



HAL
open science

Une approche diagonale pour la transformation catalytique du dioxyde de carbone

Christophe Gomes

► **To cite this version:**

Christophe Gomes. Une approche diagonale pour la transformation catalytique du dioxyde de carbone. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112222 . tel-00956578

HAL Id: tel-00956578

<https://theses.hal.science/tel-00956578>

Submitted on 6 Mar 2014

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

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

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : Chimie de Paris Sud

Laboratoire de Chimie de Coordination des Éléments f (LCCEf) - Service
Interdisciplinaire sur les Systèmes Moléculaires et les Matériaux (SIS2M) UMR 3299

DISCIPLINE Chimie

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 11/10/2013

par

Christophe GOMES

Une approche diagonale pour la transformation
catalytique du dioxyde de carbone

Directeur de thèse :
Co-directeur de thèse :

Michel EPHRITIKHINE
Thibault CANTAT

Directeur de recherche émérite CNRS (CEA Saclay)
Ingénieur de recherche (CEA Saclay)

Composition du jury :

Président du jury :
Rapporteurs :

Giovanni POLI
Gilles ALCARAZ
Christophe DARCEL
Thibault CANTAT
Michel EPHRITIKHINE
Vincent GANDON

Professeur des universités (UPMC)
Directeur de recherche CNRS (LCC Toulouse)
Professeur des universités (Université de Rennes 1)
Ingénieur de recherche (CEA Saclay)
Directeur de recherche émérite CNRS (CEA Saclay)
Professeur des universités (Université Paris-Sud)

Examineurs :

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : Chimie de Paris Sud
Laboratoire de Chimie de Coordination des Éléments f (LCCEf) - Service
Interdisciplinaire sur les Systèmes Moléculaires et les Matériaux (SIS2M) UMR 3299

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 11/10/2013

par

Christophe GOMES

**Une approche diagonale pour la transformation
catalytique du dioxyde de carbone**

*A Léa, ma moitié,
un soutien inégalable à mon esprit.*

*A mes parents,
sans qui je ne serais ce que je suis aujourd'hui*

Remerciements

Je n'ai pas un très grand talent pour ce qui est d'exprimer mes sentiments personnels. Aussi c'est avec une certaine anxiété que je me jette à l'eau dans cette exercice.

Mes remerciements vont tout d'abord à Monsieur Gilles ALCARAZ et à Monsieur Christophe DARCEL pour le temps qu'ils ont consacré à mon manuscrit ainsi qu'à Monsieur Vincent GANDON et à Monsieur Giovanni POLI pour leur participation à mon jury de thèse.

Je voudrais ensuite remercier vivement mes directeurs de thèse, Monsieur Thibault CANTAT et Monsieur Michel EPHRITIKHINE pour toute l'aide qu'ils m'ont apportés tout au long de mon parcours initiatique vers l'obtention du grade de docteur. Plus particulièrement, je remercie Thibault qui a su m'apporter énormément tout au long de ces années.

S'il est une personne que je ne dois surtout pas oublier dans mes remerciements, c'est bien mon camarade de travail et ami Olivier JACQUET. Son expérience de la pratique expérimentale a été un véritable apport de connaissance pour moi et une aide précieuse. J'ai aussi partagé d'agréables moments de franche rigolade à coup de contrepèterie et de blagues parfois potaches.

Je souhaite aussi remercier Florian DULONG, mon camarade de bureau et ami, avec qui j'ai partagé ces trois années de thèse, parfois dans la joie et parfois dans la douleur (la thèse étant faite ainsi). Je te souhaite toute la réussite dans ton travail à Clermont-Ferrand et j'espère qu'on aura l'occasion de se revoir.

Je souhaite aussi remercier Aurélie LASOROSKI et Alessandra SERGENT, mes deux autres camarades avec qui j'ai passé de très bons moments durant ces trois années.

Je fais une petite dédicace à Jacky POUESSEL, Enguerrand BLONDIAUX, Xavier FROGNEUX, Elias FEGHALI, Anis TLILI et Jean-Claude BERTHET.

Je remercie tout les permanents du labo que j'ai côtoyés tout au long de ma thèse : Pierre THUERRY, Jean-Pierre DOGNON et Rodolphe POLLET.

Je voudrais enfin terminer par remercier ma famille en commençant par mes parents et mon frère, sans qui mon rêve de devenir un jour chercheur ne se serait probablement pas concrétisé. Enfin, je te remercie Léa. Je suis convaincu que sans toi, j'aurais eu beaucoup plus de difficultés à progresser dans ma thèse. Pouvoir libérer mon esprit en ta présence a beaucoup apporté à mon bien être.

Je voudrais juste finir par remercier toutes les personnes que j'aurais malheureusement oubliées de citer dans cette liste de remerciements.

Avant-propos

Considérations générales

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués dans le Laboratoire de Chimie de Coordination des Éléments f sous la direction du Dr. Michel EPHRITIKHINE et du Dr. Thibault CANTAT. Les chapitres peuvent être lus indépendamment même si une certaine progression relie les chapitres II à IV. Ainsi, les références bibliographiques sont numérotées par chapitre et les composés chimiques sont numérotés indépendamment entre chaque chapitre.

Abréviations utilisées

Liste des acronymes

A : accepteur

AL : acide de Lewis

BDE : bond dissociation energy (énergie de dissociation de liaison)

cat : catalyseur

D : donneur

DFT : density functional theory (théorie de la fonctionnelle de la densité)

DRX : diffraction des rayons X

E_a : énergie d'activation

E^0 : potentiel standard d'oxydoréduction

E : potentiel d'oxydoréduction

FLP : frustrated Lewis pair (paire de Lewis frustrée)

GC/MS : gas chromatography/mass spectroscopy (chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse)

J : constante de couplage

NBO : natural bond orbital (orbitales naturelles de liaison)

Nu (ou NuH₂) : nucléophile

RAH : récupération assistée des hydrocarbures

Rdt : rendement

RMN : résonance magnétique nucléaire, s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, quint : quintuplet, sept : septuplet, m : multiplet, l : large, *etc.*

TA : température ambiante

TOF : turnover frequency (fréquence de rotation)

TON : turnover number (nombre de rotation)

TS : transition state (état de transition)

éq : équivalent

δ : déplacement chimique

Δ : chauffage

ΔG : variation d'enthalpie libre

ΔH : variation d'enthalpie

Liste des produits chimiques et des substituants

BBN : 9-borabicyclo-[3.3.1]-nonyle

Bn : benzyle

CaH₂ : hydrure de calcium

catB : catécholboryle

catBH : catécholborane

CH₂Cl₂ : dichlorométhane

Cl₂-IPr : *N,N'*-di(2,6-diisopropylphényl)-4,5-dichloroimidazol-2-ylidène

COD : 1,5-cyclooctadiène

Cy : cyclohexyle

DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène

DMAP : 4-diméthylaminopyridine

DMF : diméthylformamide

DMSO : diméthylsulfoxyde

dppe : 1,2-di(diphénylphosphino)éthane

Et : éthyle

Et₂O : éther diéthylique

IMes : *N,N'*-di(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène

ⁱPr : isopropyle

IPr : *N,N'*-di(2,6-diisopropylphényl)imidazol-2-ylidène

^tBu : *N,N'*-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidène

Me : méthyle

MeOBBN : *B*-méthoxy-9-borabicyclo-[3.3.1]-nonane

Mes : mésityle

MeTBD : 7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène

NFM : *N*-formylmorpholine

NHC : *N*-heterocyclic carbene (carbène *N*-hétérocyclique)

pinB : pinacolboryle

pinBH : pincalborane

PMHS : polyméthylhydrosiloxane

PP₃ : tri[2-(diphénylphosphino)éthyl]phosphine

PS : proton sponge (1,8-di(diméthylamino)naphthalène)

s-IMes : *N,N'*-di(2,4,6-triméthylphényl)imidazolin-2-ylidène

s-IPr : *N,N'*-di(2,6-diisopropylphényl)imidazolin-2-ylidène

TBD : 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène

^tBu : *tert*-butyle

THF : tétrahydrofurane

TMDS : tétraméthylidisiloxane

9-BBN-H (ou (9BBN-H)₂) : 9-borabicyclo[3.3.1]nonane

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

Liste des unités

atm : atmosphère

h : heure

Hz : hertz

K : kelvin

kcal : kilocalorie

kg : kilogramme

kt : kilotonne

L : litre

min : minute

mol : mole

Mt : mégatonne

ppm : partie par million

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

Å : ångström

° : degré

°C : degré Celsius

Table des matières

Chapitre I : Introduction	7
I) Enjeux autour du recyclage du CO ₂	7
1) Impact écologique et économique de l'utilisation des énergies fossiles	7
2) Les différentes possibilités de réduction des émissions de CO ₂	8
a) <i>Captage du CO₂</i>	8
b) <i>Stockage du CO₂</i>	9
c) <i>Utilisation du CO₂</i>	9
II) Les contraintes du recyclage du dioxyde de carbone par voie chimique	10
1) Le dioxyde de carbone	10
2) Contraintes énergétiques	11
3) Disponibilités des ressources.....	12
III) État de l'art sur les procédés de recyclage chimique du CO ₂	13
1) Approche horizontale	14
2) Approche verticale	16
a) <i>Hydrogénation</i>	18
b) <i>Hydrosilylation</i>	19
c) <i>Hydroboration</i>	19
3) Fonctionnalisation réductrice du CO ₂	20
a) <i>Couplage C–C avec le CO₂</i>	20
b) <i>Synthèse de formamides et de formiates d'alkyle</i>	22
IV) Présentation du sujet : l'approche diagonale de transformation chimique du CO ₂	22
V) Notes et références	23
Chapitre II : Synthèse organocatalytique de formamides à partir du CO₂, d'amines et d'hydrosilanes	29
I) Introduction	29
II) Étude de la réactivité de l'adduit TBD-CO ₂ vis-à-vis des alcools et des amines : Synthèse des carbonates et des carbamates de guanidinium	30
1) Synthèse des carbonates de guanidinium.....	30
2) Synthèse des carbamates de guanidinium.....	34
III) Étude de la réactivité des carbonates et carbamates de guanidinium vis-à-vis des hydrosilanes : approche stœchiométrique.....	38
1) Réduction des carbonates de guanidinium.....	38
2) Réduction des carbamates de guanidinium.....	42

IV) Développement de la réaction organocatalytique de synthèse de formamides à partir de CO ₂ , d'amines et d'hydrosilanes	45
1) Recherche des conditions de référence pour la formylation des amines	45
2) Criblage des bases comme catalyseurs	46
3) Criblage des hydrosilanes	47
4) Criblage des solvants	47
5) Criblage des amines	48
6) Comparaison avec la formylation catalytique des amines en présence de CO ₂ et de H ₂	50
7) Cycles catalytiques proposés pour la formylation organocatalytique des amines	51
V) Conclusion et perspectives	53
VI) Notes et références	54
Chapitre III : Les carbènes N-hétérocycliques (NHCs) : catalyseurs de 2^{ème} génération pour la formylation des amines	57
I) Les NHCs comme catalyseurs d'activation des hydrosilanes et de réduction du CO ₂	57
II) Les NHCs comme catalyseurs de formylation	58
III) Formylation catalytique des liaisons N-H	60
1) Criblage d'amines	60
2) Criblages d'imines, d'hydrazines, d'hydrazones et d'hétérocycles azotés	62
IV) Criblage d'hydrosilanes	64
1) Vers l'utilisation d'hydrosilanes plus doux	64
2) Le PMHS comme source d'hydrosilane pour la formylation des liaisons N-H	65
V) Conclusion et perspectives	66
VI) Notes et références	67
Chapitre IV : Synthèse de dérivés formamidines par désoxygénation complète du CO₂	71
I) Introduction	71
II) Optimisation des conditions réactionnelles	72
III) Synthèse de dérivés benzimidazoles, 4-quinazolinones et 3,4-dihydroquinazolines	75
1) Synthèses de benzimidazoles et dérivés	75
2) Synthèse de dérivés 4-quinazolinones et 3,4-dihydroquinazolines	77
3) Synthèse de formamidines à partir d'anilines, de CO ₂ et d'hydrosilanes	80
IV) Conclusion et perspectives	82
V) Notes et références	83
Chapitre V : Hydroboration organocatalytique du CO₂	87
I) Positionnement du problème	87
II) Étude stœchiométrique de la réduction de CO ₂ par le (9-BBN-H) ₂ en présence de TBD	88

1) Étude préliminaire	88
2) Synthèse de 2 et des différents produits de réaction du TBD et du (9-BBN-H) ₂	89
3) Réactivité de 2 et 7 vis-à-vis de (9-BBN-H) ₂ et de CO ₂	95
III) Hydroboration catalytique du CO ₂	97
1) État de l'art sur l'hydroboration catalytique du CO ₂	97
2) Activité du TBD et des produits 2 , 5 et 7 vis-à-vis de l'hydroboration catalytique du CO ₂	99
3) Criblage de catalyseurs.....	101
4) Activités catalytiques de TBD, MeTBD et DBU pour l'hydroboration du CO ₂	101
IV) Étude mécanistique de l'hydroboration catalytique du CO ₂	103
1) Mécanisme avec TBD comme catalyseur	103
2) Mécanisme avec MeTBD comme catalyseur.....	107
V) Conclusion et perspectives	112
VI) Notes et références.....	113
Chapitre VI : Conclusion générale et perspectives	117
I) Conclusion.....	117
II) Perspectives.....	119
III) Référence	121
Partie expérimentale	125
I) Considérations générales	125
II) Modes opératoires	126
Modes opératoires du chapitre II	126
Modes opératoires du chapitre III.....	133
Modes opératoires du chapitre IV	135
Modes opératoires du chapitre V.....	139
III) Données cristallographiques	143
Structures du chapitre II	143
Structures du chapitre V	144
IV) Notes et références.....	148

Chapitre I : Introduction

Chapitre I : Introduction

Avec l'émergence de plus en plus marquée de politiques de développement durable, la diminution des émissions de gaz à effet de serre représente à l'heure actuelle un des plus grands défis de ce début du XXI^{ème} siècle. Le dioxyde de carbone (CO₂) est au premier plan de cette problématique, avec plus de 30,3 Gt/an d'émissions mondiales résultant de l'exploitation massive des ressources fossiles.^[1] Trouver une alternative durable à l'utilisation des hydrocarbures devient de nos jours une nécessité afin d'assurer la pérennité de notre environnement ainsi que de notre mode de vie. Ce chapitre d'introduction a pour objectif de présenter les enjeux contextuels du recyclage du CO₂ ainsi que les solutions développées pour réduire les émissions de CO₂, les contraintes du recyclage chimique du CO₂, l'état de l'art sur les principales réactions exploitant le CO₂ comme réactif chimique et enfin l'approche diagonale comme solution proposée dans ces travaux de thèse pour la transformation chimique du CO₂.

I) Enjeux autour du recyclage du CO₂

1) Impact écologique et économique de l'utilisation des énergies fossiles

Le CO₂ est une molécule naturellement présente dans l'atmosphère terrestre à l'état de traces. Sa concentration est habituellement contrôlée par de nombreux processus transférant le CO₂ sous d'autres formes carbonées, tels que la photosynthèse des végétaux ou l'acidification des océans. Cependant, depuis la fin du XIX^{ème} siècle, son accumulation dans l'atmosphère n'a cessé de croître pour atteindre, à l'heure actuelle, un niveau de concentration alarmant. D'une valeur d'environ 280 ppm au début du XX^{ème} siècle, cette concentration dépasse aujourd'hui les 400 ppm.^[2] La principale conséquence de cette accumulation est écologique. En effet, le CO₂ est un gaz à effet de serre et contribue au réchauffement climatique.

Les activités anthropiques sont les principales causes de l'accumulation du CO₂ dans l'atmosphère. En particulier, les émissions de CO₂ sont essentiellement dues à l'utilisation massive des ressources fossiles pour la production d'énergie et de produits organiques. En effet, les ressources fossiles sont employées pour la production de 85 % de l'énergie mondiale^[3] et de 95 % des composés organiques commercialisés.^[4] La minéralisation de ces hydrocarbures génère ainsi massivement du CO₂. Mais l'accumulation de CO₂ dans l'atmosphère n'est pas la seule conséquence de l'utilisation des carburants fossiles. En effet, les hydrocarbures sont des ressources non renouvelables qui dans les prochaines décennies se feront de plus en plus rares. Trouver des alternatives à l'utilisation des ressources fossiles, que ce soit pour la production d'énergie ou pour l'industrie chimique, est une nécessité répondant à la fois au problème posé par leur raréfaction et au problème d'émission de CO₂. Or, le CO₂ est, contrairement aux ressources fossiles, beaucoup moins employé comme matière première car il est la forme la plus oxydée sous laquelle se trouve le carbone et ne présente plus de valeur énergétique exploitable. C'est aussi le déchet carboné issu de l'utilisation des ressources fossiles. Ainsi,

l'abondance du CO_2 dans l'atmosphère fait de son recyclage une solution répondant aux problèmes posés par la consommation massive des hydrocarbures. Cette exploitation passe cependant par le développement de moyens technologiques permettant de concentrer, de stocker et d'utiliser le CO_2 .

2) Les différentes possibilités de réduction des émissions de CO_2

Trois possibilités sont envisagées afin de diminuer les émissions de CO_2 dans l'atmosphère. La première consiste à agir en amont dans son processus d'émission, soit en améliorant les rendements énergétiques des différents procédés utilisant de l'énergie issue des ressources fossiles, soit en substituant, si possible, les énergies fossiles par des sources d'énergie renouvelables. Cette option agit aussi bien sur les émissions de CO_2 que sur la préservation des ressources fossiles. Les deux autres possibilités permettent quant à elles d'agir en aval du processus d'émission du CO_2 . La seconde consiste à capter le CO_2 émis par les industries et à l'enfouir afin de le stocker de manière pérenne : cette option va principalement intervenir sur les émissions de CO_2 . Enfin, la troisième possibilité consiste à capter le CO_2 pour l'utiliser avec ou sans transformation préalable.

a) Captage du CO_2

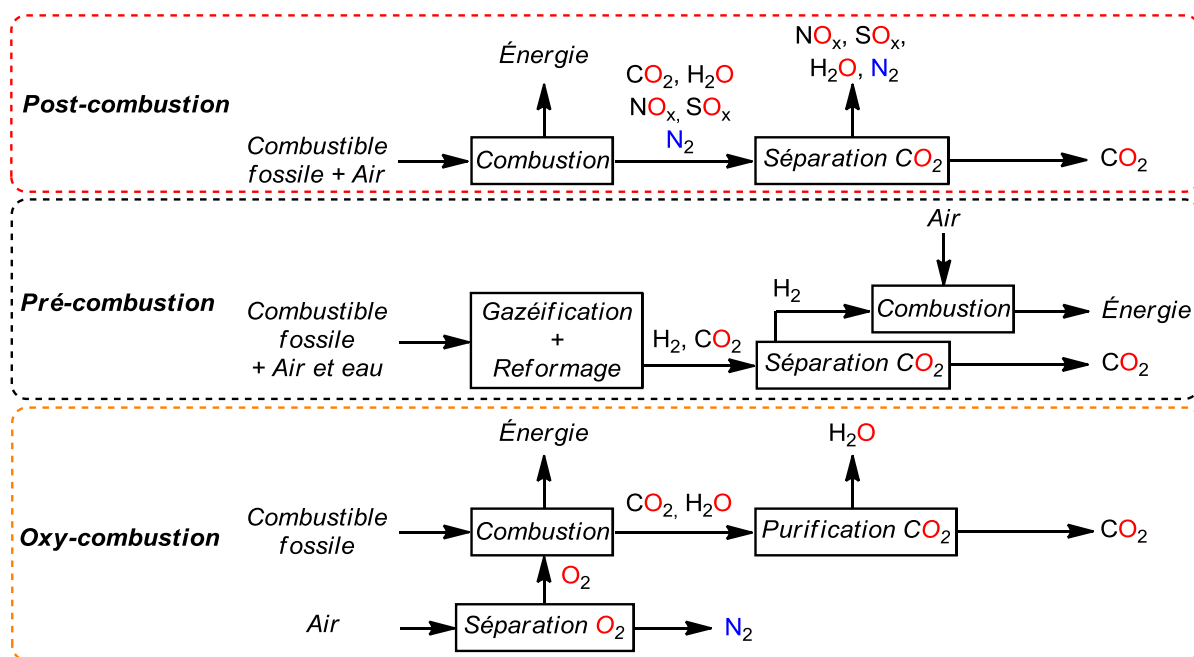


Schéma 1 : Les procédés de captage du CO_2

Depuis quelques décennies, les procédés de captage du CO_2 issu des fumées de cheminées industrielles connaissent un important essor. Trois technologies de captage du CO_2 sont actuellement développées : (i) le captage post-combustion dans lequel le CO_2 est extrait des gaz issus de la combustion des combustibles fossiles, (ii) le captage pré-combustion où le CO_2 est préalablement extrait de la matière fossile par reformage en libérant du dihydrogène utilisé alors comme combustible

et (iii) l'oxy-combustion qui consiste à brûler la matière fossile sous atmosphère de dioxygène pour enrichir le gaz de combustion en CO₂ (Schéma 1).^[5]

Ces procédés nécessitent la mise en place de méthodes d'extraction et de purification de gaz, que ce soit pour séparer le CO₂ de mélanges gazeux complexes (NO_x, SO_x, N₂, O₂ ou H₂) ou pour enrichir l'atmosphère en dioxygène. En post-combustion, la majorité des procédés d'extraction du CO₂ utilise des solvants ou des matériaux piégeant le CO₂ de manière réversible. Ainsi, l'utilisation d'amines comme solvant d'extraction est le procédé qui a été le plus développé. À titre d'exemple, depuis 2006, une centrale à charbon située à Esbjerg, au Danemark, exploite cette technologie d'extraction en post-combustion et plusieurs projets pilotes sont en cours de développement en Allemagne.^[6] Cependant, ces procédés de captage sont fortement consommateurs d'énergie, ce surcoût étant entraîné par la récupération du CO₂ en post- ou pré-combustion et par la concentration du dioxygène en oxy-combustion. De plus, certains usages peuvent nécessiter l'extraction de CO₂ ayant une pureté garantie, ce qui peut alourdir le bilan énergétique de ces procédés.

b) Stockage du CO₂

Une fois le CO₂ capté et conditionné, celui-ci peut être transporté vers son lieu de stockage. Ce stockage a pour unique objectif la diminution des émissions de CO₂, en piégeant durablement ce gaz. Différents lieux de stockage sont actuellement étudiés ou en cours d'exploitation. Les sites de stockage envisagés sont généralement d'anciens sites d'exploitations pétrolières ou de gaz naturel. Le stockage du CO₂ par dissolution en profondeur dans les océans est aussi une possibilité à l'étude. Avec une capacité mondiale des réservoirs de CO₂ potentiels estimée entre 0,1 Tt et 200 Tt, ces puits ont des volumes suffisamment importants pour stocker une bonne partie des émissions de CO₂.^[7] Cependant, son stockage présente certains risques principalement liés à son relargage accidentel depuis son réservoir de stockage vers l'atmosphère. La mise en place de méthodes d'évaluation de ces risques et d'une surveillance sur les sites de stockage est nécessaire.^[8] Ainsi, les technologies de récupération assistée des hydrocarbures (RAH), déjà très employées pour améliorer l'extraction des hydrocarbures des gisements, permettent le stockage géologique du CO₂. Des projets de RAH utilisent même le CO₂ issu du captage, comme le projet de Weyburn-Midale, mis en place depuis 2000, qui transporte 2,8 Mt/an de CO₂ extrait d'une usine de gazéification du charbon située aux États-Unis vers des puits de pétrole du Saskatchewan, au Canada.^[9]

c) Utilisation du CO₂

En complément du stockage du CO₂, son utilisation, que ce soit avec ou sans transformation, suscite un vif intérêt. En effet, différents usages de ce gaz sont envisageables. Parce qu'il est plus aisé d'utiliser le CO₂ sans transformation, celui-ci est déjà couramment exploité industriellement comme solvant, réfrigérant ou dans l'industrie alimentaire pour la production de boissons gazeuses entre autres. Cette

utilisation ne constitue qu'un volume mineur de consommation du CO₂ (moins de 0,1 % du CO₂ émis par an) et n'a pour vocation ni de piéger de gros volumes de CO₂, ni de le stocker durablement.

La transformation du CO₂ permet, quant à elle, de récupérer la matière carbonée pour la convertir en produits chimiques et en carburants. Cette voie constitue une véritable alternative à l'utilisation des hydrocarbures pour la production de biens de consommation mais elle permet aussi un stockage durable du CO₂. Différentes voies de transformation du CO₂ sont actuellement en cours de développement.

La transformation biologique du CO₂ consiste à mettre à profit la photosynthèse au sein d'organismes biologiques (micro-algues ou bactéries) en produisant dans des bassins ouverts ou des bioréacteurs de la biomasse à partir de CO₂, d'eau et de lumière solaire. Cette biomasse peut alors être récupérée pour produire des composés de la chimie fine ou des bio-carburants. Cette technologie a déjà des applications commerciales notamment dans l'industrie pharmaceutique et l'alimentation animale.^[10] Cependant, des efforts restent à fournir afin de proposer une technologie performante, en particulier sur les rendements de production, la récupération et le traitement de la biomasse ainsi que la résistance et la sélectivité des micro-algues. De plus, l'importante consommation en eau et le recours aux organismes génétiquement modifiés peuvent poser des problèmes d'acceptabilité de cette technologie auprès du public.^[11]

La photo-réduction du CO₂ mime la photosynthèse biologique en remplaçant les micro-organismes par des catalyseurs artificiels et en exploitant directement la lumière comme source d'énergie.^[12] L'électro-réduction du CO₂ exploite quant à elle l'électricité comme source d'énergie.^[13] De nombreux verrous scientifiques restent encore à lever afin d'envisager une application industrielle de ces deux voies de transformation.

La transformation chimique constitue actuellement la meilleure solution pour accéder à une grande variété de molécules organiques n'ayant pas d'utilité énergétique, comme les matières plastiques, les engrais ou les textiles, en remplaçant les ressources pétrochimiques par le CO₂.

II) Les contraintes du recyclage du dioxyde de carbone par voie chimique

1) Le dioxyde de carbone

Le CO₂ est un gaz incolore, inodore et chimiquement non toxique dans les conditions normales de pression et température (25 °C, 1 atm). C'est une molécule linéaire, constituée d'un atome de carbone et de deux atomes d'oxygène et globalement apolaire. Il s'agit de la forme du carbone la plus oxydée avec un centre carboné au degré d'oxydation +IV. De plus, la force de la liaison C=O (127 kcal.mol⁻¹)^[14] fait que le CO₂ est extrêmement stable. Pourtant, celui-ci n'est pas dénué de réactivité. En effet, la présence des deux atomes d'oxygène électronégatifs rend le centre carboné électrophile. Ainsi, le CO₂ réagit en milieu basique en présence d'alcools ou d'amines pour donner respectivement des carbonates et des carbamates. La difficulté réside donc dans la substitution des liaisons C=O du CO₂ par de nouvelles liaisons.

2) Contraintes énergétiques

Lorsqu'il s'agit d'utiliser le CO_2 comme réactif chimique pour la synthèse de composés chimiques, il est nécessaire de tenir compte de deux principaux facteurs affectant directement la réactivité de la molécule : sa stabilité thermodynamique et cinétique (Schéma 2).

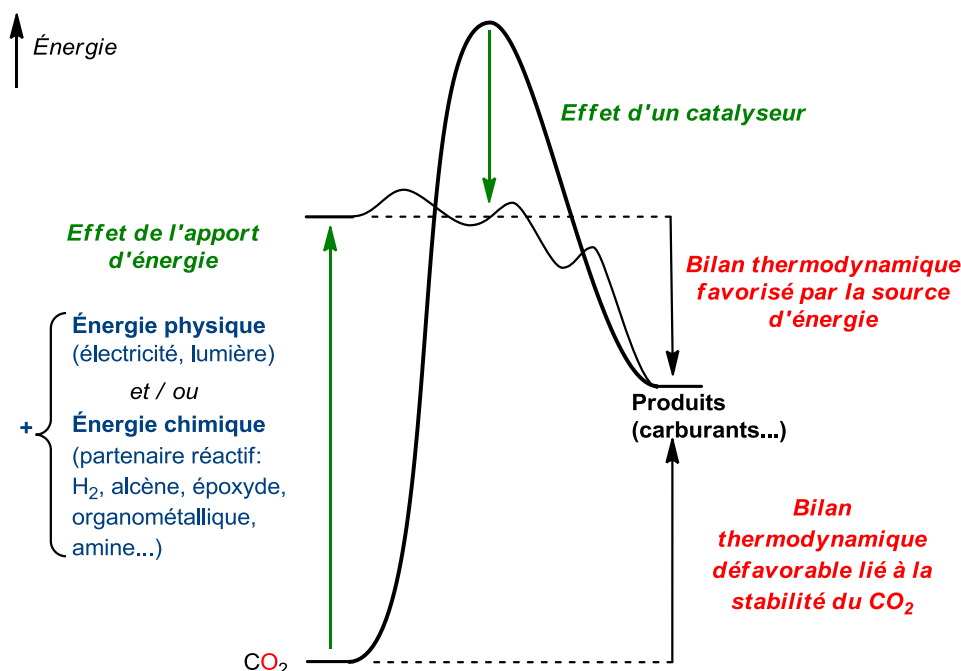


Schéma 2: Conditions à réunir pour la transformation chimique du CO_2

La maîtrise énergétique dans le procédé de recyclage du CO_2 est aussi un facteur crucial qui va gouverner certains choix sur le type de réactions mises en place pour le recyclage du CO_2 . En effet, une dépendance existe entre la quantité de CO_2 recyclé au cours de la réaction chimique et l'énergie dépensée pour permettre ce recyclage, énergie qui peut être reliée à la quantité de CO_2 rejeté. Il convient du coup de favoriser un procédé optimisant au maximum les dépenses énergétiques afin d'obtenir un bilan négatif en émissions de CO_2 .

Le problème de stabilité thermodynamique peut se comprendre en considérant l'exemple de l'oxydation des hydrocarbures. Cette réaction est exergonique et conduit à la formation de molécules de CO_2 et de H_2O et à la libération d'énergie. Ainsi, un processus inverse de transformation du CO_2 va impliquer le fait de devoir transférer de l'énergie à cette molécule. Dans le cas de la valorisation du CO_2 par voie chimique, l'énergie est stockée sous la forme de composés chimiques qui vont pouvoir réagir avec le CO_2 pour générer les produits avec un bilan thermodynamique favorable. Cependant, il est nécessaire de maîtriser l'enthalpie libre de la réaction de transformation du CO_2 afin que celle-ci ne soit pas trop exergonique et de limiter ainsi les pertes énergétiques de la réaction. En effet, si l'on considère une transformation à 99 % du CO_2 en un produit donné à température ambiante, d'après la loi d'action de masse, l'enthalpie libre de cette réaction serait de l'ordre de $-2,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Toute énergie excédentaire à cette valeur ne permettrait alors qu'un gain minime de consommation en CO_2

pour une dépense énergétique plus importante. La maîtrise de l'enthalpie libre de la réaction de transformation du CO₂ exclut donc l'utilisation de produits énergétiquement coûteux à former et très réactifs tels que les organolithiens, les réactifs de Grignard mais aussi les hydrures tels que LiAlH₄ ou NaBH₄.

L'aspect cinétique du problème de transformation du CO₂ peut se comprendre en prenant l'exemple de l'électro-réduction du CO₂ en acide formique.

