionnée sur le solide **13**, l'hydrosilane Me_3SiH est obtenu avec un rendement spectroscopique d'environ 50 %. Lorsque Me_3SiH est mis en présence du dihydruire **1**, des espèces minoritaires telles que $(^{\text{tBu}}\text{POCOP})\text{IrH}_2(\text{HSiMe}_3)$ (**14**) ou $(^{\text{tBu}}\text{POCOP})\text{IrH}(\text{SiMe}_3)$ (**15**) sont formées (Figure III-14). Ces résultats coïncident avec ceux d'Oestreich^[21] pour la réaction entre le dihydruire **1** et l'hydrosilane Et_3SiH (*vide supra*, Chapitre I - II.).

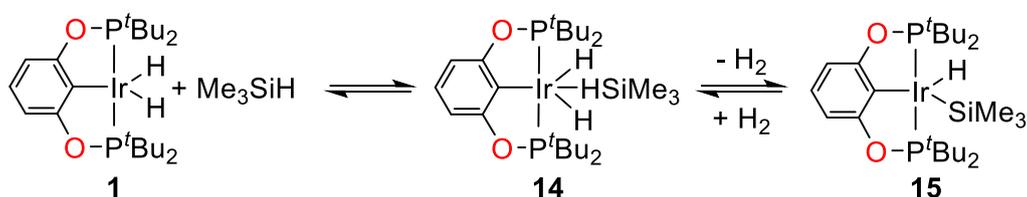


Figure III-14 Équilibres proposés entre le dihydruire **1** et l'hydrosilane Me_3SiH

En conclusion, bien qu'aucune espèce trihydruire anionique n'ait été détectée dans nos expériences catalytiques, une telle espèce pourrait correspondre à un intermédiaire formé par déprotonation de **7** avec une base forte telle que BTPP. Cette hypothèse est soutenue par la forte capacité de ces complexes trihydrures anioniques **12** et **13** à transférer leur hydruire au chlorosilane. Il s'agirait alors du premier exemple de complexe trihydruire d'iridium anionique impliqué dans une réaction d'hydrogénation catalytique.

II. 4. 2. Calculs théoriques par DFT

Des calculs DFT ont été effectués pour obtenir de plus amples informations sur le mécanisme de l'hydrogénolyse des chlorosilanes. Il s'agit, en particulier, de tester l'hypothèse du trihydruire d'iridium anionique comme espèce clé pour le transfert d'hydruire. Dans un premier temps, l'activation de H_2 par le complexe hydrido-chloro **3** qui donne le dihydruire **1** en présence du phosphazène BTPP a été étudiée (*vide supra*, Figure III-11a), notamment pour tester la robustesse des calculs (Figure III-15). Les valeurs d'enthalpies libres sont données par rapport à **1**, Me_3SiCl , BTPP et H_2 . En accord avec l'expérience, le bilan d'enthalpies libres de cette réaction d'hydrogénolyse de liaison Ir-Cl est favorable ($-2,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). La coordination de H_2 sur **3** opère *via* l'état de transition TS_{3-16} ($\Delta G^\ddagger = +5,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) donnant **16** ($\Delta G = +4,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). La formation d'un isomère **17** où H_2 se coordine en *trans* vis-à-vis du cycle aromatique du ligand $^{\text{tBu}}\text{POCOP}$ est

également considérée. Une telle étape révèle un état de transition bien plus haut en énergie TS₃₋₁₇ ($\Delta G^\ddagger = +23,0$ kcal.mol⁻¹) qui la rend peu probable (Figure III-15, lignes grises). L'activation de H₂ assistée par le phosphazène BTPP repose sur une barrière énergétique élevée de +24,9 kcal.mol⁻¹ (TS₁₆₋₁₈) qui conduit à la paire d'ions **18** ($\Delta G = -2,9$ kcal.mol⁻¹). Enfin, la régénération du dihydruure **1** est relativement facile et se déroule *via* l'état de transition TS₁₅₋₁ ($\Delta G^\ddagger = +18,5$ kcal.mol⁻¹) avec la libération concomitante du chlorure de phosphazénium [BTPPH]Cl. Pour ce chemin réactionnel, un intervalle énergétique de 22,7 kcal.mol⁻¹ défini par TS₁₆₋₁₈ et **7** est obtenu. Cette valeur est cohérente par rapport aux conditions de la réaction (5 bar de H₂, t.a., 1 h ; *vide supra*, Figure III-11a).

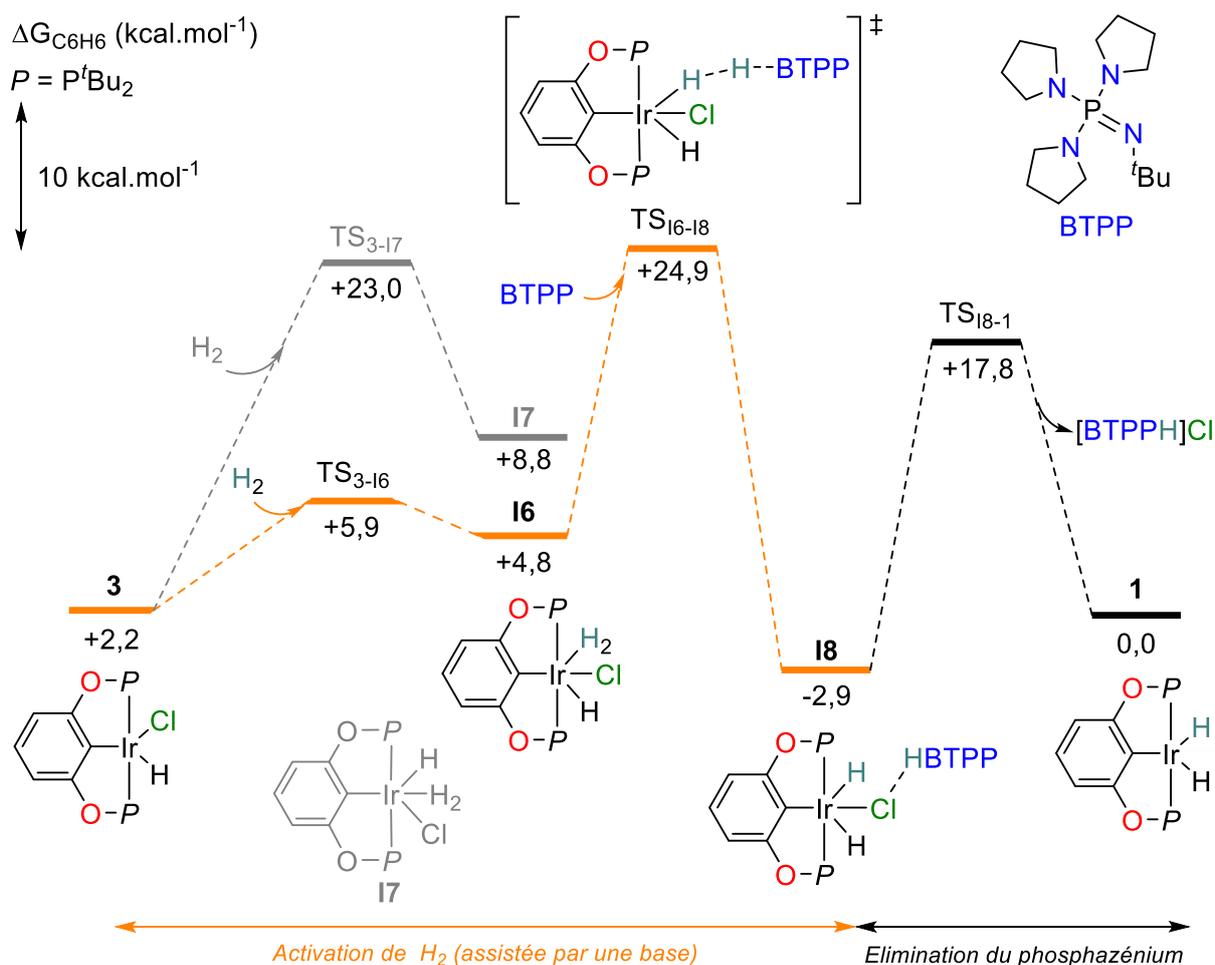


Figure III-15 Chemins réactionnels calculés pour l'activation de H₂ à partir du complexe **3**. Les valeurs d'enthalpies libres sont données par rapport à **1**, Me₃SiCl, BTPP et H₂. Paramètres des calculs DFT : Gaussian 16 Rev. C01, PBE0-D3/Def2-TZVP (Ir), 6-311+G(d,p) (Si, H « mobiles »), 6-31G(d) (autres atomes), SMD (solvant : dichlorométhane) suivi d'un simple point avec les paramètres : ORCA 4.2.1, ω B97M-V/Def2-TZVPP

L'éventuelle formation d'un complexe trihydruure tel que **13** en présence du phosphazène BTPP ainsi que son aptitude au transfert d'hydrure ont ensuite été étudiées (Figure III-16). Le dihydruure **1** se transforme rapidement en **7** sous H₂ (TS₃₋₁₆ : $\Delta G^\ddagger = +9,8$ kcal.mol⁻¹, $\Delta G = -5,0$ kcal.mol⁻¹). Une déprotonation de **7** avec BTPP conduisant au trihydruure **19** nécessite une énergie d'activation de +22,2 kcal.mol⁻¹ par rapport à **1** (TS₇₋₁₉ : $\Delta \Delta G^\ddagger = +27,2$ kcal.mol⁻¹, $\Delta \Delta G = -2,6$ kcal.mol⁻¹). Cette

valeur est relativement élevée mais la formation du trihydruire **19** reste plausible. Le transfert d'hydruire de **19** à Me_3SiCl fournit l'adduit silane **14** avec la libération concomitante du chlorure de phosphazénium $[\text{BTPPH}]\text{Cl}$. Cette étape est $19,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ plus élevée en énergie que **1** (TS_{19-14} : $\Delta\Delta G^\ddagger = +22,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G = +2,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et suit un mécanisme de type $\text{S}_\text{N}2$ *via* l'hydruire en *trans* du cycle aromatique du ligand $^t\text{BuPOCOP}$. Le dihydruire **1** est ensuite régénéré par la décoordination de l'hydrosilane, refermant ainsi un cycle catalytique (TS_{18-1} : $\Delta\Delta G^\ddagger = +13,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G = -0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cette réaction d'hydrogénolyse est exergonique et possède un bilan d'enthalpies libres global de $-3,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($\text{Me}_3\text{SiCl} + \text{H}_2 + \text{BTPP} \rightarrow \text{Me}_3\text{SiH} + [\text{BTPPH}]\text{Cl}$). L'intervalle énergétique de ce cycle catalytique est de $27,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et est défini par **7** et l'activation de H_2 (TS_{7-19}). Cette valeur est légèrement élevée par rapport aux conditions de la réaction (5 bar de H_2 , t.a., 18 h). L'intermédiaire le plus bas correspond à **7** ce qui est en accord avec l'expérience où ce complexe est observé comme état dormant. L'activation de H_2 est donc l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.

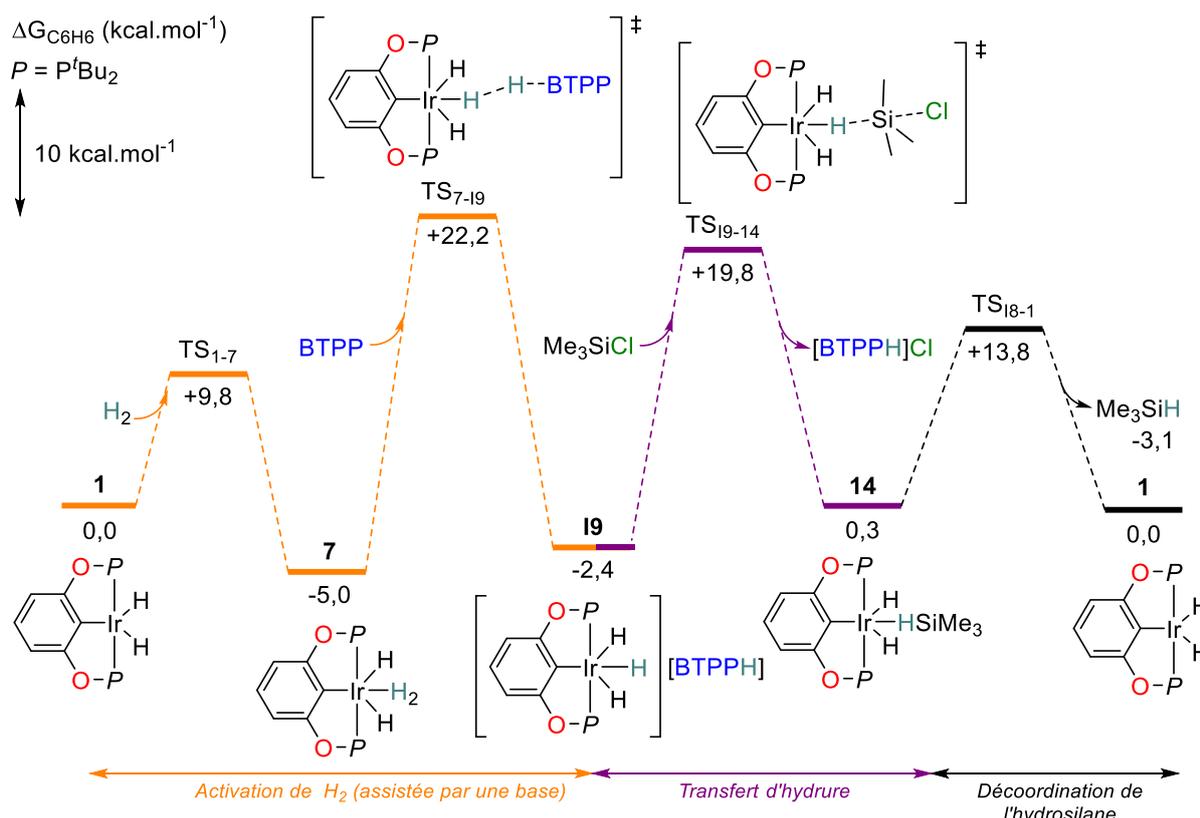


Figure III-16 Chemin réactionnel calculé le plus probable pour l'hydrogénolyse des chlorosilanes. Les valeurs d'enthalpies libres sont données par rapport à **1**, Me_3SiCl , **BTPP** et H_2 . Paramètres des calculs DFT: Gaussian 16 Rev. C01, PBE0-D3/Def2-TZVP (Ir), 6-311+G(d,p) (Si, H « mobiles »), 6-31G(d) (autres atomes), SMD (solvant : dichlorométhane) suivi d'un simple point avec les paramètres : ORCA 4.2.1, $\omega\text{B97M-V/Def2-TZVP}$

Les énergies (ΔG) de différents transferts d'hydrures des complexes **1** ou **19** vers Me_3SiCl ont été calculées, notamment pour vérifier l'implication d'un trihydruure d'iridium anionique (Figure III-17). L'hypothèse du dihydruure **1** comme espèce active semble très peu probable au regard des très hautes valeurs obtenues pour l'intermédiaire **110** (+32,2 kcal.mol⁻¹) ou l'état de transition $\text{TS}_{1-\text{Si}}$ (+37,1 kcal.mol⁻¹) provenant respectivement de mécanismes de type $\text{S}_{\text{N}}2$ ou $\text{S}_{\text{N}}i$ (Figure III-17a et b). Par rapport à l'état de transition TS_{19-14} (Figure III-16), le transfert d'un des autres hydrures (en *cis* l'un de l'autre) de **19** semble également peu probable, celui-ci étant situé 6,8 kcal.mol⁻¹ plus haut en énergie que le TS_{19-14a} (Figure III-17c et d).

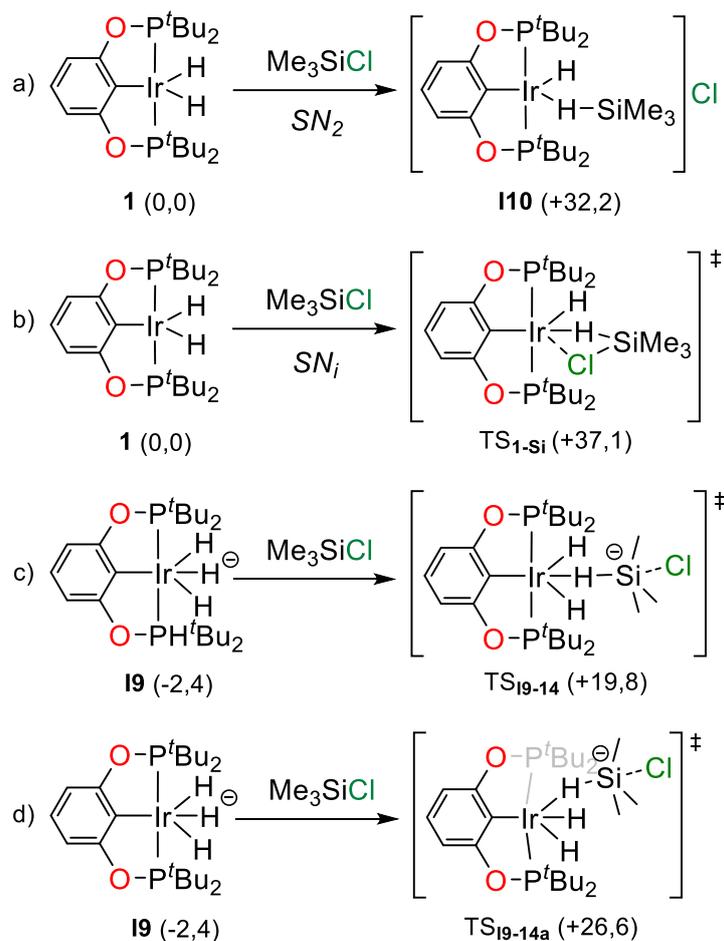
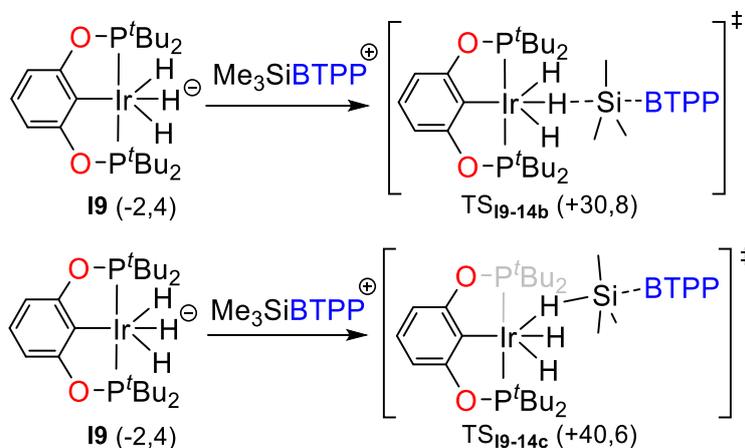


Figure III-17 Transferts d'hydrures vers Me_3SiCl calculés pour les complexes **1** et **19**. Les valeurs d'enthalpies libres sont données par rapport à **1**, Me_3SiCl , BTPP et H_2 . Paramètres des calculs DFT: Gaussian 16 Rev. C01, PBE0-D3/Def2-TZVP (Ir), 6-311+G(d,p) (Si, H « mobiles »), 6-31G(d) (autres atomes), SMD (solvant : dichlorométhane) suivi d'un simple point avec les paramètres : ORCA 4.2.1, $\omega\text{B97M-V/Def2-TZVPP}$

Notre étude expérimentale suggérant l'absence de réactivité des adduits silylés $[\text{BaseSiMe}_3]\text{Cl}$, des transferts d'hydrures de **19** vers le phosphazénium silylé BTPPSiMe_3^+ ont également été considérés (Figure III-18). Les valeurs d'enthalpies libres des états de transition TS_{19-14b} et TS_{19-14c} sont nettement plus élevées (+30,8 et +40,6 kcal.mol⁻¹ respectivement) que celles de leur homologue avec Me_3SiCl comme accepteur d'hydrure TS_{19-14} et TS_{19-14a} (+19,8 et +26,6 kcal.mol⁻¹

respectivement ; *Figure III-17c et d*). Ces résultats théoriques confortent donc les résultats expérimentaux et suggèrent que les hydrosilanes sont formés par réduction de liaisons Si–Cl et non de liaisons Si–N provenant d’un éventuel adduit silylé.



*Figure III-18 Transferts d'hydrures de **19** vers le phosphazénium silylé BTTPSiMe_3^+ . Les valeurs d'enthalpies libres sont données par rapport à **1**, Me_3SiCl , BTTP et H_2 . Paramètres des calculs DFT: Gaussian 16 Rev. C01, PBE0-D3/Def2-TZVP (Ir), 6-311+G(d,p) (Si, H « mobiles »), 6-31G(d) (autres atomes), SMD (solvant : dichlorométhane) suivi d'un simple point avec les paramètres : ORCA 4.2.1, $\omega\text{B97M-V/Def2-TZVPP}$*

De plus, des réactions d'hydrogénolyse ont été effectuées avec D_2 et H_2 . Un effet isotopique cinétique (KIE) de $1,26 (\pm 0,14)$ a été mis en évidence (*vide infra*, *Partie expérimentale - III. 3.*). Celui-ci est proche des valeurs théoriques de 1,30 avec TS_{7-19} comme état cinétiquement déterminant (*vide infra*, *Partie expérimentale - III. 4. 5.*) et conforte donc l'implication du trihydrure anionique **19** dans le mécanisme de la réaction.

Le cycle catalytique présenté en *Figure III-19* résume le mécanisme probable issu des résultats expérimentaux et théoriques. La réduction du complexe hydrido-chloro **3** en dihydrure **1** via l'activation de H_2 (*décrite Figure III-15*) constitue alors une étape de pré-catalyse. Une molécule de H_2 se coordine au complexe **1** pour former **7**, qui reste visible par RMN ^1H tout au long de la catalyse. L'adduit H_2 dihydrure **7** est déprotoné par la base forte BTTP pour donner le trihydrure anionique **19** qui réagit immédiatement avec Me_3SiCl pour donner l'adduit Me_3SiH du dihydrure (**14**). Enfin, la libération de l'hydrosilane Me_3SiH régénère **1**.

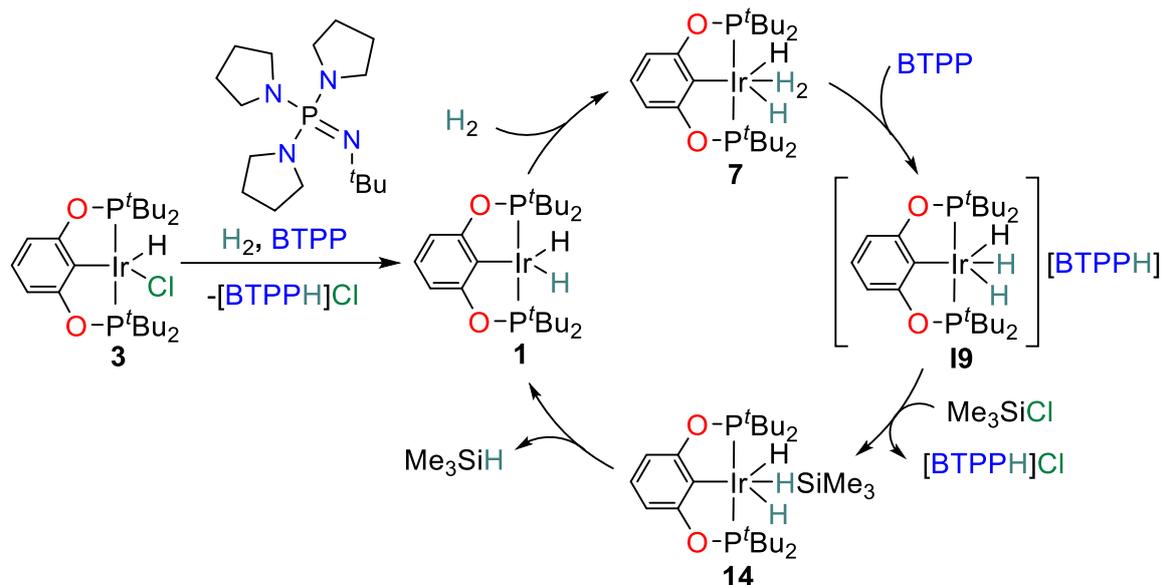


Figure III-19 Cycle catalytique résumant le mécanisme proposé à partir des calculs DFT et les résultats expérimentaux

III. Conclusion et perspectives

Une hydrogénolyse efficace des chlorosilanes (TOF de 5 h^{-1}) sans abstracteur de chlorure, catalysée par les complexes d'iridium de Brookhart a pu être développée, notamment grâce à un choix minutieux de la base. En effet, cette dernière doit être suffisamment forte pour rendre la réaction thermodynamiquement favorable et suffisamment encombrée pour éviter la formation d'adduits silylés inertes. Cette réaction a été difficilement étendue à d'autres chlorosilanes en particulier les dérivés aryls pour lesquels aucune trace d'hydrosilanes n'a été observée. Une ré-optimisation est également nécessaire lorsque l'on passe des séries tri- aux dialkylsilanes. La formation sélective d'un hydro-chlorosilane a tout de même été possible ce qui souligne les conditions douces employées ici. Une étude mécanistique combinant théorie et expérience a permis de mettre en évidence un trihydrure d'iridium anionique comme espèce clé pour le transfert d'hydrure vers les liaisons Si-Cl. La formation d'une telle espèce à partir de H_2 comme seul réducteur a été rendue possible par l'utilisation de « superbases ». Un tel système pourrait être particulièrement intéressant pour des applications en hydrogénation nécessitant la génération catalytique d'espèces à fort potentiel de réduction.

Les métaux nobles représentent une part relativement faible de la croûte terrestre, en particulier l'iridium avec une fraction massique de 0,001 ppm (Figure III-20).^[22,23] À titre de comparaison, cette valeur est 10 fois inférieure à celle du platine. Cette faible abondance rend leur exploitation minière très difficile et rarement viable économiquement, de nombreuses étapes de purification étant nécessaires. Ces différents freins conduisent à des prix très élevés (plusieurs centaines de milliers d'euros par kilogramme pour l'iridium).^[24] La mise en œuvre d'une telle extraction est par ailleurs très polluante et peut poser des problèmes géopolitiques.^[25] De nouvelles mesures environnementales pourraient contribuer à la diminution des stocks disponibles ou à l'augmentation des prix. Les applications industrielles sont rares et se retrouvent majoritairement en chimie fine, pour l'industrie pharmaceutique par exemple.^[23] Dans ce cadre, la découverte d'alternatives à l'utilisation des métaux nobles tels que le ruthénium ou l'iridium pour la synthèse d'hydrosilanes serait particulièrement intéressante.

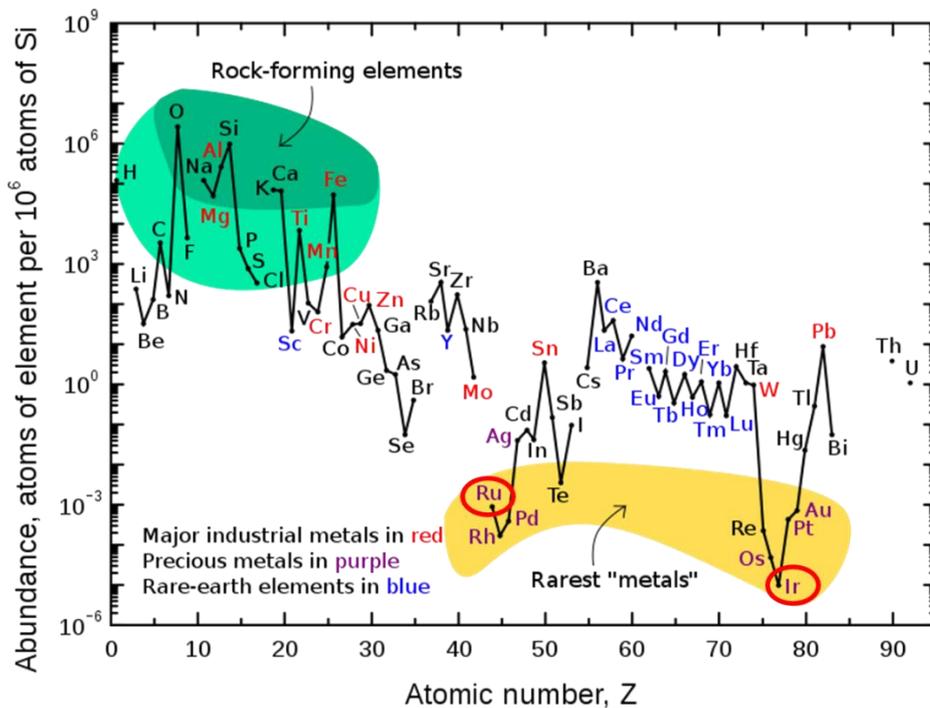


Figure III-20 Abondance des éléments chimiques de la croûte continentale supérieure de la Terre en fonction du numéro atomique.^[22] Le ruthénium et l'iridium ont été mis en évidence par des cercles rouges.

IV. Références

- [1] D. Tsushima, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1532.
- [2] T. Beppu, K. Sakamoto, Y. Nakajima, K. Matsumoto, K. Sato, S. Shimada, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *869*, 75.
- [3] J. M. Aizpurua, C. Palomo, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 475.
- [4] A. Glüer, J. I. Schweizer, U. S. Karaca, C. Würtele, M. Diefenbach, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 13822.
- [5] Ces prix ont été obtenus sur le site de vente du fournisseur *Sigma-Aldrich* (www.sigmaaldrich.com).
- [6] T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds, 2nd Ed.*, Butterworths, **1958**.
- [7] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper, Cambridge, Mass., **1983**.
- [8] A. K. Yudin, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12423.
- [9] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019.
- [10] T. Ishikawa, *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*, Wiley, **2009**.
- [11] R. Schwesinger, *Chimia* **1985**, *39*, 269.
- [12] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1167.
- [13] H. Schmidt, K. Xi, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *578*, 75.
- [14] C. Lensink, S. K. Xi, L. M. Daniels, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3478.
- [15] D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Géro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1982**, *1*, 2085.
- [16] P. B. Kisanga, J. G. Verkade, R. Schwesinger, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5431.
- [17] R. Lee, X. Lim, T. Chen, G. K. Tan, C.-H. Tan, K.-W. Huang, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1560.
- [18] U. Herzog, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 117.
- [19] F. A. Makhmutov, R. N. Mishkin, M. G. Shebarshinova, *Process for Preparation of Methylsilanes by Reduction of Silyl Chlorides with Lithium Aluminum Hydride in Alkylaromatic Solvent*, **2005**, RU2266293.
- [20] I. Göttker-Schnetmann, P. S. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2004**, *23*, 1766.
- [21] T. T. Metsänen, P. Hrobárik, H. F. T. Klare, M. Kaupp, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6912.
- [22] G. B. Haxel, S. Boore, S. Mayfield, *US Geol. Surv.* **2002**, Fact Sheet 087.
- [23] H. Renner, G. Schlamp, D. GmbH, I. Kleinwächter, E. Drost, H. M. Lüscho, D.-H. Ag, P. Tews, P. Panster, M. Diehl, J. Lang, T. Kreuzer, A. Knödler, K. A. Starz, K. Dermann, J. Rothaut, R. Drieselmann, C. Peter, R. Schiele, J. Coombes, M. Hosford, D. F. Lupton, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley, **2000**, pp 1.
- [24] Umicore, **2021**, (<https://pmm.umicore.com/en/prices/iridium>).
- [25] T. E. Graedel, E. M. Harper, N. T. Nassar, P. Nuss, B. K. Reck, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, *112*, 4257.

Chapitre IV - Paires de Lewis frustrées pour l'hydrogénolyse catalytique de triflates de silyles et d'halogénosilanes

Table des matières

I. Introduction : la chimie des paires de Lewis frustrées (FLP).....	93
I. 1. Découverte	93
I. 2. Applications	94
II. Stratégie de synthèse d'hydrosilanes catalysée par des FLP.....	98
III. Résultats et discussion	99
III. 1. Résultats de l'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles.....	99
III. 1. 1. Choix de l'acide de Lewis	99
III. 1. 2. Choix de la base.....	103
III. 1. 3. Influence du solvant.....	104
III. 1. 4. Étendue de la réaction	106
III. 2. Étude mécanistique	107
III. 2. 1. Activation de H ₂	107
III. 2. 2. Transfert d'hydrure.....	110
III. 2. 3. Étude cinétique	111
III. 2. 4. Mécanisme soutenu par des calculs DFT	114
IV. Conclusion et perspectives	116
V. Références	117

I. Introduction : la chimie des paires de Lewis frustrées (FLP)

Les travaux décrits dans ce chapitre ont été réalisés en collaboration avec Albane Fontaine dans le cadre de son stage de master.

I. 1. Découverte

Le principe d'acide ou de base de Lewis est fondamental pour comprendre la réactivité en chimie. Ce terme provient d'une classification des molécules comme accepteuses ou donneuses d'électrons introduite par **Lewis** en 1923.^[1] Ces deux types de molécules réagissent spontanément entre elle pour former un adduit de Lewis. La réaction décrite par **Brown**^[2] en 1942, faisant réagir de la pyridine avec le triméthylborane pour donner un complexe pyridine-borane, est un exemple de formation d'un tel adduit (*Figure IV-1*). Dans cette même étude, le remplacement de la pyridine par la 2,6-lutidine n'a conduit à aucune réaction vis-à-vis du borane. Pour expliquer ce résultat inattendu, les auteurs ont suggéré une gêne stérique entre les groupements méthyles de la lutidine et du borane.

Brown, 1942

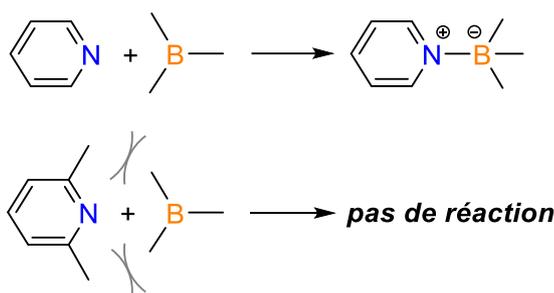


Figure IV-1 Réactivité d'espèces pyridine et borane décrite par Brown^[2]

Ce n'est que bien plus tard que cette absence de réaction a été mise au service de la réactivité. En 1959, **Wittig** a observé, malgré l'absence d'adduit entre le triphénylborane et la triphénylphosphine, que ces deux espèces réagissent avec un benzyne généré *in situ* pour former une espèce zwitterionique (*Figure IV-2*).^[3] La réactivité intrinsèque du couple acide-base de Lewis est donc conservée grâce à la gêne stérique entre les groupements phényles qui empêche la formation d'adduit.

Wittig, 1959

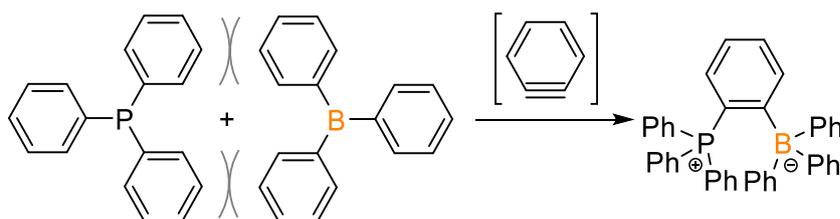
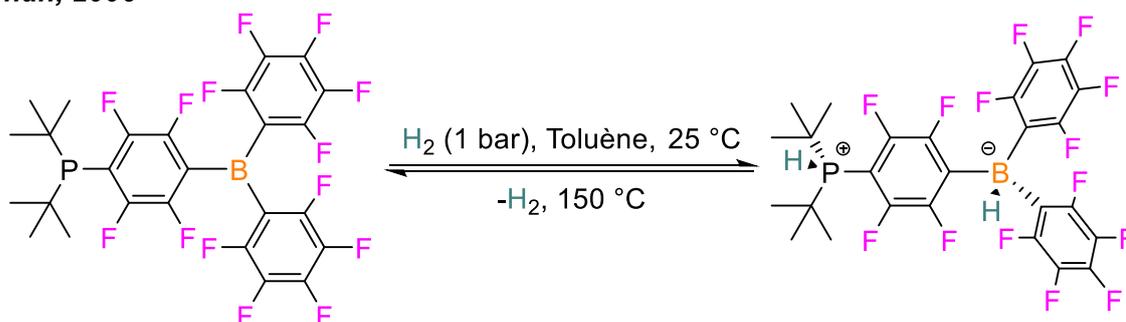


Figure IV-2 Un des premiers exemples de réactivité permise par frustration entre l'acide et la base de Lewis

En 2006, **Stephan** a découvert un composé, possédant uniquement des éléments du groupe principal, capable d'activer H_2 de façon réversible (*Figure IV-3*).^[4] En effet, le phosphine-borane p -(tBu_2P)– C_6F_4 – $B(C_6F_5)_2$ est capable de rompre la liaison H–H du dihydrogène à température ambiante conduisant à un hydruroborate de phosphonium zwitterionique. Un chauffage à 150 °C permet de régénérer l'espèce initiale par libération de H_2 . Un an plus tard, **Stephan**^[5] a présenté une version intermoléculaire de cette réaction avec la *tert*-butylphosphine et le tris(pentafluorophényl)borane $B(C_6F_5)_3$. Des informations sur le mécanisme de l'activation de H_2 par les FLP seront présentées dans la partie dédiée (*vide infra*, III. 2. 1). **Stephan** a alors introduit le terme de « paire de Lewis frustrée » (FLP) pour les couples acide-base de Lewis ne formant pas d'adduit du fait de contraintes stériques. Le premier exemple est particulier car l'acide et la base de Lewis sont liés à la même molécule (intramoléculaire). Dans ce cas, la frustration est non seulement induite par la contrainte stérique mais également par la structure de la molécule.

Stephan, 2006



Stephan, 2007

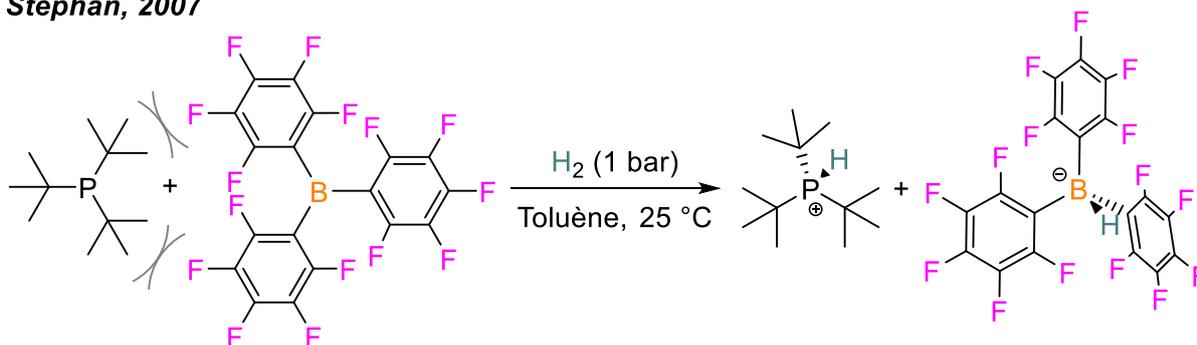


Figure IV-3 Travaux pionniers de Stephan pour l'activation de H_2 par des paires de Lewis frustrées ^[4,5]

I. 2. Applications

Ces résultats ont inspiré de nombreux travaux dans lesquels divers acides et bases de Lewis encombrés ont été utilisés pour former des FLP intra- ou intermoléculaires. Ces systèmes ont permis de catalyser efficacement l'hydrogénation d'une grande variété de fonctions organiques (*Figure IV-4*). Cette découverte remarquable a conduit à des catalyseurs alternatifs pour des réactions jusqu'alors dominées par les métaux de transition.^[6]

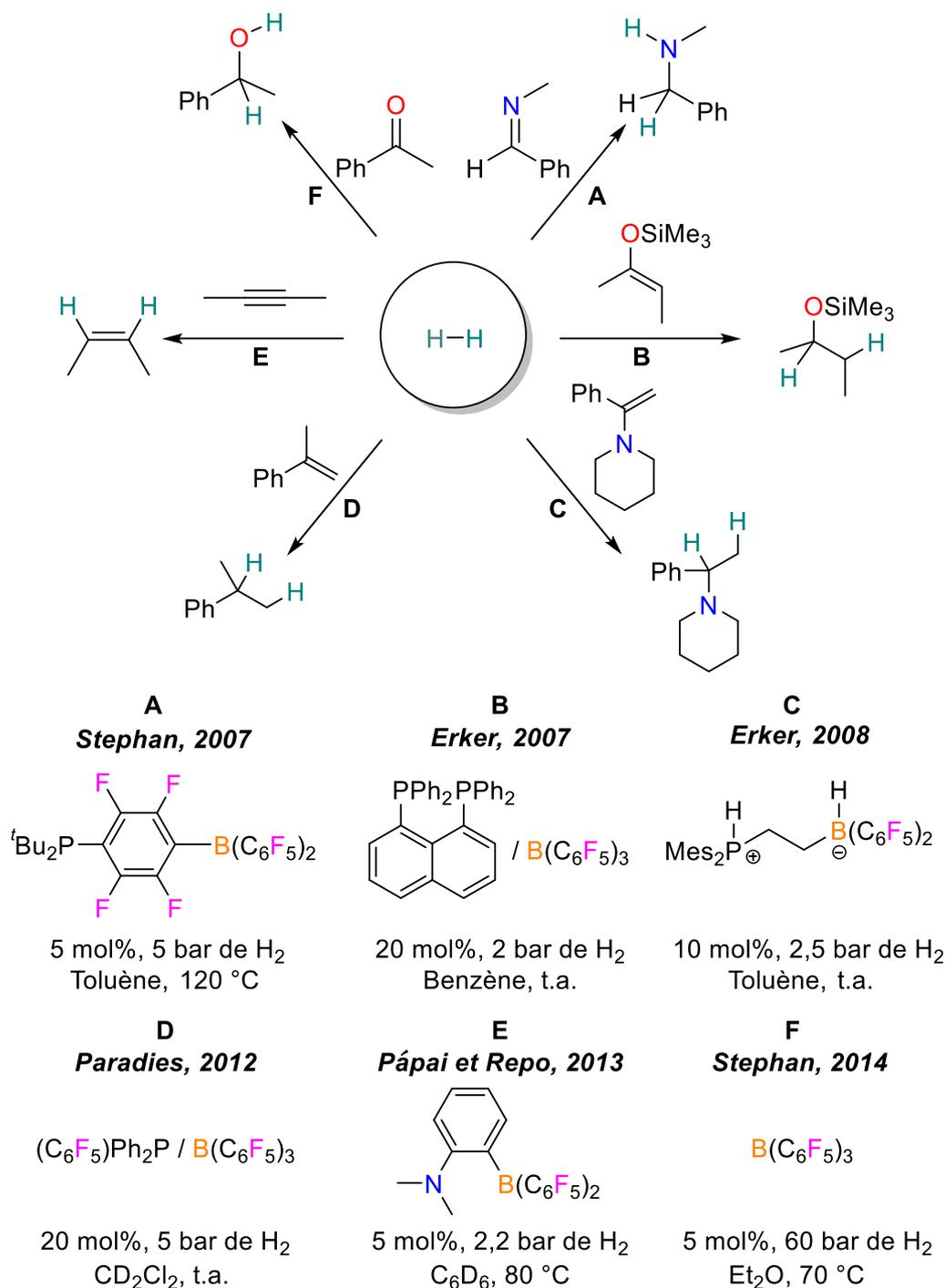


Figure IV-4 Premiers exemples d'hydrogénations catalysées par des paires de Lewis frustrées

Stephan a, par exemple, montré que les imines pouvaient être réduites en leur amine correspondante sous atmosphère de H_2 grâce à une quantité catalytique du phosphine-borane présenté précédemment (5 mol%) (Figure IV-4A).^[7] Le groupe d'**Erker** a étendu cette réactivité aux éthers d'énols silylés^[8] et aux énamines^[9] en utilisant une FLP intermoléculaire combinant une diphosphine avec $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, ou bien une FLP intramoléculaire de nature similaire au premier exemple mais liée par un fragment aliphatique (Figure IV-4B et C). Le groupe de **Paradies** a par la suite décrit l'hydrogénation d'alcènes catalysée par un couple phosphine-borane $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}$ et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.^[10] Dans

ce cas, la réaction passe par la formation d'un carbocation ce qui limite l'étendue de celle-ci aux alcènes activés (par des groupements phényles par exemple) (*Figure IV-4D*). Un an plus tard, **Pápai** et **Repo** ont montré que la FLP intramoléculaire, possédant un groupement arylborane perfluoré comme acide de Lewis et un fragment aniline en position *ortho* comme base de Lewis, permet de catalyser l'hydrogénation d'alcynes (*Figure IV-4E*).^[111] Cette réaction s'est révélée stéréo- et chimiosélective ne conduisant qu'aux alcènes *cis*. Enfin, **Stephan** a décrit l'hydrogénation de cétone catalysée par le $B(C_6F_5)_3$ (*Figure IV-4F*).^[112] Le solvant étheré joue le rôle de base de Lewis dans ce système. L'acide de Lewis n'est pas formellement frustré au sens introduit précédemment car un adduit de Lewis est observé. La formation de ce dernier n'est cependant pas irréversible et l'activation de H_2 reste possible. L'hydrogénation catalytique de cétone sans métal de transition précédemment décrite dans la littérature^[13] a nécessité des conditions dures (150-200 contre 75 °C) limitant l'étendue de cette réaction aux cétones non-énolisables,^[14] ce qui n'est pas le cas avec les FLP. Des fonctions encore plus difficiles à réduire ont pu être hydrogénées par ces systèmes telles que les arènes^[15] ou plus récemment les amides.^[16]

Les paires de Lewis frustrées se sont révélées efficaces pour activer d'autres petites molécules comme CO_2 ,^[17] N_2O ,^[18] SO_2 ,^[19] ou encore CO ^[20] ou NO ^[21] (*Figure IV-5*). Bien qu'initialement dominés par les FLP de type B/P, de nombreux exemples mettant en jeu des FLP de type B/N^[22-27] ou Al/P^[28-33] existent. Cette grande diversité se révèle tout de même relativement restreinte en termes d'acides de Lewis qui sont, pour la plupart, très électrophiles comme le $B(C_6F_5)_3$.

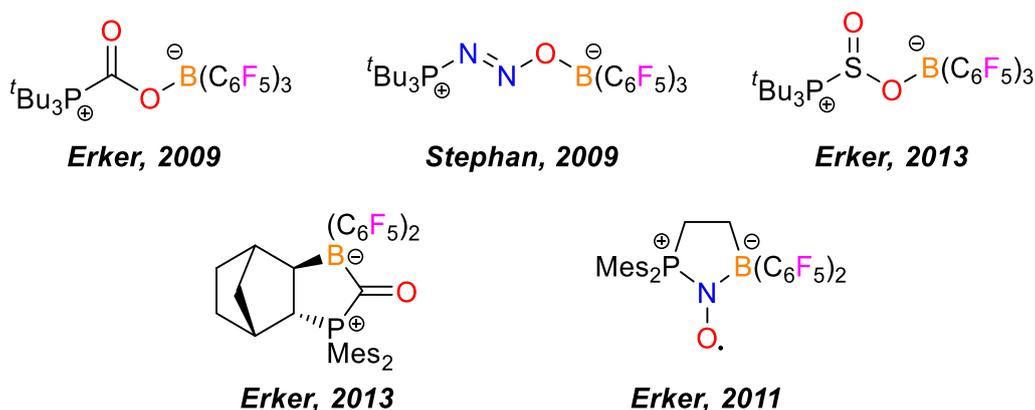


Figure IV-5 Exemples de produits d'activation de petites molécules par les FLP

Outre l'activation de ces petites molécules, il est également possible de les réduire. Ainsi, le produit d'activation de N_2O décrit par **Stephan**^[18] s'est révélé thermiquement (135 °C) ou photochimiquement instable, libérant du diazote avec le complexe phosphoxyde-borane correspondant (*Figure IV-6*).

Stephan, 2009

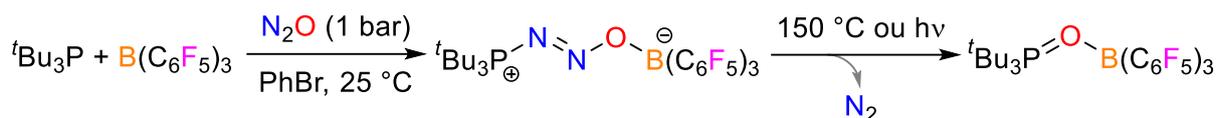


Figure IV-6 Réduction de N_2O par une FLP phosphine / borane

La même année, **O'Hare** a décrit l'utilisation d'une FLP combinant la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (TMP) avec le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ pour la réduction du CO_2 en présence de H_2 (Figure IV-7).^[26] L'activation de ce dernier entraîne la formation du borohydrure $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ pouvant réduire le CO_2 . Un formiate de bore $\text{HCO}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ a alors été obtenu. Dans des conditions plus drastiques (160°C), celui-ci a pu être dismuté en hydroxyde $\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ et en méthanolate $\text{H}_3\text{COB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$.

O'Hare, 2009

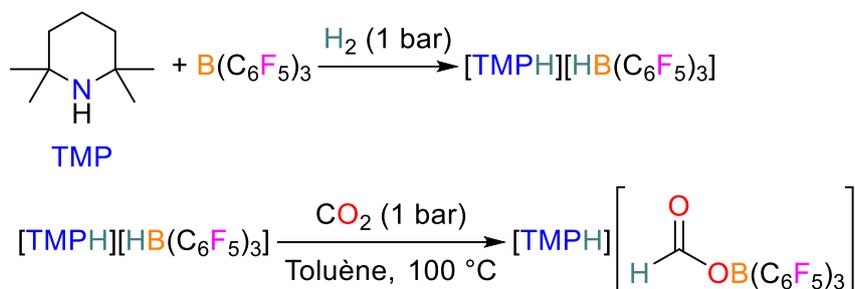


Figure IV-7 Réduction du CO_2 en formiate par une FLP pipéridine / borane

La possibilité de générer des borohydrures, à partir de H_2 , pour les utiliser en tant que réducteur nous a intéressé dans le cadre de l'hydrogénolyse des triflates de silyles et des halogénosilanes. Une telle stratégie pourrait alors permettre de s'affranchir des catalyseurs à base de métaux nobles.

II. Stratégie de synthèse d'hydrosilanes catalysée par des FLP

La partie précédente a souligné l'efficacité des paires de Lewis frustrées pour l'activation de H_2 . Or, cette étape est cruciale pour l'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles et des halogénosilanes. Concernant l'autre étape de cette réaction, un transfert d'hydrure vers les liaisons Si–X (X = OTf, I, Br, Cl) est nécessaire. En combinant les deux étapes énoncées précédemment, un mécanisme peut être proposé pour l'hydrogénolyse de triflate de silyles ou d'halogénosilanes catalysé par une FLP combinant l'acide de Lewis Ar_3B et une base de Lewis (Ar = C_6F_5 par exemple) (Figure IV-8). Ce couple Ar_3B /Base doit permettre l'activation de H_2 pour former la paire d'ion $[Ar_3BH][BaseH]$. Le borohydruure Ar_3BH^- résultant, doit ensuite être capable de transférer son hydrure vers la liaison Si–X pour donner l'hydrosilane désiré. Dans cette proposition, la base doit être introduite dans des proportions stœchiométriques tandis que l'acide de Lewis peut être ajouté en quantité catalytique. On pourrait envisager d'utiliser deux bases : l'une en tant que catalyseur impliqué dans la FLP (Figure IV-8, centre), l'autre en quantité stœchiométrique pour permettre la réaction d'hydrogénolyse (Figure IV-8, droite). Cependant, la mise en œuvre d'un tel système semble plus complexe. Nous avons donc choisi de nous focaliser sur l'utilisation d'une seule base ayant les deux rôles.

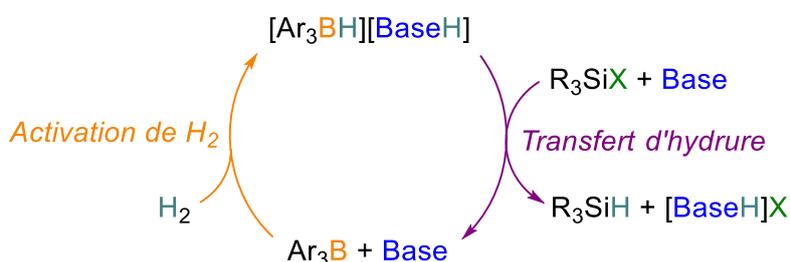
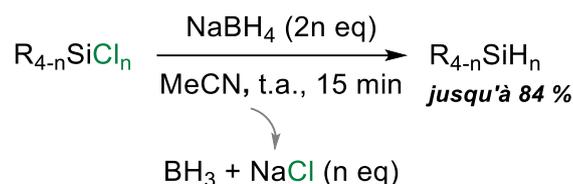


Figure IV-8 Mécanisme proposé pour la stratégie d'hydrogénolyse des Si–X catalysée par des FLP. X = OTf, I, Br, Cl et Ar = C_6F_5 par exemple

En 2016, les travaux de **Nakazawa**^[34] ont montré que les borohydruures sont efficaces pour réduire les chlorosilanes (Figure IV-9). Ainsi une grande variété de chloro-, dichloro- ou trichlorosilanes ont été réduits en leur hydrosilane correspondant en utilisant $NaBH_4$ dans l'acétonitrile à température ambiante. La réaction est très rapide (15 min) et conduit à des rendements modérés à très bons allant de 45 à 84 %. Bien que le borohydruure utilisé dans ces travaux soit très différent des borohydruures vus précédemment dans le cadre des FLP, la preuve qu'une espèce de type $B-H^-$ est capable de réduire une liaison Si–Cl existe. Ceci pourrait, à fortiori, être étendu aux liaisons Si–X (X = OTf, I, Br).

Nakazawa, 2016Figure IV-9 Réduction des chlorosilanes par le borohydrure NaBH₄ (n = 1, 2 ou 3)**III. Résultats et discussion****III. 1. Résultats de l'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles****III. 1. 1. Choix de l'acide de Lewis**

Le triflate de silyle étant le substrat le plus facile à réduire par hydrogénolyse pour la synthèse d'hydrosilanes (*vide supra*, Chapitre II - I. 1. 3.), celui-ci a été sélectionné pour le début de cette étude. Le système décrit par **O'Hare** en 2009^[26] combinant la pipéridine encombrée TMP avec le B(C₆F₅)₃ semble être un bon candidat pour tester l'hydrogénolyse des triflates de silyles catalysée par des FLP. Ainsi, le triflate de triméthylsilyle Me₃SiOTf a été mis en présence de la pipéridine TMP (1,1 eq) et l'acide de Lewis B(C₆F₅)₃ (10 mol%) dans le benzène deutéré à température ambiante sous 10 bar de H₂ (Figure IV-10). Après 20 h de réaction, ce triflate de silyle a été converti en hydrosilane correspondant Me₃SiH avec un rendement spectroscopique (RMN ¹H) de 8%. Bien qu'inférieur à la charge catalytique, ce rendement reste encourageant pour le développement d'une telle réaction.

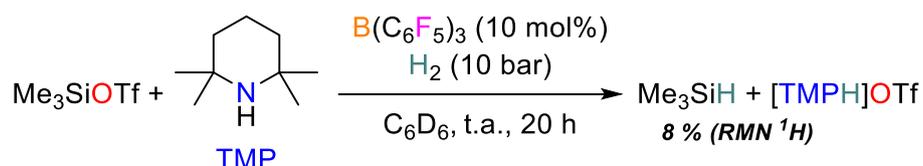


Figure IV-10 Premier test d'hydrogénolyse catalytique de triflates de silyles

Une série de di- ou triarylboranés BPh₃, B(4-F-C₆H₄)₃, B(2-F-C₆H₄)₃, B(2,6-F₂-C₆H₃)₃, HB(C₆F₅)₂ (borane de Piers), B(C₆F₅)₃ a ensuite été considérée pour sonder l'influence des effets électroniques des groupements aromatiques de l'acide de Lewis sur l'efficacité de la réaction. Les boranes BPh₃ et B(C₆F₅)₃ sont disponibles commercialement tandis que les autres boranes ont été synthétisés selon des procédures de la littérature (*vide infra*, Partie expérimentale - IV. 1.) (Figure IV-11). Le borane B(2-F-C₆H₄)₃ a été obtenu sous forme cristalline lors de sa synthèse et une analyse DRX a permis de confirmer sa structure (*vide infra*, Partie expérimentale - IV. 5.).

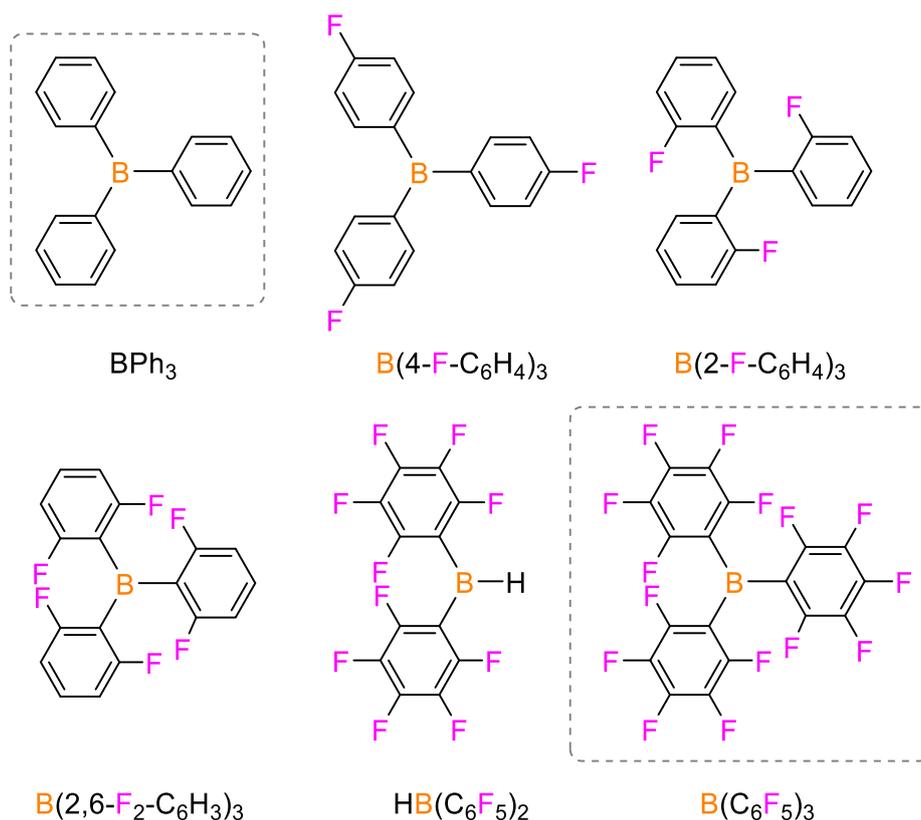
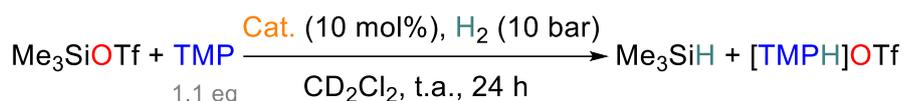


Figure IV-11 Série d'acides de Lewis di- ou triarylboranes considérés pour cette étude. Les boranes encadrés en pointillé sont disponibles commercialement

Ces boranes ont été soumis à un test catalytique dans les conditions décrites précédemment avec la pipéridine TMP en tant que base (Figure IV-10) dans le dichlorométhane deutéré (Tableau IV-1). L'influence des solvants a été traitée par la suite (*vide infra*, III. 1. 3). Le triphénylborane BPh₃ et son analogue possédant des groupements fluoro en position *para* B(4-F-C₆H₄)₃ n'ont pas permis une hydrogénolyse efficace et des rendements spectroscopiques de 4 et 5 % en Me₃SiH ont été obtenus (Tableau IV-1, Entrées 1 et 2). En revanche, les triarylboranes possédant des groupements fluoro en position *ortho* B(2-F-C₆H₄)₃ et B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ ont conduit à d'excellents rendements spectroscopiques de 85 et 92 % (Tableau IV-1, Entrées 3 et 4). Ces performances ont diminué drastiquement avec l'utilisation des boranes perfluorés HB(C₆F₅)₂ et B(C₆F₅)₃ où 21 % et des traces de Me₃SiH ont été observées respectivement (Tableau IV-1, Entrées 5 et 6). Dans les meilleures conditions (Tableau IV-1, Entrée 4), la diminution par deux de la charge catalytique en B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (5 mol%) ou de la pression de H₂ (5 bar) ont abaissé le rendement spectroscopique en Me₃SiH à 68 ou 67 %, respectivement. C'est une différence majeure par rapport à l'utilisation de métaux nobles qui peuvent, quant à eux, fonctionner efficacement avec de plus faibles charges catalytiques (1 voir 0,1 mol%) et de plus faibles pressions (4 voir 1 bar de H₂) (*vide supra*, Chapitre II et III).^[35,36]

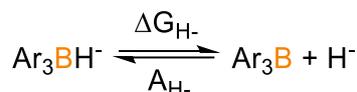
Tableau IV-1 Criblage de boranes comme acide de Lewis pour l'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles



Entrée	Cat.	Hydricité ΔG_{H^-} (kcal.mol ⁻¹) ^a	Conversion ^b (%)	Rendement (sélectivité)/% ^b
1	BPh ₃	36	6	5 (83)
2	B(4-F-C ₆ H ₄) ₃	37	4	4 (99)
3	B(2-F-C ₆ H ₄) ₃	48 ^c	87	85 (98)
4	B(2,6-F₂-C₆H₃)₃	51	98	92 (94)
5	HB(C ₆ F ₅) ₂	61	21	21 (99)
6	B(C ₆ F ₅) ₃	65	<1	<1

Dans un tube RMN *New Era* : 0,10 mmol de Me₃SiOTf, 0,11 mmol de TMP, 10 μmol de borane Cat., 10 bar de H₂, 0,5 mL de CD₂Cl₂, t.a. ^aHydricité du couple borohydrure/borane (Cat.) disponible dans la littérature.^[37] ^bLes conversions, rendements et sélectivités (rendements / conversions) ont été déterminés par intégration des signaux RMN ¹H de la région Me₃Si- par rapport à l'étalon interne (1,3,5-triméthylbenzène).^cValeur calculée au laboratoire (*vide infra*, Partie expérimentale - IV. 6.)

Pour mieux comprendre ces résultats, les boranes ont été triés par leur hydricité ΔG_{H^-} (Tableau IV-1, Colonne 3). Ces valeurs proviennent des travaux de **Heiden** où une large gamme d'hydricités a été calculée par DFT en particulier pour les éléments du groupe principal.^[37] L'hydricité est définie comme l'aptitude d'une espèce à céder un hydrure. Dans notre cas, il s'agit du borohydrure Ar₃BH⁻ qui libère l'acide de Lewis Ar₃B ainsi que H⁻ (Figure IV-12). Le terme affinité hydrique A_{H⁻} est parfois employé, il correspond à l'inverse de l'hydricité ($\Delta G_{\text{H}^-} = -A_{\text{H}^-}$). De plus, cette affinité est bien corrélée avec l'acidité de Lewis du borane.

Figure IV-12 Hydricité du couple borohydrure/borane de cette étude. Ar = H, Ph, 2 ou 4-F-C₆H₄, 2,6-F₂-C₆H₃, C₆F₅

Plus la valeur d'hydricité est grande, moins le borohydrure est réactif. Cette conséquence peut expliquer les faibles performances des boranes perfluorés HB(C₆F₅)₂ et B(C₆F₅)₃ (Tableau IV-1, Entrées 5 et 6) qui possèdent les plus grandes hydricités de 61 et 65 kcal.mol⁻¹. Les borohydrures résultants H₂B(C₆F₅)₂⁻ et HB(C₆F₅)₃⁻ seraient alors peu efficaces lors de l'étape de transfert d'hydrure (*vide supra*, Figure IV-8). À l'inverse, les borohydrures possédant une faible hydricité tel que HBPh₃⁻ (36 kcal.mol⁻¹) constituent de très bons donneurs d'hydrure. Ils conduisent cependant à de faibles rendements (Tableau IV-1, Entrées 1 et 2). Dans ce cas, le problème se situe probablement au niveau de l'activation de H₂ qui est rendue difficile par la faible acidité de Lewis de ces boranes.

La représentation graphique de ces résultats, avec le rendement spectroscopique en Me_3SiH en fonction de l'hydricité des boranes, met en évidence une distribution de type « volcan » à l'instar de celles résultants du principe de Sabatier^[38] pour les catalyseurs hétérogènes (Figure IV-13). Il ne s'agit alors pas d'adsorption et de désorption du substrat ou du produit mais de formation et de transfert d'hydrure. Un compromis entre une activation de H_2 et un transfert d'hydrure efficace est nécessaire. Ce bon équilibre est trouvé *via* l'utilisation du borane $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ avec l'excellent rendement spectroscopique obtenu en hydrosilane de 92 %.

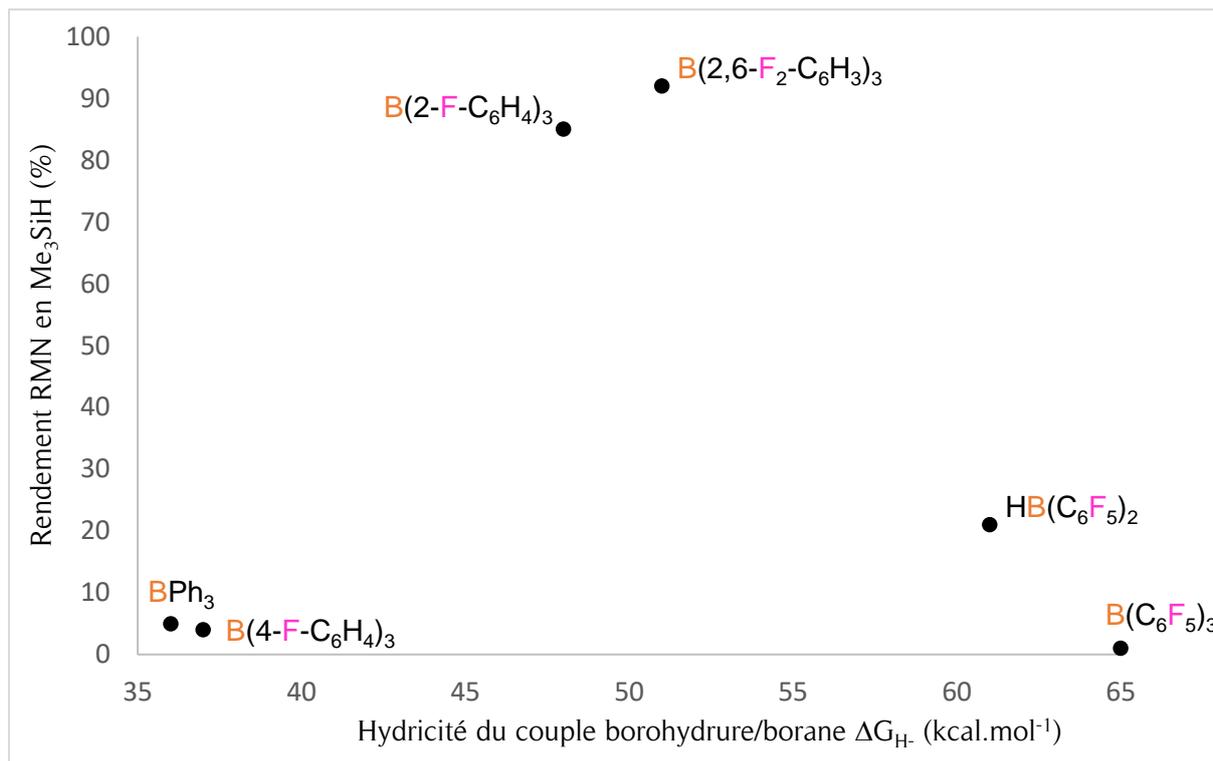


Figure IV-13 Graphique type volcan du rendement spectroscopique en Me_3SiH en fonction de l'hydricité du borane utilisé^[37]

III. 1. 2. Choix de la base

Nous avons par la suite considéré une série de bases différentes : la 2,6-Lutidine, les amines NEt_3 , Pr_2NEt (base de Hünig) et les pipéridines TMP (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine) et PMP (1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine) qui ont été sélectionnées pour leur utilisation antérieure en hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles ou dans le domaine des FLP pour l'activation de H_2 (Figure IV-14).^[26,39,40]

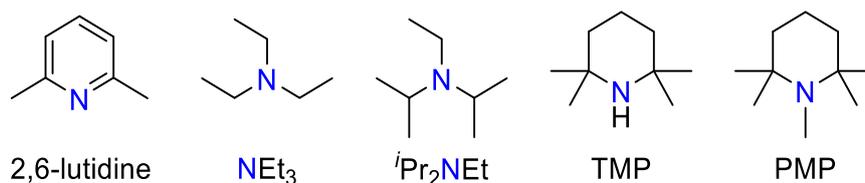
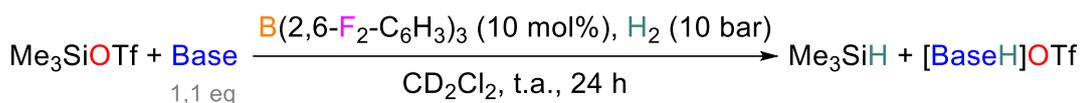


Figure IV-14 Série de bases considérées pour cette étude

Le triflate de triméthylsilyle Me_3SiOTf a été mis en présence de ces bases (1,1 eq) dans le dichlorométhane deutéré à température ambiante sous 10 bar de H_2 avec l'acide de Lewis le plus efficace, soit le $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (10 mol%). La 2,6-lutidine qui est la base la plus faible de la série (4 unités de pK_a de moins que les autres) s'est révélée peu efficace pour la synthèse d'hydrosilane avec un rendement spectroscopique de 15 % en Me_3SiH (Tableau IV-2, Entrée 1). Les amines Pr_2NEt et NEt_3 , précédemment utilisées pour cette réaction (*vide supra*, Chapitre II - I. 2.), ont permis une bonne amélioration des performances avec des rendements de 29 et 58 % (Tableau IV-2, Entrées 2 et 3). Cependant, dans ces cas, 30 à 40 % du triflate de triméthylsilyle Me_3SiOTf a été converti en ammoniums silylés $[\text{BaseSiMe}_3]\text{OTf}$ avant l'ajout de H_2 . Ces derniers sont inertes dans ces conditions, ce qui est cohérent avec les observations précédentes lors de la catalyse par des complexes d'iridium (*vide supra*, Chapitre II - III. 2.). De manière plus surprenante, le remplacement de la pipéridine TMP par son analogue pentaméthylé PMP a un effet délétère sur cette réaction. Le rendement spectroscopique alors obtenu n'est que de 27 % (contre 92 % pour la TMP) (Tableau IV-2, Entrées 4 et 5).

Tableau IV-2 Criblage de bases pour l'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles



Entrée	Base	pKa ^a	Conversion ^b (%)	Rendement (sélectivité)/% ^b
1	2,6-lutidine	14.1	20	15 (75)
2	Pr ₂ NEt	18.1	35	29 ^c (83)
3	NEt ₃	18.8	64	58 ^c (91)
4	TMP	18.6	98	92 (94)
5	PMP	18.2	42	27 (64)

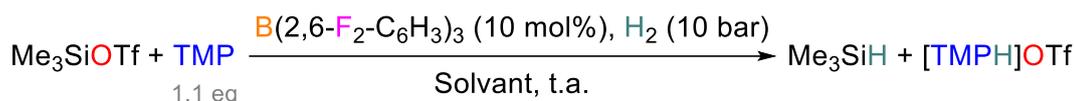
Dans un tube RMN *New Era* : 0,10 mmol de Me₃SiOTf, 0,11 mmol de TMP, 10 μmol de B(2,6-F₂-C₆H₃)₃, 10 bar de H₂, 0.5 mL de CD₂Cl₂, t.a. ^apKa_{MeCN}.^[41-43] ^bLes conversions, rendements et sélectivités (rendements / conversions) ont été déterminés par intégration des signaux RMN ¹H de la région Me₃Si- par rapport à l'étalon interne (1,3,5-triméthylbenzène).^cValeur calculée par rapport au Me₃SiOTf « libre » de départ (n'ayant pas réagi avec la base). L'entrée 4 est un rappel (Tableau IV-1, Entrée 4)

Dans le cas des pipéridines, le sous-produit [BaseH]OTf s'est déposé progressivement lors de la réaction. Cependant, une différence significative de solubilité a été observée entre le triflate de tétraméthylpipéridium [TMPH]OTf, où aucune trace n'est visible en RMN ¹H, et son analogue pentaméthylé [PMPH]OTf, partiellement soluble. Le bilan d'enthalpies libres calculé par DFT (*vide infra*, III. 2. 4) indique une hydrogénolyse légèrement exergonique (Me₃SiOTf + H₂ + TMP → Me₃SiH + [TMPH]OTf; ΔG = -0,6 kcal mol⁻¹), ce qui s'apparente aux résultats précédents avec les amines où une hydrogénolyse légèrement endergonique a été calculée (*vide supra*, Chapitre II - III. 3.). Cela suggère que la réaction est en partie permise par la précipitation de sous-produits [BaseH]OTf. La grande différence de réactivité entre les pipéridines TMP et PMP pourrait donc provenir de la différence de solubilité entre les sels [TMPH]OTf et [PMPH]OTf dont la précipitation est nécessaire pour déplacer l'équilibre de cette réaction. Une liaison hydrogène N-H...F, dans le cas de la TMP, peut également faciliter la pré-organisation de la FLP nécessaire pour l'activation de H₂ (*vide infra*, III. 2. 1). La paire de Lewis frustrée combinant le borane B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ et la pipéridine TMP est donc le meilleur catalyseur de cette réaction.

III. 1. 3. Influence du solvant

L'influence de différents solvants a alors été étudiée pour cette réaction. Les conditions précédentes avec le Me₃SiOTf en présence de TMP (1,1 eq) et d'une quantité catalytique de B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (10 mol%) ont été employées avec les solvants deutérés : CD₃CN, THF-*d*₈, C₆D₆ et CD₂Cl₂ (Tableau IV-3).

Tableau IV-3 Influence du solvant sur l'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles



Entrée	Solvant	Conversion ^a (%)	Rendement (sélectivité)/% ^a	Temps de reaction (h)
1	CD ₃ CN	<1	-	48
2	THF- <i>d</i> ₈	<1	-	48
3	C ₆ D ₆	34	34 (99)	3
4	CD ₂ Cl ₂	60	58 (97)	3
5^b	C₆D₆	97	92 (95)	3
6^b	CD ₂ Cl ₂	74	64 (86)	3

Dans un tube RMN *New Era* : 0,10 mmol de Me₃SiOTf, 0,11 mmol de TMP, 10 μmol de B(2,6-F₂-C₆H₃)₃, 10 bar de H₂, 0,5 mL de solvant, t.a. ^aLes conversions, rendements et sélectivités (rendements / conversions) ont été déterminés par intégration des signaux RMN ¹H de la région Me₃Si- par rapport à l'étalon interne (1,3,5-triméthylbenzène). ^bLes tubes sont agités à l'aide d'un appareil rotatif.

L'acétonitrile ou le tétrahydrofurane deutérés ne sont pas de bons solvants pour cette réaction où aucune trace de Me₃SiH n'a été observée (*Tableau IV-3, Entrées 1 et 2*). En premier lieu, le benzène deutéré ne semble pas être un meilleur solvant que le dichlorométhane deutéré et des rendements spectroscopiques de 34 contre 58 % en Me₃SiH ont été obtenus après 3 h de réaction (*Tableau IV-3, Entrées 3 et 4*). Cependant, lorsque ces mêmes réactions sont conduites avec agitation des tubes (*vide infra, Partie expérimentale - I. 1. 1.*), les rendements ont été améliorés (*Tableau IV-3, Entrées 5 et 6*). Bien que cette augmentation ne soit que très légère dans le cas du dichlorométhane deutéré (64 contre 58 %), une différence significative a été mise en évidence dans le cas du benzène deutéré (92 contre 34 %). Une hypothèse quant à cette importance de l'agitation a été formulée par la suite lors de l'étude mécanistique (*vide infra, III. 2. 2*). Les faibles performances obtenues dans le cas du CD₃CN ou du THF-*d*₈ peuvent éventuellement s'expliquer par le caractère coordinant de ces solvants. Ce dernier peut conduire à la formation d'adduits qui diminuent l'acidité de Lewis du borane et ainsi inhiberaient la réaction. À noter que des adduits boranes-THF ont tout de même permis l'activation de H₂ en présence de base de Lewis dans d'autres solvants comme le dichlorométhane.^[44] Une trop bonne solubilité du sous-produit d'hydrogénolyse [TMPH]OTf pourrait également empêcher la réaction, notamment dans le cas de l'acétonitrile qui est très polaire (ε = 36,6 >> 8,9 pour le dichlorométhane). Le benzène deutéré (avec agitation) est donc le meilleur solvant pour cette réaction avec un TOF de 3 h⁻¹ pour la synthèse de Me₃SiH.

Les meilleurs conditions étant réunies, la stratégie énoncée précédemment où deux bases sont utilisées a alors été testée avec la simple triéthylamine (1 eq) et une quantité catalytique de pipéridine

TMP (10 mol%) (*Figure IV-15*). Un rendement spectroscopique bien moindre est obtenu comparé à la seule utilisation de la TMP (56 contre 92 %) ce qui rend cette stratégie peu intéressante.

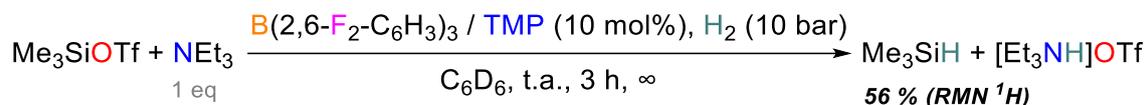
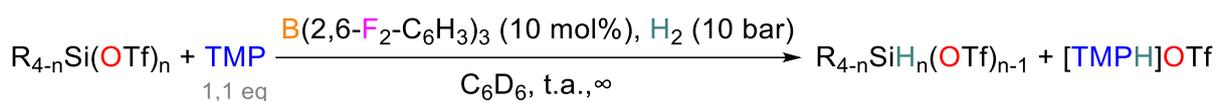


Figure IV-15 Test catalytique avec deux bases pour l'hydrogénolyse du triflate de triméthylsilyle Me₃SiOTf. ∞ signifie que les tubes ont été agités à l'aide d'un appareil rotatif

III. 1. 4. Étendue de la réaction

Cette réaction a ensuite été étendue à d'autres triflates de silyles (*Tableau IV-4*). Les hydrosilanes des séries éthyliques et phényles Et₃SiH, Ph₃SiH ont été formés avec de très bons rendements spectroscopiques de 95 et 88 % à partir de leur triflate(s) de silyle correspondant (*Tableau IV-4, Entrées 1 et 2*). Une quantification par GC-MS a conforté ces résultats avec les rendements respectifs de 95 % et 87 %. Dans le cas du ditriflate ⁱPr₂Si(OTf)₂, deux équivalents de bases ont été utilisés pour obtenir ⁱPr₂SiH₂ avec également un très bon rendement spectroscopique de 89 % (*Tableau IV-4, Entrée 3*). Lorsqu'un seul équivalent de base a été employé, le produit de monoréduction ⁱPr₂SiHOTf n'a été obtenu qu'en faible quantité (7 % de rendement spectroscopique) (*Tableau IV-4, Entrée 4*). Un manque de sélectivité est donc observé avec le dihydrosilane ⁱPr₂SiH₂ comme produit majoritaire (85 % de sélectivité). Enfin, contrairement aux résultats précédents avec le catalyseur d'iridium (*vide supra, Chapitre II - III. 2.*), l'encombrement stérique des réactifs ne semble pas affecter de manière significative la réaction, en particulier pour la synthèse du triphénylsilane Ph₃SiH.

Tableau IV-4 Etendu de la réaction d'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles

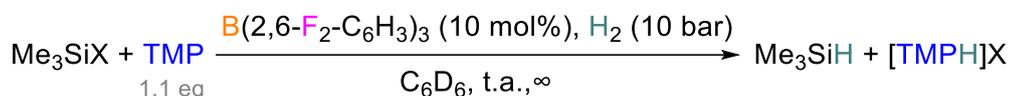


Entrée	Substrat R _{4-n} Si(OTf) _n	Produit R _{4-n} SiH _n (OTf) _{n-1}	Temps (h)	Conv. ^a (%)	Rendement (sélectivité)/% ^a
1	Et ₃ SiOTf	Et ₃ SiH	3	98	95 (97)
2	Ph ₃ SiOTf	Ph ₃ SiH	48	89	88 (98)
3 ^b	ⁱ Pr ₂ SiOTf ₂	ⁱ Pr ₂ SiH ₂	24	90	89 (99)
4	ⁱ Pr ₂ SiOTf ₂	ⁱ Pr ₂ SiH ₂ ⁱ Pr ₂ SiHOTf	24	53	45 (85) 7 (13)

Dans un tube RMN *New Era* : 0,10 mmol de substrat, 0,11 mmol de TMP, 10 μmol de B(2,6-F₂-C₆H₃)₃, 10 bar de H₂, 0,5 mL de C₆D₆, t.a., agitation des tubes à l'aide d'un appareil rotatif (∞). ^aLes conversions (conv.), rendements et sélectivités (rendements / conversions) ont été déterminés par intégration des signaux RMN ¹H de la région Me₃Si- par rapport à l'étalon interne (1,3,5-triméthylbenzène). ^b0,22 mmol de TMP ont été utilisés.

Cette réaction d'hydrogénolyse a alors été transposée aux halogénosilanes (*Tableau IV-5*). L'iodosilane Me_3SiI a été converti en hydrosilane correspondant Me_3SiH avec un excellent rendement spectroscopique de 93 % (*Tableau IV-5, Entrée 1*). Ce dérivé est donc aussi bien réduit que l'analogie triflate. Seul le temps de réaction a été allongé de 4 h. Le bromosilane Me_3SiBr a également été réduit en Me_3SiH avec un bon rendement spectroscopique de 73 % après 16 h de réaction (*Tableau IV-5, Entrée 2*). Dans le cadre de l'hydrogénolyse catalysée par des complexes de métaux nobles, seule l'utilisation de l'amidine DBU à 60 °C avait permis un résultat similaire (80 %) (*vide supra, Chapitre III - I. 2.*). Malheureusement, le chlorosilane Me_3SiCl n'a quasiment pas réagi et seules des traces d'hydrosilane ont été observées après 24 h de réaction (*Tableau IV-5, Entrée 3*). La pipéridine ne semble pas être une base suffisamment forte pour favoriser cette réaction.

Tableau IV-5 Hydrogénolyse catalytique des halogénosilanes



Entrée	Substrat Me_3SiX	Temps (h)	Conv. ^a (%)	Rendement (sélectivité)/% ^a
1	Me_3SiI	7	99	93 (94)
2	Me_3SiBr	16	86	73 (85)
3	Me_3SiCl	24	<1	<1

Dans un tube RMN *New Era* : 0,10 mmol de Me_3SiOTf , 0,11 mmol de TMP, 10 μmol de $\text{B(2,6-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$, 10 bar de H_2 , 0,5 mL de solvant, t.a., agitation des tubes à l'aide d'un appareil rotatif (∞).

^aLes conversions (conv.), rendements et sélectivités (rendements / conversions) ont été déterminés par intégration des signaux RMN ^1H de la région $\text{Me}_3\text{Si-}$ par rapport à l'étalon interne (1,3,5-triméthylbenzène).

III. 2. Étude mécanistique

Nous nous sommes par la suite intéressés au mécanisme de l'hydrogénolyse des triflates de silyles ou des halogénosilanes. L'hypothèse mécanistique de départ consiste en deux étapes élémentaires : l'activation de H_2 puis le transfert d'hydrure vers le silane (*vide supra, Figure IV-8*).

III. 2. 1. Activation de H_2

Le mécanisme de l'activation de H_2 sera traité dans un premier temps. La paire de Lewis frustrée la plus efficace pour catalyser cette réaction ($\text{B(2,6-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3/\text{TMP}$) a déjà été décrite par le groupe de **Paradies**, en 2013, pour l'hydrogénation des nitro-oléfines ou des acrylates (*Figure IV-16*).^[44] Dans ce cas l'adduit THF du borane a été utilisé. Le produit d'hydroboration du β -nitrostyrène (*Figure*

IV-16a) ainsi que la paire d'ions du borohydure résultant de l'activation de H₂ (Figure IV-16b) ont été obtenus sous atmosphère de H₂ dans le dichlorométhane deutéré.

Paradies, 2013

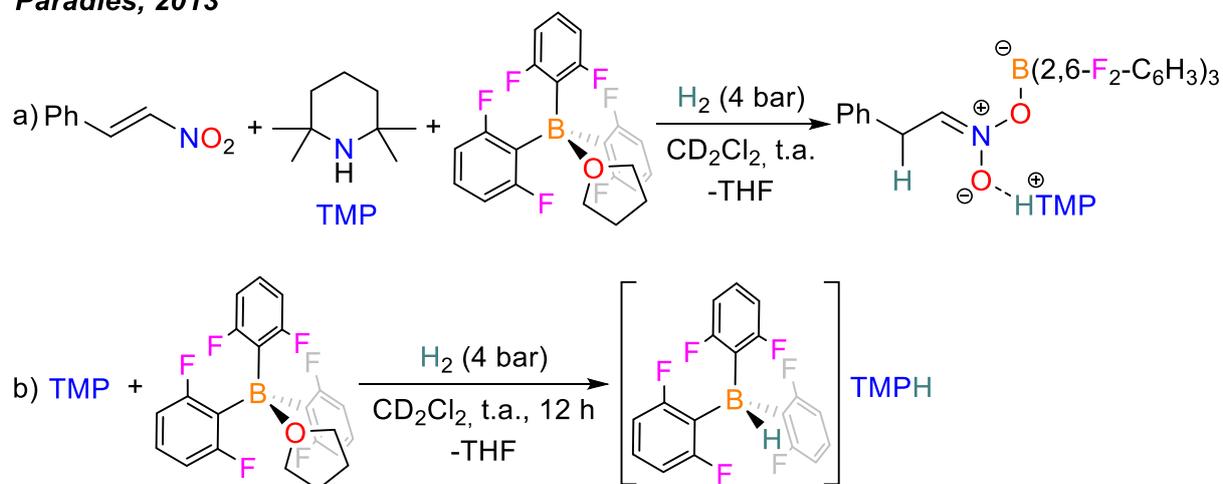


Figure IV-16 Hydrogénation du β -nitrostyrène et activation de H₂ par la FLP (THF)B(2,6-F₂-C₆H₃)₃/TMP

De la même façon, nous avons montré que le produit d'activation de H₂: [HB(2,6-F₂-C₆H₃)₃][TMPH], est formé quantitativement à partir de la FLP B(2,6-F₂-C₆H₃)₃/TMP que ce soit dans le dichlorométhane ou le benzène deutérés (Figure IV-17). La seule différence réside dans le fait que ce produit est soluble dans le dichlorométhane tandis qu'il ne l'est que partiellement dans le benzène. Dans ce dernier cas, un précipité blanc est obtenu lorsque le tube est agité. Si la réaction est conduite sans agitation, des cristaux incolores se forment. L'analyse par DRX a confirmé que la maille cristalline correspondait à la structure connue du borohydure [HB(2,6-F₂-C₆H₃)₃][TMPH].^[45]

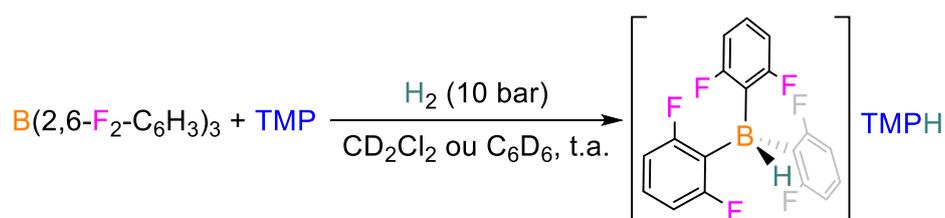


Figure IV-17 Activation de H₂ par la FLP borane-pipéridine B(2,6-F₂-C₆H₃)₃/TMP

La réactivité remarquable des paires de Lewis frustrées vis-à-vis de l'activation de H₂ a fait l'objet de nombreuses études mécanistiques. Dans le cas des complexes des métaux de transition, l'activation a lieu grâce aux orbitales d partiellement occupées. Le dihydrogène se coordine au complexe métallique et, par rétro-donation des orbitales d du métal dans l'orbital σ^* de H₂, le clivage homolytique opère (Figure IV-18).^[46] Cependant, un tel mécanisme semble difficilement transposable aux FLP où la rétro-donation est impossible. Un autre chemin réactionnel couramment rencontré pour l'hydrogénation catalysée par les métaux de transition est le clivage hétérolytique de H₂ (Figure IV-18). Ce dernier est rendu possible par la présence d'un site basique avec un ligand ou l'ajout

d'une base comme additif. Ce cas a déjà été rencontrée dans les chapitres II et III dans le cadre de l'activation de H₂ par des complexes d'iridium et de ruthénium assistée par une base.

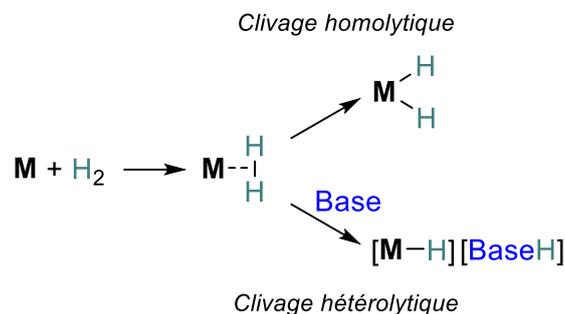


Figure IV-18 Représentation schématique de l'activation de H₂ par des complexes de métaux de transition M

Inspiré d'un tel mécanisme, **Kubas** a proposé une activation électrophile où H₂ se coordine à l'acide de Lewis dans une première étape, puis un proton migre vers le site basique.^[47] Néanmoins, aucun complexe η²-H₂ avec des boranes n'a pu être mis en évidence expérimentalement^[48] excepté dans des conditions cryogéniques.^[49] Grâce à des calculs théoriques, **Pápai**^[50] puis **Grimme** et **Erker**^[51] ont proposé un autre mécanisme hétérolytique qui implique une pré-organisation des sites acides et basiques comme étape déterminante (Figure IV-19). L'approche puis la scission d'une molécule de H₂ dans un tel complexe s'effectuerait ensuite sans barrière d'activation grâce à la polarisation induite par la proximité des deux sites.

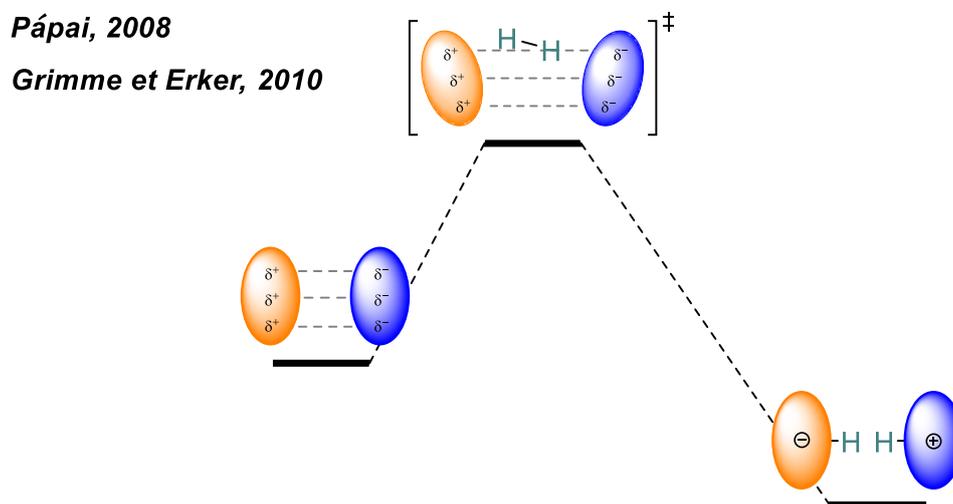
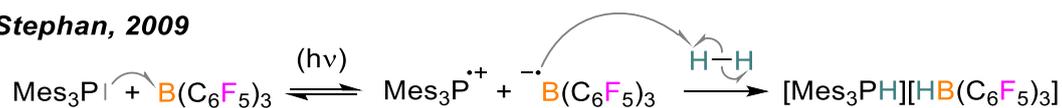


Figure IV-19 Chemin réactionnel proposé par les groupes de Pápai, Grimme et Erker pour l'activation de H₂ par les FLP^[50,51] Les motifs orange et bleus représentent, respectivement, l'acide et la base de Lewis. Les pointillés représentent des lignes de champ électrique simplifiées

Un clivage homolytique de H₂ peut également être considéré dans le cadre des FLP. En effet, le groupe de **Stephan** a mis en évidence en 2009 que des radicaux sont parfois générés par transferts mono-électroniques entre l'acide et de la base de Lewis (Figure IV-20).^[52] Un autre mécanisme d'activation de H₂ est alors proposé en se basant sur ces observations.

Stephan, 2009Figure IV-20 Mécanisme proposé par Stephan pour l'activation de H₂ via un clivage homolytique

Cependant, le groupe de **Slotweg**^[53] a par la suite montré que les intermédiaires radicalaires tels que $[\text{Mes}_3\text{P}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ne contribuaient pas à l'activation de H₂, notamment en rationalisant l'influence de la lumière (hν) sur cette réaction. Le mécanisme hétérolytique à deux électrons serait donc la voie à considérer.

III. 2. 2. Transfert d'hydrure

Une fois le borohydure formé, son aptitude au transfert d'hydrure pour la réduction de triflate de silyle est considérée. Le groupe de **Berionni**^[54] a découvert une réaction très intéressante dans ce cadre. Le borohydure, d'intérêt pour la réaction d'hydrogénolyse des triflates de silyles $[\text{HB}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)][\text{TMPH}]$, est formé par réduction de l'acide de Lewis correspondant à l'aide de triéthylsilane Et₃SiH (Figure IV-21).

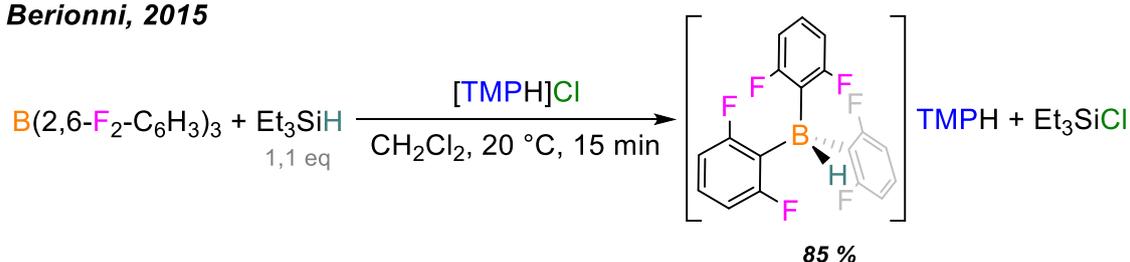
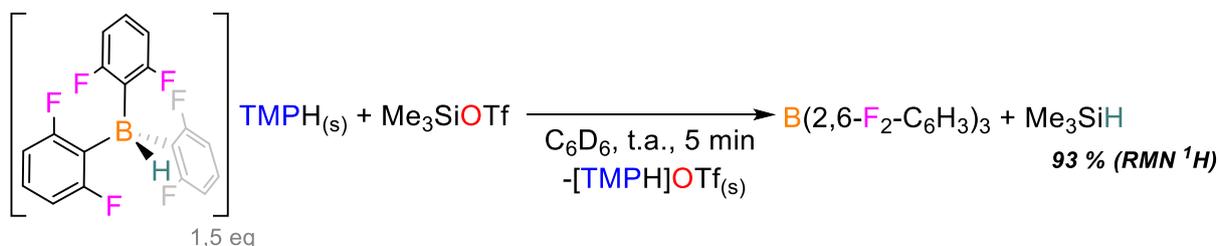
Berionni, 2015

Figure IV-21 Formation de borohydure par réduction de l'acide de Lewis avec un hydrosilane

La réaction inverse où le borohydure réduit un chlorosilane et, *a fortiori*, un triflate de silyle serait donc envisageable. Si l'on ajoute le triflate de triméthylsilyle Me₃SiOTf au borohydure (préalablement formé selon la réaction présentée Figure IV-17), l'hydrosilane Me₃SiH est obtenu avec un excellent rendement spectroscopique de 93 % après 5 min de réaction dans le benzène deutéré (Figure IV-22).

Figure IV-22 Réduction de triflate de triméthylsilyle en hydrosilane par le borohydure $[\text{HB}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)][\text{TMPH}]$

À noter que dans ce solvant le borohydure n'est que partiellement soluble. Dans la partie précédente (*vide supra*, III 1.), l'influence de l'agitation sur la forme cristalline du solide $[\text{HB}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$

$F_2-C_6H_3$][TMPH] a été soulignée. Lorsque le borohydrure est préalablement obtenu sous forme de cristaux (sans agitation) la réaction de transfert d'hydrure vers le triflate de silyle est nettement plus longue et 24 h sont alors nécessaires pour avoir un rendement équivalent. Dans le cas des cristaux, aucune trace de borohydrure n'est détectée par RMN 1H après addition de Me_3SiOTf , bien que la réaction se poursuive. Cette dernière est alors limitée par la dissolution de l'espèce cristalline. Cette différence de vitesse de dissolution entre un solide amorphe ou cristallin est bien connue et peut s'expliquer par une différence de surface spécifique.^[55] C'est une problématique couramment rencontrée en chimie pharmaceutique pour l'administration de médicaments.^[56] Un tel effet pourrait expliquer l'influence notable de l'agitation observée dans le benzène deutéré lors de la catalyse en empêchant la formation de cristaux de borohydrure (*Tableau IV-3*).

III. 2. 3. Étude cinétique

Une étude cinétique a ensuite été menée pour obtenir une loi de vitesse avec des ordres partiels pour les réactifs et le catalyseur. La méthode décrite par **Burés**^[57,58] est particulièrement élégante dans ce cadre. Les ordres partiels sont facilement déterminés à partir des profils de concentrations, à l'aide d'une méthode graphique par échelle de temps normalisée. Pour l'ordre du catalyseur, la concentration en réactif A est tracée en fonction du temps (t) et de la concentration en catalyseur (cat) à la puissance n : $[A] = f(t[cat]^n)$ où n est l'ordre partiel (*Figure IV-23*). Plusieurs expériences à différentes charges catalytiques sont nécessaires. L'ordre n est supposé et, lorsque les courbes se superposent, celui-ci est validé (ordre 1 pour la *Figure IV-23*).

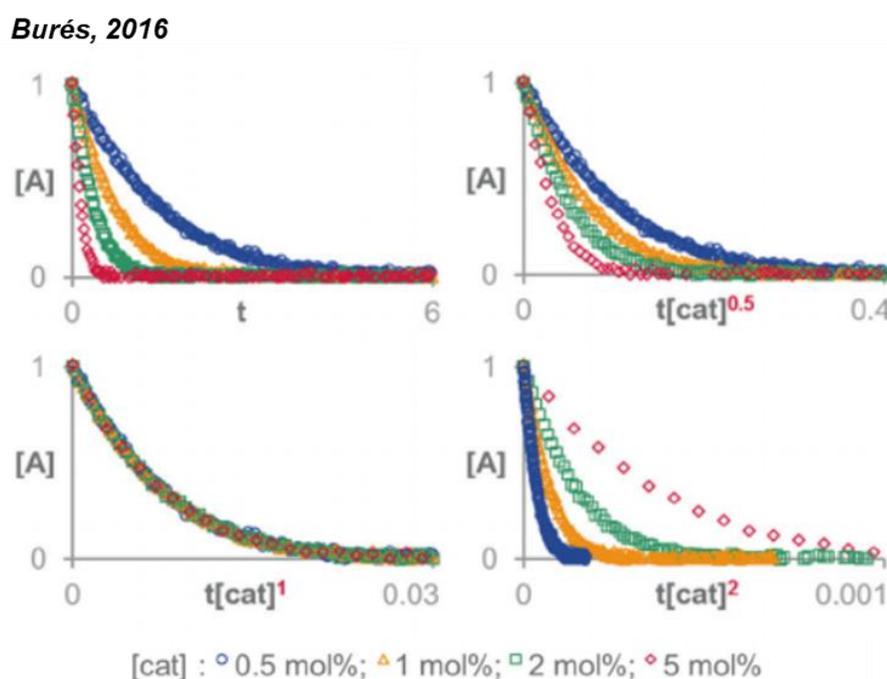


Figure IV-23 Méthode de Burés pour déterminer l'ordre partiel en catalyseur. [A] et [cat] représentent les concentrations respectives en réactif et en catalyseur et t le temps de réaction. Cette figure est tirée de la publication originale^[57]

Ainsi, des expériences d'hydrogénéolyse de Me_3SiOTf ont été menées avec différentes charges catalytiques de $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (*vide infra*, Partie expérimentale - IV. 4. 1.). La meilleure superposition des profils de concentrations a été trouvée pour une hypothèse d'ordre 0,1 (Figure IV-24). Il s'agit alors d'un ordre complexe.

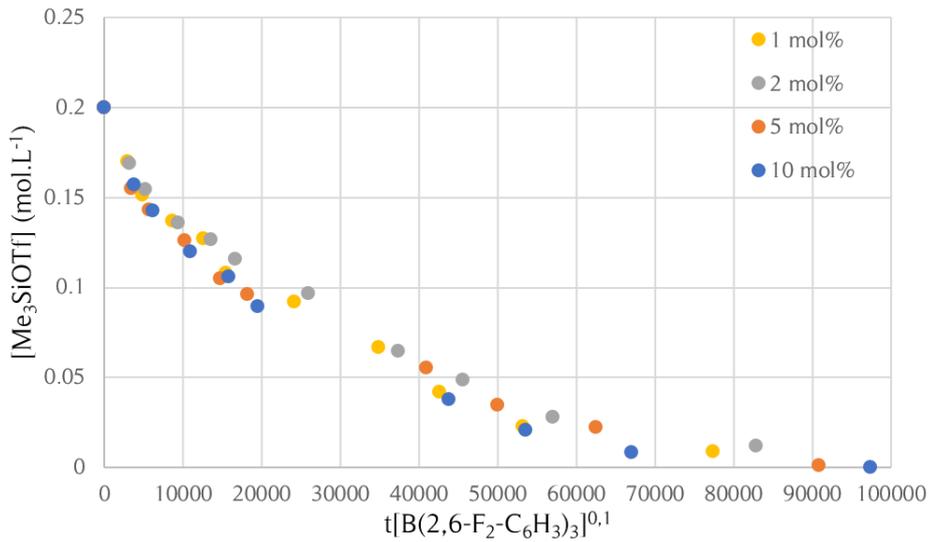


Figure IV-24 Détermination de l'ordre en catalyseur par la méthode de Burés. Les séries représentent différentes charges catalytiques (1 à 10 mol%), les concentrations sont en mol.L^{-1} et le temps t en secondes

Cette méthode a pu être transposée aux réactifs Me_3SiOTf et TMP où des ordres partiels de 0 et de 1 ont respectivement été obtenus (*vide infra*, Partie expérimentale - IV. 4. 2.). Ces valeurs ont été validées par linéarisations logarithmiques des profils de concentrations (Figure IV-25).

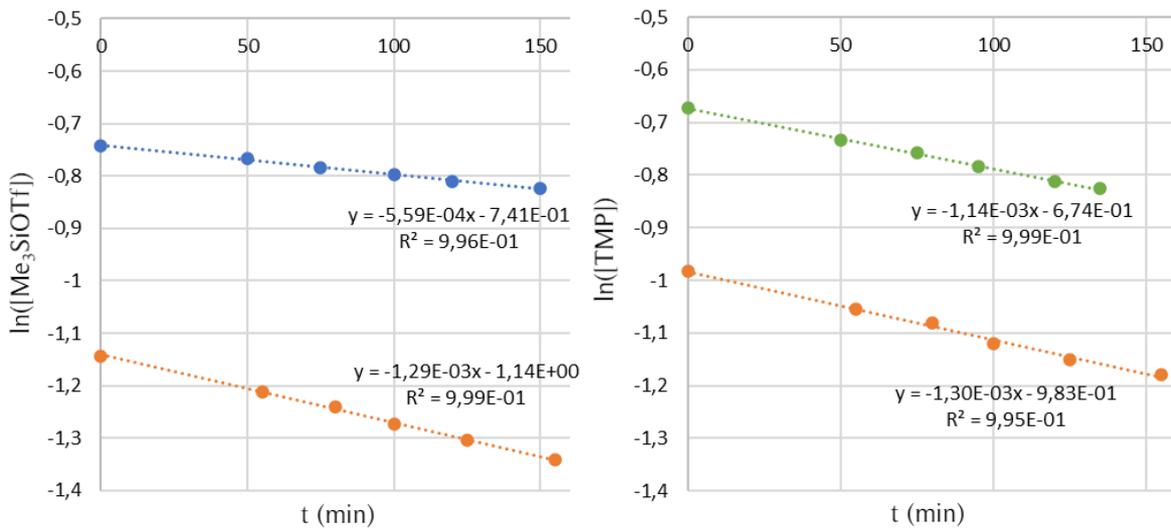


Figure IV-25 Linéarisations logarithmiques des profils de concentrations de Me_3SiOTf et de TMP . Série de données bleue : $[\text{Me}_3\text{SiOTf}]_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{TMP}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, orange : $[\text{Me}_3\text{SiOTf}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{TMP}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et verte : $[\text{Me}_3\text{SiOTf}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{TMP}]_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Les régressions linéaires sont présentées en pointillé

La concentration de H₂ et du catalyseur ont été considérées comme constantes tout au long de la réaction ce qui permet une dégénérescence de l'ordre. La loi de vitesse de la réaction avec k' comme constante apparente s'exprime selon l'équation ci-dessous avec α, β et γ les ordres partiels en réactifs (γ ne sera pas déterminé et k est la constante de vitesse de la réaction).

$$v = k'[\text{Me}_3\text{SiOTf}]^\alpha[\text{TMP}]^\beta \text{ avec } k' = k[\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3]^{0,1} [\text{H}_2]^\gamma$$

Lorsque deux fois moins de TMP que de Me₃SiOTf sont présents par rapport à l'expérience stœchiométrique, le rapport des pentes est de $2^\beta = \frac{1.29}{0.56} = 2.3 \approx 2^1$ (*Figure IV-25, gauche*). Inversement, quand deux fois moins de Me₃SiOTf sont mis en jeu, le rapport est de $2^\alpha = \frac{1.30}{1.14} = 1.1 \approx 2^0$ (*Figure IV-25, droite*), ce qui signifie bien que α = 0 et que β = 1. D'après ces valeurs, la pipéridine TMP intervient dans l'étape cinétiquement déterminante de la réaction contrairement au triflate de triméthylsilyle Me₃SiOTf.

III. 2. 4. Mécanisme soutenu par des calculs DFT

À partir de ces résultats expérimentaux, un mécanisme a été proposé (Figure IV-26). Des calculs théoriques par DFT ont été effectués pour conforter cette hypothèse (*vide infra*, Partie expérimentale - IV. 6.).

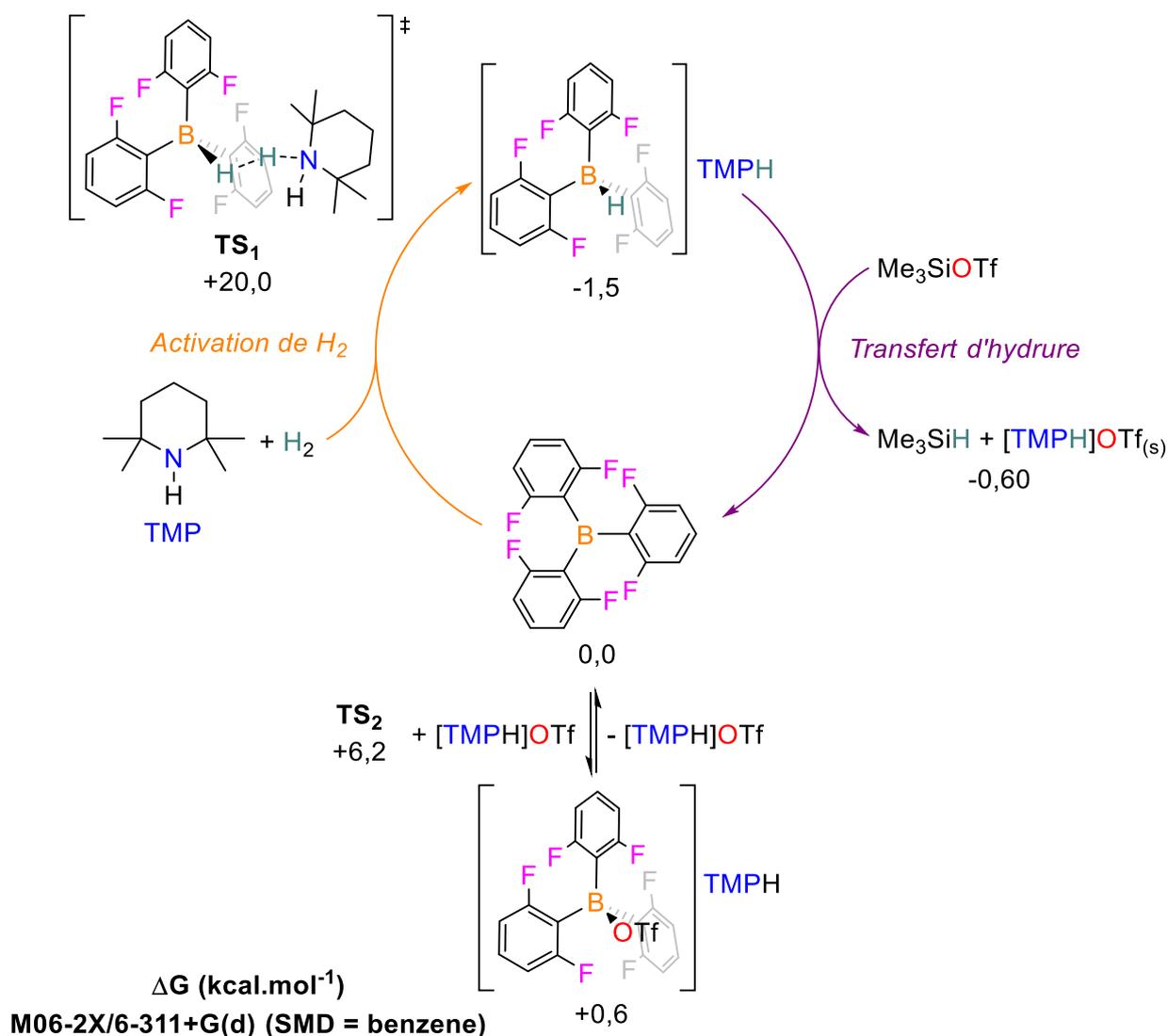


Figure IV-26 Mécanisme de l'hydrogénolyse des triflates de silyles par la FLP $B(2,6-F_2-C_6H_3)_3 / TMP$. Les valeurs d'enthalpies libres sont données par rapport à $B(2,6-F_2-C_6H_3)_3$, TMP , Me_3SiOTf et H_2 . Paramètres des calculs DFT: Gaussian 16 Rev. C01, M06-2X/6-311+G(d), SMD (solvant : benzène)

Les valeurs d'enthalpies libres sont données par rapport aux réactifs de départ. L'activation de H_2 par la FLP $B(2,6-F_2-C_6H_3)_3 / TMP$ est exergonique ($\Delta G = -1,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et passe par l'état de transition TS_1 à $+20,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour donner la paire d'ions $[HB(2,6-F_2-C_6H_3)_3][TMPH]$. Cet hydrure est ensuite transféré au triflate de silyle Me_3SiOTf dans une étape endergonique sans barrière d'activation ($\Delta G = +1,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) donnant l'hydrosilane Me_3SiH conjointement avec le sous-produit $[TMPH]OTf$ et le borane $B(2,6-F_2-C_6H_3)_3$, fermant ainsi le cycle catalytique. Une fois régénéré, ce dernier pourrait être impliqué dans un équilibre avec le triflate de pipéridinium

[TMPH]OTf à travers l'état de transition TS₂ ($\Delta G = + 6,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) selon une étape légèrement endergonique ($\Delta G = + 0,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$). L'intervalle énergétique de $20,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ est défini par TS₁ et B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ et est cohérent avec les conditions expérimentales de la catalyse (10 bar de H₂, t.a., 3 h). Cette étude mécanistique révèle que l'étape cinétiquement déterminante de cette réaction est l'activation de H₂. Cela conforte les résultats cinétiques montrant que la base est impliquée dans cette étape. De plus, l'ordre partiel complexe trouvé pour le catalyseur peut s'expliquer par un équilibre avec le triflate de pipéridinium. La possibilité d'activer H₂ de manière stœchiométrique (*vide supra*, Figure IV-17) est cohérente avec un bilan favorable de $- 1,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ + H₂ + TMP → [HB(2,6-F₂-C₆H₃)₃][TMPH]). Le transfert d'hydrure observé expérimentalement entre le borohydrure [HB(2,6-F₂-C₆H₃)₃][TMPH] et Me₃SiOTf ne semble pas en accord avec la valeur thermodynamique obtenue ($\Delta G = + 1,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cependant, une telle réaction peut s'expliquer par la précipitation du sous-produit [TMPH]OTf en tant que force motrice de ce transfert. Dans le cadre de leur étude théorique sur l'hydrogénation catalysée par les FLP, **Rokob** et **Pápai**^[59] ont indiqué que les meilleurs systèmes catalytiques devaient posséder un bilan d'enthalpies libres proche de 0 kcal.mol^{-1} pour l'activation de H₂. Cette hypothèse est vérifiée dans le cas présent.

IV. Conclusion et perspectives

Une alternative à l'utilisation des métaux nobles a été découverte pour l'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles. Celle-ci repose sur l'utilisation d'une paire de Lewis frustrée borane / pipéridine. Bien que des conditions plus dures aient été nécessaires (pression de H₂ et charge catalytique plus élevées), de très bonnes performances ont été obtenues (TOF de 3 h⁻¹). Ce système s'est d'ailleurs révélé très efficace pour la synthèse d'arylsilane. L'étude mécanistique, basée sur des expériences stœchiométriques, des analyses cinétiques et des calculs DFT, a révélé que l'activation de H₂ est l'étape cinétiquement déterminante. Cette réaction est facilement transposable aux iodo- et bromosilanes mais ne permet cependant pas de réduire les chlorosilanes.

Pour les raisons énoncées précédemment (*vide supra*, Chapitre I - V.), le chlorosilane est le substrat le plus intéressant pour la synthèse d'hydrosilanes. Cependant, il est également plus difficile à réduire (*vide supra*, Chapitre III - I. 3.). Dans le cadre des paires de Lewis frustrées, un autre système doit être trouvé avec des espèces (boro)hydrures plus réactives à l'instar du complexe trihydrure d'iridium anionique (*vide supra*, Chapitre III - II. 4.). En 2016, **Krempner**^[60] a décrit les paires de Lewis frustrées « inverses ». Il s'agit de combiner un faible acide de Lewis avec une base très forte comme les superbases. Cette stratégie contraste avec les acides de Lewis très électrophiles comme B(C₆F₅)₃ couramment utilisés dans le domaine des FLP. Dans le cadre de l'activation de H₂, des espèces hydridiques très réactives peuvent ainsi être générées. L'utilisation de la base de Verkade ^{*i*}PrVB a, par exemple, permis de former le borohydure de l'alkylborane 9-BBN (9-Borabicyclo[3.3.1]nonane) sous atmosphère de H₂ (Figure IV-27). Ces paires de Lewis frustrées inverses pourraient être une piste pour une hydrogénolyse efficace des chlorosilanes sans catalyseur à base de métaux nobles.

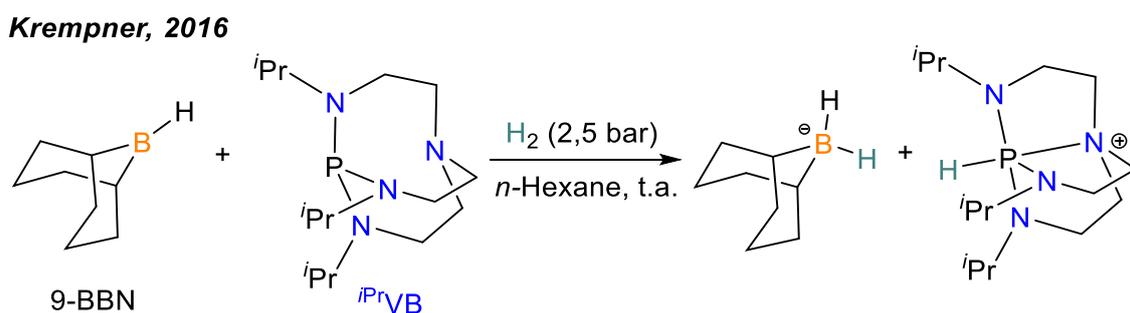


Figure IV-27 Activation de H₂ par un paire de Lewis frustrée "inverse" ^[60]

V. Références

- [1] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, **1923**.
- [2] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325.
- [3] G. Wittig, E. Benz, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1999.
- [4] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124.
- [5] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880.
- [6] A. Suárez, *Phys. Sci. Rev.* **2018**, *3*, 1.
- [7] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050.
- [8] H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966.
- [9] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543.
- [10] L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10164.
- [11] K. Chernichenko, Á. Madarász, I. Pápai, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 718.
- [12] T. Mahdi, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15809.
- [13] Cheves. Walling, Laszlo. Bollyky, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3750.
- [14] A. Berkessel, T. J. S. Schubert, T. N. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8693.
- [15] T. Mahdi, Z. M. Heiden, S. Grimme, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4088.
- [16] N. A. Sitte, M. Bursch, S. Grimme, J. Paradies, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 159.
- [17] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643.
- [18] E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918.
- [19] M. Sajid, A. Klose, B. Birkmann, L. Liang, B. Schirmer, T. Wiegand, H. Eckert, A. J. Lough, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 213.
- [20] M. Sajid, A. Lawzer, W. Dong, C. Rosorius, W. Sander, B. Schirmer, S. Grimme, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18567.
- [21] A. J. P. Cardenas, B. J. Culotta, T. H. Warren, S. Grimme, A. Stute, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7567.
- [22] C. Jiang, D. W. Stephan, *Dalton Trans* **2013**, *42*, 630.
- [23] T. Voss, T. Mahdi, E. Otten, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2367.
- [24] E. Theuergarten, J. Schlösser, D. Schlüns, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9101.
- [25] A. Adenot, N. von Wolff, G. Lefèvre, J. Berthet, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8118.
- [26] A. Ashley, A. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839.
- [27] M.-A. Courtemanche, A. P. Pulis, É. Rochette, M.-A. Légaré, D. W. Stephan, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9797.
- [28] G. Ménard, J. A. Hatnean, H. J. Cowley, A. J. Lough, J. M. Rawson, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6446.
- [29] G. Ménard, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5447.
- [30] J. Boudreau, M.-A. Courtemanche, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11131.
- [31] G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1796.
- [32] G. Ménard, T. M. Gilbert, J. A. Hatnean, A. Kraft, I. Krossing, D. W. Stephan, *Organometallics* **2013**, *32*, 4416.
- [33] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8396.
- [34] M. Ito, M. Itazaki, T. Abe, H. Nakazawa, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1434.
- [35] D. Tsushima, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1532.

- [36] A. Glüer, J. I. Schweizer, U. S. Karaca, C. Würtele, M. Diefenbach, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 13822.
- [37] Z. M. Heiden, A. P. Lathem, *Organometallics* **2015**, *34*, 1818.
- [38] P. Sabatier, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 1984.
- [39] S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476.
- [40] C. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *Organometallics* **2011**, *30*, 2117.
- [41] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019.
- [42] A. M. Kelly-Rowley, V. M. Lynch, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3438.
- [43] La valeur de pKa de la TMP provient du site de son fournisseur Merck. (<https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/learning-center/chemfiles/chemfile-2001-2003/vol-3-no-1/traditional-strong-and-hindered-bases.html>).
- [44] L. Greb, C.-G. Daniliuc, K. Bergander, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5876.
- [45] V. Morozova, P. Mayer, G. Berionni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14508.
- [46] G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152.
- [47] G. J. Kubas, *Science* **2006**, *314*, 1096.
- [48] L. Könczöl, G. Turczel, T. Szpisjak, D. Szieberth, *Dalton Trans* **2014**, *43*, 13571.
- [49] T. J. Tague, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4970.
- [50] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435.
- [51] S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402.
- [52] L. Liu, L. L. Cao, Y. Shao, G. Ménard, D. W. Stephan, *Chem* **2017**, *3*, 259.
- [53] F. Holtrop, A. R. Jupp, B. J. Kooij, N. P. Leest, B. Bruin, J. C. Sootweg, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 22394.
- [54] V. Morozova, P. Mayer, G. Berionni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14508.
- [55] I. Douglass, P. Harrowell, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 2425.
- [56] S. Huang, C. Mao, R. O. Williams, C.-Y. Yang, *J. Pharm. Sci.* **2016**, *105*, 3549.
- [57] J. Burés, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2028.
- [58] J. Burés, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16084.
- [59] T. A. Rokob, I. Pápai, in *Frustrated Lewis Pairs I*, Springer, **2013**, pp. 157–211.
- [60] S. Mummadi, D. K. Unruh, J. Zhao, S. Li, C. Krempner, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3286.

Chapitre V - Paires de Lewis frustrées « inverses » pour l'hydrogénolyse catalytique de chlorosilanes

Table des matières

I. Introduction : les paires de Lewis frustrées « inverses »	120
I. 1. Concept.....	120
I. 2. Analyse thermodynamique.....	121
I. 3. Applications	122
II. Résultats et discussion	125
II. 1. Résultats de l'hydrogénolyse catalytique des chlorosilanes.....	125
II. 1. 1. Choix du catalyseur.....	125
II. 1. 2. Influence du solvant.....	127
II. 1. 3. Étendue de la réaction.....	129
II. 2. Étude mécanistique : une grande diversité de borohydrures	130
II. 2. 1. Réactions stœchiométriques.....	130
II. 2. 2. Mécanisme soutenu par des calculs DFT	132
III. Conclusion et perspectives.....	135
IV. Références	137

I. Introduction : les paires de Lewis frustrées « inverses »

I. 1. Concept

Les paires de Lewis frustrées sont devenues célèbres en grande partie pour leur aptitude à activer H_2 . De nombreux systèmes d'hydrogénation catalysée par des éléments du groupe principal ont donc été développés (*vide supra*, Chapitre IV-1.). Les acides de Lewis présents dans ces systèmes sont relativement limités aux espèces très électrophiles telles que le borane perfluoré $B(C_6F_5)_3$. Ces acides de Lewis ont pu être combinés avec de nombreuses bases de Lewis, parfois très faibles comme les éthers (*vide supra*, Chapitre IV – I. 2.) ou bien les chlorures ($pK_{aH_2O} = -4$ et -8).^[1-3] Une étude de **Stephan** en 2015 a même montré que les cyclodextrines ou le tamis moléculaire pouvaient agir comme bases de Lewis pour l'hydrogénation catalytique de cétones en présence de $B(C_6F_5)_3$.^[4] Par une approche complémentaire, **Krempner** a cherché à utiliser des acides de Lewis beaucoup moins forts tels que les alkylboranes (*Figure V-1*).^[5,6] Combinées à ces acides de Lewis, des superbases n'ont formé aucun adduit et ont permis l'activation de H_2 .

Krempner, 2013-2016

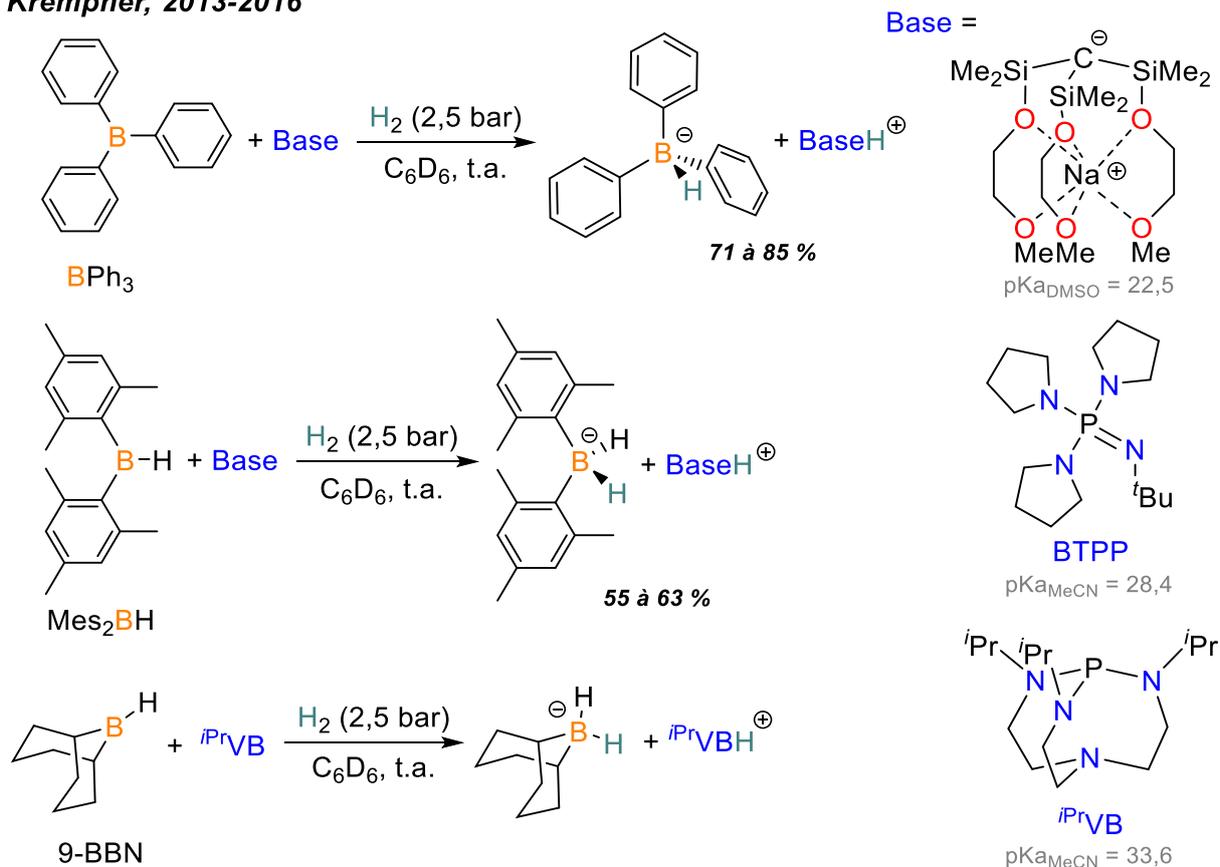


Figure V-1 Découverte des FLP "inverses" pour l'activation de H_2

Ainsi les boranes BPh₃, Mes₂BH et 9-BBN ont été convertis en leur borohydrure correspondant en présence du carbanion Na[C(SiMe₂OCH₂CH₂OMe)₃] (pK_a_{DMSO} = 22,5), du phosphazène BTPP (pK_a_{MeCN} = 28,4) ou de la base de Verkade ^{Pr}VB (pK_a_{MeCN} = 33,6), sous atmosphère de H₂ et à température ambiante, avec des rendements de 55 à 85 %. Cette découverte a montré la possibilité de générer des espèces fortement réductrices à partir de H₂ ($\Delta G_{H^-} \approx 30 \text{ kcal.mol}^{-1}$, *vide infra*, II. 1. 1).^[7] **Krempner** introduira le terme de FLP « inverse » pour ces systèmes où un faible acide de Lewis est combiné à une base forte.

I. 2. Analyse thermodynamique

Un tel système avait déjà été suggéré dans l'étude théorique de l'activation de H₂ par les FLP réalisée par le groupe de **Pápai** en 2009 (*Figure V-2*).^[8] Dans ces travaux, plusieurs valeurs thermodynamiques associées à des étapes élémentaires sont considérées (*Figure V-2a*): le terme d'enthalpie libre ΔG_{HH} pour le clivage hétérolytique de H₂ qui est indépendant de la FLP (et qui doit être compensé par les autres termes pour que le bilan ΔG de la réaction soit favorable), l'affinité protique ΔG_{AH+} qui correspond à la réaction acide-base de Brønsted et qui est intrinsèquement liée au pK_a de la base et l'affinité hydridique de l'acide de Lewis ΔG_{AH-} qui a été présentée précédemment (*vide supra*, Chapitre IV- III. 1. 1.). Enfin, un terme de stabilisation (ΔG_{stab}) est ajouté pour considérer la formation d'une paire d'ions comme produit de réaction et non les ions seuls. Ce dernier terme est relativement constant d'un système à un autre. Ces différentes étapes constituent un cycle thermodynamique dont la somme des termes correspond au bilan d'enthalpies libres de la réaction ΔG (*Figure V-2b*).

Pápai, 2009

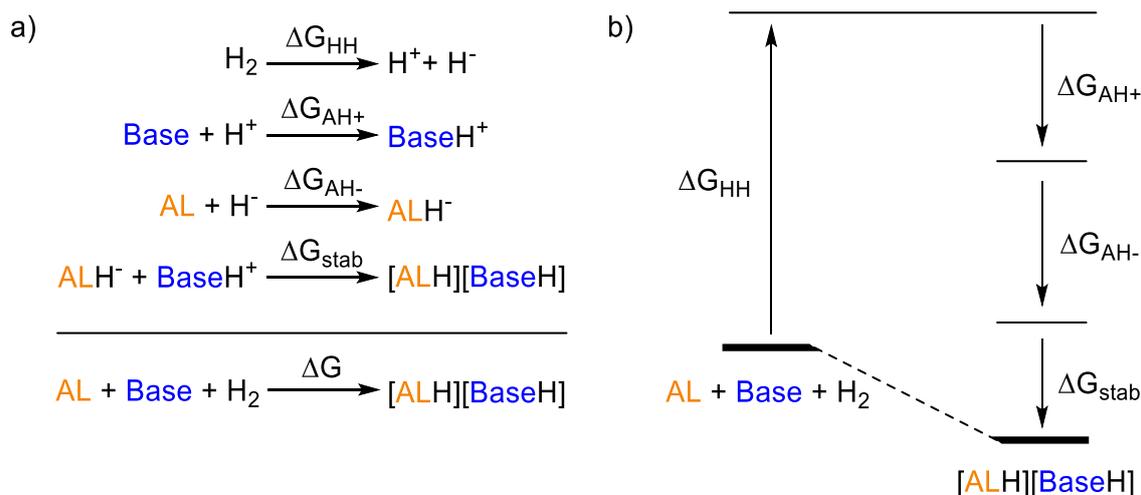


Figure V-2 Étude thermodynamique de l'activation de H₂ par les FLP.^[8] a) Étapes élémentaires associées aux termes de cette étude (AL et Base représentent l'acide et la base de Lewis). b) Cycle thermodynamique proposé pour l'activation de H₂ par la FLP AL / Base

L'équipe de **Pápai** a mis en évidence une corrélation entre le bilan ΔG et la somme des affinités hydriques et protiques ($\Delta G_{\text{AH}^-} + \Delta G_{\text{AH}^+}$). Dans le cas des boranes perfluorés, c'est le terme d'affinité hydrique qui domine et des bases très faibles (faible ΔG_{AH^+}) peuvent alors être utilisées (*vide supra*, I. 1). À l'inverse, une base forte (grand ΔG_{AH^+}) peut compenser l'utilisation d'un acide de Lewis faible (faible ΔG_{AH^-}) et conduire tout de même à un ΔG favorable. Les travaux de **Krempner**^[5,6] l'ont démontré expérimentalement, notamment avec une activation de H_2 en présence d'alkylboranes et de superbases (*vide supra*, Figure V-1).

I. 3. Applications

L'activation de H_2 par le couple phosphazène BTPP / complexe de rhénium carbonyle possédant des ligands phosphines-boranes (liés par un fragment alkyle) a été observée par le groupe de **Bercaw**^[9] (Figure V-3). Le produit de réaction est un complexe de rhénium dont les ligands CO ont été réduits puis couplés. Un tel résultat a été expliqué par la formation de borohydrures, à partir de H_2 , capables de réduire les groupements carbonyles du complexe. Une telle réactivité correspondrait à une FLP « inverse » et indiquerait un fort potentiel réducteur pour ces systèmes.

Bercaw, 2010

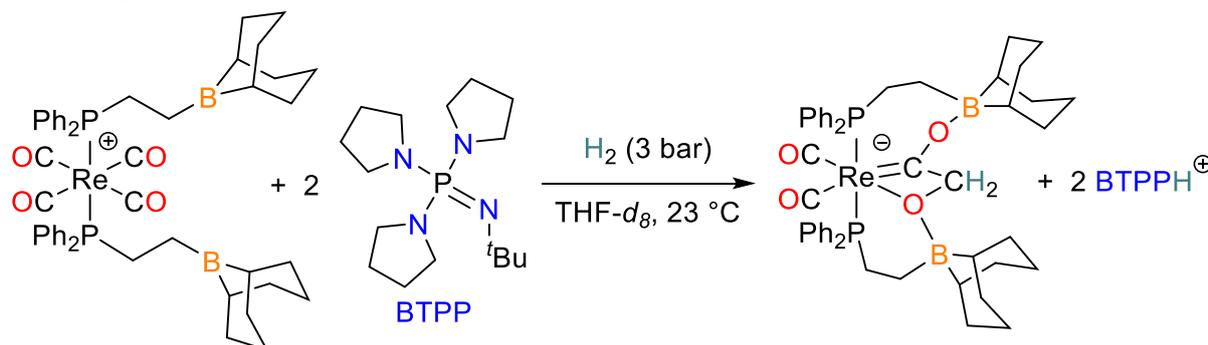
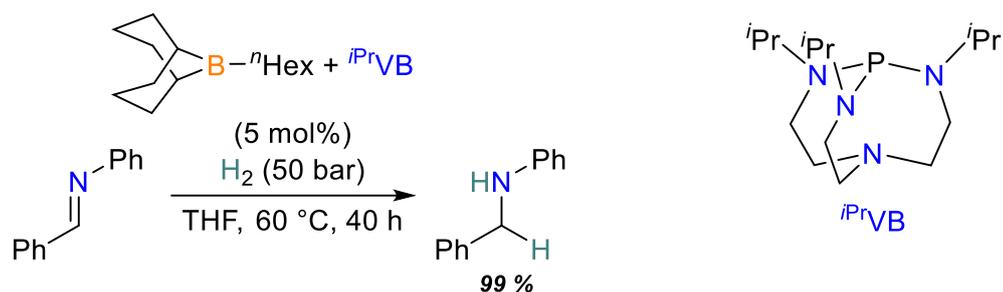


Figure V-3 Activation de H_2 et réduction de CO par un complexe de rhénium et une FLP "inverse"

Quelques années plus tard, ce potentiel a été exploité par le groupe de **Krempner** pour l'hydrogénation de groupements fonctionnels tels que les imines^[6] ou les cétones^[10] catalysée par des FLP « inverses » (Figure V-4). La base de Verkade $^{\text{Pr}}\text{VB}$ avec l'analogue *n*-hexyle du 9-BBN en quantité catalytique (5 mol%) ont permis de convertir, sous atmosphère de H_2 (50 bar) et à 60 °C, la *N*-benzylideneaniline en l'amine correspondante avec un rendement quantitatif. Dans des conditions similaires, l'acétophénone a été convertie en l'alcool correspondant, également avec un rendement quantitatif. Un autre analogue du 9-BBN avait alors été employé avec le phosphazène BTPP comme catalyseur.

Krempner, 2016



Krempner, 2018

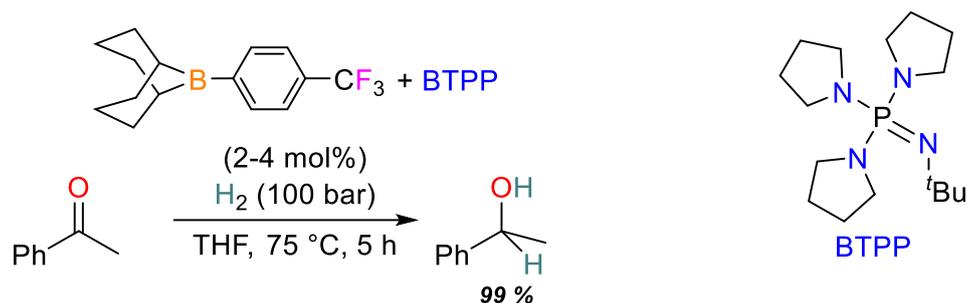


Figure V-4 Hydrogénation catalytique d'imines et de cétones par des FLP « inverses »

Outre l'activation de H_2 , d'autres petites molécules peuvent être activées par les FLP « inverses ». Dans ce cadre, seuls des systèmes intramoléculaires ont été décrits. En 2017, **Ramos** a montré qu'un complexe guanidine-borane pouvait activer le CO_2 et le CO (Figure V-5).^[11]

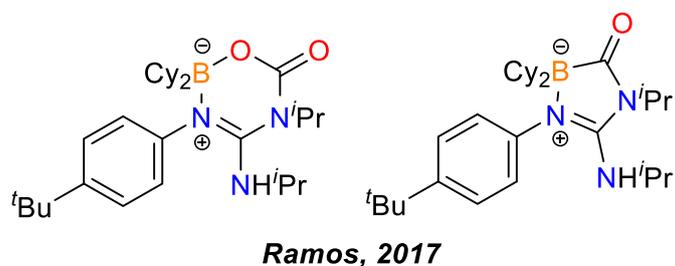


Figure V-5 Produits d'activation de CO_2 et CO par une FLP « inverse »

La même année, **Driess** a décrit un complexe borane-silylène également capable d'activer des petites molécules telles que O_2 , CO_2 , N_2O ou encore H_2O (*Figure V-6*).^[12] Fait intéressant, la silanone a été obtenue, dans chacune de ces réactions, avec libération concomitante des produits de réduction CO , N_2 ou H_2 . Il s'agit d'un premier exemple stœchiométrique de déshydrogénation de l'eau sans métal de transition.

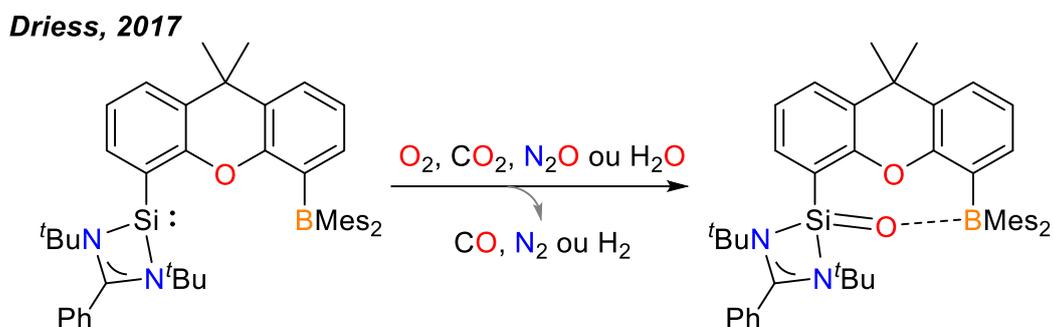


Figure V-6 Activation et réduction de petites molécules par une FLP « inverse »

Les FLP « inverses » se sont révélées également efficaces pour l'activation de groupements fonctionnels comme les isonitriles,^[11] les isocyanates,^[13] les aldéhydes,^[11,13] ou encore les alcynes vrais.^[14]

II. Résultats et discussion

II. 1. Résultats de l'hydrogénolyse catalytique des chlorosilanes

II. 1. 1. Choix du catalyseur

Le chapitre précédent a montré les limites des FLP triarylbورانés fluorés / pipéridines en tant que catalyseur pour l'hydrogénolyse des chlorosilanes. Pour relever ce défi, un nouveau système mettant en jeu des espèces plus réactives doit être trouvé. La stratégie des FLP « inverses » semble parfaitement adaptée car elle permet de générer des borohydrures très réducteurs à partir de H_2 . Une base forte est nécessaire pour obtenir un tel résultat (*vide supra*, I. 2). Les travaux de **Krempner**^[6] ont montré que le phosphazène BTPP ($pK_{a_{MeCN}} = 28,4$) convient parfaitement dans ce cadre. Or, il s'agit également de la base la plus efficace pour l'hydrogénolyse des chlorosilanes catalysée par un complexe d'iridium (*vide supra*, Chapitre III - II. 1.). Ce phosphazène a, dans un premier temps, été considéré pour cette étude. Il a été combiné avec différents boranes BPh_3 , Mes_2BH , Cy_2BH , 9-BBN, CatBH (2*H*-1,3,2-benzodioxaborole) dont les hydricités^[7] varient de 26 à 36 kcal.mol⁻¹ (Figure V-7).