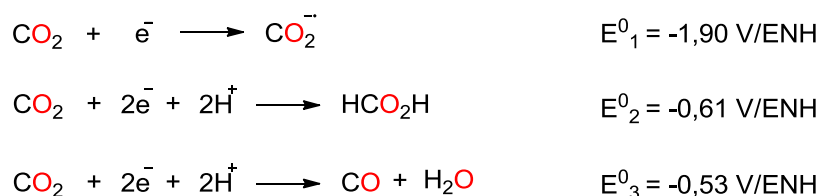


Schéma 3: *Électro-réduction du CO₂ en acide formique*^[13]

Si l'on considère les potentiels d'oxydoréduction des couples CO₂/CO₂⁻ et CO₂/HCO₂H (Schéma 3), la synthèse d'acide formique en passant par la réduction monoélectronique du CO₂ nécessite une importante tension de réduction et est moins favorable que la réduction multiélectronique du CO₂ en milieu acide qui demande une tension de réduction trois fois moins importante. La principale difficulté de l'approche multiélectronique est la nécessité de synchroniser en une étape l'injection d'électrons dans les protons et les atomes de carbone avec la formation de liaisons C-H et O-H dans le CO₂. De plus, la proximité des potentiels d'oxydoréduction des différents produits de réduction du CO₂ favorise la formation de produits multiples. Ainsi, l'utilisation de catalyseurs est nécessaire d'une part pour permettre le transfert de protons couplés aux électrons et d'autre part pour accroître la sélectivité. Le catalyseur va pour cela diminuer les barrières d'énergie des réactions l'impliquant.

Enfin, les contraintes énergétiques imposent l'utilisation de réactifs dont la production est énergétiquement maîtrisée et le développement de réactions dans des conditions expérimentales qui doivent tendre vers les conditions normales de pression et de température.

3) Disponibilités des ressources

Le développement d'un procédé recyclant le CO₂ implique aussi de s'intéresser aux ressources mises en œuvre afin de faire réagir celui-ci. La nature non toxique de ce gaz et le fait de vouloir limiter son impact écologique impliquent aussi des contraintes lors du développement d'un procédé valorisant ce dernier. En effet, substituer un procédé émettant du CO₂ par un autre fixant le CO₂ mais très polluant n'aura au final qu'un bilan global négatif, à cause de la mise en place de dispositifs de traitement du polluant. Cela implique, d'une part, de s'intéresser à la nature des réactifs et des catalyseurs employés. Ainsi, les catalyseurs doivent être abondants, peu coûteux et peu toxiques afin de faciliter une exploitation industrielle du procédé développé, excluant de ce fait les métaux rares. Les réactifs doivent être, quant à eux, le moins toxiques possible. Il est nécessaire, d'autre part, de limiter les étapes

de traitement et de purification permettant de récupérer le produit désiré, ce qui impose de développer des réactions à économie d'atomes, sélectives et n'utilisant ni solvants ni additifs.

III) État de l'art sur les procédés de recyclage chimique du CO₂

À l'heure actuelle, l'état de l'art sur le recyclage chimique du CO₂ peut être représenté par le diagramme du Schéma 4.

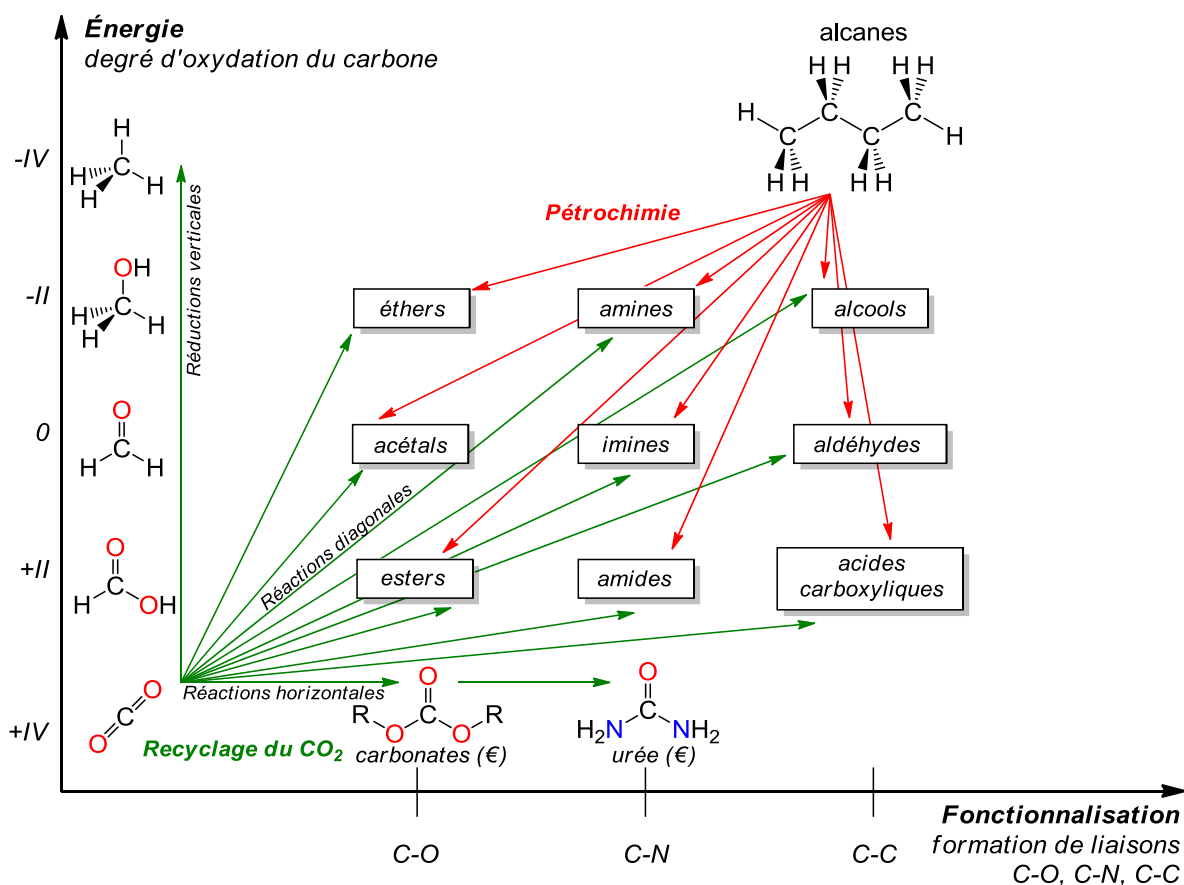


Schéma 4 : Les différentes approches de recyclage chimique du CO₂

Ce diagramme classe l'ensemble des fonctions chimiques et des produits de base selon deux critères représentés par deux axes : en abscisse, la formation de liaisons de type C–O, C–N et C–C avec le CO₂, plus communément appelée fonctionnalisation et en ordonnée, le degré d'oxydation du centre carboné du CO₂. Ainsi, cette représentation met en évidence l'accessibilité de ces différents produits chimiques par le recyclage du CO₂ selon trois grandes approches. Il s'agit de l'approche horizontale permettant l'accès à des produits à applications non énergétiques, de l'approche verticale donnant accès à des produits essentiellement à haute valeur énergétique et de l'approche diagonale qui ouvre la voie aux produits de base de la chimie organique, produits principalement obtenus *via* la pétrochimie. La maturité de ces différentes approches est très hétéroclite, allant de la recherche encore très fondamentale pour ce qui est de l'approche diagonale jusqu'à l'exploitation de procédés à l'échelle industrielle, illustrée par les procédés de synthèse de l'urée ou des carbonates cycliques.

1) Approche horizontale

L'approche horizontale du recyclage chimique du CO₂ consiste à faire réagir ce gaz avec des espèces chimiques qui vont générer des produits ayant des nouvelles liaisons C–N, C–O ou C–S, sans qu'il y ait de changement du degré d'oxydation du centre carboné. Actuellement, quatre procédés industriels utilisent le CO₂ selon cette approche dite « horizontale ».

Le principal exemple de procédé industriel s'inscrivant dans l'approche horizontale de valorisation du CO₂ est le procédé Bosch-Meiser. Utilisé depuis 1922, il permet de fabriquer de l'urée à partir de CO₂ et d'ammoniac selon l'équilibre décrit dans le Schéma 5.

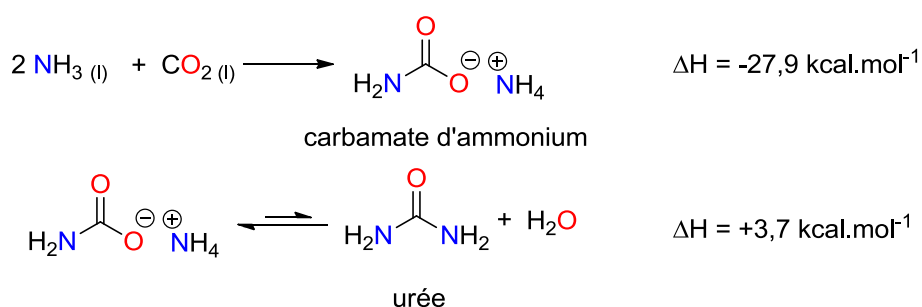


Schéma 5 : Procédé Bosch-Meiser de synthèse de l'urée

Cette réaction se produit sous hautes température et pression (200 °C, 140 bar) afin de pouvoir former le carbamate d'ammonium et de le convertir par la suite en urée. Cette réaction ne nécessite pas l'emploi de catalyseurs. Actuellement, les voies d'amélioration des procédés industriels se situent principalement au niveau du recyclage des matières premières non consommées, en particulier l'ammoniac utilisé en excès ainsi que le carbamate d'ammonium, et sur l'amélioration de la conversion en urée, limitée par les équilibres thermodynamiques. Ce procédé est celui qui fixe à l'heure actuelle le plus de CO₂ sous forme chimique avec une fixation de plus 110 Mt/an de CO₂.^[15] Cette valeur doit cependant être nuancée par le mauvais bilan énergétique du procédé qui a un impact négatif sur le bilan global de CO₂ piégé.

Plus récemment, la synthèse des carbonates organiques et des polycarbonates s'est développée, en cherchant à substituer le phosgène ou le monoxyde de carbone, des réactifs très toxiques, par le CO₂ (Schéma 6).^[16,17] En particulier, le diméthylcarbonate, le diphénylcarbonate, le carbonate d'éthylène et le carbonate de propylène sont des produits couramment utilisés dans l'industrie chimique, comme solvants, additifs dans les essences ou encore comme matières premières pour la synthèse des polycarbonates. Quant aux polycarbonates, ceux-ci trouvent diverses applications dans la confection d'emballages plastiques.

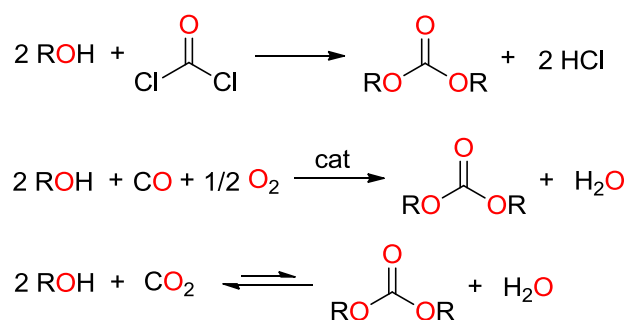
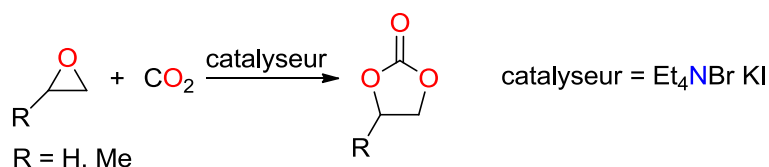


Schéma 6 : Procédés actuels et procédé alternatif de synthèse des carbonates

Ainsi, les premiers procédés industriels de synthèse des carbonates à partir du CO_2 et d'époxydes sont apparus dans les années 1950. Les principaux carbonates synthétisés par ce procédé sont les carbonates d'éthylène et de propylène. À l'heure actuelle, environ 33 kt de ces carbonates cycliques sont produits par an et 50 % de la production provient de la société Huntsman située aux États-Unis. Le procédé industriel s'effectue sous pression de CO_2 , sans solvant et utilise classiquement des halogénures d'ammonium et l'iodure de potassium comme catalyseurs (Schéma 7).^[18]

Schéma 7 : Procédé industriel de synthèse de carbonates à partir d'époxydes et de CO_2

De nombreux autres catalyseurs ont aussi été décrits dans la littérature pour cette transformation, comme des halogénures métalliques en combinaison avec différents halogénures d'ammonium, de phosphonium ou d'amines, ainsi que des liquides ioniques.^[16]

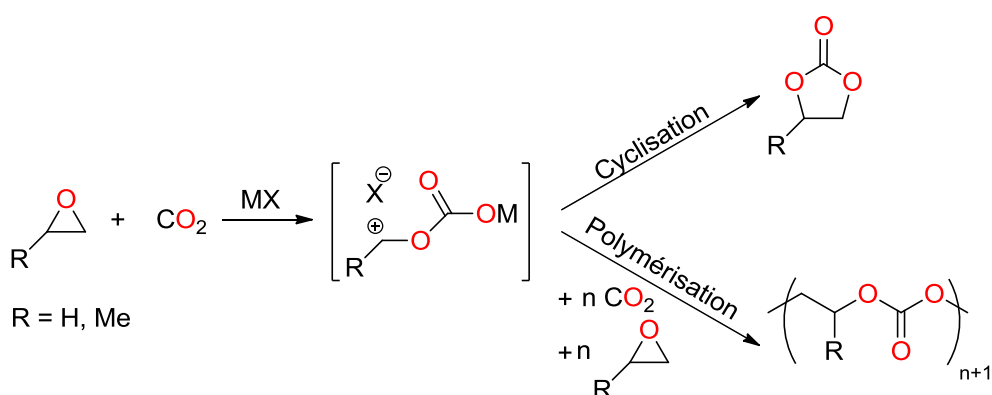


Schéma 8 : Compétition entre carbonates cycliques et polycarbonates

La synthèse de polycarbonates directement à partir de CO_2 et d'époxydes a aussi connu un très grand intérêt. La principale difficulté de cette approche vient de la compétition entre la formation des carbonates cycliques, produits thermodynamiques, et celle des polycarbonates (Schéma 8).

A l'heure actuelle, deux sociétés américaines exploitent la copolymérisation d'époxydes et du CO_2 : Empower Materials et Novomer. Empower Materials propose une gamme particulière d'éthylène et de propylène polycarbonates obtenus par copolymérisation d'époxydes et de CO_2 en utilisant le catalyseur à base de zinc développé par Inoue.^[19] Quant à Novomer, celle-ci commercialise des catalyseurs brevetés pour la synthèse des polycarbonates.^[20]

Depuis 2002, une alternative à la copolymérisation d'époxydes et de CO_2 est exploitée par la société japonaise Asahi Kasei. Ce procédé produit des polycarbonates et de l'éthylène glycol en plusieurs étapes réactionnelles à partir de bisphénol et de CO_2 . Le CO_2 est intermédiairement piégé sous la forme de carbonate d'éthylène qui réagit successivement en présence de méthanol puis de phénol pour générer du diphenylcarbonate servant de brique élémentaire à la polymérisation (Schéma 9).^[21]

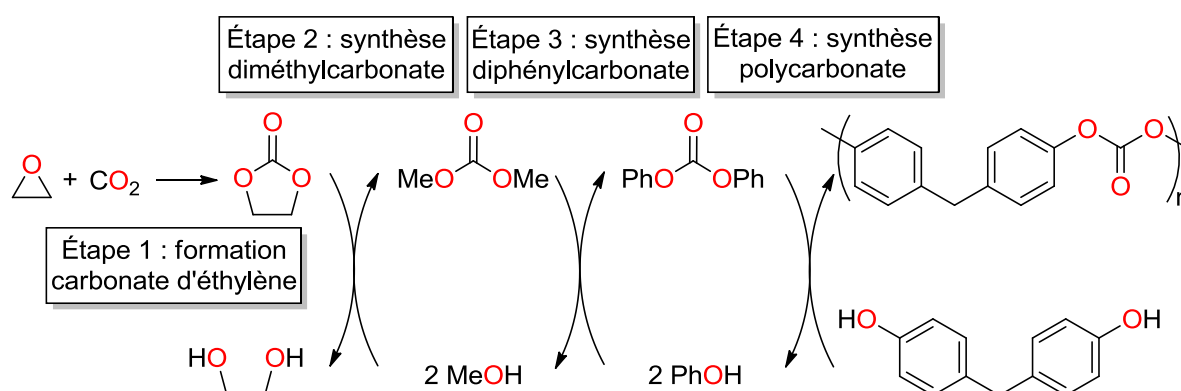


Schéma 9 : Procédé Asahi Kasei de synthèse de polycarbonates à partir de bisphénol, d'oxyde d'éthylène et de CO_2

Dans ce procédé, le méthanol et le phénol sont recyclés dans les étapes de relargage (étapes 3 et 4) puis réinjectés dans le procédé (étapes 2 et 3).

2) Approche verticale

La réduction verticale du CO_2 consiste en la création de liaisons C–H par réduction, modifiant ainsi le degré d'oxydation du centre carboné du CO_2 . Cette approche donne principalement accès à l'acide formique, au méthanol et au méthane. Cette approche est particulièrement étudiée pour générer des produits utilisables comme moyen de stockage énergétique ou comme vecteur énergétique. En effet, le stockage et le transport d'hydrogène piégé sous la forme d'acide formique ou de méthanol est plus simple, avec respectivement $53,0 \text{ kg.L}^{-1}$ et $98,8 \text{ kg.L}^{-1}$ de dihydrogène stocké par volume de produits alors que la faible densité du dihydrogène ($8,98 \times 10^{-5} \text{ kg.L}^{-1}$) demande des conditionnements coûteux en énergie. Le méthanol peut aussi être employé directement comme carburant ou matière première pour la production d'éther diméthylque, utilisable en substitution du diesel. Enfin, le méthane peut aussi servir à la production de gaz de synthèse (mélange de H_2 et de CO), matière première utilisée dans de nombreuses réactions comme la synthèse industrielle du méthanol ou le procédé Fischer-Tropsch de synthèse d'hydrocarbures (Schéma 10).^[22]

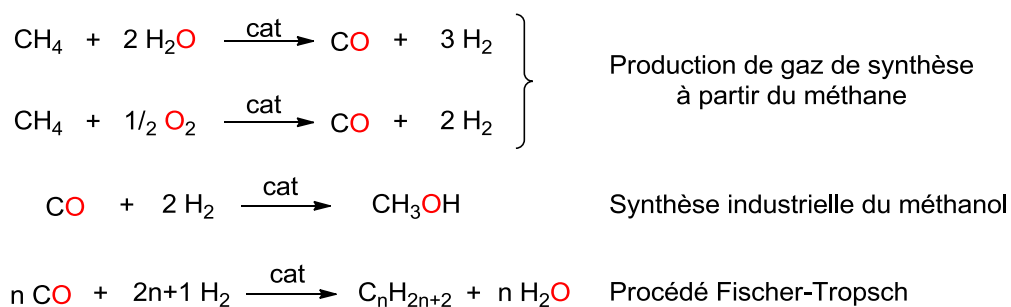


Schéma 10 : Synthèse industrielle du méthanol et procédé Fischer-Tropsch

Les réactions de réduction verticale du CO_2 nécessitent l'utilisation de sources d'hydrures comme réducteurs. Trois principales sources d'hydrures sont utilisées : le dihydrogène, les hydrosilanes et les hydroboranes. Ces réducteurs sont considérés comme des sources d'hydrures chimiques. Il est aussi possible de générer *in situ* des sources d'hydrure par photolyse et électrolyse. Cette source d'hydrure non chimique ne sera pas discutée par la suite. Chacune de ces sources présente des avantages et des inconvénients. Le principal avantage du dihydrogène réside dans la possibilité de le former à partir de l'électrolyse de l'eau, rendant cette source d'hydrure renouvelable dans le cas de l'utilisation d'une source d'énergie primaire non carbonée (solaire, éolienne, hydraulique). Cependant, l'importante force de liaison et l'absence de polarité font de H_2 une molécule peu réactive. L'utilisation de H_2 implique donc l'utilisation de catalyseurs capables de l'activer.

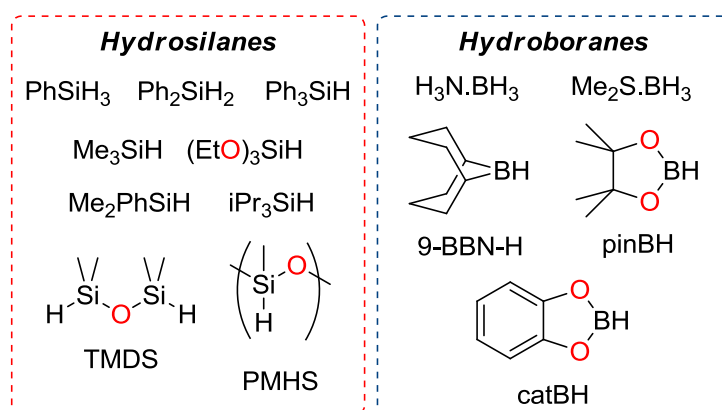


Schéma 11 : Diversité des sources d'hydrosilanes et d'hydroboranes

Les hydrosilanes et les hydroboranes sont des sources d'hydrures plus facilement activables, avec des liaisons Si-H et B-H plus polaires que H_2 ainsi qu'une force de liaison plus faible que celle de H_2 (BDE de 92 kcal.mol^{-1} pour SiH_4 ^[23] et 99 kcal.mol^{-1} pour B_2H_6 ^[24] contre $104 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour H_2). De plus, les potentiels d'oxyréduction de ces hydrures se situent dans des gammes proches de celle de H_2 (E^0 de $-0,38 \text{ V/ENH}$ pour $\text{SiO}_2/\text{SiH}_4$ et $-0,48 \text{ V/ENH}$ pour $\text{B(OH)}_3/\text{BH}_4^-$ contre E de $-0,41 \text{ V/ENH}$ pour H^+/H_2 dans l'eau pure).^[25] Enfin, la diversité des hydrosilanes et des hydroboranes permet de moduler le caractère réducteur de l'hydrure (Schéma 11). Cependant, ces hydrures sont disponibles en plus

faibles quantités et engendrent des déchets qui ne sont pas recyclables à l'heure actuelle. Ces inconvénients limitent l'utilisation des hydrosilanes et des hydroboranes en grand volume.

a) Hydrogénation

La réduction verticale du CO₂ par H₂ est sans aucun doute la réaction suscitant le plus d'intérêt. En catalyse homogène, l'hydrogénation catalytique du CO₂ en acide formique a été particulièrement étudiée par différentes équipes. La difficulté de cette réaction réside dans l'existence d'un équilibre favorisant la dégradation de l'acide formique en CO₂ et H₂. Afin de remédier à cette difficulté, la réaction est généralement conduite sous pression de CO₂ et H₂ (de 30 à 250 bar en pression totale) et en présence d'une base, généralement une amine ou un carbonate inorganique, ceci afin de piéger l'acide formique sous la forme d'un formiate (Schéma 12).^[26]

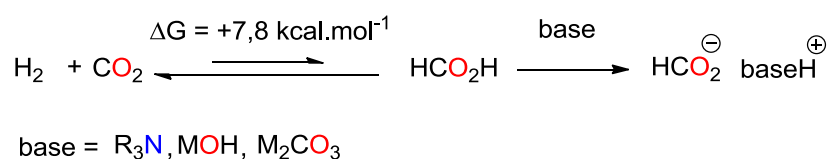


Schéma 12 : Hydrogénation du CO₂ en acide formique

Au cours de ces 20 dernières années, de nombreuses avancées sur l'hydrogénation du CO₂ en acide formique sont apparues. Ainsi, l'équipe de Leitner a beaucoup travaillé sur l'utilisation de complexes du rhodium(I) comme catalyseur.^[27] Les équipes de Noyori, Jessop et Leitner ont aussi développé l'hydrogénation du CO₂ en formiate, en utilisant des catalyseurs organométalliques à base de ruthénium(II), dans des solvants éco-compatibles comme le CO₂ supercritique ou l'eau.^[28,29] Le record actuel d'activité est détenu par l'équipe de Nozaki, avec un TOF de 150000 h⁻¹ atteint dans des conditions de chauffage drastiques (200 °C) en utilisant un complexe d'iridium(III) en milieu aqueux.^[30] La plupart de ces réactions utilisent des complexes à base de métaux nobles. Plus récemment, l'équipe de Beller a cherché à développer la réaction d'hydrogénation du CO₂ et du carbonate en formiate en travaillant sur des complexes de fer(II), de fer(III) et de cobalt(II) plus abondants.^[31,32] Dans une moindre mesure, l'hydrogénation catalytique du CO₂ en méthanol a également été étudiée notamment avec le développement de réactions en cascades avec différents complexes de ruthénium(II) par l'équipe de Sandford.^[33] L'équipe de Leitner a aussi récemment contribué au développement de l'hydrogénation du CO₂ en méthanol en utilisant des complexes de ruthénium(II).^[34] Cependant, ces réactions utilisent des alcools comme additifs afin de piéger intermédiairement l'acide formique sous la forme d'ester (Schéma 13).

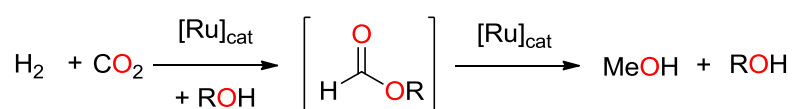
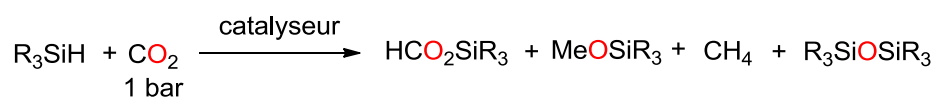


Schéma 13 : Hydrogénation de CO₂ en méthanol

Aucun exemple d'hydrogénation du CO₂ organocatalytique n'est connu à ce jour. Néanmoins, les paires de Lewis frustrées ont été utilisées pour la réduction stœchiométrique du CO₂ en méthanolate, exploitant ainsi leurs capacités à activer les petites molécules.^[35]

b) Hydrosilylation

Les hydrosilanes sont aussi très employés comme source d'hydrure pour la réduction catalytique du CO₂. La réaction d'hydrosilylation du CO₂ permet l'accès aux formiates silylés, méthanolates silylés et méthane à partir d'une large diversité de silanes et sous une pression en CO₂ de 1 bar, soit dans des conditions bien plus modérées que celles de l'hydrogénation du CO₂ (Schéma 14).



catalyseur = [Ru], [Ir], [Zr], [Cu], NHC, FLP

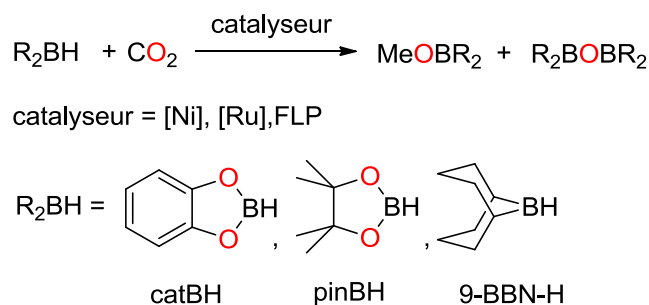
R₃SiH = PhSiH₃, Ph₂SiH₂, (EtO)₃SiH, Me₂PhSiH

Schéma 14 : Hydrosilylation catalytique du CO₂

Au fil des années, les catalyseurs employés pour l'hydrosilylation du CO₂ ont évolué, allant de l'utilisation de complexes de métaux nobles tels que le ruthénium(II)^[36,37] et l'iridium(III)^[38] jusqu'à l'utilisation de catalyseurs aux métaux plus abordables comme les complexes de zirconium(II),^[39] de cuivre(II)^[40] et même l'utilisation de catalyseurs organiques comme les carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs)^[41] et les paires de Lewis frustrées (FLPs).^[42]

c) Hydroboration

L'utilisation des hydroboranes comme source d'hydrure pour la réduction catalytique du CO₂ n'a été étudiée que depuis 2010. Les hydroboranes ont été principalement utilisés en présence de catalyseurs organométalliques à base de nickel(II) et de ruthénium(II) pour aboutir sélectivement à la formation de méthoxyborane qui après hydrolyse permet de récupérer le méthanol (Schéma 15). Les hydroboranes communément utilisés dans ces réactions sont le catécholborane (catBH), le pinacolborane (pinBH) et dans une moindre mesure le 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN-H).

Schéma 15 : Hydroboration catalytique du CO_2

3) Fonctionnalisation réductrice du CO_2

Les réactions de fonctionnalisation réductrice du CO_2 décrites dans la littérature sont nombreuses, bien que ponctuelles. Ainsi, nous nous concentrerons sur deux catégories de transformations : le couplage C–C avec le CO_2 permettant la synthèse d'acides carboxyliques et de lactones et la synthèse de formamides et de formiates d'alkyle à partir respectivement d'amines ou d'alcools, de CO_2 et de H_2 .

a) Couplage C–C avec le CO_2

La réaction de couplage C–C avec du CO_2 est une réaction suscitant un vif intérêt car elle permet d'accéder directement aux acides carboxyliques (Schéma 16).

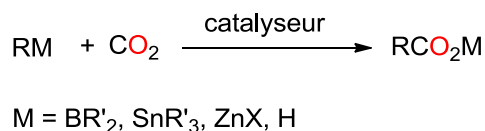


Schéma 16 : Synthèse d'acide carboxylique

Le principal défi scientifique pour cette réaction se situe dans le développement d'une transformation compatible avec une grande variété de groupements fonctionnels, impliquant la recherche de catalyseurs performants pouvant activer des liaisons C–M peu réactives telles que celles des organozinciques^[43,44], des organostanniques^[45,46] ou des organoboranes^[47,48] voire directement des liaisons C–H.^[49–54] Dans le dernier cas, la performance du catalyseur est cruciale car la force de la liaison C–H (105,0 kcal.mol⁻¹ pour CH_4 et 101,1 kcal.mol⁻¹ pour C_2H_6)^[55] et sa présence en abondance dans les composés organiques rendent plus difficile une activation sélective.^[56]

Ainsi, les exemples les plus marquants de ces dernières années concernant l'insertion de CO_2 dans les liaisons C–H ont été développés par les équipes de Nolan^[51] et de Limbach.^[54] Nolan et coll. ont développé, en 2010, la carboxylation de dérivés oxazoles et d'aromatiques à l'aide de complexes d'or et de cuivre carbéniques (Schéma 17).^[51] Cette transformation, réalisée en utilisant une base inorganique comme additif, est favorisée par l'augmentation de l'acidité de Brønsted des substrats déjà relativement acides (pKa dans le DMSO entre 23 et 28) en présence des catalyseurs acides de Lewis.

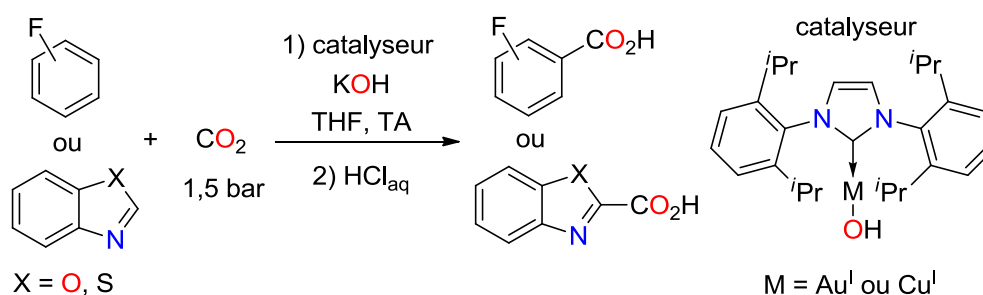


Schéma 17 : Carboxylation d'oxazoles et d'aromatiques développée par l'équipe de Nolan

La synthèse industrielle de l'acide acrylique, passant par l'oxydation catalytique du propylène en présence d'oxygène, est un exemple de transformation pour lequel une alternative peut être proposée. En effet, ce composé et les dérivés acrylates, très employés pour la production de polyacryliques, pourraient être obtenus par couplage oxydant d'éthène et du CO_2 . Ainsi, l'équipe de Limbach a mis au point, en 2012, la première réaction de synthèse d'acrylate de sodium selon cette approche alternative et catalysée par un complexe de nickel (Schéma 18).^[54] L'éthène coordonné au complexe de nickel diphosphine réagit dans un premier temps sous atmosphère de CO_2 en présence de *tert*-butanolate de sodium pour former l'acrylate de sodium complexé au nickel. Ce dernier est ensuite libéré en mettant le mélange réactionnel sous atmosphère d'éthène pour régénérer le catalyseur. En modifiant ainsi successivement les conditions réactionnelles, Limbach et coll. parviennent à former l'acrylate de sodium avec un TON de 10. Néanmoins, ce résultat doit être nuancé par la dépense énergétique qu'entraîne cette modification successive des conditions réactionnelles.