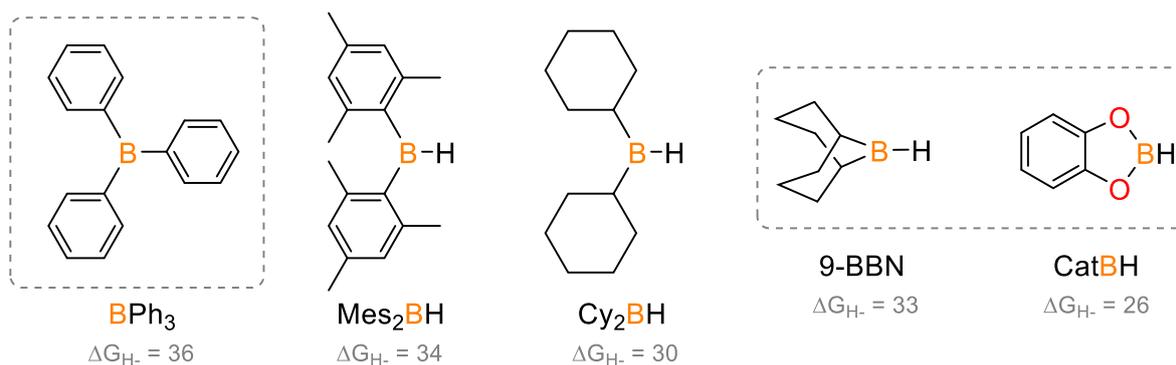
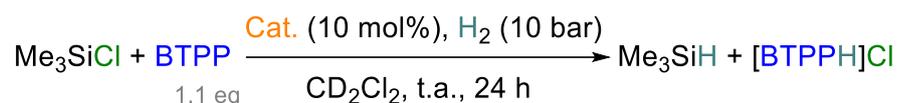


Figure V-7 Série de boranes considérés en tant qu'acide de Lewis pour cette étude. Les boranes encadrés en pointillé sont disponibles commercialement

Les travaux de **Nakazawa**^[15] ont montré que le borohydure de BH_3 (BH_4^-), qui possède une hydricité de 50 kcal.mol^{-1} , est capable de réduire les chlorosilanes. Si l'activation de H_2 est possible avec les boranes sélectionnés ci-dessus, leur borohydure correspondant sera donc apte à réduire les chlorosilanes. La réaction de Me_3SiCl avec les FLP inverses décrites par **Krempner**,^[6] soit BPh_3 ou Mes_2BH (10 mol%) avec BTPP (1,1 eq), sous 10 bar de H_2 dans le dichlorométhane deutéré, a tout d'abord été examinée (*Tableau V-1*). Après 24 h à température ambiante, l'hydrosilane Me_3SiH a été obtenu avec des rendements spectroscopiques de 20 et 11 % respectivement (*Tableau V-1, Entrées 1 et 2*). Aucune augmentation significative du rendement n'a été observée après une semaine de réaction (< 5 %) mais ce premier résultat catalytique est encourageant. Le passage des aryl- aux alkylboranes a considérablement augmenté la quantité de Me_3SiH . Les rendements ont atteint 44 et 84 % lors de l'utilisation de 9-BBN ou de Cy_2BH (*Tableau V-1, Entrées 3 et 4*). Pour de tels composés, une liaison B–H est présente au départ. Il faut alors vérifier son rôle lors de la réaction, d'autant plus qu'une déhydroboration pourrait régénérer jusqu'à deux fois cette liaison B–H (participation au rendement maximum de 30 %). Une espèce formelle « BH_3 » serait à considérer avec une libération de cyclohexène. Dans le cas du Cy_2BH , une réaction sous atmosphère inerte d'argon donne Me_3SiH avec un faible rendement de 4 % (*Tableau V-1, Entrée 5*). Un transfert d'hydrure est donc possible dans ces conditions. Cependant, l'hypothèse d'une déhydroboration semble à écarter (rendement < 10 % de B–H initialement présente), d'autant plus qu'aucune trace de cyclohexène n'a été observée en RMN ^1H . Avec le catécholborane, aucune réaction n'a lieu (*Tableau V-1, Entrée 6*). De manière plus surprenante, l'analogue chloroborane Cy_2BCl (ajouté à partir d'une solution commerciale à 1 mol.L^{-1} dans l'hexane) a conduit un excellent rendement de 92 % en Me_3SiH (*Tableau V-1, Entrée 7*). L'absence de réaction pour le catécholborane qui possède l'hydricité la plus faible (*Tableau V-1, Entrée 6*) peut être liée à un problème thermodynamique d'activation de H_2 . Le terme d'affinité hydrique ΔG_{AH^-} serait trop faible pour obtenir une activation favorable. Enfin, la différence de réactivité obtenue entre le chloro- et le dicyclohexylborane peut provenir du fait que le premier est en solution tandis que le deuxième est sous forme de solide dimérique. En effet, une énergie supplémentaire doit être apportée pour la séparation du dimère ($\Delta G = 7,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$, *vide infra II. 2. 2* pour les détails des calculs DFT) ce qui peut ralentir la réaction. Cependant, l'espèce catalytique est probablement la même dans ces deux cas car le chlorodicyclohexylborane Cy_2BCl est converti en son analogue hydroborane dans des conditions similaires (*vide infra, Figure V-10b*).

Tableau V-1 Criblage de boranes comme acide de Lewis pour l'hydrogénolyse catalytique de chlorosilanes



Entrée	Cat.	Hydricité ΔG_{H^-} (kcal.mol ⁻¹) ^a	Conversion ^b (%)	Rendement (sélectivité)/% ^b
1	BPh ₃	36	22	20 (90)
2	Me ₃ BH	34 ^c	16	11 (69)
3	9-BBN	33	50	44 (87)
4	Cy₂BH	30^c	85	84 (99)
5 ^d	Cy ₂ BH	30 ^c	6	4 (67)
6	CatBH	26	0	-
7	Cy₂BCl	35^c	95	92 (97)
8 ^e	Cy ₂ BCl	35 ^c	90	89 (99)
9 ^f	Cy ₂ BCl	35 ^c	67	64 (96)

Dans un tube RMN *New Era* : 0,10 mmol de Me₃SiCl, 0,11 mmol de BTPP, 10 μmol de borane Cat., 10 bar de H₂, 0,5 mL de CD₂Cl₂, t.a. ^aHydricité du couple borohydrure/borane (Cat.) disponible dans la littérature.^[7] ^bLes conversions, rendements et sélectivités (rendements / conversions) ont été déterminés par intégration des signaux RMN ¹H de la région Me₃Si- par rapport à l'étalon interne (1,3,5-triméthylbenzène). ^cValeur calculée au laboratoire (*vide infra*, *Partie expérimentale* - V. 5.). ^dSans H₂ (1 bar d'argon). ^e5 mol% de Cy₂BCl. ^f5 bar de H₂.

D'autres bases fortes ont également été testées, comme le phosphazène P₁^tBu ou la guanidine BTMG avec le borane Cy₂BH mais les résultats ont été bien inférieurs (14 ou 0 % de rendement spectroscopique en Me₃SiH). Une telle différence de performances entre les deux phosphazènes P₁^tBu et BTPP a déjà été mise en évidence avec le catalyseur d'iridium (*vide supra*, *Chapitre III - II. 1.*). Dans le cas de la guanidine, un problème thermodynamique d'activation de H₂ peut également être à l'origine de cette absence de réactivité. Le terme d'affinité protique ΔG_{AH^+} serait alors trop faible pour obtenir une activation favorable ($\Delta pK_{\text{aMeCN}} = 1,9$, *vide supra*, *Chapitre III - II. 1.*). Le couple chloroborane-phosphazène Cy₂BCl-BTPP est donc le meilleur système catalytique pour cette réaction. Comparé aux meilleures conditions décrites précédemment (*Tableau V-1*, *Entrée 7*), une quantité deux fois moindre en catalyseur a légèrement diminué le rendement de 92 à 89 % tandis qu'une pression réduite de H₂ (5 bar) a fait chuter le rendement à 64 % (*Tableau V-1*, *Entrées 8 et 9*). Une charge catalytique plus faible peut donc être employée avec ce système.

II. 1. 2. Influence du solvant

D'autres solvants comme le benzène, le THF ou l'acétonitrile deutérés n'ont pas permis de meilleures performances pour cette réaction. Cependant, des résultats intéressants ont été obtenus. La réaction de Me₃SiCl avec BPh₃ (10 mol%) et P₁^tBu (1,1 eq), sous 10 bar de H₂ dans le benzène

deuté, a conduit à la formation de cristaux de $[P_1^tBuH][Ph_3BCl]$ (Figure V-8). En revanche, lorsque BPh_3 a été remplacé par le chloroborane Cy_2BCl , des cristaux du dimère $(Cy_2BH)_2$ et du phosphazénium $[P_1^tBuH]Cl$ se sont formés (Figure V-9).

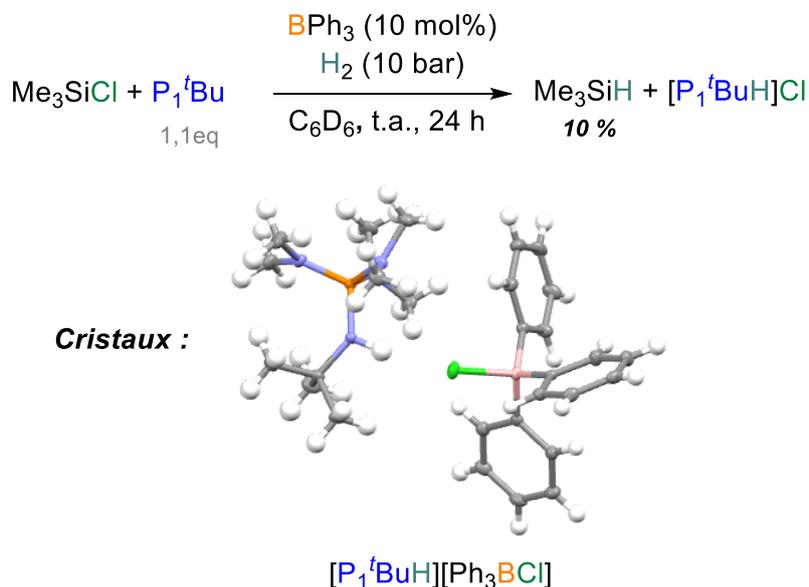


Figure V-8 Cristaux de $[P_1^tBuH][Ph_3BCl]$ obtenus lors du test catalytique avec BPh_3 et P_1^tBu comme acide et base de Lewis dans le benzène deutéré

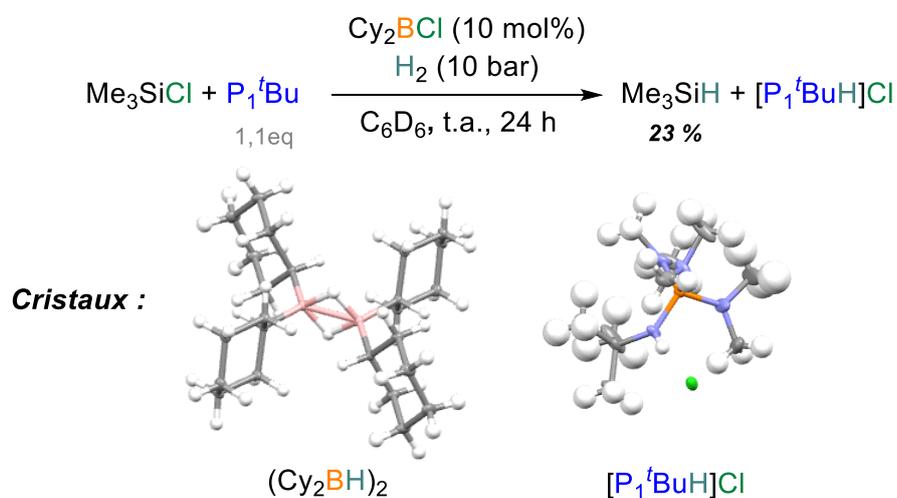


Figure V-9 Cristaux de $[P_1^tBuH]Cl$ et de $(Cy_2BH)_2$ obtenus lors du test catalytique avec Cy_2BCl et P_1^tBu comme acide et base de Lewis dans le benzène deutéré

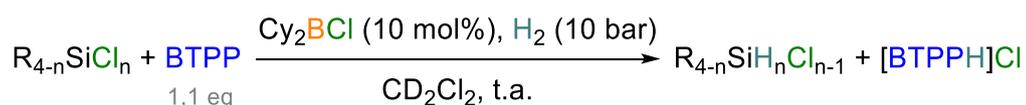
Dans les deux cas, le catalyseur ne semble plus soluble dans le mélange réactionnel ce qui peut expliquer les moins bons résultats dans ce solvant. Cependant, il est particulièrement intéressant d'observer que dans le cas du triphénylborane un adduit avec un chlorure est obtenu, ce qui n'est pas le cas pour le dicyclohexylborane. La grande différence de réactivité entre les aryl- et les alkylboranes (*vide supra*, Tableau V-1) peut donc provenir de ces adduits chlorure-arylborane délétères à la réaction. L'acidité de Lewis des alkylboranes étant plus faible, aucun adduit n'est

formé. Dans ce cas, la formation du dimère (Cy₂BH)₂ montre que les liaisons B–Cl sont réduites en liaisons B–H à l'aide de H₂ avec un tel système.

II. 1. 3. Étendue de la réaction

La réaction a été étendue à d'autres mono et dichlorosilanes avec la FLP « inverse » Cy₂BCl / BTPP dans le dichlorométhane deutéré (Tableau V-2). Les triéthyl- et triphénylchlorosilanes ont facilement été réduits en leur hydrosilane correspondant Et₃SiH et Ph₃SiH avec des rendements spectroscopiques (RMN ¹H) de 84 et 86 % (Tableau V-2, Entrées 1 et 2). La conversion des dichlorosilanes s'est avérée plus difficile et seulement 76 % de Me₂SiCl₂ a été converti après plus d'une semaine de réaction (Tableau V-2, Entrée 3). Une très bonne sélectivité de 78 % pour le produit de monoréduction Me₂SiHCl a tout de même été obtenue. La formation de ce composé est extrêmement intéressante d'un point de vue industriel (*vide supra*, Chapitre I - V. 1.). Deux équivalents de phosphazène ont également conduit à Me₂SiHCl comme produit majoritaire de cette réaction (Tableau V-2, Entrée 4).

Tableau V-2 Etendue de la réaction d'hydrogénolyse catalytique de chlorosilanes



Entrée	Substrat R _{4-n} SiCl _n	Produit	Conversion ^a (%)	Rendement (sélectivité)/% ^a	Temps (h)
1	Et ₃ SiCl	Et ₃ SiH	85	84 (99)	48
2	Ph ₃ SiCl	Ph ₃ SiH	89	86 (97)	48
3	Me ₂ SiCl ₂	Me ₂ SiHCl Me ₂ SiH ₂	76	59 (78) 6 (9)	300
4 ^b	Me ₂ SiCl ₂	Me ₂ SiHCl Me ₂ SiH ₂	98	48 (48) 10 (10)	72

Dans un tube RMN *New Era* : 0,10 mmol de Me₃SiCl, 0,11 mmol de BTPP, 10 μmol de Cy₂BCl (1 mol.L⁻¹ dans l'hexane), 10 bar de H₂, 0,5 mL de CD₂Cl₂, t.a. ^aLes conversions, rendements et sélectivités (rendements / conversions) ont été déterminés par intégration des signaux RMN ¹H de la région R_xSi- par rapport à l'étalon interne (1,3,5-triméthylbenzène). ^b0,22 mmol de BTPP

L'encombrement stérique ne semble pas affecter significativement la réaction contrairement à l'hydrogénolyse de chlorosilanes catalysée par des complexes d'iridium où une grande différence de conversion est observée entre le triméthyl- et le chlorotriéthylsilane (*vide supra*, Chapitre III - II. 3.). Cette observation est en adéquation avec les résultats obtenus pour l'hydrogénolyse des triflates de silyles catalysée par une FLP (*vide supra*, Chapitre IV - III. 1. 4.).

II. 2. Étude mécanistique : une grande diversité de borohydrures

II. 2. 1. Réactions stœchiométriques

Contrairement au chapitre précédent où un triarylbore a été utilisé, de nombreuses espèces peuvent se former lors de la catalyse dans le cas des alkylboranes qui possèdent un atome labile. D'après les résultats précédents (*vide supra*, Figure V-9), le chlorodicyclohexylborane Cy_2BCl se transforme en l'hydroborane correspondant Cy_2BH . La réaction stœchiométrique, en absence de chlorosilane, a alors été envisagée (Figure V-10). Lorsque que le phosphazène BTTP a été ajouté au chloroborane Cy_2BCl , la solution est devenue jaune (Figure V-10a). Cette couleur a également été observée lors de la préparation des réactions catalytiques (Tableau V-1, Entrée 7). Une nouvelle espèce présentant un pic à 7,0 ppm en RMN ^{11}B (contre 66,9 ppm pour Cy_2BCl) a été formée à hauteur de 21 %. Un tel déplacement chimique indique la formation d'une espèce tétraédrique de bore,^[16] qui pourrait correspondre à l'adduit $\text{Cy}_2\text{BCl-BTTP}$. L'ajout de 10 bar de H_2 à cette solution a permis de former l'hydroborane Cy_2BH qui a été isolé, après lavage à l'éther à froid, avec un rendement de 53 % (*vide infra*, Partie expérimentale V - III. 1.) (Figure V-10b). Malgré la présence d'un adduit, sa formation est réversible et l'activation de H_2 est tout de même possible. Il s'agit du premier exemple de génération d'hydroborane à partir de H_2 comme seul réducteur.

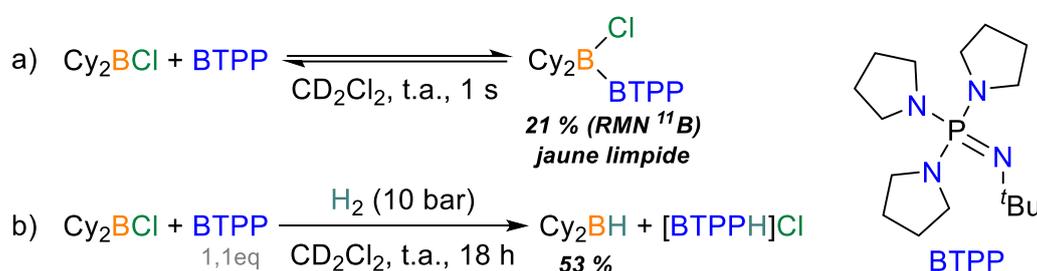


Figure V-10 Formation d'un adduit et activation de H_2 par le couple $\text{Cy}_2\text{BCl-BTTP}$

L'aptitude de l'hydroborane Cy_2BH à réduire le chlorosilane Me_3SiCl a ensuite été testée (Figure V-11). Le borane Cy_2BH a été préparé sous forme de dimère par hydroboration du cyclohexène selon une procédure disponible dans la littérature.^[17] Ce borane est très peu soluble dans le dichlorométhane deutéré et n'a pas réagi avec Me_3SiCl même après plusieurs jours de réaction sous agitation (Figure V-11a). En revanche, si cette même réaction est conduite en présence du phosphazène BTTP, un rendement spectroscopique de 34 % en Me_3SiH a été obtenu après 48 h (Figure V-11b).

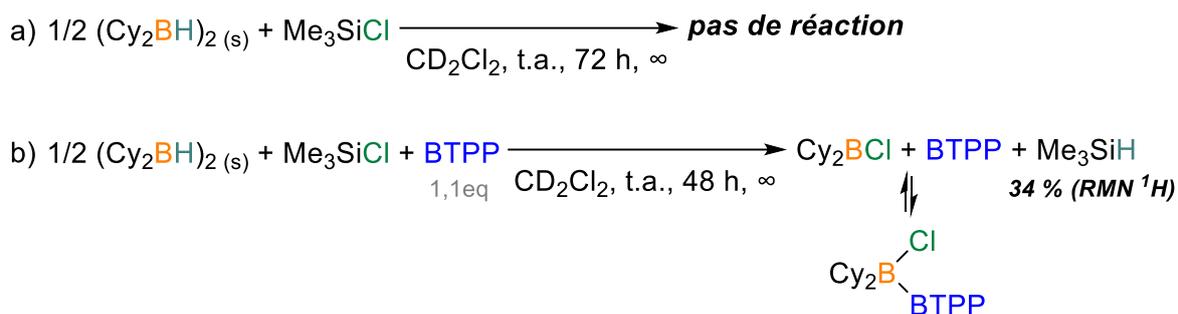


Figure V-11 Influence du phosphazène BTPP sur la réduction de Me_3SiCl par Cy_2BH

Le phosphazène BTPP peut influencer cette réaction de diverses manières. Une hypothèse est alors formulée : le passage par un phosphazénium silylé $[\text{BTPP-SiMe}_3]\text{Cl}$. Bien que défavorisée thermodynamiquement et non-observée expérimentalement (*vide supra*, Chapitre III - II. 4.), cette espèce est envisagée car un borane apte à accepter un chlorure est présent dans le milieu (Figure V-12). La paire d'ions résultante $[\text{Cy}_2\text{BHCl}][\text{BTPP-SiMe}_3]$ posséderait un borane activé par le chlorure sous forme de borohydrure ($\Delta G_{\text{H}^-} = 35 \ll 100 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour les dialkylboranes^[7]).

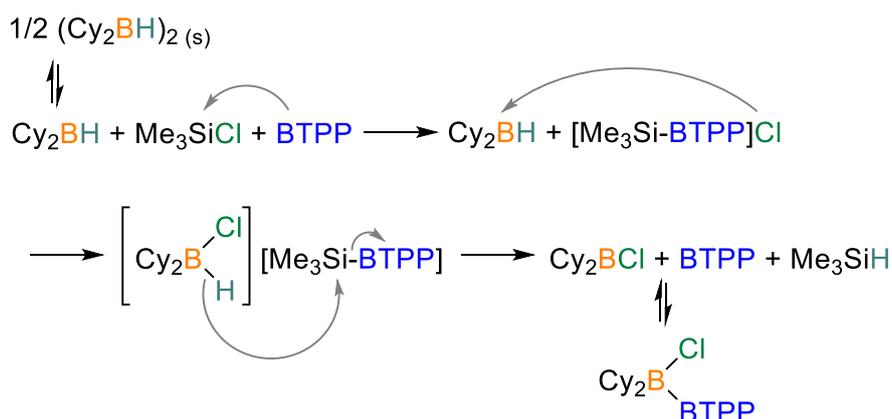


Figure V-12 Hypothèse de transfert d'hydrure assisté par le phosphazène BTPP pour la formation de Me_3SiH

Pour tester cette hypothèse et plus généralement pour tenter d'élucider le mécanisme de l'hydrogénolyse catalytique des chlorosilanes, des calculs théoriques par DFT ont été menés.

II. 2. 2. Mécanisme soutenu par des calculs DFT

La méthode de calcul DFT du chapitre précédent (*vide infra*, Partie expérimentale - V. 5.) a été appliquée à ce nouveau système catalytique pour sonder les différents chemins réactionnels de l'hydrogénolyse des chlorosilanes. La réduction du chloroborane Cy_2BCl en l'hydroborane Cy_2BH a été mise en évidence expérimentalement (*vide supra*, II. 1. 2 et II. 2. 1). Cette réaction servira de point de départ pour cette étude. Les valeurs d'enthalpies libres sont données par rapport aux réactifs de départ : Cy_2BCl , H_2 , BTPP et Me_3SiCl . Un mécanisme d'activation de H_2 par la FLP « inverse » $\text{Cy}_2\text{BCl}/\text{BTPP}$ est alors considéré (Figure V-13). Un état de transition TS_3 à $+30,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ est trouvé pour cette étape qui conduit à la formation de la paire d'ions $[\text{Cy}_2\text{BHCl}][\text{BTPPH}]$ ($+7,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$). La décoordination de l'ion chlorure est ensuite relativement facile et permet d'obtenir l'hydroborane Cy_2BH avec libération concomitante du phosphazénium $[\text{BTPPH}]\text{Cl}$ (TS_4 : $\Delta\Delta\text{G}^\ddagger = +0,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta\Delta\text{G} = -8,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$). L'activation de H_2 peut se poursuivre en considérant cette fois-ci la FLP « inverse » $\text{Cy}_2\text{BH}/\text{BTPP}$. Cette étape s'effectue *via* l'état de transition TS_5 ($\Delta\Delta\text{G}^\ddagger = +30,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et, bien qu'endergonique, permettrait d'accéder au borohydure $[\text{Cy}_2\text{BH}_2][\text{BTPPH}]$ ($\Delta\Delta\text{G} = +15,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

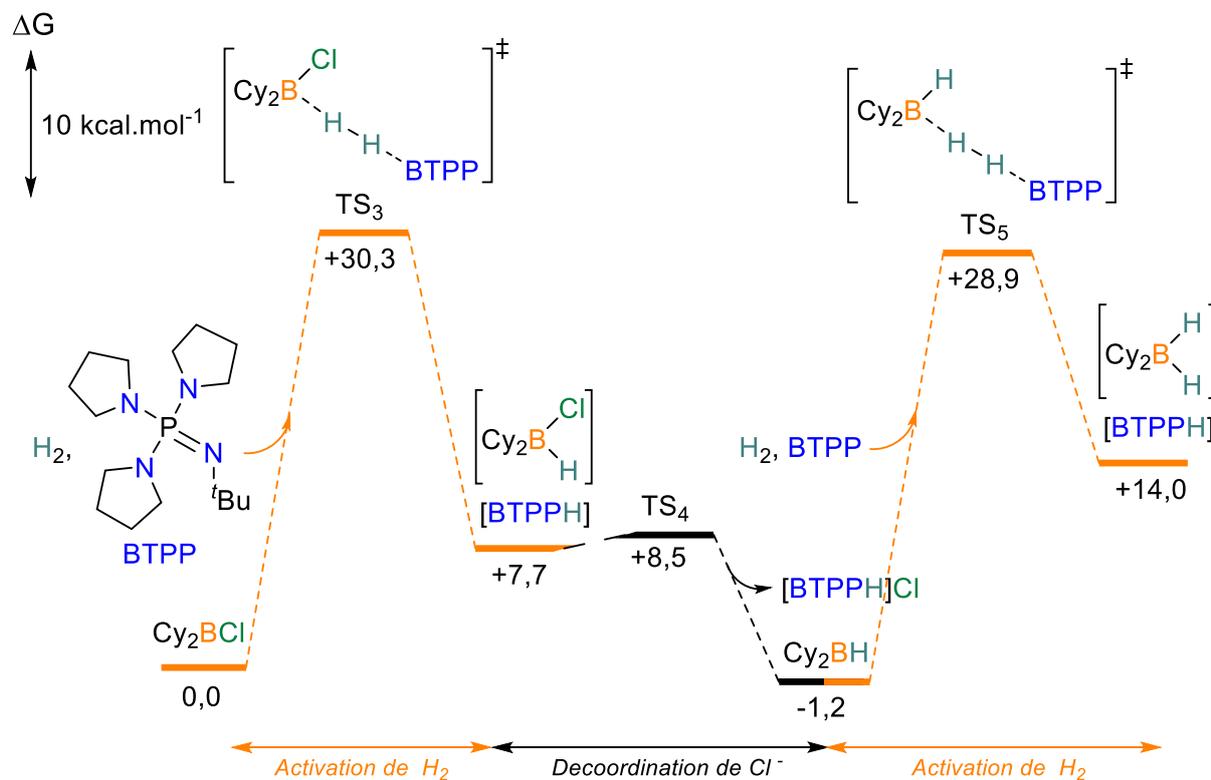


Figure V-13 Chemin réactionnel pour l'activation de H_2 par les FLP « inverses » Cy_2BCl ou $\text{Cy}_2\text{BH}/\text{BTPP}$. Les valeurs d'enthalpies libres sont données par rapport à Cy_2BCl , BTPP, et H_2 . Paramètres des calculs DFT: Gaussian 16 Rev. C01, M06-2X/6-311+G(d), SMD (solvant : dichlorométhane)

Sachant qu'un adduit base-chloroborane a été observé (*vide supra*, II. 2. 1), un autre chemin a été envisagé. Il implique le passage par un borénium (*Figure V-14*). Cette espèce a déjà été décrite comme intermédiaire clé pour l'activation de H₂^[18] ou pour la réduction d'imines.^[19] L'adduit Cy₂ClB – BTPP, résultant de l'addition du phosphazène BTPP sur le chloroborane Cy₂BCl, est très haut en énergie ($\Delta G = + 21,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cette valeur n'est pas en accord avec l'expérience où cet adduit est observé (*vide supra*, *Figure V-10*) cependant la formation du borénium correspondant [Cy₂B – BTPP]Cl semble possible ($\Delta G = + 4,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). L'activation de H₂ à partir de celui-ci impliquerait un état de transition à 4 centres qui malgré nos efforts n'a pas pu être optimisé. Une bonne estimation, grâce à un calcul de fréquence, indique une valeur très élevée de $75,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Cette voie n'a donc pas été considérée par la suite.

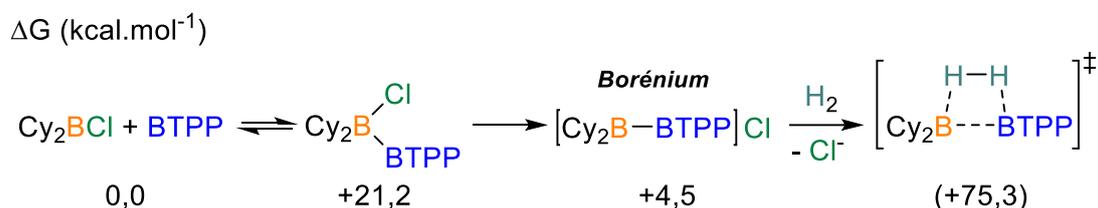


Figure V-14 Chemin réactionnel pour l'activation de H₂ par le borénium [Cy₂B-BTPP]Cl. Les valeurs d'enthalpies libres sont données par rapport à Cy₂BCl, BTPP, et H₂. Paramètres des calculs DFT: Gaussian 16 Rev. C01, M06-2X/6-311+G(d), SMD (solvant : dichlorométhane)

Différents transferts d'hydrures vers le chlorosilane Me₃SiCl ont ensuite été calculés (*Figure V-15*), notamment pour tester l'hypothèse du phosphazénium silylé énoncée précédemment. La réduction de Me₃SiCl par le borane Cy₂BH selon un mécanisme de type S_Ni conduit à un état de transition à $42,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (*Figure V-15a*). Cette valeur très élevée est en accord avec l'expérience où aucune réaction n'a lieu (*vide supra*, *Figure V-11a*). De manière plus surprenante, le transfert d'hydrure de Cy₂BHCl⁻ vers le phosphazénium BTPP-SiMe₃⁺ ne semble pas possible et une valeur également très élevée est obtenue ($\Delta G^\ddagger = + 41,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (*Figure V-15b*). À noter qu'il ne s'agit pas d'un problème de formation du phosphazénium silylé qui est tout à fait accessible ($\Delta G = + 1,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = + 22,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Les borohydrures Cy₂BHCl⁻ ou Cy₂BH₂⁻ quant à eux, conduisent à des états de transitions de $23,3$ et $22,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ respectivement ce qui rendrait de tels transferts possibles (*Figure V-15c et d*). Le borohydrure Cy₂BH₂⁻, qui conduit à l'état de transition le plus bas en énergie, est considéré par la suite bien qu'un mécanisme mettant en jeu Cy₂BHCl⁻ peut également être proposé.

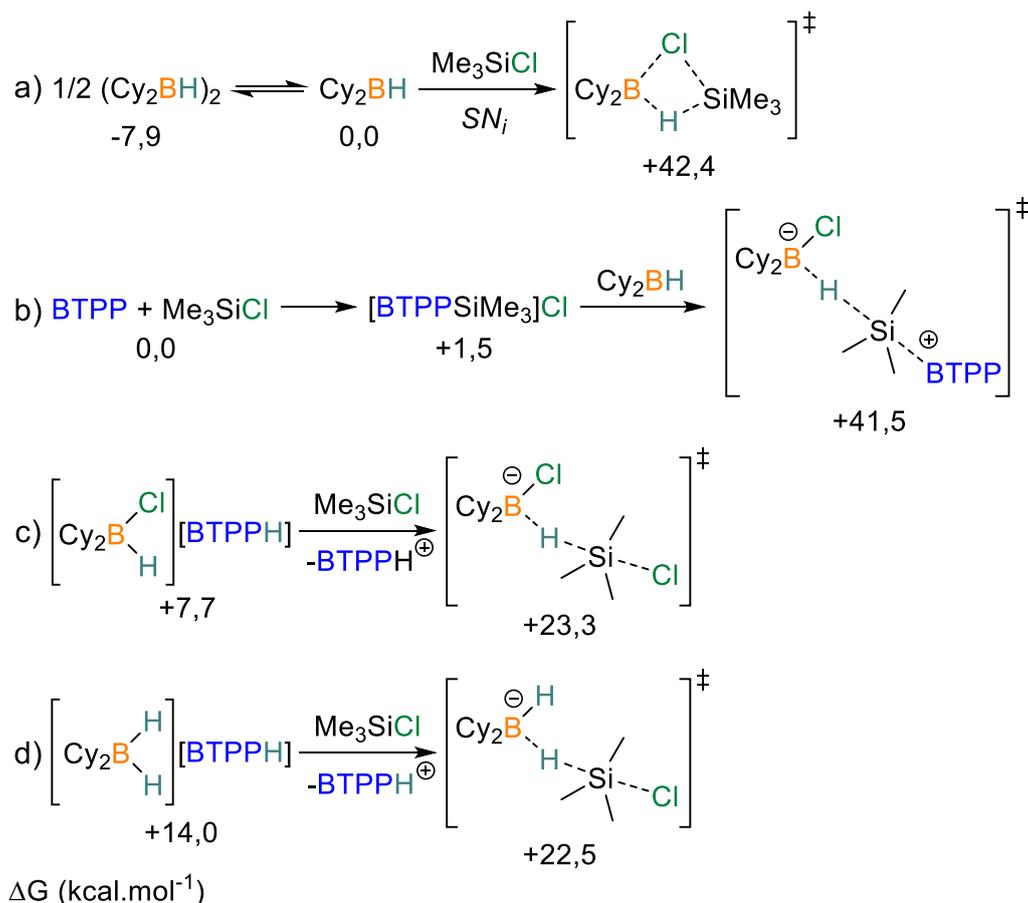


Figure V-15 Transferts d'hydrures vers Me₃SiCl calculés pour les borohydrures Cy₂BHCl⁻ et Cy₂BH₂⁻ et le borane Cy₂BH. Les valeurs d'enthalpies libres sont données par rapport à Cy₂BCl, BTPP, et H₂. Paramètres des calculs DFT: Gaussian 16 Rev. C01, M06-2X/6-311+G(d), SMD (solvant : dichlorométhane)

Le cycle catalytique présenté en Figure V-16 résume le mécanisme de l'hydrogénolyse des chlorosilanes basé sur les résultats expérimentaux et théoriques. Le passage par un borénium ou un phosphazénium silylé est exclu. Une étape de pré-catalyse permettrait de réduire le chloroborane Cy₂BCl en l'hydroborane correspondant Cy₂BH. Le borohydruure Cy₂BH₂⁻ serait ensuite formé par activation de H₂. Un transfert d'hydrure vers Me₃SiCl fermerait le cycle catalytique avec libération de la paire d'ions [BTPPH]Cl. Une étendue de réaction, définie par le TS₅ et le borane Cy₂BH, de 30,1 kcal.mol⁻¹ serait obtenue. Cette valeur est relativement élevée par rapport aux conditions expérimentales (10 bar de H₂, t.a., 24 h). L'activation de H₂ constituerait l'étape cinétiquement déterminante de cette réaction. Ce résultat peut être corrélé avec l'hydrogénolyse catalytique des triflates de silyles par les FLP où cette même étape est déterminante (*vide supra*, Chapitre IV - III. 2.).

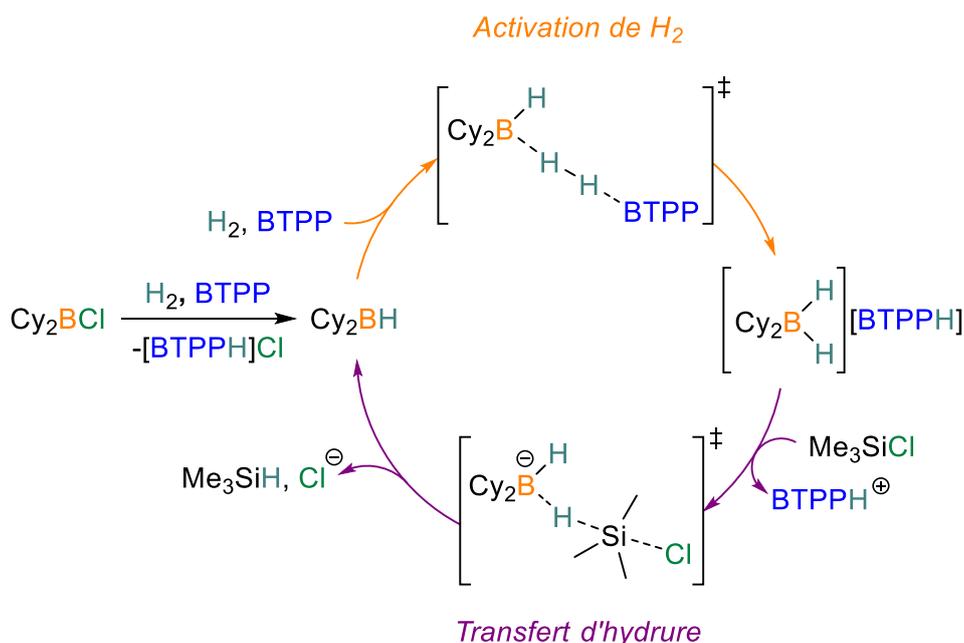


Figure V-16 Cycle catalytique résumant le mécanisme proposé, soutenu par des calculs DFT

III. Conclusion et perspectives

Un nouveau système basé sur une FLP « inverse » a été découvert pour la synthèse catalytique d'hydrosilanes. Il s'est révélé particulièrement efficace pour l'hydrogénolyse catalytique des chlorosilanes (TOF de 1 h⁻¹) et implique le phosphazène BTTP avec le simple chloroborane Cy₂BCl, tous deux disponibles commercialement. Des alkyl- ou arylsilanes ont alors été synthétisés avec d'excellents rendements (jusqu'à 92 %). La réaction opère dans des conditions douces et une bonne sélectivité vers le produit mono-réduit Me₂SiHCl a été obtenue à partir du dichlorosilane correspondant. Cet hydro-chlorosilane est particulièrement intéressant d'un point de vue industriel. De nombreuses voies peuvent être envisagées pour le mécanisme de cette réaction. Les résultats expérimentaux et théoriques suggèrent le passage par un borohydrure résultant de l'activation de H₂ par la FLP inverse Cy₂BH / BTTP comme étape cinétiquement déterminante. Un transfert d'hydrure permettrait ensuite de former l'hydrosilane d'intérêt. Enfin, ce chapitre met en évidence la première hydrogénolyse des liaisons B–Cl en liaisons B–H dans le cas du dicyclohexylborane.

Outre la synthèse d'hydrosilanes, les hydroboranes sont des réducteurs particulièrement efficaces en chimie organique. Ils sont majoritairement employés pour l'hydroboration des alcènes et des alcynes mais également pour la réduction des aldéhydes, cétones et acides carboxyliques.^[20] L'hydroboration a été découverte par **Brown**^[21] en 1962, puis récompensé par un prix Nobel en 1979, et la plupart des développements liés à cette réaction sont, encore aujourd'hui, basés sur ses travaux.^[20] Les hydroboranes couramment utilisés tels que le 9-BBN sont eux-mêmes formés par hydroboration d'alcènes à partir de BH_3 (Figure V-17). Ce dernier est synthétisé sous forme de dimère par un procédé intensif en énergie avec l'utilisation de sodium métallique à haute température.^[22]

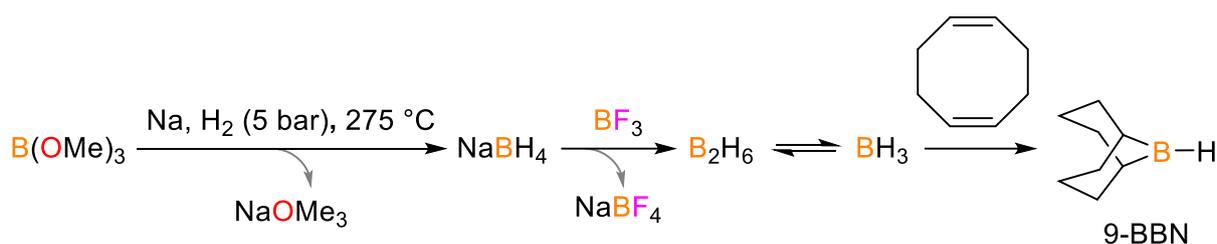


Figure V-17 Schéma simplifié de la synthèse de 9-BBN extrapolable aux alkylboranes. Les réactions ne sont pas équilibrées pour des raisons de clarté

Dans un premier temps, il serait intéressant d'étendre la réaction d'hydrogénolyse des chloroboranes à d'autres alkyl- ou arylboranes. Puis, une synthèse alternative des hydroboranes pourrait être proposée, de manière similaire à celle des hydrosilanes (*vide supra*, Chapitre I - VI.). Il s'agirait de convertir l'anhydride borinique couramment obtenu après l'hydroboration (parfois suivie d'une hydrolyse) de composés oxygénés (Figure V-18). Une première étape de déshydratation, par de l'acide chlorhydrique par exemple, formerait le chloroborane qui, par hydrogénolyse assistée par une base, permettrait de régénérer l'hydroborane correspondant. Une hydrogénolyse directe de l'anhydride borinique bien que nettement plus difficile à réaliser permettrait de s'affranchir de l'étape de déshydratation.

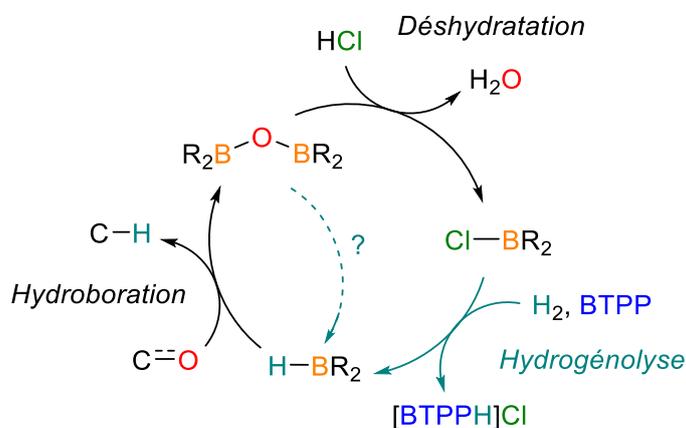


Figure V-18 Stratégie de recyclage des hydroboranes après hydroboration de composés oxygénés à valoriser possédant des liaisons $\text{C}=\text{O}$ (*vide supra*, Chapitre I - I. 2.). Les réactions ne sont pas équilibrées pour des raisons de clarté

IV. Références

- [1] T. Mahdi, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15809.
- [2] N. A. Sitte, M. Bursch, S. Grimme, J. Paradies, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 159.
- [3] Les valeurs de pKa sont obtenus à partir de la table de Bordwell (<https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/pka/>).
- [4] T. Mahdi, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8511.
- [5] H. Li, A. J. A. Aquino, D. B. Cordes, F. Hung-Low, W. L. Hase, C. Krempner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16066.
- [6] S. Mummadi, D. K. Unruh, J. Zhao, S. Li, C. Krempner, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3286.
- [7] Z. M. Heiden, A. P. Lathem, *Organometallics* **2015**, *34*, 1818.
- [8] T. A. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701.
- [9] A. J. M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3301.
- [10] S. Mummadi, A. Brar, G. Wang, D. Kenefake, R. Diaz, D. K. Unruh, S. Li, C. Krempner, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16526.
- [11] A. Ramos, A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, R. Fernández-Galán, M. del P. Montero-Rama, E. Villaseñor, A. Rodríguez-Diéguez, D. García-Vivó, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10281.
- [12] Z. Mo, T. Szilvási, Y.-P. Zhou, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3699.
- [13] C. Manankandayalage, D. K. Unruh, C. Krempner, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 6263.
- [14] A. Brar, S. Mummadi, D. K. Unruh, C. Krempner, *Organometallics* **2020**, *39*, 4307.
- [15] M. Ito, M. Itazaki, T. Abe, H. Nakazawa, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1434.
- [16] S. Hermanek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325.
- [17] A. Abiko, *Org. Synth.* **2002**, *79*, 103.
- [18] J. M. Farrell, R. T. Posaratnanathan, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2010.
- [19] P. Eisenberger, A. M. Bailey, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17384.
- [20] R. S. Dhillon, *Hydroboration and Organic Synthesis: 9-Borabicyclo [3.3.1] Nonane (9-BBN)*, Springer, **2007**.
- [21] H. C. Brown, *Hydroboration*, W. A. Benjamin Inc., New York, **1962**.
- [22] R. J. Brotherton, C. J. Weber, C. R. Guibert, J. L. Little, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* Wiley, **2000**, pp. 246–248.

Chapitre VI - Synthèse électrochimique d'hydrosilanes à partir de chlorosilanes

Table des matières

I. Introduction.....	139
I. 1. État de l'art.....	139
I. 1. 1. Premières études	139
I. 1. 2. Synthèse d'hydrosilanes par électroréduction de chlorosilanes	141
I. 2. Stratégie	142
II. Résultats et discussion	145
II. 1. Électroréduction de chlorosilanes catalysée par un complexe d'iridium	145
II. 1. 1. Choix du catalyseur.....	145
II. 1. 2. Premiers résultats	146
II. 1. 3. Influence du solvant.....	146
II. 1. 4. Influence de la source de proton.....	148
II. 2. Électroréduction de chlorosilanes catalysée par un complexe de ruthénium	149
II. 2. 1. Choix d'un catalyseur alternatif	149
II. 2. 2. Influence de la source de proton.....	151
III. Conclusion et perspectives.....	153
IV. Références	154

I. Introduction

L'utilisation d'électrons, provenant d'un courant électrique, comme source réductrice présente de nombreux avantages en chimie de synthèse. En particulier, leur coût est négligeable par rapport à d'autres agents réducteurs et leur réactivité est modulable grâce au potentiel appliqué à une électrode. Les chapitres précédents ont montré l'efficacité de la méthode d'hydrogénolyse d'halogénosilanes en tant que synthèse alternative d'hydrosilanes. Or, cette stratégie se justifie par l'utilisation de H₂, un réducteur potentiellement renouvelable (*vide supra*, Chapitre I-III. 2.). Pour remplir une telle condition, ce réducteur doit être produit par une méthode électrochimique où de l'électricité, elle-même renouvelable, est employée. Effectuer une électroréduction d'halogénosilanes pour la synthèse d'hydrosilanes constituerait une nouvelle voie particulièrement attractive (Figure VI-1). Une seule étape serait alors nécessaire pour obtenir l'hydrosilane désiré, comparé aux deux étapes dans le cas de l'hydrogénolyse.

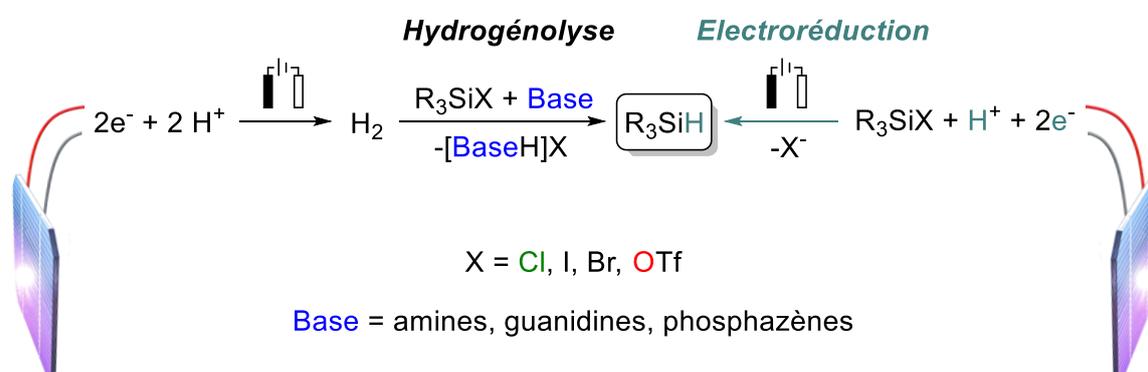


Figure VI-1 Stratégies de synthèse d'hydrosilanes par hydrogénolyse ou électroréduction de liaisons Si-X

I. 1. État de l'art

I. 1. 1. Premières études

La première étude de la réduction des chlorosilanes par voie électrochimique a été décrite par **Abrahamson** et **Reynolds** en 1952 (Figure VI-2).^[1] Elle a consisté en une analyse polarographique de solution de différents chlorosilanes dans la pyridine aqueuse. Ces travaux ont notamment permis de déterminer des potentiels de demi-vagues allant de -1,32 à -1,42 V par rapport à l'électrode à goutte de mercure. Les auteurs ont observé que l'ajout d'acide chlorhydrique à la place du chlorosilane conduisait à un potentiel de demi-vague similaire (-1,36 V vs. Hg). Dans ce milieu réactionnel, les chlorosilanes ont été hydrolysés ce qui a libéré HCl dans le milieu. Ce dernier est piégé par le solvant pyridine utilisé. L'espèce réduite lors de cette étude est donc le chlorure de pyridinium.

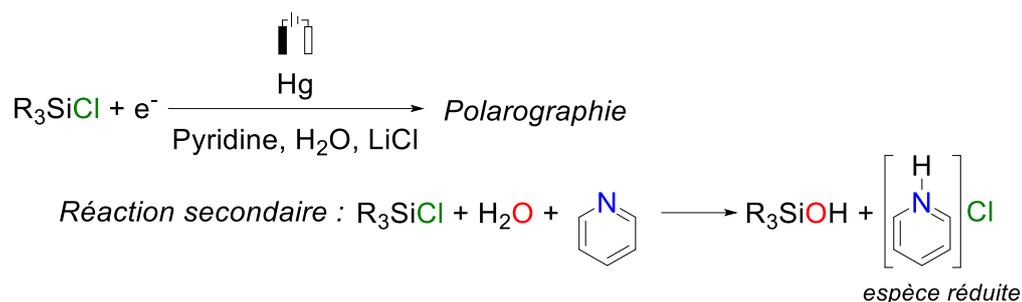
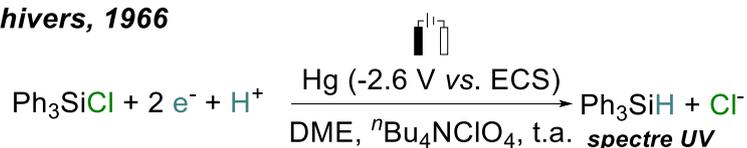
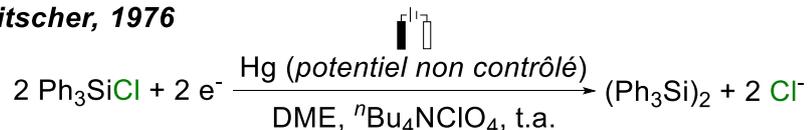
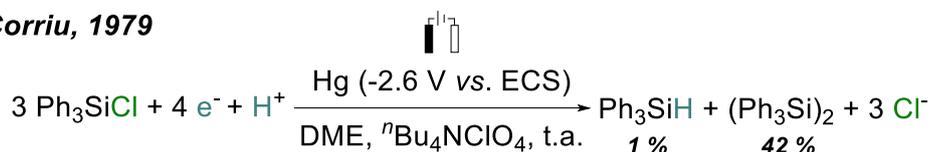
Abrahamson et Reynolds, 1952

Figure VI-2 Première étude polarographique de réduction des chlorosilanes

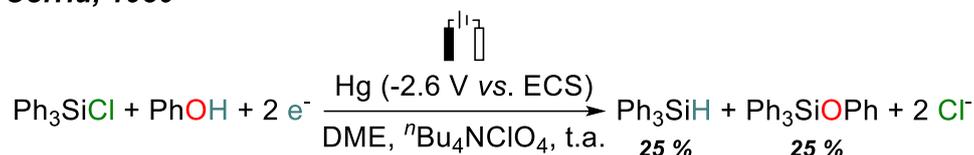
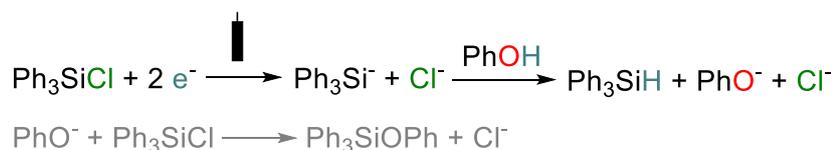
En 1966, une électrolyse préparative de solution de di- et triphénylchlorosilane dans le diméthoxyéthane (DME) a été réalisée à $-1,4$ et $-2,6$ V vs. ECS respectivement (électrode au calomel saturée ; potentiels convertis^[2]) sur cathode de mercure par le groupe de **Chivers** (Figure VI-3).^[3] Les produits de ces expériences ont été identifiés par spectroscopie UV comme étant les hydrosilanes correspondant Ph_2SiH_2 et Ph_3SiH . En 1976, **Litscher**^[4] a décrit l'électrolyse du chlorotriméthylsilane Me_3SiCl et son analogue triphényle Ph_3SiCl dans des conditions similaires mais à courant constant. Contrairement au travaux de **Chivers**,^[3] les disilanes associés $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ et $\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_3$ ont été obtenus avec une efficacité faradique (FE) de 95 % dans le cas du composé méthyle. Quelques années plus tard, **Corriu**^[5] a examiné à son tour la réduction électrochimique des chlorosilanes. En employant les mêmes conditions que **Chivers**, le triphénylsilane Ph_3SiH n'a été formé qu'à l'état de traces (1 %) tandis que le disilane $\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_3$ a été isolé avec un rendement de 42 %.

Chivers, 1966**Litscher, 1976****Corriu, 1979**Figure VI-3 Premières électrolyses préparatives de chlorosilanes. H^+ = source de proton tel que le DME ou $^n\text{Bu}_4\text{N}^+$

Cette étude a également montré l'importance des conditions anhydres pour éviter l'acidification du milieu conduisant à la réduction des protons (de manière similaire à ce qu'avaient observé **Abrahamson** et **Reynolds**). Réciproquement, une méthode pour la quantification de traces d'eau résiduelles dans les solvants a été mise au point à partir de ces résultats.^[6]

I. 1. 2. Synthèse d'hydrosilanes par électroréduction de chlorosilanes

De nombreux travaux ont continué de développer et d'améliorer la réduction électrochimique des chlorosilanes pour former des liaisons Si-Si.^[7-11] Cependant, la formation de liaisons Si-H s'est révélée bien plus complexe et seuls deux exemples ont été rapportés. Le premier provient de la suite des travaux de **Corriu** sur la réduction électrochimique des chlorosilanes (*Figure VI-4*).^[12] L'ajout de phénol PhOH à l'expérience précédente d'électrolyse préparative de Ph₃SiCl (*vide supra*, *Figure VI-3*) a permis de former l'hydrosilane Ph₃SiH avec un rendement isolé de 25 %. La consommation du phénol comme source protique a généré des phénolates qui ont réagi avec le chlorosilane de départ pour donner l'alkoxysilane Ph₃SiOPh. Ce dernier s'est révélé inerte dans ces conditions. Dans ce cas, un rendement maximal de 50 % par rapport au chlorosilane de départ ne peut être dépassé. Dans cette étude, de nombreuses méthodes analytiques et préparatives ont été employées (polarographie, coulométrie, voltamétrie cyclique et électrolyse préparative) et un mécanisme a été proposé. Les chlorosilanes présentent une vague de réduction irréversible en voltamétrie cyclique (CV). Un mécanisme bi-électronique avec la formation d'un silylanion Ph₃Si⁻ a été suggéré. Celui-ci réagirait préférentiellement avec le phénol PhOH pour donner l'hydrosilane correspondant. En l'absence de source protique, cet anion pourrait s'additionner sur le chlorosilane de départ pour conduire au dimère Ph₃SiSiPh₃, bien qu'un mécanisme mono-électronique ait également été envisagé. Dans le cas de l'hydrosilane, le mécanisme mono-électronique a pu être écarté par l'utilisation de triphénylméthane, un excellent donneur de H⁺, à la place du phénol. L'hydrosilane n'a été obtenu qu'avec un rendement de 6 % dans ce cas. Des travaux récents de 2020 du groupe de **Lin**^[13] ont montré une activation mono-électronique par électroréduction de chlorosilane permettant de former des liaisons Si-C à partir d'alcènes. Le potentiel de réduction associé est alors de -3,1 V vs. ECS sur cathode de carbone vitreux. La cathode et le potentiel plus négatif appliqué peuvent expliquer cette différence mécanistique.

Corriu, 1980*Mécanisme proposé**Figure VI-4 Synthèse d'hydrosilane par électrolyse préparative de chlorosilanes*

Le second exemple n'a été décrit qu'en 1995 par **Biran** et **Bordeau** (*Figure VI-5*).^[14] Une stratégie différente basée sur une cathode d'aluminium sacrificiel a été employée. Une espèce organométallique silylaluminium a été générée lors d'une électrolyse d'arylchlorosilane dans le DME avec 10 % d'hexaméthylphosphoramidate (HMPA) à $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Après hydrolyse, les hydrosilanes correspondants ont été obtenus avec des rendements allant de 30 à 90 %. La formation de dimère est, ici, évitée par le piégeage de l'espèce silylanion.

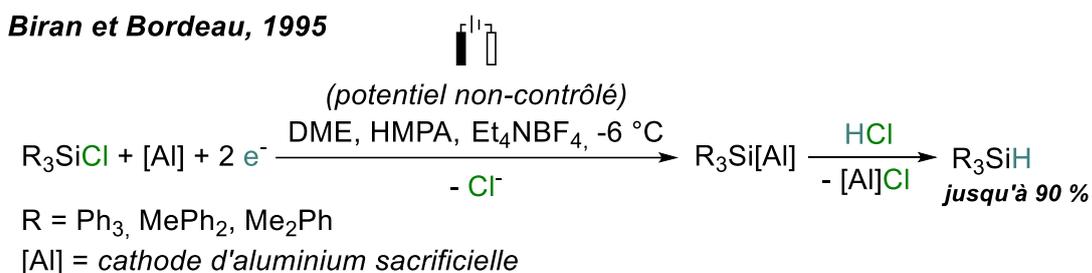


Figure VI-5 Synthèse d'hydrosilane à l'aide d'une cathode d'aluminium sacrificielle

Toutes ces études montrent que les chlorosilanes sont difficiles à réduire et des potentiels très négatifs sont nécessaires ($< -2\text{ V vs. SCE}$). Cela contraste avec les potentiels de réduction théoriques des hydrosilanes calculés dans une gamme allant de $-0,5\text{ V}$ à $-0,7\text{ V vs. SCE}$ (*vide supra*, Chapitre I-III. 2.). Une surtension importante est présente dans ces systèmes. Pour s'affranchir de cette limitation, l'utilisation d'un catalyseur est alors nécessaire. De plus, l'électroréduction des chlorosilanes en hydrosilanes nécessite davantage d'études pour déterminer la source de protons la plus adaptée.

I. 2. Stratégie

C'est dans ce cadre que nous nous sommes intéressés à une approche catalytique de l'électroréduction des chlorosilanes en hydrosilanes. L'expertise de notre laboratoire se situe dans le domaine de la catalyse homogène où nous effectuons des études mécanistiques approfondies pour comprendre les modes d'action de catalyseurs. Une réaction électrochimique mettant en jeu des espèces moléculaires est donc choisie. Elle consiste à utiliser une cathode en carbone vitreux ($\text{C}_{\text{vitreux}}$), à priori inerte, servant de réservoir d'électrons pour la réaction. Un complexe de métal de transition peut être ajouté en tant que catalyseur. De nombreux systèmes présents dans la littérature sont basés sur cette approche moléculaire. Ils présentent généralement l'avantage d'opérer dans des conditions douces et d'être sélectifs. Une des réactions les plus explorées à ce jour et qui reste encore au cœur des problématiques de recherche est l'électroréduction du CO_2 . Cette dernière conduit à de nombreux produits (CO , HCO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ou sous produits (H_2). Un exemple remarquable de la sélectivité de ces systèmes homogènes a été obtenu avec les complexes dihydrure **1** ou cationique **2** de **Brookhart** (*Figure VI-6*). Ces catalyseurs moléculaires ont permis la réduction sélective de CO_2 en formiate

HCO_2^- avec une efficacité faradique (FE) de 85 % et de l'eau en tant que source de protons.^[15] Le mécanisme proposé repose sur la formation d'une espèce iridium dihydrure $\mathbf{1}^{\text{MeCN}}$ capable de réduire sélectivement le CO_2 en présence d'eau. Après transfert, le formiate ainsi que le complexe cationique $\mathbf{2}$ seraient formés. Ce dernier pourrait ensuite être régénéré en dihydrure $\mathbf{1}^{\text{MeCN}}$ grâce à deux électrons et un proton (provenant de l'eau).

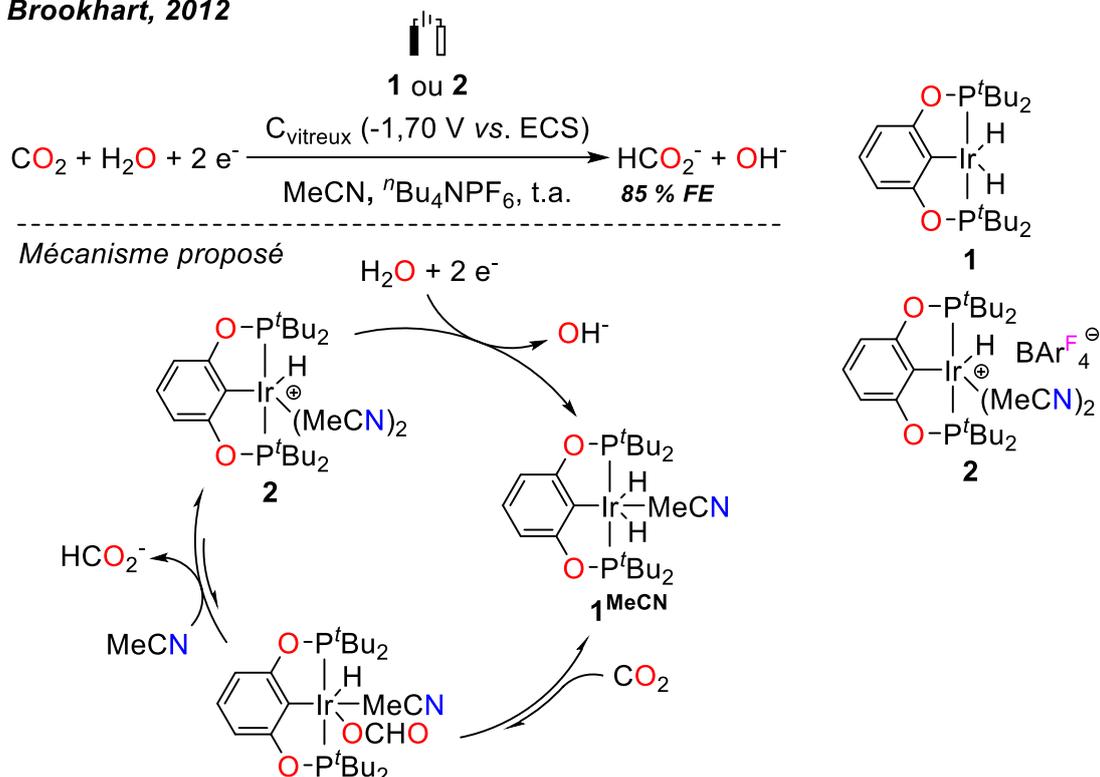
Brookhart, 2012

Figure VI-6 Electroréduction sélective du CO_2 en formiate par les complexes $\mathbf{1}$ et $\mathbf{2}$ de Brookhart. Les contre-ions ne sont pas présentés dans le mécanisme pour des raisons de clarté

Ces résultats nous ont inspiré dans le cadre de l'électroréduction des chlorosilanes en hydrosilanes. Une stratégie basée sur le mécanisme précédent peut être proposée (Figure VI-7). L'espèce dihydrure $\mathbf{1}^{\text{MeCN}}$ réduirait, dans une première étape, le chlorosilane R_3SiCl en l'hydrosilane correspondant. Après décoordination, le complexe cationique $\mathbf{2}$ est obtenu. Une régénération du dihydrure $\mathbf{1}^{\text{MeCN}}$ pourrait ensuite être effectuée par deux électrons et un proton. Quelques ajustements sont nécessaires dans le cadre des chlorosilanes. Ces derniers sont incompatibles avec l'eau (*vide supra*, Figure VI-2) donc la source de protons doit être changée. Au vu des travaux de Corriu,^[5] un tel système serait même extrêmement sensible à la moindre trace d'eau qui conduirait à l'hydrolyse des chlorosilanes et à l'acidification du milieu. La réduction des protons en H_2 (HER) est une réaction parasite qui est d'autant plus facilitée que le pH du milieu est bas.^[16-18] Dans le cas d'une telle acidification, la HER serait prépondérante ce qui n'aurait que peu d'intérêt. Ce phénomène a été observé dans les travaux précédents d'électroréduction de chlorosilanes.^[15] Une autre source protique doit donc être trouvée. Les chapitres précédents ont montré, à travers les réactions d'hydrogénolyse,

que le catalyseur dihydruure **1** mais également les hydrosilanes ne sont pas sensibles aux ammoniums. Un chlorure de triéthylammonium tel que $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ semble être un bon candidat pour remplacer l'eau en tant que source de proton. La principale difficulté à surmonter dans cette stratégie est la sélectivité car une réaction HER parasite peut tout de même avoir lieu avec l'ammonium (*Figure VI-7*). Enfin, l'anion PF_6^- de l'électrolyte support est remplacé par le BPh_4^- pour éviter la formation de liaison Si-F très forte ($\text{BDE} = 135 \text{ kcal.mol}^{-1}$)^[19] qui serait délétère pour cette réaction.

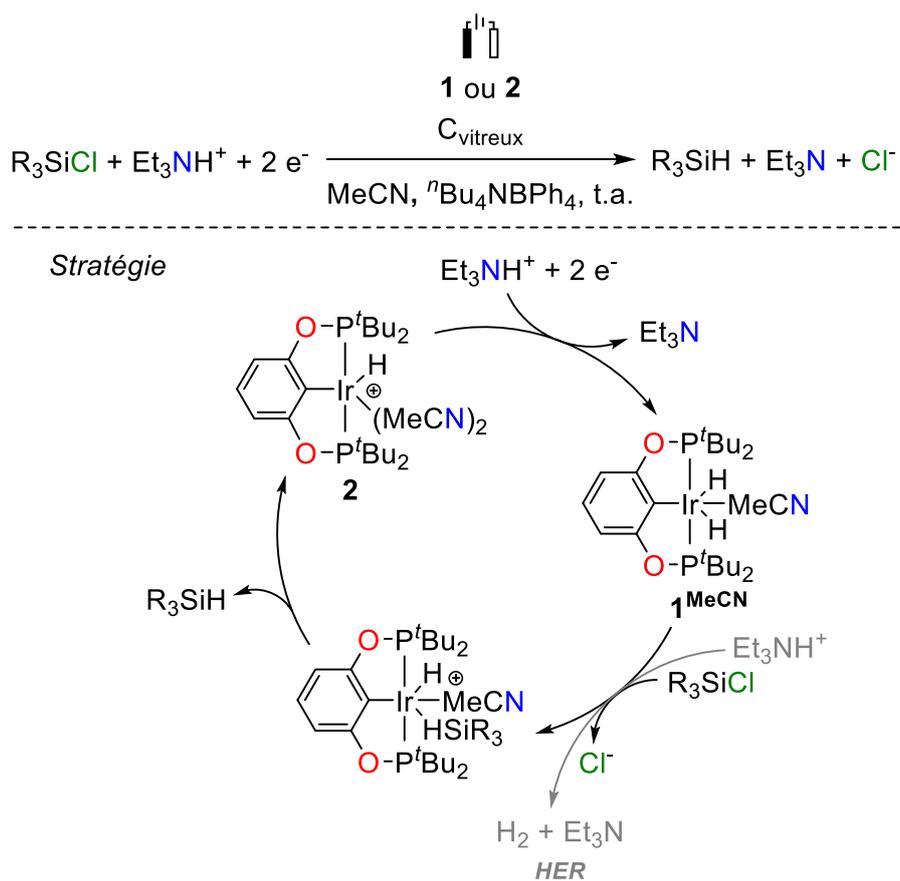


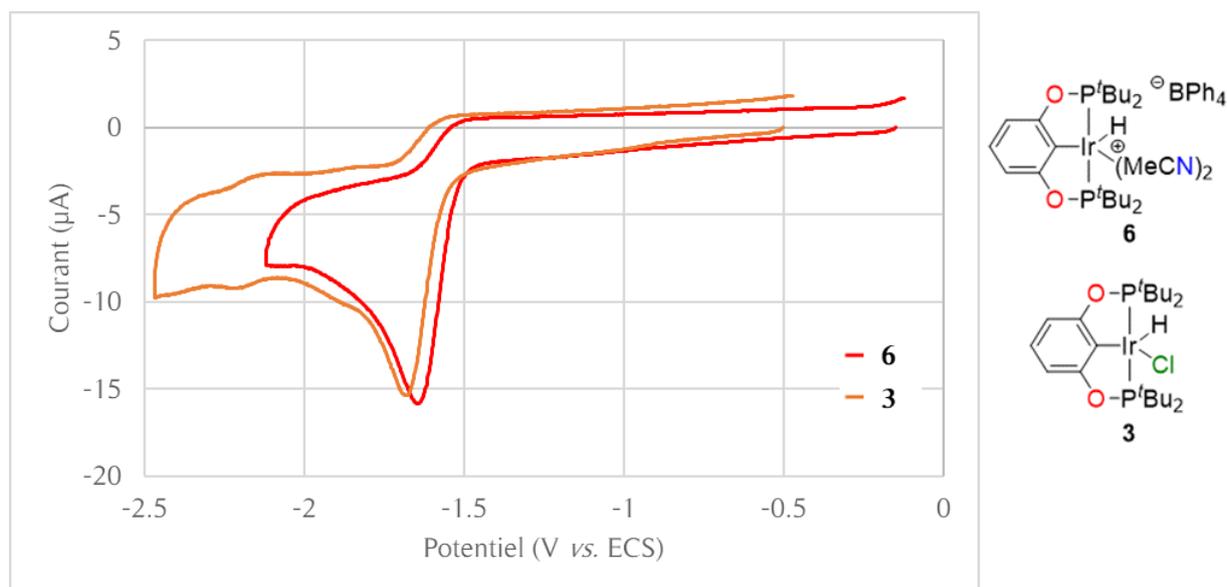
Figure VI-7 Stratégie d'électroréduction des chlorosilanes en hydrosilanes catalysée par les complexes de Brookhart **1** ou **2**

II. Résultats et discussion

II. 1. Électroréduction de chlorosilanes catalysée par un complexe d'iridium

II. 1. 1. Choix du catalyseur

La stratégie énoncée précédemment a été abordée par étapes ; le catalyseur seul a tout d'abord été étudié. Les complexes d'iridium **1**, **3** et **6** synthétisés dans le chapitre II ont à nouveau été employés dans cette étude. La voltamétrie cyclique (CV) a été choisie comme méthode analytique de référence pour sélectionner les conditions réactionnelles. Un premier résultat intéressant est obtenu en réalisant les CV des complexes **3** et **6** dans l'acétonitrile (*Figure VI-8*). Les vagues de réduction irréversibles à deux électrons de ces complexes se superposent presque à $-1,67$ V vs. ECS et sont cohérentes avec les résultats de **Brookhart**^[15] où le complexe cationique **2** similaire à **6** est réduit à $-1,65$ V vs. ECS. À noter que dans les travaux de **Brookhart**,^[15] le milieu comporte 5 % d'eau. Cette source protique n'est donc pas nécessaire pour l'obtention des vagues de réduction. Ces résultats indiquent que la forme cationique ainsi que le contre-anion du catalyseur de départ n'ont que peu d'influence dans ces conditions. De plus, la présence de chlorure ne semble pas affecter le catalyseur.



*Figure VI-8 CV des vagues de réduction des complexes pinceurs d'iridium **6** et **3** (1 mM). Le potentiel est corrigé par rapport au couple Fc^+/Fc puis est converti par rapport à l'ECS (vide infra, Partie expérimentale - VI. 2.).^[2] Conditions : C_{vitreux} ($0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), ${}^n\text{Bu}_4\text{NPh}_4$ ($0,1 \text{ M}$), MeCN, t.a.*

II. 1. 2. Premiers résultats

L'ammonium $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ est ajouté (5 mM) comme source de protons dans le milieu (*Figure VI-9*) en suivant la stratégie énoncée précédemment (*vide supra, Figure VI-7*). Une vague catalytique ($i_{\text{pc}} = 1,7 i_{\text{cat}}$, où i_{cat} est l'intensité du pic cathodique du catalyseur seul), présentant deux pics de réduction confondus à $-1,64$ et $-1,85$ V vs. ECS, a été obtenue. Cette vague est probablement due à la réduction des protons en H_2 (HER). L'addition de chlorosilanes n'a modifié que très légèrement ces résultats (+ 7 % i_{pc}). Ces conditions ne semblent donc pas convenir pour l'électroréduction des chlorosilanes.

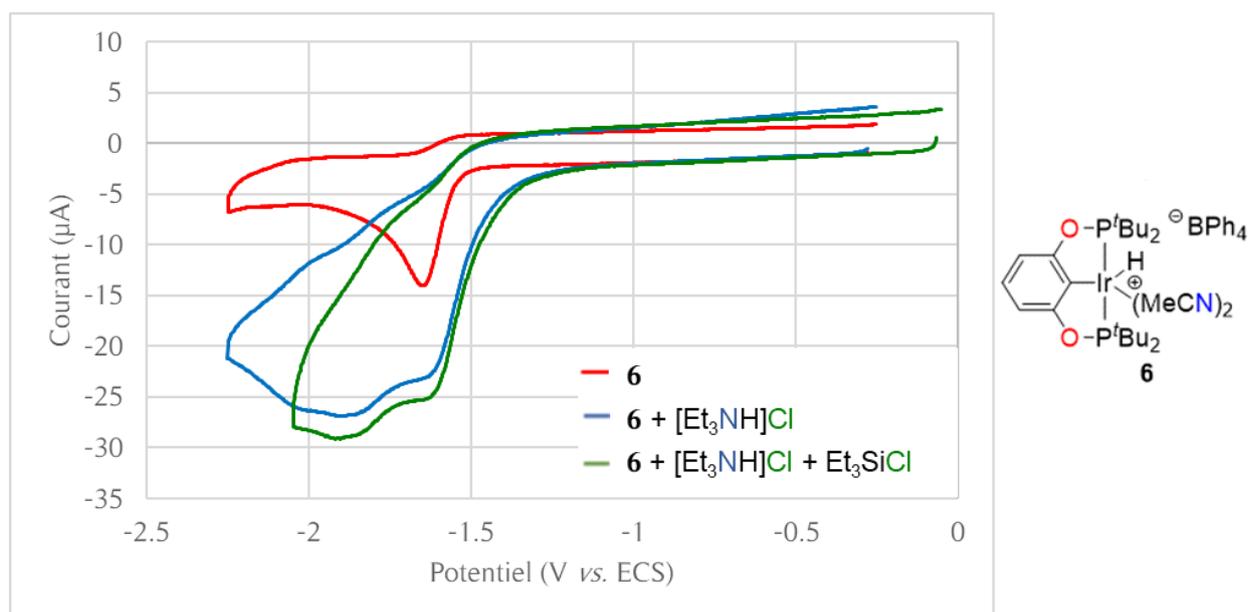


Figure VI-9 CV des vagues de réductions du complexe pincer d'iridium **6** (1 mM), $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (5 mM) et Et_3SiCl (20 mM). Le potentiel est corrigé par rapport au couple Fc^+/Fc puis est converti par rapport à l'ECS (*vide infra, Partie expérimentale - VI. 2.*).^[2] Conditions : C_{vitreux} (0,1 V.s⁻¹), ${}^n\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ (0,1 M), MeCN, t.a.

II. 1. 3. Influence du solvant

Le *N,N*-diméthylformamide (DMF) est un solvant usuel en électrochimie et connu pour l'activation par catalyse nucléophile des chlorosilanes (*vide supra, Chapitre I - V. 2.*). Ce solvant est également utilisé pour l'électrosynthèse de composés organosilylés.^[20-22] Celui-ci est donc considéré en tant qu'alternative à l'acétonitrile (*Figure VI-10*). Dans ces conditions, le complexe d'iridium cationique **6** a présenté un pic de réduction à $-1,41$ V vs. ECS. Ce pic a disparu après ajout d'ammonium $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (5 mM) pour laisser place à une vague catalytique ($i_{\text{pc}} = 2,8 i_{\text{cat}}$) décalée de 430 mV vers les potentiels plus négatifs. Il peut s'agir, là encore, d'une HER indésirable. Cependant, à l'inverse de l'acétonitrile, une réponse de courant catalytique est observée après des ajouts successifs de chlorotriéthylsilane Et_3SiCl (3 à 20 mM). La vague catalytique a finalement été obtenue à $-1,95$ V vs. ECS pour un courant cathodique de $85 \mu\text{A}$ ($i_{\text{pc}} = 12,4 i_{\text{cat}}$). Ce résultat est encourageant et indiquerait une conversion du chlorosilane dans ces conditions.

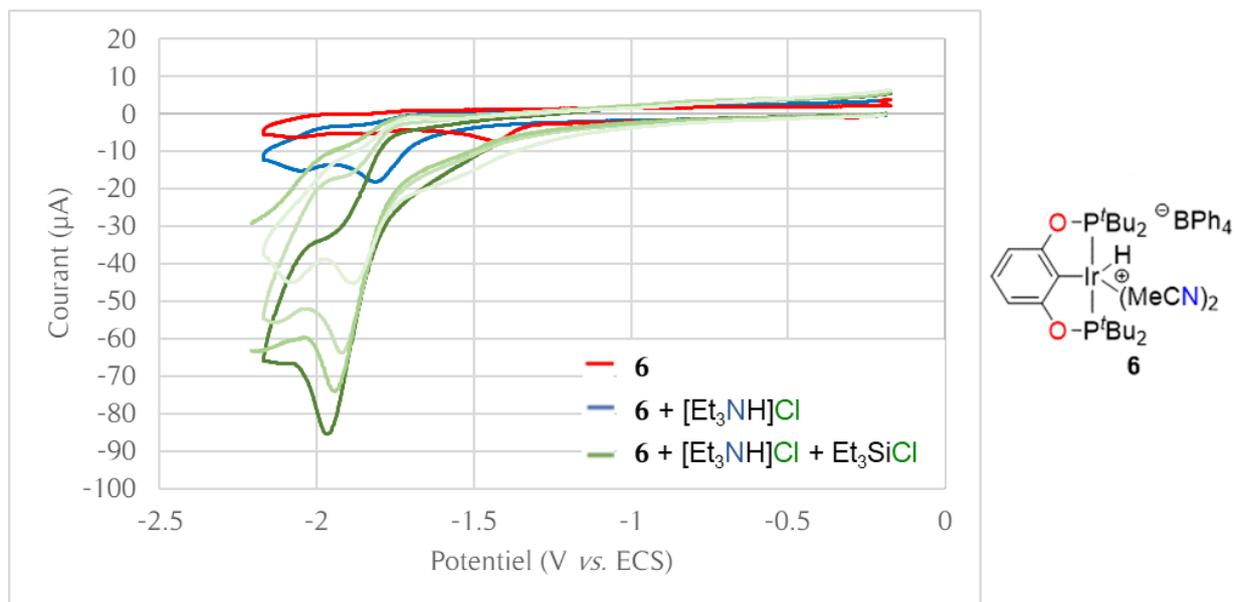


Figure VI-10 CV des vagues de réduction du complexe pinceur d'iridium **6** (1 mM), $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (5 mM) et Et_3SiCl (3, 5, 10 et 20 mM : gradient de couleur verte). Le potentiel est corrigé par rapport au couple Fc^+/Fc puis est converti par rapport à l'ECS (vide infra, Partie expérimentale - VI. 2.).^[2] Conditions : C_{vitreux} (0,1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$), ${}^n\text{Bu}_4\text{NPh}_4$ (0,1 M), DMF, t.a.

Cette même étude par CV a été effectuée avec des concentrations variables en ammonium $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (1 à 10 mM) mais en l'absence de chlorosilanes pour sonder l'influence de la HER (Figure VI-11). Une réponse de courant catalytique a également été obtenue et ce, dans la même gamme de potentiel et de courant ($-2,02 \text{ V vs. ECS}$; $46 \mu\text{A}$) que la réduction du chlorosilane observée précédemment (Figure VI-10). Cette réaction risque de présenter un problème de sélectivité dans ces conditions.

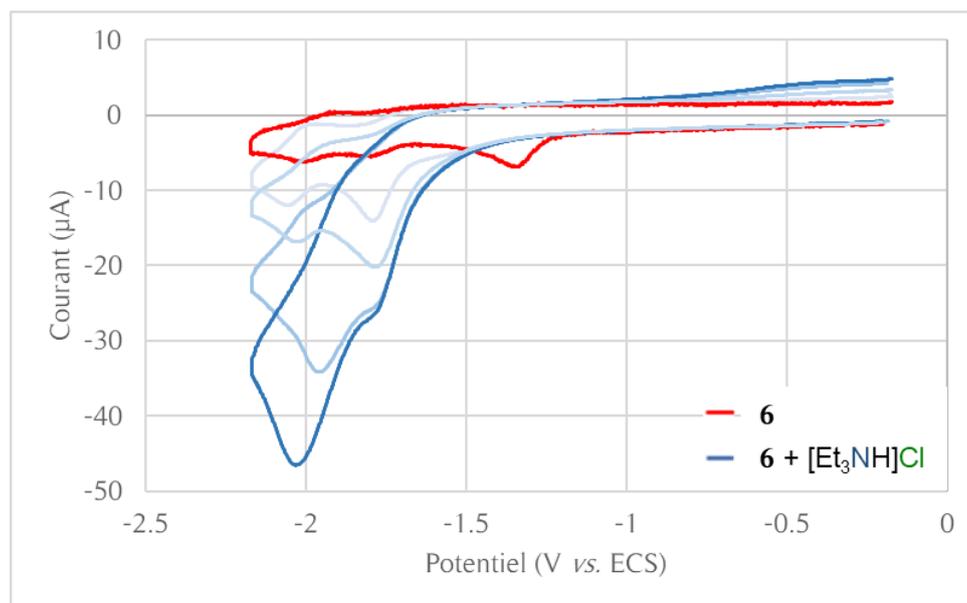


Figure VI-11 CV des vagues de réduction du complexe pinceur d'iridium **6** (1 mM), $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (1, 3, 7 et 10 mM : gradient de couleur bleue). Le potentiel est corrigé par rapport au couple Fc^+/Fc puis est converti par rapport à l'ECS (vide infra, Partie expérimentale - VI. 2.).^[2] Conditions : C_{vitreux} (0,1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$), ${}^n\text{Bu}_4\text{NPh}_4$ (0,1 M), DMF, t.a.

II. 1. 4. Influence de la source de proton

Une autre source de protons a été envisagée pour obtenir une meilleure sélectivité. Les réactions de HER sont d'autant plus facilitées que le milieu est acide (*voir I. 2*). Le guanidinium $[\text{TBDH}_2]\text{Cl}$, moins acide que l'ammonium ($\text{pK}_{\text{aMeCN}} = 26,0$ contre 18,8),^[23] a été choisi comme source de protons. Des ajouts successifs de guanidinium (5 à 20 mM en $[\text{TBDH}_2]\text{Cl}$) ont été effectués (*Figure VI-12*). La vague associée au catalyseur n'a été déplacée que très légèrement (50 mV), par rapport au cas de l'ammonium. L'augmentation de la concentration en source de protons n'a conduit qu'à une légère variation de courant catalytique aux potentiels les plus négatifs (≈ -2 V *vs.* ECS) et n'a donc que très peu d'influence dans cette gamme. Le chlorosilane Et_3SiCl a ensuite été ajouté au milieu. Une nouvelle vague catalytique a été observée à un potentiel de $-1,88$ V *vs.* ECS avec une intensité de $66 \mu\text{A}$ ($i_{\text{pc}} = 7,7 i_{\text{cat}}$). Une bonne sélectivité pourrait donc être obtenue dans ces conditions avec peu de HER, grâce à l'utilisation de guanidinium.

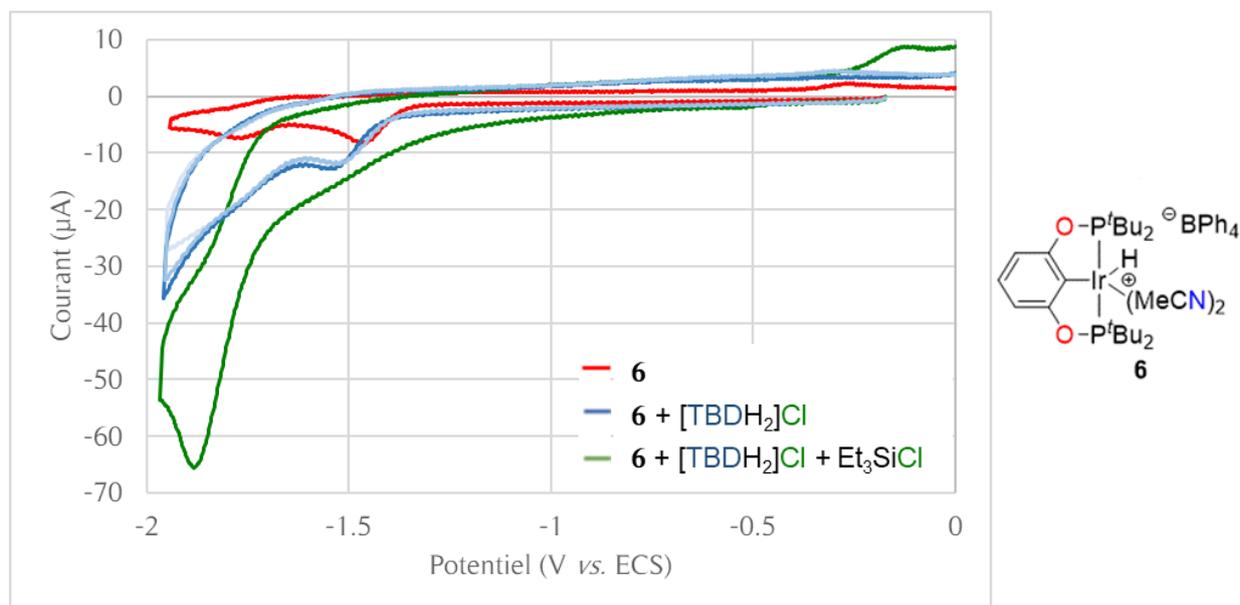
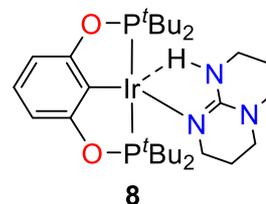


Figure VI-12 CV des vagues de réduction du complexe pincer d'iridium **6** (1 mM), $[\text{TBDH}_2]\text{Cl}$ (5, 10 et 20 mM : gradient de couleur bleue) et Et_3SiCl (20 mM). Le potentiel est corrigé par rapport au couple Fc^+/Fc puis est converti par rapport à l'ECS (*vide infra*, Partie expérimentale - VI. 2.).^[2] Conditions : C_{vitreux} (0,1 V.s⁻¹), ${}^n\text{Bu}_4\text{NBP}h_4$ (0,1 M), DMF, *t.a.*

Une électrolyse préparative a été effectuée dans les conditions précédentes à potentiel constant ($-1,88$ V *vs.* ECS) (*vide infra*, Partie expérimentale - VI. 3.). Après 12 h de réaction, seule une quantité de charges de 19 C (10 % de conversion théorique) a été obtenue. Une diminution exponentielle du courant a été observée après 1 h de réaction. L'analyse par GC-MS de la phase liquide a révélé la présence du silanol Et_3SiOH et du siloxane $\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$ comme seuls produits et H_2 est identifié dans la phase gaz par GC. Ces différentes espèces proviennent vraisemblablement d'une réaction d'hydrolyse du chlorosilane par les traces d'eau résiduelles, suivie d'une HER. Pour s'affranchir de ce problème, de la guanidine TBDH (10 mol% par rapport au chlorosilane) a été

ajouté dans le milieu avant le catalyseur pour une nouvelle électrolyse. La présence de cette base a pour but de piéger l'éventuelle libération de HCl en formant la source de proton [TBDH₂]Cl. Cependant, cette seconde électrolyse avec cet additif n'a pas conduit à de meilleurs résultats et une diminution de courant a toujours été observée après 1 h de réaction. Cette dernière est probablement due à la dégradation du catalyseur. Au cours d'un des chapitres précédents, une élimination réductrice du complexe hydrido-chloro **3** a été mise en évidence en présence de la guanidine TBDH (*vide supra*, Chapitre II - III. 3. 1.). Un complexe d'iridium(I) **8** a été formé. La présence de ce dernier est potentiellement délétère à l'électrolyse, en particulier si sa stabilité empêche la formation de complexe dihydruure d'iridium(III). La chute de courant observée serait alors associée à ce phénomène. L'utilisation de la base TBDH ne peut cependant être évitée puisqu'il s'agit d'un des produits de la réaction. Un autre système doit donc être trouvé.



II. 2. Électroréduction de chlorosilanes catalysée par un complexe de ruthénium

II. 2. 1. Choix d'un catalyseur alternatif

Les résultats précédents ont mis en évidence un problème de sélectivité vis-à-vis des ammoniums avec un complexe d'iridium de Brookhart en tant que catalyseur pour l'électroréduction de chlorosilanes. Ce complexe a été choisi pour son aptitude à réduire sélectivement le CO₂ en formiate en présence d'eau comme source de protons. Dans ce contexte, le groupe de Tanaka a rapporté un catalyseur également capable de réduire le CO₂ en formiate sélectivement, mais en présence de chlorure d'ammonium (*Figure VI-13*).^[24] Il s'agit du complexe de ruthénium di-cationique [Ru(bpy)₂(CO)₂][PF₆]₂ (bpy = 2,2'-bipyridine). Ce catalyseur permet d'obtenir le formiate HCO₂⁻ avec une efficacité faradique de 84 % après une électrolyse à -1,30 V vs. ECS sur cathode de mercure dans l'acétonitrile et à température ambiante. Le chlorure de diméthylammonium [Me₂NH₂]Cl a été utilisé comme source de protons. Deux autres sous produits ont été décrits, CO et H₂, avec respectivement 2,4 et 6,8 % d'efficacité faradique. Une bonne sélectivité a été obtenue avec ce catalyseur, ce qui en fait un bon candidat pour l'électroréduction des chlorosilanes.

Tanaka, 1987

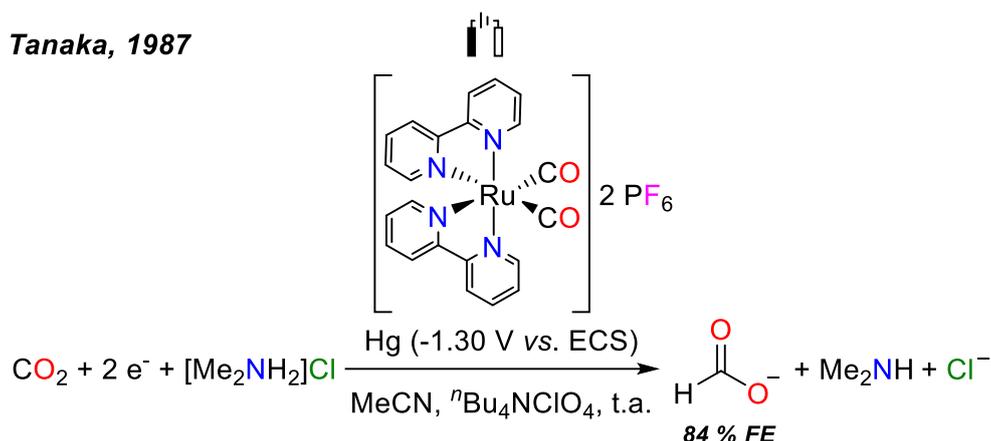


Figure VI-13 Electroréduction sélective de CO_2 en formiate en présence d'ammonium avec un catalyseur de ruthénium

Les complexes chloro et hydrido $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{CO})]\text{PF}_6$ et $[\text{RuH}(\text{bpy})_2(\text{CO})]\text{PF}_6$, considérés par la suite en tant que catalyseurs, ont été précédemment synthétisés au laboratoire selon des procédures de la littérature,^[25,26] par Alexia Olehier qui est chaleureusement remerciée. L'analogue chloro a également été utilisé par le groupe de Tanaka pour l'électroréduction catalytique du CO_2 en formiate.^[27] Les CV des complexes chloro et hydrido de ruthénium ont tout d'abord été effectuées (Figure VI-14). Ces complexes ont présenté deux vagues de réduction à un électron chacun à $-1,35$ et $-1,55$ V vs. ECS pour $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{CO})]\text{PF}_6$ et à $-1,53$ et $-1,73$ V vs. ECS pour $[\text{RuH}(\text{bpy})_2(\text{CO})]\text{PF}_6$. Dans le cas de l'analogue chloro, la seconde vague de réduction est irréversible. Ces résultats sont en adéquation avec les données de la littérature.^[25] Ces vagues de réduction ont été attribuées à des transferts électroniques vers les ligands bipyridines.

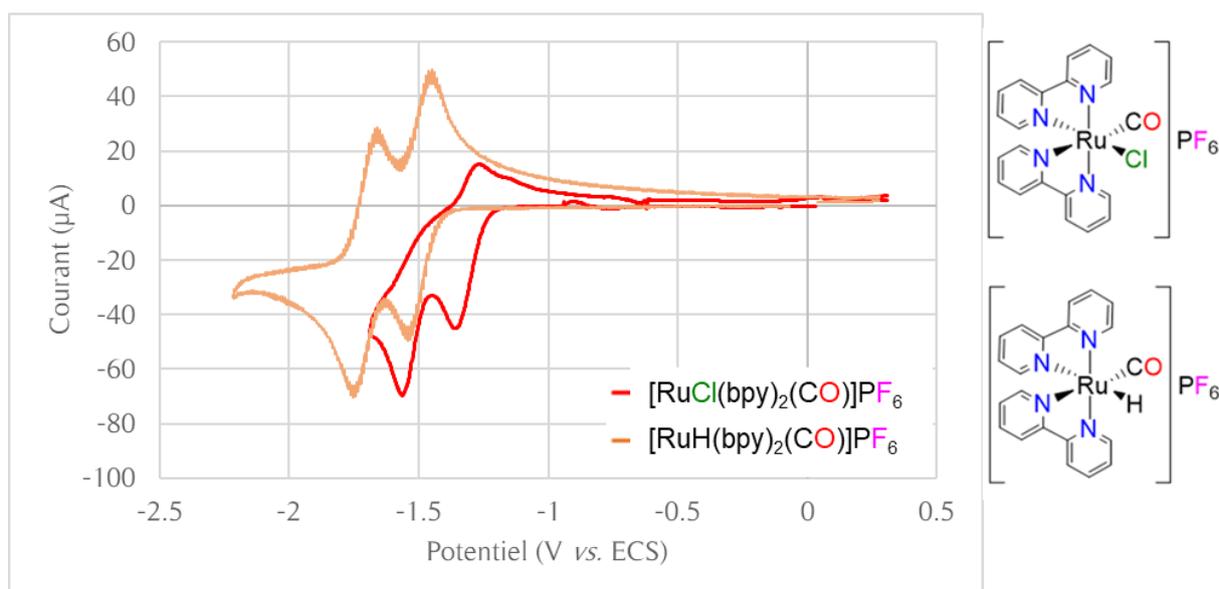
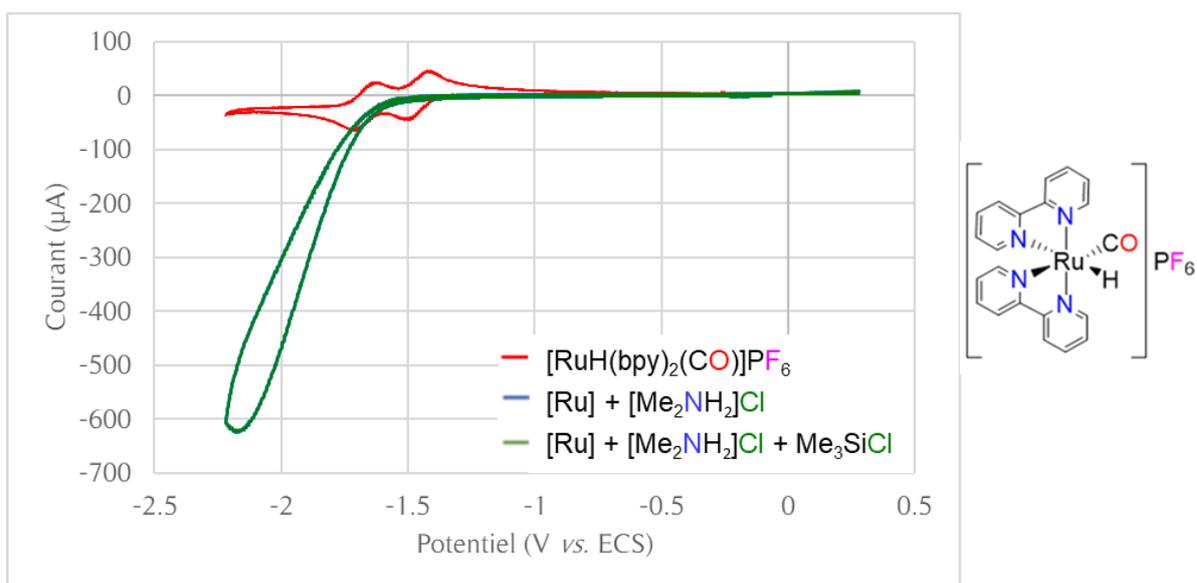


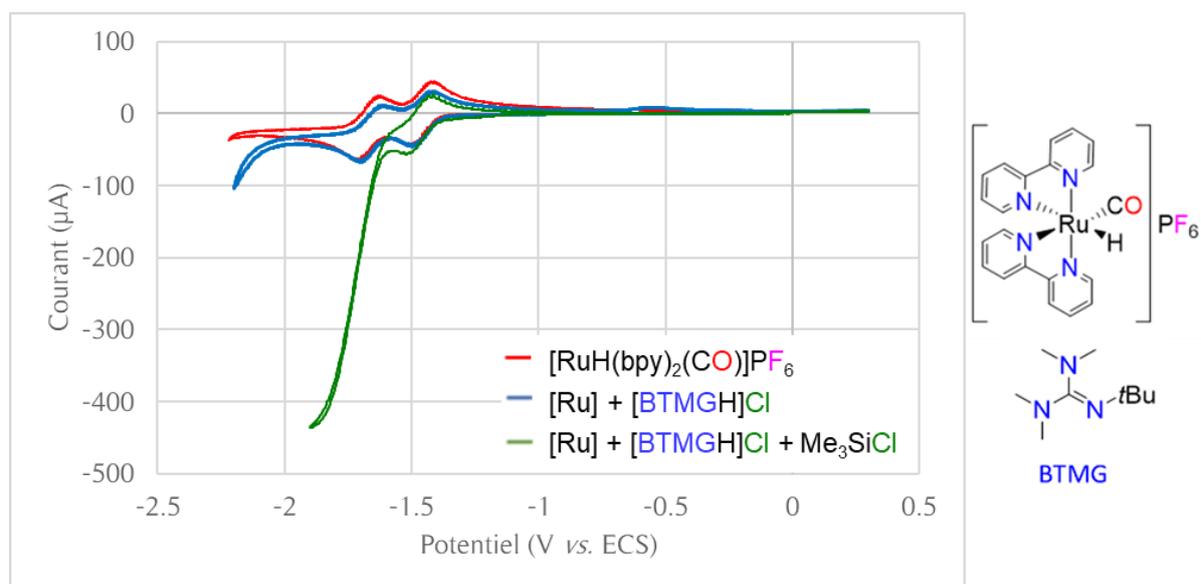
Figure VI-14 CV des vagues de réduction des complexes de ruthénium cationiques $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{CO})]\text{PF}_6$ et $[\text{RuH}(\text{bpy})_2(\text{CO})]\text{PF}_6$ (5 mM). Le potentiel est corrigé par rapport au couple Fc^+/Fc puis est converti par rapport à l'ECS (vide infra, Partie expérimentale - VI. 2.).^[2] Conditions : C_{vitreux} (0,1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$), $n\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ (0,1 M), MeCN, t.a.

II. 2. 2. Influence de la source de proton

L'ammonium $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ (0,1 M) a ensuite été ajouté en tant que source de proton dans le milieu (Figure VI-15). Une importante vague catalytique a été obtenue et atteint un maximum à $-2,17 \text{ V vs. ECS}$ avec une intensité de $624 \mu\text{A}$ ($i_{\text{pc}} = 10,2 i_{\text{cat}}$). Celle-ci débute au pied de la deuxième vague de réduction du complexe de ruthénium, bien que la première vague ne soit plus visible (probablement décalée vers des potentiels plus négatifs). Malheureusement, l'addition du chlorosilane Me_3SiCl (0,1 M) a laissé cette vague catalytique inchangée. Les chlorosilanes ne semblent donc pas réagir dans ces conditions.



Un guanidinium a de nouveau été considéré, cependant celui de la base de Barton [BTMGH]Cl a été choisi (Figure VI-16) plutôt que [TBDH₂]Cl pour prévenir une éventuelle incompatibilité entre la TBDH et le catalyseur (*vide supra*, II. 1. 4). Lorsque cette nouvelle source de protons a été utilisée, les vagues de réduction du complexe de ruthénium ont toujours été présentes. Seul un début de vague catalytique a été observé à des potentiels très négatifs (< -2 V vs. ECS). L'ajout du chlorosilane Me₃SiCl (0,1 M) a conduit à une nouvelle vague catalytique à -1,89 V vs. ECS d'intensité 435 µA (*i*_{pc} = 7,9 *i*_{cat}). La guanidine BTMG est ajoutée (0,01 M) pour s'affranchir d'une acidification éventuelle due au chlorosilane et la vague est restée inchangée. Ces résultats sont très encourageants et montrent une excellente sélectivité pour la conversion de chlorosilanes.



Une électrolyse préparative a été effectuée dans les meilleures conditions décrites précédemment et à potentiel constant (-1,89 V vs. ECS) (*vide infra*, Partie expérimentale - VI. 2.). Après 1 h de réaction, une quantité de charge de 72 C (25 % de conversion théorique) a été obtenue. La phase liquide a été analysée par RMN ¹H et n'a montré aucune trace de l'hydrosilane Me₃SiH. Le chlorosilane de départ était présent à 80 % ainsi que le siloxane Me₃SiOSiMe₃ (20 %) et H₂. Ces derniers sont probablement dus à l'eau résiduelle dans le milieu qui conduit à l'hydrolyse du chlorosilane suivi d'une HER. Un résultat similaire a été observé après 2 h de réaction sans diminution significative du courant. Le H₂ n'a pas été quantifié mais si ce gaz est produit de manière importante, il pourrait provenir de la dégradation d'hydrosilanes et non d'une HER. Un tel phénomène expliquerait l'absence de HER suggéré par la CV. Bien que la réaction produite n'ait pas été identifiée, ce système ne semble pas efficace pour l'électroréduction des chlorosilanes en hydrosilanes. Une étude plus approfondie est nécessaire pour réussir une telle réaction.

III. Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre, les premières tentatives d'électroréduction des chlorosilanes en hydrosilanes, catalysée par des complexes de métaux nobles, ont été réalisées. Les études par voltamétrie cyclique ont permis de trouver des conditions sélectives pour la réduction des chlorosilanes. La réaction parasite de réduction des protons a théoriquement été évitée. Cependant, les électrolyses préparatives n'ont conduit à aucune trace de l'hydrosilane désiré. Un manque de stabilité du catalyseur semble être à l'origine de ce problème dans le cas des complexes d'iridium pinceurs. Pour le catalyseur de ruthénium, la réaction qui opère n'a pas été identifiée. De plus, les potentiels mis en jeu sont très négatifs ($-1,9\text{ V vs. ECS}$) par rapport au potentiel de réduction théorique des hydrosilanes ($-0,5\text{ V vs. ECS}$). Une surtension de $1,4\text{ V}$ serait alors présente dans ces systèmes. Cette réaction est donc particulièrement difficile à réaliser.

D'autres catalyseurs ainsi que d'autres sources de protons doivent être examinés pour obtenir une preuve de concept de synthèse d'hydrosilane avec cette stratégie. La principale difficulté réside dans la nécessité de générer une espèce d'hydrure métallique en présence de protons sans que H_2 soit formé majoritairement. Cette sélectivité est gouvernée par l'hydricité du catalyseur. Une étude thermodynamique, à l'instar de celles décrites pour l'électroréduction du CO_2 ,^[28,29] permettrait de sélectionner des sources protiques (ammoniums, guanidiniums) et des catalyseurs moléculaires (en fonction de leur hydricité) pour obtenir une réduction sélective des chlorosilanes. Des complexes de platine, comme le $[\text{Pt}(\text{dmpe})_2](\text{PF}_6)_2$ ($\text{dmpe} = 1,2\text{-bis}(\text{diméthylphosphino})\text{éthane}$), dont la sélectivité vis-à-vis de la réduction des protons a été particulièrement étudiée,^[30] sont également de bons candidats pour cette réaction. Des sources de protons neutres tels que le phénol sont tout de même envisageables bien que la moitié du chlorosilane de départ soit perdu *via* la formation de liaison Si-O (*vide supra*, Figure VI-4). Enfin, pour faciliter le transfert d'hydrure vers le silane, d'autres substrats peuvent être utilisés comme les triflates de silyles. En effet, ces derniers se sont révélés plus faciles à réduire par hydrogénolyse catalytique (*vide supra*, Chapitre III - I. 3.).

IV. Références

- [1] E. A. Abrahamson, C. A. Reynolds, *Anal. Chem.* **1952**, *24*, 1827.
- [2] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *298*, 97.
- [3] R. E. Dessy, W. Kitching, T. Chivers, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 453.
- [4] E. Hengge, G. Litscher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 370.
- [5] R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 457.
- [6] R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, 195.
- [7] A. Kunai, E. Toyoda, T. Kawakami, M. Ishikawa, *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 2089.
- [8] Atsutaka. Kunai, Toshihiro. Kawakami, Eiji. Toyoda, Mitsuo. Ishikawa, *Organometallics* **1991**, *10*, 893.
- [9] R. Dabek, J. Cervantes, A. Zizumbo, *Macromol. Symp.* **1999**, *148*, 121.
- [10] S. Kashimura, M. Ishifune, N. Yamashita, H.-B. Bu, M. Takebayashi, S. Kitajima, D. Yoshiwara, Y. Kataoka, R. Nishida, S. Kawasaki, H. Murase, T. Shono, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6615.
- [11] C. Grogger, B. Loidl, H. Stueger, T. Kammel, B. Pachaly, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 105.
- [12] R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 63.
- [13] L. Lu, J. C. Siu, Y. Lai, S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 21272.
- [14] C. Duprat, C. Biran, M. Bordeau, T. Constantieux, P. Gerval, J. Dunoguès, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2107.
- [15] P. Kang, C. Cheng, Z. Chen, C. K. Schauer, T. J. Meyer, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5500.
- [16] Y. Li, J. Chen, P. Cai, Z. Wen, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 4948.
- [17] S. Haghighat, J. M. Dawlaty, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 28489.
- [18] M. Villalba, J. Peron, M. Giraud, C. Tard, *Electrochem. Commun.* **2018**, *91*, 10.
- [19] T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds, 2nd Ed.*, Butterworths, **1958**.
- [20] S. Soualmi, M. Dieng, A. Ourari, D. Gningue-Sall, V. Jouikov, *Electrochimica Acta* **2015**, *158*, 457.
- [21] V. Jouikov, G. Salaheev, *Electrochimica Acta* **1996**, *41*, 2623.
- [22] J. Yoshida, K. Muraki, H. Funahashi, N. Kawabata, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3996.
- [23] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019.
- [24] H. Ishida, H. Tanaka, K. Tanaka, T. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 131.
- [25] B. P. Sullivan, J. V. Caspar, T. J. Meyer, S. Johnson, *Organometallics* **1984**, *3*, 1241.
- [26] J. M. Kelly, J. G. Vos, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 628.
- [27] H. Ishida, K. Tanaka, T. Tanaka, *Organometallics* **1987**, *6*, 181.
- [28] B. M. Ceballos, J. Y. Yang, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2018**, *115*, 12686.
- [29] J. M. Barlow, J. Y. Yang, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 580.
- [30] B. M. Ceballos, J. Y. Yang, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2018**, *115*, 12686.

Conclusion générale et perspectives

Table des matières

I. Conclusion générale.....	156
I. 1. Hydrogénolyse de chlorosilanes (et analogues) catalysée par des complexes pinceurs d'iridium (Chapitre II et III)	156
I. 2. Hydrogénolyse de chlorosilanes (et analogues) catalysée par des paires de Lewis frustrées (Chapitre IV et V)	157
I. 3. Synthèse électrocatalytique d'hydrosilanes à partir de chlorosilanes (Chapitre VI)...	158
II. Perspectives.....	159
II. 1. Recyclage de la base	159
II. 2. Hydrosilylations.....	160
II. 3. Synthèse d'hydroboranes et hydroborations	160
II. 4. Déhalogénations.....	161
III. Références.....	162

I. Conclusion générale

De nouvelles voies de synthèse d'hydrosilanes à partir des chlorosilanes (ou de leurs dérivés) et de réducteurs renouvelables ont été développées au cours de cette thèse. Ces voies de synthèses s'opposent à l'utilisation actuelle d'agents réducteurs forts tels que LiAlH_4 qui conduisent à d'importantes pertes énergétiques. Ainsi, dans le cadre d'une économie circulaire, les différents processus de valorisation de déchets oxygénés par hydrosilylation n'en seraient que plus pertinents. Cette stratégie de synthèse des hydrosilanes s'appuie sur la conversion possible des sous-produits siloxanes en chlorosilanes (et analogues) qui rend les hydrosilanes recyclables. Pour une meilleure efficacité énergétique lors de la synthèse d'hydrosilane, la voie principalement étudiée au cours de ces travaux consiste à utiliser H_2 , une source réductrice potentiellement renouvelable. Une seconde voie de synthèse par électrocatalyse a également été explorée.

I. 1. Hydrogénolyse de chlorosilanes (et analogues) catalysée par des complexes pinceurs d'iridium (Chapitre II et III)

Lors des premiers chapitres de cette thèse, une nouvelle famille de catalyseur à base d'iridium (Brookhart) a été introduite pour l'hydrogénolyse des chlorosilanes, et de ses dérivés, en hydrosilanes.

En s'appuyant sur les quelques exemples disponibles dans la littérature, nous avons montré dans le chapitre II que ces complexes pinceurs d'iridium sont très efficaces pour catalyser l'hydrogénolyse des triflates de silyles assistée par des amines et peuvent opérer dans des conditions douces (1 bar de H_2 , t.a.) (Figure CP-1). Cette procédure a été étendue à la synthèse d'arylsilane. Une étude mécanistique a montré que seuls les complexes d'iridium(III) étaient actifs lors de la catalyse. Cette première étude a également souligné l'importance du choix de la base pour cette réaction.

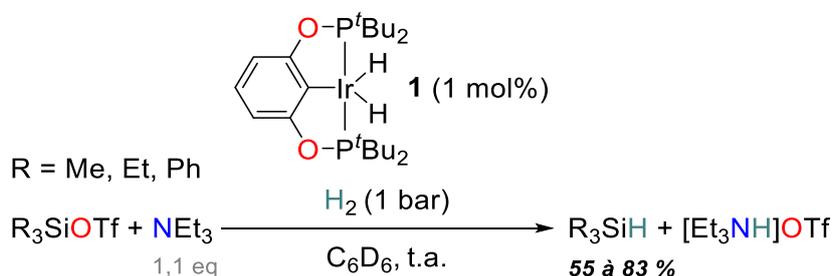


Figure CP-1 Hydrogénolyse des triflates de silyles catalysée par un complexe pinceur d'iridium (Chapitre II)

Bien que des systèmes basés sur l'abstraction de chlorure pour l'hydrogénolyse de chlorosilanes aient été décrits, la première hydrogénolyse efficace de liaisons Si-Cl a été réalisée dans le chapitre III (Figure CP-2). La rationalisation du choix de la base pour cette réaction est à l'origine de ce résultat. Une base forte, neutre et encombrée est nécessaire, et des superbases de la famille des

guanidines et des phosphazènes se sont révélées très efficaces. En absence d'encombrement stérique suffisant, des adduits silylés inertes ont été obtenus. La réaction d'hydrogénolyse des chlorosilanes est légèrement exergonique ($-3,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour Me_3SiCl) ce qui indique une très bonne efficacité énergétique de cette approche. Une sélectivité remarquable a été obtenue pour le produit mono-réduit Me_2SiHCl , particulièrement intéressant d'un point de vue industriel. Ces travaux ont montré, grâce à une étude mécanistique, que l'espèce active est un complexe trihydrure d'iridium anionique. Une telle espèce a été isolée et possède un fort potentiel réducteur. Il s'agit du premier exemple de génération de trihydrure d'iridium anionique à partir de H_2 comme seul réducteur.

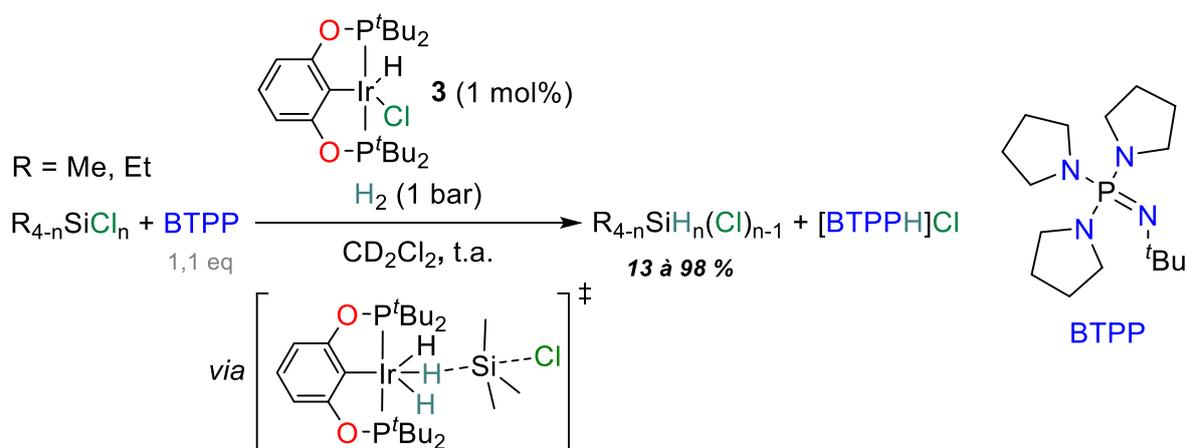


Figure CP-2 Hydrogénolyse des chlorosilanes catalysée par un complexe d'iridium pinceur (Chapitre III)

I. 2. Hydrogénolyse de chlorosilanes (et analogues) catalysée par des paires de Lewis frustrées (Chapitre IV et V)

Des catalyseurs à base de bore ont été découverts dans les deux chapitres suivants (IV et V) permettant ainsi de s'affranchir de l'utilisation de métaux de transition. Ce résultat est rendu possible par la formation de paires de Lewis frustrées, particulièrement efficaces pour l'activation de H_2 .

Dans le chapitre IV, nous avons montré qu'un triarylbore fluoré combiné à une pipéridine constituait un excellent système pour l'hydrogénolyse des triflates de silyles mais également des iodo- et bromosilanes (Figure CP-3). Le nombre d'atomes de fluor sur les groupements aryles du catalyseur s'est révélé déterminant pour les bonnes performances de ce système. Contrairement aux catalyseurs à base de métaux nobles, l'encombrement stérique du substrat n'a eu que peu d'influence. L'hydrogénolyse des chlorosilanes n'a cependant conduit qu'à des traces d'hydrosilanes.

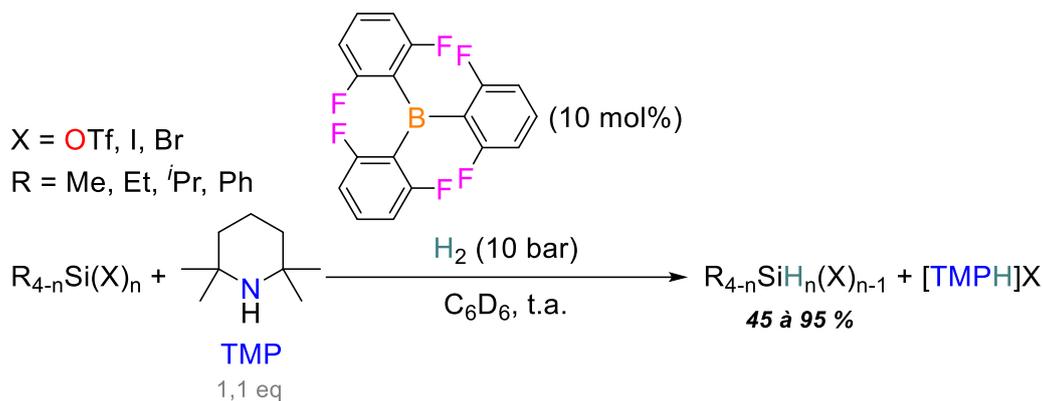


Figure CP-3 Hydrogénolyse des triflates de silyles, iodo- et bromosilanes catalysée par une paire de Lewis frustrée borane / pipéridine (Chapitre IV)

Une nouvelle stratégie a été envisagée dans le chapitre V pour réussir l'hydrogénolyse des chlorosilanes avec un catalyseur à base de bore (Figure CP-4). Elle est inspirée des paires de Lewis frustrées « inverses » qui consistent à combiner un faible acide de Lewis et une base forte. Les dicyclohexylboranes se sont révélés être les meilleurs catalyseurs pour cette réaction en présence de phosphazène. Différents hydrosilanes ont été synthétisés selon cette procédure à partir de leur chlorosilane correspondant. Une bonne sélectivité vers le produit mono-réduit Me_2SiHCl a été obtenue dans le cas du dichlorosilane Me_2SiCl_2 . Ces travaux ont aussi mis en évidence la première hydrogénolyse de chloroborane Cy_2BCl en hydroborane Cy_2BH et ce, en l'absence de catalyseur.

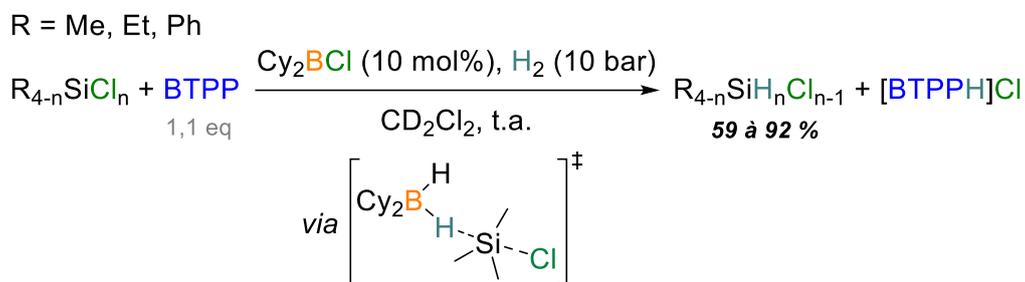
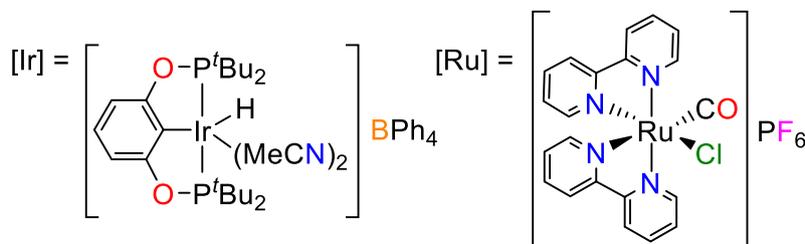
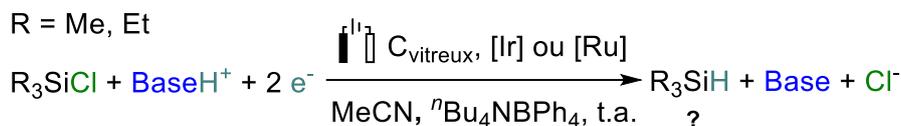


Figure CP-4 Hydrogénolyse des chlorosilanes catalysée par une paire de Lewis frustrée « inverse » borane / phosphazène (Chapitre V)

I. 3. Synthèse électrocatalytique d'hydrosilanes à partir de chlorosilanes (Chapitre VI)

Par une approche plus directe, la synthèse électrocatalytique d'hydrosilanes à partir de chlorosilanes a été abordée lors du chapitre VI (Figure CP-5). L'avantage de cette stratégie repose sur l'utilisation d'électrons (potentiellement issus de renouvelables) en tant que source réductrice. Des catalyseurs à base d'iridium et de ruthénium ont été sélectionnés pour leur grande sélectivité en électroréduction du CO_2 vers le produit formiate. Bien que des conditions sélectives pour la réduction des chlorosilanes aient été mises en évidence par voltamétrie cyclique par un choix judicieux de la source de protons (guanidinium), aucune trace d'hydrosilane n'a pu être détectée par électrolyse

préparative. Des travaux plus approfondis sont nécessaires pour relever le défi que représente une telle réaction, notamment au niveau de la sélectivité.



Base = amines, guanidines, phosphazènes

Figure CP-5 Stratégie explorée pour l'électroréduction des chlorosilanes en hydrosilanes catalysée par des complexes d'iridium ou de ruthénium

II. Perspectives

II. 1. Recyclage de la base

Dans la continuité de ces travaux de thèse, le recyclage du sous-produit [BaseH]X (Base = NEt₃, TMP, BTPP principalement ; X = OTf, I, Br, Cl), généré lors de la synthèse des hydrosilanes par hydrogénolyse, en la Base correspondante doit être abordé. Un bilan énergétique complet pourra alors être effectué pour juger de l'efficacité de ces voies de synthèse. Une stratégie se distingue pour effectuer un tel recyclage. Elle est inspirée de l'électrodialyse, décrite par **Wang et Zhang** en 2018, pour le recyclage de chlorure d'ammonium aqueux en ammoniacque (*Figure CP-6*).^[1] Ce procédé permet de dissocier les ions sous l'action d'un champ électrique à l'aide de membranes. Dans leur travaux, le NH₄Cl a été converti en NH₃ et HCl. Ainsi, dissocier [BaseH]X en Base et HX serait envisageable par cette méthode. Dans notre cas, un solvant organique serait préférable car certaines bases ne sont pas stables en milieux aqueux. C'est le cas, par exemple, du phosphazène qui conduit majoritairement à l'hydroxyde de phosphazénium en présence d'eau. Cette stratégie est particulièrement intéressante dans le cas des chlorosilanes car l'acide chlorhydrique formé pourra être valorisé pour le recyclage des siloxanes. Cette valorisation est *a priori* transposable pour les dérivés de chlorosilanes bien que la conversion de siloxane avec du HI ou du HBr en iodo- ou bromosilane n'ait pas été décrite.

Wang, 2018

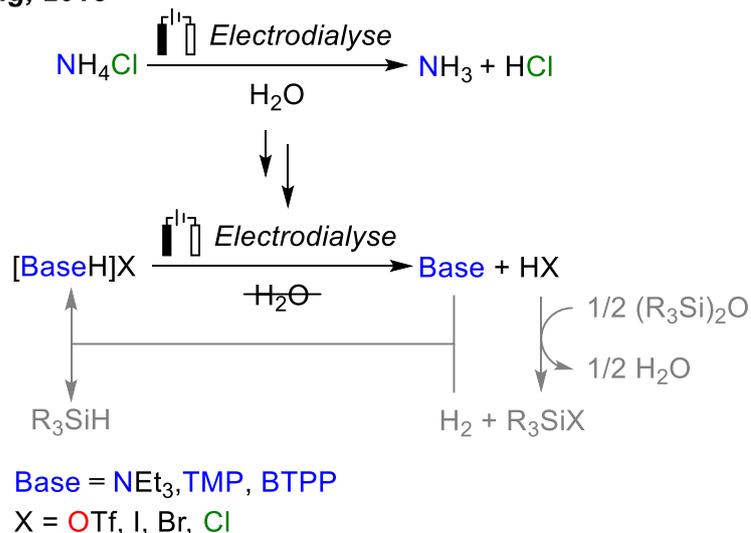


Figure CP-6 Stratégie de l'électrodiolysse pour le recyclage de la base. R représente un groupement alkyle ou aryle. H_2O indique qu'un milieu anhydre est nécessaire

II. 2. Hydrosilylations

Une autre perspective ouverte par ces travaux de thèse est la valorisation des hydrosilanes formés. Un exemple a été décrit par **Shimada** en 2018^[2] où la synthèse d'hydrosilanes (hydrogénolyse catalysée par un complexe d'iridium) puis l'hydrosilylation d'alcènes (catalysée par un complexe de platine) a été effectuée en réacteur unique (Figure CP-7). Cette méthode est particulièrement intéressante dans le cas du triméthylsilane Me₃SiH gazeux et donc difficile à manipuler. Cette procédure serait certainement transposable aux systèmes d'hydrogénolyses développés dans cette thèse. Les alcènes et alcynes pourraient alors être considérés comme substrat d'hydrosilylation mais également les liaisons C=O des déchets oxygénés à valoriser.

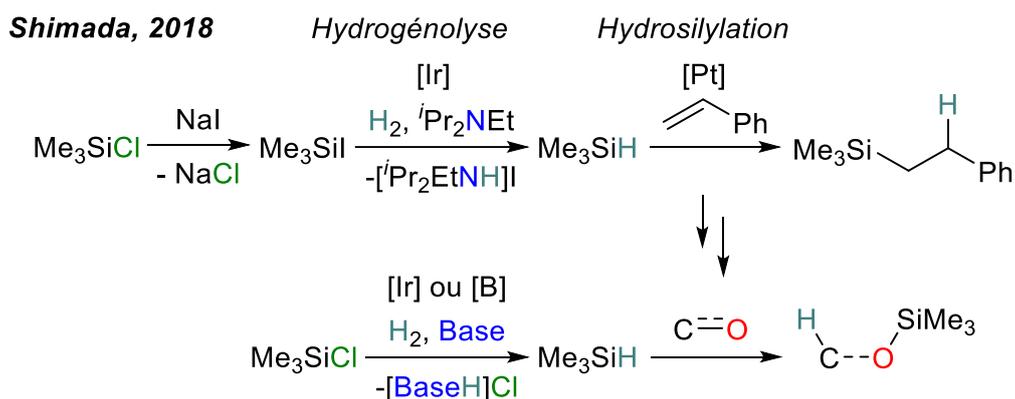


Figure CP-7 Synthèse d'hydrosilane couplée à une hydrosilylation en réacteur unique. C=O représente les liaisons simples ou doubles des déchets oxygénés tels que la biomasse, les plastiques ou le CO₂

II. 3. Synthèse d'hydroboranes et hydroborations

Le chapitre V a mis en évidence la première synthèse d'un hydroborane à partir du chloroborane correspondant et de H₂ comme réducteur (*vide supra*, Chapitre V - II. 2. 1.). Cette réaction a permis

la synthèse du dicyclohexylborane avec un rendement modeste de 55 %. Une étude plus approfondie permettrait d'optimiser cette réaction pour la rendre éventuellement quantitative mais également pour l'étendre à d'autres boranes couramment utilisés tel que le PinBH (*Figure CP-8*). Bien qu'aucun catalyseur n'ait été nécessaire dans le cas du dicyclohexylborane, il est possible que le changement de substrat (aryl- ou alkoxyborane par exemple) induise la nécessité d'en utiliser un. Enfin, des réactions en réacteur unique de synthèse d'hydroboranes suivies d'hydroboration pourront être envisagées comme dans le cas des hydrosilanes.

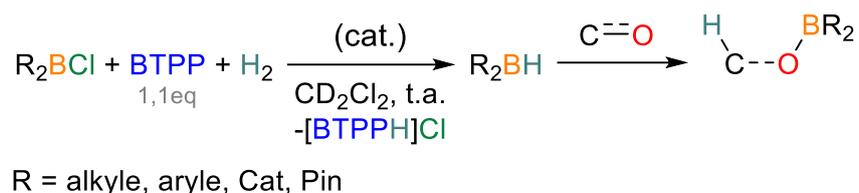


Figure CP-8 Hydrogénolyse (catalysée) de chloroboranes en hydroboranes suivie d'une hydroboration. (cat.) représente un éventuel catalyseur et C=O représente les liaisons simples ou doubles des déchets oxygénés tels que la biomasse, les plastiques ou le CO₂

II. 4. Déhalogénations

La possibilité de générer des espèces très réactives à partir de H₂ comme le complexe trihydrure d'iridium anionique du chapitre III ouvre de nouvelles perspectives pour des réactions d'hydrogénations catalytiques. Un tel système serait potentiellement très efficace pour effectuer des réactions de déhalogénéation par exemple. Une preuve de concept a été obtenue lors de cette thèse pour l'hydrogénolyse des liaisons C-Br de bromure d'alkyles (*Figure CP-9*). La réaction est lente (50 % de conversion après 20 h) et requiert une optimisation. Cependant, une chimiosélectivité intéressante a été observée vis-à-vis des liaisons C=C qui n'ont pas été hydrogénées dans ces conditions.

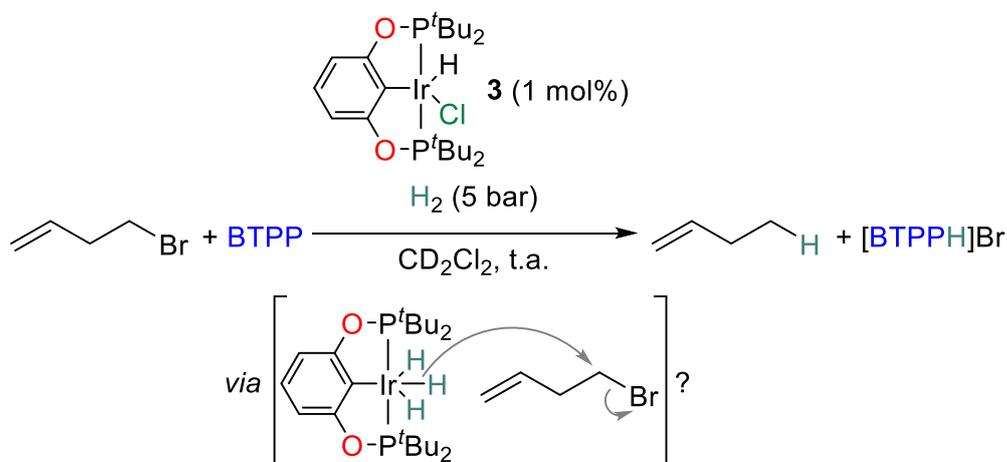


Figure CP-9 Hydrogénolyse d'un bromure d'alkyle par le complexe d'iridium pinceur 3

III. Références

- [1] Y. Lv, H. Yan, B. Yang, C. Wu, X. Zhang, X. Wang, *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *138*, 105.
- [2] T. Beppu, K. Sakamoto, Y. Nakajima, K. Matsumoto, K. Sato, S. Shimada, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *869*, 75.

Partie expérimentale

Table of contents

I. General considerations	166
I. 1. Experimental setups	166
I. 1. 1. NMR tubes under gas atmosphere	166
I. 1. 2. Schlenk line	168
I. 2. Characterization techniques	169
I. 2. 1. NMR spectroscopy	169
I. 2. 2. Gas chromatography / mass spectrometry	169
I. 2. 3. Crystallography	169
II. Experimental part of Chapter II.....	170
II. 1. Synthesis of starting reagents and complexes.....	170
II. 2. Spectroscopic characterizations of the complexes	170
II. 2. 1. [^t BuPOCOP]IrH(OTf) (4).....	170
II. 2. 2. [^t BuPOCOP]IrH ₂ (1).....	172
II. 2. 3. [^t BuPOCOP]IrH(NCMe) ₂ [[OTf] (5).....	173
II. 2. 4. [^t BuPOCOP]IrH(NCMe) ₂ [[BPh ₄] (6).....	175
II. 2. 5. [^t BuPOCOP]IrH ₂ (TBDH) (11_{cis}).....	177
II. 2. 6. [^t BuPOCOP]Ir(TBDH) (8) and [^t BuPOCOP]IrH(TBD) (9).....	179
II. 3. Catalytic hydrogenolysis of silyl triflates.....	182
II. 3. 1. General procedure.....	182
II. 3. 2. Catalytic hydrogenolysis of Me ₃ SiOTf in C ₆ D ₆	182
II. 3. 3. Catalytic hydrogenolysis of Me ₃ SiOTf in CD ₃ CN	183
II. 3. 4. Phase separation.....	184
II. 3. 5. Catalytic hydrogenolysis of Et ₃ SiOTf in C ₆ D ₆	185
II. 3. 6. Catalytic hydrogenolysis of Ph ₃ SiOTf in C ₆ D ₆	186
II. 4. Stoichiometric experiments.....	187
II. 4. 1. Reaction of Et ₃ SiH and [^t BuPOCOP]IrHOTf (4).....	187
II. 4. 2. Reaction of NEt ₃ and 4 at 1 bar of H ₂	188
II. 4. 3. Reaction of TBDH and [^t BuPOCOP]IrH ₂ (1).....	189
II. 4. 4. Reaction of 8 and 9 at 1 bar of H ₂	190
II. 5. GC-MS spectroscopy	191

II. 5. 1. GC-MS conditions.....	191
II. 5. 2. Calibration.....	191
II. 6. Crystallographic data	192
II. 7. Computational details	193
II. 7. 1. Method.....	193
II. 7. 2. Additional computed pathways.....	193
III. Experimental part of Chapter III	194
III. 1. Catalytic hydrogenolysis of chlorosilanes	194
III. 1. 1. General procedure.....	194
III. 1. 2. Catalytic hydrogenolysis of Me ₃ SiCl with 3 and BTMG in C ₆ D ₆	194
III. 1. 3. Catalytic hydrogenolysis of Me ₃ SiCl with 1 or 3 and BTPP in CD ₂ Cl ₂	196
III. 1. 4. Catalytic hydrogenolysis of Me ₂ SiCl ₂ with 3 and BTPP in CD ₂ Cl ₂	199
III. 1. 5. Catalytic hydrogenolysis of Me ₂ SiCl ₂ with 3 and MeTBD in CD ₂ Cl ₂	200
III. 1. 6. Catalytic hydrogenolysis of Et ₃ SiCl with 3 and BTPP in CD ₂ Cl ₂	201
III. 2. Stoichiometric experiments.....	202
III. 2. 1. Reaction of [(^t BuPOCOP)IrHCl] (3) and BTPP at 5 bar of H ₂ in CD ₂ Cl ₂	202
III. 2. 2. Synthesis of [(^t BuPOCOP)IrH ₃][^{Pr} VBH](12).....	203
III. 2. 3. Reaction of 12 and Me ₃ SiCl in C ₆ D ₆	206
III. 2. 4. Reaction of 12 and Me ₃ SiCl in CD ₂ Cl ₂	207
III. 3. Kinetic isotope effect (KIE) measurement.....	209
III. 4. Computational details	210
III. 4. 1. General considerations.....	210
III. 4. 2. Benchmark	210
III. 4. 3. Ion pair aggregation.....	212
III. 4. 4. Transition states of SN ₂ pathway	213
III. 4. 5. Computed KIE	213
IV. Experimental part of Chapter IV.....	214
IV. 1. Synthesis of boranes.....	214
IV. 2. Catalytic hydrogenolysis of silyl triflates	214
IV. 2. 1. General procedure	214
IV. 2. 2. Catalytic hydrogenolysis of Me ₃ SiOTf with NEt ₃ in CD ₂ Cl ₂	215
IV. 2. 3. Catalytic hydrogenolysis of Me ₃ SiOTf with TMP in CD ₂ Cl ₂	216
IV. 2. 4. Catalytic hydrogenolysis of Me ₃ SiOTf with TMP in C ₆ D ₆	217
IV. 2. 5. Catalytic hydrogenolysis of Et ₃ SiOTf with TMP in C ₆ D ₆	218

IV. 2. 6. Catalytic hydrogenolysis of Ph_3SiOTf with TMP in C_6D_6	219
IV. 2. 7. Catalytic hydrogenolysis of $\text{Pr}_2\text{SiOTf}_2$ with TMP in CD_2Cl_2	220
IV. 2. 8. Catalytic hydrogenolysis of Me_3SiI with TMP in C_6D_6	221
IV. 2. 9. Catalytic hydrogenolysis of Me_3SiBr with TMP in C_6D_6	222
IV. 3. Stoichiometric reactions	223
IV. 3. 1. Reaction of $\text{B}(\text{2,6-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ with TMP under 10 bar of H_2	223
IV. 3. 2. Reaction of $[\text{HB}(\text{2,6-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3][\text{TMPH}]$ with Me_3SiOTf	224
IV. 4. Kinetic studies	224
IV. 4. 1. Determination of catalyst order	224
IV. 4. 2. Determination of reagents orders	225
IV. 5. Crystallographic data	227
IV. 6. Computational details	227
V. Experimental part of Chapter V	228
V. 1. Synthesis of boranes	228
V. 2. Catalytic hydrogenolysis of silyl chlorides	228
V. 2. 1. General procedure	228
V. 2. 2. Catalytic hydrogenolysis of Me_3SiCl with BTTP	229
V. 2. 3. Catalytic hydrogenolysis of Et_3SiCl with BTTP	230
V. 2. 4. Catalytic hydrogenolysis of Ph_3SiCl with BTTP	231
V. 2. 5. Catalytic hydrogenolysis of Me_2SiCl_2 with BTTP	232
V. 3. Stoichiometric reactions	233
V. 3. 1. Reaction of Cy_2BCl with BTTP under 10 bar of H_2	233
V. 3. 2. Reaction of Cy_2BH with Me_3SiCl and BTTP	234
V. 4. Crystallographic data	235
V. 5. Computational details	236
VI. Experimental part of Chapter VI	237
VI. 1. Synthesis of starting reagents and complexes	237
VI. 2. Cyclic voltammetry	237
VI. 3. Preparative scale electrolysis	237
VI. 4. Spectroscopic characterizations	238
VII. References	239

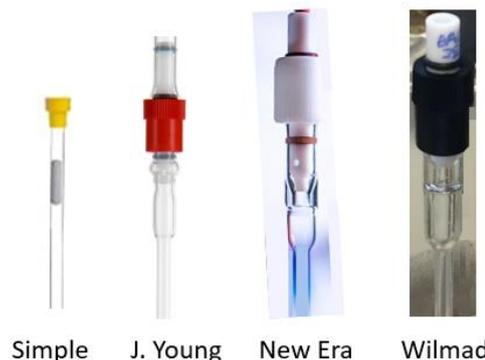
I. General considerations

All the reactions were conducted under ultra-high purity argon with the rigorous exclusion of air and water (< 5 ppm oxygen or water), using standard Schlenk-vessel and vacuum-line techniques or a *MBraun LabMaster DP* recycling inert atmosphere (Ar) glovebox. Glassware was dried overnight at 75 °C or flame dried before use. Solvents were thoroughly dried by standard methods, distilled immediately before use or stored over 4 Å molecular sieves. 4 Å molecular sieves were dried under dynamic vacuum at 250 °C for 48 h prior to use. All reagents were purchased from usual suppliers (*Sigma-Aldrich*, *Alfa-Aesar*, *Acros*, etc.) and, if necessary, dried or degassed prior to use. H₂ was purchased in a Hydrogene Premier Plus (< 1 ppm oxygen or water) gas bottle from *Air Products*.

I. 1. Experimental setups

I. 1. 1. NMR tubes under gas atmosphere

Most of the reactions during this thesis were carried out in *J. Young* NMR tubes (1 bar) or in so-called "high pressure" *Wilmad* (high wall) or *New Era* (medium wall) NMR tubes (up to 10 bar). Note that the lab was initially equipped with *Wilmad* "high wall" NMR tubes, ie 1.4 mm thick and 20 bar max, for high pressure tube handling. However, the first batch we had was impossible to shake and sometimes defective because some tubes could have leaks. New batch was ordered: *New Era* "medium wall", ie 0.7 mm thick (20 bar max), under the advice of our supplier *CORTEC*. Two things have been improved: the possibility of stirring the tube (*vide infra*, *Figure PE-2*) and the cap system which is more efficient. Each type of tubes can be distinguished according to its stopper (see the picture on the right).



After introduction of the reagents and solvent in glovebox, some reactions required a gas atmosphere (mainly H₂). The tubes were then degassed (– Ar) with at least two cycles of freeze-pump-thaw (*Figure PE-1*) for the *J. Young* tubes the gas atmosphere was then introduced on frozen solvent (after a brief heating of the walls) in contrast with the *Wilmad* tubes and *New Era* where the gas was introduced into the tube after the reaction mixture has returned to room temperature (r.t. ≈ 20 °C) (accelerate by slight heating with a hair dryer).



Figure PE-1 Experimental setup for the connection of the NMR tubes

Tubes were sometimes "stirred" (denoted as ∞) using the hand-crafted rotor (3 rounds / min) or heated in a sand bath (Figure PE-2) if necessary. In a sand bath the temperature is not completely homogeneous (gradient from bottom to top), a glass alcohol thermometer is inserted in the same way as the tubes to control the temperature.