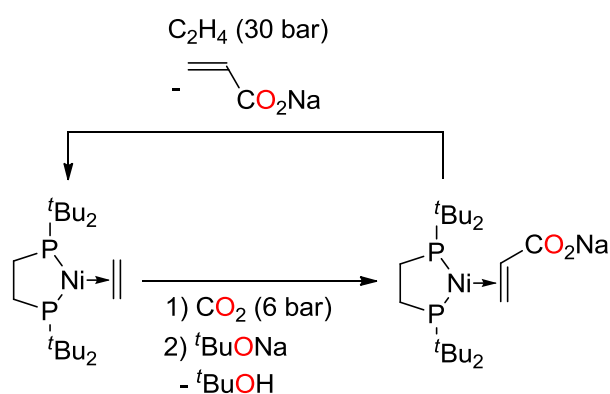


Schéma 18 : Synthèse d'acrylate de sodium développée par l'équipe de Limbach

Le couplage C–C avec le CO_2 ne s'est pas limité à la synthèse d'acides carboxyliques. En effet, la formation de lactones par réaction entre des alcènes ou des alcynes et le CO_2 a aussi fait l'objet de recherches depuis le premier exemple proposé par l'équipe d'Inoue en 1976.^[57] Un des exemples récents illustrant la synthèse de ces lactones est la réaction de cycloaddition [2+2+2] entre un composé portant deux alcynes et le CO_2 catalysée par un complexe carbénique de nickel(0) développée par Louie et coll. (Schéma 19).^[58] Cette transformation permet la formation de dérivés 2-pyrones.

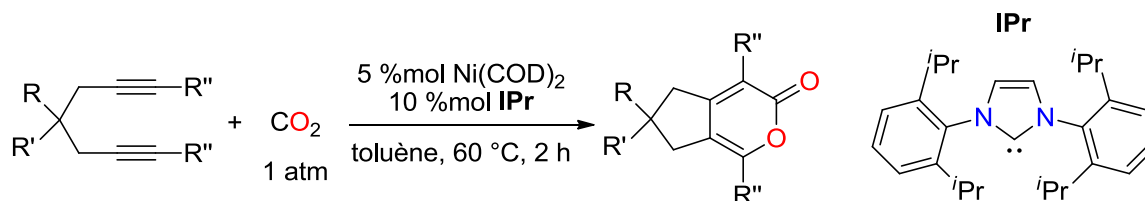
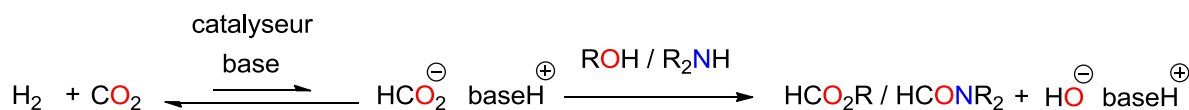


Schéma 19 : Synthèse de 2-pyrones par cycloaddition [2+2+2] de dialcynes et du CO₂ développée par Louie et coll.

b) Synthèse de formamides et de formiates d'alkyle

La synthèse de formamides et de formiates d'alkyles à partir d'amines ou d'alcools et de CO₂ a été très développée en parallèle de l'hydrogénation catalytique du CO₂, en exploitant l'acide formique généré comme agent de formylation (Schéma 20).



base = R₃N, MOH, M₂CO₃, sans base

Schéma 20 : Synthèse de formamides et de formiates d'alkyle

Ainsi, les réactions de synthèse de formamides et de formiates d'alkyle ont été récemment étudiées par les équipes de Noyori, Jessop, Baiker et Beller avec les systèmes catalytiques employés pour la réduction du CO₂ en formiate.^[31,59] Cependant, ces réactions demandent des conditions de chauffage plus dures, la condensation des amines et des alcools étant l'étape limitante dans cette transformation. De plus, les amines et les alcools testés pour la formylation se limite principalement à la diméthylamine, la diéthylamine, l'aniline et le méthanol.

IV) Présentation du sujet : l'approche diagonale de transformation chimique du CO₂

Dans ce contexte économique où les hydrocarbures se sont imposés comme matière première pour la production de consommables chimiques, sa substitution par le CO₂ constitue une alternative permettant de préserver ces ressources fossiles. En effet, les fonctions de base de la chimie comme les alcools, cétones, esters, amines, amides, *etc.* ont en commun de posséder un centre carboné à la fois plus fonctionnalisé et plus réduit que le CO₂, avec des liaisons C–H, C–O, C–N et C–C.

L'approche diagonale de transformation chimique du CO₂, illustrée par le Schéma 4, consiste à faire réagir le CO₂ en présence de deux espèces chimiques distinctes et modifiables indépendamment : un réactif « fonctionnalisant » dont le rôle va être d'ajouter de la diversité structurale et fonctionnelle à la molécule de CO₂ et un réducteur qui va permettre la modification du degré d'oxydation du centre carboné du CO₂. La réaction de ces deux espèces et du CO₂ en une seule étape réactionnelle et en

présence d'un catalyseur permet d'assurer la viabilité énergétique nécessaire pour garantir un bilan carbone favorable. De plus, l'utilisation de réducteurs doux, comme les hydrosilanes ou les hydroboranes, permet de favoriser un bilan thermodynamique nul de manière à éviter les pertes énergétiques par dissipation de chaleur.

Ce projet doctoral a donc consisté à développer de nouvelles réactions diagonales de transformation chimique du CO₂. Cette approche stratégique, non exploitée par les autres laboratoires de recherche, permet ainsi d'accéder à l'ensemble des fonctions de base de la chimie, non accessibles directement par une réaction horizontale ou une réduction verticale.

Ainsi, la synthèse organocatalytique de formamides à partir du CO₂, d'amines et d'hydrosilanes a été développée et est décrite dans le chapitre II. Au cours de ce travail, une étude mécanistique expérimentale et théorique de la réactivité de la base azotée TBD, utilisée comme catalyseur dans cette transformation, a été réalisée. Dans le chapitre III, une amélioration de cette transformation organocatalytique est proposée, qui utilise les carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) comme catalyseurs et étend les possibilités de formylation. Sur la base de la transformation développée dans les précédents chapitres, une nouvelle réaction de désoxygénation complète du CO₂, ouvrant l'accès à une gamme d'hétérocycles, est proposée. Enfin, la réaction organocatalytique d'hydroboration du CO₂ a été développée et est présentée dans le chapitre V. Ce dernier chapitre apporte notamment des éléments de réponse quant aux différents mécanismes intervenant dans le processus de réduction du CO₂ en présence d'hydroboranes.

V) Notes et références

- [1] CO₂ Emissions from Fuel Combustion - HIGHLIGHTS, OECD/IEA, Paris, **2012**.
- [2] "Trends in Carbon Dioxide," http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/#mlo_full, consulté le 04/05/2013.
- [3] Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, IPCC, Cambridge, **2012**.
- [4] M. F. Ali, B. M. El Ali, J. G. Speight, *Handbook of Industrial Chemistry-Organic Chemicals*, McGraw-Hill, **2005**.
- [5] *CO₂ Capture Ready Plants*, OECD/IEA, Paris, **2007**.
- [6] P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T. E. Muller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7281-7305.
- [7] CO₂ Capture and Storage: A Key Carbon Abatement Option, OECD/IEA, Paris, **2008**.
- [8] Carbon Dioxide Capture and Storage, IPCC, Cambridge, **2005**.
- [9] Carbon Capture and Storage: Progress and Next Steps, OECD/IEA, Paris, **2010**.
- [10] O. Pulz, W. Gross, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2004**, 65, 635-648.
- [11] M. A. Borowitzka, *Biotechnol. J. Biotechnol.* **1999**, 70, 313-321.
- [12] S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, *ACS Nano* **2010**, 4, 1259-1278.
- [13] E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 89-99.
- [14] K. A. Hall, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10402-10411.

- [15] J. H. Meessen, *Urea. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**.
- [16] T. Sakakura, K. Kohno, *Chem. Commun.* **2009**, 1312-1330.
- [17] G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618-6639.
- [18] E. T. Marquis, M. M. Varghese, *Alkylene Carbonate Process*, **2000**, U.S. Patent 6156160.
- [19] J. G. Sant'Angelo, X. Chen, V. D. McGinnis, *Functionalized Poly(alkylene Carbonate), and Use Thereof*, **2001**, U.S. Patent 6248860.
- [20] S. D. Allen, G. W. Coates, A. E. Cherian, C. A. Simoneau, A. A. Gridnev, J. J. Farmer, *Polycarbonate Polyol Compositions and Methods*, **2009**, U.S. Patent 8247520.
- [21] S. Fukuoka, M. Kawamura, K. Komiya, M. Tojo, H. Hachiya, K. Hasegawa, M. Aminaka, H. Okamoto, I. Fukawa, S. Konno, *Green Chem.* **2003**, *5*, 497-507.
- [22] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487-498.
- [23] J. A. Seetula, Y. Feng, D. Gutman, P. W. Seakins, M. J. Pilling, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1658-1664.
- [24] P. R. Rablen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4648-4653.
- [25] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press/Taylor And Francis, Boca Raton, **2012**.
- [26] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259-272.
- [27] K. Angermund, W. Baumann, E. Dinjus, R. Fornika, H. Görls, M. Kessler, C. Krüger, W. Leitner, F. Lutz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 755-764.
- [28] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, *368*, 231-233.
- [29] F. Gassner, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1465-1466.
- [30] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168-14169.
- [31] C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurenczy, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9777-9780.
- [32] C. Federsel, C. Ziebart, R. Jackstell, W. Baumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 72-75.
- [33] C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18122-18125.
- [34] S. Wesselbaum, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499-7502.
- [35] A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839-9843.
- [36] H. Koinuma, F. Kawakami, H. Kato, H. Hirai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 213-214.
- [37] P. Deglmann, E. Ember, P. Hofmann, S. Pitter, O. Walter, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2864-2879.
- [38] S. Park, D. Bézier, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11404-11407.
- [39] T. Matsuo, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12362-12363.
- [40] K. Motokura, D. Kashiwame, A. Miyaji, T. Baba, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2642-2645.
- [41] F. Huang, G. Lu, L. Zhao, H. Li, Z.-X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12388-12396.
- [42] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660-10661.
- [43] C. S. Yeung, V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7826-7827.

- [44] H. Ochiai, M. Jang, K. Hirano, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2681-2683.
- [45] M. Shi, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5057-5058.
- [46] R. Johansson, O. F. Wendt, *Dalton Trans.* **2007**, 488-492.
- [47] T. Ohishi, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5792-5795.
- [48] T. Ohishi, L. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8114-8117.
- [49] F. Manjolinho, M. Arndt, K. Gooßen, L. J. Gooßen, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2014-2021.
- [50] S. Gaillard, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 778-787.
- [51] I. I. F. Boogaerts, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8858-8859.
- [52] M. Arndt, E. Risto, T. Krause, L. J. Gooßen, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 484-487.
- [53] I. I. F. Boogaerts, G. C. Fortman, M. R. L. Furst, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8674-8677.
- [54] M. L. Lejkowski, R. Lindner, T. Kageyama, G. É. Bódizs, P. N. Plessow, I. B. Müller, A. Schäfer, F. Rominger, P. Hofmann, C. Futter, et al., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14017-14025.
- [55] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255-263.
- [56] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995-1997.
- [57] Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 605-606.
- [58] J. Louie, J. E. Gibby, M. V. Farnworth, T. N. Tekavec, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15188-15189.
- [59] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8851-8852.

Chapitre II : Synthèse organocatalytique de formamides à partir du CO₂, d'amines et d'hydrosilanes

Chapitre II : Synthèse organocatalytique de formamides à partir du CO₂, d'amines et d'hydrosilanes

I) Introduction

Les amines et les alcools sont connus pour réagir en milieu basique avec le CO₂ pour générer, respectivement, des carbonates et des carbamates. L'idée de base de ce travail a été d'exploiter cette réactivité des alcools et des amines vis-à-vis du CO₂ en présence des hydrosilanes afin de développer de nouvelles réactions à trois composants permettant la transformation du CO₂ en formiates d'alkyles ou formamides (Schéma 21).

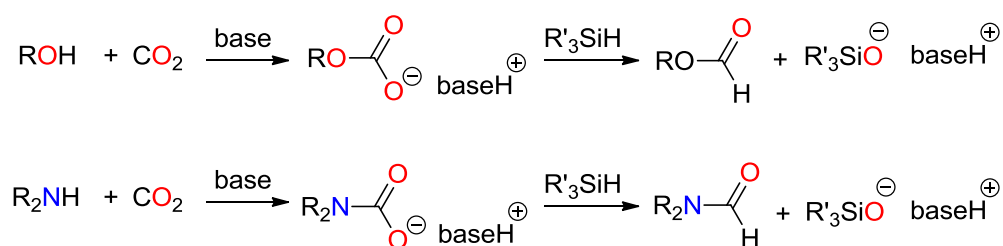


Schéma 21 : Approche de développement de réactions à trois composants

Ce travail constituerait ainsi une preuve du concept de l'approche diagonale qui a été précédemment présentée afin de développer de nouvelles réactions de recyclage chimique du CO₂. Pour cela, les travaux développés au laboratoire ont été exploités afin de développer ces nouvelles réactions. Un exemple d'adduit entre une base azotée, le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD) et le CO₂ a été synthétisé et pour la première fois caractérisé par diffraction des rayons X (Schéma 22).^[1]

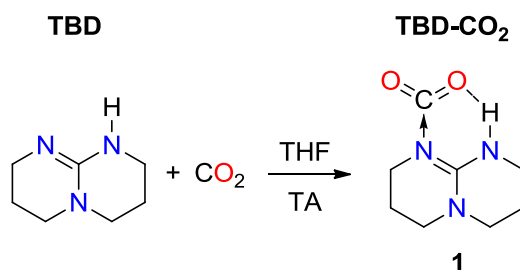


Schéma 22 : Synthèse de TBD-CO₂

La sensibilité à l'eau de cet adduit a été jusqu'à présent un frein à l'étude de sa réactivité vis-à-vis des alcools et des amines. Afin de mieux comprendre l'importance du TBD dans la stabilisation des carbonates et carbamates, nous avons étudié, dans un premier temps, la réactivité de l'adduit TBD-CO₂ en présence d'alcools et d'amines.

II) Étude de la réactivité de l'adduit TBD-CO₂ vis-à-vis des alcools et des amines : Synthèse des carbonates et des carbamates de guanidinium

1) Synthèse des carbonates de guanidinium

La réaction d'un équivalent de méthanol sur l'adduit **1** dans l'éther diéthylique a permis d'isoler quantitativement le méthylcarbonate de TBDH⁺ **2** sous la forme d'un solide blanc (Schéma 23).

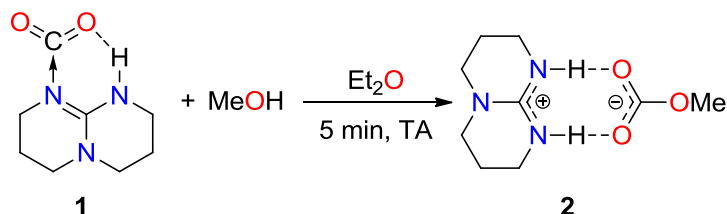


Schéma 23 : Synthèse du méthylcarbonate de TBDH⁺

Ce produit a été totalement caractérisé par RMN ¹H et ¹³C, analyses élémentaires et par diffraction des rayons X sur monocristaux (DRX). Le centre carbonate du composé **2** est caractérisé en RMN ¹³C par un signal à 160,6 ppm et est semblable en déplacement chimique à la plupart des carbonates connus dans la littérature.^[2,3]

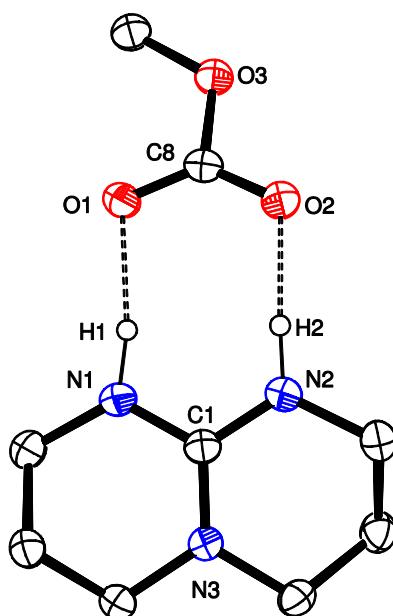


Figure 1 : Vue ORTEP de **2**. Seuls les atomes d'hydrogène importants sont représentés afin de simplifier la lisibilité de la figure. Les liaisons hydrogène sont indiquées en pointillés. Atomes de carbone et d'hydrogène en noir, atomes d'oxygène en rouge et atomes d'azote en bleu. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : C8-O1 1,249(2) ; C8-O2 1,240(2) ; C8-O3 1,384(2) ; O1···H1 1,87 ; O2···H2 1,77 ; N1-H1 0,98 ; N2-H2 0,95 ; C1-N1 1,344(2) ; C1-N2 1,336(2) ; C1-N3 1,337(2) ; O1-C8-O2 128,9(2) ; O1-C8-O3 118,1(2) ; O1-N1-N2-O2 2,4(2)

La structure moléculaire du carbonate **2** (Figure 1) met en évidence l'influence du TBD sous sa forme guanidinium TBDH⁺ sur la stabilité du carbonate. En effet, le cation guanidinium TBDH⁺ présente une forte planéité, les quatre atomes O1 N1 N2 O2 sont situés dans un même plan avec un angle de torsion O1–N1–N2–O2 de 2,4°. Cette planéité place idéalement les protons N–H du guanidinium par rapport aux oxygènes anioniques du carbonate pour la formation de liaisons hydrogène qui stabilisent la charge anionique délocalisée sur le carbonate. Cette stabilisation du carbonate par le guanidinium TBDH⁺ semble suffisamment importante pour éviter la décarboxylation du carbonate **2** sous atmosphère d'argon. Cependant, un séchage prolongé sous vide du carbonate **2** conduit à l'élimination progressive du CO₂. Afin de pouvoir explorer par la suite l'influence du groupement alkyle du carbonate sur l'étape de réduction, les carbonates **3** et **4** ont été préparés en solution dans le THF par réaction respectivement de l'isopropanol et de l'alcool benzylique sur l'adduit **1** (Schéma 24).

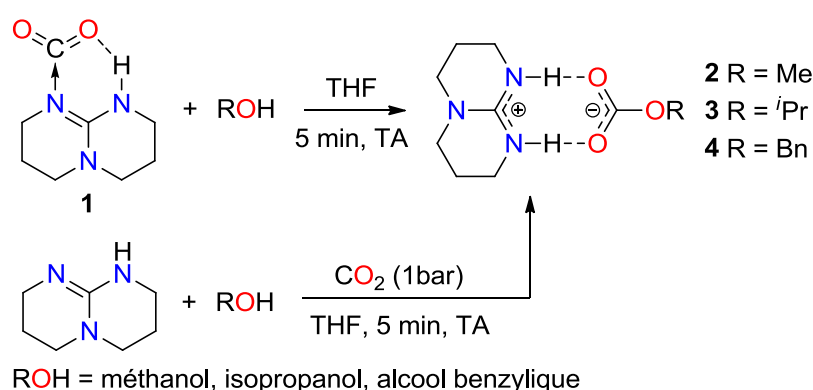


Schéma 24 : Synthèse des carbonates de TBDH⁺

Les carbonates **3** et **4** sont beaucoup plus sensibles au séchage sous vide et subissent une décarboxylation instantanée, ce qui empêche leur isolement sous la forme solide. Ces carbonates ont été totalement caractérisés par RMN ¹H et ¹³C avec l'observation de pics caractéristiques du groupement carbonate respectivement à 159,8 et 159,6 ppm. L'utilisation d'un alcool très encombré tel que le *tert*butanol ou moins nucléophile comme le phénol ne permet pas la formation en solution du carbonate correspondant. La synthèse des carbonates **2**, **3** et **4** est aussi effective par mise sous atmosphère de CO₂ d'une solution contenant un mélange stœchiométrique de TBD et d'alcool (Schéma 24). L'ordre d'introduction des réactifs n'a ainsi aucune importance dans la formation des carbonates.

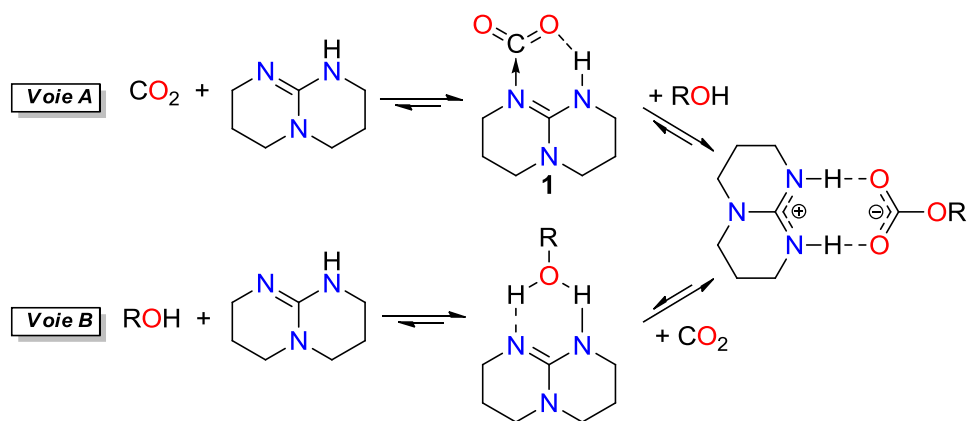


Schéma 25 : Voies de synthèse des carbonates

À partir de ces observations expérimentales, deux voies de synthèse des carbonates peuvent être proposées (Schéma 25). La première (Voie A, Schéma 25) passe dans un premier temps par la formation de l'adduit **1** à partir de TBD et de CO₂ puis par l'insertion de l'alcool dans le centre carboné de l'adduit **1** pour aboutir à la formation des carbonates. La deuxième voie de synthèse (Voie B, Schéma 25) passe quant à elle par l'activation de l'alcool suivie par l'insertion de l'alcool activé dans le centre carboné du CO₂. Expérimentalement, la réaction est instantanée dans les deux cas de figure, ce qui empêche l'observation éventuelle des intermédiaires réactionnels **1** et les alcools activés par le TBD. Ceci met en évidence l'existence d'équilibres rapides entre les différents intermédiaires réactionnels et ne permet pas de déterminer expérimentalement si les deux voies de synthèse sont convergentes ou si une des voies est favorisée.

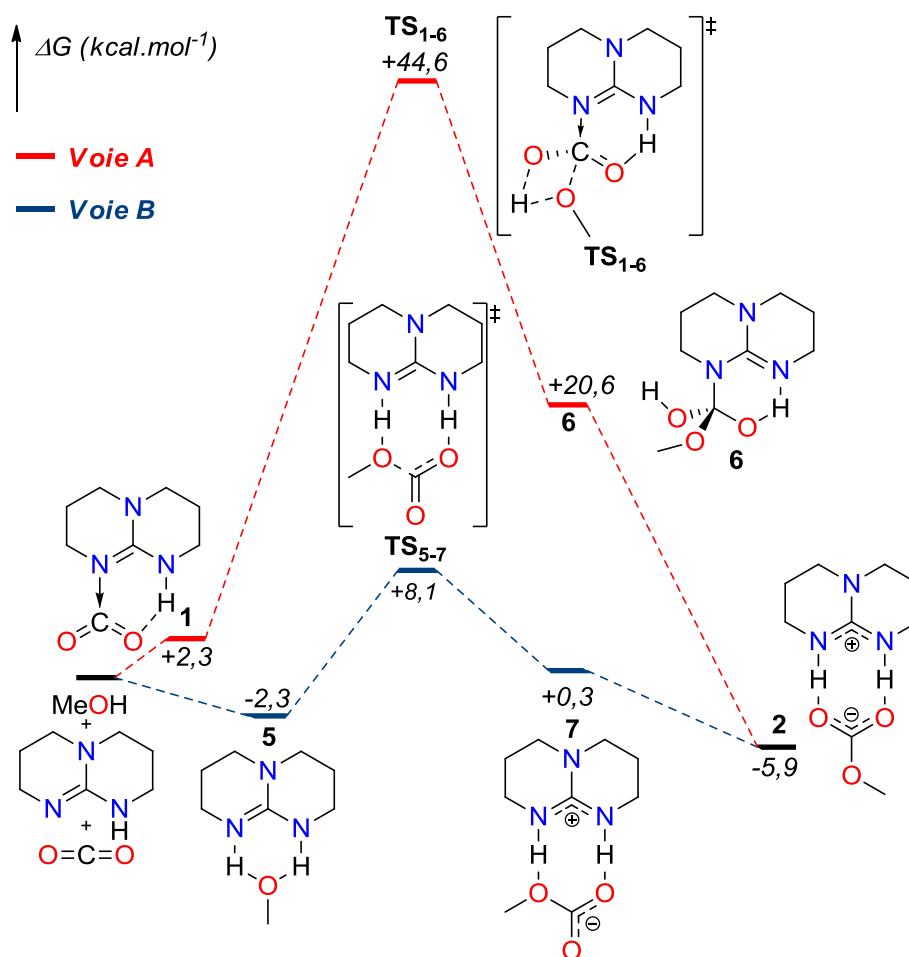


Schéma 26 : Profil énergétique des différentes voies de formation de carbonates

Afin de déterminer la voie de synthèse la plus favorable, un profil énergétique des deux voies réactionnelles proposées a été obtenu par des calculs DFT (Schéma 26). Le profil énergétique a été calculé pour la formation du méthylcarbonate de TBDH⁺ **2** en utilisant la fonctionnelle M05-2X et en décrivant les atomes avec la base 6-311++G**. D'un point de vue thermodynamique, on constate que la réaction de formation du méthylcarbonate de TBDH⁺ **2** est globalement exergonique avec une enthalpie libre de $-5,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$. On constate aussi que les écarts d'énergie entre les deux intermédiaires **1** et **5** sont relativement faibles avec $\Delta G = -4,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ces faibles écarts d'énergies mettent en évidence l'existence d'un équilibre thermodynamique entre les espèces chimiques **1**, **5** et **2**, équilibre constaté expérimentalement. Ces éléments ne donnent cependant pas d'informations sur la voie réactionnelle favorisée. D'un point de vue cinétique, on constate que la voie de synthèse A passant par l'insertion du méthanol dans l'intermédiaire **1** n'est pas favorable, avec une énergie d'activation de $+42,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour l'état de transition **TS**₁₋₆ contre une énergie d'activation de seulement $+10,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour l'état de transition **TS**₅₋₇ de la voie de synthèse B. Cette différence énergétique entre les deux états de transition ($+36,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) se retranscrit aussi sur les intermédiaires réactionnels **6** et **7** ($+20,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et se justifie par la géométrie adoptée par l'atome de carbone sur ces deux intermédiaires. En effet, dans l'intermédiaire **6**, le centre carboné adopte une

géométrie tétraédrique avec les atomes d'oxygène et l'atome d'azote électronégatifs. Ainsi, le centre carboné porte une importante charge positive, expliquant la formation difficile de cet intermédiaire. À l'inverse, sur l'intermédiaire **7**, la charge positive est principalement localisée sur le cation guanidinium TBDH⁺ qui est stabilisé par délocalisation. Sur le carbonate anionique de l'intermédiaire **7**, la charge négative est quant à elle délocalisée sur les atomes d'oxygène et sur le centre carboné, favorisant sa stabilisation. Ainsi, les informations données par les calculs DFT indiquent que la voie de synthèse B passant par l'activation de l'alcool par le TBD puis insertion du CO₂ dans l'alcool rendu plus nucléophile pour former le carbonate **2** semble la voie la plus favorable. L'équilibre entre TBD et CO₂ pour former l'adduit **1** n'est, quant à lui, pas productif dans la synthèse de **2** (Schéma 27).

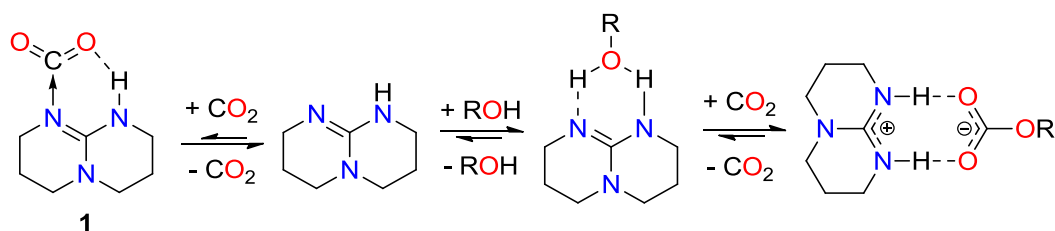


Schéma 27 : Mécanisme réactionnel de synthèse des carbonates **2**, **3** et **4**

2) Synthèse des carbamates de guanidinium

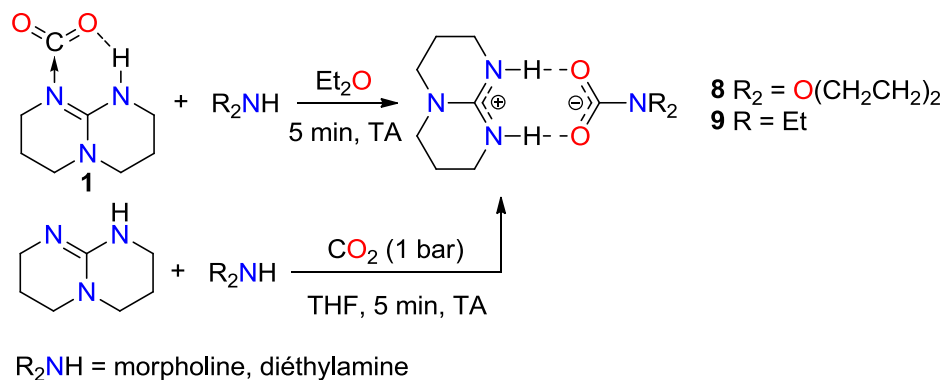
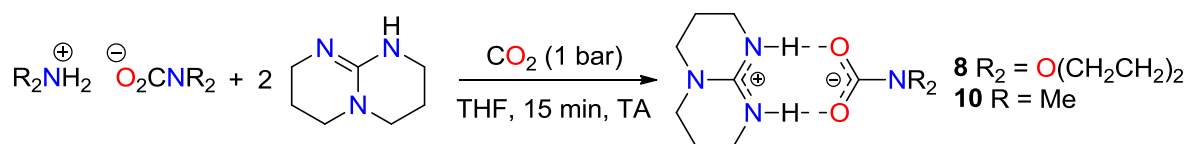


Schéma 28 : Synthèse du morpholinoformiate de TBDH⁺ **8** et du diéthylcarbamate de TBDH⁺ **9**

De la même manière que pour la synthèse des carbonates **2-4**, la synthèse des carbamates a été étudiée. Les carbamates de TBDH⁺ **8** et **9** ont été isolés avec un rendement quantitatif sous la forme de solides blancs en faisant réagir respectivement un équivalent de morpholine ou un équivalent de diéthylamine avec l'adduit TBD-CO₂ (Schéma 28). Ces carbamates sont plus stables vis-à-vis de la décarboxylation que les équivalents carbonates, un séchage sous vide prolongé de ces produits ne conduisant pas à l'élimination du CO₂. Ceci met en avant la plus grande force des liaisons C–N des carbamates de TBDH⁺ par rapport à la liaison C–O des carbonates. Comme pour les carbonates, les carbamates **8** et **9** peuvent être synthétisés par mise sous atmosphère de CO₂ d'une solution contenant un mélange stœchiométrique de TBD et d'amine (Schéma 28).



R₂NH = morpholine, diméthylamine

Schéma 29 : Synthèse alternative du morpholinoformiate de TBDH⁺ **8** et du diméthylcarbamate de TBDH⁺ **10**

De manière intéressante, une autre approche permet de synthétiser les carbamates TBDH⁺. Cette réaction met à profit la forte affinité des amines nucléophiles vis-à-vis du CO₂ pour générer des carbamates d'ammonium. Ainsi, les carbamates de TBDH⁺ **8** et **10** ont été obtenus avec des rendements quantitatifs en faisant réagir un équivalent de carbamates d'ammonium avec deux équivalents de TBD sous atmosphère de CO₂ (Schéma 29). Cette synthèse des carbamates de TBDH⁺ est particulièrement intéressante pour obtenir le carbamate **10** dérivé de la diméthylamine. En effet, cette amine gazeuse est moins aisée à utiliser que son équivalent carboxylé diméthylcarbamate de diméthylammonium liquide.

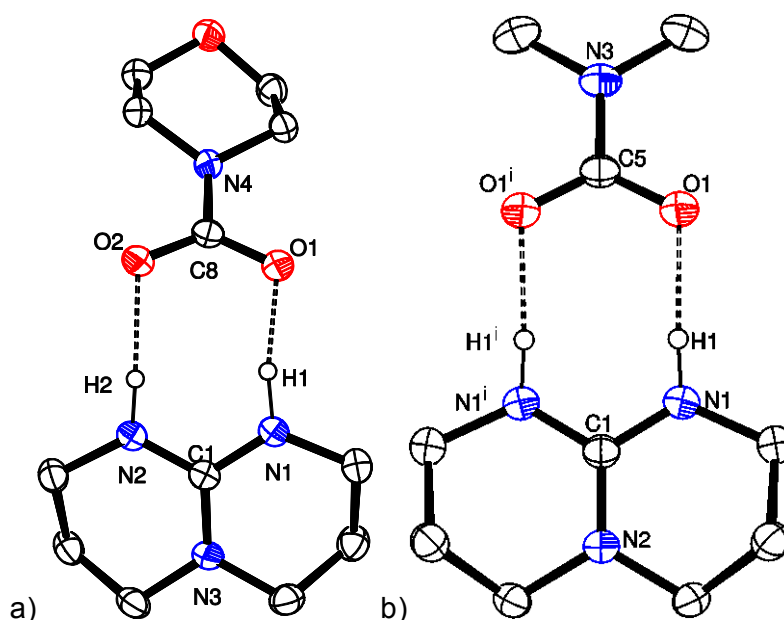


Figure 2 : a) Vue ORTEP de **8**. Seuls les atomes d'hydrogène importants sont représentés afin de simplifier la lisibilité de la figure. Les liaisons hydrogène sont indiquées en pointillés. Atomes de carbone et d'hydrogène en noir, atomes d'oxygène en rouge et atomes d'azote en bleu. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : C8–O1 1,2623(15) ; C8–O2 1,2650(15) ; C8–N4 1,3916(16) ; O1…H1 1,71 ; O2…H2, 1,92 ; N1–H1 0,98 ; N2–H2 0,92 ; C1–N1 1,3334(15) ; C1–N2 1,3366(15) ; C1–N3 1,3431(15) ; O1–C8–O2 125,61(12) ; O1–C8–N4 116,71(11) ; O2–C8–N4 117,66(11). b) Vue ORTEP de **10**. Seuls les atomes d'hydrogène importants sont représentés afin de simplifier la lisibilité de la figure. Les liaisons hydrogène sont indiquées en pointillés. Atomes de carbone et d'hydrogène en noir, atomes d'oxygène en rouge et atomes d'azote en bleu. Code de

symétrie: $i = x, 1/2 - y, z$. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : C5-O1 1,2668(11) ; C5-N3 1,381(2) ; O1...H1 1,83 ; N1-H1 0,90 ; C1-N1 1,3357(13) ; C1-N2 1,339(2) ; O1-C5-O1i 125,22(15) ; O1-C5-N3 117,39(7).

Comme pour le carbonate **2**, les structures cristallines des composés **8** et **10** ont été déterminées (Figure 2). Les carbamates **8** et **10** présentent des similitudes au niveau des longueurs de liaison avec le morpholinoformiate de morpholinium (liaison C-N du carbamate de 1,332(5) Å et liaison C=O du carbamate de 1,255(4) Å).^[4] Les mêmes interactions entre le guanidinium TBDH⁺ et les carbamates, déjà constatées avec le carbonate **2**, permettent la stabilisation de ces composés.

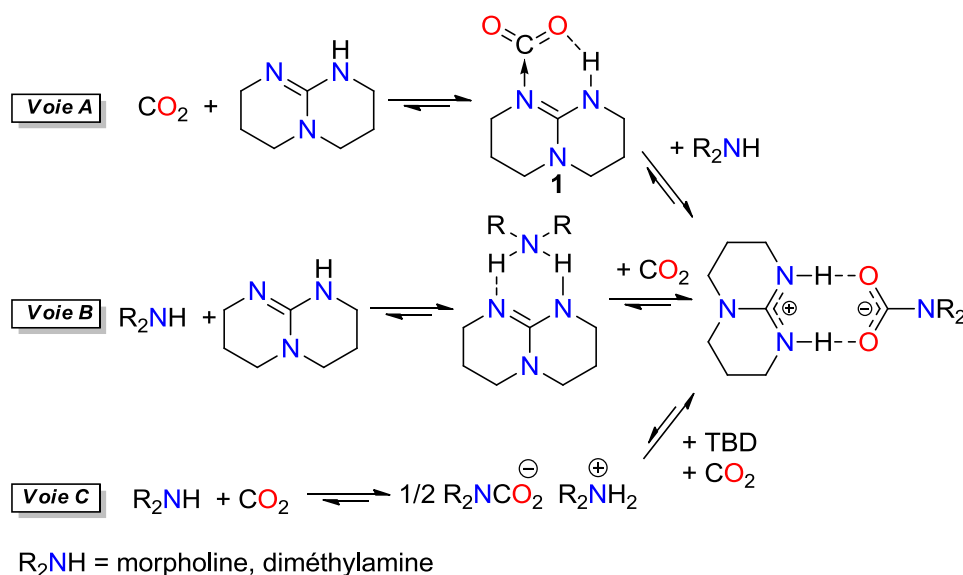


Schéma 30 : Voies de synthèse des carbamates

Comme pour les carbonates, différentes voies de synthèse des carbamates de TBDH⁺ sont envisagées (Schéma 30). Ainsi, en plus des deux voies de synthèse déjà évoquées dans le cas des carbonates de TBDH⁺ (voie A et B, Schéma 30) une troisième voie de synthèse des carbamates de TBDH⁺ peut être proposée. Cette voie passe par la synthèse d'un carbamate d'ammonium suivie par la déprotonation et l'échange du contre-ion ammonium du carbamate par le TBD (voie C, Schéma 30). Comme pour les carbonates, quel que soit l'ordre d'introduction des réactifs, la réaction conduit instantanément à la transformation des amines en carbamates de TBDH⁺ et ne permet pas de voir l'apparition des différents intermédiaires réactionnels. Un profil énergétique des trois voies réactionnelles proposées a été obtenu par des calculs DFT (Schéma 31). Le profil énergétique a été calculé pour la formation du diméthylcarbamate de TBDH⁺.

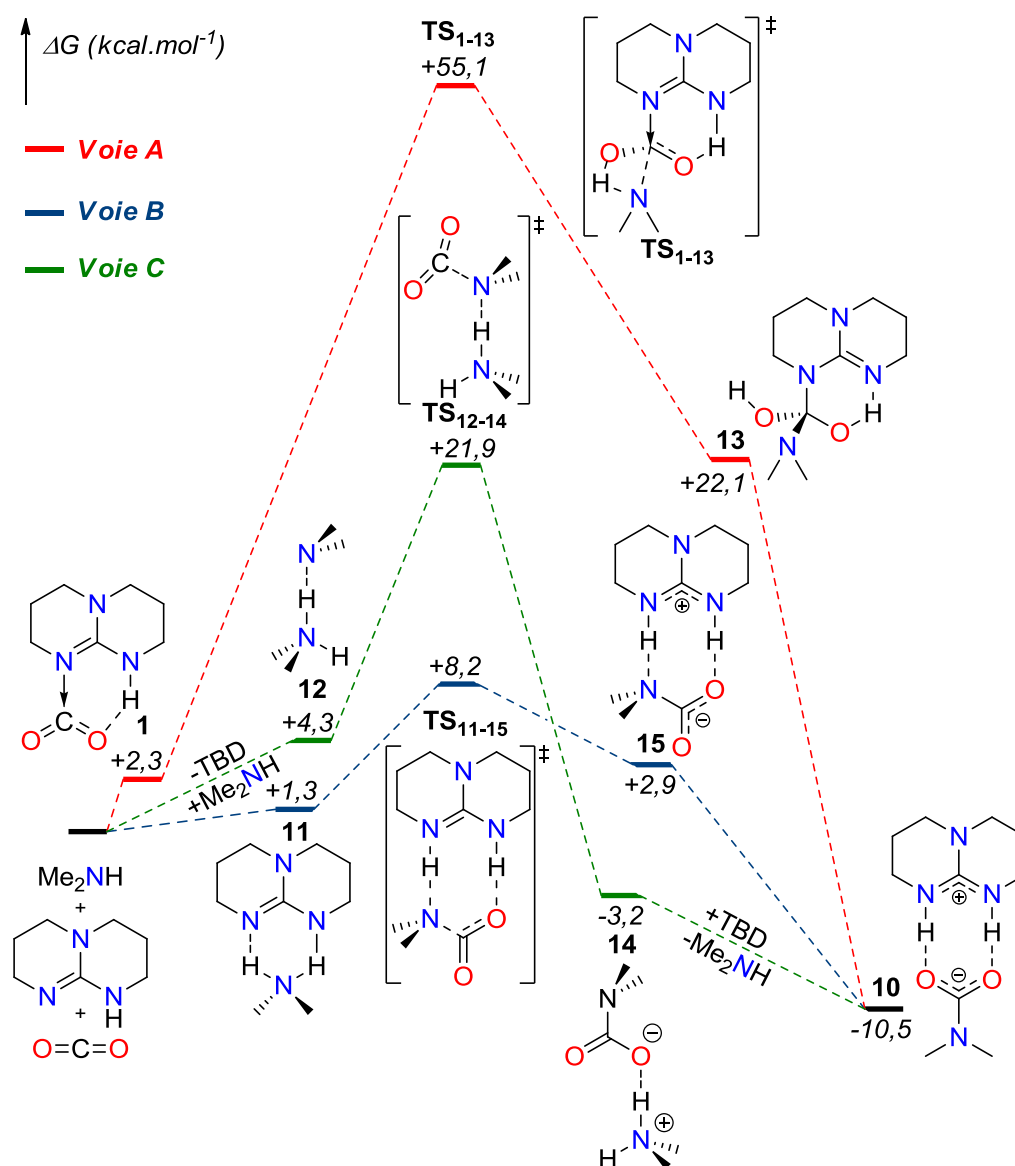


Schéma 31 : Profil énergétique des différentes voies de formation des carbamates

D'un point de vue thermodynamique, la réaction de formation du diméthylcarbamate est globalement exergonique avec une énergie libre de $-10,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ceci est en accord avec les observations expérimentales faites et confirme la plus grande stabilité des carbamates de TBDH⁺ par rapport aux carbonates de TBDH⁺. De la même manière que pour les carbonates de TBDH⁺, l'approche passant par l'insertion de la diméthylamine dans l'adduit **1** (voie A, Schéma 31) est cinétiquement beaucoup moins favorable que l'approche passant par l'activation de la diméthylamine par le TBD puis insertion du CO₂ dans l'amine activée, avec des énergies d'activation respectives de $+55,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour l'état de transition TS₁₋₁₃ et de $+8,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour l'état de transition TS₁₁₋₁₅. L'approche passant par l'adduit **12** puis par la formation du diméthylcarbamate diméthylammonium **14** et l'échange de contre-ion (voie C, Schéma 31) est quant à elle cinétiquement plus favorable que la voie réactionnelle A mais moins favorable que la voie réactionnelle B avec une énergie d'activation de $+17,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Il est intéressant de remarquer que la décarboxylation du carbamate **14** pour récupérer l'adduit **12** n'est

cinétiquement pas favorable. Ainsi, une seconde voie de synthèse partant de ce carbamate **14** par échange de contre-ion avec le TBD peut aussi être envisagée en parallèle de la voie réactionnelle B (Schéma 32). Le rôle stabilisant du TBD est de nouveau mis en avant, la stabilité thermodynamique du carbamate **10** étant plus importante que celle du carbamate **14** ($\Delta G = -7,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

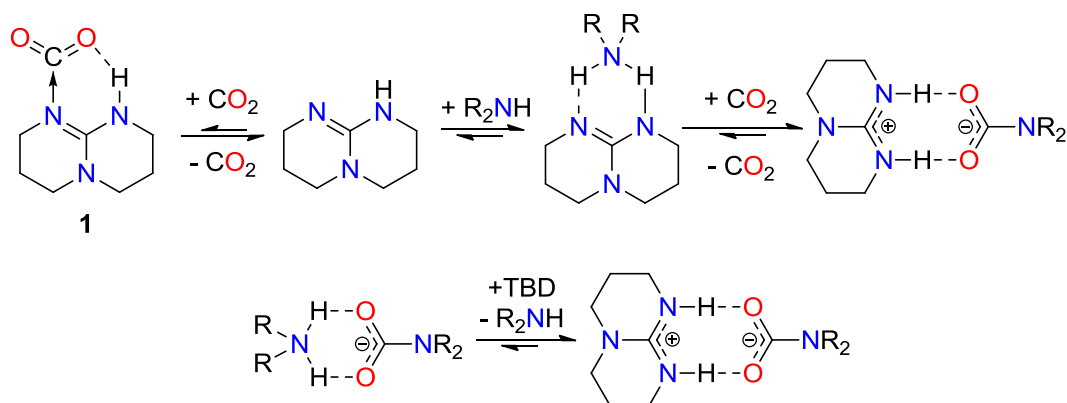


Schéma 32 : Mécanisme réactionnel de synthèse des carbamates **8**, **9** et **10**

Avec les différents carbonates et carbamates de TBDH⁺ en main, leurs réactivités vis-à-vis de réducteurs ont été étudiées.

III) Étude de la réactivité des carbonates et carbamates de guanidinium vis-à-vis des hydrosilanes : approche stœchiométrique

1) Réduction des carbonates de guanidinium

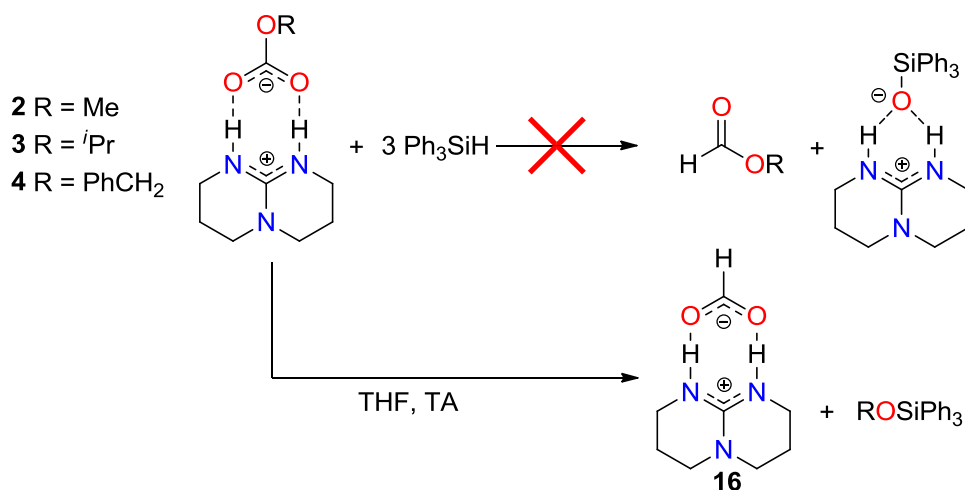


Schéma 33 : Réduction des carbonates de TBDH⁺ par Ph₃SiH

Comme cela a été expliqué dans le chapitre d'introduction, nous avons choisi les hydrosilanes comme réducteurs car ils sont à la fois doux et facilement activables. La réaction d'un équivalent du carbonate **2** avec trois équivalents de triphénylsilane permet d'observer, en 20 minutes à température ambiante, sa conversion totale en un produit unique de réduction caractérisé en RMN ¹H par un singulet avec un

déplacement chimique de 8,34 ppm et en RMN ¹³C par un pic à 167,2 ppm (Schéma 33). Ce produit de réduction ne correspond pas au formiate de méthyle attendu mais au formiate de TBDH⁺ **16** et à l'éther silylé MeOSiPh₃. L'encombrement stérique du carbonate ou son acidité n'influencent pas la réaction, la réduction des carbonates **3** et **4** conduisant également à la formation du formiate **16** et des éthers silylés ⁱPrOSiPh₃ et BnOSiPh₃. La réduction par Ph₃SiH conduit donc à une défonctionnalisation des carbonates de TBDH⁺ et ceci quel que soit l'alcool utilisé. Afin de caractériser l'ensemble des produits formés au cours de cette réaction, les synthèses du formiate de TBDH⁺ **16** et des différents éthers silylés ont aussi été faites indépendamment, respectivement par réaction d'un équivalent de TBD avec un équivalent d'acide formique et par réaction d'un équivalent d'alcool avec un équivalent de chlorotriphénylsilane en présence d'un équivalent de triéthylamine comme base (Schéma 34).

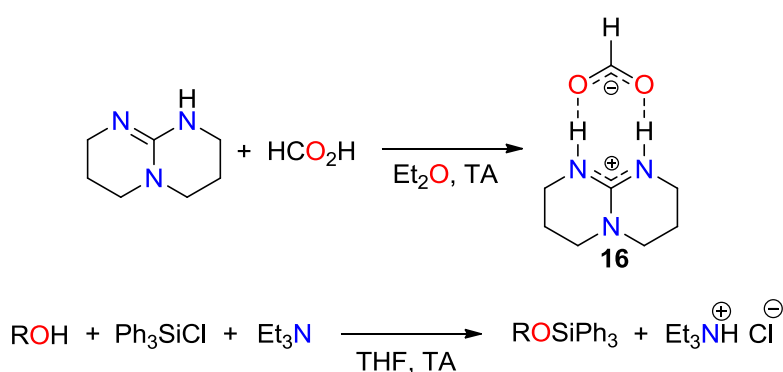
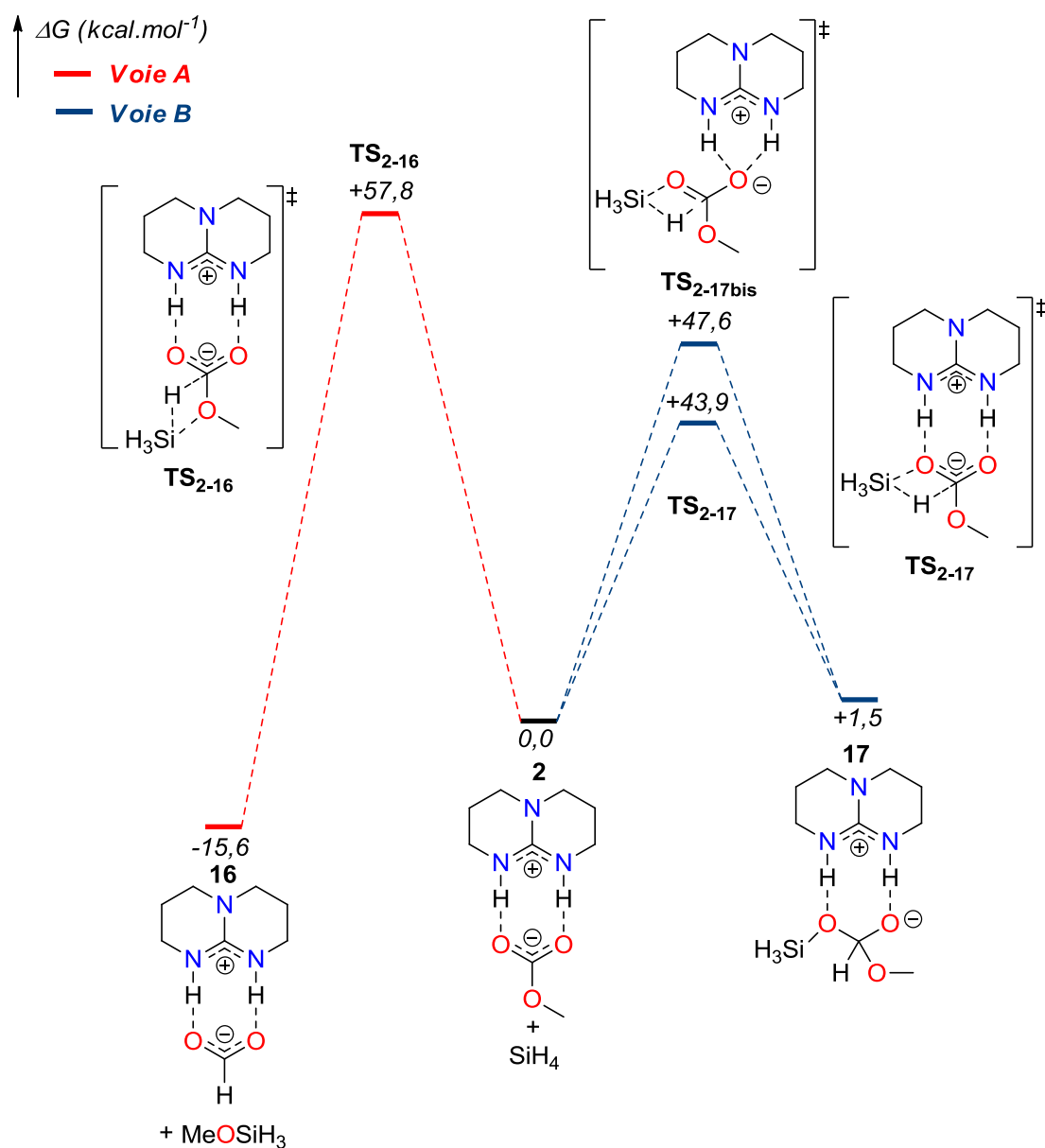


Schéma 34 : Caractérisation des produits de réduction des carbonates de TBDH⁺ par Ph₃SiH

Le formiate de TBDH⁺ **16** a été isolé sous la forme d'un solide blanc et caractérisé par RMN ¹H et ¹³C, par analyses élémentaires et par DRX. Les éthers silylés ont quant à eux été caractérisés par RMN ¹H et ¹³C. Bien que la réduction des carbonates par Ph₃SiH n'ait pas abouti à la formation des formiates d'alkyle désirés, cette réaction constitue une preuve que les hydrosilanes sont suffisamment réactifs pour réduire les carbonates.

Afin de mieux comprendre les facteurs intervenant dans la formation des éthers silylés et la réduction du CO₂ en formiate de TBDH⁺ **16**, le profil énergétique de la réaction de réduction des carbonates par les hydrosilanes a été étudié par des calculs DFT. Les calculs ont été conduits en utilisant le carbonate **2** et l'hydrosilane SiH₄ comme réactifs modèles. L'étape de transfert de l'hydrure du silane SiH₄ sur le carbonate **2** a été explorée (Schéma 35).

Schéma 35 : Profil énergétique de l'étape d'insertion de l'hydrure de SiH₄ dans le carbonate **2**

Deux principales voies d'insertion de l'hydrure sont identifiables. La première voie, concertée, passe par l'addition de l'hydrure sur le centre carboné du carbonate et l'élimination du groupement méthoxy et génère directement le formiate de TBDH⁺ **16** et l'éther silylé (Voie A, Schéma 35). La seconde voie, non concertée, conduit intermédiairement à la formation de l'orthoester silylé **17** (Voie B, Schéma 35) dont la stabilité est assurée par le guanidinium TBDH⁺. Cette deuxième voie de réduction peut conduire par élimination du groupement méthoxy ou du groupement siloxy à la formation respective du formiate de TBDH⁺ **16** ou du formiate de méthyle. Bien que la stabilité thermodynamique de **16** soit plus importante que celle du composé **17** avec des enthalpies libres respectives de -15,6 kcal.mol⁻¹ et de +1,5 kcal.mol⁻¹, la voie A de formation directe du composé **16** n'est cinétiquement pas favorisée. En effet, avec une énergie d'activation de l'état de transition TS₂₋₁₆ de +57,8 kcal.mol⁻¹, cette barrière d'énergie est au moins 10,2 kcal.mol⁻¹ au-dessus de l'énergie d'activation des états de transition de la

voie B. Au niveau de la voie B, deux états de transition conduisent à la formation du composé **17**. Ces deux états de transition (**TS**₂₋₁₇ et **TS**_{2-17bis}) se distinguent essentiellement par les liaisons hydrogène formées entre le cation guanidinium TBDH⁺ et l'anion méthylcarbonate. Ainsi, la stabilisation du carbonate par le guanidinium TBDH⁺ joue un rôle essentiel dans l'étape d'insertion de l'hydruire du silane, avec une barrière d'énergie de +43,9 kcal.mol⁻¹ pour l'état de transition **TS**₂₋₁₇ contre +47,6 kcal.mol⁻¹ pour l'état de transition **TS**_{2-17bis}.

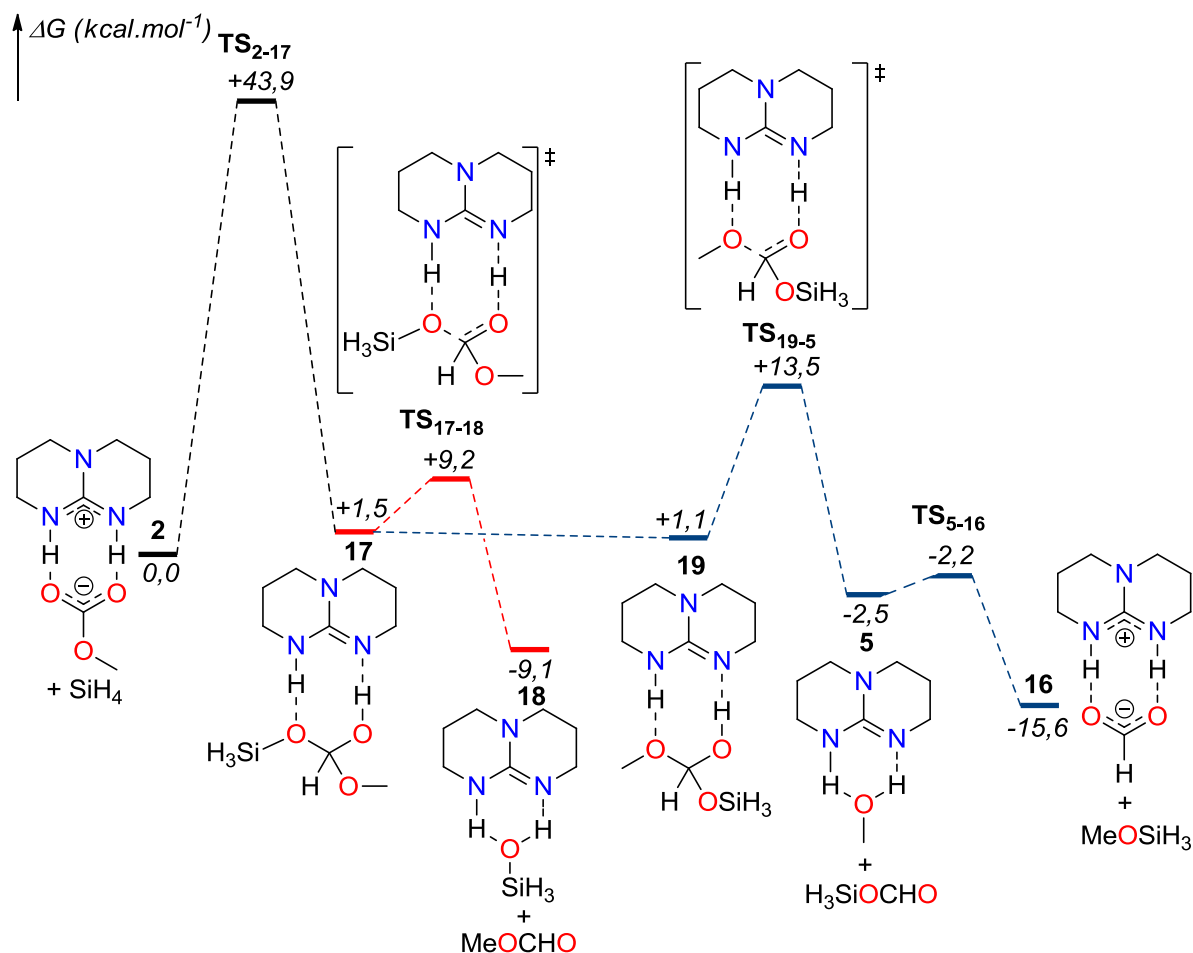


Schéma 36 : Profil énergétique de l'étape d'élimination des groupements méthoxy et siloxy sur le composé **17**

À partir du composé **17**, deux mécanismes réactionnels d'élimination conduisent soit au formiate de méthyle soit au produit **16** (Schéma 36). Au niveau théorique, on constate que la voie conduisant à la formation de **16** et du méthanolate silylé à partir du composé **2** est celle qui est thermodynamiquement favorable, avec une enthalpie libre de -15,6 kcal.mol⁻¹ contre -9,1 kcal.mol⁻¹ pour la formation du composé **18** et du formiate de méthyle. Inversement, la formation du formiate de méthyle à partir du composé **17** est cinétiquement favorable, avec une énergie d'activation de l'état de transition **TS**₁₇₋₁₈ de +7,7 kcal.mol⁻¹ contre +12,4 kcal.mol⁻¹ pour l'état de transition **TS**_{19,5}. Il est à noter par ailleurs que la formation du produit **16** depuis le composé **19** n'est limitée cinétiquement que par l'étape d'élimination du groupement méthoxy du composé **19**, avec une énergie d'activation de +12,4

kcal.mol⁻¹ (TS_{19,5}) contre seulement +0,3 kcal.mol⁻¹ pour l'étape de transfert du groupement silylé du formoxysilane vers l'alcool activé **5** (TS_{5,16}). Si l'on se contente de ces constatations théoriques, il devrait être possible de trouver des conditions expérimentales qui permettent de former le formiate de méthyle. Mais si l'on considère cette fois-ci le profil énergétique dans son ensemble, c'est-à-dire la formation du formiate de TBDH⁺ **16** à partir du carbonate **2** et de SiH₄, la réaction est cinétiquement limitée par l'étape de réduction du carbonate **2** en composé **17**, avec une énergie d'activation TS_{2,17} au moins quatre fois supérieure (E_a de +43,9 kcal.mol⁻¹) à celle des étapes d'élimination des groupements méthoxy et siloxy. Ainsi, aucun contrôle cinétique de la défonctionnalisation des carbonates de TBDH⁺ n'est théoriquement possible et la réduction des carbonates conduit systématiquement à la formation du produit thermodynamique formiate de TBDH⁺ **16**. Ceci est constaté expérimentalement avec la réduction du carbonate **3** portant un groupement isopropyle plus encombrant que le groupement méthyle du carbonate **2**. D'après les informations théoriques obtenues, une solution possible permettant de favoriser la réaction de fonctionnalisation réductive du CO₂ serait de diminuer l'affinité du groupement fonctionnel pour les composés silylés et d'accroître son affinité pour le centre carboné du CO₂. Cette forte affinité pour le CO₂ se rencontre avec les amines, dont les carbamates isolés précédemment sont plus stables que leurs équivalents carbonates. La réactivité des carbamates de TBDH⁺ vis-à-vis des hydrosilanes a donc été étudiée.