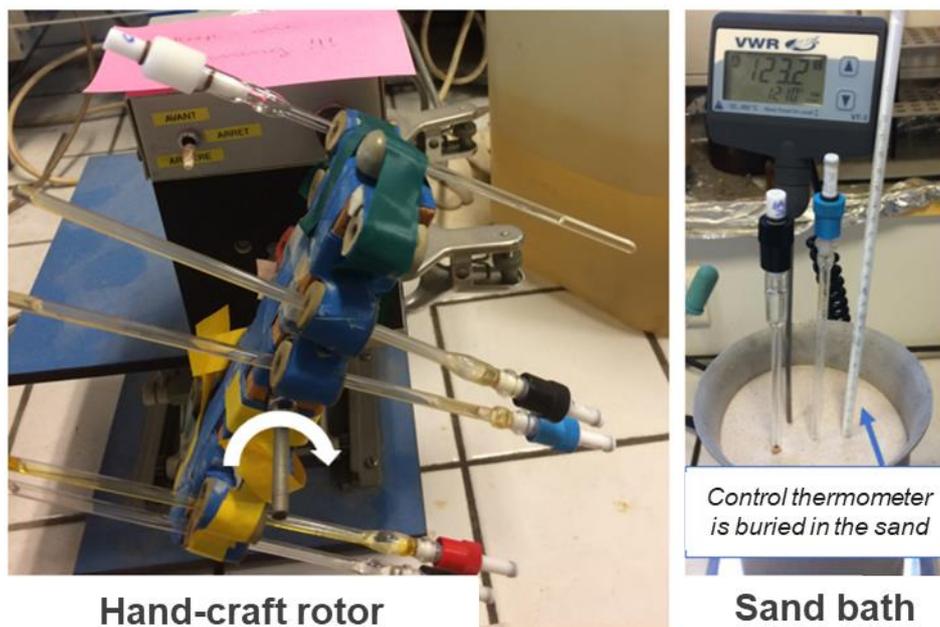


Figure PE-2 Experimental setup for stirring or heating of the tubes

I. 1. 2. Schlenk line

The Schlenk line type "mono" ramp assembly was mainly used (*Figure PE-3*). This ramp was only used in the presence of good or excellent vacuum ($8 \cdot 10^{-3}$ mbar max ; $0 \cdot 10^{-4}$ mbar min) and in the absence of leaks (very good and reliable static vacuum for at least 1 h with no or little changes).

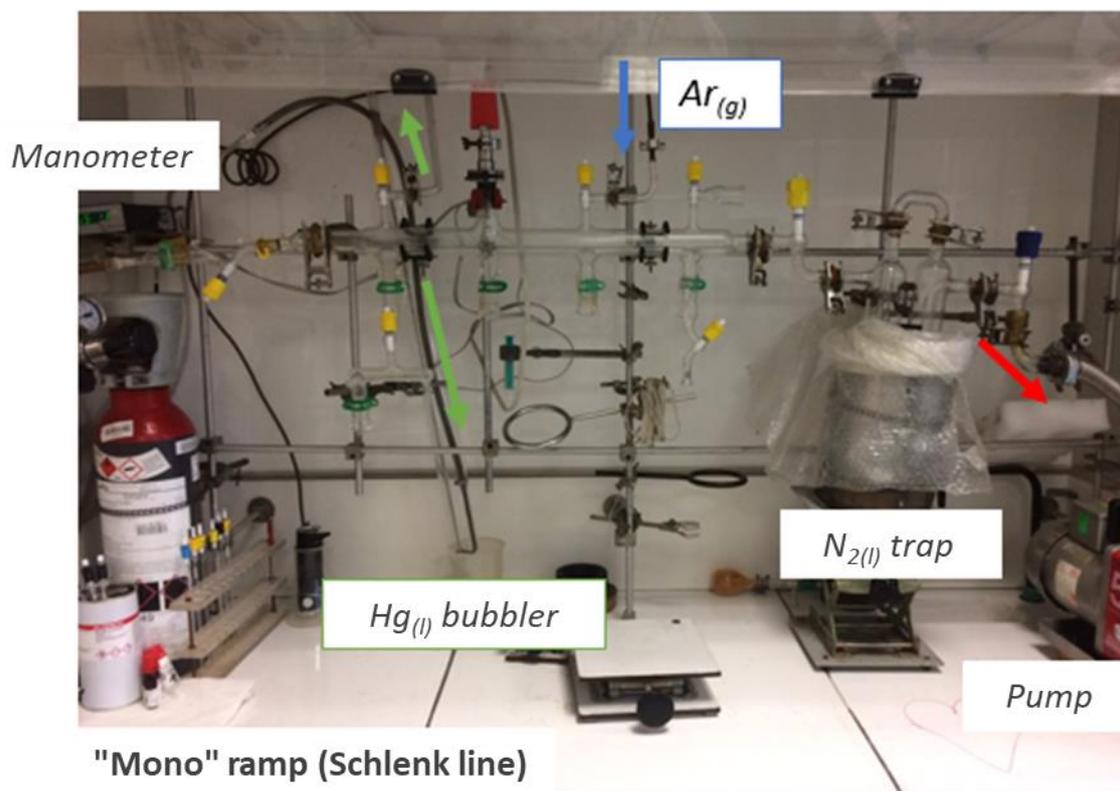


Figure PE-3 Schlenk line used in this thesis

I. 2. Characterization techniques

I. 2. 1. NMR spectroscopy

The ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si and ^{31}P NMR spectra were recorded on a *Bruker DPX 200* MHz or a *Bruker AVANCE Neo 400* MHz instrument at 25 °C when not otherwise mentioned. Chemical shifts (δ) value are referenced to solvent residual peaks (for ^1H and ^{13}C) or external reference (for ^{11}B , ^{19}F and ^{31}P) and reported in parts per million (ppm) relative to tetramethylsilane (^1H , ^{13}C), phosphoric acid (^{31}P), $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (^{11}B) or trifluoroacetic acid (^{19}F). Coupling constants J are given in Hz, multiplicities are named as singlet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q), multiplet or overlapping signals (m), “virtual” triplet (vt) and broad signal (br), solvent is given in parenthesis.

I. 2. 2. Gas chromatography / mass spectrometry

Chromatographic data and mass spectrometry was collected on a *Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra* gas chromatograph mass spectrometer equipped with a *Supelco SLBTM-MS* fused silica capillary (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm). Argon in 6.0 purity from *Messer* was used as vector gas.

I. 2. 3. Crystallography

The data were collected at 100(2) K on a *Nonius Kappa-CCD* area detector diffractometer^[1] using graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) or on a *Bruker D8 Quest* diffractometer equipped with an *Incoatec Microfocus Source* ($I\mu\text{S}$ 3.0 Mo) and a *PHOTON III* area detector, and operated through the APEX3 software.^[2] The crystals were introduced into glass capillaries with a protective coating of Paratone-N oil (*Hampton Research*). The data (combinations of φ - and ω -scans with a minimum redundancy of at least 4 for 90% of the reflections) were processed with HKL2000^[1] or SAINT.^[3] Absorption effects were corrected empirically with SCALEPACK^[4] or SADABS.^[5] The structures were solved by intrinsic phasing with SHELXT,^[6] expanded by subsequent difference Fourier synthesis and refined by full-matrix least-squares on F^2 with SHELXL,^[7] using the ShelXle interface.^[8] All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. In all compounds, the carbon-bound hydrogen atoms were introduced at calculated positions. All hydrogen atoms were treated as riding atoms with an isotropic displacement parameter equal to 1.2 times that of the parent atom (1.5 for CH_3 , with optimized geometry). The molecular plots were drawn with ORTEP-3.^[9] Crystal data and structure refinement parameters for all compounds are given in the respective section describing their synthesis.

II. Experimental part of Chapter II

II. 1. Synthesis of starting reagents and complexes

The iridium(III) complex $[(^t\text{BuPOCOP})\text{IrHCl}]$ (**3**) was synthesized according to literature procedure^[10] from commercial bis(1,5-cyclooctadiene)diiridium(I) dichloride ($[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$) and $^t\text{BuPOCOPH}$ ($[(1,3\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{OP}^t\text{Bu})_2]$), which was prepared from commercial resorcinol $[(1,3\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{OH})_2]$ and $\text{ClP}(^t\text{Bu})_2$.^[10] Ph_3SiOTf was obtained from commercial Ph_3SiCl and AgOTf according to literature procedure.^[11] Syringe filter (0.2 μm Cellulose Acetate) were purchased from *VWR*. Elemental analyses of samples sealed under vacuum were performed under inert atmosphere by *Medac Ltd* (Surrey, UK).

II. 2. Spectroscopic characterizations of the complexes

II. 2. 1. $[(^t\text{BuPOCOP})\text{IrH}(\text{OTf})]$ (**4**)

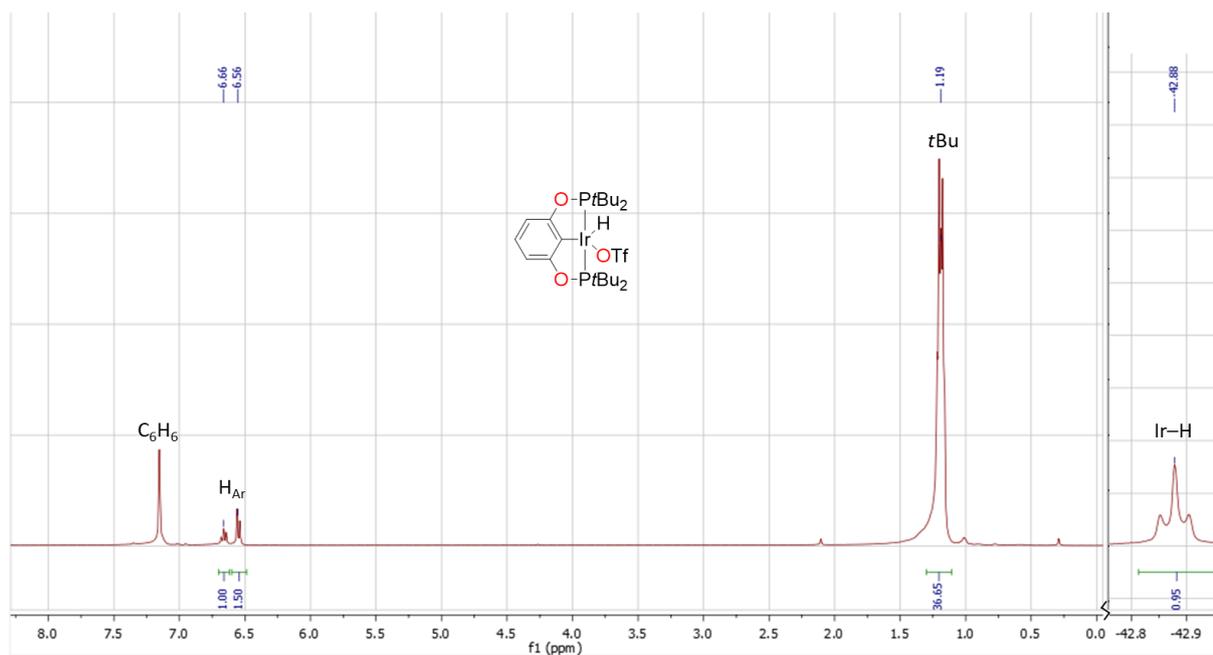
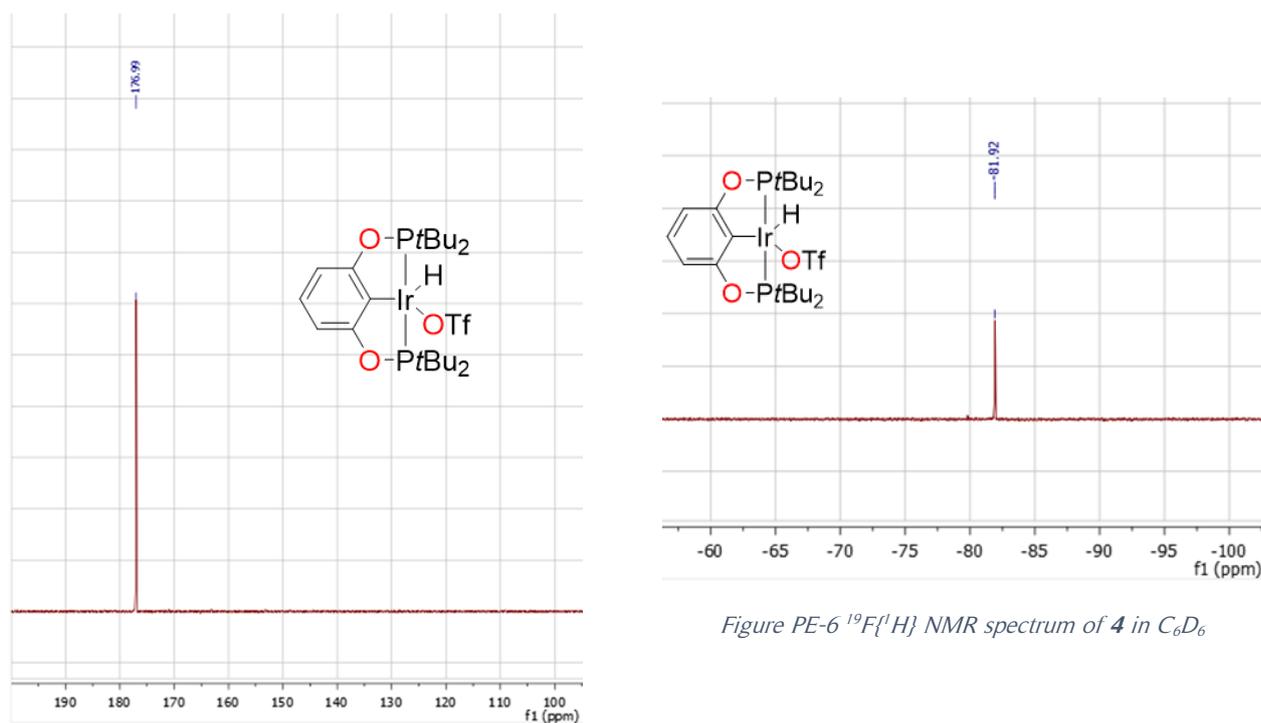
In a glovebox, **3** (200 mg, 0.32 mmol) and AgOTf (91 mg, 0.35 mmol, 1.1 eq) were dissolved in toluene (20 mL) in a 50 mL round bottom flask. The solution protected from light was stirred 14 h at r.t. and then filtered on a frit (porosity 4) and extracted with toluene (2x10 mL). The solvent was evaporated under vacuum affording **4** as an orange powder in 96 % yield (225 mg, 0.31 mmol) (*Figures PE-4 to PE-7*).

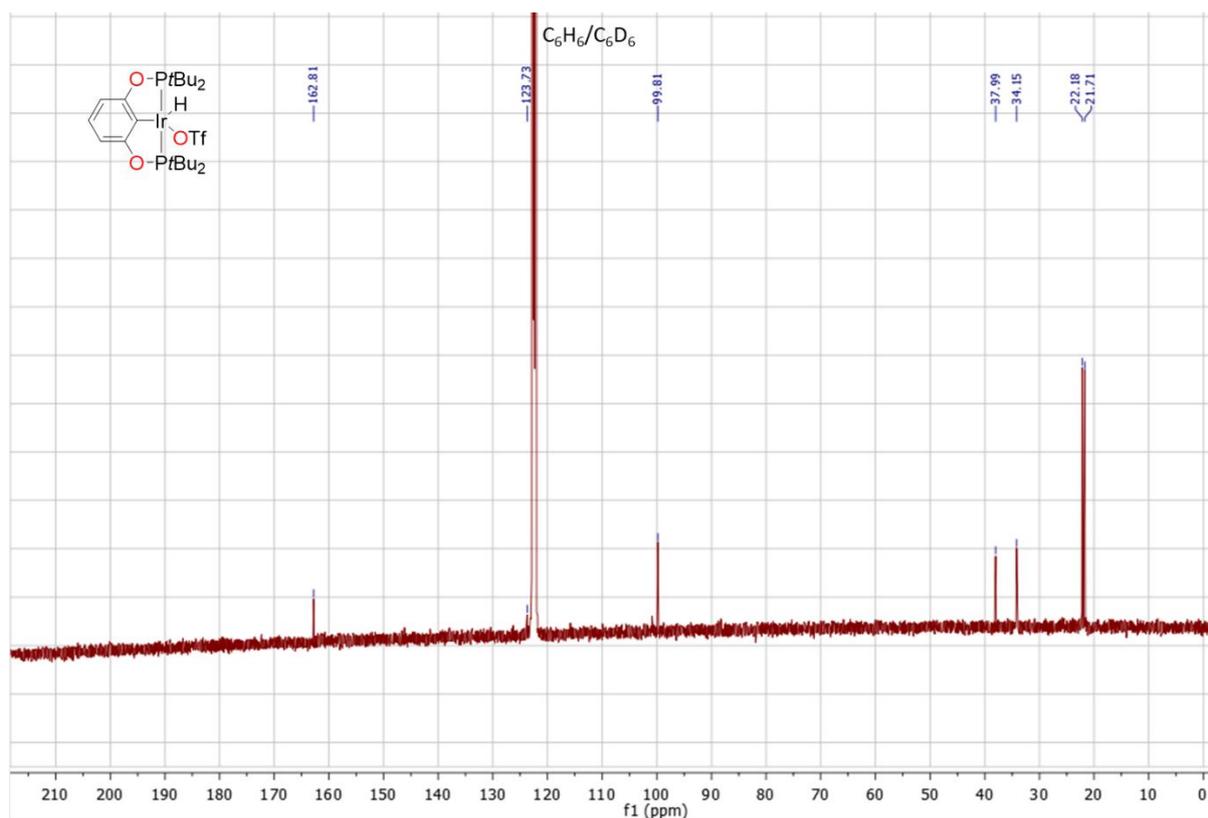
^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): 6.66 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-H}_{\text{Ar}}$), 6.56 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, $m\text{-H}_{\text{Ar}}$), 1.19 (vt, $J_{\text{P-H}} = 10.4$ and 10.8 Hz, 36H, ^tBu), -42.88 (t, $^2J_{\text{P-H}} = 10.8$ Hz, 1H, Ir-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6): 162.81 (Cq, vt, $J_{\text{P-C}} = 5.6$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-ortho}}$), 123.74 (CH, $\text{C}_{\text{Ar-para}}$), 99.81 (CH, vt, $J_{\text{P-C}} = 5.3$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-meta}}$), 37.99 (Cq, vt, $J_{\text{P-C}} = 12.5$ Hz, $\text{P}(^t\text{Bu})_2$), 34.15 (Cq, vt, $J_{\text{P-C}} = 12.5$ Hz, $\text{P}(^t\text{Bu})_2$), 22.18 (CH_3 , vt, $J_{\text{P-C}} = 3.1$ Hz, $\text{P}(^t\text{Bu})_2$), 21.71 (CH_3 , vt, $J_{\text{P-C}} = 3.1$ Hz, $\text{P}(^t\text{Bu})_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 MHz, C_6D_6): -81.93 . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, C_6D_6): 177.00.

Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{F}_3\text{IrO}_5\text{P}_2\text{S}$ ($M = 739.79$ g.mol $^{-1}$): C, 37.34; H, 5.45; F, 7.70. Found: C, 37.35; H, 5.43; F, 7.69.

Figure PE-4 ^1H NMR spectrum of **4** in C_6D_6 Figure PE-5 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **4** in C_6D_6 Figure PE-6 $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **4** in C_6D_6

Figure PE-7 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **4** in C_6D_6

II. 2. 2. [$^{t\text{Bu}}\text{POCOP}$] IrH_2 (**1**)

1 has been synthesized using a slightly modified procedure:^[12] **3** (300 mg, 0.48 mmol) and KO^tBu (59 mg, 0.53 mmol, 1.1 eq) were dissolved in toluene (10 mL) under argon in a flask connected to a Schlenk-frit then the system was purged with dihydrogen (1 bar). The solution was stirred for 3 days at r.t. The solvent was removed in vacuo (10^{-3} mbar). Pentane (10 mL) was condensed, and the solution was filtered into the other flask and extract with pentane (2 x 10 mL). The solvent was removed in vacuo (10^{-3} mbar) to give complex **1** as brown-red powder in 85 % yield (242 mg, 0.41 mmol).

The spectroscopic data (^1H and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR) are in agreement with those reported in the literature.^[12]

II. 2. 3. [$(t\text{BuPOCOP})\text{IrH}(\text{NCMe})_2$][OTf] (**5**)

In a 50 mL round bottom flask, **3** (200 mg, 0.32 mmol) was suspended in CH_3CN (10 mL). Me_3SiOTf (64 μL , 0.35 mmol, 1.1 eq) was then added *via* a syringe and the clear yellow solution obtained was stirred for 15 min at r.t. The solvent was removed under vacuum and the solid residue was washed with pentane (2 x 5 mL) to give **5** as a white yellowish powder isolated in 78 % yield (205 mg, 0.25 mmol) (Figures PE-8 to PE-12).

^1H NMR (400 MHz, $\text{THF-}d_8$): 6.77 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-H}_{\text{Ar}}$), 6.45 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, $m\text{-H}_{\text{Ar}}$), 1.54 (vt, $J = 7.3$ Hz, 18H, $\text{P}(t\text{Bu})_2$), 1.35 (vt, $J = 7.1$ Hz, 18H, $\text{P}(t\text{Bu})_2$), 2.70 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{CN}_{\text{cis}}$), 2.44 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{CN}_{\text{trans}}$), -22.17 (bs, 1H, Ir-H).

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): 6.81 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-H}_{\text{Ar}}$), 6.46 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, $m\text{-H}_{\text{Ar}}$), 1.51 (vt, $J_{\text{P-H}} = 8.2$ Hz, 36H, $t\text{Bu}$), 1.31 (vt, $J_{\text{P-H}} = 8.2$ Hz, 36H, $t\text{Bu}$), 2.19 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{CN}_{\text{cis}}$), 1.99 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{CN}_{\text{trans}}$), -22.31 (t, $^2J_{\text{P-H}} = 8.2$ Hz, 1H, Ir-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CD_3CN): 164.86 (Cq, vt, $J_{\text{P-C}} = 5.5$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-ortho}}$), 125.73 (CH, s, $\text{C}_{\text{Ar-para}}$), 104.97 (CH, vt, $J_{\text{P-C}} = 5.2$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-meta}}$), 41.37 (Cq, vt, $J_{\text{P-C}} = 12$ Hz, $\text{P}(t\text{Bu})_2$), 40.98 (Cq, vt, $J_{\text{P-C}} = 12$ Hz, $\text{P}(t\text{Bu})_2$), 27.81 (CH_3 , vt, $J_{\text{P-C}} = 2.9$ Hz, $\text{P}(t\text{Bu})_2$), $\text{P}(t\text{Bu})_2$), 27.16 (CH_3 , vt, $J_{\text{P-C}} = 2.9$ Hz, $\text{P}(t\text{Bu})_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 MHz, CD_3CN): -79.35. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, $\text{THF-}d_8$): 162.27.

Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{F}_3\text{IrN}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{S}$ ($M = 821.89$ g.mol $^{-1}$): C, 39.46; H, 5.64; N, 3.41; F, 6.93. Found: C, 39.59; H, 5.66; N, 3.80; F, 7.36.

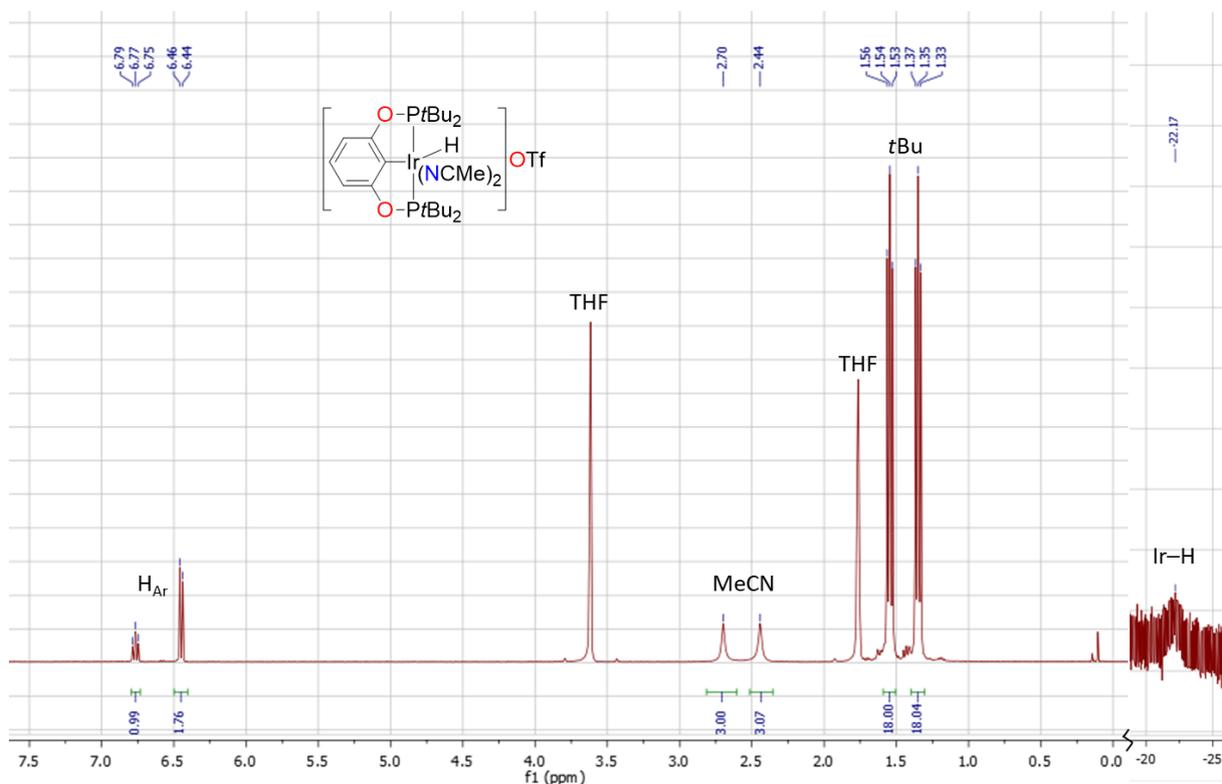
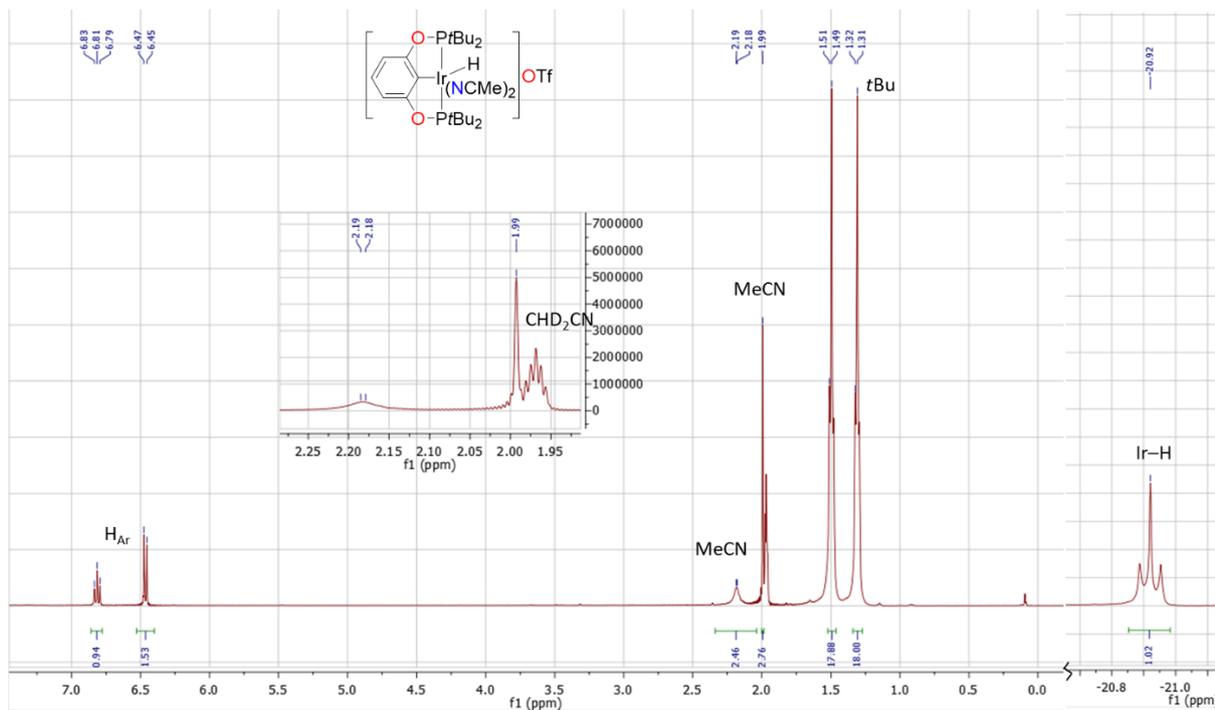
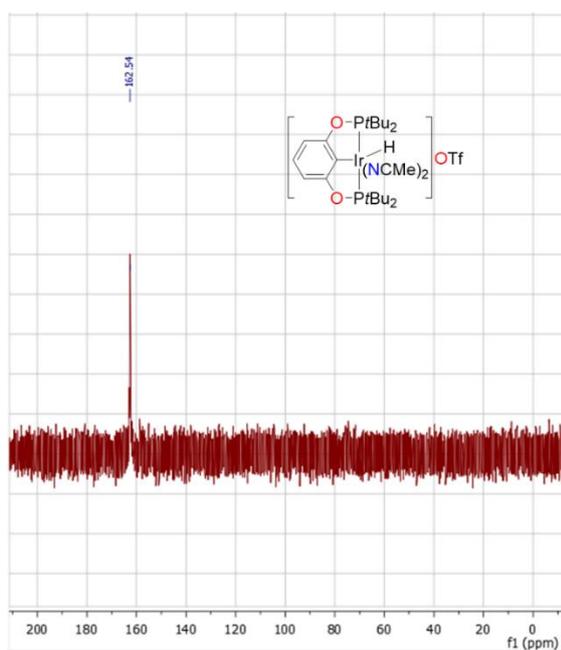
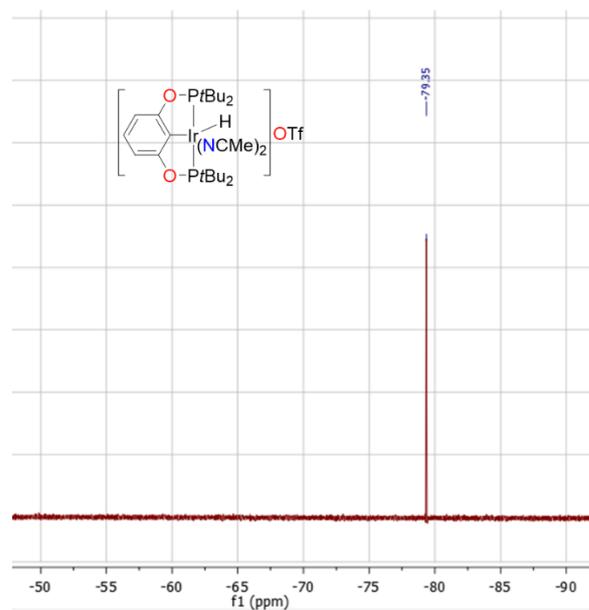
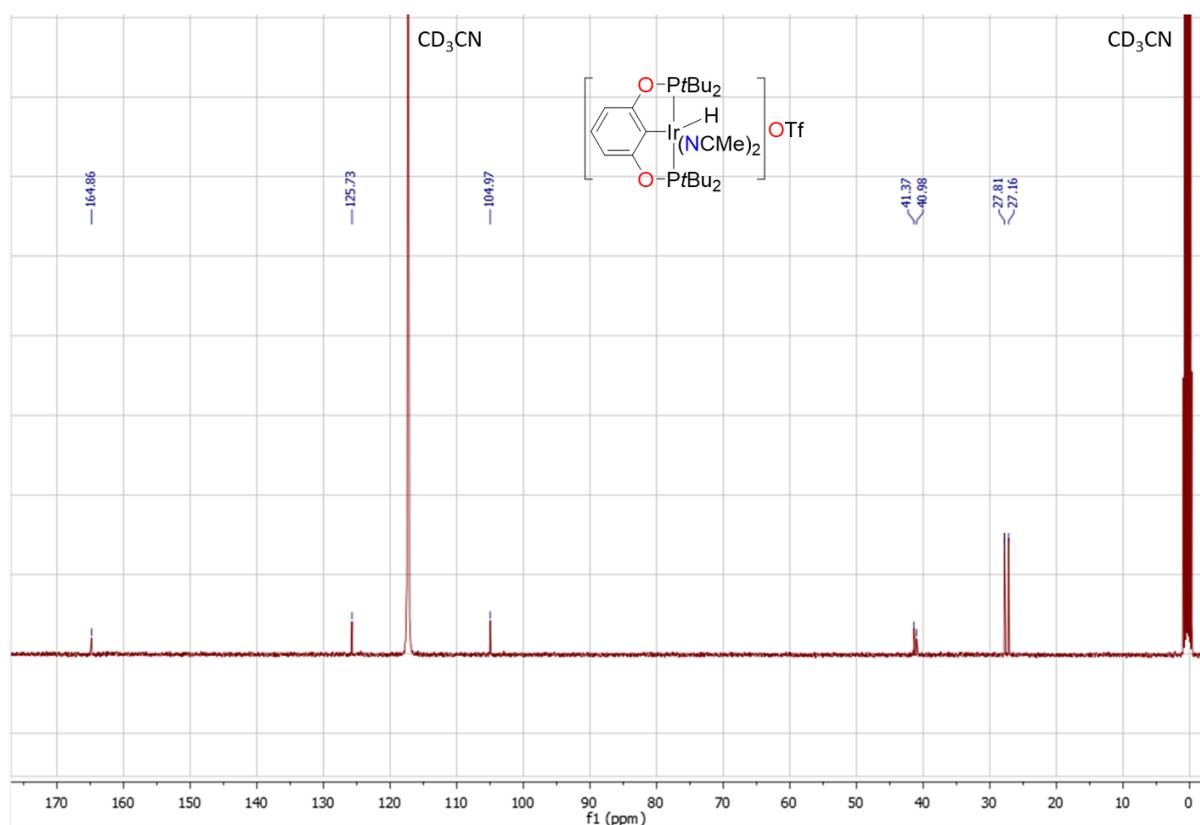


Figure PE-8 ^1H NMR spectrum of **5** in $\text{THF-}d_8$

Figure PE-9 ^1H NMR spectrum of **5** in CD_3CN Figure PE-10 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **5** in THF-d_8 Figure PE-11 $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **5** in CD_3CN

Figure PE-12 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **5** in CD_3CN

II. 2. 4. $[(^t\text{BuPOCOP})\text{IrH}(\text{NCMe})_2][\text{BPh}_4]$ (**6**)

3 (220 mg, 0.35 mmol) and TIBPh_4 (180 mg, 0.35 mmol) were dissolved in CH_3CN (20 mL) under argon in a filtrated double flask system (Schlenk line). The mixture was strongly stirred for 1 h at 20 °C. The red suspension became progressively clearer with concomitant formation of a white precipitate. The solvent was removed in vacuo (10^{-3} mbar). Pentane (10 mL) was added, and the solution was filtered into the other flask and extract with pentane (2x10 mL). The solvent was removed in vacuo (10^{-3} mbar) to yield complex **6** as an off-white powder in 92% yield (320 mg, 0.32 mmol) (Figures PE-13 to PE-15).

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): 7.30-6.85 (m, 20H, BPh_4), 6.81 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-H}_{\text{Ar}}$), 6.47 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, $m\text{-H}_{\text{Ar}}$), 1.40 (vt, $J_{\text{P-H}} = 7.6$ Hz, 36H, $\text{P}(^t\text{Bu})_2$), -20.91 (t, $^2J_{\text{P-H}} = 14.8$ Hz, 2H, Ir-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CD_3CN): 164.87 (Cq, m, $\text{C}_{\text{Ar-ortho}}$), 135.76 (CH, m, $\text{BPh}_4\text{-ortho}$), 125.62 (CH, s, $\text{C}_{\text{Ar-para}}$), 125.57 (CH, m, $\text{BPh}_4\text{-meta}$), 121.78 (CH, m, $\text{BPh}_4\text{-para}$), 104.97 (CH, vt, $J_{\text{P-C}} = 5.2$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-meta}}$), 41.37 (Cq, vt, $J_{\text{P-C}} = 12$ Hz, $\text{P}(^t\text{Bu})_2$), 40.99 (Cq, vt, $J_{\text{P-C}} = 12$ Hz, $\text{P}(^t\text{Bu})_2$), 27.81 (CH_3 , vt, $J_{\text{P-C}} = 2.7$ Hz, $\text{P}(^t\text{Bu})_2$), 27.16 (CH_3 , vt, $J_{\text{P-C}} = 2.7$ Hz, $\text{P}(^t\text{Bu})_2$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128 MHz, CD_3CN): -6.60. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_3CN): 162.22.

Anal. Calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{66}\text{B}\text{Ir}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ ($M = 992.06$ g.mol $^{-1}$): C, 60.54; H, 6.71; N, 2.82. Found: C, 58.67; H, 6.23; N, 2.93.

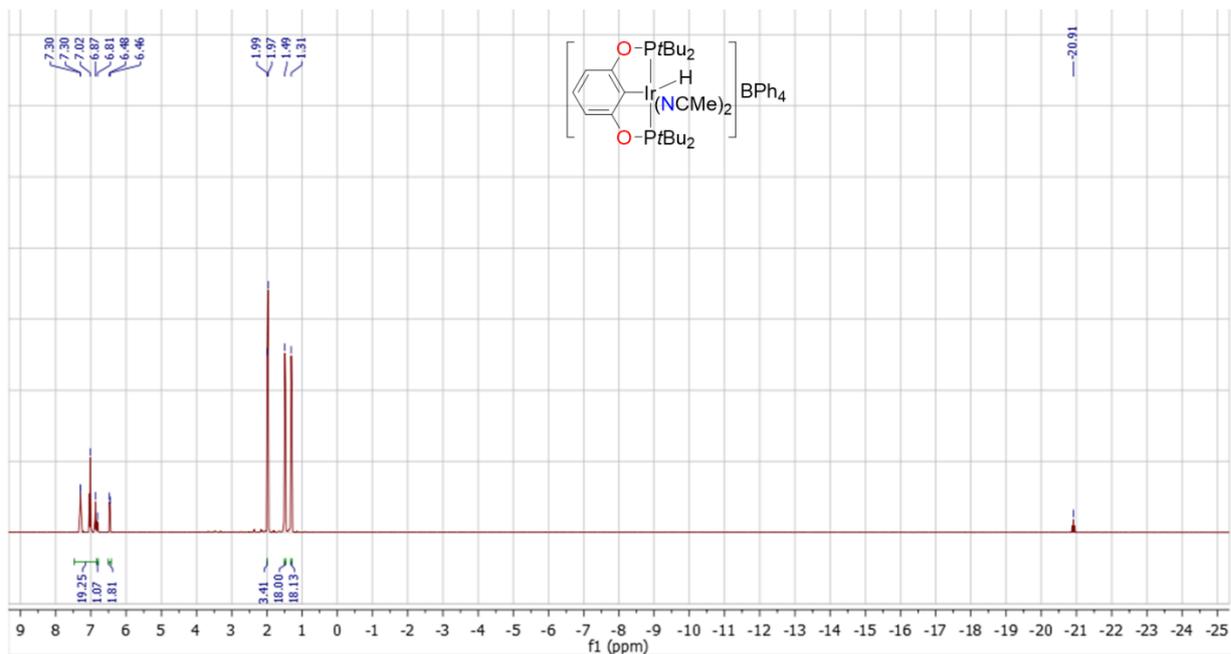


Figure PE-13 ^1H NMR spectrum of **6** in CD_3CN

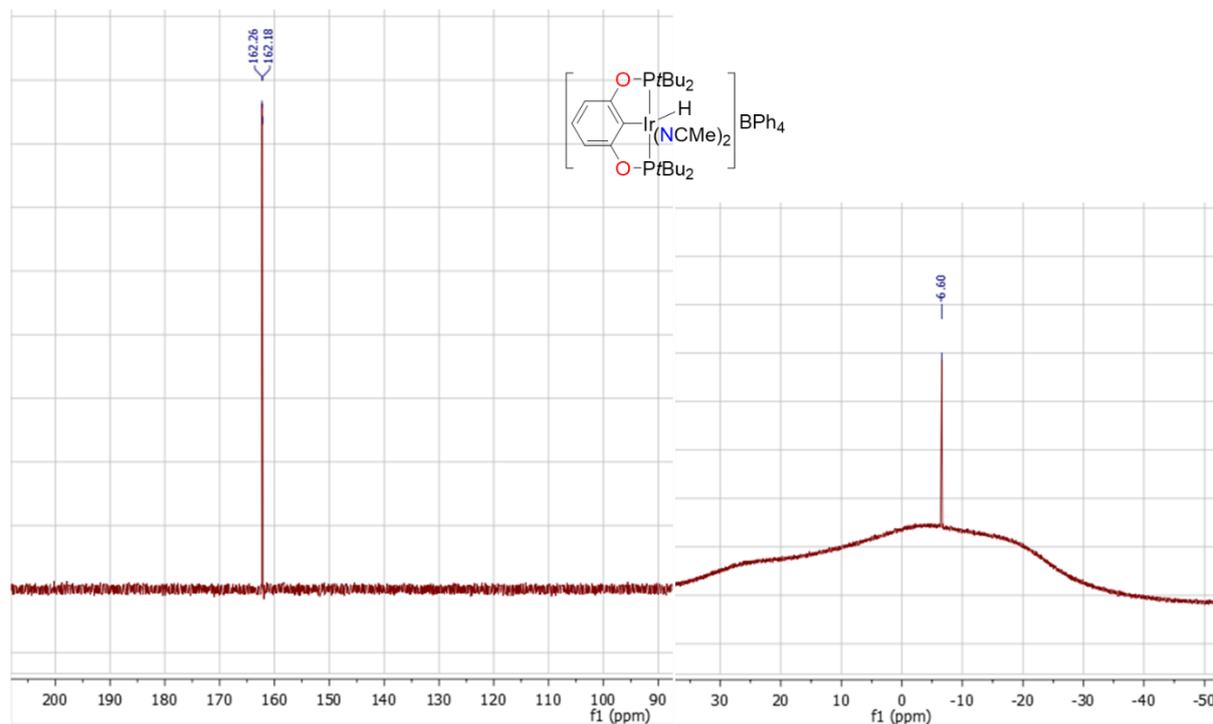
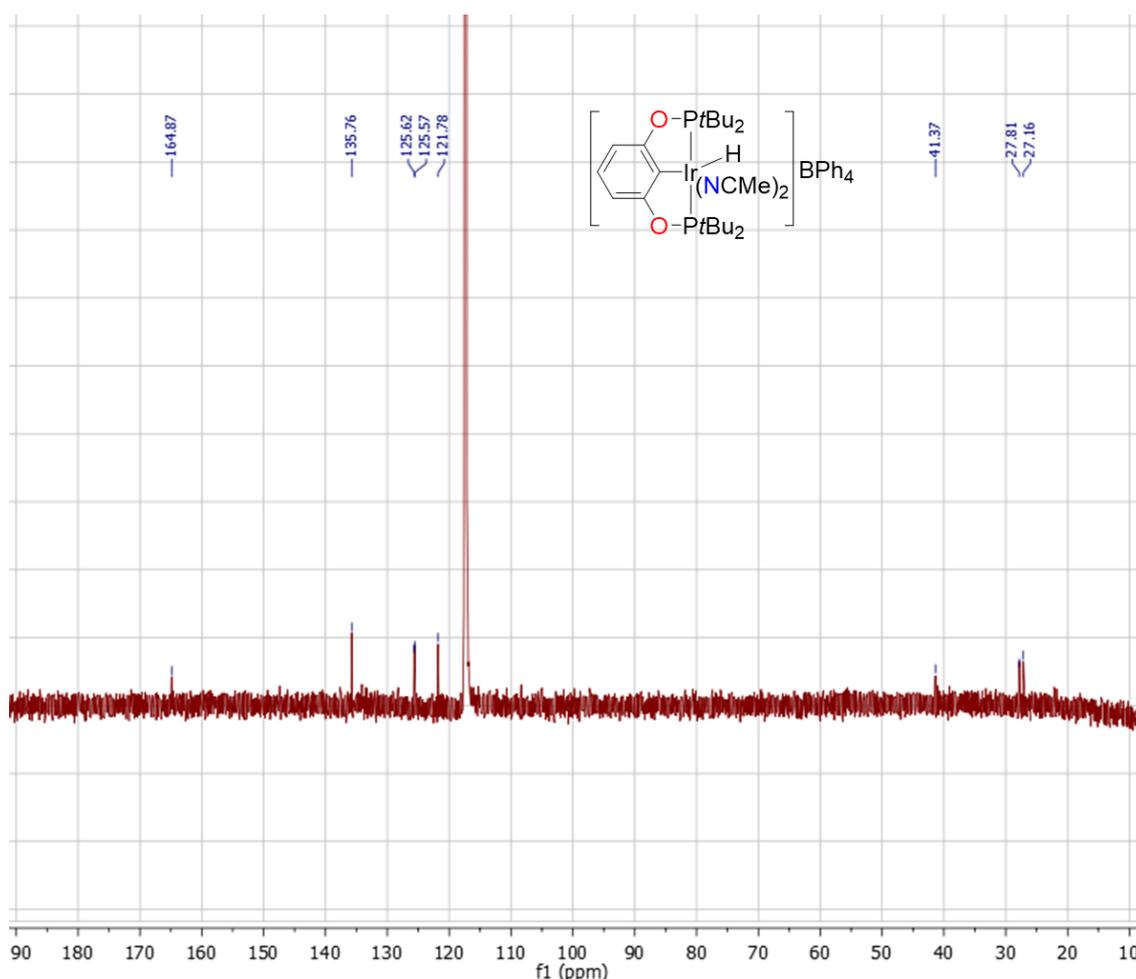


Figure PE-14 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (left) and $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (right) NMR spectra of **6** in CD_3CN

Figure PE-15 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6** in CD_3CN

II. 2. 5. $[(^t\text{BuPOCOP})\text{IrH}_2(\text{TBDH})]$ (**11**_{cis})

3 (50 mg, 0.08 mmol) and TBDH (22 mg, 0.16 mmol, 2 eq) were dissolved in toluene (5 mL) in a 20mL round bottom flask in glovebox giving a red solution which turned to a yellow suspension after a few minutes. Then the flask was filled with dihydrogen (1 bar) using Schlenk line techniques. The mixture was stirred for 18 h at r.t. and then degassed. In glovebox, pentane was added (5 mL) and the resulting orange suspension was filtered through a syringe filter (0.2 μm) and extract with a 1:1 mixture of pentane and toluene (2 x 5 mL). The solvent was removed in vacuo (10^{-3} mbar) to yield complex **11**_{cis} as pale orange powder in 85 % yield (49 mg, 0.067 mmol) (Figures PE-16 to PE-18).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): 8.68 (s, 1H, NH), 6.81 (m, 1H, *p*-H_{Ar}), 6.74 (m, 2H, *m*-H_{Ar}), 3.84 (m, 2H, TBDH(CH₂)), 2.74 (td, $J = 5.9$ Hz, 2.5 Hz, 2H, TBDH(CH₂)), 2.51 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, TBDH(CH₂)), 2.30 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H, TBDH(CH₂)), 1.56 (vt, $J = 6.6$ Hz, 18H, P(*t*Bu)₂), 1.50 (vt, $J = 6.6$ Hz, 18H, P(*t*Bu)₂), 1.33 (m, 2H, TBDH(CH₂)), 1.17 (p, $J = 5.9$ Hz, 2H, TBDH(CH₂)), -9.16 (tdd, $J = 14.7$, 11.4, 3.3 Hz, 1H, Ir-H), -9.59 (td, $J = 17.7$, 11.4 Hz, 1H, Ir-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6): 163.48 (Cq, t, $J_{\text{P-C}} = 6.5$ Hz, C_{Ar-ortho}), 149.59 (Cq, s, TBDH), 121.16 (CH, s, C_{Ar-para}), 118.29 (Cq, t, $J_{\text{P-C}} = 5.2$ Hz, C_{Ar-ipso}), 103.26 (CH, t, $J_{\text{P-C}} = 5.5$ Hz, C_{Ar-meta}),

59.88 (CH₂, s, TBDH), 48.79 (CH₂, s, TBDH), 48.20 (CH₂, s, TBDH), 40.55 (CH, t, $J_{P-C} = 12.5$ Hz, P(*t*Bu)₂), 39.03 (CH₂, s, TBDH), 38.16 (CH, t, $J_{P-C} = 11.5$ Hz, P(*t*Bu)₂), 28.58 (CH₃, t, $J_{P-C} = 3.7$ Hz, P(*t*Bu)₂), 28.44 (CH₃, t, $J_{P-C} = 3.4$ Hz, P(*t*Bu)₂), 24.45 (CH₂, s, TBDH), 22.70 (CH₂, s, TBDH).

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, C₆D₆): 167.99.

Anal. Calcd for C₃₁H₅₅IrN₄O₂P₂ (M = 730.92 g.mol⁻¹): C, 47.65; H, 7.45; N, 5.75. Found: C, 47.84; H, 7.30; N, 5.62.

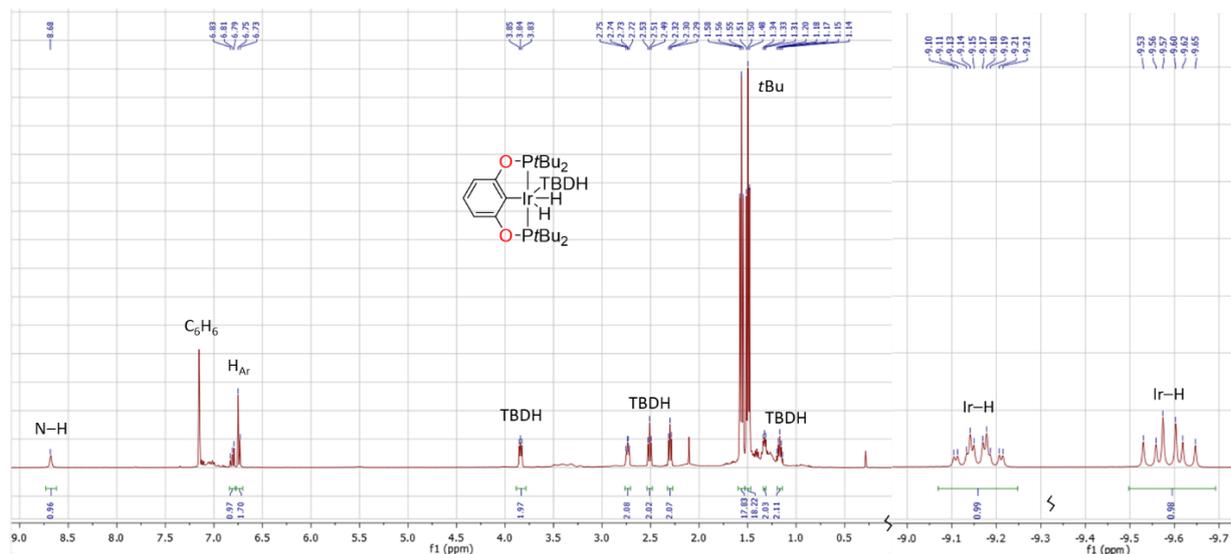


Figure PE-16 ¹H NMR spectrum of **11cis** in C₆D₆

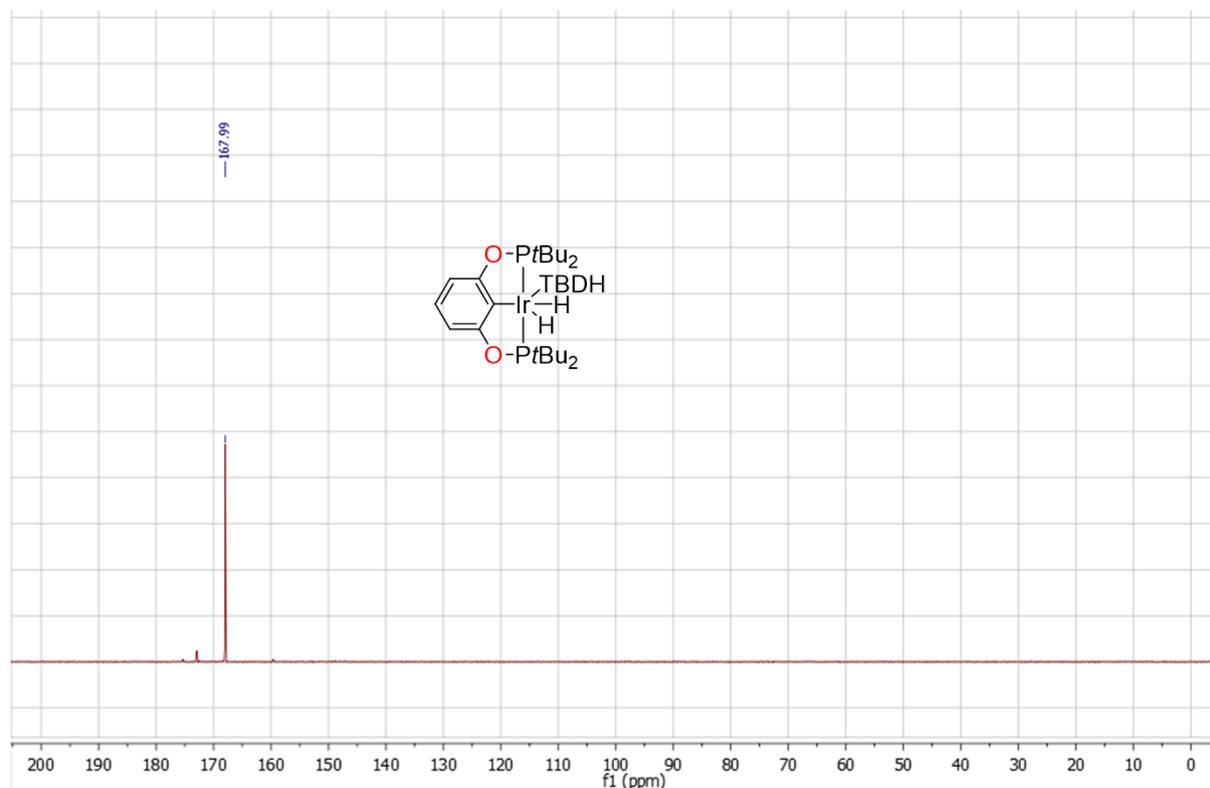
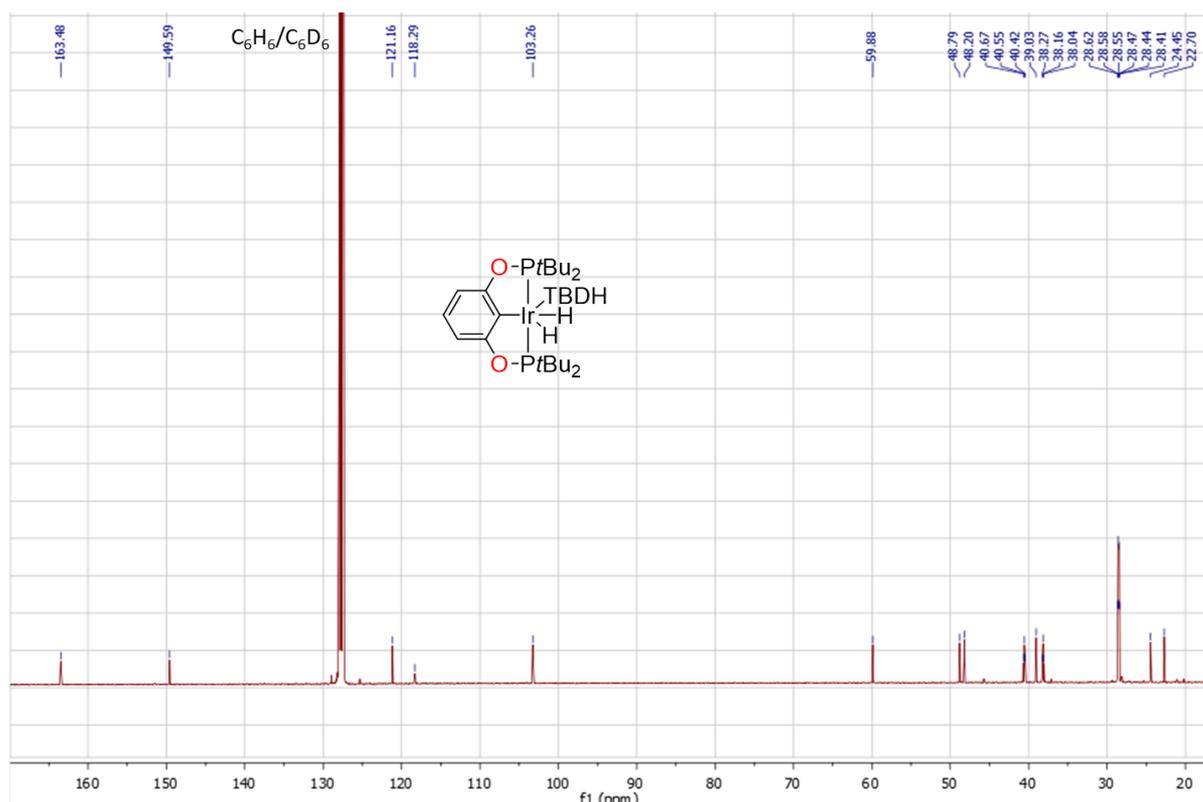


Figure PE-17 ³¹P{¹H} NMR spectrum of **11cis** in C₆D₆. Traces of Ir(I) are found as an impurity (-172 ppm)

Figure PE-18 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **11_{cis}** in C_6D_6

II. 2. 6. [$^t\text{BuPOCOP}$ Ir(TBDH)] (**8**) and [$^t\text{BuPOCOP}$ IrH(TBD)] (**9**)

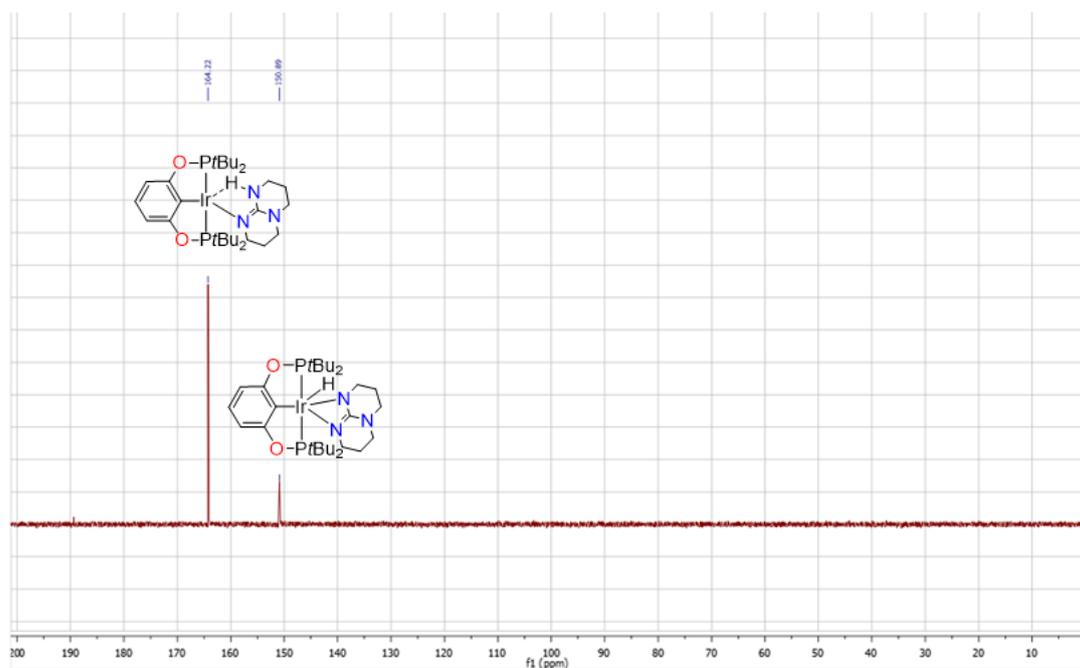
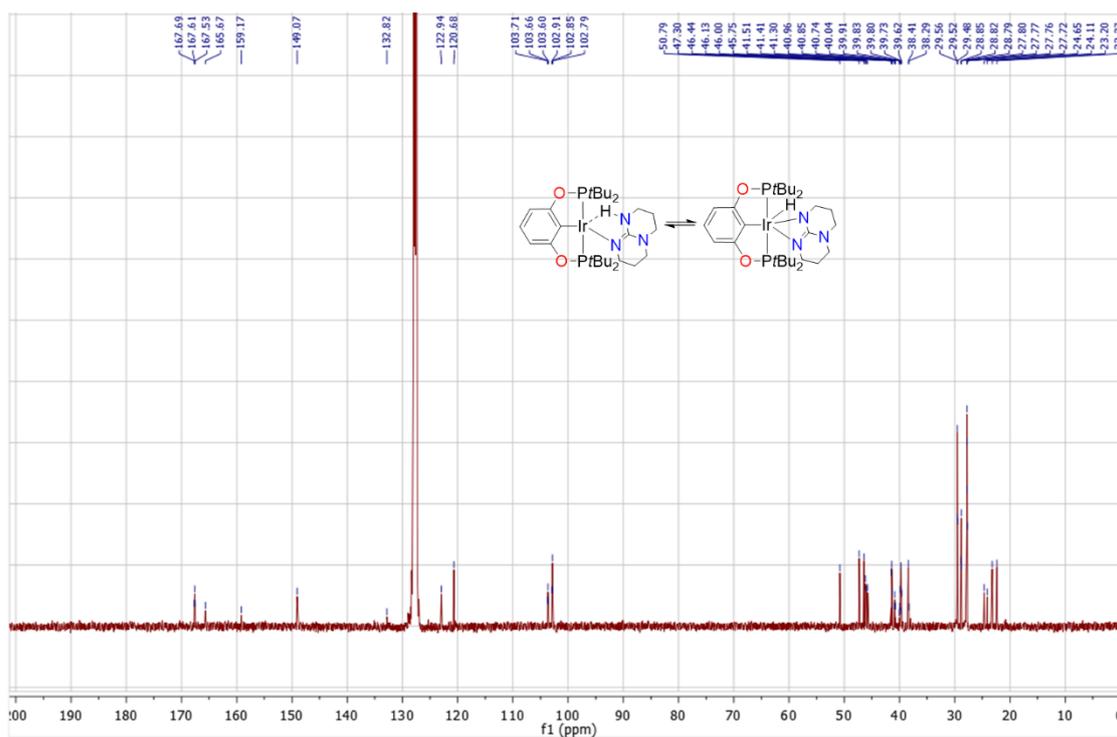
3 (50 mg, 0.08 mmol) and TBDH (22 mg, 0.16 mmol, 2 eq) were dissolved in toluene (5 mL) in a 20 mL round bottom flask in glovebox. The resulting yellow suspension was stirred for 2 h at r.t. then pentane was added (5 mL). The mixture was filtered through a syringe filter (0.2 μm) and extract with a 1:1 mixture of pentane and toluene (2 x 5 mL). The solvent was removed in vacuo (10^{-3} mbar) to yield complex **8** and **9** as yellow powder in 82 % yield (48 mg, 0.066 mmol) (Figures PE-19 to PE-22).

8: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): 7.82 (s, 1H, N-H), 7.03 (t, $J=7.7$ Hz, 1H, $p\text{-H}_{\text{Ar}}$), 6.91 (d, $J=7.7$ Hz, 2H, $m\text{-H}_{\text{Ar}}$), 3.43 (m, 2H, TBDH(CH_2)), 2.75 (td, $J=5.9$ Hz, 2.3 Hz, 2H, TBDH(CH_2)), 2.44 (t, $J=5.9$ Hz, 2H, TBDH(CH_2)), 2.34 (t, $J=5.9$ Hz, 2H, TBDH(CH_2)), 1.49 (vt, $J_{\text{P-H}}=6.4$ Hz, 18H, $\text{P}(t\text{Bu})_2$), 1.45 (m, 2H, TBDH(CH_2)), 1.41 (vt, $J_{\text{P-H}}=6.4$ Hz, 18H, $\text{P}(t\text{Bu})_2$), 1.24 (p, $J=5.9$ Hz, 2H, TBDH(CH_2)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6): 167.61 (Cq, t, $J_{\text{P-C}}=8.2$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-ortho}}$), 149.07 (Cq, s, TBDH), 132.82 (Cq, t, $J_{\text{P-C}}=5.2$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-ipso}}$), 120.68 (CH, s, $\text{C}_{\text{Ar-para}}$), 102.85 (CH, t, $J_{\text{P-C}}=5.8$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-meta}}$), 50.79 (CH_2 , s, TBDH), 47.30 (CH_2 , s, TBDH), 46.44 (CH_2 , s, TBDH), 41.41 (CH, t, $J_{\text{P-C}}=10.8$ Hz, $\text{P}(t\text{Bu})_2$), 39.73 (CH, t, $J_{\text{P-C}}=10.4$ Hz, $\text{P}(t\text{Bu})_2$), 38.41 (CH_2 , s, TBDH), 29.52 (CH_3 , t, $J_{\text{P-C}}=3.9$ Hz, $\text{P}(t\text{Bu})_2$), 27.76 (CH_3 , t, $J_{\text{P-C}}=4.1$ Hz, $\text{P}(t\text{Bu})_2$), 23.20 (CH_2 , s, TBDH), 22.37 (CH_2 , s, TBDH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, C_6D_6): 164.22.

9: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): 6.84 (m, 1H, $p\text{-H}_{\text{Ar}}$), 6.78 (m, 2H, $m\text{-H}_{\text{Ar}}$), 3.23 (t, $J=5.7$ Hz, 2H, TBDH(CH_2)), 3.14 (t, $J=5.7$ Hz, 2H, TBDH(CH_2)), 2.70 (t, $J=5.7$ Hz, 2H, TBDH(CH_2)), 2.66 (t, J

Figure PE-20 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **8** and **9** in 60/40 ratio respectivelyFigure PE-21 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **8** and **9**

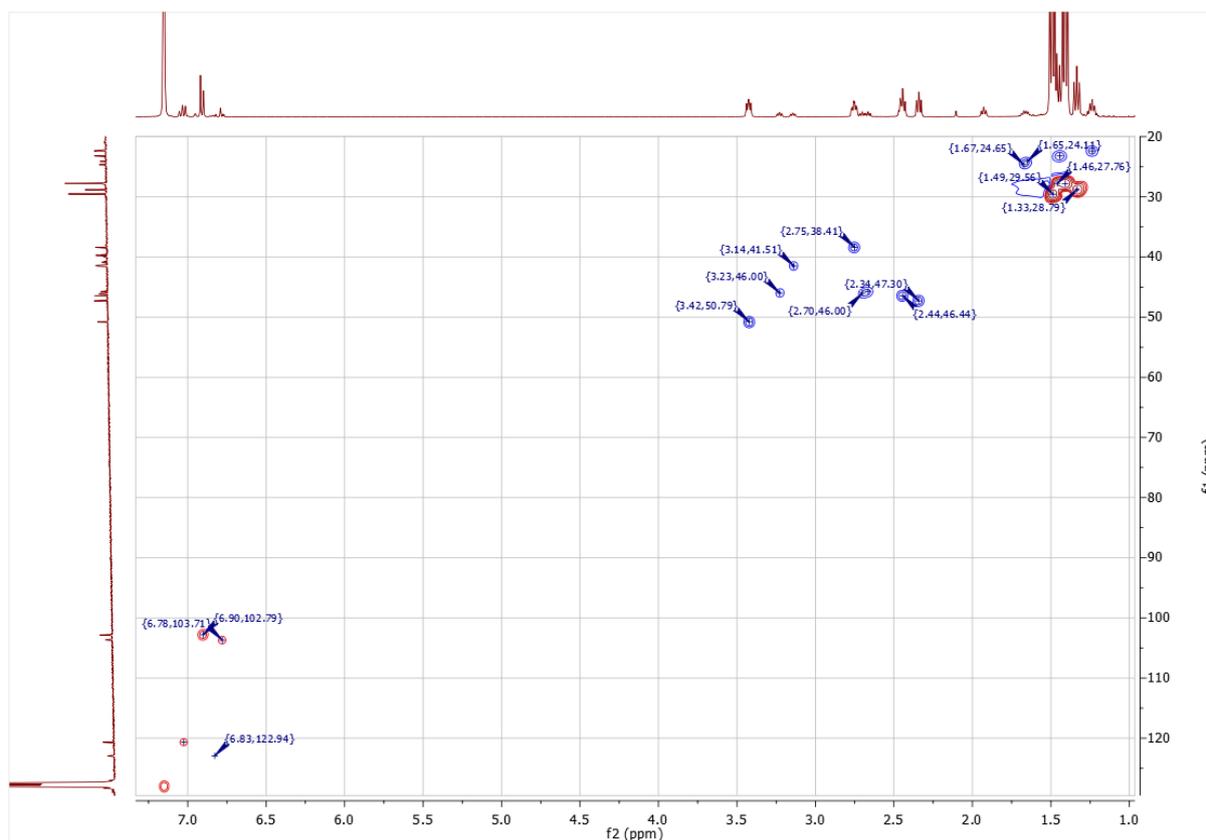


Figure PE-22 ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC NMR spectrum of **8** and **9** confirms the assignments of the ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spectra

II. 3. Catalytic hydrogenolysis of silyl triflates

II. 3. 1. General procedure

In the glovebox, a *J. Young* NMR tube was charged with [$^t\text{BuPOCOP}$] IrH_2 **1** (0.6 mg, 1 μmol , 1 mol%) and 1,3,5-trimethoxybenzene (8.4 mg, 0.05 mmol, 0.05 eq) were dissolved in C_6D_6 or CD_3CN (0.5 mL) then NEt_3 (0.11 mmol, 1.1 eq) and silyl triflate (0.10 mmol) were added *via* syringe in glovebox. The solution was frozen in $\text{N}_2(\text{l})$ and degassed twice before the headspace was filled with H_2 (1 bar) and sealed. The sample was thawed, immediately shaken and stirred at r.t. The products were identified by ^1H and $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy and quantified by relative integration of the $\text{R}_x\text{Si}-^1\text{H}$ NMR signals versus 1,3,5-trimethoxybenzene (Met) as internal standard. For compounds with $\text{R} = \text{Et}$ and Ph , GC-MS was also performed for quantification.

II. 3. 2. Catalytic hydrogenolysis of Me_3SiOTf in C_6D_6

The C_6D_6 (0.5 mL) solution containing **1** (0.6 mg, 1 μmol), NEt_3 (15 μL , 0.11 mmol), Me_3SiOTf (18 μL , 0.10 mmol) and Met (8.5 mg, 0.05 mmol) was prepared according to the general procedure and the reaction performed at 1 bar of H_2 for 3 h. The yield in Me_3SiH was determined by ^1H NMR to be 80 % (Figure PE-23).

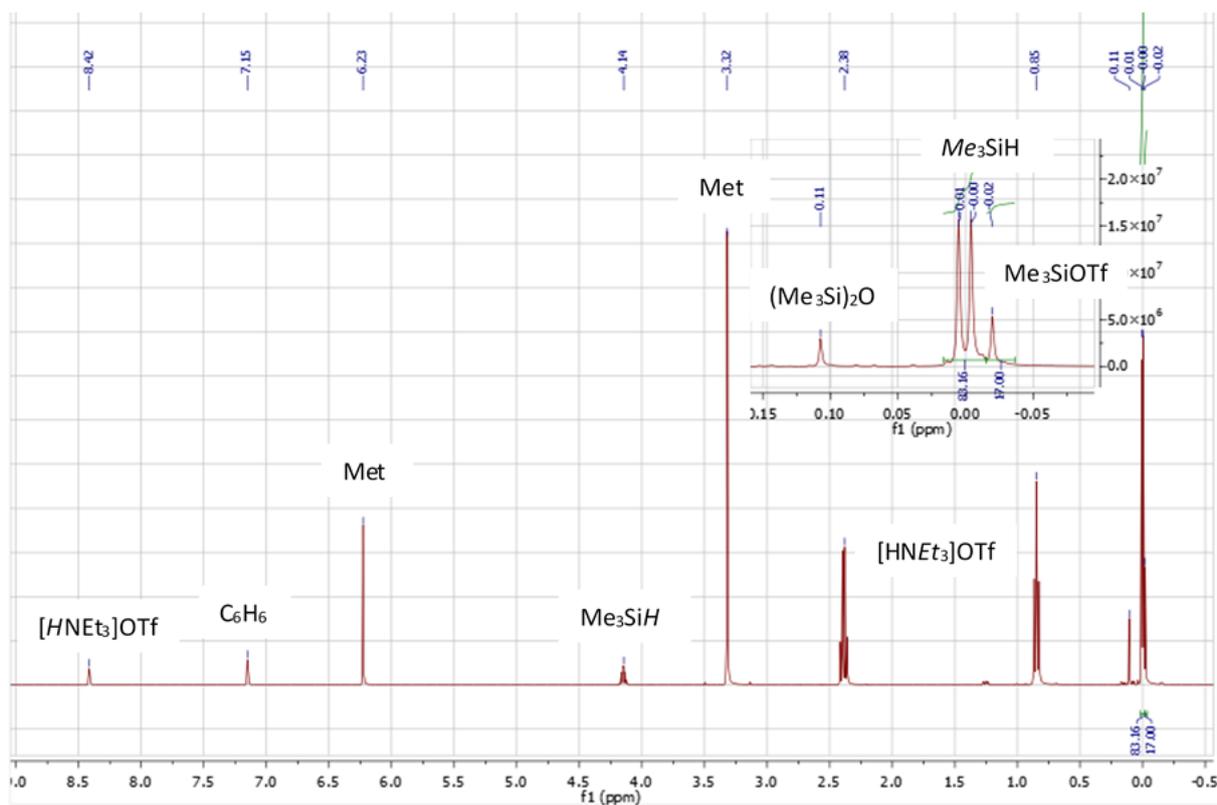


Figure PE-23 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture after 3 h of catalytic run. The integral values are given as an estimation

II. 3. 3. Catalytic hydrogenolysis of Me₃SiOTf in CD₃CN

The CD₃CN (0.5 mL) solution containing **1** (0.6 mg, 1 μmol), NEt₃ (15 μL, 0.11 mmol), Me₃SiOTf (18 μL, 0.10 mmol) and mesitylene (7 μL, 0.05 mmol) was prepared according to the general procedure and the reaction performed at 1 bar of H₂ for 16 h. The ^1H NMR spectrum did not show any change (Figure PE-24). The reaction mixture was then heated to 90 °C for additional 16 h without any change.

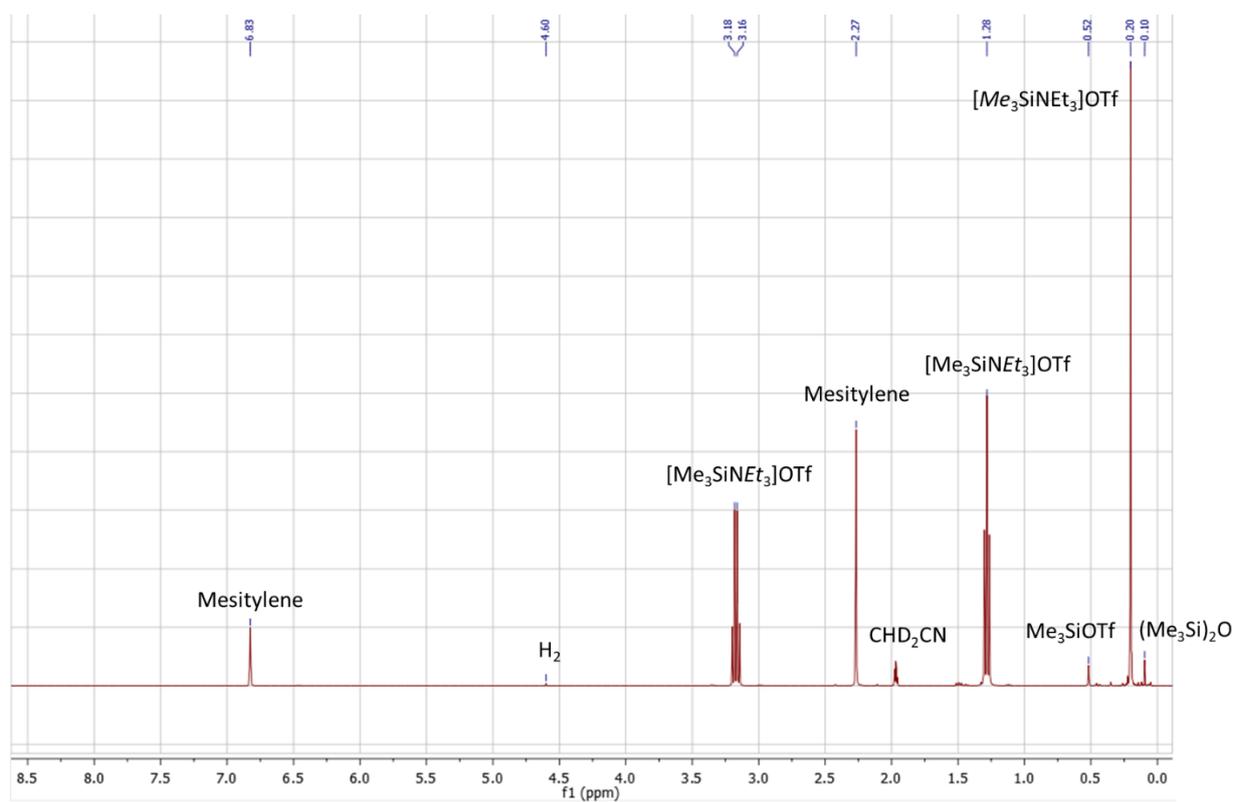


Figure PE-24 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture after 16 h of catalytic run

II. 3. 4. Phase separation

After the catalytic run, the pale orange upper phase was carefully discarded from the orange lower phase deposited during the catalysis and CD_3CN was added (0.5 mL). The resulting solution was analyzed by ^1H NMR (Figure PE-25).

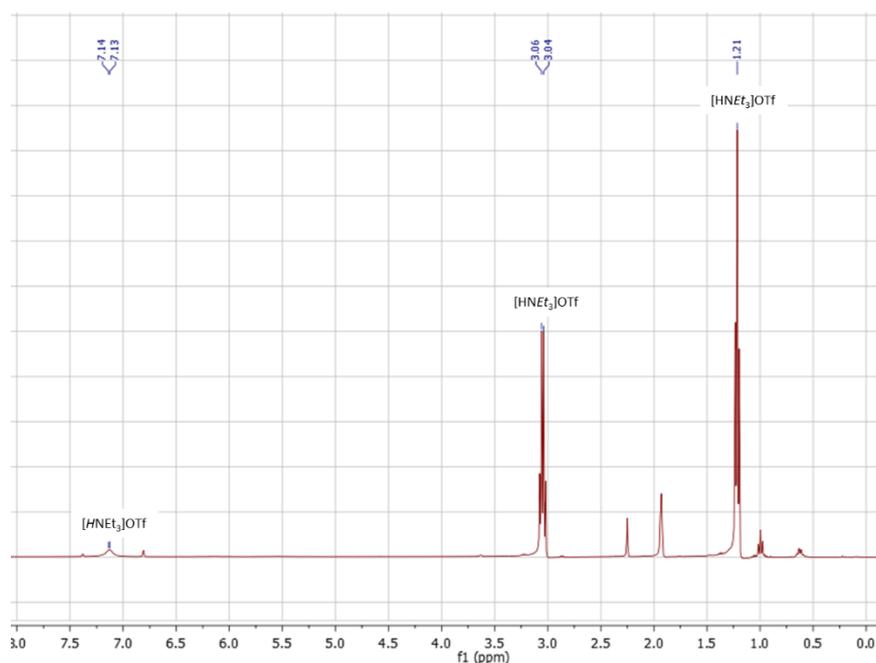


Figure PE-25 ^1H NMR spectrum of the lower phase which deposited during the catalysis (solution in CD_3CN). Traces of internal standard and iridium complex are found in this spectrum

II. 3. 5. Catalytic hydrogenolysis of Et_3SiOTf in C_6D_6 .

Following the general procedure described above, the reaction was performed by dissolution of **1** (0.6 mg, 1 μmol), NEt_3 (15 μL , 0.11 mmol), Et_3SiOTf (22 μL , 0.10 mmol) and Met (8.5 mg, 0.05 mmol) in C_6D_6 (0.5 mL). The catalysis proceeded during 8 h with 1 bar of H_2 and at r. t. The yield of Et_3SiH was determined by ^1H NMR to be 83 % (Figure PE-26).

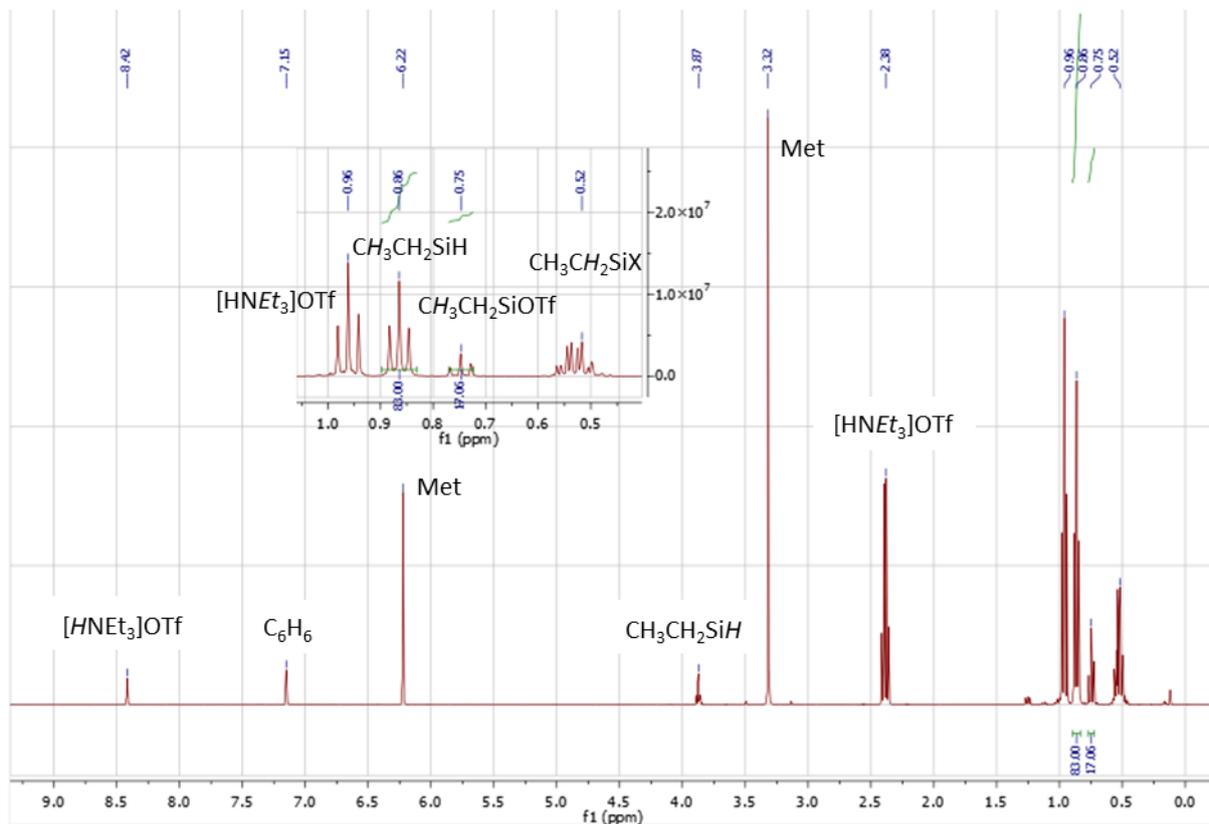


Figure PE-26 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture after 8 h of catalytic run

II. 3. 6. Catalytic hydrogenolysis of Ph_3SiOTf in C_6D_6 .

Following the general procedure described above, the reaction was performed by dissolution of **1** (0.6 mg, 1 μmol), NEt_3 (15 μL , 0.11 mmol), Ph_3SiOTf (41 mg, 0.10 mmol) and Met (8.5 mg, 0.05 mmol) in C_6D_6 (0.5 mL). The catalysis proceeded during 8 h with 1 bar of H_2 and at r.t. The yield of Et_3SiH was determined by ^1H NMR to be 55 % (Figure PE-27).

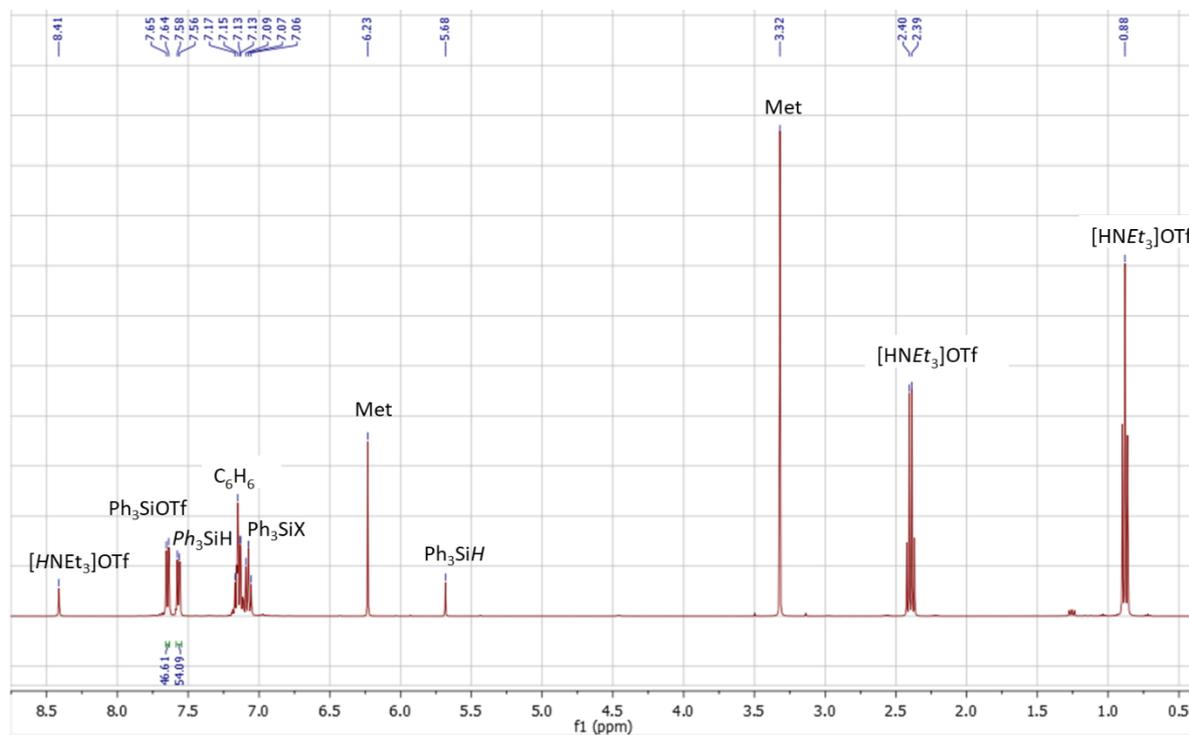


Figure PE-27 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture after 300 h of catalytic run

II. 4. Stoichiometric experiments

II. 4. 1. Reaction of Et₃SiH and [(^tBuPOCOP)IrHOTf] (**4**)

In the glovebox, a *J. Young* NMR tube was charged with [(^tBuPOCOP)IrHOTf] (**4**) (2.2 mg, 3 μmol) were dissolved in C₆D₆ (0.5 mL). Then Et₃SiH (2.5 μL, 15 μmol, 5 eq) was added and the mixture was immediately shaken. The reaction was monitored by ¹H and ³¹P{¹H} NMR spectroscopy (Figures PE-28 and PE-29).

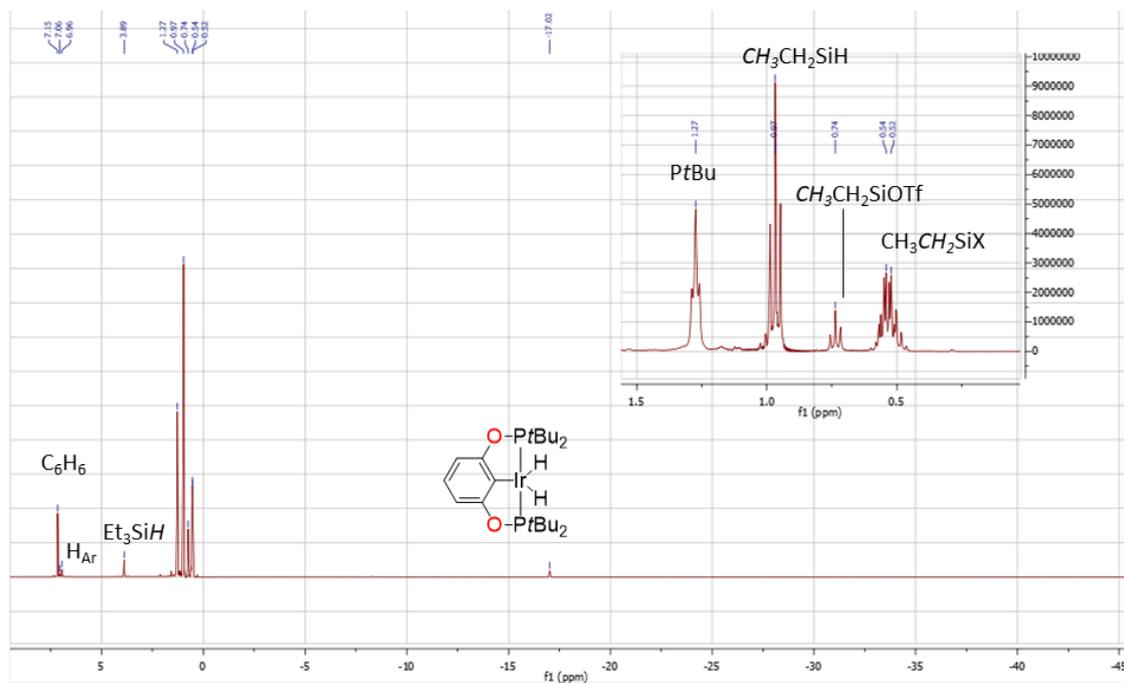


Figure PE-28 ¹H NMR spectrum of **1** formed in C₆D₆

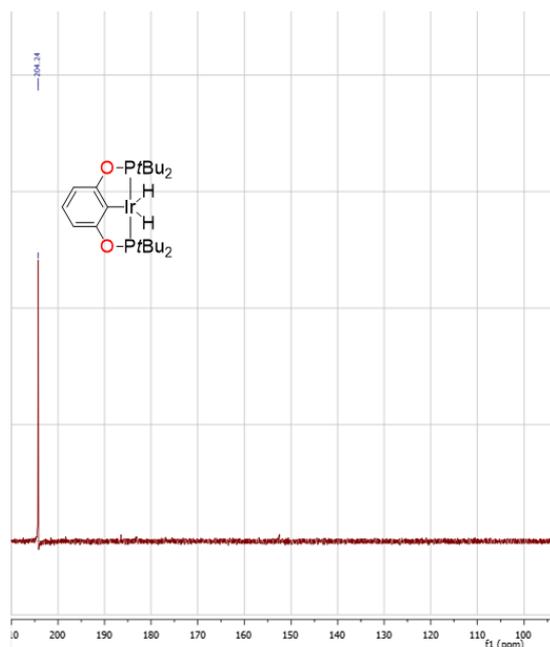


Figure PE-29 ³¹P{¹H} NMR spectrum of **1** formed in C₆D₆

II. 4. 2. Reaction of NEt_3 and **4** at 1 bar of H_2

In the glovebox, a *J. Young* NMR tube was charged with **4** (3.7 mg, 5 μmol) were dissolved in C_6D_6 (0.5 mL). Then NEt_3 (1 μL , 7 μmol , 1.5 eq) was added and the mixture was immediately shaken. The solution was frozen in $\text{N}_{2(l)}$ and degassed twice before the headspace was filled with H_2 (1 bar) and sealed. The sample was thawed and immediately shaken. The reaction was monitored by ^1H and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy (Figures PE-30 and PE-31).

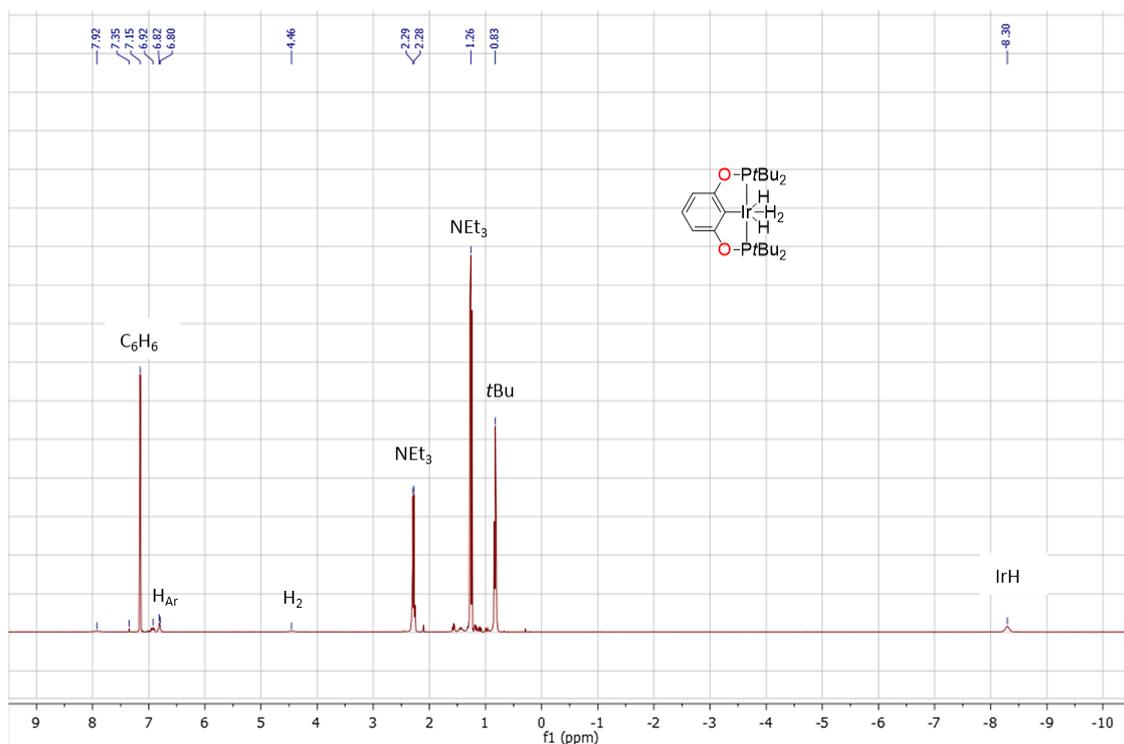


Figure PE-30 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture under 1 bar of H_2 after 1 h showing the formation of $[(^t\text{Bu} \text{POCOP})\text{IrH}_2(\text{H}_2)]$ (**7**)

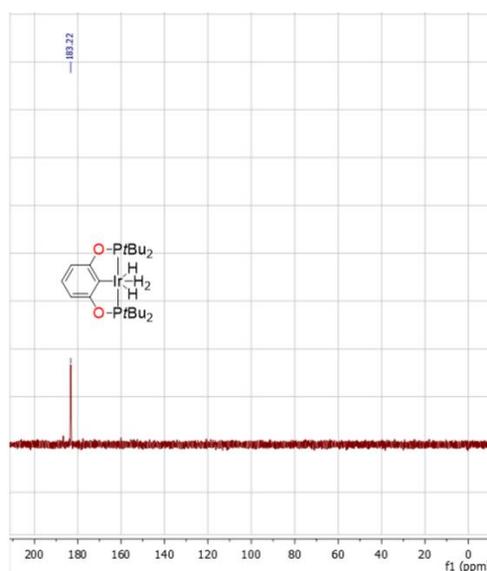


Figure PE-31 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the reaction mixture under 1 bar of H_2 after 1 h showing the formation of $[(^t\text{Bu} \text{POCOP})\text{IrH}_2(\text{H}_2)]$ (**7**)

II. 4. 3. Reaction of TBDH and [(^tBuPOCOP)IrH₂] (**1**)

In the glovebox, a *J. Young* NMR tube was charged with **1** (3 mg, 5 μmol) and TBDH (1 mg, 7 μmol, 1.5 eq) that were then dissolved in C₆D₆. The mixture was immediately shaken. The reaction was monitored by ¹H and ³¹P{¹H} NMR spectroscopy (Figures PE-32 and PE-33).

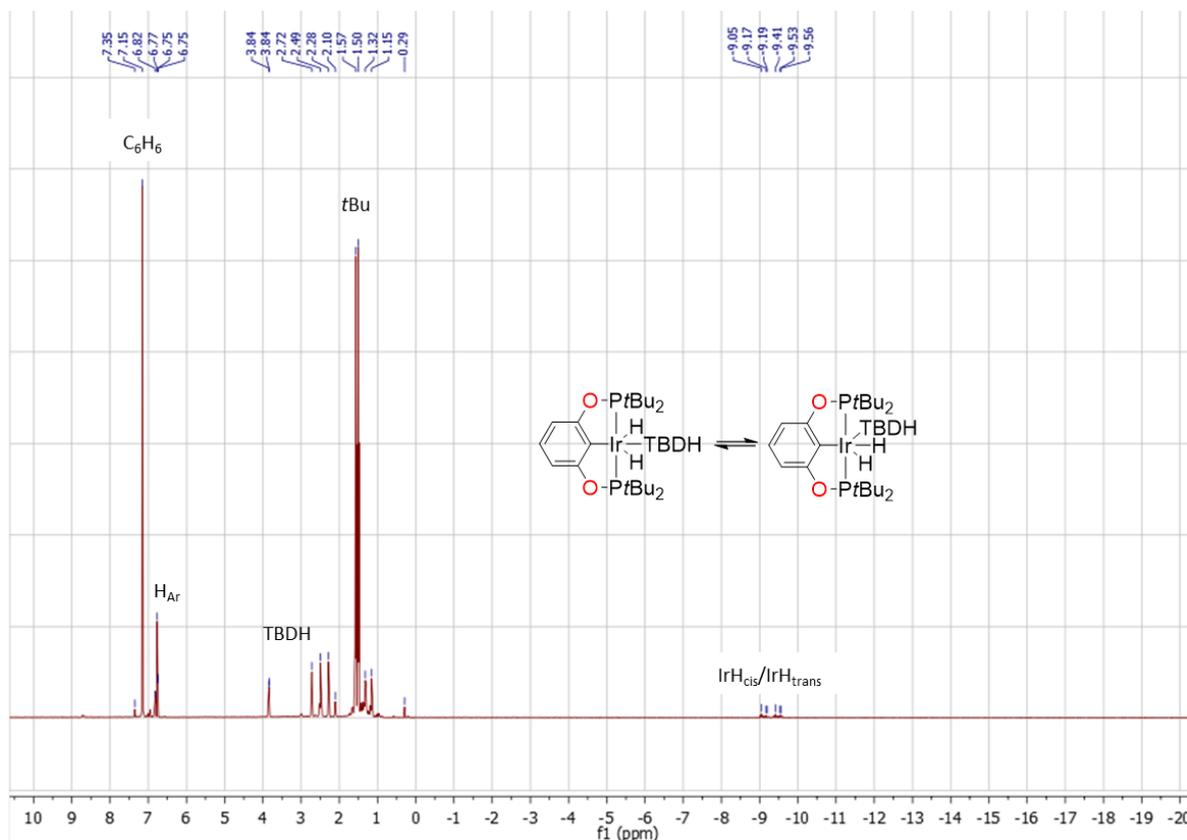


Figure PE-32 ¹H NMR spectrum of the reaction after 3 h showing the formation of [(^tBuPOCOP)IrH₂(TBDH)] (**11**_{cis} and **11**_{trans})

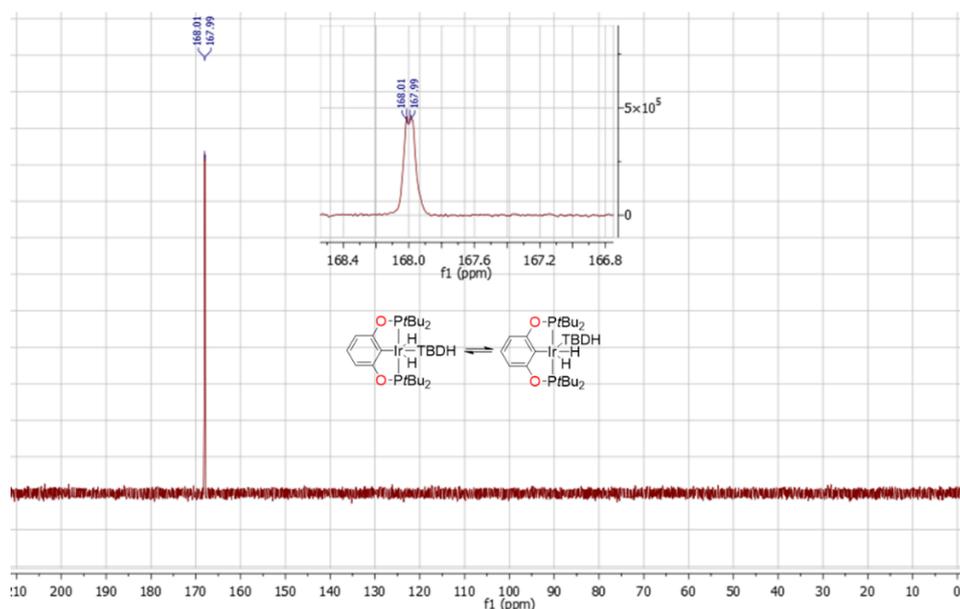


Figure PE-33 ³¹P{¹H} NMR spectrum of the reaction after 3 h showing the formation of **11**_{cis} and **11**_{trans}

II. 4. 4. Reaction of **8** and **9** at 1 bar of H₂

In the glovebox, a *J. Young* NMR tube was charged with **8** and **9** (5 mg, 7 μmol) (II. 2. 6) and then dissolved in C₆D₆ (0.5 mL). The yellow solution was frozen in N_{2(l)} and degassed twice before the headspace was filled with H₂ (1 bar) and sealed. The sample was thawed and immediately shaken. No significant change in the color was observed. The reaction was monitored by ¹H{³¹P} and ³¹P{¹H} NMR spectroscopy (Figures PE-34 and PE-35).

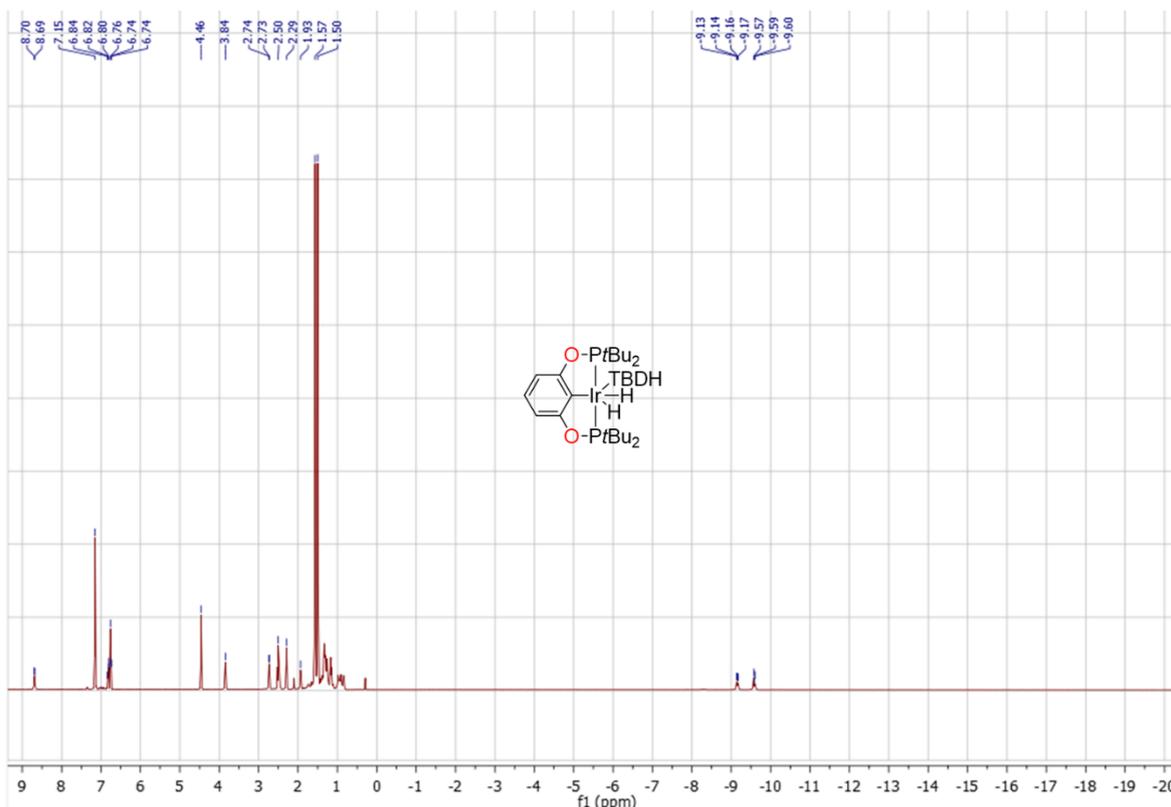


Figure PE-34 ¹H{³¹P} NMR spectrum of the reaction after 13 h showing the formation of **11cis**

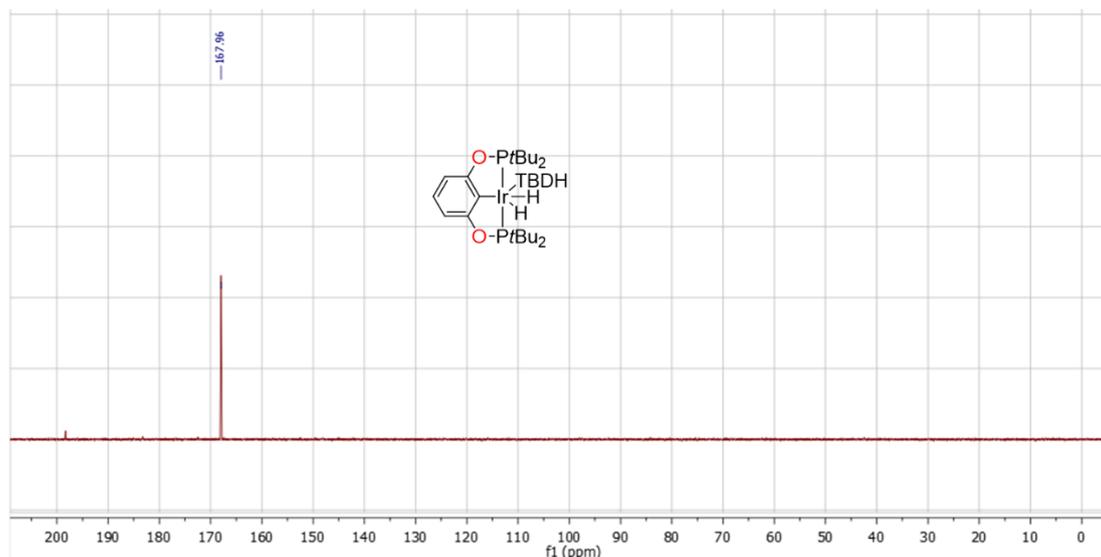


Figure PE-35 ³¹P{¹H} NMR spectrum of the reaction after 13 h showing the formation of **11cis**

II. 5. GC-MS spectroscopy

II. 5. 1. GC-MS conditions

Injection: Split, 250 °C; Flow: 60.0 mL/min (column flow: 2.15 mL/min, purge flow: 6.0 mL/min); Oven: 40 °C (1 min), gradient to 50 °C (2 °C/min), to 200 °C (40 °C/min), to 280 °C (15 °C/min, hold time 5 min).

II. 5. 2. Calibration

The function of the relative response factors f for the compounds are calculated as a function of $\frac{[P]}{[IS]} = f\left(\frac{A_P}{A_{IS}}\right)$, with A_P , A_{IS} the areas of the compounds and of the internal standard (1,3,5-trimethoxybenzene), respectively, and where $[P]$ and $[IS]$ are the corresponding concentrations (Table PE-1, Figures PE-36 and PE-37).

Table PE-1 Function of the relative response factors f

Entry	Compound	f	R^2
1	Et ₃ SiH	$(0.2526x+0.61)x$	0.9967
2	Ph ₃ SiH	$(0.0716 x+0.3281)x$	0.9981

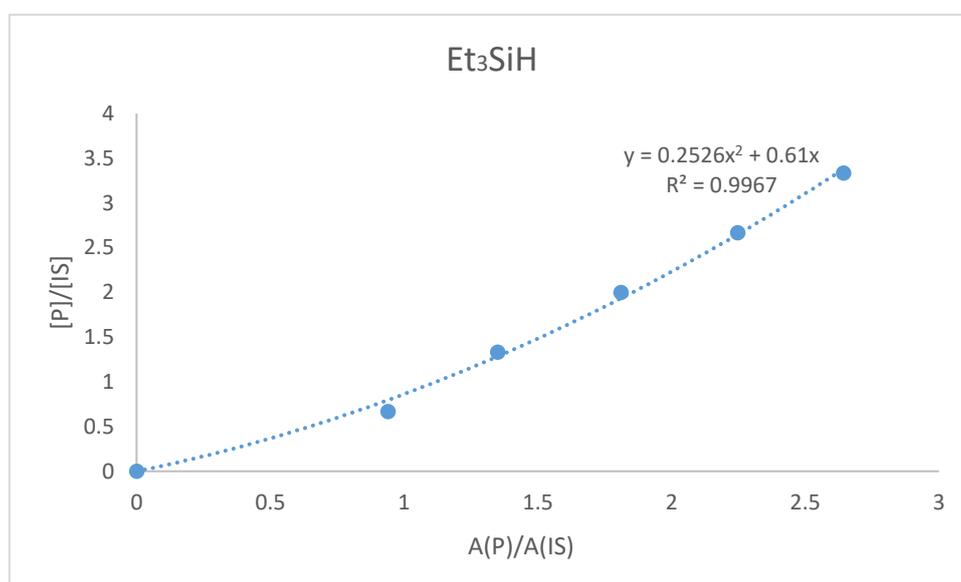
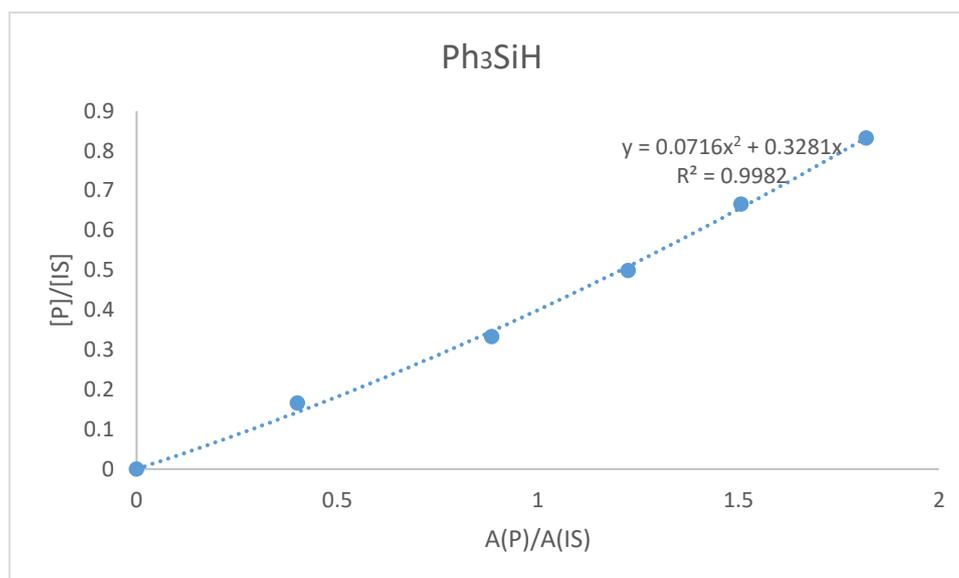


Figure PE-36 GC-MS calibration curves for Et₃SiH

Figure PE-37 GC-MS calibration curves for Ph_3SiH

II. 6. Crystallographic data

Table PE-2 Crystal data and structure refinement details

	2	5	8	10
chemical formula	$C_{23}H_{40}F_3IrO_5P_2S$	$C_{27}H_{46}F_3IrN_2O_5$	$C_{29}H_{52}IrN_3O_2P_2$	$C_{24}H_{42}IrNO_2P_2$
M (g mol ⁻¹)	739.75	821.86	728.87	630.72
cryst syst	monoclinic	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$Pbcm$
a (Å)	17.7136(8)	16.9211(6)	8.2889(4)	9.1057(3)
b (Å)	10.7744(5)	13.2985(5)	19.7067(8)	14.3412(5)
c (Å)	15.9113(6)	14.7400(3)	19.1897(5)	20.2263(6)
β (deg)	109.376(3)	93.025(2)	92.027(3)	
V (Å ³)	2864.7(2)	3312.25(18)	3132.6(2)	2641.29(15)
Z	4	4	4	4
reflns collcd	110628	109568	88157	78185
indep reflns	5424	6269	5933	3496
obsd reflns [$I >$	4741	5408	4960	2892
R_{int}	0.027	0.025	0.032	0.016
params refined	387	444	344	152
R_1	0.025	0.028	0.031	0.025
wR_2	0.058	0.071	0.079	0.061
$\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	-1.21	-0.99	-1.38	-1.18
$\Delta\rho_{max}$ (e Å ⁻³)	0.74	1.83	1.29	0.67

II. 7. Computational details

II. 7. 1. Method

Calculations were performed using the Gaussian16 suite of software.^[13] The PBE0^[14]-D3^[15] functional was used in conjunction with the Def2TZVP^[16-19] basis set for Ir, the 6-311+G(d,p)^[20-27] basis set for Si and mobile H atoms, and the 6-31G(d)^[20,28-36] basis set for all other atoms. All geometries were fully optimized without any symmetry or geometry constrains. Harmonic vibrational analyses were performed to confirm and characterize the structures as minima or transition states. Free energies were calculated within the harmonic approximation for vibrational frequencies. The effects of the solvation by benzene were included in the energy calculations using the SMD model through single point calculations on the gas-phase optimized geometry.^[37]

II. 7. 2. Additional computed pathways

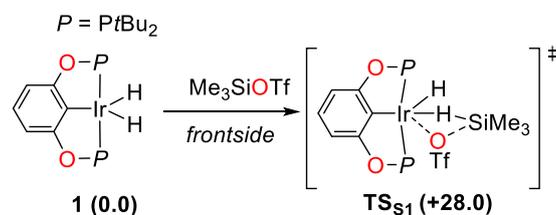


Figure PE-38 Computed pathways for hydride transfer from **1** into Me_3SiOTf via $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$ mechanism (ΔG in kcal.mol^{-1})

III. Experimental part of Chapter III

III. 1. Catalytic hydrogenolysis of chlorosilanes

III. 1. 1. General procedure

In the glovebox, a *Wilmad* or *New Era* NMR tube was charged with [$^{182}\text{Ir}(\text{POCOP})\text{HCl}$] (**3**) (0.6 mg, 1 μmol , 1 mol%) and C_6D_6 or CD_2Cl_2 (0.5 mL). The base (0.11 mmol, 1.1 eq) and the chlorosilane (0.10 mmol) and mesitylene (7 μL , 0.05 mmol, 0.05 eq) (Mes = 1,3,5-trimethylbenzene) were then weighed or transferred using a syringe into the pale-orange solution. The clear orange mixture was degassed twice by freeze-pump-thaw cycles and the headspace was filled with H_2 (5 bar). The tube was then immediately shaken. The products of the reaction were identified by ^1H , $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy and quantified by relative integration of the $\text{R}_x\text{Si}-^1\text{H}$ NMR signals with those of Mes used as internal standard.

III. 1. 2. Catalytic hydrogenolysis of Me_3SiCl with **3** and BTMG in C_6D_6

The pale orange C_6D_6 (0.5 mL) solution containing **3** (0.6 mg, 1 μmol), BTMG (18.8 mg, 0.11 mmol), Me_3SiCl (13 μL , 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) was prepared according to the general procedure and the reaction performed for 18 h under 5 bar of H_2 . The yield in Me_3SiH (42%) was determined by ^1H NMR spectroscopy (*Figure PE-39*).

In the glovebox, a *J. Young* NMR tube was charged with **3** (6.3 mg, 10 μmol) in C_6D_6 (0.5 mL). Liquid BTMG (3.5 mg, 20 μmol , 2 eq) was syringed into the pale orange solution. The clear orange mixture was degassed twice by freeze-pump-thaw cycle (with liquid nitrogen) and the headspace above the frozen solution filled with H_2 (1 bar). The tube was immediately shaken and no change was observed in color. The tube was then maintained at r.t. for 18 h (*Figure PE-40*). At the end, the solution is pale-yellow with a white deposit of $[\text{BTMGH}]\text{Cl}$.

After the catalytic run, the pale-yellow solution was discarded from the white solid of $[\text{BTMGH}]\text{Cl}$ which progressively deposited during the catalysis. The solid was washed twice with toluene, dried, dissolved in CD_2Cl_2 (0.5 mL) and analyzed by ^1H NMR spectroscopy (*Figure PE-41*).

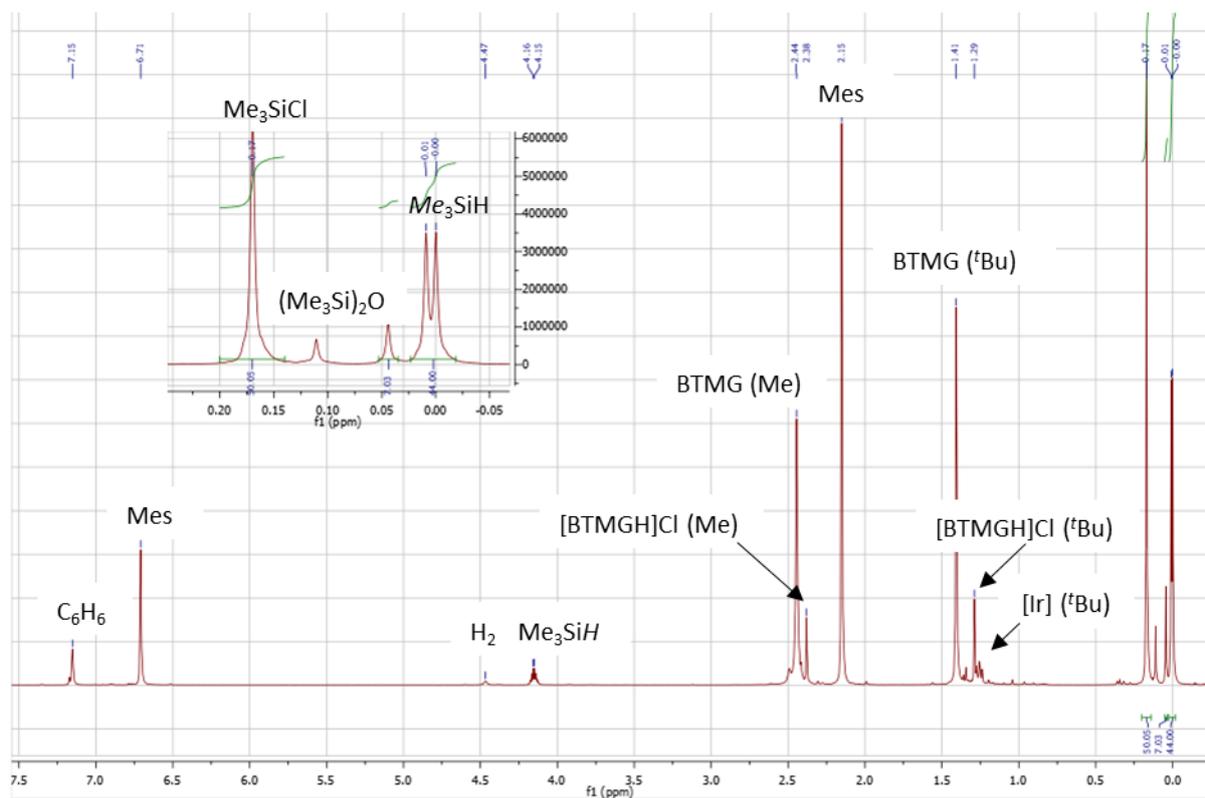


Figure PE-39 ^1H NMR spectrum after 18 h of catalytic run under 5 bar of H_2

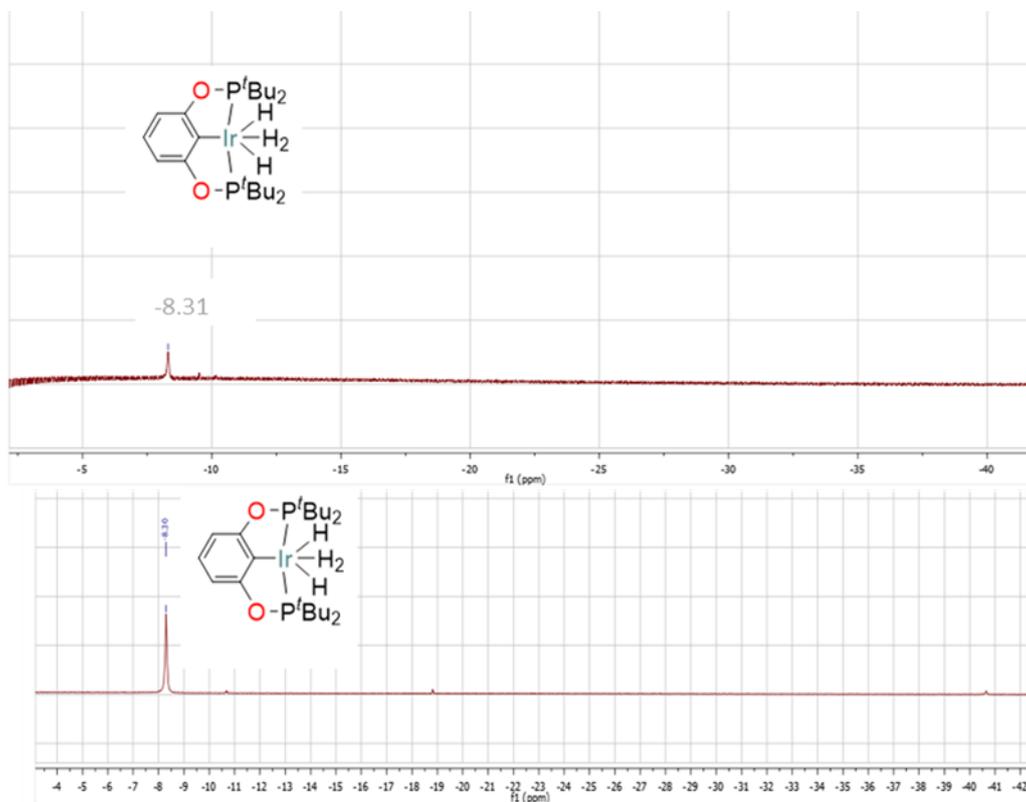


Figure PE-40 $^1\text{H}\{^{13}\text{P}\}$ NMR spectra of $[(^t\text{Bu})\text{POCOP}]\text{Ir}(\text{H})_2(\text{H}_2)$ (**7**) with an hydride signal at -8.31 ppm obtained (top) after 18 h of catalytic run and (bottom) by stoichiometric reaction of **3** and BTMG under 1 bar of H_2

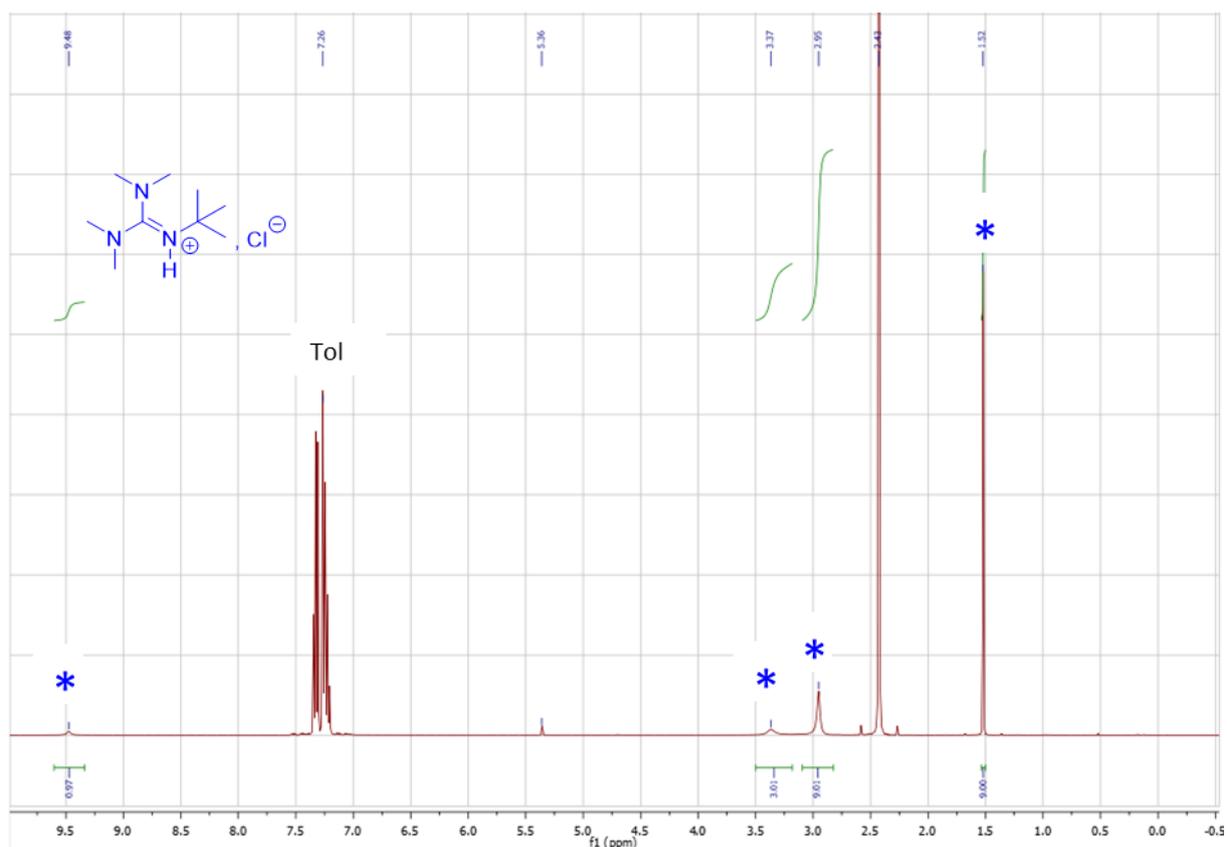
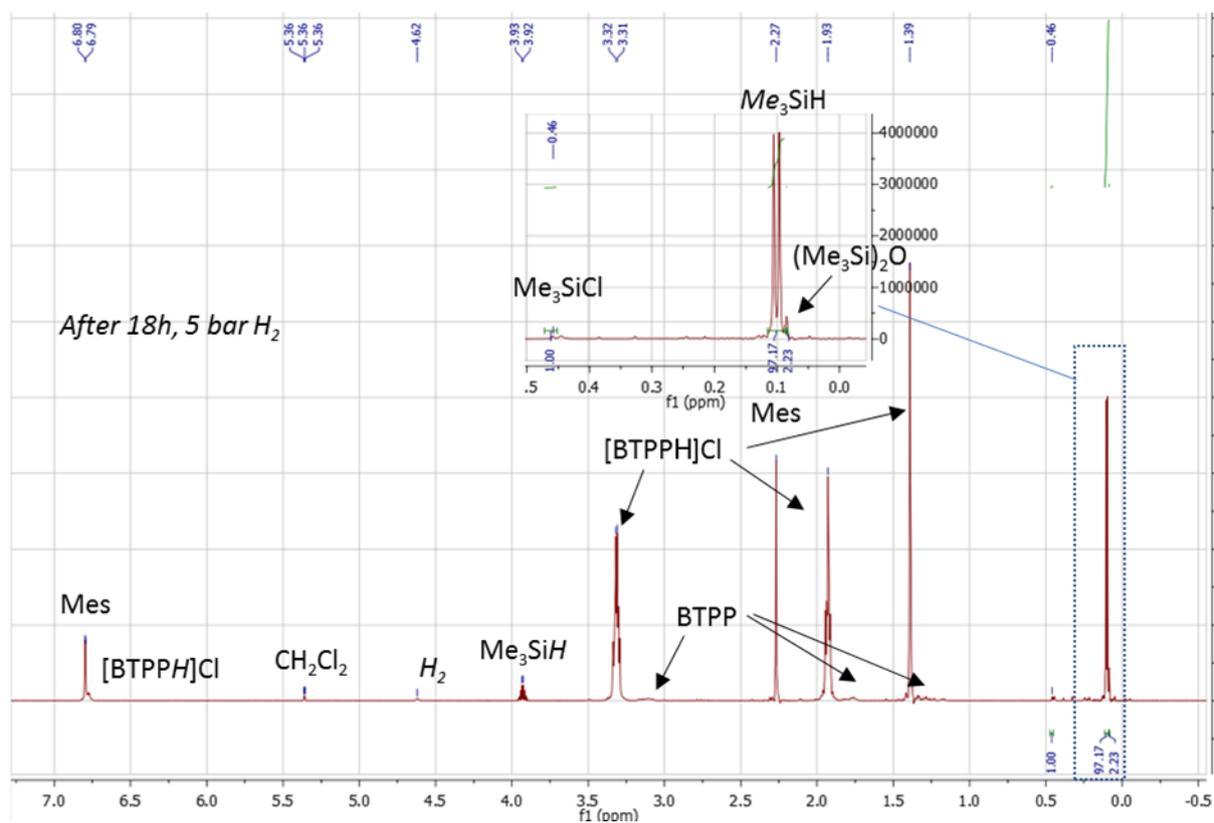
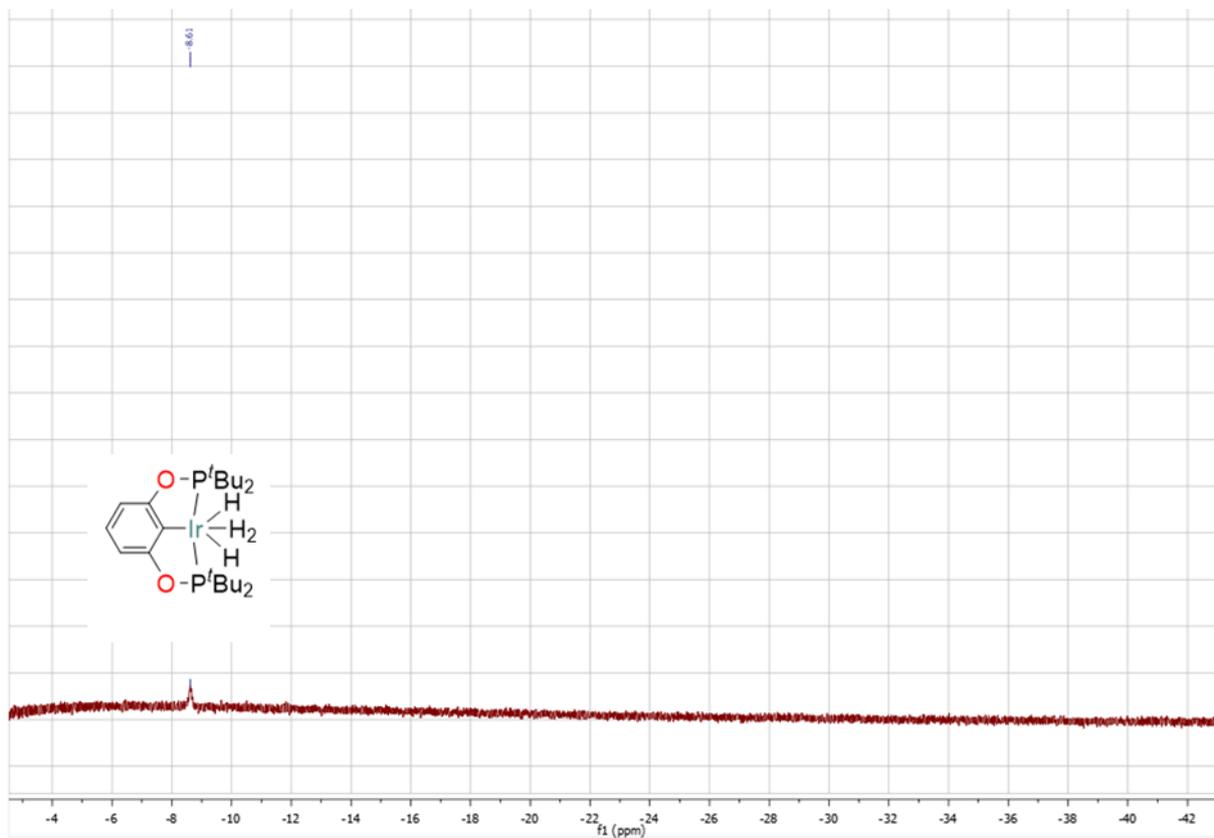


Figure PE-41 ^1H NMR spectrum of the white precipitate $[\text{BTMGH}]\text{Cl}$ (* refers to its NMR signals) which deposited during the catalysis in C_6D_6

III. 1. 3. Catalytic hydrogenolysis of Me_3SiCl with **1** or **3** and BTPP in CD_2Cl_2

Following the general procedure, the reaction was performed by dissolution of **3** (0.6 mg, 1 μmol), BTPP (34 μL , 0.11 mmol), Me_3SiCl (13 μL , 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) in CD_2Cl_2 (0.5 mL). This clear orange solution was then pressurized under 5 bar of H_2 . The catalysis proceeded during 18 h at r.t. and gave a clear pale-yellow solution. The yield in Me_3SiH (98 %) was determined by ^1H NMR spectroscopy from the internal standard (Figures PE-42 and PE-43).

Figure PE-42 1H NMR spectrum of the catalytic system after 18 h under 5 bar of H_2 Figure PE-43 The $^1H\{^{31}P\}$ NMR spectrum after 18 h (under 5 bar of H_2) shows the presence of $[(^tBu\text{POCOP})Ir(H)_2(H_2)]$ (**7**) as unique Ir(III) species

Following the general procedure, the reaction was performed by dissolution of $[(^t\text{Bu}^i\text{POCOP})\text{IrH}_2]$ (**1**) (0.6 mg, 1 μmol), BTPP (34 μL , 0.11 mmol), Me_3SiCl (13 μL , 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) in CD_2Cl_2 (0.5 mL). The clear orange solution was then pressurized under 5 bar of H_2 and the catalysis proceeded during 18 h at r.t. At the end, a clear pale-yellow solution is recovered. The yield in Me_3SiH (93%) was determined by ^1H NMR spectroscopy from the internal standard (Figure PE-44).

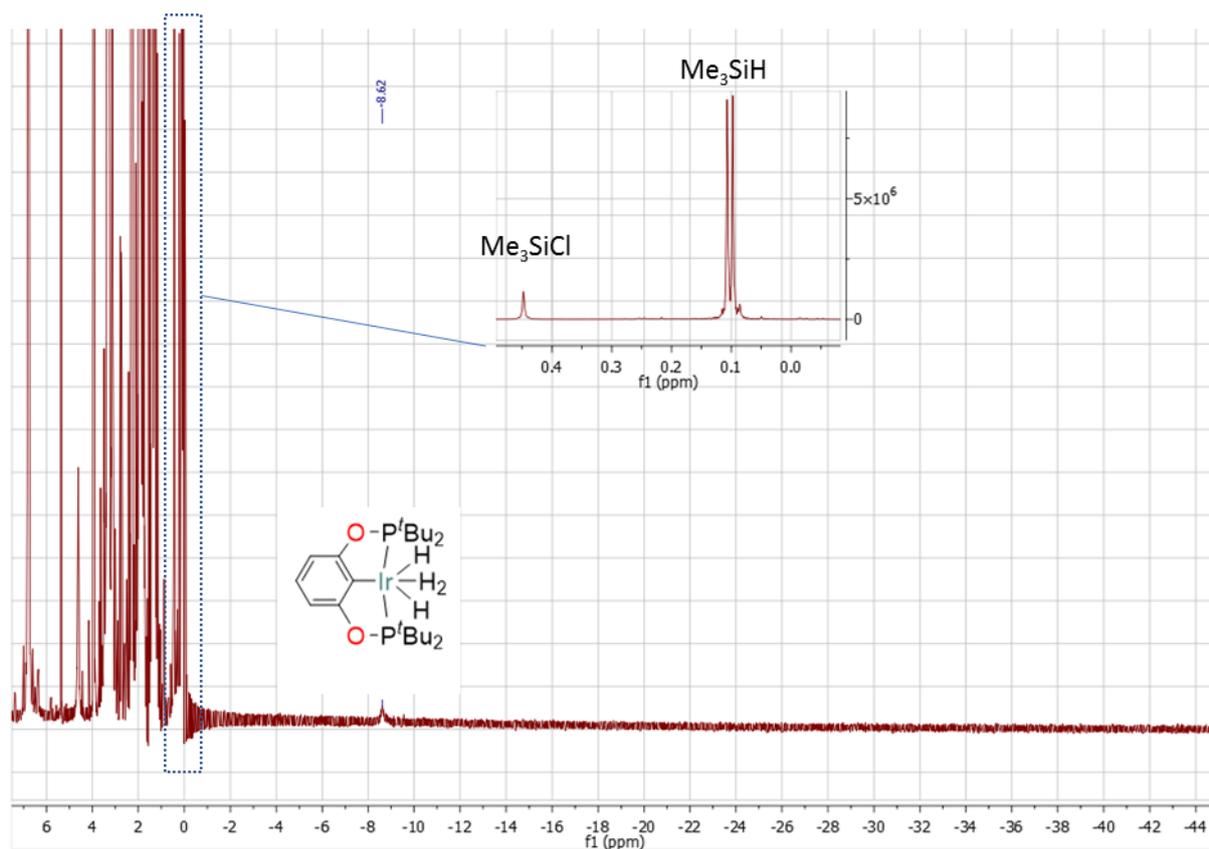


Figure PE-44 The $^1\text{H}\{^31\text{P}\}$ NMR spectrum after 18 h (5 bar of H_2) shows the presence of $[(^t\text{Bu}^i\text{POCOP})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{H}_2)]$ (**7**) as the unique Ir(III) hydride species

III. 1. 4. Catalytic hydrogenolysis of Me_2SiCl_2 with **3** and BTTP in CD_2Cl_2

The pale orange CD_2Cl_2 (0.5 mL) solution containing **3** (0.6 mg, 1 μmol), BTTP (34 μL , 0.11 mmol) and Me_2SiCl_2 (12 μL , 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) was prepared according to the general procedure and the reaction performed under 5 bar of H_2 . After 40 h, the ^1H NMR spectroscopy revealed the formation of Me_2SiHCl as the major product (13 %) (Figure PE-45).

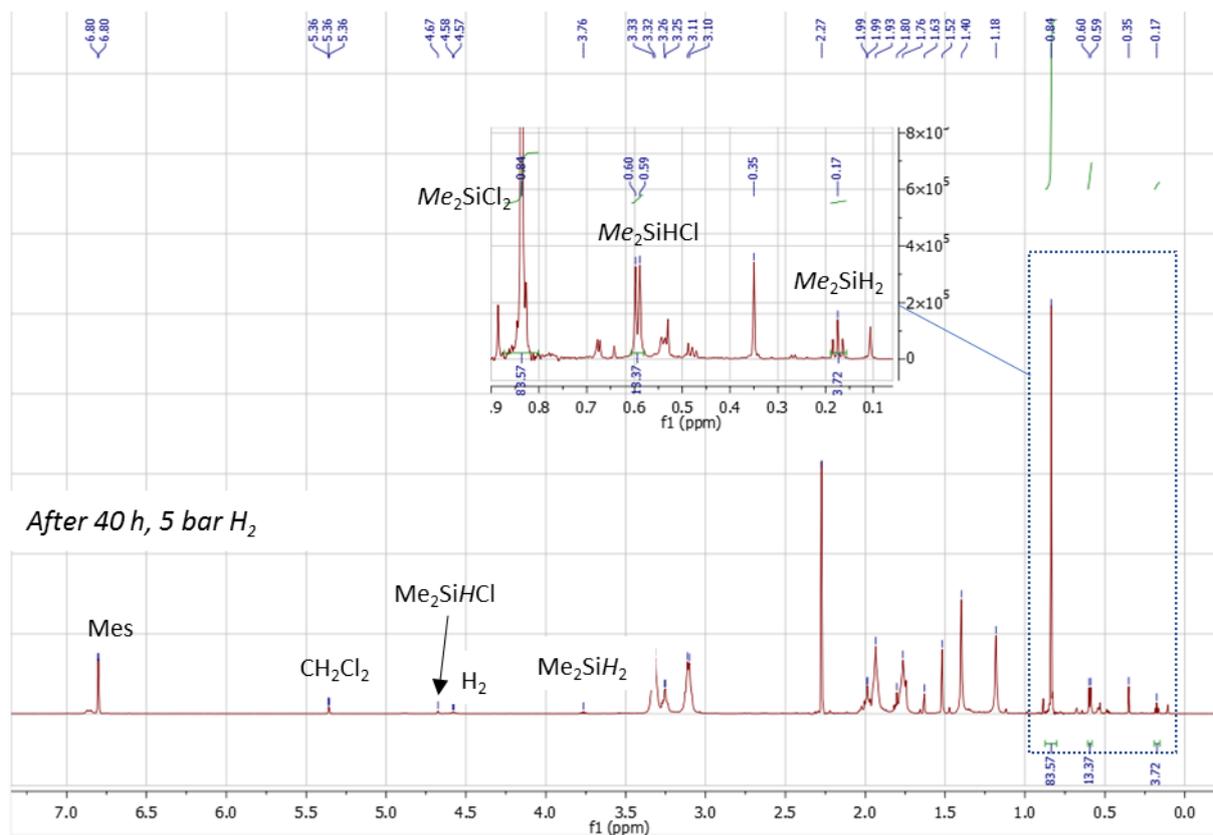


Figure PE-45 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture shows after 40 h under 5 bar of H_2 the formation of Me_2SiHCl as the major product (13%)

III. 1. 5. Catalytic hydrogenolysis of Me_2SiCl_2 with **3** and MeTBD in CD_2Cl_2

The clear pale-yellow solution of **3** (0.6 mg, 1 μmol), MeTBD (16 μL , 0.11 mmol), Me_2SiCl_2 (12 μL , 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) in CD_2Cl_2 (0.5 mL) was prepared according to the general procedure and the reaction performed under 5 bar of H_2 with stirring. After 66 h, the ^1H NMR spectrum of the pale-yellow solution evidenced formation of Me_2SiHCl as the major product (37 % yield) together with Me_2SiH_2 (11 %) and the starting material Me_2SiCl_2 (47 %) (Figure PE-46).