2) Réduction des carbamates de guanidinium

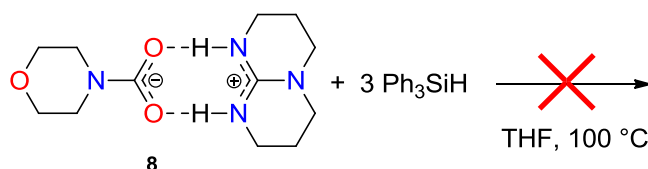
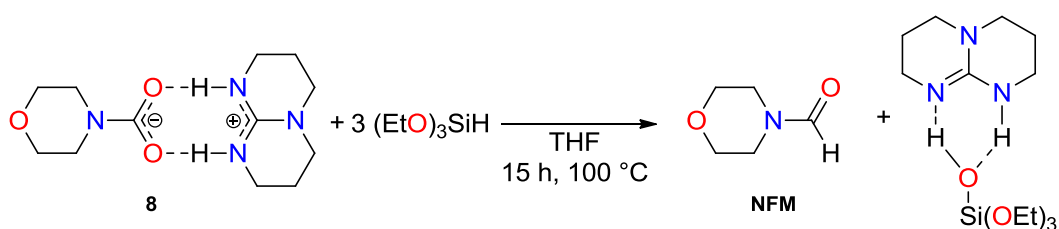


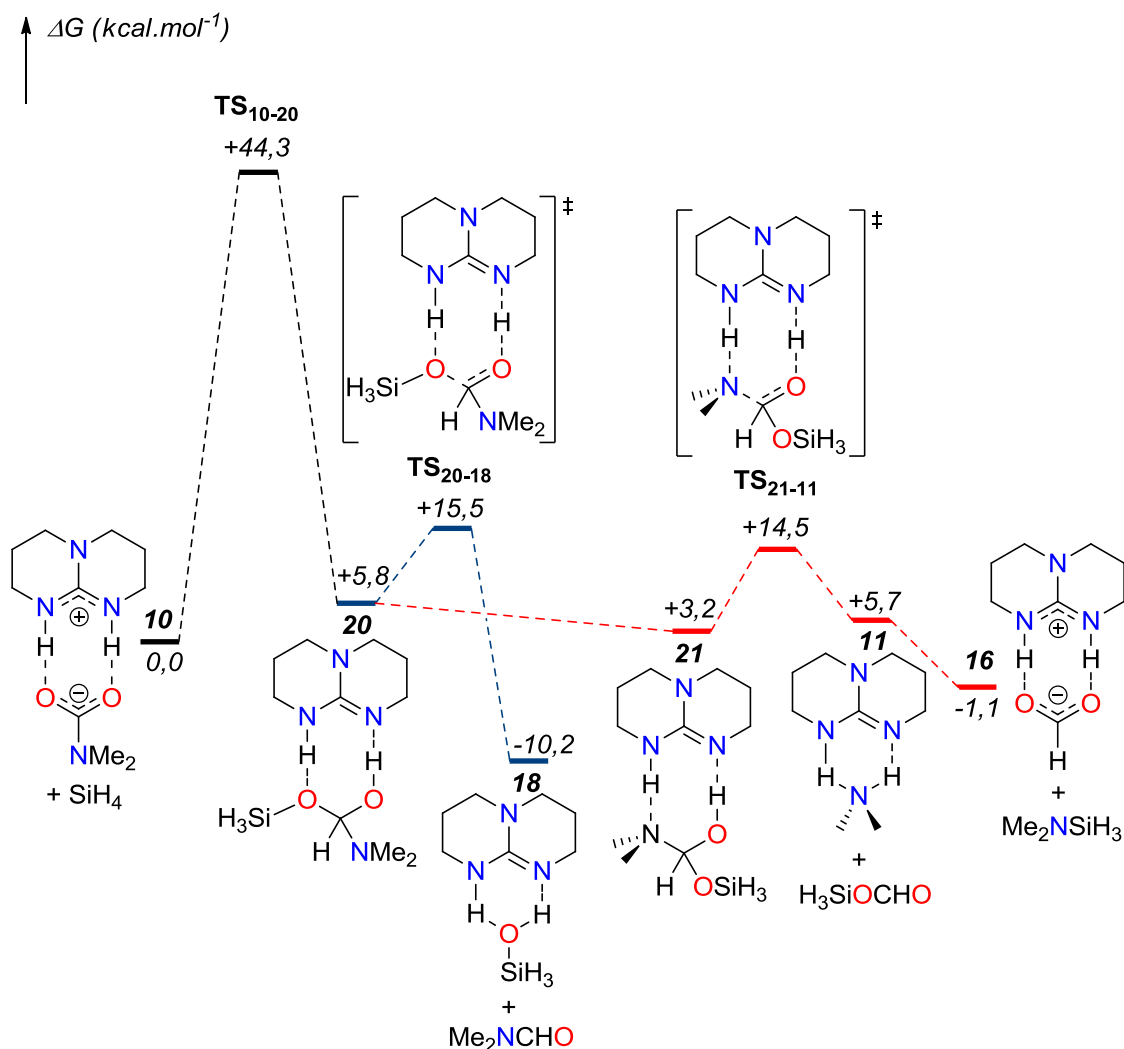
Schéma 37 : Réaction de morpholinoformiate de TBDH⁺ **8** avec Ph₃SiH

De la même manière que pour les carbonates, un équivalent de morpholine carbamate de TBDH⁺ **8** a été mis en présence de trois équivalents de triphénylsilane (Schéma 37). Cependant, aucune réaction n'est observée, même après sept jours de chauffage à 100 °C. Le triphénylsilane n'est pas suffisamment réducteur dans ce cas pour réagir avec le carbamate. Le triéthoxysilane a alors été testé pour la réduction du carbamate **8**, cet hydrure étant plus réducteur grâce à la présence des groupements éthoxy mésomères donneurs. À température ambiante, le triéthoxysilane réagit avec le carbamate **8** dans le THF pour donner la *N*-formylmorpholine (NFM). Ce produit a été identifié par RMN ¹H et ¹³C par comparaison de son spectre avec celui du produit commercial. Néanmoins, la réaction est très lente et ne conduit qu'à une conversion de 50 % du carbamate **8** en NFM après 3 jours. La réactivité est fortement augmentée par chauffage, avec une conversion totale du carbamate **8** en NFM après 15 h à 100 °C (Schéma 38).

Schéma 38 : Réduction du carbamate de TBDH⁺ **8** par (EtO)₃SiH

Au cours de cette réaction, l'hydrosilane joue à la fois le rôle de réducteur et d'agent de désoxygénation, en favorisant le clivage de la liaison C–O du centre carboné du carbamate. En effet, le triéthoxysilanol a été identifié par RMN ¹H et ¹³C comme sous-produit de la réaction.^[5] Afin d'accroître la vitesse de la réaction, d'autres hydrosilanes plus réactifs ont été testés. Ainsi, l'utilisation du diphenylsilane et du phénylsilane comme réducteur a permis d'augmenter la cinétique de la réduction du carbamate **8**, avec une conversion complète en NFM en 1 h à 100 °C ou en 2 jours à température ambiante avec 1,5 équivalent de Ph₂SiH₂ et seulement 6 h à température ambiante avec un équivalent de PhSiH₃. En utilisant PhSiH₃, la formation de la cage polysiloxane (PhSiO_{3/2})₈ comme sous-produit de la réaction a été mise en évidence par DRX.^[6] De manière analogue, la réduction du carbamate **10** avec un équivalent de PhSiH₃ a aussi permis d'obtenir quantitativement le *N,N*-diméthylformamide (DMF) après 6 h de réaction à température ambiante. Au cours de ces réactions, l'utilisation du TBD est essentielle à la réaction de réduction fonctionnalisante des carbamates. En effet, aucune réaction ne se produit lorsqu'un équivalent de PhSiH₃ est mis en présence du morpholinoformiate de morpholinium ou de diméthylcarbamate de diméthylammonium, même après 3 jours à 140 °C.

Le profil énergétique de la réduction des carbamates par les hydrosilanes a aussi été étudié par calcul DFT (Schéma 39). Les calculs ont été effectués en utilisant le carbamate **10** et SiH₄ comme substrats modèles.

Schéma 39 : Profil énergétique de réduction du carbamate **10**

Une importante similitude avec le profil énergétique calculé pour la réduction du carbonate **2** (Schéma 36) est constatée. En particulier, l'étape d'insertion de l'hydruure dans le carbamate **10** constitue aussi l'étape cinétiquement déterminante de cette transformation, avec une énergie d'activation de +44,3 kcal.mol⁻¹. Comme pour la réduction des carbonates **2**, la stabilité thermodynamique des produits finaux de réduction du carbamate **10** va ainsi définir le type de produit obtenu. Or, cette fois-ci, la formation du DMF à partir du carbamate **10** est favorisée avec une enthalpie libre de -10,2 kcal.mol⁻¹ contre -1,1 kcal.mol⁻¹ pour la formation du formiate de TBDH⁺ **16**. Ainsi, le changement du réactif de fonctionnalisation a permis de changer totalement l'équilibre de cette réduction fonctionnalisante du CO₂, la stabilité thermodynamique de l'amine silylée étant moins importante que celle du silanolate.

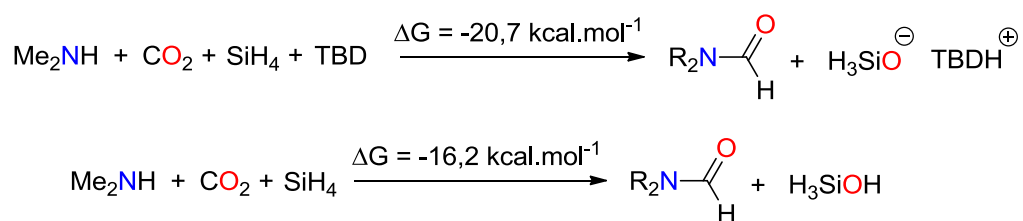


Schéma 40 : Enthalpie libre de la formylation de la diméthylamine

Comme remarqué précédemment, le TBD joue un rôle essentiel dans la stabilisation des carbonates et des carbamates mais aussi dans la réduction des carbamates. Ce phénomène est aussi mis en évidence par les calculs théoriques. En effet, l'utilisation du TBD comme base rend plus exergonique la réaction de fonctionnalisation réductrice avec une enthalpie libre de $-20,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contre $-16,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour la réaction non activée par une base, rendant le processus activé par le TBD énergétiquement moins efficace (Schéma 40). Afin de remédier à ce problème, il est nécessaire d'utiliser une quantité catalytique de TBD. Cette idée est aussi confortée par la possibilité de régénérer le TBD à la fin de la réaction de formylation des carbamates par déprotonation du guanidinium TBDH⁺ par le sous-produit silanolate, les pKa de ces produits étant assez proches (respectivement 14 et 17 dans le DMSO).^[7,8] Le TBD peut aussi être récupéré au cours de la formation du siloxane par déprotonation avec un hydruure (Schéma 41).

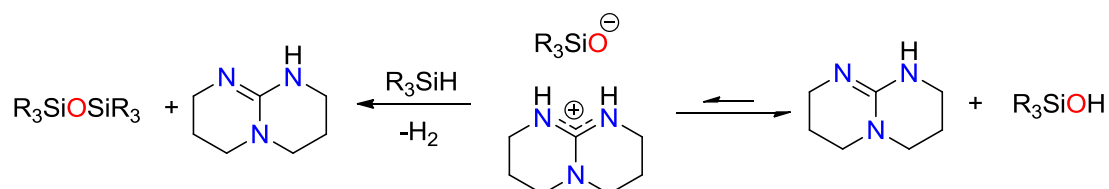


Schéma 41 : Régénération du TBD

La réaction de formylation des amines a ainsi été testée en utilisant une quantité catalytique de TBD.

IV) Développement de la réaction organocatalytique de synthèse de formamides à partir de CO₂, d'amines et d'hydrosilanes

1) Recherche des conditions de référence pour la formylation des amines

Nous avons tout d'abord testé la formylation en présence d'un équivalent de morpholine, d'un équivalent de PhSiH₃ et de 10 %mol de TBD dans le THF. La réaction est effectuée à température ambiante sous atmosphère de CO₂ (2 bar) et la conversion de la morpholine est suivie par GC/MS. Après 24 h, la formation de la NFM a été observée avec un rendement de 18 %, soit presque deux fois plus que la charge catalytique de TBD. Ce résultat prouve la faisabilité de la formylation en utilisant une quantité substœchiométrique de TBD. Cependant, le faible rendement en formamide nécessite l'optimisation des conditions réactionnelles. L'augmentation de la température à 100 °C a permis d'obtenir, après 24 h de réaction, la NFM avec un rendement GC/MS de 75 %. Afin de tester les

limites du TBD comme catalyseur, la charge catalytique a été progressivement diminuée de 10 à 1 %mol. Lorsque la charge de catalyseur est réduite jusqu'à 5 %mol, on observe une légère perte d'activité du catalyseur, puisque la *N*-formylmorpholine a été obtenue avec un rendement de 65 %. À 1 %mol de TBD, le rendement chute à 39 %. Ainsi, les conditions réactionnelles décrites sur le Schéma 42 ont été choisies comme conditions de référence pour les criblages de catalyseurs, des hydrosilanes, des solvants et des amines.

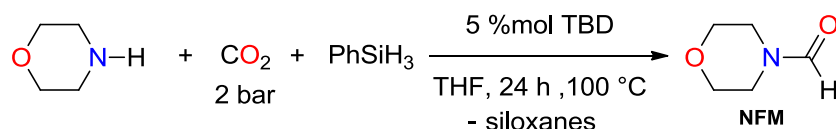
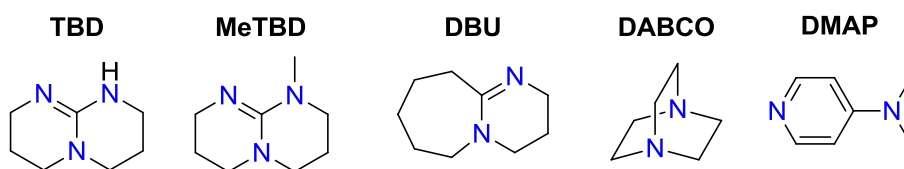
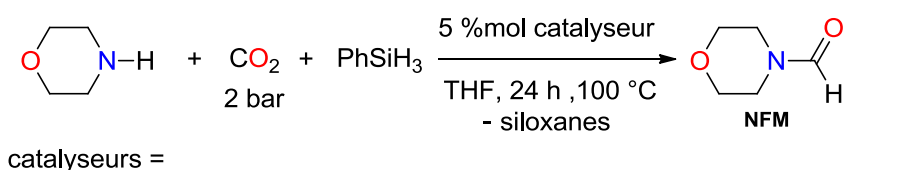


Schéma 42 : Conditions de référence pour la formylation des amines catalysée par le TBD

2) Criblage des bases comme catalyseurs



Entrée	Catalyseur	Rendement ^a	Entrée	Catalyseur	Rendement ^a
1	-	0 %	5	DMAP	17 %
2	TBD	65 %	6	DABCO	<5 %
3	MeTBD	15 %	7	Et ₃ N	<5 %
4	DBU	20 %	8	Cy ₃ P	<5 %

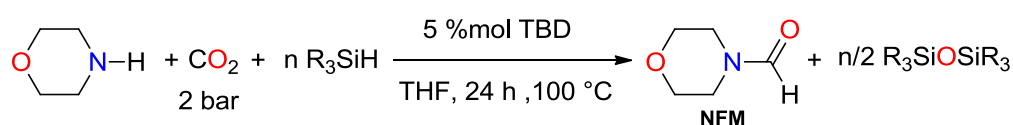
Schéma 43, Tableau 1 : Résultats catalytiques pour la formylation de la morpholine. ^aRendements déterminés par GC/MS

Un criblage de catalyseurs a été effectué dans un premier temps à partir des conditions réactionnelles de formylation de référence (Schéma 43, Tableau 1). En l'absence de catalyseur (Entrée 1, Tableau 1) aucune formylation de la morpholine n'est observée, confirmant la nécessité d'utiliser un catalyseur pour effectuer la réaction. L'utilisation de bases telles que la tricyclohexylphosphine, la triéthylamine ou le DABCO (Entrée 6-8, Tableau 1) ne donnent que des traces de produit de formylation. Des bases plus fortes telles que la DMAP, le DBU ou le MeTBD (Entrée 3-5, Tableau 1) ont quant à elles une activité modeste, en moyenne trois fois moins importante que le TBD. Bien que la basicité du catalyseur semble jouer un rôle sur son activité, d'autres facteurs semblent aussi intervenir de manière plus déterminante. En particulier, la comparaison des activités du TBD et du MeTBD (Entrée 2 et 3, Tableau 1) dont les pK_a sont relativement proches (respectivement 26 et 25,4 dans l'acétonitrile)^[9]

montre d'importantes différences. La structure même du catalyseur semble ainsi jouer un rôle essentiel dans l'activité. En effet, la formation de carbamates stabilisés par des liaisons hydrogène multiples est impossible dans le cas des bases MeTBD, DBU et DMAP. Or cette interaction multiple a une forte influence sur la réduction des carbamates. Ce criblage a permis de confirmer que le TBD est la base azotée la plus performante pour promouvoir la formylation catalytique de la morpholine.

3) Criblage des hydrosilanes

Différents hydrosilanes ont été testés pour la formylation catalytique de la morpholine dans les conditions réactionnelles de référence (Schéma 44, Tableau 2). Le nombre d'équivalents en hydrosilane introduit dans les réactions a été déterminé en gardant constante la quantité d'hydrure introduite (trois équivalents d'hydrure par rapport à la morpholine).



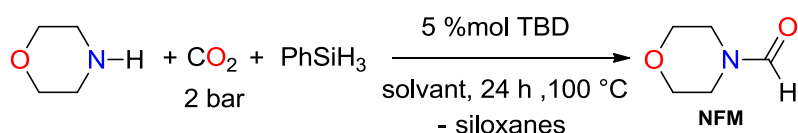
Entrée	Hydrosilane (éq)	Rendement ^a
1	PhSiH ₃ (1 éq)	65 %
2	Ph ₂ SiH ₂ (1,5 éq)	33 %
3	Ph ₃ SiH (3 éq)	0 %
4	(EtO) ₃ SiH (3 éq)	46 %

Schéma 44, Tableau 2 : Résultats sur les sources d'hydrosilanes pour la formylation catalytique de la morpholine. ^aRendements déterminés par GC/MS

Ce criblage confirme les observations concernant la réactivité des hydrosilanes déjà partiellement faites lors de la réduction des carbamates. Ainsi, le triphénylsilane ne présente aucune réactivité (Entrée 3, Tableau 2). Le diphénylsilane et le triéthoxysilane présentent des réactivités relativement proches avec respectivement des rendements en *N*-formylmorpholine de 33 % et 46 % (Entrées 2 et 4, Tableau 2). Le phénylsilane reste l'hydrosilane le plus réactif pour la formylation (Entrée 1, Tableau 2).

4) Criblage des solvants

L'influence du solvant sur la formylation catalytique de la morpholine, dans les conditions réactionnelles de référence, a été étudiée (Schéma 45, Tableau 3).



Entrée	Solvant	Rendement ^a	Constante diélectrique
1	THF	65 %	7,5
2	Benzène	70 %	2,3
3	DMSO	74 %	47
4	CH ₃ CN	93 %	37
5	-	> 95 %	

Schéma 45, Tableau 3 : Résultats sur les solvants utilisés pour la formylation catalytique de la morpholine. ^aRendements déterminés par GC/MS

La polarité du solvant a une certaine influence sur la conversion de la morpholine. Ainsi, le rendement en *N*-formylmorpholine semble augmenter lorsque des solvants polaires tels que le diméthylsulfoxyde (Entrée 3, Tableau 3) ou l'acétonitrile (Entrée 4, Tableau 3) sont employés. Plus intéressant encore, en l'absence de solvant (Entrée 5, Tableau 3), la formylation complète de la *N*-formylmorpholine est observée, l'amine et le formamide formé au cours de la réaction jouant alors eux-mêmes le rôle de solvant. Cette importante augmentation de la conversion de l'amine peut s'expliquer par un phénomène de concentration des réactifs qui accroît la cinétique de la réaction mais aussi par l'importante polarité du formamide généré au cours de la transformation (constante diélectrique de 38 pour le DMF).

5) Criblage des amines

À l'issue de ces criblages, différentes amines ont été testées, en utilisant les conditions de référence pour la formylation d'une part, et en testant la formylation sans solvant d'autre part (Schéma 46).

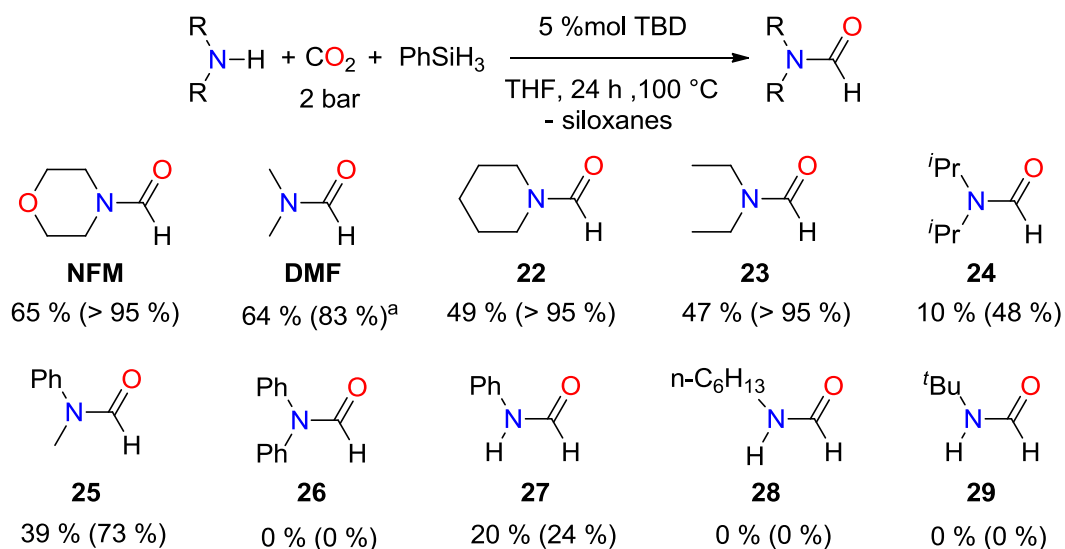


Schéma 46 : Résultats de la formylation catalytique de différentes amines. Rendements déterminés par GC/MS. Rendements obtenus sans solvant indiqués entre parenthèses. ^aRéaction effectuée à partir du diméthylcarbamate de diméthylammonium.

La formylation catalytique des amines dans le THF donne de bons résultats avec les amines secondaires aliphatiques telles que la morpholine, la pipéridine, la diéthylamine ou la diméthylamine utilisée sous la forme de diméthylcarbamate de diméthylammonium avec des rendements allant de 47 % en *N,N*-diéthylformamide **23** jusqu'à 65 % en NFM. L'encombrement stérique de l'amine influence fortement le rendement de la réaction avec une forte diminution de la conversion dans le cas de la diisopropylamine en *N,N*-diisopropylformamide **24** (rendement de 10 %). Les groupements phényles des amines secondaires et primaires telles que la *N*-méthylaniline, l'aniline ou le diphénylamine diminuent également leurs conversions en produits de formylation avec des rendements de 39 % en *N,N*-méthylphénylformamide **25**, 20 % en formylanilide **27** et aucune conversion en *N,N*-diphénylformamide **26**. La réaction donne de mauvais résultats avec les amines primaires aliphatiques, avec un rendement nul en *N*-hexylformamide **28** et *N-tert*-butylformamide **29**. La formylation semble ainsi fortement dépendante de la basicité de l'amine. Comme constaté lors du criblage des solvants, la formylation catalysée par le TBD en l'absence de solvants donne de meilleurs rendements en formamide. En effet, la conversion de la plupart des amines secondaires aliphatiques en formamides est améliorée. Ainsi, le DMF est obtenu avec un rendement de 83 % et la NFM et les formamides **22** et **23** sont formés de manière quantitative. La conversion des amines secondaires moins réactives comme la diisopropylamine ou la *N*-méthylaniline augmente aussi dans ces conditions, avec des rendements en formamides **24** et **25** respectifs de 48 % et 73 %. Cependant, aucune amélioration n'a été constatée pour les amines primaires et la diphénylamine, et le rendement en *N*-formylaniline **27** a très peu évolué avec une valeur de 24 %. Le comportement des amines secondaires aliphatiques vis-à-vis de la formylation indique que la réactivité est principalement gouvernée par la basicité des amines.

6) Comparaison avec la formylation catalytique des amines en présence de CO₂ et de H₂

Aucune réaction dans la littérature n'exploite les hydrosilanes comme réducteurs pour la formylation catalytique des amines avec du CO₂. Jusqu'ici, le dihydrogène a été la principale source d'hydrure employée pour cette réaction, le premier exemple connu ayant été développé par l'équipe de Farlow en 1935.^[10] Depuis lors, de nombreuses réactions de synthèse de formamides à partir d'amines, de CO₂ et de H₂ sont apparues.^[11-19] Ces transformations ont été développées pour la plupart avec des complexes métalliques à base d'iridium,^[12] de platine,^[13] de ruthénium^[14,15,17,18] ou de fer^[19] et nécessitent des conditions de pression et de température de l'ordre de 100 à 200 bar et de 100 °C. De plus, la gamme d'amines formylées reste principalement limitée à l'ammoniac, la diméthylamine, la diéthylamine et l'aniline. Les exemples récents de réactions de formylation les plus marquants ont été développés par les équipes de Noyori,^[15] Baiker^[18] et Beller.^[19] Ainsi, l'équipe de Noyori a mis au point, en 1996, des conditions de synthèse très performantes du DMF à partir de la diméthylamine en utilisant le CO₂ supercritique comme solvant. Le catalyseur à base de ruthénium RuCl₂(PMe₃)₄ atteint en effet un TON de 151000 et un TOF de 8389 h⁻¹. Ces performances ont été amplement dépassées quelques années après par l'équipe de Baiker, en utilisant un complexe de ruthénium RuCl₂(dppe)₂ comme catalyseur, avec un TON de 740000 et un TOF de 360000 h⁻¹ (Schéma 47).

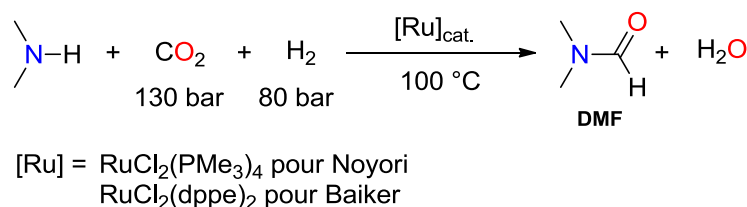


Schéma 47 : Formylation catalytique de la diméthylamine en DMF développée par les équipes de Noyori et de Baiker

Plus récemment, l'équipe de Beller a développé la formylation de la diméthylamine et de l'aniline en utilisant un complexe de fer, économiquement plus abordable, comme catalyseur (Schéma 48). Ce complexe présente néanmoins une activité bien moindre que celles des complexes de Noyori et de Baiker, avec un TOF de 36 h⁻¹ pour la formation du DMF.

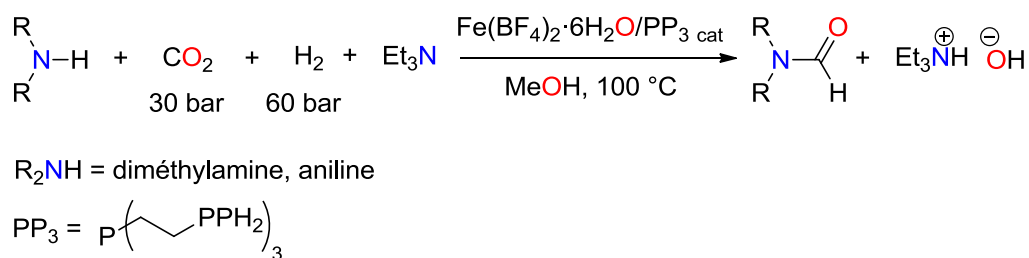


Schéma 48 : Formylation catalytique d'amines développées par l'équipe de Beller

Ainsi, la fonctionnalisation réductrice organocatalytique du CO₂ présente certains atouts par rapport à l'hydrogénation du CO₂ en formamides. Le principal avantage réside dans les conditions réactionnelles dans lesquelles s'effectue la formylation catalysée par le TBD. En effet, celle-ci se fait sous faible pression de CO₂ (2 bar) et en absence de solvant, là où l'hydrogénation nécessite des pressions élevées de CO₂ et de H₂ et l'utilisation de solvants permettant la solubilisation des complexes métalliques. Le second avantage de la formylation organocatalytique est l'utilisation d'un catalyseur organique, qui est rendue possible par l'usage des hydrosilanes comme réducteurs. En effet, le TBD est non toxique et moins coûteux que la plupart des catalyseurs utilisés pour l'hydrogénation du CO₂ en formamides. Cet organocatalyseur reste cependant moins actif comparé aux complexes métalliques avec un TOF sur la formation du DMF de 0,7 h⁻¹ pour le TBD contre un minimum de 36 h⁻¹ et jusqu'à 360000 h⁻¹ pour les complexes métalliques.

7) Cycles catalytiques proposés pour la formylation organocatalytique des amines

À partir de l'étude de la réactivité des carbamates vis-à-vis des hydrosilanes et du développement de la version catalytique de la formylation des amines, un premier cycle catalytique peut être proposé, fondé sur les propriétés basiques du TBD et la capacité de sa forme acide conjugué à stabiliser les carbamates, (Schéma 49).