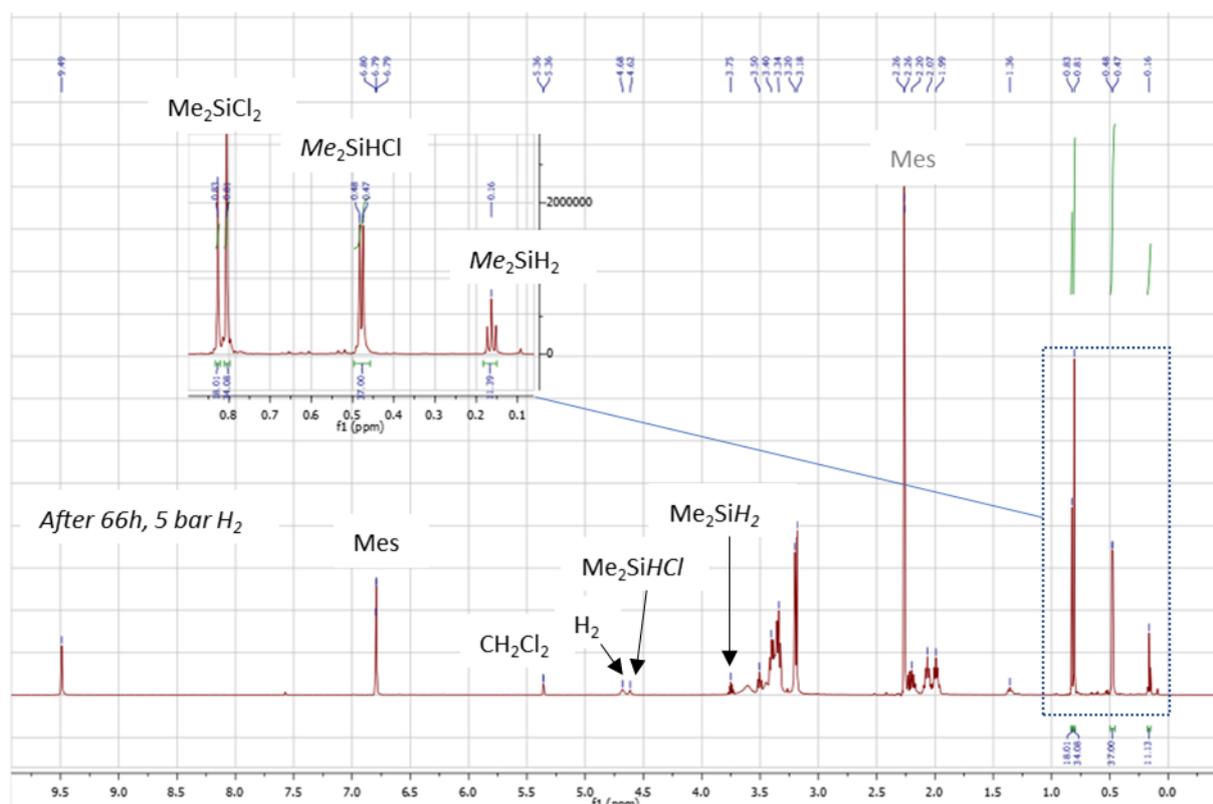


Figure PE-46 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture after 66 h at r.t. under 5 bar of H_2

III. 1. 6. Catalytic hydrogenolysis of Et_3SiCl with **3** and BTTP in CD_2Cl_2

The clear pale-yellow solution of **3** (0.6 mg, 1 μmol), BTTP (34 μL , 0.11 mmol), Et_3SiCl (16.5 μL , 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) in CD_2Cl_2 (0.5 mL) was prepared according to the general procedure and the reaction performed under 5 bar of H_2 with stirring. The catalysis proceeded during 40 h at r.t. and no change was observed in color. Yield in Et_3SiH (59 %) was determined by ^1H NMR spectroscopy (Figure PE-47).

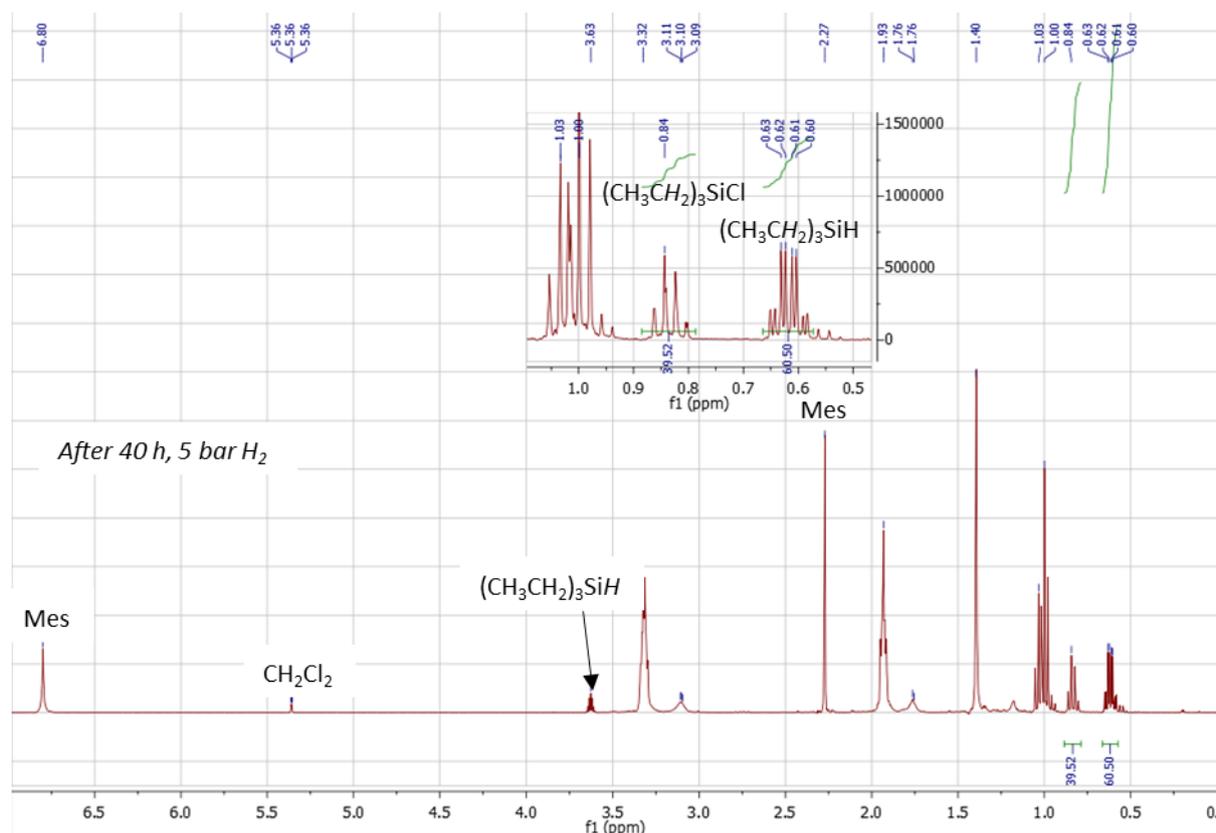


Figure PE-47 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture shows, after 40 h under 5 bar of H_2 , the formation of Et_3SiH (59%)

III. 2. Stoichiometric experiments

III. 2. 1. Reaction of [(^tBuPOCOP)IrHCl] (**3**) and BTPP at 5 bar of H₂ in CD₂Cl₂

In the glovebox, a *Wilmad* NMR tube was charged with **3** (7.0 mg, 12 μmol) in C₆D₆ (0.5 mL). BTPP (4 μL, 13 μmol, 1.1 eq) was then syringed into the clear orange/red solution which was degassed twice by freeze-pump-thaw cycle and the headspace filled with H₂ (5 bar). The tube was then thawed to r.t. and immediately shaken. After 1 h at r.t., the ¹H{³¹P} and ³¹P{¹H} NMR spectra clearly evidenced formation of complex **7** in 83% yield (*Figures PE-48 and PE-49*).

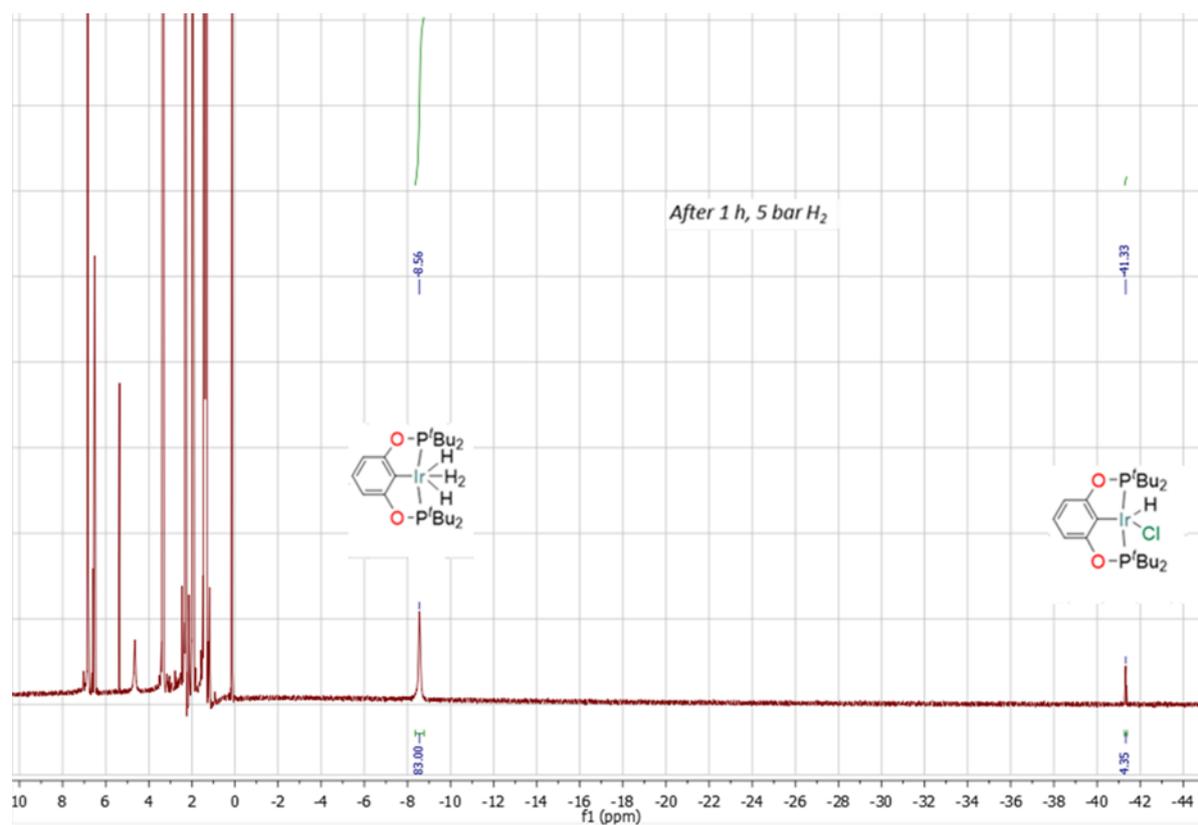


Figure PE-48 ¹H{³¹P} NMR spectrum of the reaction mixture under 5 bar of H₂ after 1 h at r.t.

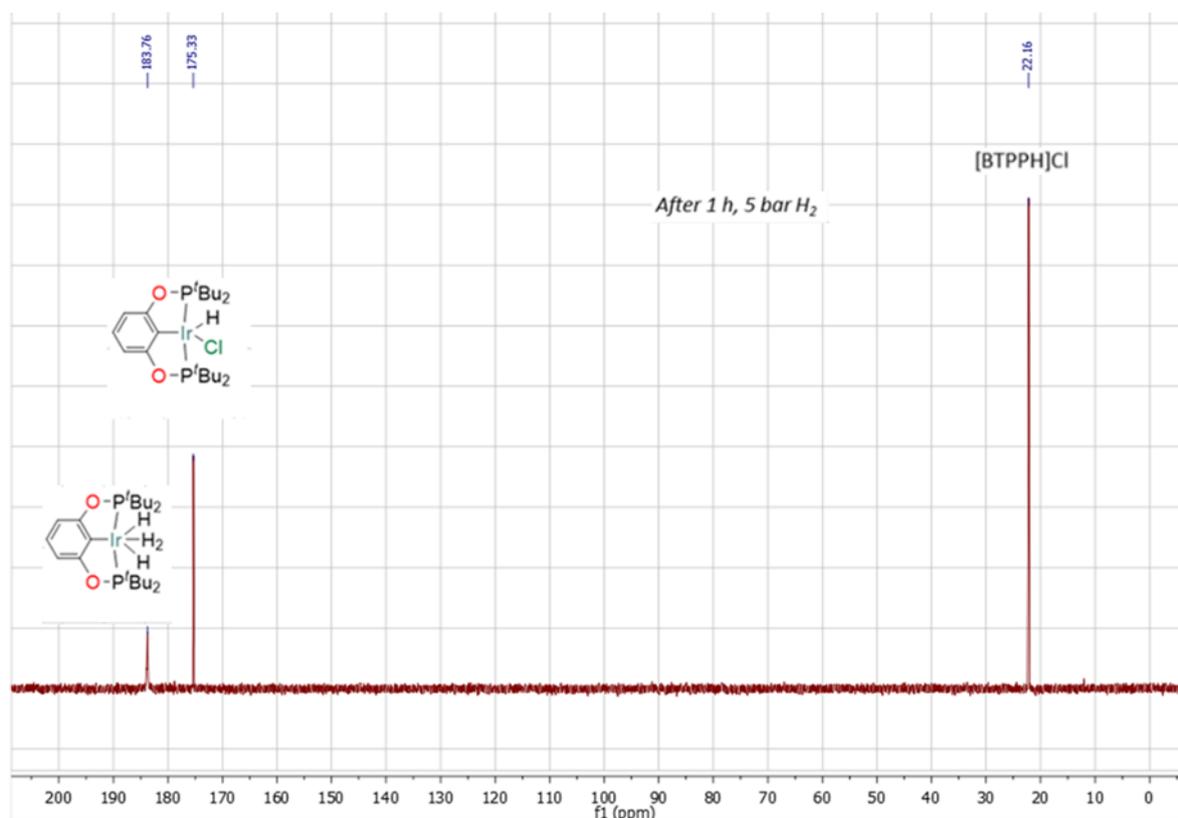


Figure PE-49 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the reaction mixture under 5 bar of H_2 after 1 h at r.t.

III. 2. 2. Synthesis of $[(^t\text{BuPOCOP})\text{IrH}_3][^{\text{Pr}}\text{VBH}](\mathbf{12})$

In the glovebox, two *New Era* NMR tubes were charged with $[(^t\text{BuPOCOP})\text{IrH}_2]$ (**1**) (15 mg, 25 μmol) and $^{\text{Pr}}\text{VB}$ (= 2,8,9-Triisopropyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecane 2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecane,2,8,9-tris(1-methylethyl)) (8.5 mg, 27.5 μmol) in 0.5 mL of THF. The two tubes were pressurized under H_2 (10 bar). The clear brown mixture was immediately shaken giving a pale-yellow solution and a white deposit. The two NMR tubes were left for 4 h at r.t.. In the glovebox, the two crude mixtures were then combined in a 10 mL flask (the tubes were washed with THF (2 x 1 mL) and the solvents evaporated under vacuum. The residual solid was successively washed with Et_2O (2 x 1 mL) and pentane (2 x 1 mL) to give $[(^t\text{BuPOCOP})\text{IrH}_3][^{\text{Pr}}\text{VBH}](\mathbf{12})$ as a white solid in 84 % yield (38 mg, 42.5 μmol) (Figures PE-50 to PE-52). **12** quickly degrades in CD_2Cl_2 and is poorly soluble in C_6D_6 , $\text{THF-}d_8$ or CD_3CN . This last solvent was however the best to lead NMR analysis, slow release of H_2 in this solvent (degradation after a few days) was also observed. Therefore, the NMR data (below) have been obtained on a fresh sample.

12 : ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): 6.33 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.11 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, H_{Ar}), 5.59 (d, $J_{\text{P-H}} = 504$ Hz, 1H, P-H), 3.63 (sept, $J = 6.7$ Hz, 3H, $\text{N}^{\text{Pr}}\text{R}_2$), 3.09 (m, 6H, CH_2), 3.01 (m, 6H, CH_2), 1.34 (vt, $J_{\text{P-H}} = 6.5$ Hz, 36H, $\text{P}(^t\text{Bu})_2$), 1.15 (d, $J = 6.7$ Hz, 18H, $\text{N}^{\text{Pr}}\text{R}_2$), -11.60 (dt, $J_{\text{P-H}} = 11.2$ Hz,

$J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz, 1H, Ir-H), -13.24 (td, $J_{\text{P-H}} = 16.5$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz, 2H, Ir-H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, CD_3CN): 194.40 ($\text{P}(\text{tBu})_2$), 11.38 (PH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, CD_3CN): 163.90 (Cq, vt, $J_{\text{P-C}} = 6.5$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-ortho}}$), 117.47 (CH, $\text{C}_{\text{Ar-para}}$), 100.64 (CH, vt, $J_{\text{P-C}} = 5.5$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-meta}}$), 46.60 (CH, d, $J_{\text{P-C}} = 16.6$ Hz, CH_{Pr}), 46.51 (CH_2 , d, $J_{\text{P-C}} = 8.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{N}_{\text{eq}}$), 38.22 (Cq, vt, $J_{\text{P-C}} = 12.3$ Hz, $\text{P}(\text{tBu})_2$), 32.25 (CH_2 , d, $J_{\text{P-C}} = 5.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{N}_{\text{ax}}$), 28.70 (CH_3 , vt, $J_{\text{P-C}} = 3.8$ Hz, $\text{P}(\text{tBu})_2$), 20.36 (CH_3 , d, $J_{\text{P-C}} = 5.1$ Hz, $\text{CH}_3(\text{Pr})$). $\text{C}_{\text{Ar-ipso}}$ is missing.

Complex **12** also degraded in the solid state. Keeping for 3 days a freshly prepared solid sample of **12** in glovebox, the white solid turned off-white. The NMR in CD_3CN of the off-white solid evidenced the formation of $[(^{\text{Bu}}\text{POCOP})\text{IrH}_2(\text{CD}_3\text{CN})]$, which also revealed slow release of H_2 . This instability prevented satisfactory elemental analyses and correct data in mass spectrometry.

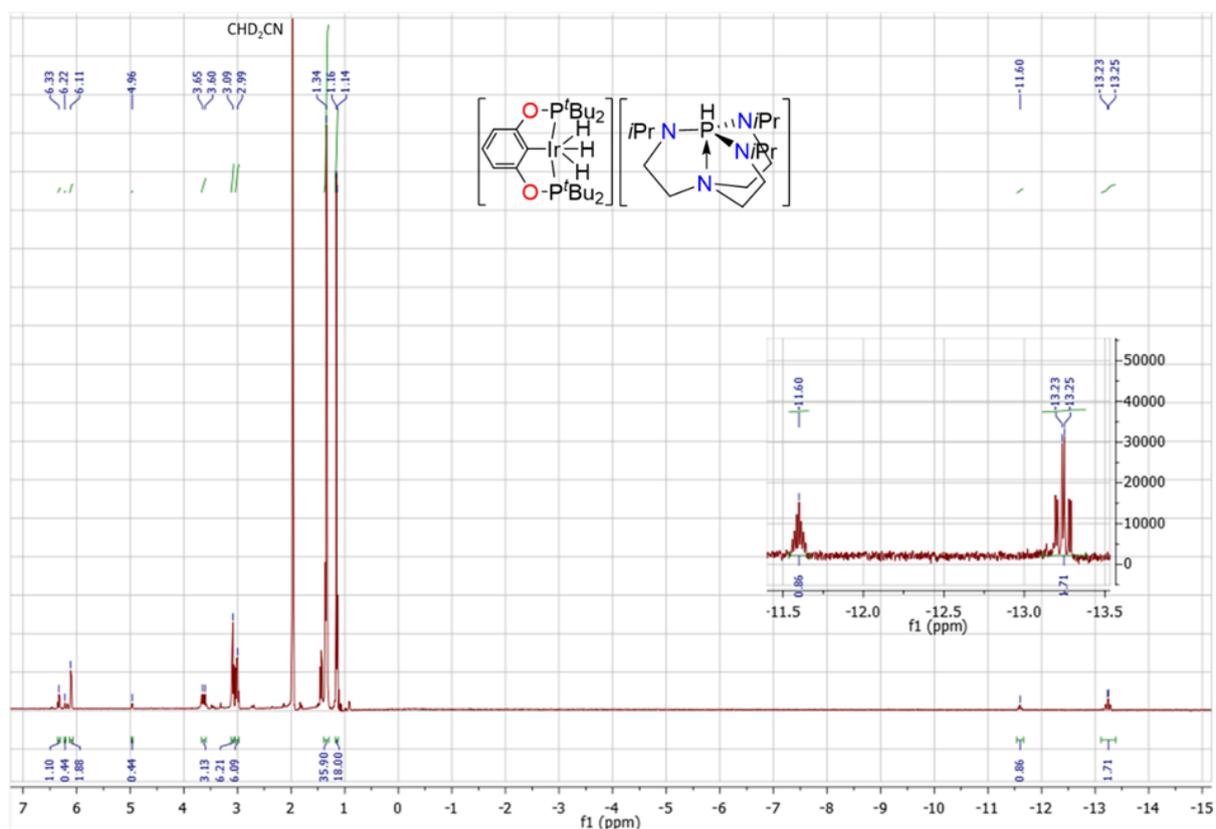


Figure PE-50 ^1H NMR spectrum of a saturated solution of **12** in CD_3CN

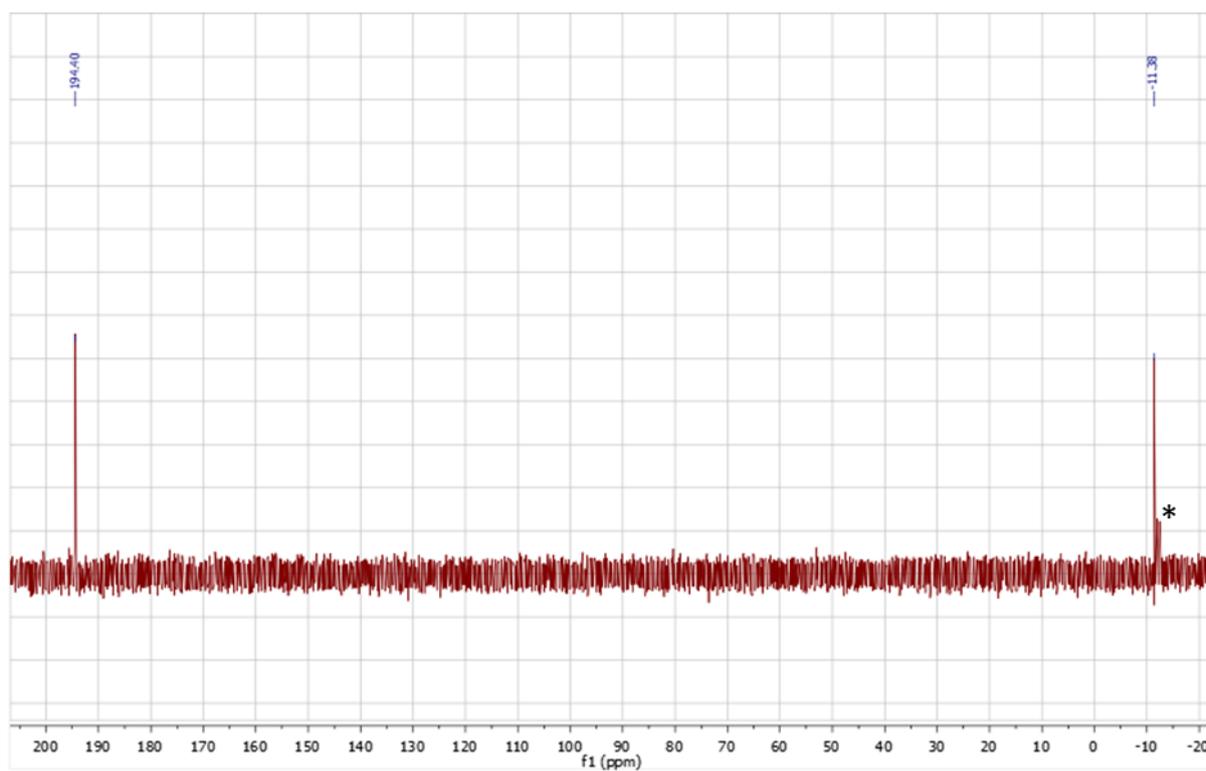


Figure PE-51 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a saturated solution of **12** in CD_3CN . *A triplet signal which correspond to the isotope exchange P-H/P-D between the cation and CD_3CN was observed

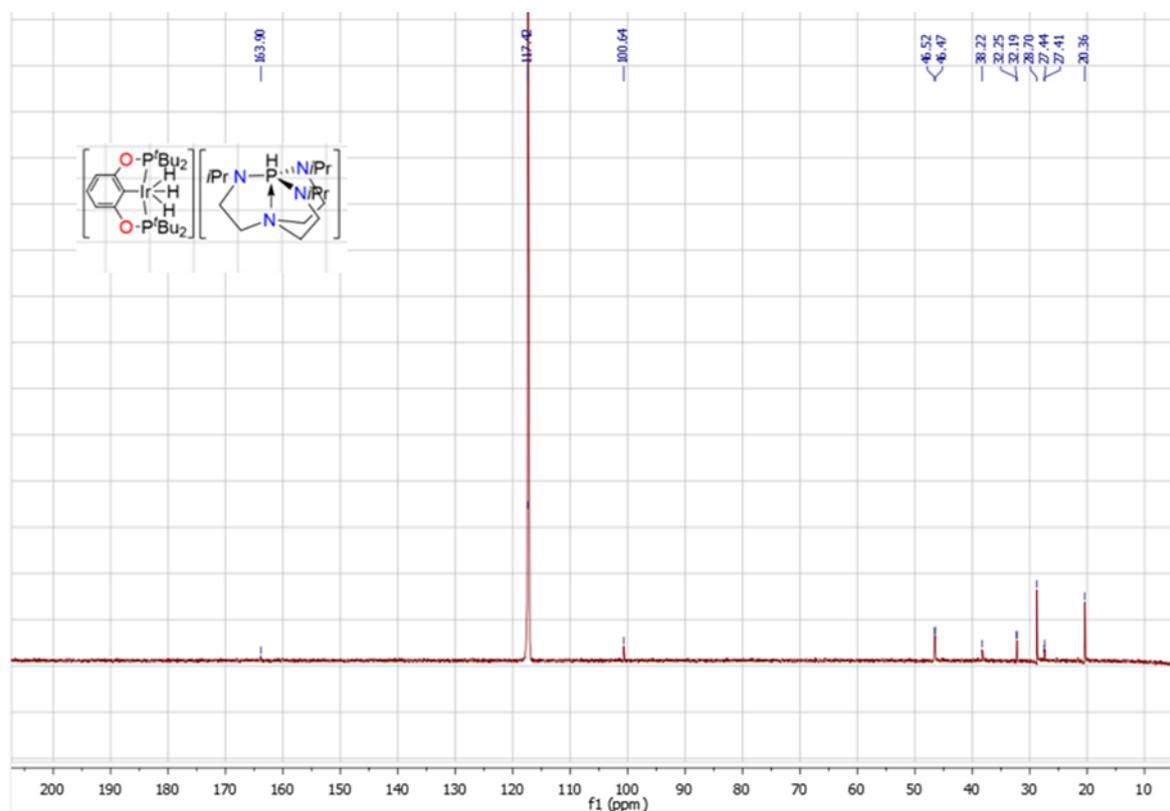


Figure PE-52 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of a saturated solution of **12** in CD_3CN under 10 bar of H_2 (this last prevent the release of H_2 from **12** overnight)

III. 2. 3. Reaction of **12** and Me₃SiCl in C₆D₆

In the glovebox, a *J. Young* NMR tube was charged with **12** (2.9 mg, 3.2 μmol) and 0.5 mL of C₆D₆ then Me₃SiCl (2 μL, 16 μmol) was syringed into it. The mixture was shaken giving immediately a clear yellow solution and a white solid. The tube was rotated for 4 h at r.t. and a clear orange solution (with white precipitate) was obtained (*Figures PE-53 and PE-54*). The ¹H NMR experiments revealed the presence of the dihydride **1** and two others iridium (III) hydride species attributed to complexes [(^tBuPOCOP)IrH₂(HSiMe₃)] (**14**) and [(^tBuPOCOP)IrH(SiMe₃)] (**15**) (¹H NMR signals at – 8.14 and – 16.92 ppm respectively for Ir–H). These two latter species have closely similar ¹H and ¹³P{¹H} NMR signals than their ethyl analogues [(^tBuPOCOP)IrH₂(HSiEt₃)] and [(^tBuPOCOP)IrH(SiEt₃)] previously reported by Oestreich *et al.*^[38] A tiny amount of **7**, due to the residual traces of HCl contained in Me₃SiCl and which react with **12**, was also observed.

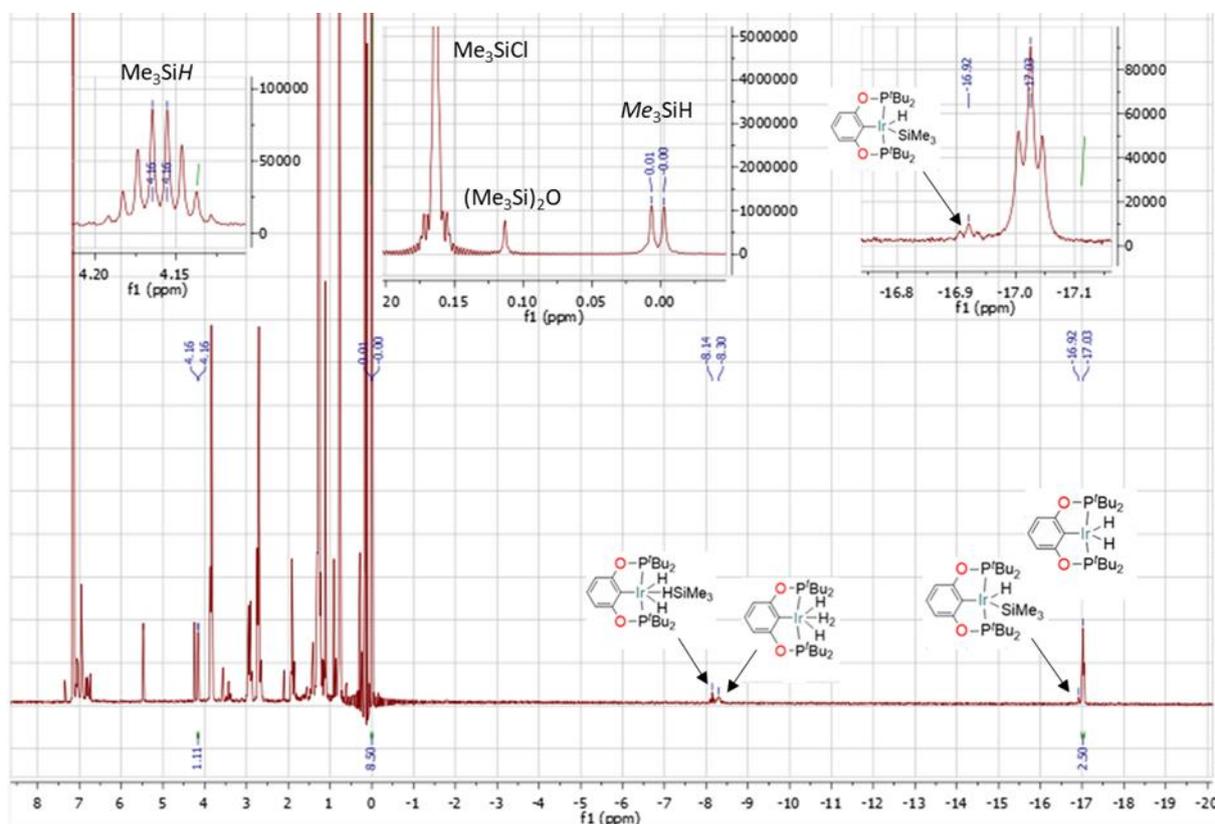


Figure PE-53 ¹H NMR spectrum of the reaction mixture after 4 h at r.t. which show the quantitative formation of Me₃SiH together with **1**, **14** and **15**

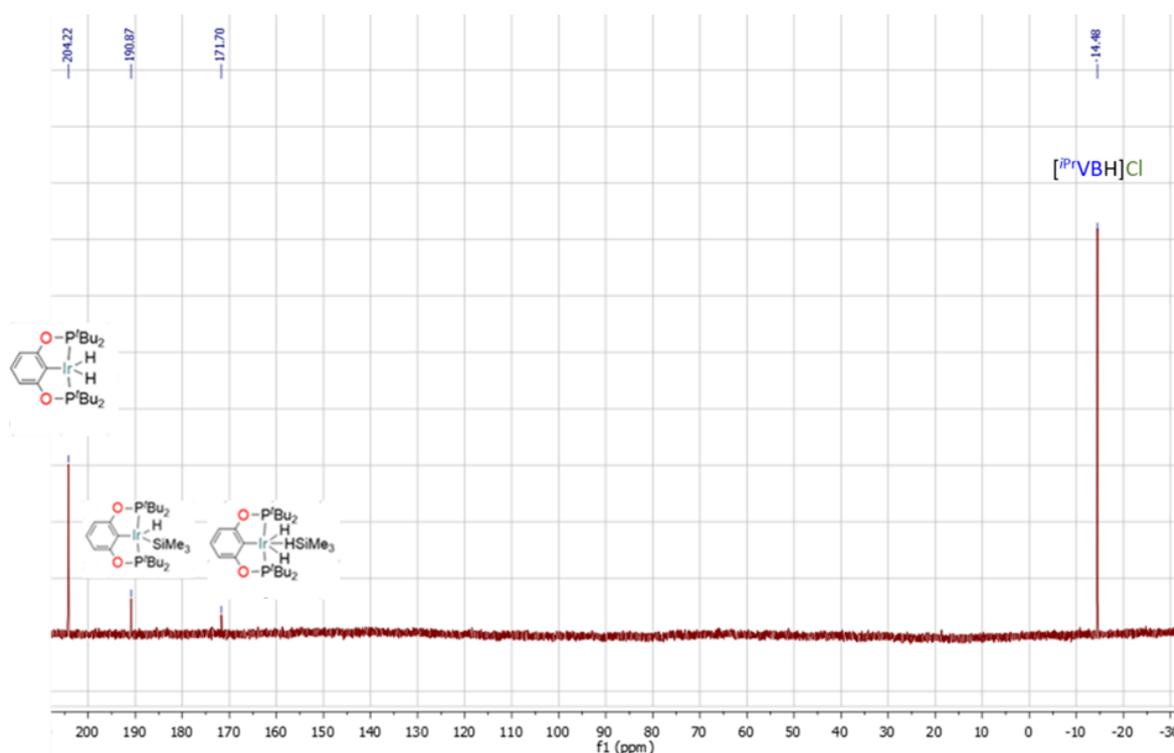


Figure PE-54 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the reaction mixture after 4 h at r.t. which show the quantitative formation of Me_3SiH together with **1**, **14** and **15**

III. 2. 4. Reaction of **12** and Me_3SiCl in CD_2Cl_2

Complex **12** is not stable in CD_2Cl_2 and provides **3** quantitatively after 5 min at r.t. However, we observed a preferential reduction of Me_3SiCl to Me_3SiH in CD_2Cl_2 , during the following experiment:

In the glovebox, a *J. Young* NMR tube was charged with **12** (5 mg, 5.5 μmol) and a solution of Me_3SiCl (3 μL , 24 μmol , 4.4 eq) in 0.5 mL CD_2Cl_2 cooled at -40°C (not mandatory) was syringed into it. The mixture was shaken immediately and the clear yellow solution turned red after 5 min (Figures PE-55 and PE-56). The spectra revealed the presence of **3** as the major species together with the dihydride **1**. A tiny amount of **7**, due to the residual traces of HCl contained in Me_3SiCl and which react with **12**, was also observed.

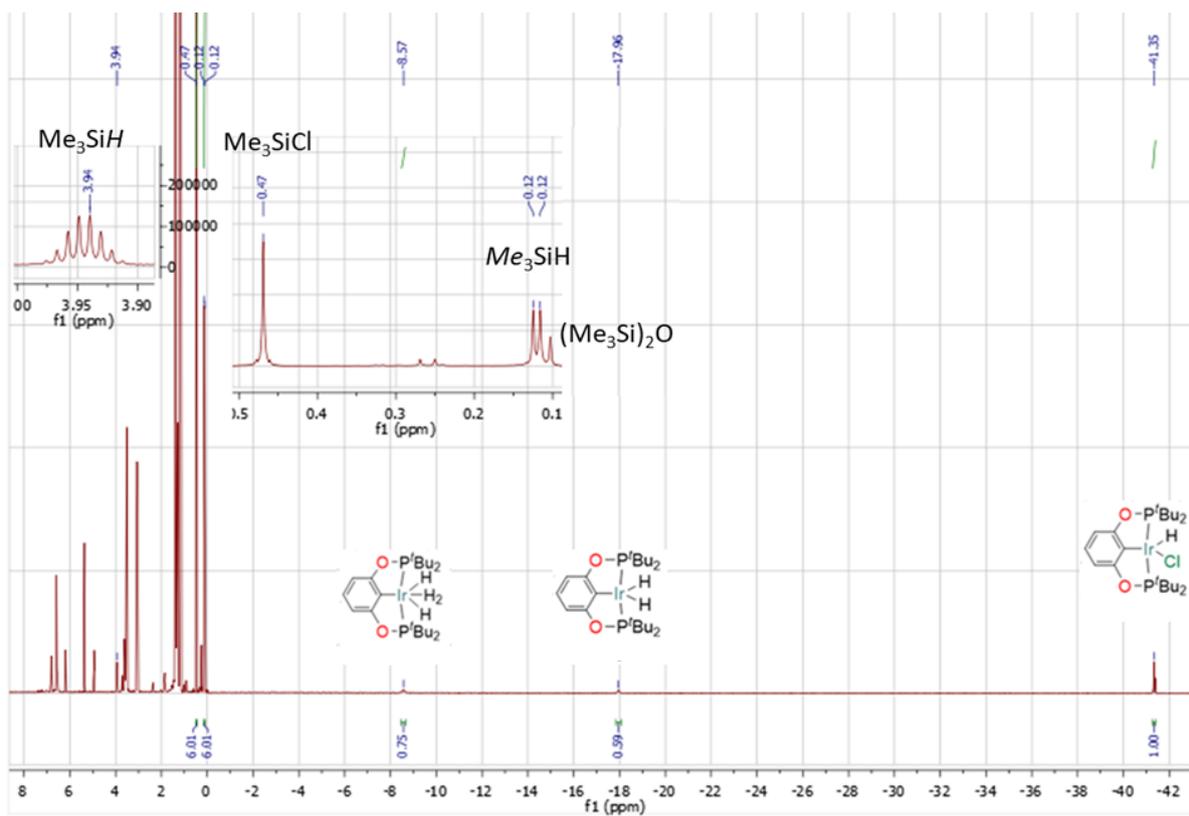


Figure PE-55 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture after 5 min at r.t. which show the formation of Me_3SiH together with **1** and **3**

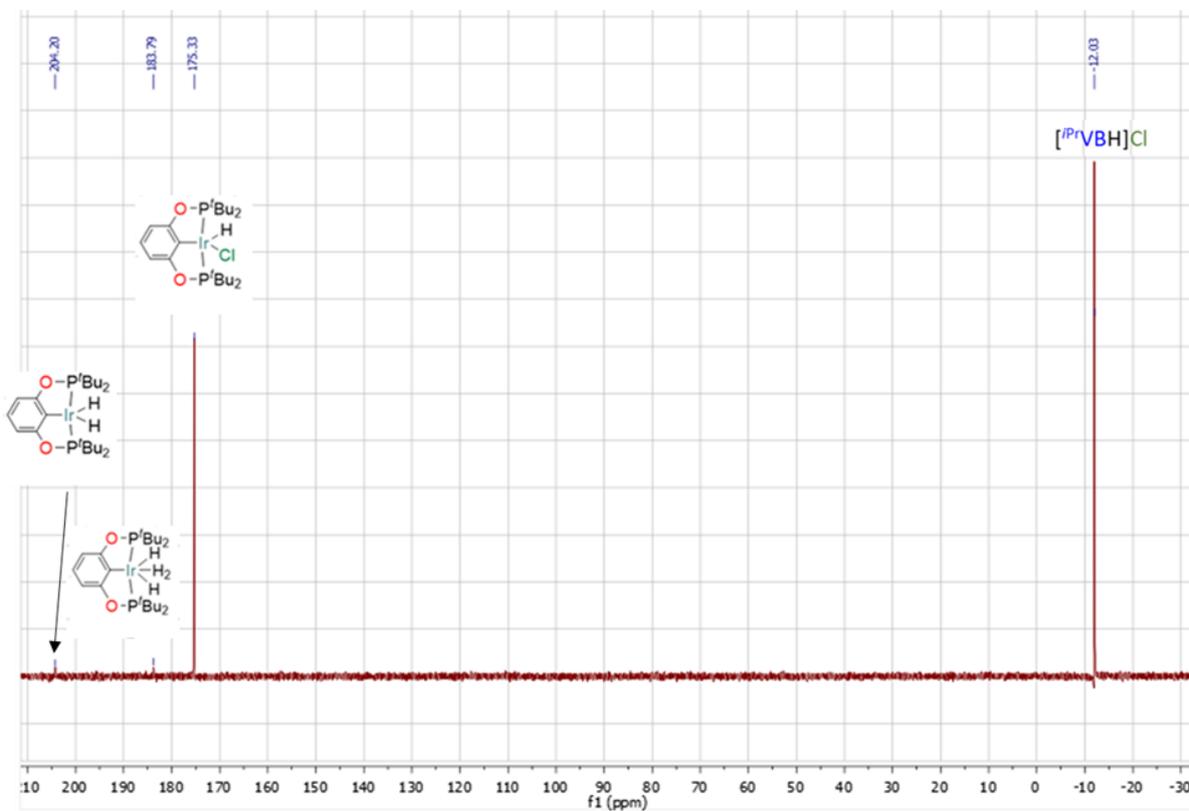


Figure PE-56 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the reaction mixture after 5 min at r.t. which show the formation of Me_3SiH together with **1** and **3**

III. 3. Kinetic isotope effect (KIE) measurement

In the glovebox, two *New Era* NMR tubes were charged with a stock solution of $[(^{18}\text{O})\text{POCOP}]\text{IrH}(\text{Cl})$ (**3**) (1.2 mg, 2 μmol), Me_3SiCl (26 μL , 0.2 mmol), BTPP (68 μL , 0.22 mmol) and Mes (14 μL , 0.1 mmol) in CD_2Cl_2 (1 mL). The clear solutions were degassed twice by freeze-pump-thaw cycles (with liquid nitrogen) and the headspace above the solution filled with H_2 or D_2 (5 bar). The tube was then immediately shaken.

The production of the hydrosilane Me_3SiH or Me_3SiD reaction was then followed by ^1H NMR spectroscopy and quantified by relative integration of the $\text{Me}_3\text{Si-}$ NMR signals with those of mesitylene used as internal standard. The concentration profiles of a KIE experiment is shown in *Figure PE-57*. The KIE was determined from the rate constants k_{H} and k_{D} (*Table PE-3*) and the average and deviation from the average are given.

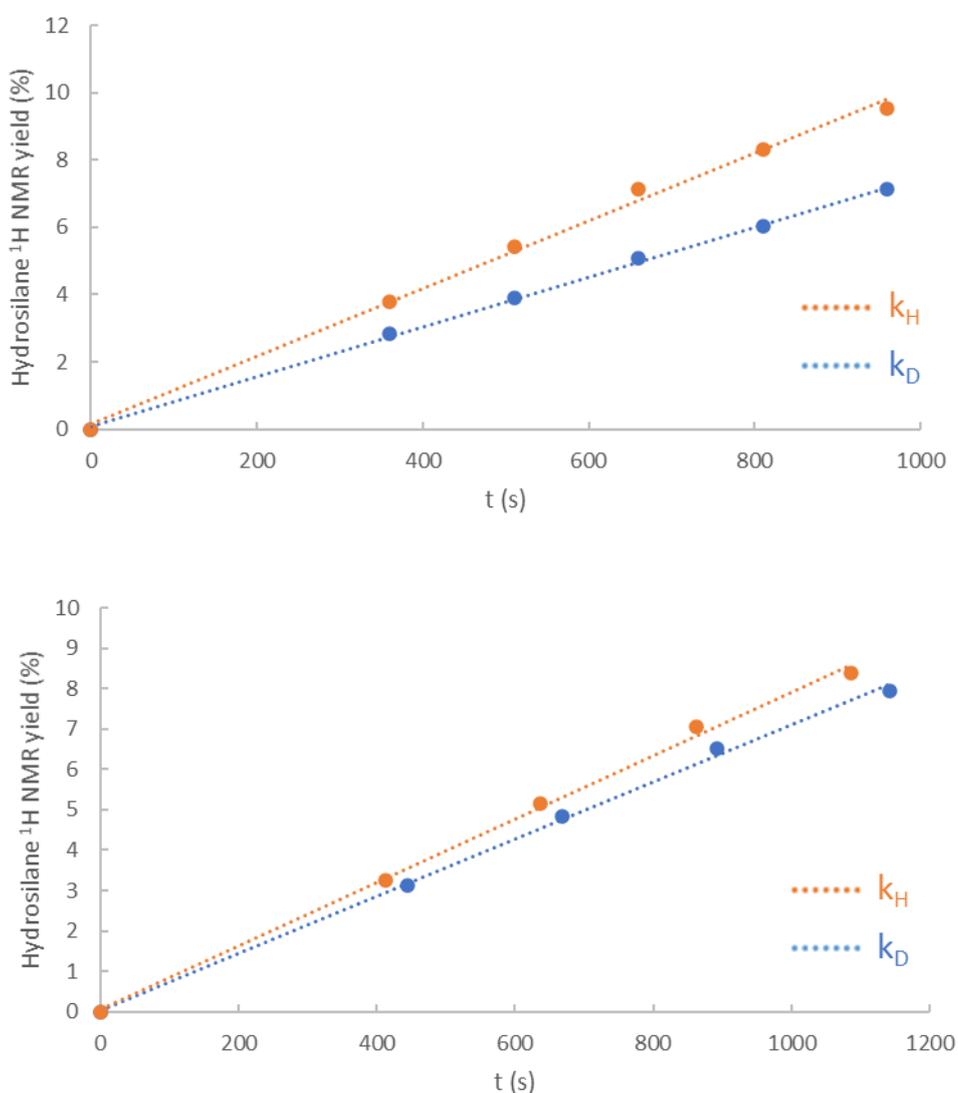


Figure PE-57 Concentration profiles of KIE experiments (orange= H_2 and blue= D_2) of samples 1 (top) and 2 (bottom). Rate constants k_{H} and k_{D} are obtained from the slope of the tangent from the origin (see *Table PE-3*)

Table PE-3 Reaction rates used to calculate KIE. The average KIE and deviation from the average are given

Sample	k (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	Coefficient of determination (R ²)	KIE
1-H ₂	2.0881E-05	0.99586	1.3950
1-D ₂	1.4967E-05	0.99885	
2-H ₂	1.6353E-05	0.99929	1.1194
2-D ₂	1.4609E-05	0.99944	

III. 4. Computational details

III. 4. 1. General considerations

The DFT calculations were performed using Gaussian 16 and the PBE0-D3 functional, together with the Def2-TZVP (Ir), 6-311+G(d,p) (mobile H, Si) and 6-31G(d) (other atoms) basis sets as described in the previous part (*vide supra*, II. 7. 1). For the mechanism, a single point calculation at that geometry was then performed with ORCA 4.2.1,^[39] to allow the use of the meta-GGA Hybrid functional ω B97M-V.^[40-42] The Def2-TZVPP was used,^[17] in conjunction with the RIJCOSX approximation and associated auxiliary basis sets for acceleration of the calculations, with a better than default integration grid setting (Grid6 in Orca).^[43] Free energies were then computed as follows:

$$G = E_{\omega B97M-V} + G_{PBE0-D3} - E_{PBE0-D3}$$

This setup was optimized after a benchmarking step, performed both on some of our results and some of the existing literature (*See section III. 4. 2 below*). The latter method has been inspired by the works of Iron, Milstein and coworkers.^[44,45]

III. 4. 2. Benchmark

To look for the most appropriate functional, two reactions have been considered that involve complexes very close to the active catalytic system. The first has been reported by Oestreich and coworkers,^[46] and is related to the coordination of Et₃SiH on [^{Bu}(POCOP)IrH₂] (**1**) and subsequent H₂ departure to form the hydrido-silyl complex **B2** (*Figure PE-58*). The second was performed by us, and is the same observations we made, with Me₃SiH (*Figure PE-59*). We expect to see in both cases an equilibrium between all complexes, and thus an ideal functional would give a ΔG close to 0, for the exchange reactions.

For the benchmark, the functionals M06L,^[47] PBE,^[48] PBE0,^[14] ω B97X-D^[49] were considered, as well as using their optimized geometries and performing a single point with ω B97M-V. The basis sets used are described in section III. 4. 1.

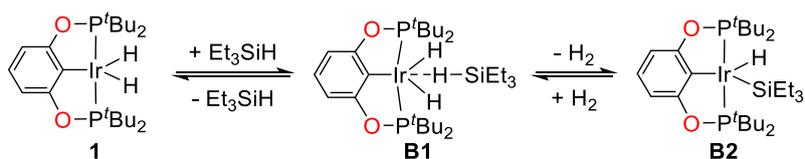


Figure PE-58 Experiment reported by Oestreich and coworkers

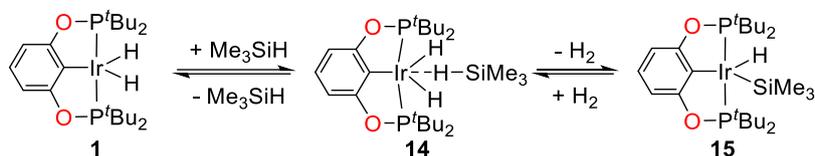


Figure PE-59 Experiment used in the benchmark

Table PE-4 Benchmark results for the coordination of Et_3SiH on **3** and further dehydrogenation

Benchmarked method	B1 ($\Delta\text{G}/\text{kcal.mol}^{-1}$)	B2 ($\Delta\text{G}/\text{kcal.mol}^{-1}$)
M06L	20.4	14.5
PBE	13.5	12.4
PBE0	16.9	13.4
ωB97XD	12.5	13.0
M06L // $\omega\text{B97M-V}$	4.9	7.8
PBE // $\omega\text{B97M-V}$	5.7	8.5
PBE0 // $\omega\text{B97M-V}$	4.5	6.3
ωB97XD // $\omega\text{B97M-V}$	7.0	7.8

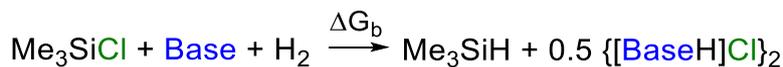
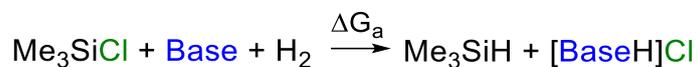
Table PE-5 Benchmark results for the coordination of Me_3SiH on **3** and further dehydrogenation

Benchmarked methods	14 ($\Delta\text{G}/\text{kcal.mol}^{-1}$)	15 ($\Delta\text{G}/\text{kcal.mol}^{-1}$)
M06L	19.6	12.3
PBE	9.2	7.3
PBE0	13.7	9.7
ωB97XD	8.7	6.9
M06L // $\omega\text{B97M-V}$	3.3	4.1
PBE // $\omega\text{B97M-V}$	3.5	5.4
PBE0 // $\omega\text{B97M-V}$	2.5	2.2
ωB97XD // $\omega\text{B97M-V}$	4.5	4.9

From this benchmark, the PBE0 // $\omega\text{B97M-V}$ combination was chosen to describe the mechanism in *Chapter III*.

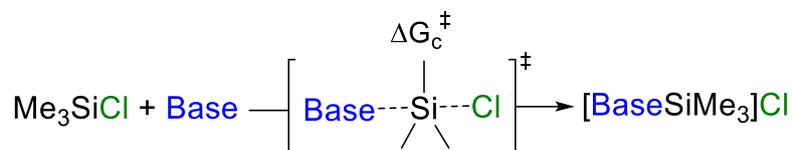
III. 4. 3. Ion pair aggregation

Table PE-6 Influence of the dimerization of [BaseH]Cl computed at PBE0-D3/6-311+G(d,p) (SMD = benzene) level of theory



Base	ΔG_a (kcal.mol ⁻¹)	ΔG_b (kcal.mol ⁻¹)	$\Delta\Delta G = \Delta G_b - \Delta G_a$ (kcal.mol ⁻¹)
NEt ₃	+ 5.2	+ 5.2	+ 0.0
DBU	- 0.3	- 2.3	- 2.0
MeTBD	- 0.2	- 0.8	- 0.6
TBDH	- 5.9	- 4.9	+ 1.0
BTMG	- 1.7	- 0.9	+ 0.8
BTPP	- 3.6	#	#

To investigate the influence of ion pair aggregation, *Table PE-6* is presented which describes the influence of the dimerization of [BaseH]Cl (ΔG_b) on the thermodynamic data of the hydrogenolysis (ΔG_a). Despite our efforts ([BTPPH]Cl)₂ was not successfully optimized (#). Since the energy of dimerization is close to 0, and it seems that dimer and monomer may be in equilibrium, the dimerization has not been further taken into account, and we only considered the monomer in our study.

III. 4. 4. Transition states of SN₂ pathwayTable PE-7 Transition states for the SN₂ reaction between the bases and Me₃SiCl computed at M06-2X-D3/6-311+G(d,p) (SMD = benzene) level of theory

Base	ΔG_c^\ddagger (kcal.mol ⁻¹)
NEt ₃	+ 25.9
DBU	+ 12.7
MeTBD	+ 15.3
TBDH	+ 10.5
BTMG	+ 21.1
BTPP	+ 22.8

III. 4. 5. Computed KIE

Gibbs free energies (at PBE0-D3/Def2-TZVP (Ir), 6-311+G(d,p) (mobile H, Si), 6-31G(d) (other atoms))/wB97M-V/Def2-TZVPP SMD (Solvent: dichloromethane) level of theory) of deuterated compounds D₂, [(^{Bu}POCOP)IrD₂] and the transition state [(^{Bu}POCOP)IrD₄BTPP][‡] (which derived from H₂, **1** and TS₂ respectively) were obtained from single point calculations using the ReadIsotopes option implemented in Gaussian.

The rate determining state [(^{Bu}POCOP)IrD₄BTPP][‡] is 22.4 kcal.mol⁻¹ (ΔG_D^\ddagger) higher in energy than [(^{Bu}POCOP)IrD₂]. The rate determining state TS₂ was 22.2 kcal.mol⁻¹ (ΔG_H^\ddagger) higher in energy than **1**.

The KIE was determined using the following equation :

$$\text{KIE} = \exp((\Delta G_D^\ddagger - \Delta G_H^\ddagger)/RT) \approx 1.30 \text{ (where R is the gas constant and T = 298 K).}$$

IV. Experimental part of Chapter IV

IV. 1. Synthesis of boranes

The triarylboranes $B(4-F-C_6H_4)_3$, $B(2-F-C_6H_4)_3$, $B(2,6-F_2-C_6H_3)_3$ were synthesized from commercial $BF_3 \cdot OEt_2$ and the corresponding Grignard reagents according to literature procedure.^[50] Crystal of $B(2-F-C_6H_4)_3$ suitable for X-ray diffraction have been obtained during the purification step (recrystallization in hexane). Piers borane $HB(C_6F_5)_2$ was synthesized by Aurélien Adenot (warmly thanked) from commercial $B(C_6F_5)_3$ and Et_3SiH according to literature procedure.^[51]

IV. 2. Catalytic hydrogenolysis of silyl triflates

IV. 2. 1. General procedure

In the glovebox, a *New Era* NMR tube was charged with the borane catalyst (10 μ mol, 10 mol%), the base (0.11 mmol, 1.1 eq), Mes (7 μ L, 0.05 mmol, 0.5 eq) and silyl triflate (0.10 mmol) in 0.5 mL of solvent. The solution was frozen in $N_{2(l)}$ and degassed twice before the headspace was filled with H_2 (10 bar) and immediately shaken at r.t. The products were identified by 1H NMR spectroscopy and quantified by relative integration of the R_xSi- 1H NMR signals versus mesitylene Mes as internal standard. For compounds with $R = Et$ and Ph , GC-MS was performed for quantification.

IV. 2. 2. Catalytic hydrogenolysis of Me_3SiOTf with NEt_3 in CD_2Cl_2

The clear colorless CD_2Cl_2 (0.5 mL) solution containing $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (3.5 mg, 10 μmol), NEt_3 (15 μL , 0.11 mmol), Me_3SiOTf (18 μL , 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) was prepared according to the the general procedure and the reaction performed under 10 bar of H_2 for 24 h. The mixture remained clear and colorless. The yield in Me_3SiH was determined by ^1H NMR to be 58 % (Figure PE-60).

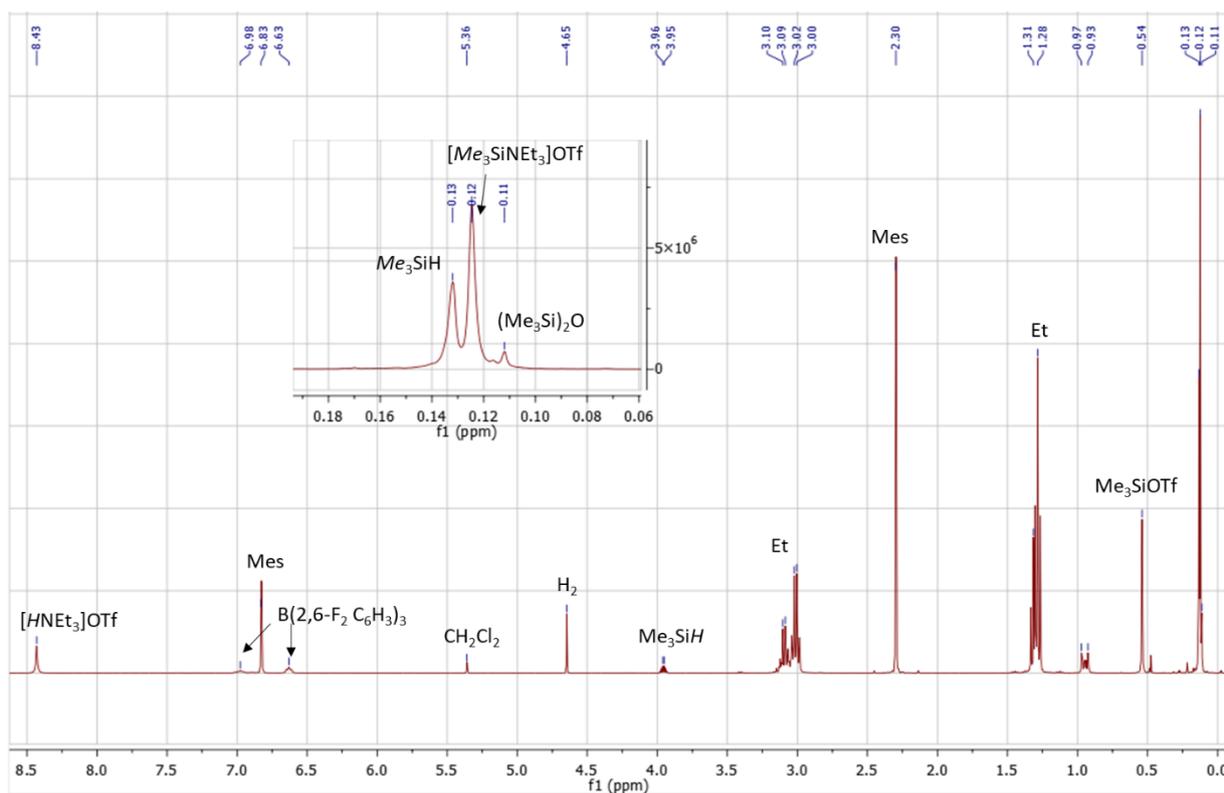


Figure PE-60 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture after 24 h of catalytic run

IV. 2. 3. Catalytic hydrogenolysis of Me_3SiOTf with TMP in CD_2Cl_2

The clear colorless CD_2Cl_2 (0.5 mL) solution containing $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (3.5 mg, 10 μmol), TMP (19 μL , 0.11 mmol), Me_3SiOTf (18 μL , 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) was prepared according to the general procedure and the reaction performed under 10 bar of H_2 for 24 h (the tube was kept without stirring). A white precipitate is formed during the reaction. The yield in Me_3SiH was determined by ^1H NMR to be 92 % (Figure PE-61). The same experiment was run with stirring and did not show increased yield.

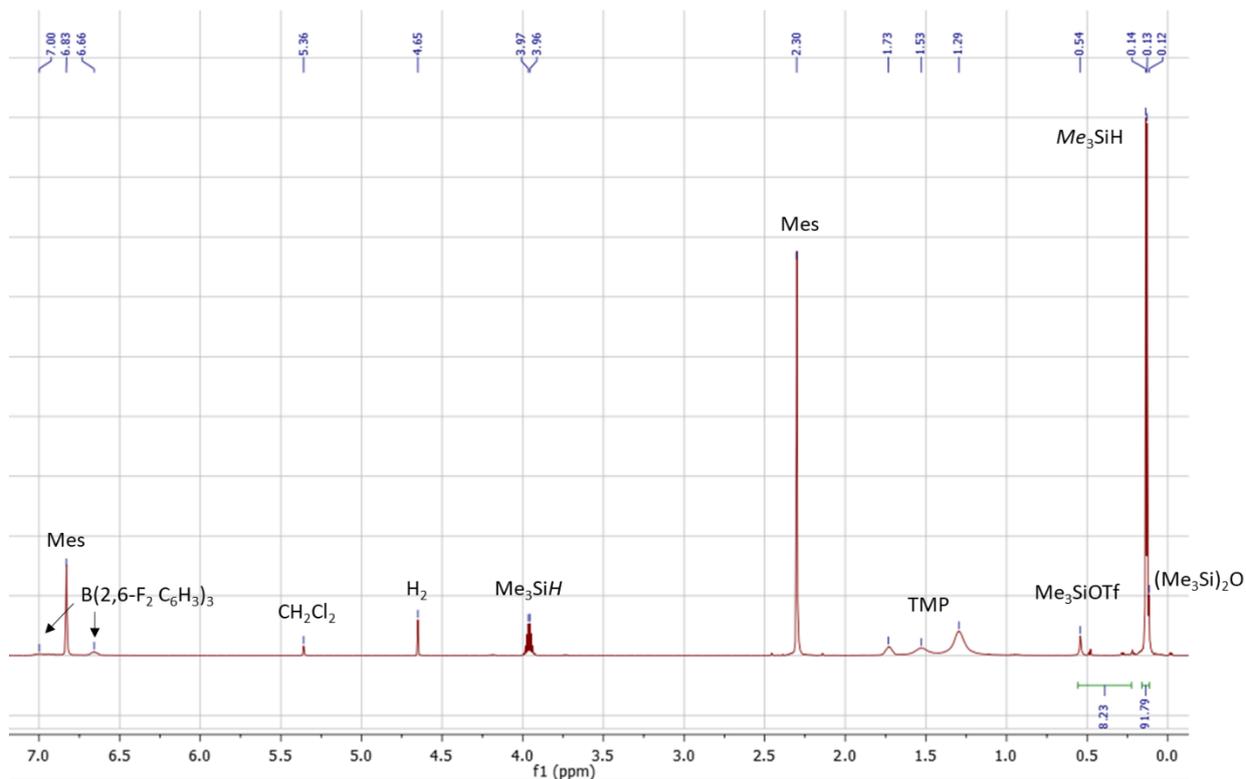


Figure PE-61 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture after 24 h of catalytic run

IV. 2. 4. Catalytic hydrogenolysis of Me_3SiOTf with TMP in C_6D_6

The clear colorless C_6D_6 (0.5 mL) solution containing $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (3.5 mg, 10 μmol), TMP (19 μL , 0.11 mmol), Me_3SiOTf (18 μL , 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) was prepared according to the general procedure and the reaction performed under 10 bar of H_2 . A white precipitate of $[\text{TMPH}]\text{OTf}$ is formed during the reaction. Without stirring and after 3 h, the yield in Me_3SiH was determined by ^1H NMR to be 34 %. The same experiment was carried out with stirring and a NMR yield of 92 % was obtained (Figure PE-62). In the absence of stirring in this solvent, crystals of $[\text{HB}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3][\text{TMPH}]$ were formed (*vide supra*, IV. 3. 1) and it could be detrimental to the catalysis.

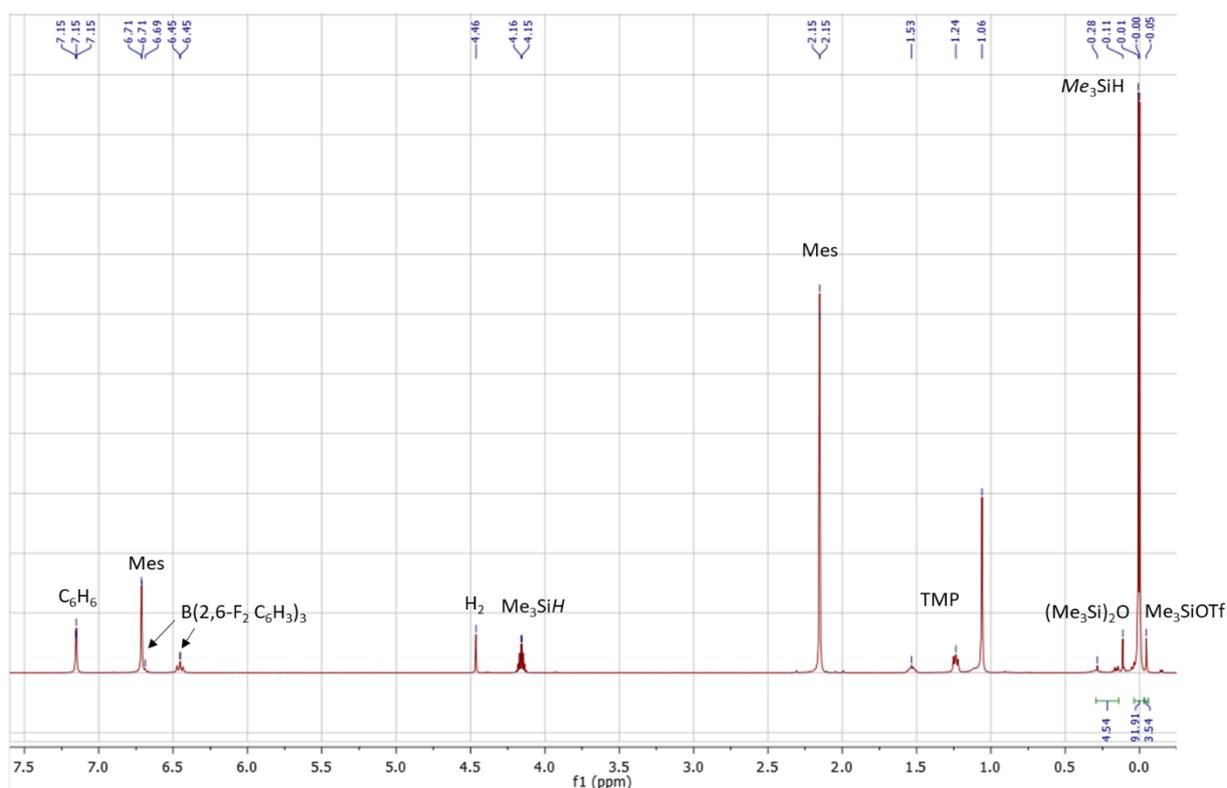


Figure PE-62 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture after 3 h of catalytic run

IV. 2. 5. Catalytic hydrogenolysis of Et_3SiOTf with TMP in C_6D_6

The clear colorless C_6D_6 (0.5 mL) solution containing $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (3.5 mg, 10 μmol), TMP (19 μL , 0.11 mmol), Et_3SiOTf (22 μL , 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) was prepared according to the general procedure and the reaction performed under 10 bar of H_2 for 3 h with stirring. A white precipitate of $[\text{TMPH}]\text{OTf}$ is formed during the reaction. The yield in Et_3SiH was determined by ^1H NMR to be 95 % (Figure PE-63). This yield was confirmed by GC-MS analysis (95 %) (see II. 5 for details).

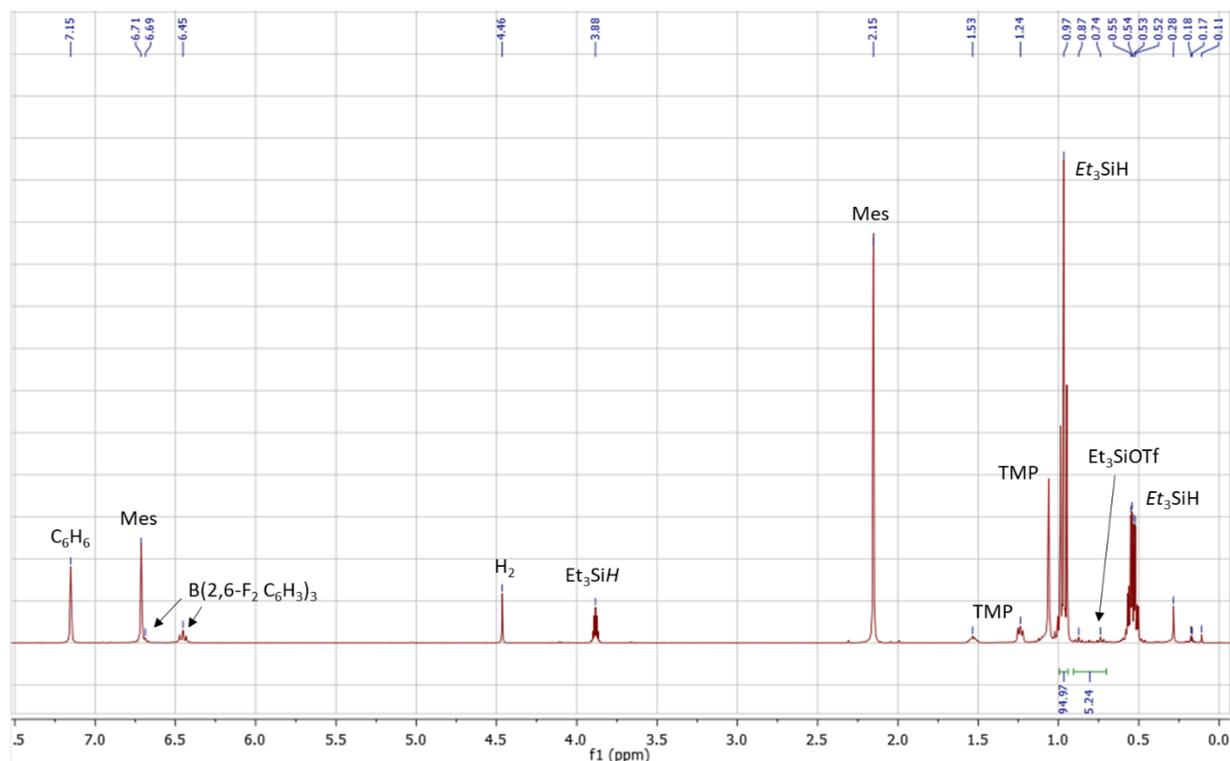


Figure PE-63 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture after 3 h of catalytic run

IV. 2. 6. Catalytic hydrogenolysis of Ph_3SiOTf with TMP in C_6D_6

The clear colorless C_6D_6 (0.5 mL) solution containing $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (3.5 mg, 10 μmol), TMP (19 μL , 0.11 mmol), Ph_3SiOTf (41 mg, 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) was prepared according to the general procedure and the reaction performed at 10 bar of H_2 for 48 h with stirring. A white precipitate of $[\text{TMPH}]\text{OTf}$ is formed during the reaction. The yield in Ph_3SiH was determined by ^1H NMR to be 88 % (Figure PE-64). This yield was confirmed by GC-MS analysis (87 %) (see II. 5 for details).