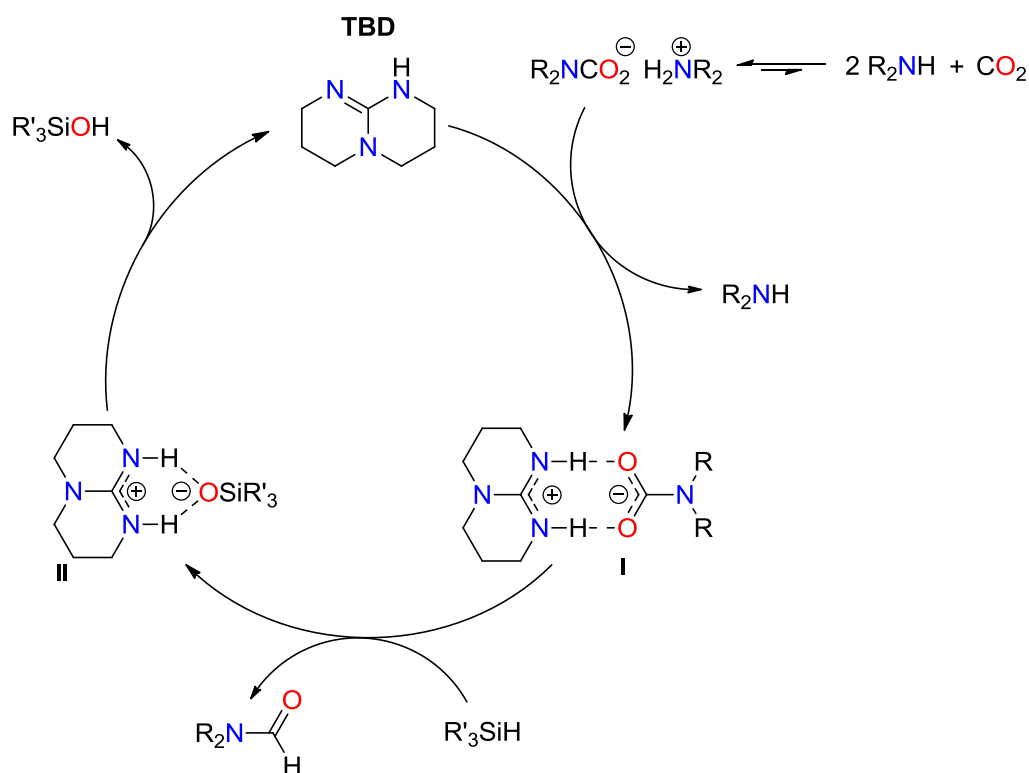


Schéma 49 : Cycle catalytique passant par la réduction du carbamate de TBDH⁺

Ce cycle catalytique repose sur la formation d'un carbamate de TBDH⁺ par déprotonation du carbamate d'ammonium par le TBD et échange de contre-ion (passage de TBD à I). Le carbamate stabilisé est alors réduit par l'hydrosilane pour former le formamide et libérer l'adduit silanolate de

TBDH⁺ (passage de **I** à **II**). Enfin le TBD est régénéré par réaction acido-basique entre le silanolate et le guanidinium TBDH⁺ (passage de **II** à TBD). Sur la base de ce cycle catalytique, les amines nucléophiles, piégeant plus facilement le CO₂ pour donner les carbamates d'ammonium, sont, en principe, plus réactives vis-à-vis de la formylation. Les amines plus acides telles que l'aniline ou la diphenylamine génèrent plus difficilement des carbamates d'ammonium, ce qui peut expliquer leur plus faible réactivité.^[20]

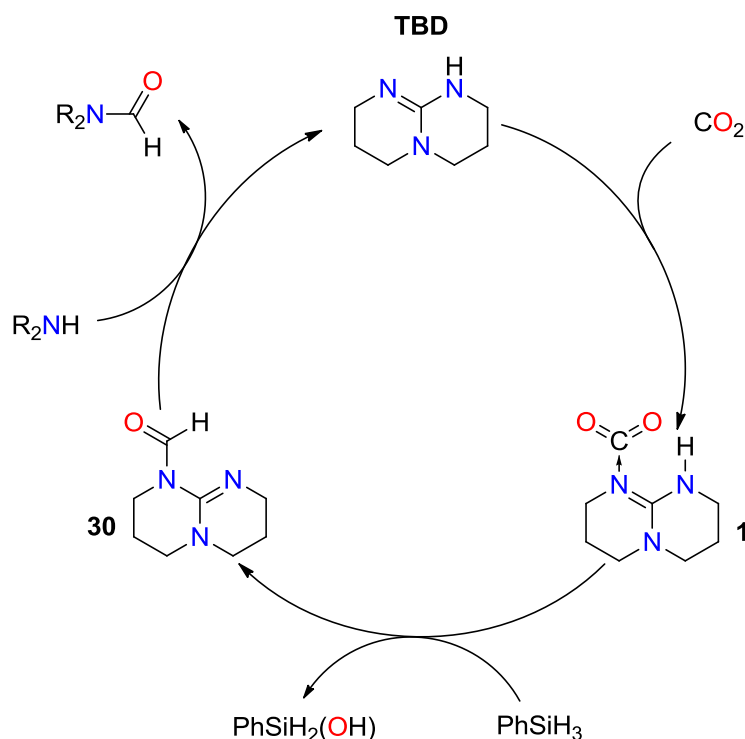


Schéma 50 : Cycle catalytique passant par la réduction du CO₂ en formyl-TBD **30** et transamidification

Un second cycle catalytique peut aussi être proposé, exploitant cette fois-ci la différence de nucléophilie entre la TBD et les amines (Schéma 50). Ce cycle catalytique repose sur la formation de l'adduit **1** (passage de TBD à **1**) suivi de la réduction de cet adduit pour donner le formyl-TBD **30** (passage de **1** à **30**). Enfin, le TBD est régénéré par addition nucléophile de l'amine sur le composé **30** puis par élimination du TBD et formation du formamide (passage de **30** à TBD). Ce mécanisme réactionnel est particulièrement intéressant pour les amines acides pour lesquelles la formation des carbamates d'ammonium n'est pas favorable, ce mécanisme ne dépendant plus de la possibilité de former des carbamates mais directement de la nucléophilie de l'amine.

Ce second mécanisme est proposé sur la base d'observations expérimentales faites au cours du développement de la réaction de formylation catalytique mais aussi de réactions stœchiométriques réalisées sur le produit **30**. En effet, un suivi par RMN de la formylation catalytique sur la morpholine a permis de constater la conversion du TBD en ce produit TBD formylé **30**. Cette molécule a été

caractérisée par RMN ¹H et ¹³C, par comparaison avec les données de la littérature.^[21] Ce produit a aussi été formé *in situ* par réaction du TBD avec le phénylsilane sous atmosphère de CO₂ (Schéma 51).

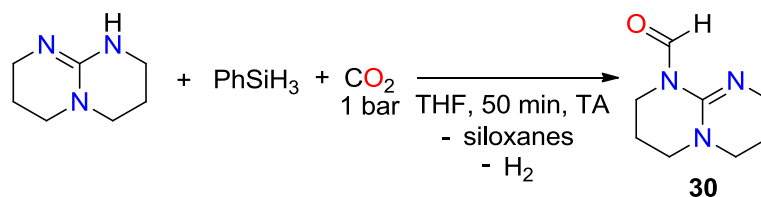


Schéma 51 : Réaction de l'adduit **1** avec PhSiH₃

Il est intéressant de constater que le triéthoxysilane et le triphénylsilane ne permettent pas d'obtenir le composé **30**, ce qui empêche, pour ces réducteurs, d'envisager un mécanisme réactionnel passant par ce composé. Afin de mettre en évidence la réactivité du composé **30**, celui-ci a été mis en présence d'un équivalent de morpholine (Schéma 52). L'étape de transamidification est plus lente que l'étape de formation de **30**. Ces observations laissent supposer, d'une part, que l'étape de formation du produit **30** n'est pas limitante et, d'autre part, que l'étape cinétiquement déterminante serait contrôlée par la différence de nucléophilie entre l'amine et le TBD.

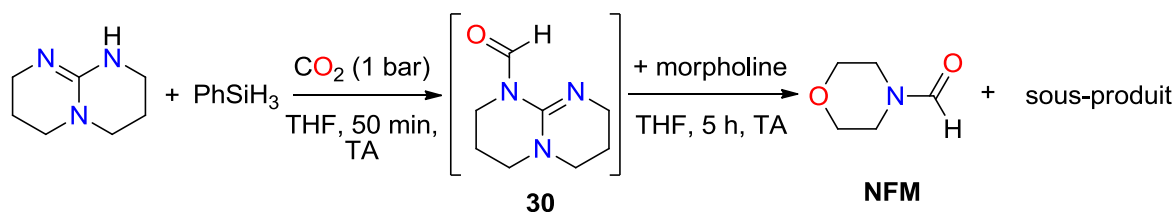


Schéma 52 : Réactivité du composé **30** en présence de la morpholine

Le transfert du groupement formyle du composé **30** vers la morpholine est observé, formant la NFM avec un rendement quantitatif en 5 h à température ambiante. Ceci met en évidence la possibilité de formyler des amines selon ce second mécanisme réactionnel proposé précédemment (Schéma 50).^[21]

Quels que soient les mécanismes intervenant dans la formylation catalysée par le TBD, ceux-ci ne sont pas contradictoires et vont favoriser, dans les deux cas, la réactivité des amines secondaires aliphatiques.

V) Conclusion et perspectives

L'étude de la réactivité des systèmes alcools/CO₂ et amines/CO₂ en présence d'une base azotée, le TBD, nous a conduit à isoler des carbonates et carbamates stables. Le mécanisme réactionnel de formation de ces produits a été étudié au moyen de calculs DFT, ce qui a permis de mettre en avant l'absence de réactivité de l'adduit **1** dans cette transformation. Nous avons ainsi mis en évidence la capacité des hydrosilanes à réduire le CO₂. La réactivité des carbonates et carbamates en présence des hydrosilanes a permis de former respectivement le formiate de TBDH⁺ et des formamides. Cette étude a été à l'origine de la découverte d'une nouvelle réaction catalytique permettant le recyclage chimique

du CO₂ utilisant les hydrosilanes comme réducteur et le TBD comme catalyseur. La transformation du CO₂ en formamides à partir d'amines et d'hydrosilanes a pu être optimisée grâce à des séries de criblages. Les synthèses s'effectuent avec une assez large gamme d'amines, dans des conditions réactionnelles relativement douces (100 °C, 2 bar de CO₂) par rapport aux procédés d'hydrogénation connus et peuvent aussi être réalisées sans solvant. Des optimisations de cette réaction sont encore à envisager, en particulier par la recherche de catalyseurs organiques plus performants.

VI) Notes et références

- [1] C. Villiers, J.-P. Dognon, R. Pollet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3465-3468.
- [2] L. Phan, D. Chiu, D. J. Heldebrant, H. Huttenhower, E. John, X. Li, P. Pollet, R. Wang, C. A. Eckert, C. L. Liotta, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *47*, 539-545.
- [3] M. Verdecchia, M. Feroci, L. Palombi, L. Rossi, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8287-8289.
- [4] C. J. Brown, L. R. Gray, *Acta Cryst. B* **1982**, *38*, 2307-2308.
- [5] R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8900-8904.
- [6] M. A. Hossain, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Acta Cryst. B* **1979**, *35*, 2258-2260.
- [7] 1,1,3,3-tétraméthylguanidine utilisée comme composé de référence pour le pKa du TBD dans le DMSO.
- [8] O. W. Steward, D. R. Fussaro, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, C28-C32.
- [9] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019-1028.
- [10] M. W. Farlow, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2222-2223.
- [11] P. Haynes, L. H. Slaugh, J. F. Kohnle, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 365-368.
- [12] S. Schreiner, J. Y. Yu, L. Vaska, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 602-603.
- [13] L. Vaska, S. Schreiner, R. A. Felty, J. Y. Yu, *J. Mol. Catal.* **1989**, *52*, L11-L16.
- [14] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8851-8852.
- [15] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 344-355.
- [16] P. Munshi, D. J. Heldebrant, E. P. McKoon, P. A. Kelly, C.-C. Tai, P. G. Jessop, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2725-2727.
- [17] C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurenczy, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9777-9780.
- [18] L. Schmid, A. Canonica, A. Baiker, *Appl. Catal. Gen.* **2003**, *255*, 23-33.
- [19] O. Krocher, R. A. Koppel, A. Baiker, *Chem. Commun.* **1997**, 453-454.
- [20] M. Aresta, A. Dibenedetto, E. Quaranta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3359-3363.
- [21] J. Deutsch, R. Eckelt, A. Köckritz, A. Martin, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10365-10369.

**Chapitre III : Les carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) :
catalyseurs de 2^{ème} génération pour la formylation des
amines**

Chapitre III : Les carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) : catalyseurs de 2^{ème} génération pour la formylation des amines

I) Les NHCs comme catalyseurs d'activation des hydrosilanes et de réduction du CO₂

Les carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) sont actuellement très utilisés comme organocatalyseurs en synthèse. Ces composés ont été employés dans diverses réactions d'addition ou d'ouverture de cycle, mais aussi dans des réactions de silylation d'aldéhydes, cétones et imines avec des organosilanes R₃SiX (X = énolates, cyanure, halogénures).^[1,2] Les mécanismes invoqués dans les réactions de silylation suggèrent généralement la formation d'un complexe acide-base de Lewis entre un organosilane et le NHC qui vient accroître l'activation de la liaison Si-X. Cette interaction NHC-Si a été mise en évidence par l'équipe de Kuhn, qui a isolé en 1995 divers complexes stables de NHCs avec des halogénosilanes.^[3] En 2009, l'équipe de Zhang a mis au point la réduction du CO₂ par les hydrosilanes en utilisant les NHCs comme catalyseurs (Schéma 53).^[4]

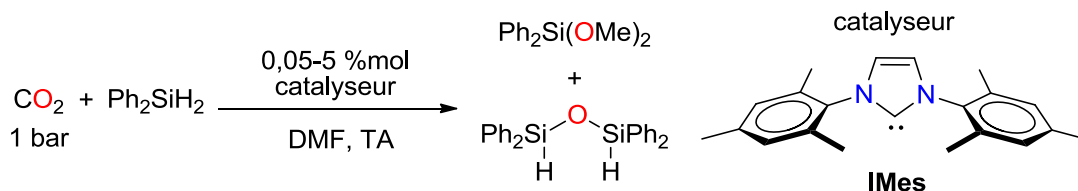


Schéma 53 : Hydrosilylation du CO₂ par les NHCs^[4]

Le NHC **IMes** réduit le CO₂ en méthoxysilane à température ambiante sous une faible pression de CO₂ (1 bar) et reste actif en présence de traces de CO₂ (issu de l'air sec). Cette dernière condition confirme la stabilité des NHCs notamment vis-à-vis de l'oxydation. D'un point de vue mécanistique, deux voies de réduction du CO₂ en formoxysilane sont suggérées par l'équipe de Zhang (Schéma 54).^[4] Une des approches passe par la carboxylation du NHC pour obtenir le carboxylate d'imidazolium^[5] qui est ensuite réduit en présence de l'hydrosilane (voie A). La seconde approche passe par l'activation de l'hydrosilane par le NHC suivie d'une insertion réductrice du CO₂ (voie B).

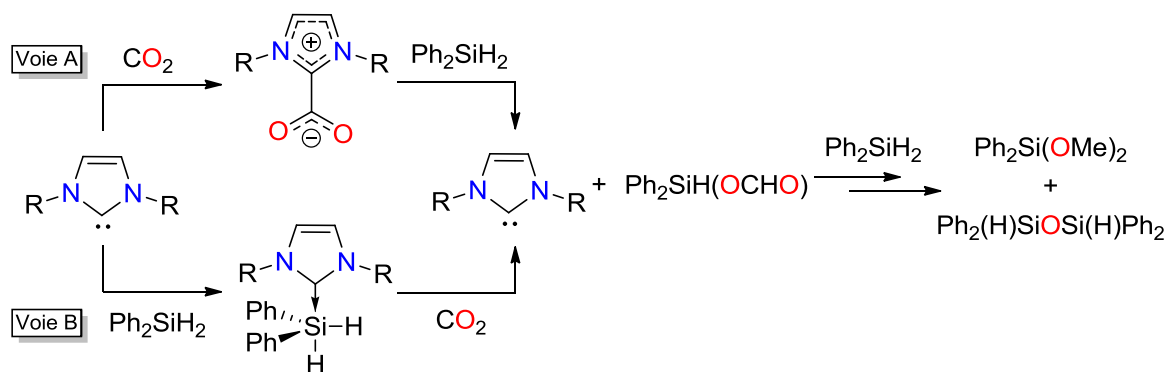


Schéma 54 : Voies d'hydrosilylation du CO_2

Les calculs DFT réalisés sur cette transformation suggèrent que la voie de synthèse B est la plus favorable, ainsi que l'intervention du NHC à chaque étape de réduction du CO_2 vers le méthanolate silylé.^[6]

Au cours du chapitre précédent, nous avons décrit la mise au point d'un procédé organocatalytique de réduction fonctionnalisante du CO_2 et des amines en formamides en utilisant une base azotée, le TBD, comme catalyseur. Le caractère nucléophile des NHCs ainsi que leur propension à activer les organosilanes ont été exploités dans notre nouvelle réaction diagonale, afin d'optimiser les conditions réactionnelles et d'élargir la gamme des produits de formylation. Nous avons pour cela commencé par étudier l'activité des NHCs.

II) Les NHCs comme catalyseurs de formylation

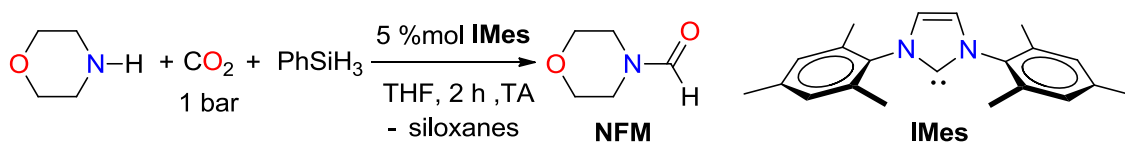


Schéma 55 : Formylation de la morpholine catalysée par **IMes**

La formylation de la morpholine a été testée au préalable avec le NHC **IMes**, catalyseur utilisé par l'équipe de Zhang pour la réduction du CO_2 (Schéma 55). Nous avons pu constater que l'activité de ce NHC est bien plus élevée que celle du TBD. En effet, la transformation complète de la morpholine en NFM a été observée en seulement 2 h à température ambiante avec 5 %mol de NHC. En comparaison, dans des conditions similaires (24 h à TA), un rendement de seulement 18 % a été obtenu avec le TBD. Ainsi, la nucléophilie du NHC joue un rôle prépondérant dans la formylation des amines. Un criblage de NHCs a été effectué afin d'étudier l'influence de certains paramètres (encombrement stérique, nucléophilie du carbène,...) sur leurs activités et d'identifier le catalyseur le plus performant pour la formylation. Pour cela, la morpholine et le phénylsilane ont été utilisés comme substrats de référence, en se plaçant à température ambiante pendant 1 h (Schéma 56).

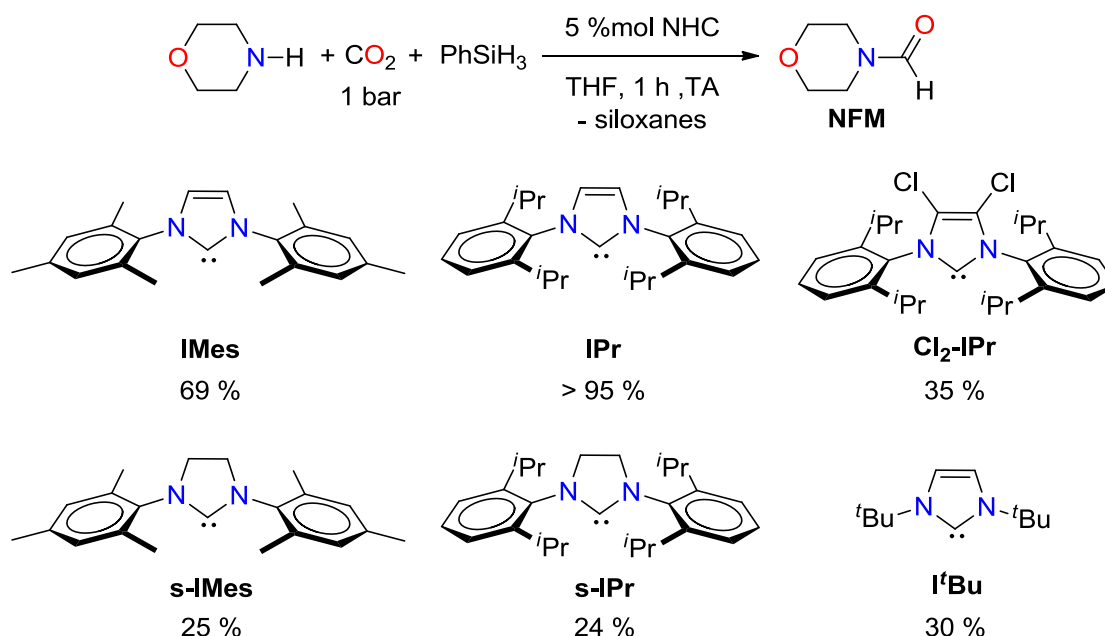


Schéma 56 : Criblage de NHCs pour la formylation catalytique de la morpholine. Rendements déterminés par GC/MS

Comme pour **IMes**, les cinq autres NHCs testés présentent des activités catalytiques meilleures que le TBD pour la formylation dans ces conditions. Cette réactivité montre une nouvelle fois leur capacité à réduire le centre carboné du CO₂ en présence des hydrosilanes. Des différences de réactivité sont toutefois observées entre les NHCs. En effet, **IMes** et **IPr** sont les catalyseurs les plus actifs pour cette transformation avec un rendement respectif de 69 % et supérieur à 95 % contre des rendements inférieurs à 35 % pour **Cl₂-IPr**, **s-IMes**, **s-IPr** et **tBu**. En particulier, les versions saturées au niveau de l'hétérocycle des NHCs **s-IMes** et **s-IPr** sont moins actives que leurs homologues insaturés avec des rendements respectifs de 25 % et 24 % en NFM. Cette diminution de l'activité peut être liée à la basicité de Brønsted des NHCs **s-IMes** et **s-IPr**, bien que celle-ci ne soit que peu influencée par la perte de l'insaturation du carbène (pKa de 21,3 pour **s-IMes** contre 20,8 pour **IMes** dans l'eau et pKa de 21,5 pour **s-IPr** contre 21,1 pour **IPr** dans l'eau).^[7] Cette perte d'activité est beaucoup plus marquée pour **tBu**. En effet, les groupements *tert*-butyles portés par les atomes d'azote, donneurs inductifs, vont accroître la basicité de Brønsted de manière bien plus importante (pKa de 25,2 dans l'eau).^[7] Ainsi, le rendement en NFM chute à 30 % pour ce NHC.

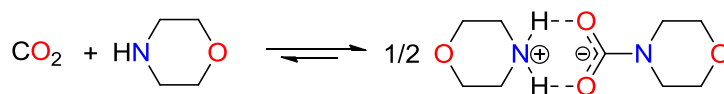


Schéma 57 : Acidité du mélange morpholine/CO₂

L'influence de la basicité de Brønsted des NHCs sur leur activité peut s'expliquer par la formation du morpholinoformiate de morpholinium liée à la réaction de la morpholine avec le CO₂ qui rend le milieu réactionnel acide (pKa de 10 dans l'eau) et diminue ainsi la compatibilité des NHCs qui sont

eux plus basiques (pKa allant de 20 à 25 dans l'eau)^[7] (Schéma 57). Cette différence de pKa devrait conduire à la protonation des NHCs. Ainsi, l'activité de ces catalyseurs peut se justifier par la réactivité de la forme protonée imidazolium ou par la basicité du milieu imposée par l'hydrosilane. Cependant, la basicité du catalyseur ne semble pas être le seul paramètre influençant son activité. En effet, la présence de groupements électroattracteurs sur l'hétérocycle azoté du NHC **Cl₂-IPr** a pour effet de diminuer l'activité du catalyseur, avec un rendement en NFM de 35 % par rapport au rendement quantitatif avec **IPr**. Il semble donc nécessaire de trouver un équilibre entre la nucléophilie et la basicité du NHC afin d'avoir un catalyseur performant pour la formylation des amines. **IPr** semble répondre à cet équilibre puisqu'il est identifié comme le catalyseur le plus actif. Son activité a été testée en déterminant le temps minimum nécessaire pour observer la conversion complète de la morpholine en NFM. La NFM est observée avec un rendement de 67 % en seulement cinq minutes à température ambiante et avec un rendement quantitatif en quinze minutes. Avec un TOF de 161 h⁻¹, **IPr** présente une activité plus de 2000 fois supérieure à celle du catalyseur TBD qui est caractérisée par un TOF de 0,075 h⁻¹ dans les mêmes conditions réactionnelles. Étant donné que la réaction a lieu à température ambiante et en un temps très court, nous nous attendons à pouvoir étendre la gamme de produits formylés accessible. Nous avons ainsi effectué un criblage d'amines afin d'étudier le spectre d'application du NHC **IPr** vis-à-vis de la formylation.

III) Formylation catalytique des liaisons N-H

1) Criblage d'amines

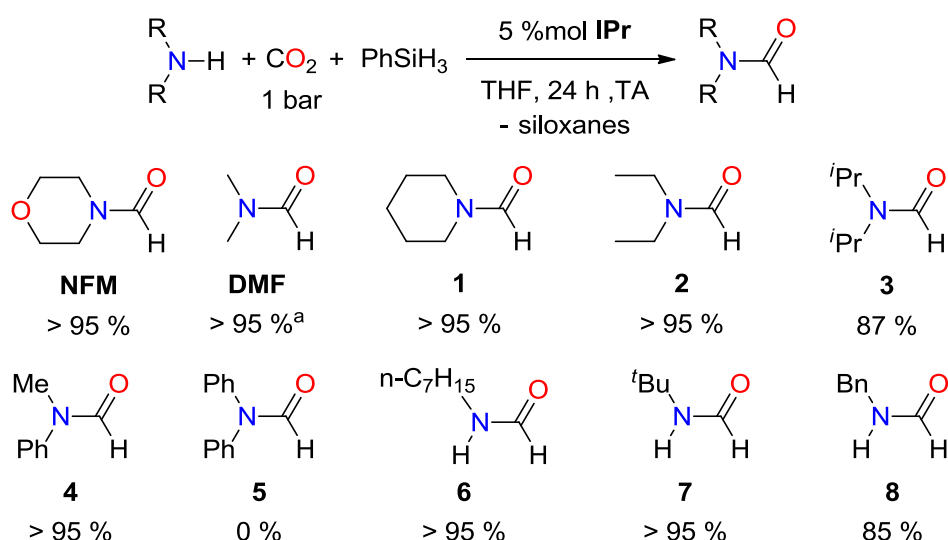


Schéma 58 : Formylation des amines avec le NHC **IPr** comme catalyseur. Rendements déterminés par GC/MS. ^aDiméthylcarbamate diméthylammonium utilisé comme réactif

La réaction de formylation des amines a été effectuée en utilisant un équivalent de phénylsilane comme réducteur, à température ambiante pendant 24 h et avec 5 % mol de NHC **IPr**. (Schéma 58). Dans ces conditions, d'excellents rendements en produits formylés sont observés sur la plupart des

amines secondaires aliphatiques avec un rendement quantitatif en NFM, DMF, *N*-formylpipéridine **1**, *N,N*-diéthylformamide **2** et *N,N*-méthylphénylformamide **4**. L'encombrement stérique de l'amine influence la formylation des amines secondaires de manière moindre qu'avec le TBD comme catalyseur. En effet, avec **IPr**, la diisopropylamine est convertie en *N,N*-diisopropylformamide **3** avec un excellent rendement de 87 %. En revanche, la diphenylamine reste un substrat inerte vis-à-vis de la formylation. Le fait marquant de cette réaction reste néanmoins la possibilité de formyler les amines primaires aliphatiques avec d'excellents rendements, là où le TBD ne présente aucune activité. En effet, le *N*-heptylformamide **6** et le *N*-*tert*-butylformamide **7** sont obtenus avec des rendements quantitatifs. Le *N*-benzylformamide **8**, dont l'amine correspondante est plus acide que l'heptylamine et la *tert*-butylamine, est obtenu avec un rendement de 85 %. De plus, la sélectivité sur ces amines primaires est excellente puisqu'aucun produit de bisformylation n'est formé au cours de la réaction.

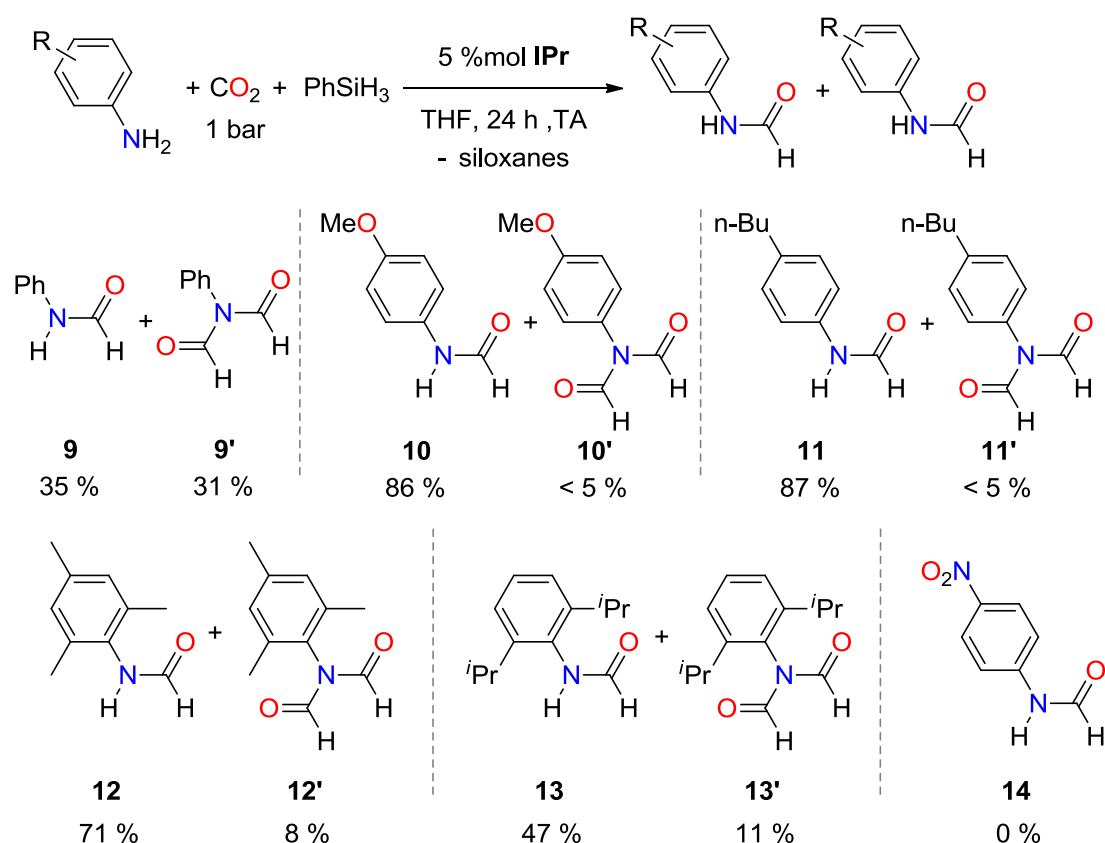


Schéma 59 : Formylation des anilines avec le NHC **IPr** comme catalyseur. Rendements déterminés par GC/MS

Étant données les activités remarquables du NHC **IPr** pour la formylation des amines secondaires et primaires aliphatiques, un criblage complet d'amines primaires aromatiques a été réalisé avec ce catalyseur (Schéma 59). Celui-ci se montre aussi plus performant que le TBD pour la formylation des dérivés anilines. En effet, l'aniline est convertie à 66 % en produits de formylation. Cependant, la sélectivité est moins bonne avec l'obtention d'un mélange de formanilide **9** et de *N*-formylformanilide **9'** avec des rendements respectifs de 35 % et 31 %. Cette réactivité de l'aniline est remarquable

puisque ce produit n'est pas observé lorsque le TBD est utilisé comme catalyseur. La présence de groupements électrodonneurs sur l'aniline comme dans la 4-méthoxyaniline ou la 4-butylaniline, augmente à la fois la conversion en produit monoformylé, avec des rendements respectifs en produits **10** et **11** de 86 % et 87 %, mais aussi la sélectivité, avec la présence de traces (<5 %) des produits bisformylés **10'** et **11'**. À l'inverse, l'effet mésomère attracteur du groupement nitro de la 4-nitroaniline rend celle-ci inactive. Il est néanmoins intéressant de constater que dans ces conditions réactionnelles, aucune réduction du groupement nitro n'est observée. Enfin, on constate une influence de l'encombrement stérique sur l'efficacité de la formylation des anilines. En effet, la 2,4,6-triméthylaniline et la 2,6-diisopropylaniline sont converties majoritairement en produits monoformylés avec des rendements en formamides **12** et **13** respectivement de 71 % et 47 %, les groupements méthyles et isopropyles en position ortho de l'amine exerçant une gêne stérique. Les produits de bisformylation **12'** et **13'** sont quant à eux présents à hauteur de 8 % et 11 %. Ainsi, la formylation sélective des anilines en produits monoformylés semble essentiellement favorisée sur les substrats portant des groupements électrodonneurs.

2) Criblages d'imines, d'hydrazines, d'hydrazones et d'hétérocycles azotés

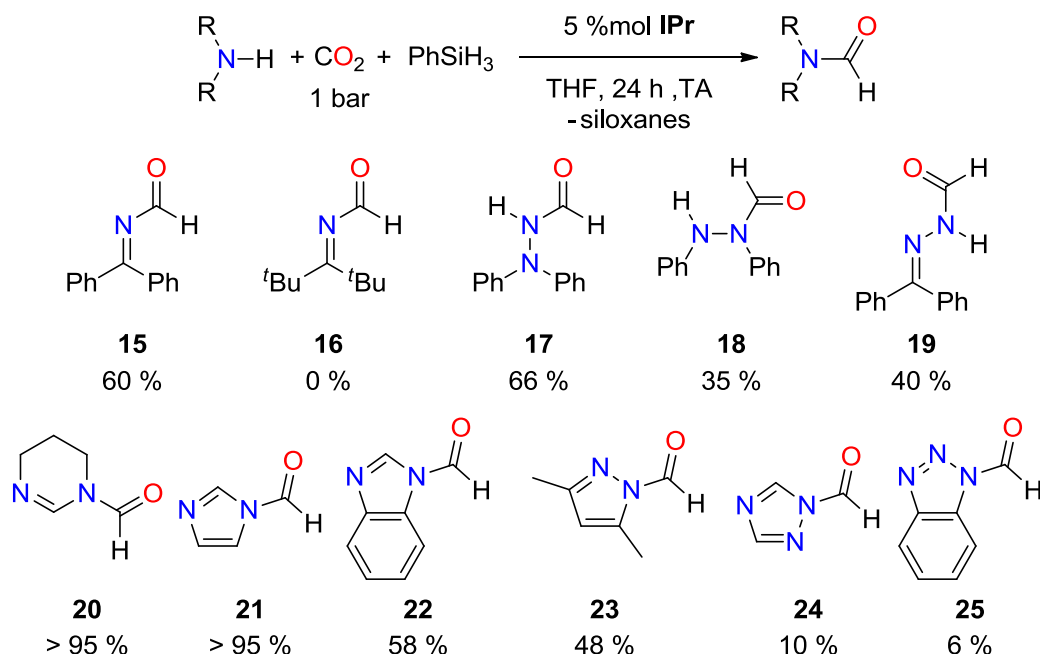


Schéma 60 : Formylation d'imines, d'hydrazines, d'hydrazones et d'hétérocycles azotés avec le NHC **IPr** comme catalyseur. Rendements déterminés par GC/MS

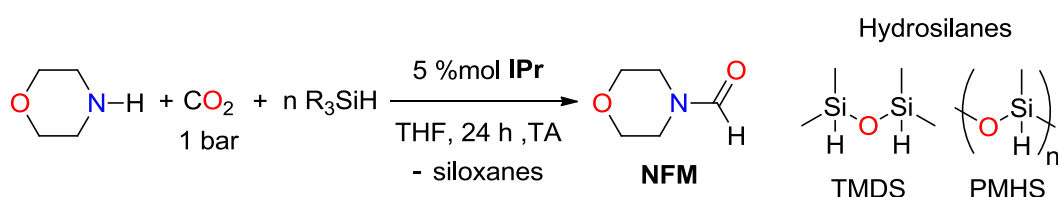
L'utilisation d'**IPr** comme catalyseur a permis de développer des conditions réactionnelles douces de formylation des amines en présence de CO₂ et d'hydrosilanes. Nous nous sommes ensuite intéressés à la formylation de nucléophiles azotés plus sensibles à la présence de réducteurs tels que les imines, dont l'hydrosilylation catalytique en amine est bien connue dans la littérature,^[8-10] ou les hydrazones, réductibles en présence d'hydroboranes (Schéma 60).^[11] L'imine de la benzophénone a été formylée en

composé **15** avec un rendement de 60 % sans constater l'hydrosilylation de l'imine. La substitution des groupements phényles par des groupements *tert*-butyles conduit à une absence totale de réactivité de l'imine. Les hydrazones ont quant à elles été formylées en formamides **18** et **19** avec des rendements respectifs de 35 % et 40 %, sans observer de sous-produits de réduction. L'hydrazine a aussi été formylée en **17** avec un rendement de 66 %. Ces différents essais ont ainsi permis d'étendre la réduction fonctionnalisante du CO₂ à des substrats azotés moins conventionnels que les amines. Cette stratégie d'extension de la réaction de formylation a aussi été appliquée aux hétérocycles azotés, dont la réactivité est amoindrie par la délocalisation du doublet non-liant de l'azote. La 1,4,5,6-tétrahydropyrimidine et l'imidazole donnent quantitativement les produits **20** et **21**. La présence du cycle aromatique dans le benzimidazole diminuant sa nucléophilie au niveau des groupements azotés, celui-ci est converti en formamide **22** avec un moins bon rendement que l'imidazole. Le dérivé pyrazole et les dérivés triazoles, moins riches en densité électronique, fournissent également de moins bons résultats que les autres hétérocycles avec des rendements inférieurs à 50 % en formamides **23**, **24** et **25**. Il est intéressant de constater que la réactivité de ces hétérocycles semble dépendre de leur acidité de Brønsted. En effet, l'imidazole, le benzimidazole et le dérivé pyrazole, moins acides (pKa respectifs de 18,6, 16,4 et 19,8 dans le DMSO), montrent des rendements en produit formylés bien supérieurs aux dérivés triazoles plus acides (pKa respectifs de 14,8 et 11,9 dans le DMSO).

Dans l'approche diagonale de transformation du CO₂, il est possible de modifier indépendamment l'agent de fonctionnalisation, mais aussi le réducteur. Afin de substituer le phénylsilane par un réducteur plus doux et moins sensible à la présence d'eau, nous avons exploité l'excellente activité du NHC **IPr** vis-à-vis de la formylation des produits azotés, en effectuant un criblage d'hydrosilanes.

IV) Criblage d'hydrosilanes

1) Vers l'utilisation d'hydrosilanes plus doux



Entrée	Hydrosilane (éq)	Rendement ^a
1	PhSiH ₃ (1 éq)	> 95 %
2	PhSiH ₃ (1 éq)	> 95 % ^b
3	Ph ₃ SiH (3 éq)	< 5 %
4	(EtO) ₃ SiH (3 éq)	28 %
5	TMDS (1,5 éq)	43 %
6	PMHS (3 éq)	90 %
7	PMHS (3 éq)	23 % ^b

Schéma 61, Tableau 4 : Criblage d'hydrosilanes pour la formylation de la morpholine. ^aRendements déterminés par GC/MS. ^bRendements donnés après une heure de réaction à température ambiante

Le criblage des différents hydrosilanes a été réalisé sur la morpholine, en utilisant 5 %mol de **IPr**, à température ambiante pendant 24 h (Schéma 61, Tableau 4). Parmi l'ensemble des hydrosilanes testés, le phénylsilane demeure le plus réactif. À l'inverse, le triphénylsilane montre une activité extrêmement faible avec un rendement en NFM inférieur à 5 % (Entrée 3, Tableau 4). Le triéthoxysilane et le TMDS présentent des activités notables et permettent d'obtenir la NFM avec des rendements de 28 % et 43 % (Entrées 4 et 5, Tableau 4). Le fait marquant de ce criblage est l'excellente conversion de 90 % de la morpholine en NFM en utilisant le polyméthylhydrosiloxane (PMHS) comme réducteur (Entrée 6, Tableau 4). En comparaison, le catalyseur TBD ne permet la conversion que de 26 % de la morpholine en NFM (Schéma 62). Le PMHS reste cependant bien moins réactif que le phénylsilane (Entrées 2 et 7, Tableau 4). Cette réaction de formylation catalysée par les NHCs constitue ainsi le premier exemple de transformation utilisant le PMHS comme agent de réduction du CO₂.

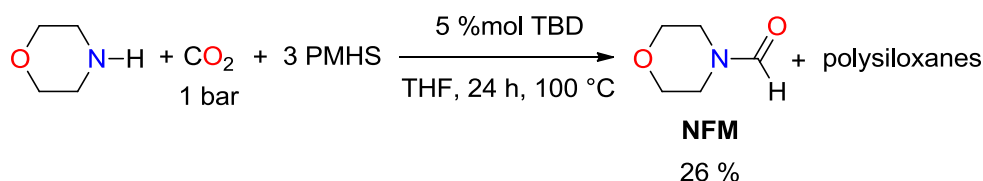


Schéma 62 : Formylation de la morpholine catalysée par le TBD avec le PMHS comme hydrosilane

Ce polyhydrosiloxane est une source d'hydrure particulièrement intéressante car c'est un sous-produit issu de l'industrie du silicium.^[12] L'usage de ce polymère stable, non-toxique et peu coûteux (2 à 6 €/kg) s'est récemment démocratisé pour le développement de réactions de réduction de dérivés

carbonylés ou d'hydrosilylation d'alcènes.^[10,13,14,15] Étant donné la moins bonne réactivité du PMHS, un criblage sur les amines doit être de nouveau effectué afin d'étudier le domaine d'applicabilité de ce réducteur.

2) Le PMHS comme source d'hydrosilane pour la formylation des liaisons N-H

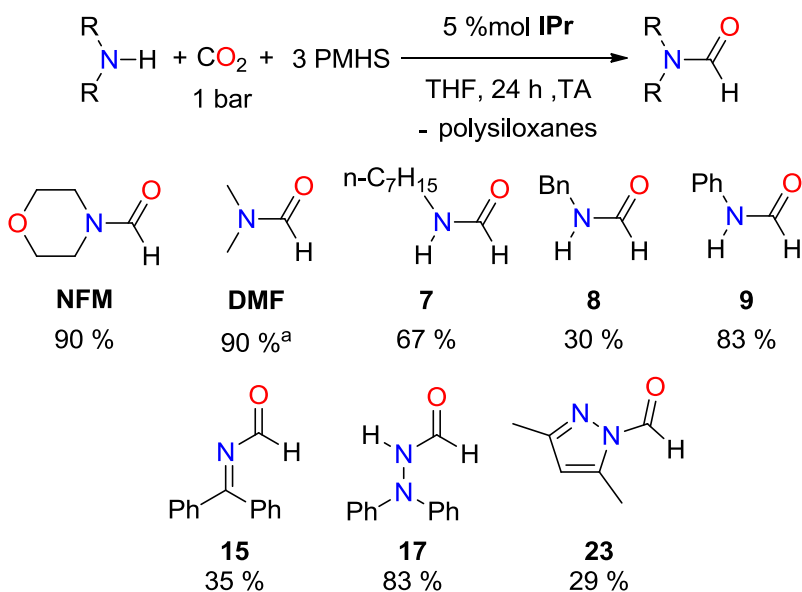


Schéma 63 : Formylation de substrats azotés avec le NHC **IPr** comme catalyseur et le PMHS comme hydrosilane. Rendements déterminés par GC/MS. ^aDiméthylcarbamate diméthylammonium utilisé comme réactif

Le criblage avec le PMHS a été effectué en utilisant les conditions réactionnelles de formylation catalysée par **IPr** optimisées avec le phénylsilane (Schéma 63). La réactivité du PMHS est globalement plus faible que celle du phénylsilane mais s'applique sur la même gamme de produits azotés. Ainsi, la formylation des amines secondaires reste très satisfaisante avec des rendements en NFM et DMF de 90 %. Les amines primaires, moins réactives, présentent des rendements en *N*-heptylformamide **7** et *N*-benzylformamide **8** de 67 % et 30 %, ce qui confirme la moindre réactivité générale de ces amines par rapport aux amines secondaires vis-à-vis de la formylation. De manière avantageuse par rapport au phénylsilane, le PMHS permet la formylation sélective de l'aniline en formanilide **9** avec un rendement de 83 %. La plus faible réactivité du PMHS joue ainsi un rôle bénéfique sur la sélectivité par rapport au phénylsilane. Enfin, les nucléophiles azotés tels que l'imine de la benzophénone et la *N,N*-diphénylhydrazine ont été converties vers les équivalents formylés **15** et **17** dans des proportions moyennes à très bonnes. En particulier le formamide **17** a été obtenu avec un rendement de 83 %, supérieur à celui obtenu avec le phénylsilane. Les formamides **15** et **23** sont quant à eux obtenus avec des rendements de 35 % et 29 %. Ce criblage de produits azotés a ainsi permis de montrer que le PMHS est un candidat efficace pour la fonctionnalisation réductrice du CO₂, capable de se substituer au phénylsilane en tant que réducteur dans de nombreux cas et même de donner de

meilleurs résultats du point de vue de la sélectivité grâce à son caractère plus doux. L'un des intérêts du PMHS est de permettre d'effectuer la transformation dans des conditions moins drastiques. Ainsi, nous avons finalement réalisé la formylation en utilisant des substrats et du THF non anhydres avec succès. En effet, la morpholine a pu être convertie en NFM malgré une perte d'activité du catalyseur (rendement de 40 % sur 24 h de réaction à TA).

V) Conclusion et perspectives

Cette étude nous a permis d'optimiser les conditions de fonctionnalisation réductrice du CO₂ en formamide à partir d'amines et d'hydrosilanes. L'utilisation des NHCs comme catalyseur à la place du TBD a grandement élargi la gamme de produits réactifs vis-à-vis de la formylation en l'étendant aux anilines, aux imines, aux hydrazines, aux hydrazones et à certains hétérocycles azotés. Ce procédé possède plusieurs avantages par rapport au procédé industriel classique de synthèse des formamides. Le procédé classique passe en effet par plusieurs étapes de transformation des hydrocarbures, chacune dans des conditions réactionnelles drastiques afin d'accéder aux formamides. À l'inverse, la réaction de formylation développée ici s'effectue en une seule étape réactionnelle et permet le recyclage à la fois du CO₂ et du PMHS, deux déchets industriels, pour former dans des conditions douces une large gamme de formamides (Schéma 64). Cette transformation permettrait ainsi de substituer le carbone fossile par du carbone renouvelable.

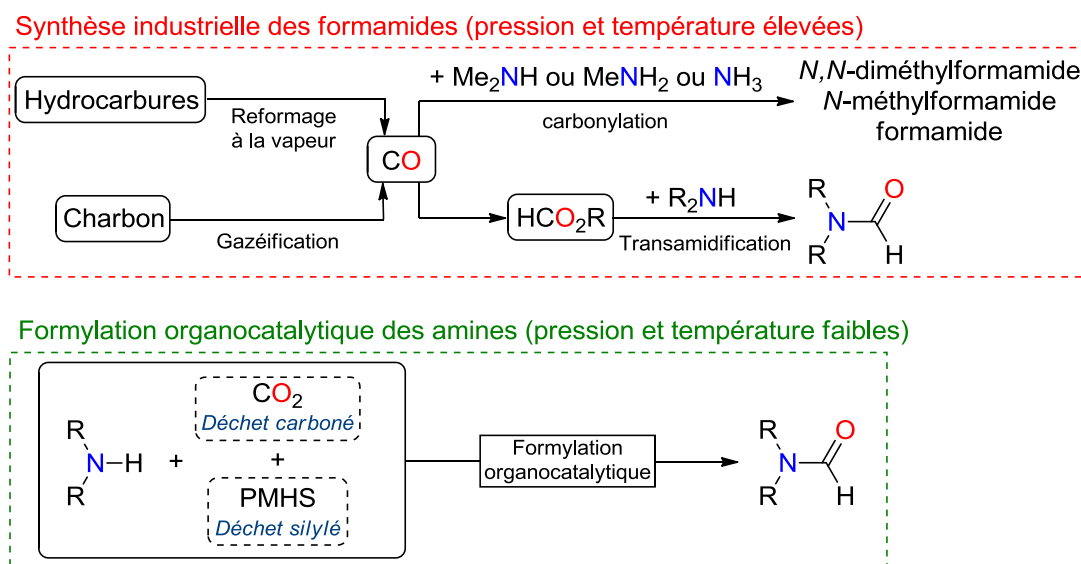


Schéma 64 : Comparaison du procédé industriel classique et de la formylation organocatalytique

Des études mécanistiques, basées sur des calculs théoriques et des observations expérimentales, seraient essentielles à la bonne compréhension de l'influence des NHCs sur cette transformation. L'importante différence de réactivité entre ces carbènes et la base azoté TBD laisse suggérer un mécanisme réactionnel différent pour ces deux systèmes catalytiques. À l'heure actuelle, nous ne pouvons proposer que des mécanismes hypothétiques, fondés sur la capacité des NHCs à activer les

hydrosilanes (Schéma 65). L'élucidation du mécanisme permettra entre autre de déterminer l'ordre dans lequel s'effectuent les étapes de fonctionnalisation et de réduction. En effet, le centre carboné du CO₂ est plus facilement réductible que celui du carbamate d'ammonium, suggérant ainsi un mécanisme passant au préalable par la réduction du CO₂. Cependant, ce mécanisme n'est pas envisageable avec l'ensemble des hydrosilanes. En particulier, le PMHS ne permet pas la réduction du CO₂ en formoxysilane en présence de NHC. Ainsi, une approche différente avec le PMHS peut être envisagée, qui reposerait sur la réduction du dérivé carbamate pourtant peu réactif.

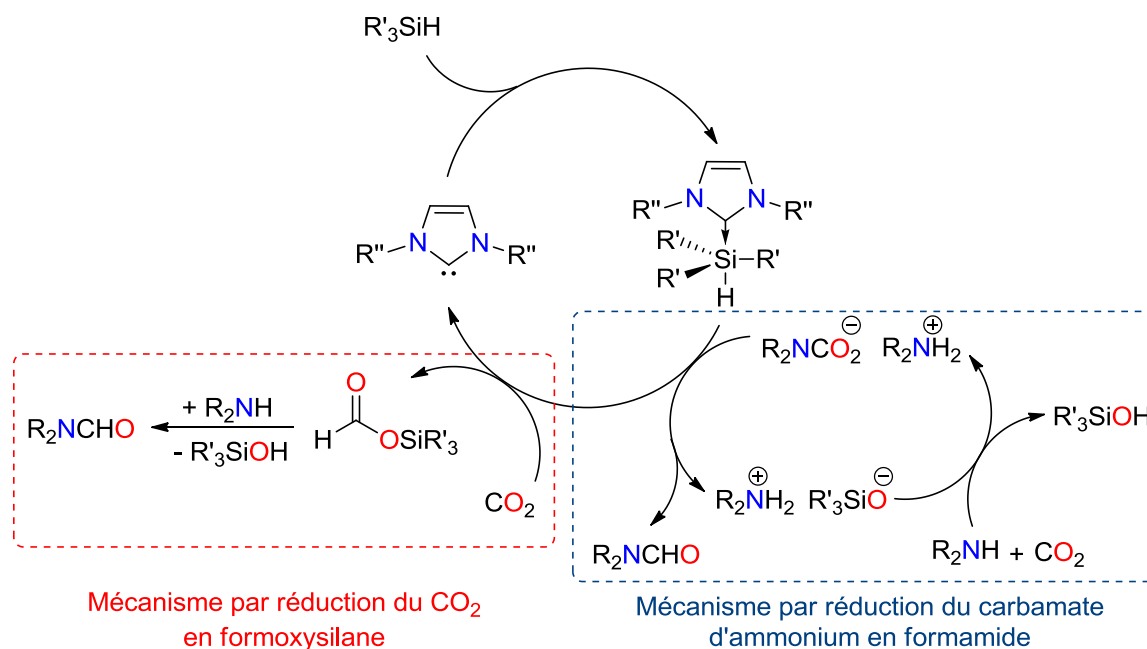


Schéma 65 : Cycle catalytique de formylation par les NHCs

Une étude plus complète de la régiosélectivité et de la chimiosélectivité de la formylation organocatalytique donnerait aussi une vision plus étendue des possibilités d'utilisation de cette transformation. Ainsi, l'étude de la tolérance à la présence d'hydrosilanes de fonctions réductibles comme les esters, les cétones ou les aldéhydes permettrait d'éventuelles extensions de cette réaction de formylation à des composés azotés plus complexes.

VI) Notes et références

- [1] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988-3000.
- [2] M. J. Fuchter, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12286-12294.
- [3] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245-250.
- [4] S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322-3325.
- [5] H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112-113.
- [6] F. Huang, G. Lu, L. Zhao, H. Li, Z.-X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12388-12396.

- [7] E. M. Higgins, J. A. Sherwood, A. G. Lindsay, J. Armstrong, R. S. Massey, R. W. Alder, A. C. O'Donoghue, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1559-1561.
- [8] J. M. Blackwell, E. R. Sonmor, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3921-3923.
- [9] A. V. Malkov, M. Figlus, S. Stončius, P. Kočovský, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1315-1325.
- [10] B. A. Baker, Z. V. Boskovic, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2007**, 10, 289-292.
- [11] D. Perdicchia, E. Licandro, S. Maiorana, C. Baldoli, C. Giannini, *Tetrahedron* **2003**, 59, 7733-7742.
- [12] N. J. Lawrence, M. D. Drew, S. M. Bushell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 3381-3391.
- [13] C. Dal Zotto, D. Virieux, J.-M. Campagne, *Synlett* **2009**, 2, 276-278.
- [14] L. C. M. Castro, D. Bézier, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1279-1284.
- [15] B. H. Lipshutz, J. M. Servesko, B. R. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8352-8353.

**Chapitre IV : Synthèse de dérivés formamidines par
désoxygénation complète du CO₂**

Chapitre IV : Synthèse de dérivés formamidines par désoxygénation complète du CO₂

I) Introduction

Malgré les progrès récents réalisés dans l'utilisation du CO₂ comme synthon C₁ pour la production de composés chimiques, la plupart des réactions développées se limite à la formation de composés comportant au moins un atome d'oxygène résiduel lié au centre carboné du CO₂.^[1] C'est le cas pour la synthèse de carbonates à partir d'époxydes et du CO₂, des formiates d'alkyle et des formamides. A l'heure actuelle, le seul exemple de réaction catalytique conduisant à la désoxygénation complète du CO₂ est la réduction du CO₂ en méthane par hydrosilylation ou électroréduction.^[2,3] Le méthane reste un composé chimique difficile à fonctionnaliser et facilement disponible. Afin d'accroître le potentiel du CO₂ comme synthon C₁, il est nécessaire d'ouvrir la voie à des réactions permettant la rupture de l'ensemble des liaisons C–O du CO₂ et la reconstruction de liaisons autour de l'atome de carbone (Schéma 66).

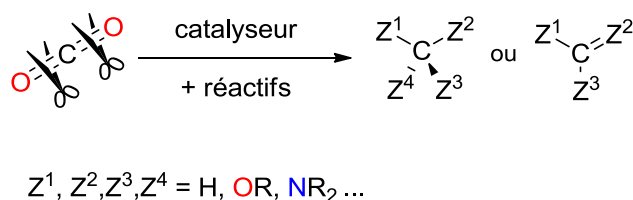


Schéma 66 : Principe de la rupture des liaisons C–O du CO₂ et de la formation de nouvelles liaisons

Nous avons pour cela choisi de développer une nouvelle réaction en cascade en exploitant la formylation des amines précédemment développée comme transformation initiale. En effet, les formamides sont connus dans la littérature pour réagir en présence d'amines par condensation pour générer les formamidines (Schéma 67).^[4-6]

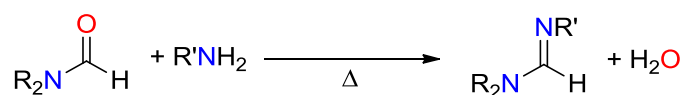


Schéma 67 : Condensation des amines sur les formamides

Cependant, cette transformation nécessite l'utilisation d'agents desséchants puissants tels que SOCl₂, POCl₃ ou l'anhydride trifluoroacétique. Ainsi, nous avons envisagé de réaliser une réaction tandem comprenant une première étape de formylation des amines suivie d'une étape de condensation d'un nucléophile sur le formamide (Schéma 68). Afin de limiter l'ajout d'additifs dans la réaction, nous n'avons pas utilisé de desséchant pour favoriser l'étape de condensation par piégeage de l'eau, l'hydrosilane pouvant jouer ce rôle. Le couplage de ces deux transformations pose des difficultés qui doivent être résolues, comme la sélectivité de la transformation entre le produit formylé et le produit

de condensation, ou la nécessité de synchroniser les deux étapes réactionnelles en trouvant des compromis au niveau des conditions de réaction.

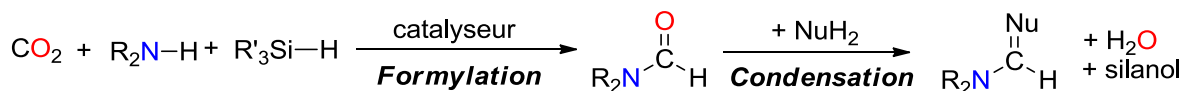


Schéma 68 : Réaction tandem de formylation des amines/condensation du nucléophile

Nous avons donc cherché à développer cette réaction en introduisant en une seule étape, directement l'amine, le nucléophile, l'hydrosilane et le CO₂. Suivant cette stratégie, la désoxygénation complète du CO₂ a été testée initialement avec deux amines comme agents de fonctionnalisation et les hydrosilanes comme réducteurs (Schéma 69).

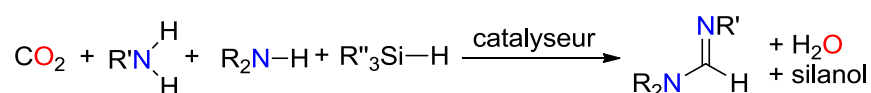
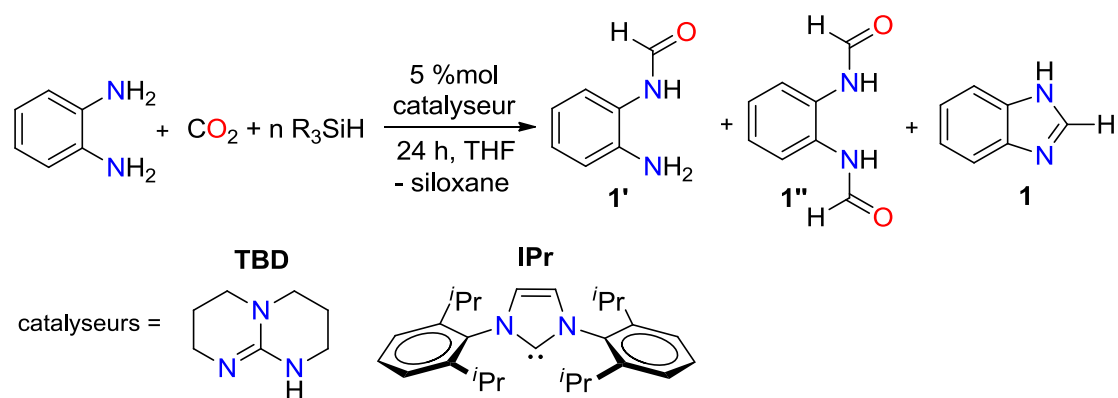


Schéma 69 : Réaction de désoxygénation complète du CO₂

II) Optimisation des conditions réactionnelles

Afin de prouver la faisabilité de cette stratégie, nous avons, dans un premier temps, développé la réaction de désoxygénation complète du CO₂ avec des réactifs présentant deux fonctions amines liées par un cycle aromatique et positionnées en *ortho* l'une de l'autre. L'*ortho*-phénylènediamine a ainsi été choisie comme agent de fonctionnalisation de référence afin d'optimiser les conditions réactionnelles. Ce substrat permet, dans un premier temps, de pallier les difficultés que peuvent poser la condensation de deux molécules distinctes (dilution, stœchiométrie,...). La synthèse du benzimidazole à partir du CO₂, d'hydrosilanes, dans différentes conditions de chauffage et avec le TBD ou le NHC **IPr** comme catalyseur a ainsi été testée (Schéma 70, Tableau 5).



Entrée	Hydrosilane (éq)	Catalyseur	Température	Rendement 1' (%) ^a	Rendement 1'' (%) ^a	Rendement 1 (%) ^a
1	PhSiH ₃ (1 éq)	TBD	TA	32	16	0
2	PhSiH ₃ (1 éq)	TBD	70 °C	0	30	20
3	PMHS (3 éq)	TBD	TA	0	0	0
4	PMHS (3 éq)	TBD	70 °C	0	0	0
5	PhSiH ₃ (1 éq)	IPr	TA	31	38	16
6	PhSiH ₃ (1 éq)	IPr	70 °C	5	10	70
7	PMHS (3 éq)	IPr	TA	42	20	5
8	PMHS (3 éq)	IPr	70 °C	0	0	90

Schéma 70, Tableau 5 : Développement des conditions de références de la réaction tandem de formylation/condensation. ^aRendements déterminés par RMN sur le mélange réactionnel brut.

Ce criblage a permis de constater principalement la formation de trois produits différents : le produit monoformylé **1'**, le produit de monoformylation des deux fonctions amines **1''** et le benzimidazole **1** souhaité. La distribution des différents produits est fortement influencée par la nature des catalyseurs, des hydrosilanes et la température. Ainsi, l'utilisation du TBD comme catalyseur conduit à une transformation de l'*ortho*-phénylènediamine en benzimidazole **1** avec un rendement n'excédant pas les 20 % malgré l'utilisation du phénysilane et d'un chauffage à 70 °C (Entrée 2, Tableau 5), le rendement étant nul avec des conditions plus douces (Entrée 1, Tableau 5). Il est à noter que la présence de 2-hydroxybenzimidazole a aussi été observée dans cette dernière transformation, ce produit étant favorisé par le chauffage, ce qui peut expliquer les faibles conversions en benzimidazole **1** observées. Lorsque le PMHS est utilisé comme réducteur, aucune réaction n'est constatée, celui-ci n'étant pas suffisamment activé en présence du TBD pour effectuer la formylation de l'*ortho*-phénylènediamine (Entrées 3 et 4, Tableau 5). Nous avons alors testé le catalyseur **IPr** pour effectuer la réaction en cascade (Entrée 5-8, Tableau 5), sa réactivité vis-à-vis de la formylation des amines étant supérieure à celle du TBD. En présence de phénysilane et à température ambiante, on constate la formation de benzimidazole **1** avec un faible rendement (16 %). La transformation n'est, cependant, pas sélective, et les produits de monoformylation **1'** et de formylation multiple **1''** sont majoritairement observés avec

des rendements respectifs de 31 % et 38 %. La formation du produit **1''** est particulièrement gênante car ce produit n'est pas un intermédiaire dans la formation du benzimidazole **1** (Schéma 71).

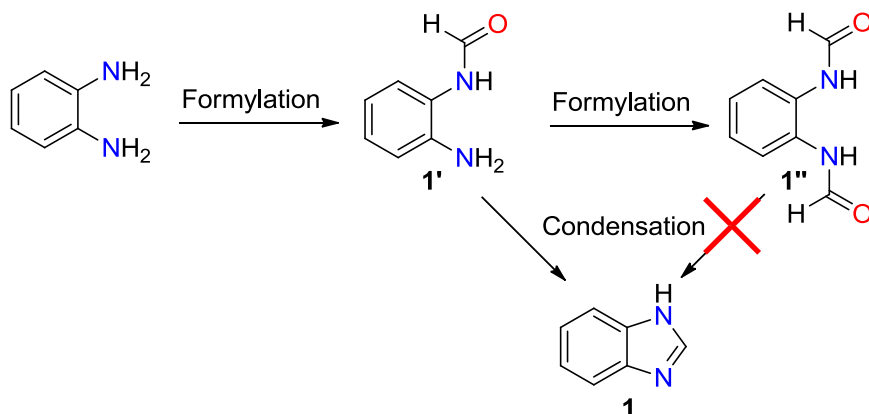


Schéma 71 : Intermédiaire intervenant dans la formation du benzimidazole **1**

Il est donc nécessaire d'accroître la sélectivité de la réaction vers la formation du produit monoformylé **1'**, intermédiaire permettant ensuite la formation du benzimidazole **1**. En effectuant la réaction à 70 °C, le rendement en benzimidazole **1** est fortement augmenté (70 %) et la sélectivité est considérablement améliorée puisque seuls 5 et 10% des produits **1'** et **1''** sont obtenus (Entrée 6, Tableau 5). Nous avons constaté dans les études précédentes que l'utilisation du PMHS, en présence de NHC, à la place du phénylsilane pouvait améliorer la sélectivité entre les produits monoformylés et bisformylés de l'aniline grâce à une cinétique de formylation plus lente que le phénylsilane. Ainsi, la substitution du phénylsilane par le PMHS à température ambiante (Entrée 7, Tableau 5) a permis d'accroître la sélectivité vers la formation du produit monoformylé **1'** par rapport au produit **1''** avec des rendements respectifs de 42 % et 20 %. Cependant, dans ces conditions, la formation du benzimidazole **1** est moins favorisée avec un rendement de seulement 5 %. L'étape de condensation de l'amine sur le formamide est clairement identifiée comme l'étape cinétiquement limitante de cette réaction en cascade, dans ces conditions (Schéma 72).