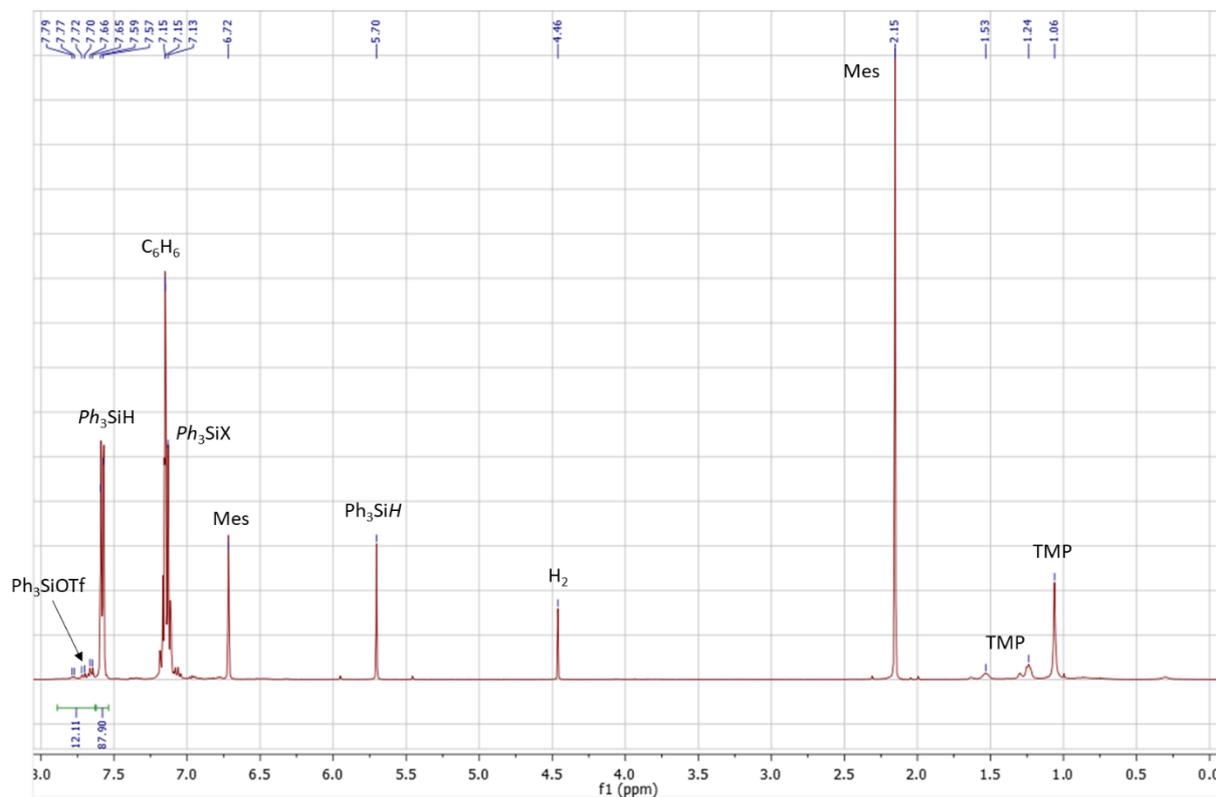


Figure PE-64 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture after 48 h of catalytic run

IV. 2. 8. Catalytic hydrogenolysis of Me₃SiI with TMP in C₆D₆

The clear colorless C₆D₆ (0.5 mL) solution containing B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (3.5 mg, 10 μmol), TMP (19 μL, 0.11 mmol), Me₃SiI (14 μL, 0.10 mmol) and Mes (7 μL, 0.05 mmol) was prepared according to the general procedure and the reaction performed under 10 bar of H₂ for 7 h with stirring. A white precipitate of [TMPH]I was formed during the reaction. The yield in Me₃SiH was determined by ¹H NMR to be 93 % (Figure PE-66).

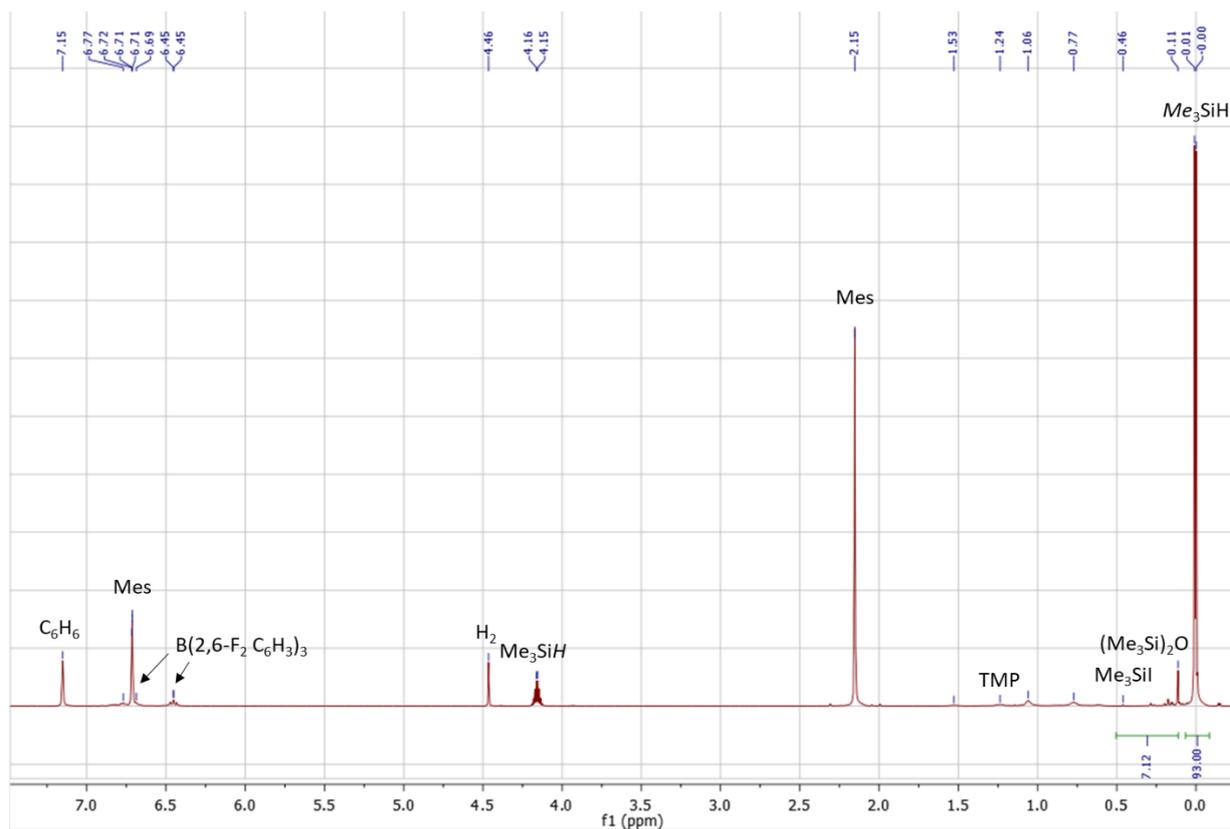


Figure PE-66 ¹H NMR spectrum of the reaction mixture after 7 h of catalytic run

IV. 2. 9. Catalytic hydrogenolysis of Me_3SiBr with TMP in C_6D_6

The clear colorless C_6D_6 (0.5 mL) solution containing $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (3.5 mg, 10 μmol), TMP (19 μL , 0.11 mmol), Me_3SiBr (13 μL , 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) was prepared according to the general procedure and the reaction performed under 10 bar of H_2 for 16 h with stirring. A white precipitate of $[\text{TMPH}]\text{Br}$ is formed during the reaction. The yield in Me_3SiH was determined by ^1H NMR to be 73 % (Figure PE-67).

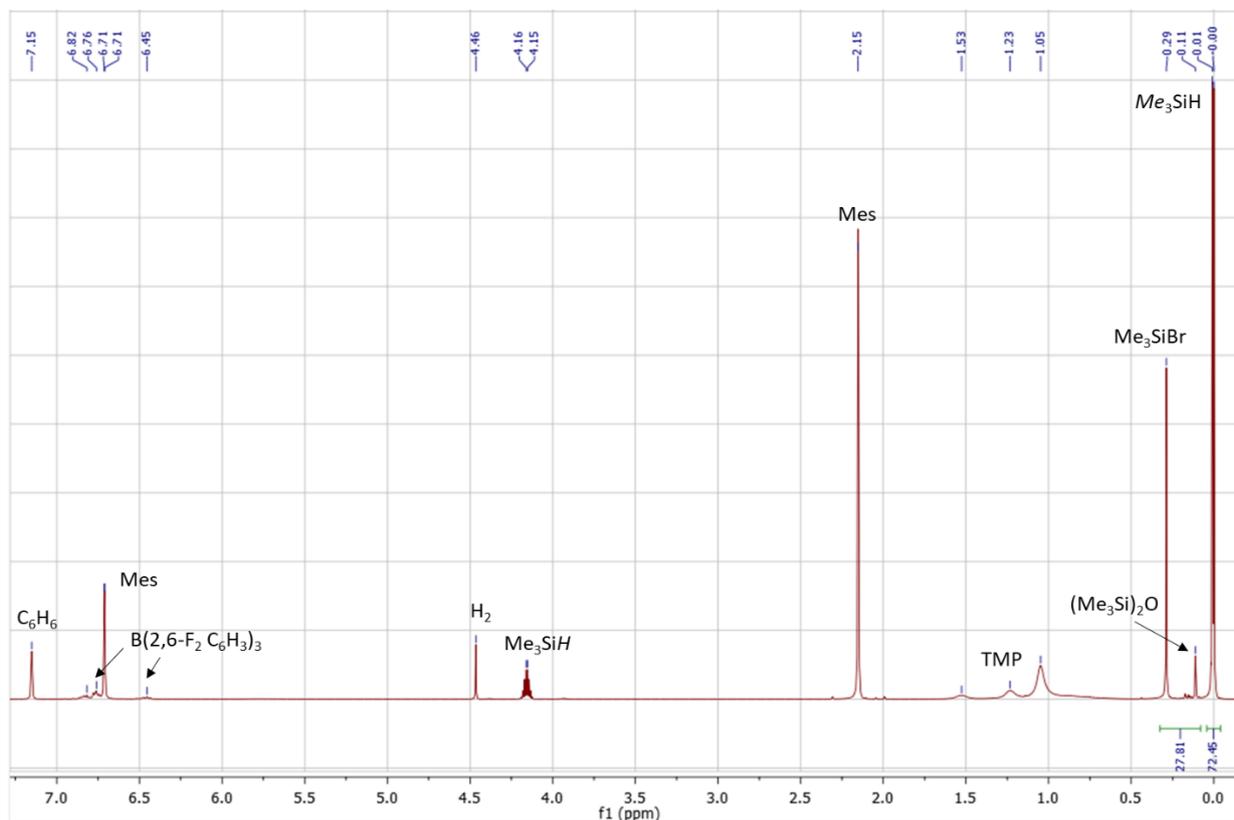


Figure PE-67 ^1H NMR spectrum of the reaction mixture after 16 h of catalytic run

IV. 3. Stoichiometric reactions

IV. 3. 1. Reaction of $B(2,6-F_2-C_6H_3)_3$ with TMP under 10 bar of H_2

In the glovebox, a *New Era* NMR tube was charged with $B(2,6-F_2-C_6H_3)_3$ (11.5 mg, 30 μ mol) and TMP (5 μ L, 30 μ mol) in C_6D_6 . The clear colorless solution was frozen in $N_{2(l)}$ and degassed twice before the headspace was filled with H_2 (10 bar) and sealed for 16 h with stirring at r.t. The yield in $[HB(2,6-F_2-C_6H_3)_3][TMPH]$ was determined by 1H NMR to be 90 % (Figure PE-68). NMR data are in agreement with the previously published data.^[52,53] When conducted without stirring, this reaction gives single crystals of $[HB(2,6-F_2-C_6H_3)_3][TMPH]$ which corresponds to the XRD characterization already reported.^[53]

1H NMR (400 MHz, C_6D_6) = 6.86-6.81 (m, 3H, $p-H_{Ar}$), 6.78-6.74 (m, 6H, $m-H_{Ar}$), 5.51 (br s, 2H, NH_2^+), 3.89 (br q, $J_{B-H} = 78.6$ Hz, 1H, BH), 1.07-0.94 (br m, 6H, CH_2), 0.86 (s, 12H, CH_3).

1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) = 7.04-6.97 (m, 3H, $p-H_{Ar}$), 6.68-6.64 (m, 6H, $m-H_{Ar}$), 5.79 (br s, 2H, NH_2^+), 3.50 (br q, $J_{B-H} = 78.6$ Hz, 1H, BH-), 1.81-1.70 (m, 2H, CH_2), 1.67-1.64 (m, 4H, CH_2), 1.37 (s, 12H, CH_3).

$^{11}B\{^1H\}$ NMR (128 MHz, CD_2Cl_2) = -23.6

$^{19}F\{^1H\}$ NMR (376 MHz, CD_2Cl_2) = -102.3

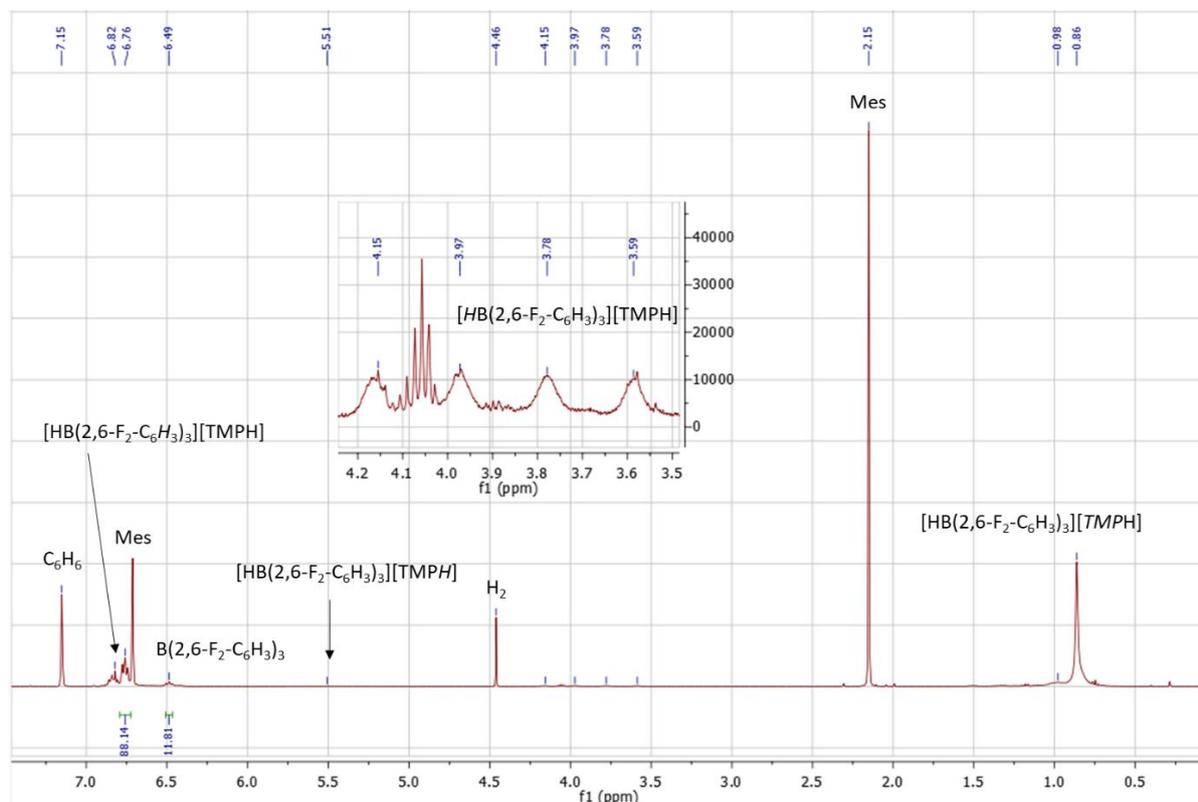


Figure PE-68 1H NMR spectrum of the mixture after 16 h of reaction in C_6D_6

IV. 3. 2. Reaction of $[\text{HB}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3][\text{TMPH}]$ with Me_3SiOTf

In the glovebox, Me_3SiOTf (4 μL , 20 μmol , 0.7 eq) was added to the previous mixture (*vide supra*, IV. 3. 1) and immediately shaken at r.t. A white precipitate is immediately formed and, after 5 min, the yield in Me_3SiH was determined by ^1H NMR to be 93 % (Figure PE-69).

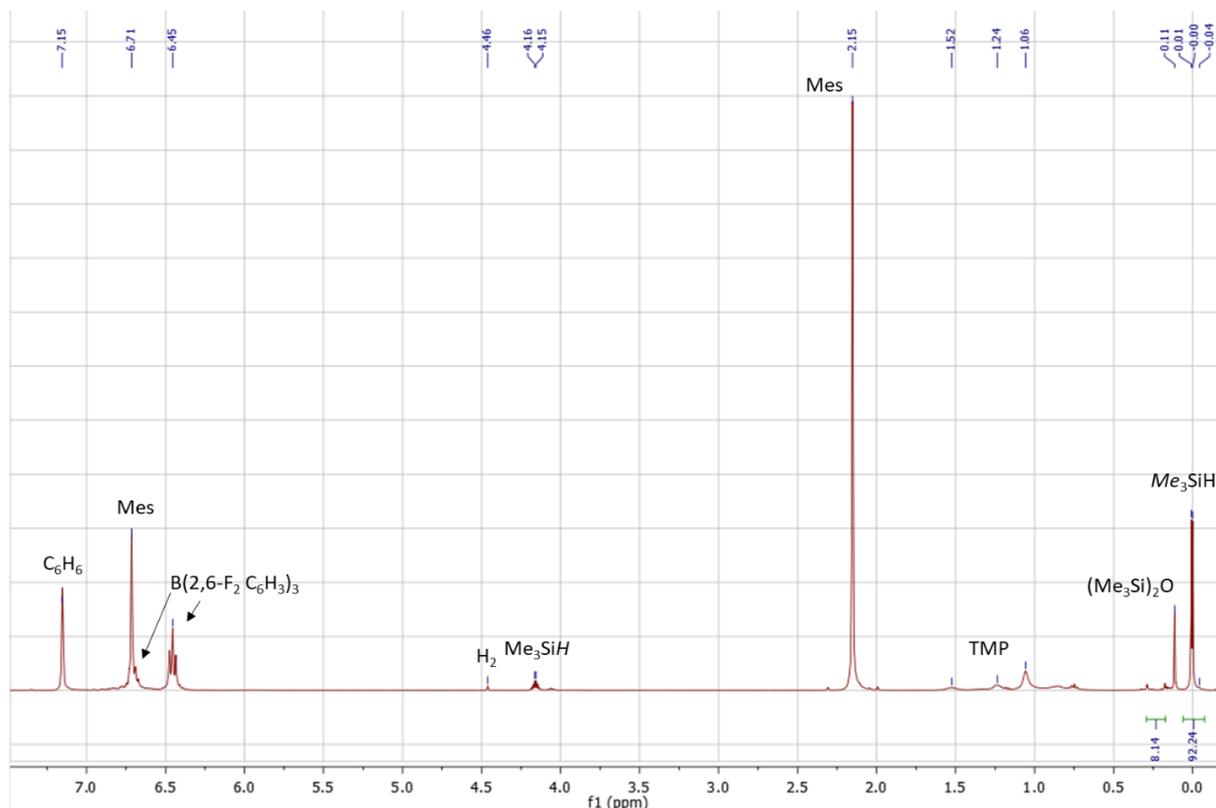


Figure PE-69 ^1H NMR spectrum of the mixture after 5 min of reaction

IV. 4. Kinetic studies

IV. 4. 1. Determination of catalyst order

The Burés method,^[54] based on time-scale normalization, has been used to determine the catalyst order. Different catalytic charges (1, 2, 5 and 10 mol%) were used and the concentration in silyl triflate Me_3SiOTf is plotted against $t[\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3]^n$ where n is the partial order in borane catalyst, t is the time (in second) and concentrations are in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figure PE-70). An overlap of the curves means that the order n is found.

General procedure: In the glovebox, a New Era NMR tube was charged with $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (1, 2, 5 or 10 μmol), TMP (19 μL , 0.11 mmol, 1.1 eq), Mes (7 μL , 0.05 mmol, 0.05 eq) and Me_3SiOTf (18 μL , 0.10 mmol) in CD_2Cl_2 (0.5 mL). The solution was degassed twice by freeze-pump-thaw cycles before the headspace was filled with H_2 (10 bar) and immediately shaken. The concentration

in Me_3SiOTf was quantified by ^1H NMR spectroscopy by relative integration of the Me_3Si - NMR signals versus mesitylene as internal standard.

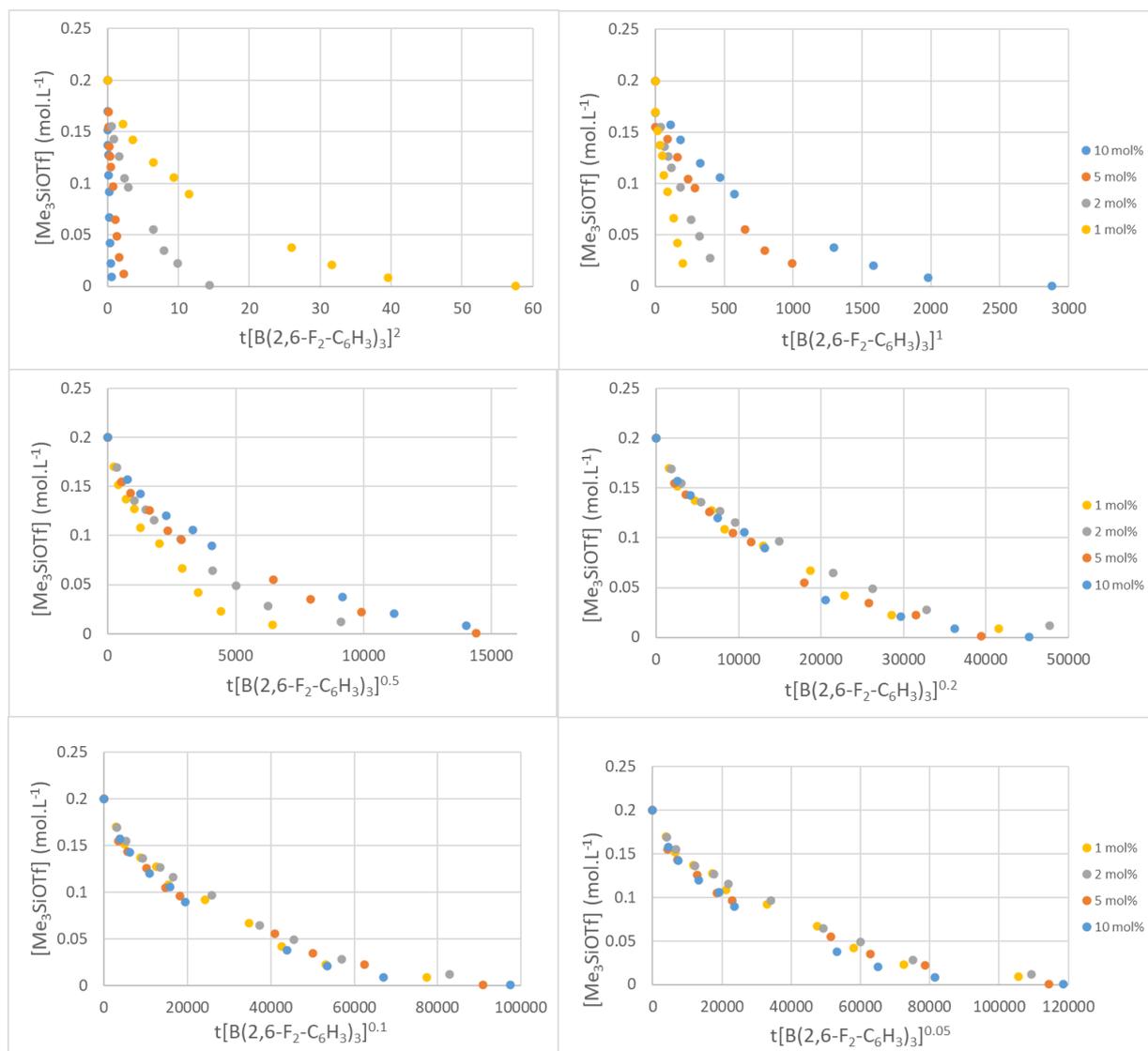


Figure PE-70 Determination of the catalyst order by Burés method. The different catalyst loading are in yellow (1 mol%), grey (2 mol%), orange (5 mol%) and blue (10 mol%), the concentrations are in mol.L^{-1} and t in seconds.

The best overlap of all the curves is obtained with $n=0.1$ (other hypothesis: $n= \{2 ; 1 ; 0.5 ; 0.2 ; 0.05\}$) which reveal a complex partial order in catalyst (Figure PE-70).

IV. 4. 2. Determination of reagents orders

The same method can be applied for the determination of partial orders in reagent.^[55] An estimation for the partial order of 0 in Me_3SiOTf and 1 in TMP were found. These partial orders have been then confirmed by linearization of the concentration profiles (Figure PE-71).

General procedure: In the glovebox, a *New Era* NMR tube was charged with $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (10 μmol), TMP (17 or 34 μL , 0.10 or 0.20 mmol), Mes (7 μL , 0.05 mmol) and Me_3SiOTf (18 or

36 μL , 0.10 or 0.20 mmol) in 0.5 mL of CD_2Cl_2 . The solution was frozen in $\text{N}_2(l)$ and degassed twice before the headspace was filled with H_2 (10 bar) and immediately shaken. The yield in Me_3SiOTf and TMP was quantified by ^1H NMR spectroscopy by relative integration of the $\text{Me}_3\text{Si-}$ or Me NMR signals versus mesitylene as internal standard.

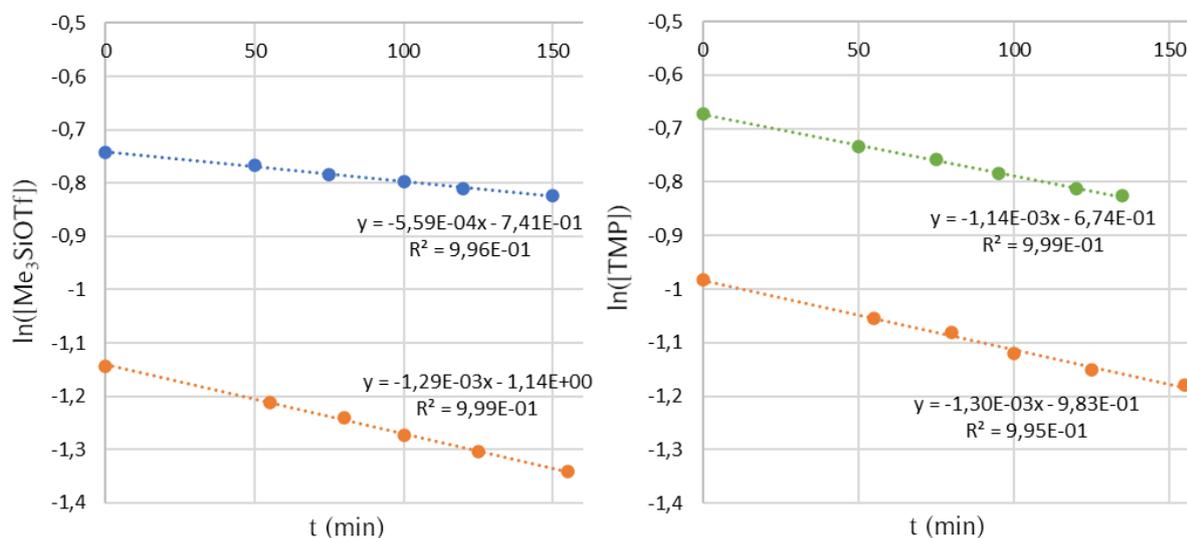


Figure PE-71 Logarithmic linearizations of Me_3SiOTf and TMP concentration profiles. Data series blue: $[\text{Me}_3\text{SiOTf}]_0 = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$ and $[\text{TMP}]_0 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$, orange: $[\text{Me}_3\text{SiOTf}]_0 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ and $[\text{TMP}]_0 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ and green: $[\text{Me}_3\text{SiOTf}]_0 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ and $[\text{TMP}]_0 = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$. Linear regressions are shown in dotted lines.

Determination of the partial order in TMP:

$$\frac{1.29}{0.56} \approx \left(\frac{0.2}{0.1}\right)^1$$

The reaction presents first order in TMP reagent.

Determination of the partial order in Me_3SiOTf :

$$\frac{1.30}{1.14} \approx \left(\frac{0.2}{0.1}\right)^0$$

The reaction presents zero order in Me_3SiOTf reagent.

IV. 5. Crystallographic data

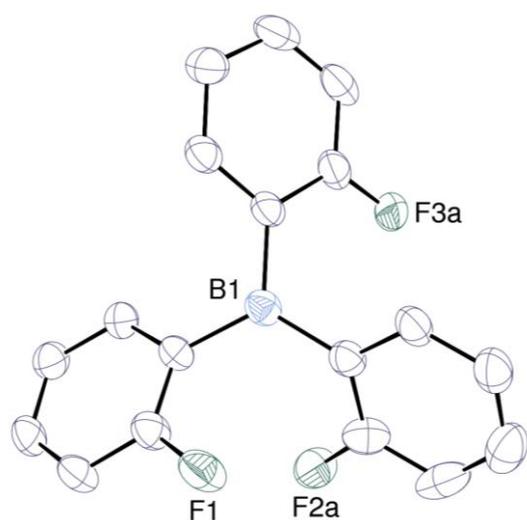


Figure PE-72 ORTEP view of $B(2-F-C_6H_4)_3$. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level and hydrogen atoms omitted. Only one position of the disordered fluorine atoms is shown

Table PE-8 Crystal data and structure refinement details

$B(2-F-C_6H_4)_3$	
chemical formula	$C_{18}H_{12}BF_3$
M (g mol ⁻¹)	296.09
cryst syst	orthorhombic
space group	$Pna2_1$
a (Å)	10.7446(10)
b (Å)	16.8843(16)
c (Å)	7.8385(7)
V (Å ³)	1422.0(2)
Z	4
reflns collcd	34942
indep reflns	2700
R_{int}	0.047
params refined	220
R_1	0.038
wR_2	0.086
$\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	-0.20
$\Delta\rho_{max}$ (e Å ⁻³)	0.30

IV. 6. Computational details

All the calculations were carried out using the Gaussian16 suite of codes.^[13] The hybrid functional M06-2X^[47] was used with Grimme's D3^[15] empirical dispersion. The 6-311+G(d,p) basis set was used for all atoms.^[20-27] The effects of the solvation by benzene were included in the energy calculations using the SMD model through single point calculations on the gas-phase optimized geometry.^[37]

V. Experimental part of Chapter V

V. 1. Synthesis of boranes

The diarylborane Mes₂BH was synthesized by Aurélien Adenot (warmly thanked) from Mes₂BF and LiAlH₄ according to the literature procedure.^[56] This borane was synthesized from commercial BF₃·OEt₂ and the corresponding Grignard reagents MesMgBr (provided by Lidie Rousseau who is warmly thanked) according to literature procedure.^[57] The dialkylborane Cy₂BH was synthesized from commercial BH₃·SMe₂ and cyclohexene according to the literature procedure.^[58]

V. 2. Catalytic hydrogenolysis of silyl chlorides

V. 2. 1. General procedure

In the glovebox, a *New Era* NMR tube was charged with the borane catalyst (10 μmol, 10 mol%), the base (0.11 mmol, 1.1 eq), Mes (7 μL, 0.05 mmol, 0.5 eq) and silyl chloride (0.10 mmol) in 0.5 mL of solvent. The solution was frozen in N₂(l) and degassed twice before the headspace was filled with H₂ (10 bar) and immediately shaken at r.t. The products were identified by ¹H NMR spectroscopy and quantified by relative integration of the R_xSi– ¹H NMR signals versus mesitylene Mes as internal standard.

V. 2. 2. Catalytic hydrogenolysis of Me_3SiCl with BTTP

The clear pale-yellow CD_2Cl_2 (0.5 mL) solution containing Cy_2BCl (10 μL , 10 μmol), BTTP (34 μL , 0.11 mmol), Me_3SiCl (13 μL , 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) was prepared according to the general procedure and the reaction performed under 10 bar of H_2 for 24 h. The mixture remained clear and pale-yellow. The yield in Me_3SiH was determined by ^1H NMR to be 92 % (Figure PE-73).

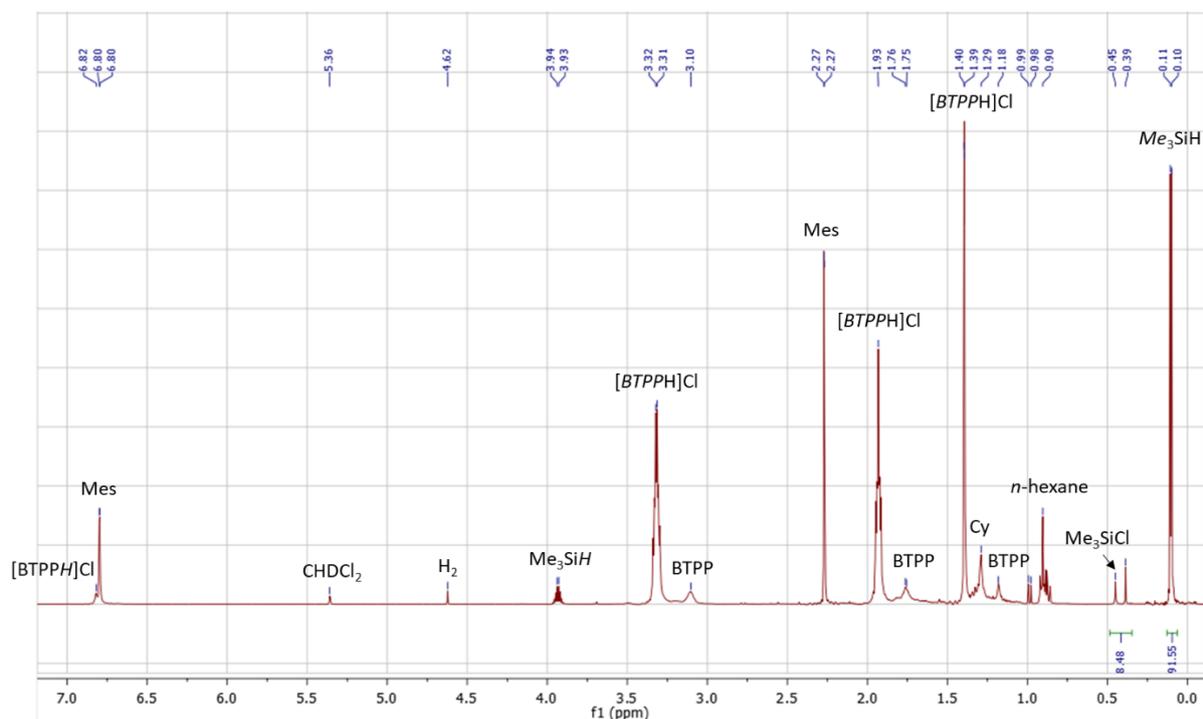


Figure PE-73 ^1H NMR spectrum of the mixture after 24 h of reaction

V. 2. 3. Catalytic hydrogenolysis of Et_3SiCl with BTPP

The clear pale-yellow CD_2Cl_2 (0.5 mL) solution containing Cy_2BCl (10 μL , 10 μmol), BTPP (34 μL , 0.11 mmol), Et_3SiCl (16.5 μL , 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) was prepared according to the general procedure and the reaction performed under 10 bar of H_2 for 48 h. The mixture remained clear and pale-yellow. The yield in Et_3SiH was determined by ^1H NMR to be 84 % (Figure PE-74).

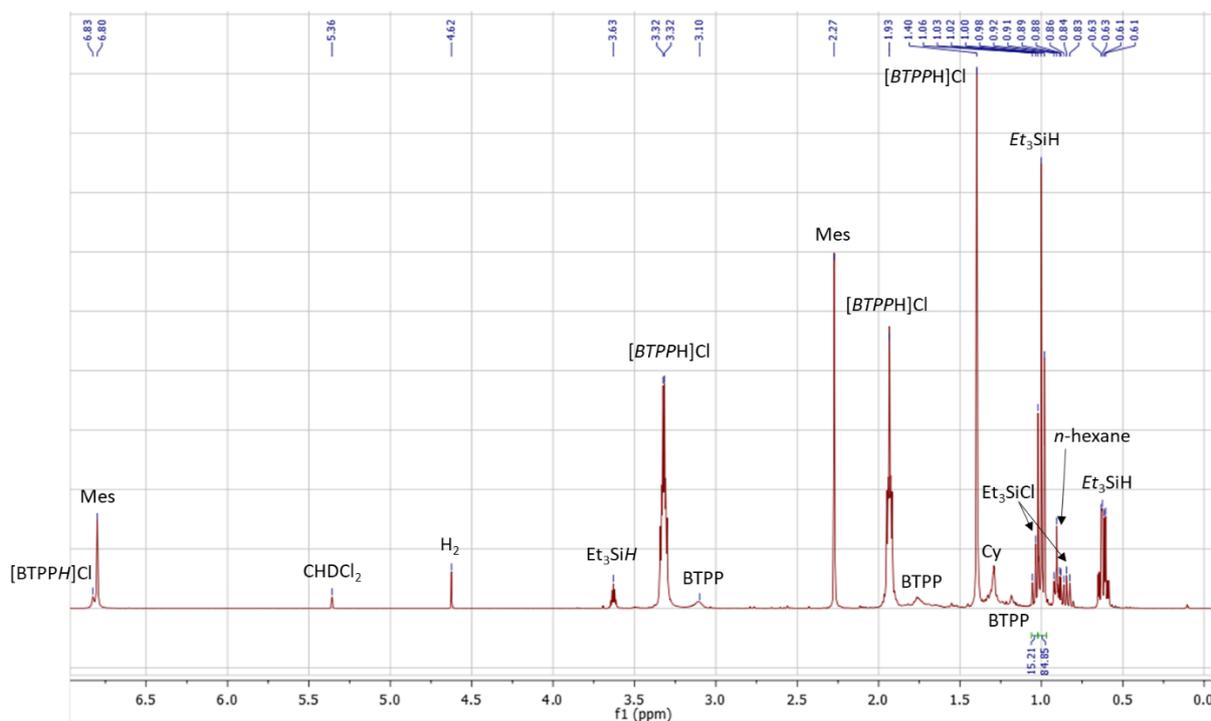


Figure PE-74 ^1H NMR spectrum of the mixture after 48 h of reaction

V. 2. 4. Catalytic hydrogenolysis of Ph_3SiCl with BTPP

The clear pale-yellow CD_2Cl_2 (0.5 mL) solution containing Cy_2BCl (10 μL , 10 μmol), BTPP (34 μL , 0.11 mmol), Ph_3SiCl (29.5 mg, 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) was prepared according to the general procedure and the reaction performed under 10 bar of H_2 for 48 h. The mixture remained clear and pale-yellow. The yield in Ph_3SiH was determined by ^1H NMR to be 86 % (Figure PE-75).

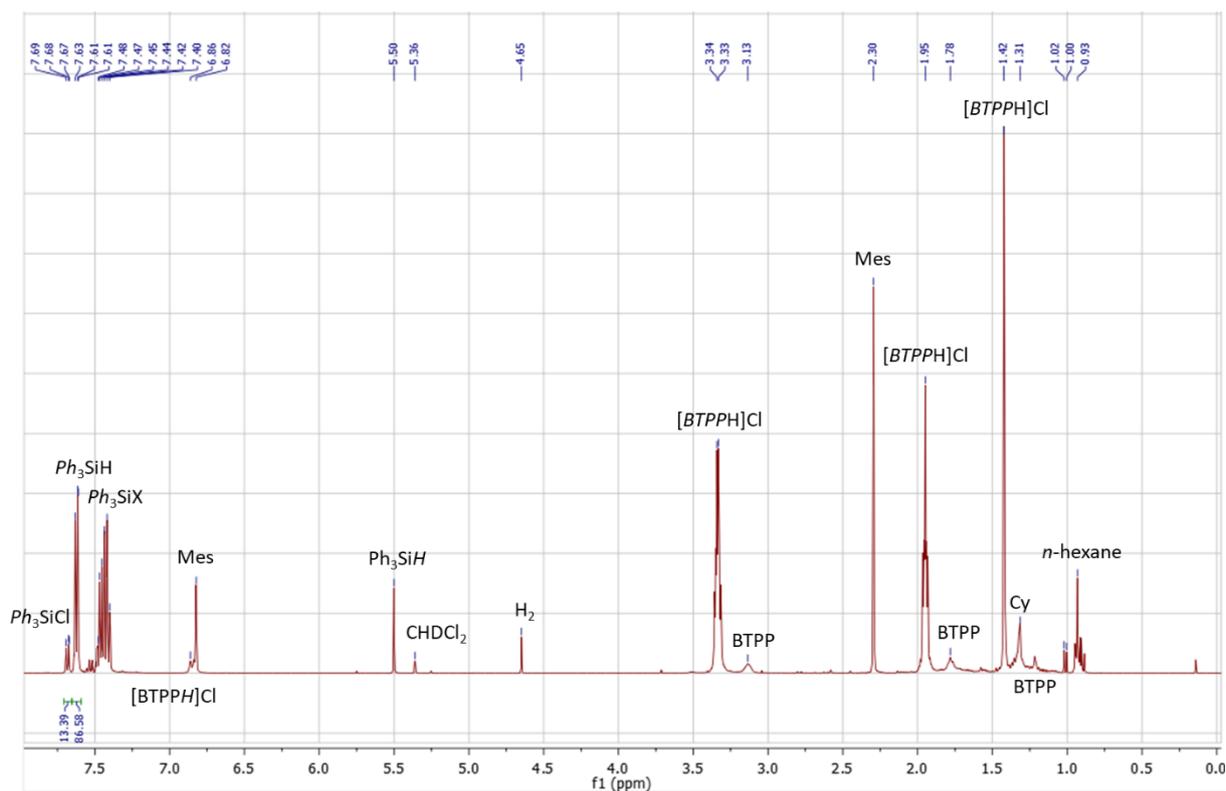


Figure PE-75 ^1H NMR spectrum of the mixture after 48 h of reaction

V. 2. 5. Catalytic hydrogenolysis of Me_2SiCl_2 with BTPP

The clear pale-yellow CD_2Cl_2 (0.5 mL) solution containing Cy_2BCl (10 μL , 10 μmol), BTPP (34 μL , 0.11 mmol), Me_2SiCl_2 (12 μL , 0.10 mmol) and Mes (7 μL , 0.05 mmol) was prepared according to the general procedure and the reaction performed under 10 bar of H_2 for 300 h. The mixture remained clear and pale-yellow. The yield in Me_2SiHCl was determined by ^1H NMR to be 59 % (Figure PE-76). The same reaction but conducted with 2.2 eq of BTPP leads to a yield in Me_2SiHCl of 48 % in 72 h.

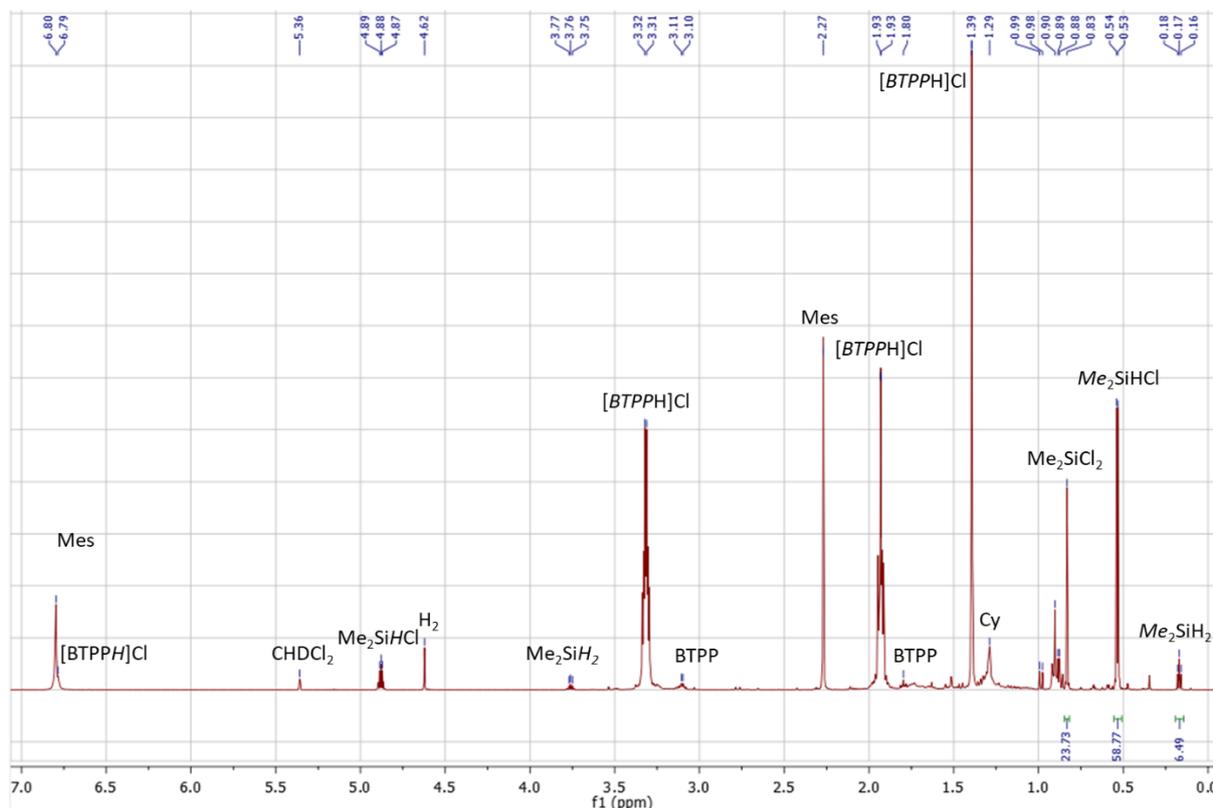


Figure PE-76 ^1H NMR spectrum of the mixture after 300 h of reaction

V. 3. Stoichiometric reactions

V. 3. 1. Reaction of Cy_2BCl with BTTP under 10 bar of H_2

The clear pale-yellow CD_2Cl_2 (0.5 mL) solution containing Cy_2BCl (100 μL , 0.10 mol), BTTP (34 μL , 0.11 mmol) was prepared in a *New Era* NMR tube in glovebox (Figure PE-77) and the reaction performed under 10 bar of H_2 for 18 h (Figure PE-78). The solvents have been evaporated under vacuum. The residual solid was washed in glovebox with cold Et_2O (kept at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min, 2 x 1 mL) to give Cy_2BH as a white solid in 53 % yield (53 μmol , 9.5 mg). This product was dissolved in $\text{THF-}d_8$ and the spectroscopic data are in agreement with those reported in the literature.^[58]

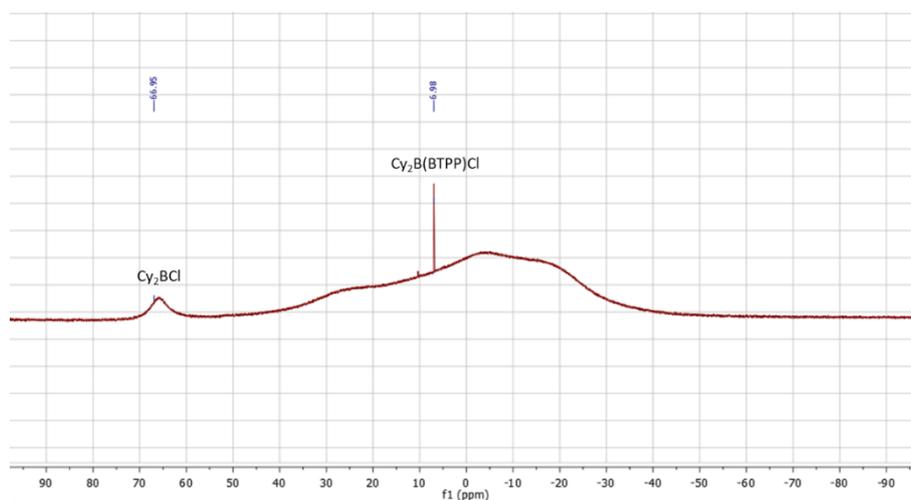


Figure PE-77 ^{11}B NMR spectrum of the starting mixture (without H_2)

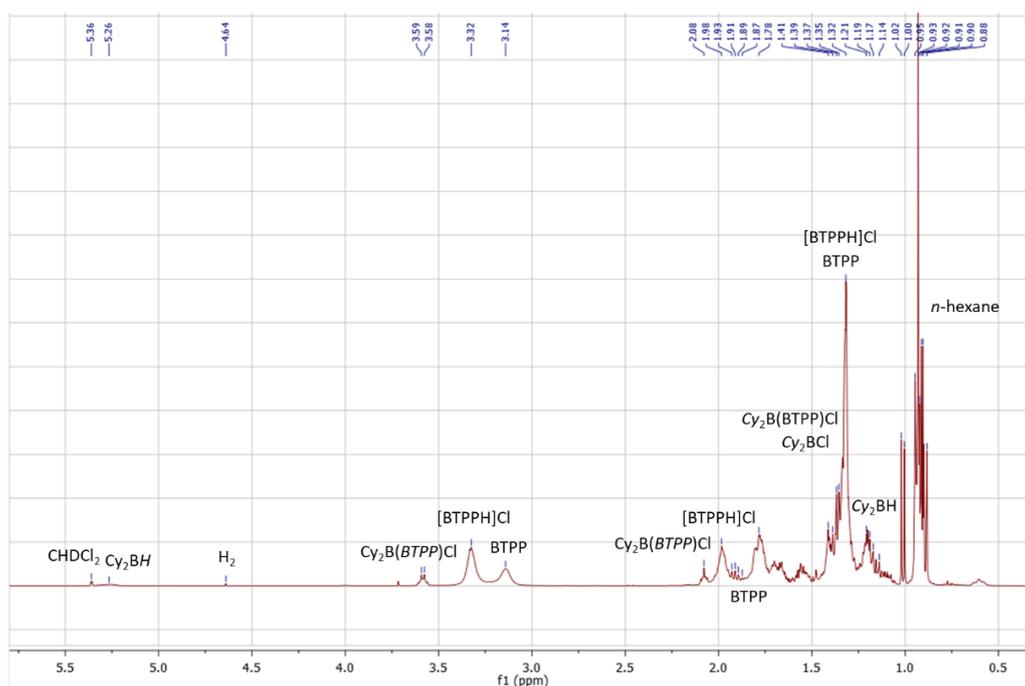


Figure PE-78 ^1H NMR spectrum of the crude mixture after 18 h of reaction

V. 3. 2. Reaction of Cy_2BH with Me_3SiCl and BTTP

The white suspension (due to the poor solubility of $[Cy_2BH]_2$ of CD_2Cl_2 (0.5 mL) solution containing Cy_2BH (18 mg, 10 μ mol), BTTP (34 μ L, 0.11 mmol), Me_3SiCl (13 μ L, 0.10 mmol) and Mes (7 μ L, 0.05 mmol) was prepared in *J. Young* NMR tube in glovebox. The reaction was performed at r.t. for 48 h with stirring. The white suspension remained. The yield in Me_3SiH was determined by 1H NMR to be 33 % (Figure PE-79).

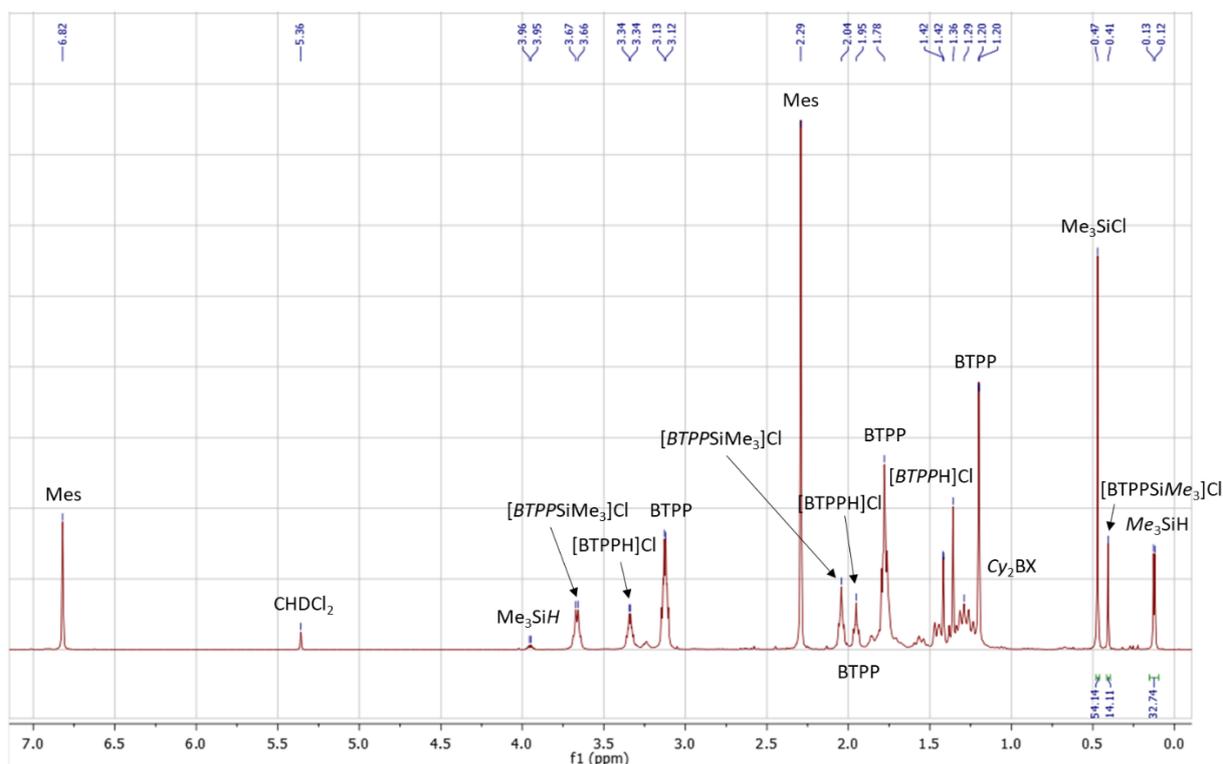


Figure PE-79 1H NMR spectrum of the reaction mixture after 48 h

V. 4. Crystallographic data

Table PE-9 Crystal data and structure refinement details

	[P ^t BuH][Ph ₃ BCl]	[P ^t BuH]Cl
chemical formula	C ₃₄ H ₄₉ BClN ₄ P	C ₁₀ H ₂₈ ClN ₄ P
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	591.00	270.78
cryst syst	orthorhombic	orthorhombic
space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>F</i> dd2
<i>a</i> (Å)	9.2794(4)	26.102(2)
<i>b</i> (Å)	11.4491(5)	30.973(3)
<i>c</i> (Å)	31.5684(13)	7.6397(6)
<i>V</i> (Å ³)	3353.9(2)	6176.4(9)
<i>Z</i>	4	16
<i>D</i> _c (g.cm ⁻³)	1.170	1.165
reflns collcd	247220	100765
indep reflns	8307	2947
<i>R</i> _{int}	0.074	0.069
params refined	384	158
<i>R</i> ₁	0.027	0.057
<i>wR</i> ₂	0.071	0.132
<i>S</i>	1.059	1.169
Δρ _{min} (e Å ⁻³)	-0.24	-0.44
Δρ _{max} (e Å ⁻³)	0.23	0.76

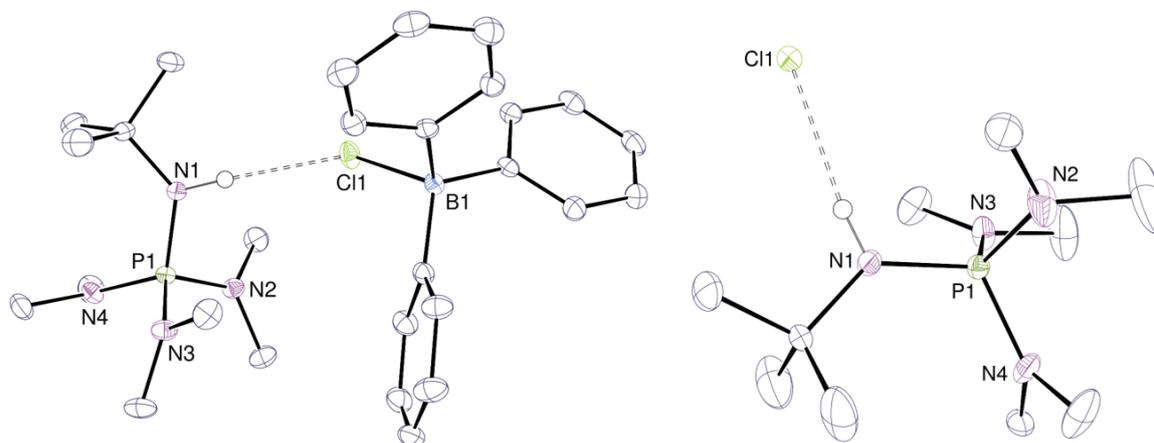


Figure PE-80 ORTEP views of [P^tBuH][Ph₃BCl] and [P^tBuH]Cl with displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level and carbon-bound hydrogen atoms omitted. The hydrogen bonds are shown as dashed line

V. 5. Computational details

All the calculations were carried out using the Gaussian16 suite of codes.^[13] The hybrid functional M06-2X^[47] was used with Grimme's D3^[15] empirical dispersion. The 6-311+G(d,p) basis set was used for all atoms.^[20-27] The effects of the solvation by dichloromethane were included in the energy calculations using the SMD model through single point calculations on the gas-phase optimized geometry.^[37]

VI. Experimental part of Chapter VI

VI. 1. Synthesis of starting reagents and complexes

The ruthenium(II) complexes $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{CO})]\text{PF}_6$ and $[\text{RuH}(\text{bpy})_2(\text{CO})]\text{PF}_6$ were synthesized by Alexia Olehier (which is warmly thanked) according to literature procedures^[59,60] from commercial $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, NH_4PF_6 and NaBH_4 . The guanidinium $[\text{TBDH}_2]\text{Cl}$ or $[\text{BTMGH}]\text{Cl}$ were synthesized from commercial TBDH or BTMG and $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (in dichloromethane).

VI. 2. Cyclic voltammetry

The three electrodes cell (VC-4) used for CV was purchased from *BioLogic* (Figure PE-81). The experiments were carried out in this two-compartment cell (VC-4) in glovebox at r.t. The working electrode was a 3 mm-diameter glassy carbon disk carefully polished using diamond paste (1 μm), ultrasonically rinsed in absolute ethanol and dried before use. The counter-electrode was a platinum wire and the reference electrode was a non-aqueous AgNO_3 (0.1M)/Ag electrode. All experiments were carried out in glovebox at r.t. Cyclic voltamograms were obtained by use of a *Princeton Applied Research* potentiostat (PARSTAT 3000A). Ohmic drop was compensated (if necessary) using the positive feedback compensation implemented in the instrument. The potential was referred to the potential of the ferrocene couple by adding ferrocene (Fc) at the end of the CV. This potential was then corrected from Fc^+/Fc to ECS using conversion constants reported in the literature.^[61]



Figure PE-81 VC-4 cell with, from left to right glassy carbon electrode (WE), silver non-aqueous reference electrode (RE) and platinum wire (CE)

VI. 3. Preparative scale electrolysis

The bulk electrolysis two-compartment cell was purchased from *Redox.me* (Figure PE-82). Electrolyses were performed using a *Princeton Applied Research* potentiostat (PARSTAT 3000A). The experiments were carried out in a two-compartment cell in glovebox at r.t. with a reticulated glassy carbon (the volume of the solution was 30 mL and active surface area was $\approx 80 \text{ cm}^2$). The reference electrode was an non-aqueous AgNO_3 (0.1M)/Ag electrode and the counter electrode was a platinum wire in a bridge separated from the cathodic compartment by a glass frit, containing 0.1 M of supporting electrolyte.

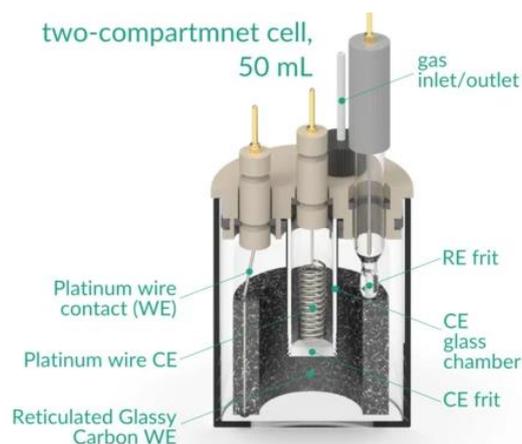


Figure PE-82 Bulk electrolysis two-compartment cell (50 mL) from Redox.me

VI. 4. Spectroscopic characterizations

Preparative scale electrolysis at $-1,89$ V vs. ECS of MeCN solution (30 mL) containing $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{CO})]\text{PF}_6$ (93 mg, 0.15 mmol, 5 mM), $[\text{BTMGH}]\text{Cl}$ (621 mg, 3 mmol, 0,1 M), Me_3SiCl (380 μL , 3 mmol, 0,1 M) and ${}^n\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ (1.026 g, 3 mmol, 0.1 M) have been carried out for 1 h at r.t. A fraction of 100 μL of the reaction mixture was collected and diluted in 0.5 mL of C_6D_6 in *J. Young* tube for ${}^1\text{H}$ NMR analysis (Figure PE-83). A second fraction of 100 μL was taken after 2 h and was analyzed using the same method. The corresponding ${}^1\text{H}$ NMR spectrum has shown no significant change.

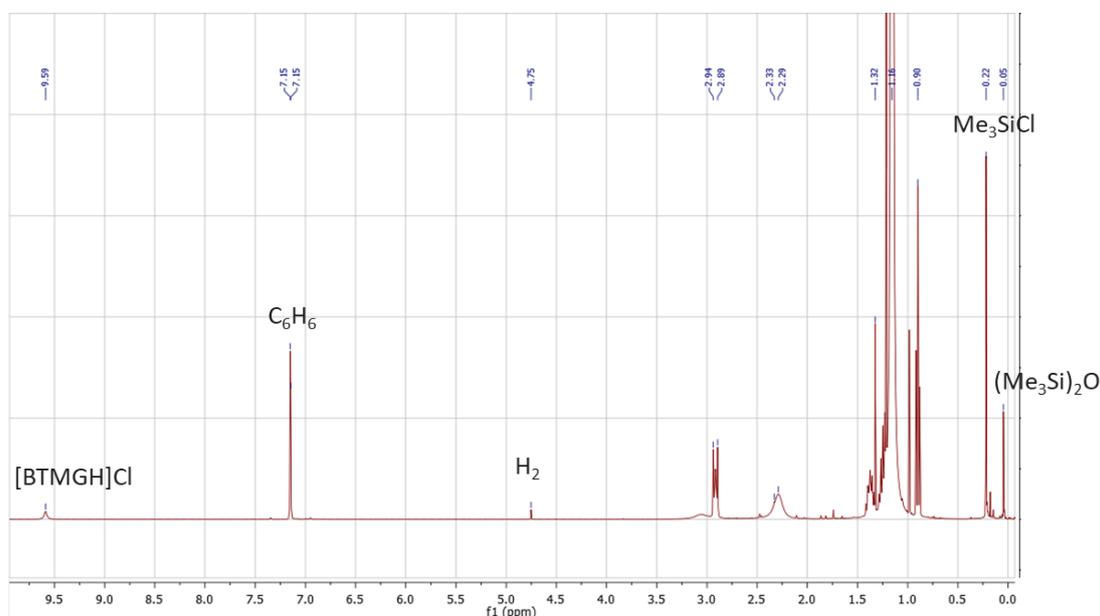


Figure PE-83 ${}^1\text{H}$ NMR spectrum of the reaction mixture after 1 h of electrolysis

VII. References

- [1] Hooft, R. W. W. COLLECT, Nonius BV Delft, The Netherlands, **1998**.
- [2] Bruker AXS. APEX3. Version 2019.1-0. Madison, Wisconsin, USA, **2019**.
- [3] Bruker Nano, Inc. SAINT. Version 8.40A. Madison, Wisconsin, USA, **2019**.
- [4] Z. Otwinowski, W. Minor, in *Methods Enzymol.*, Elsevier, **1997**, pp. 307–326.
- [5] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3.
- [6] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **2015**, *71*, 3.
- [7] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3.
- [8] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281.
- [9] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849.
- [10] I. Göttker-Schnetmann, P. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804.
- [11] M. Schmeißer, P. Sartori, B. Lippsmeier, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 868.
- [12] I. Göttker-Schnetmann, P. S. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2004**, *23*, 1766.
- [13] Gaussian 16 Rev C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016., **2016**.
- [14] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [15] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [16] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [17] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [18] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [19] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [20] R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206.
- [21] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- [22] M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 511.
- [23] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 11.
- [24] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033.
- [25] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377.
- [26] K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062.
- [27] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [28] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223.
- [29] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 976.
- [30] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209.

- [31] J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016.
- [32] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [33] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.
- [34] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [35] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- [36] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163.
- [37] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.
- [38] T. T. Metsänen, P. Hrobárik, H. F. T. Klare, M. Kaupp, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6912.
- [39] F. Neese, Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [40] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 214110.
- [41] O. A. Vydrov, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 244103.
- [42] W. Hujo, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3866.
- [43] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 587.
- [44] Y.-Q. Zou, N. von Wolff, A. Anaby, Y. Xie, D. Milstein, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 415.
- [45] M. A. Iron, T. Janes, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 3761.
- [46] T. T. Metsänen, P. Hrobárik, H. F. T. Klare, M. Kaupp, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6912.
- [47] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [48] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029.
- [49] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- [50] D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 74.
- [51] D. J. Parks, R. E. von H. Spence, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 809.
- [52] L. Greb, C.-G. Daniliuc, K. Bergander, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5876.
- [53] V. Morozova, P. Mayer, G. Berionni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14508.
- [54] J. Burés, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2028.
- [55] J. Burés, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16084.
- [56] A. Pelter, S. Singaram, H. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1433.
- [57] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847.
- [58] A. Abiko, *Org. Synth.* **2002**, *79*, 103.
- [59] B. P. Sullivan, J. V. Caspar, T. J. Meyer, S. Johnson, *Organometallics* **1984**, *3*, 1241.
- [60] J. M. Kelly, J. G. Vos, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 628.
- [61] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *298*, 97.

Titre : Nouvelles voies de synthèse catalytique d'hydrosilanes à partir de réducteurs renouvelables

Mots clés : hydrosilanes, H₂, catalyse homogène, électrocatalyse, mécanismes réactionnels, calculs DFT.

Résumé : L'utilisation massive de ressources fossiles telles que le charbon ou le pétrole provoque, outre l'appauvrissement de ces ressources, de fortes émissions de CO₂ anthropogéniques. Pour évoluer vers une société durable et plus respectueuse de l'environnement, une stratégie d'économie circulaire est indispensable. Dans ce cadre, la valorisation de ressources carbonées alternatives telles que le CO₂, la biomasse ou les déchets plastiques oxygénés vers des produits à haute valeur ajoutée est particulièrement attrayante. Elle nécessite néanmoins le développement de méthodes efficaces pour la réduction de liaisons C–O (σ ou π) en liaisons C–H. Les hydrosilanes et les hydroboranes sont des réducteurs adéquats pour réaliser ces transformations, mais ils ne sont pas renouvelables et leur production est très énergivore.

Dans ces travaux de thèse, nous avons développé de nouvelles voies de synthèse des hydrosilanes à partir de H₂, un réducteur renouvelable. Des systèmes catalytiques à base d'iridium ou de bore ont été découverts, qui facilitent ces nouvelles voies de synthèse plus efficaces d'un point de vue énergétique. Les travaux de cette thèse ont, de plus, ouvert la voie à la synthèse d'hydroboranes à partir de H₂. Enfin, une approche électrocatalytique pour la synthèse d'hydrosilanes a également été explorée.

Title : New catalytic pathways for the synthesis of hydrosilanes from renewable reductants

Keywords : hydrosilanes, H₂, homogeneous catalysis, electrocatalysis, reaction mechanisms, DFT calculations.

Abstract : The wide-scale use of fossil resources such as coal or oil causes, not only the depletion of these resources, but also high anthropogenic CO₂ emissions. A circular economy strategy is essential to progress towards a sustainable society, more respectful of the environment. In this context, the conversion of alternative carbon resources such as CO₂, biomass or oxygenated plastic wastes into useful chemicals is particularly attractive. It requires the development of efficient methods for the reduction of C–O bonds (σ or π) into C–H bonds. While hydrosilanes and hydroboranes are suitable reductants to perform these transformations, they are not renewable and their production is energy-intensive.

In this thesis, we have developed new pathways for the synthesis of hydrosilanes from H₂, a renewable reductant. Catalytic systems based on iridium or boron have been discovered which facilitate these new, more energy-efficient synthetic routes. Moreover, this work has paved the way to the synthesis of hydroboranes from H₂. Finally, an electrocatalytic approach for the synthesis of hydrosilanes has also been explored.