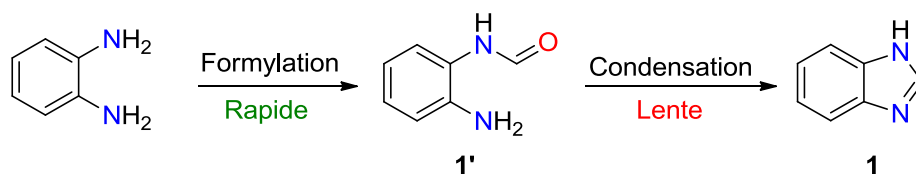


Schéma 72 : Étape limitante de la formation du benzimidazole **1**

Afin de favoriser l'étape de condensation, la réaction a été conduite en chauffant le milieu réactionnel à 70 °C (Entrée 8, Tableau 5). Le benzimidazole **1** est alors formé exclusivement avec un excellent rendement de 90 %. Le simple chauffage de la réaction permet ainsi d'inverser la cinétique de la réaction en cascade en rendant cette fois-ci cinétiquement limitante l'étape de formylation de la

diamine. Ces conditions réactionnelles ont ainsi été choisies pour la suite de cette étude, notamment pour le criblage de substrats.

III) Synthèse de dérivés benzimidazoles, 4-quinazolinones et 3,4-dihydroquinazolines

1) Synthèses de benzimidazoles et dérivés

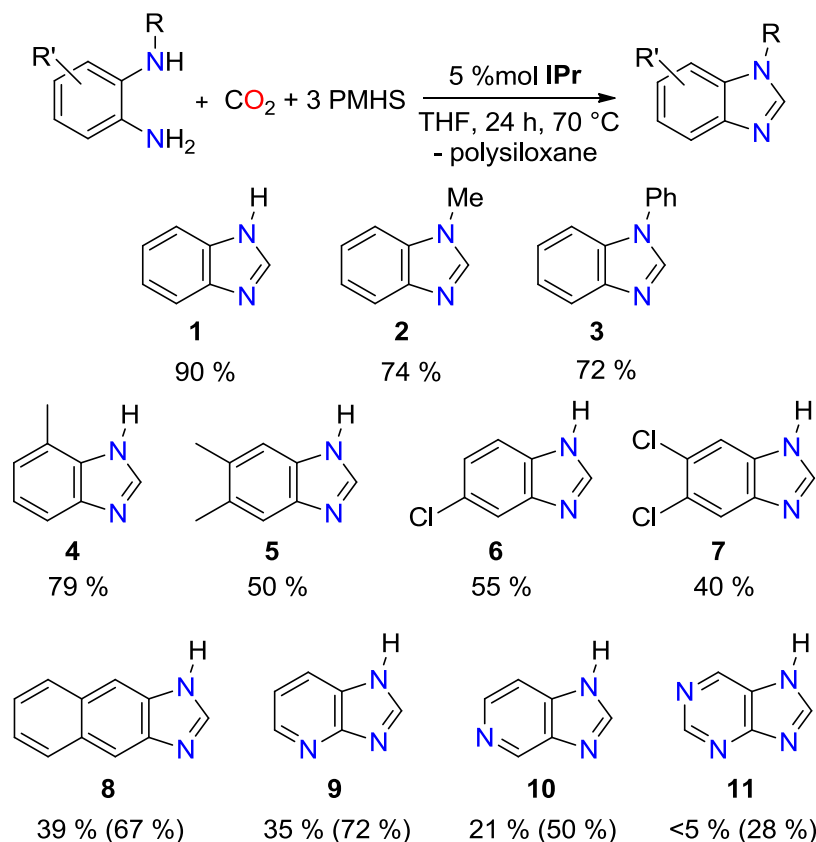


Schéma 73 : Synthèse de dérivés benzimidazoles par réaction en cascade de formylation/condensation. Rendements déterminés par RMN sur le mélange réactionnel brut. Les rendements donnés entre parenthèses sont obtenus avec un équivalent de phénylsilane à la place du PMHS

Le criblage de cette nouvelle réaction catalytique a été étendu aux *ortho*-phénylènediamines comportant des substituants sur les groupements aminés mais également en changeant la nature du lien entre les deux fonctions amines (Schéma 73). Les produits **2** et **3** ont été obtenus avec de très bons rendements, respectivement 74 % et 72 %. Ainsi, une légère influence de la substitution sur la fonction amine est constatée mais n'est cependant pas significative. Il est intéressant de constater que le produit de cyclisation peut être obtenu sur la *N*-phényl-*ortho*-phénylènediamine sans perte de réactivité par rapport au produit *N*-méthyl-*ortho*-phénylènediamine. En effet, une voie de formation des dérivés benzimidazoles possible passe par la formylation de la fonction amine la plus nucléophile puis condensation du formamide généré sur la seconde fonction amine. Dans le cas de la formation du

benzimidazole **2**, la fonction amine substituée par le groupement méthyle est la position la plus réactive pour la formylation. Cette réactivité est confirmée par les observations faites dans le chapitre III concernant la plus grande réactivité de la *N*-méthylaniline par rapport à l'aniline. La formation du benzimidazole **2** passerait ainsi par une étape de formylation donnant le produit **2'** suivie d'une étape de condensation du formamide sur l'amine primaire (Schéma 74).

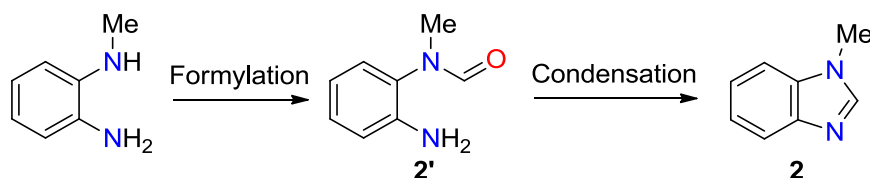


Schéma 74 : Proposition de mécanisme pour la formation du benzimidazole **2**

Pour la synthèse du benzimidazole **3**, il s'agit cette fois-ci de la position non substituée qui est la plus réactive. En effet, nous avons pu constater dans le chapitre III que la formylation de la diphenylamine n'était pas faisable. La formation du benzimidazole **3** passerait cette fois-ci, dans un premier temps, par la formation du produit formylé **3''** suivie de la condensation du formamide sur une amine secondaire (Schéma 75).

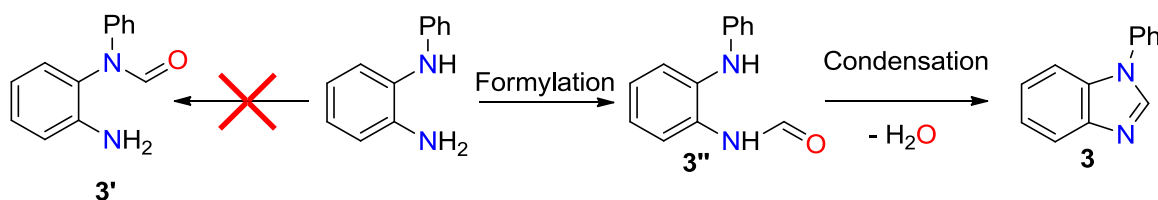


Schéma 75 : Proposition de mécanisme pour la formation du benzimidazole **3**

Ainsi, comme les rendements en produits **2** et **3** sont quasiment identiques, il semble aussi difficile de faire l'étape de condensation d'une amine primaire sur un amide doublement substitué sur l'atome d'azote (cas de la condensation du produit **2'** pour former le produit **2**) que de condenser une amine secondaire peu nucléophile sur un amide monosubstitué sur l'atome d'azote (cas de la condensation du produit **3''** pour former le produit **3**). Les benzimidazoles **4**, **5**, **6** et **7** portant un substituant sur le cycle aromatique sont obtenus avec de bons rendements, allant de 40 % à 79 %. Nous pouvons constater une baisse de la réactivité en présence de groupements électroattracteurs (groupement chlorure), avec des rendements respectifs de 55 % et 40 % pour les benzimidazoles **6** et **7**. À l'inverse, la réactivité du 2,3-diaminotoluène, possédant un groupement méthyle sur le cycle aromatique, est proche de celle de l'*ortho*-phénylènediamine, avec un rendement de 79 % en benzimidazole **4**. La diminution de la réactivité de la diamine substituée sur le noyau aromatique par deux groupements méthyles, donnant le dérivé benzimidazole **5**, est plus difficile à justifier. L'importante délocalisation sur le 2,3-diaminonaphtalène diminue la réactivité de ce substrat, le rendement en 1*H*-naphtho[2,3-*d*]imidazole **8** étant de 39 %. Enfin, la 2,3-diaminopyridine, la 3,4-diaminopyridine et la 4,5-diaminopyrimidine, dont les atomes d'azote sur le noyau aromatique diminuent la nucléophilie des fonctions amines, se

sont révélées peu réactives dans nos conditions, les imidazopyridines **9** et **10** et la purine **11** étant obtenues avec de faibles rendements, respectivement 35 %, 21 % et moins de 5 %. Les groupements portés par le noyau aromatique ainsi que la nature du noyau aromatique semblent ainsi influencer la cinétique de la réaction. En effet, la présence de groupements électroattracteurs diminue la nucléophilie des fonctions amines et défavorise ainsi l'étape de formylation des dérivés *ortho*-phénylènediamines, expliquant ainsi les plus faibles rendements en produits **6** à **11** par rapport au benzimidazole **1**. Afin de favoriser de nouveau la formylation sur certains dérivés *ortho*-phénylènediamines, le PMHS a été substitué par le phénysilane pour la formation des produits **8**, **9**, **10** et **11**. Ceci a permis d'accroître les rendements respectivement à 67 %, 72 %, 50 % et 29 %. De la même manière que pour les dérivés benzimidazoles, le 1,8-diaminonaphtalène réagit en présence de CO₂ et de PhSiH₃ pour obtenir la 1*H*-périmidine **12** avec un rendement de 35 %, conduisant à la formation d'un cycle à 6 chaînons (Schéma 76).

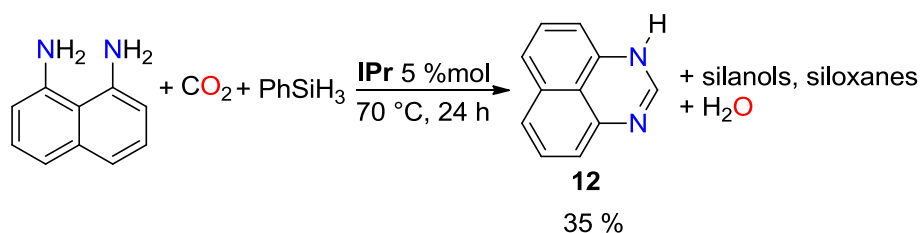


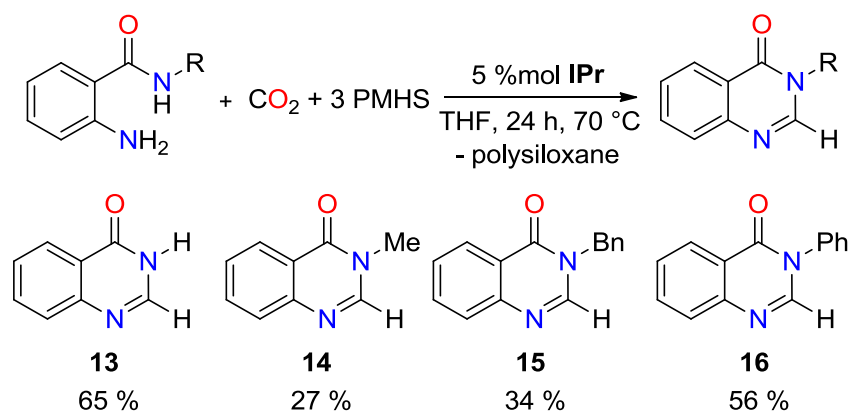
Schéma 76 : Désoxygénation complète du CO₂ catalysée par **IPr** sur le 1,8-diaminonaphtalène.

Rendement déterminé par RMN sur le mélange réactionnel brut

La désoxygénation complète du CO₂ a été réalisée jusqu'à présent sur des diamines aromatiques. Afin d'étendre l'éventail de produits accessibles par cette approche et de valider la stratégie consistant à développer une réaction en cascade de formylation/condensation, nous avons fait varier la nature du nucléophile.

2) Synthèse de dérivés 4-quinazolinones et 3,4-dihydroquinazolines

L'étude de la désoxygénation complète du CO₂ sur des nucléophiles peu réactifs, comme les amides, est particulièrement intéressante d'une part pour étudier l'influence de ce groupement sur la réactivité, et d'autre part, pour développer l'accès à une gamme plus diversifiée d'hétérocycles. Ainsi, un criblage sur les 2-aminobenzamides a été réalisé en utilisant les conditions réactionnelles de référence établies précédemment avec le PMHS (Schéma 77).

Schéma 77 : Synthèse des 4-quinazolinones à partir de 2-aminobenzamides, CO₂ et PMHS.

Rendements déterminés par RMN sur le mélange réactionnel brut

L'antranilamide est converti en 4-quinazolinone **13** avec un bon rendement de 65 %. En comparaison avec l'*ortho*-phénylènediamine, la réactivité de l'antranilamide est légèrement amoindrie. Ceci peut s'expliquer par la plus faible nucléophilie de la fonction amide qui défavorise l'étape de condensation de celui-ci sur le formamide généré. En effet, dans les conditions de formylation, aucune réaction du benzamide n'est constatée, permettant de proposer un mécanisme réactionnel passant par la formylation de la fonction amine pour former le produit **13'** suivi de la condensation de l'atome d'azote de la fonction amide sur le formamide pour donner le produit **13** (Schéma 78).

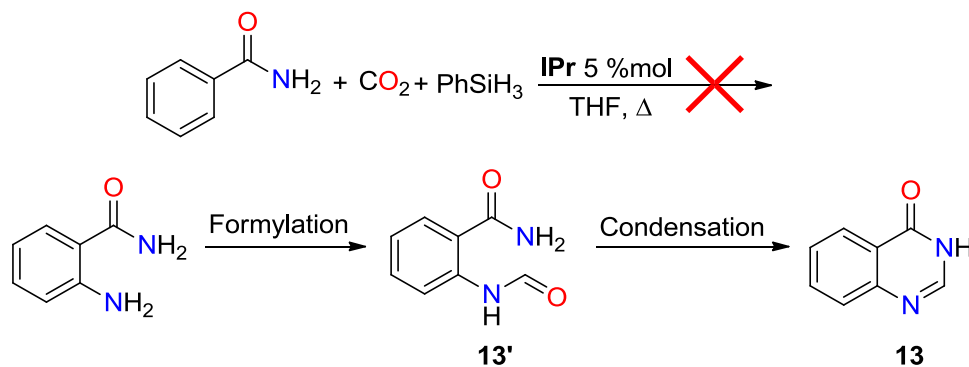


Schéma 78 : Réaction de formylation du benzamide et mécanisme proposé pour la formation de la 4-quinazolinone

Les anthranilamides substitués sur la fonction amide par un groupement méthyle, benzyle ou phényle donnent respectivement accès aux 4-quinazolinones **14**, **15** et **16** avec des rendements respectifs de 27 %, 34 % et 56 %, inférieurs à ceux obtenus avec l'antranilamide. Cette baisse de la réactivité des anthranilamides peut s'expliquer par l'effet attracteur mésomère de la fonction amide, qui diminue la réactivité du groupement aminé vis-à-vis de la formylation. De plus, le substituant porté par l'atome d'azote de la fonction amide semble aussi être un facteur influant sur le rendement de la réaction. La diminution du rendement est d'autant plus importante que le substituant sur l'amide est électrodonneur. Il est intéressant de constater qu'aucun produit de monoformylation n'est observé, quel que soit le

dérivé anthranilamide employé, ce qui laisse suggérer que la formylation est encore une fois l'étape cinétiquement limitante de cette transformation dans ces conditions réactionnelles (Schéma 79).

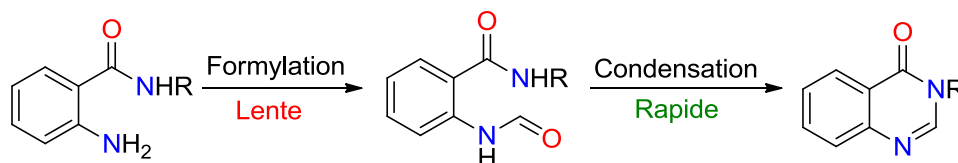


Schéma 79 : Étapes de la formation des dérivés 4-quinazolinones

À ce stade, l'utilisation de substrats dérivés de l'*ortho*-phénylènediamine et des 2-aminobenzamides a permis la synthèse de produits aromatiques tels que les dérivés benzimidazoles et les 4-quinazolinones. Cette aromaticité pouvant constituer une force motrice dans la désoxygénation complète du CO₂, nous nous sommes intéressés à la réactivité de substrats ne conduisant pas à la formation de produits aromatiques. Ainsi, en utilisant de nouveau les conditions réactionnelles de référence pour la réaction en cascade, nous avons étudié la réactivité des dérivés 2-aminobenzylamines afin d'accéder aux dérivés 3,4-dihydroquinazolines (Schéma 80).

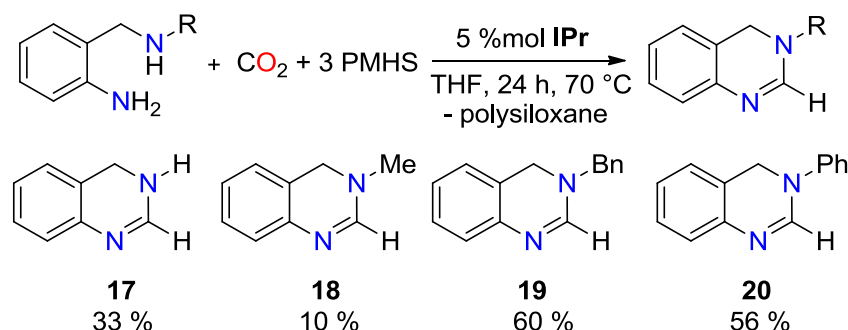


Schéma 80 : Synthèse des 3,4-dihydroquinazolines à partir de 2-aminobenzylamine, CO₂ et PMHS.

Rendements déterminés par RMN sur le mélange réactionnel brut

La réaction en cascade testée sur la 2-aminobenzylamine a permis la formation de la 3,4-dihydroquinazoline **17** avec un rendement modéré de 33 %. Les versions substituées de ces 2-aminobenzylamines donnent des rendements allant de 10 % en produit **18** substitué par un groupement méthyle à des rendements respectifs de 60 % et 56 % en produits **19** et **20**, portant des groupements benzyle et phényle.

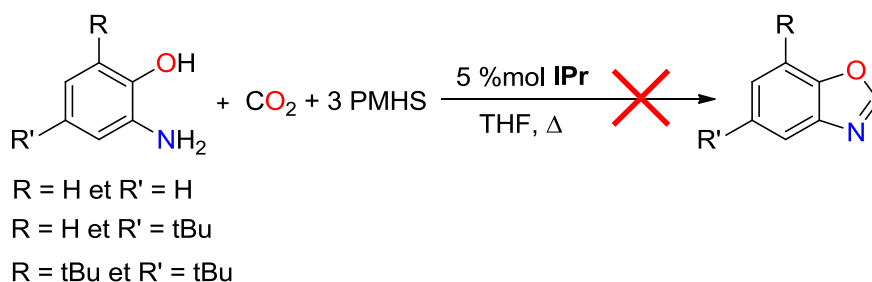
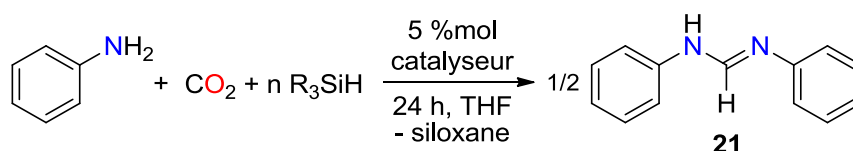


Schéma 81 : Réaction en cascade sur les dérivés aminophénols

Finalement, nous avons testé la réaction de désoxygénation complète du CO₂ sur les dérivés 2-aminophénols (Schéma 81). Cependant, aucun benzoxazole correspondant n'a été observé et seul le produit de départ est récupéré à l'issue de la réaction, montrant ainsi les limites de cette transformation du CO₂ avec les hydrosilanes. En effet dans ces conditions, la réaction n'est pas compatible avec la présence de la fonction alcool, conduisant à la silylation de celle-ci. Le groupement silylé joue ainsi le rôle de groupement protecteur et semble ainsi empêcher l'étape de formylation et de condensation de se produire. Cette incompatibilité des hydrosilanes vis-à-vis des alcools a déjà été constatée au cours du chapitre II.

Cette nouvelle réaction de désoxygénation complète du CO₂ a permis de synthétiser une large gamme d'hétérocycles azotés, allant des dérivés benzimidazoles, obtenus avec de bons rendements, jusqu'aux dérivés 4-quinazolinones et 3,4-dihydroquinazolines, formés avec des rendements moyens. Bien que différents nucléophiles aient été testés pour la désoxygénation complète du CO₂, ceux-ci étaient reliés entre eux. Afin de pousser encore plus loin les contraintes, il serait intéressant de pouvoir substituer de manière indépendante les agents de fonctionnalisation. Nous avons donc cherché à développer la version intermoléculaire de cette réaction afin d'accéder à une diversité structurelle plus étendue.

3) Synthèse de formamidines à partir d'anilines, de CO₂ et d'hydrosilanes



Entrée	Hydrosilane (éq)	Catalyseur	Temps de réaction	Température	Rendement
1	PMHS (3 éq)	IPr	24 h	70 °C	0 %
2	PhSiH ₃ (1 éq)	IPr	24 h	70 °C	0 %
3	PhSiH ₃ (1 éq)	IPr	48 h	70 °C	0 %
4	PhSiH ₃ (0,6 éq)	IPr	24 h	70 °C	0 %
5	PhSiH ₃ (1 éq)	TBD	24 h	100 °C	28 %
6	PhSiH ₃ (1 éq)	TBD	48 h	100 °C	30 %
7	PhSiH ₃ (0,6 éq)	TBD	48 h	100 °C	44 %

Schéma 82, Tableau 6 : Synthèse du *N,N'*-diphénylformamide **21**. Rendements déterminés par GC/MS

Afin de développer la désoxygénation complète du CO₂ en version intermoléculaire, nous avons choisi de tester cette transformation sur l'aniline (Schéma 82, Tableau 6), qui présente une forte ressemblance avec l'*ortho*-phénylènediamine, dans le but d'obtenir la *N,N'*-diphénylformamidine **21**. Dans les conditions optimisées précédemment (Entrée 1, Tableau 6), la réaction est inefficace et le produit de formylation formanilide est majoritaire, avec l'aniline qui n'a pas réagi. L'utilisation du phénylsilane comme hydrosilane ou l'augmentation de la température de chauffage et de la durée de la réaction ne favorisent pas le rendement en formamidine **21** (Entrées 2 et 3, Tableau 6). La trop grande

activité du **IPr** semble ainsi être un frein à la formation de **21**. En effet, l'importante accumulation du produit de formylation réduit la quantité d'aniline disponible pour effectuer l'étape de condensation. Afin de ralentir la vitesse de formation du formanilide, la quantité de phénylsilane a été réduite (Entrée 4, Tableau 6). Malheureusement aucun produit formamidine n'est constaté dans ces conditions, malgré la plus grande quantité d'aniline présente dans le mélange réactionnel (ratio entre aniline et formanilide de 58/42). Le catalyseur **IPr** se montrant inefficace pour la synthèse de **21**, un retour au catalyseur TBD a donc été envisagé, celui-ci se montrant moins actif pour la formylation. Cette base azotée présente étonnamment une activité notable pour la formation du *N,N'*-diphénylformamidine **21**, avec des rendements modestes de 28 % à 44 % selon les conditions réactionnelles et la charge d'hydrosilane (Entrées 5-7, Tableau 6). De plus, sur ces différentes réactions, la formation de la *N,N'*-diphénylurée a été observée par GC/MS. Afin d'expliquer la différence de réactivité entre les catalyseurs **IPr** et TBD vis-à-vis de la formation de la formamidine **21**, nous avons, dans un premier temps, émis l'hypothèse que cette urée pouvait intervenir comme intermédiaire réactionnel conduisant à la formation de la formamidine **21** (Schéma 83). Cependant, nous constatons expérimentalement que quel que soit le catalyseur employé, la *N,N'*-diphénylurée ne réagit pas en présence de phénylsilane à 100 °C (Schéma 83).

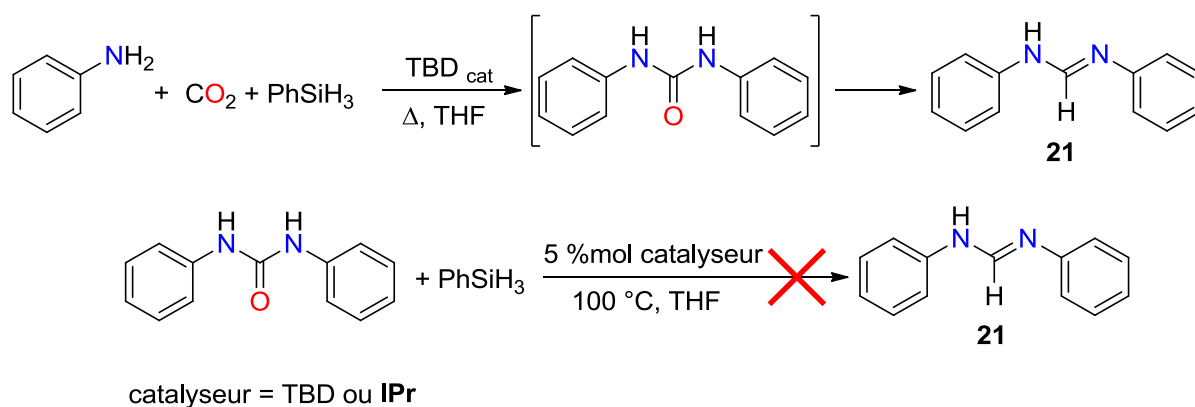


Schéma 83 : *N,N'*-diphénylurée proposée comme intermédiaire réactionnel pour la synthèse de la formamidine **21**

Le passage par un carbodiimide a aussi été suggéré comme intermédiaire réactionnel pour la formation du formamidine **21**. Bien que ce produit n'ait jamais été observé expérimentalement dans nos différents essais, celui-ci est, contrairement à la *N,N'*-diphénylurée, réductible dans les conditions réactionnelles appliquées (Schéma 84).

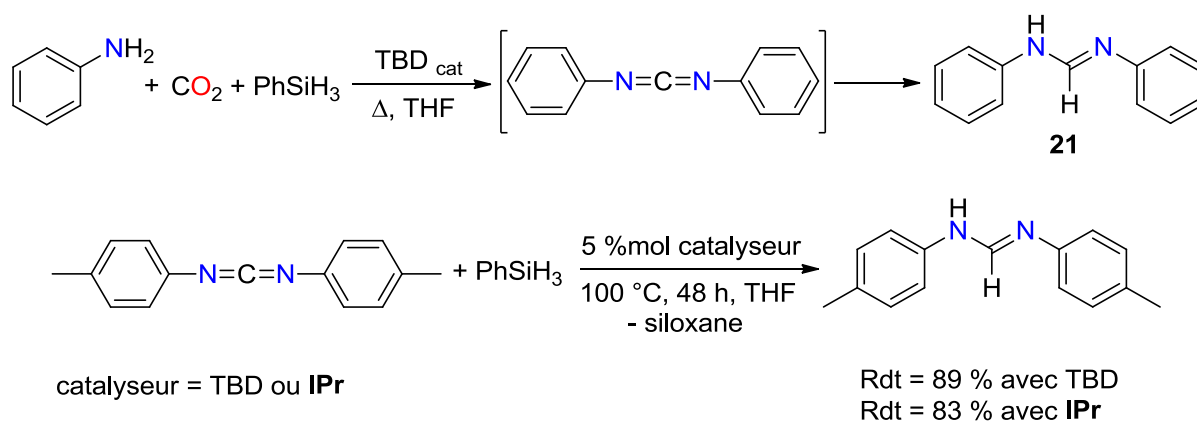


Schéma 84 : *N,N'*-diphénylcarbodiimide proposé comme intermédiaire réactionnel pour la synthèse de la formamidine **21**. Rendements déterminés par GC/MS

Ainsi, l'étape critique de cette transformation serait l'étape de formation du *N,N'*-diphénylcarbodiimide. En effet, la formation de ce produit serait l'étape limitante de la transformation, ce qui justifierait son absence dans le mélange réactionnel, mais aussi l'étape qui pourrait expliquer la différence d'activité entre les deux catalyseurs testés.

Nous avons enfin cherché à tester encore les limites de la réaction de désoxygénation complète du CO₂, en effectuant la transformation avec le catalyseur TBD sur un mélange de deux anilines différentes, le but étant d'obtenir une formamidine mixte (Schéma 85).

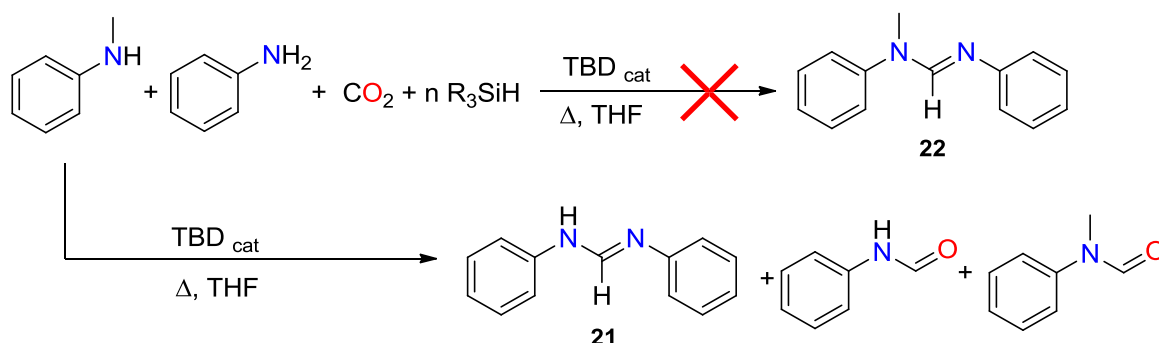


Schéma 85 : Essai de synthèse de formamidines mixtes

Malheureusement, quelles que soient les conditions de température ou la nature de l'hydrosilane employé, seul un mélange de *N*-formylaniline, de *N*-méthylformanilide, de *N,N'*-diphénylformamidine **21** et des anilines est obtenu.

IV) Conclusion et perspectives

La désoxygénation complète du CO₂ a permis de synthétiser des hétérocycles azotés tels que les dérivés benzimidazoles, 4-quinazolinones et 3,4-dihydroquinazolines, permettant ainsi d'accroître la gamme des composés chimiques accessibles à partir du CO₂. Ces produits chimiques sont couramment employés dans le domaine pharmaceutique pour leurs propriétés antifongiques, antibactériennes ou

anticancéreuses.^[7,8] De plus, cette nouvelle réaction utilise un catalyseur organique dans des conditions relativement douces de pression et de température (1 bar de CO₂, 70 °C). En comparaison, l'équipe de Zhimin Liu a développé, en parallèle de notre étude, la réaction de synthèse de dérivés benzimidazoles à partir de CO₂, d'*ortho*-phénylènediamine, de H₂ comme réducteur et d'un complexe de ruthénium comme catalyseur (Schéma 86).^[9]

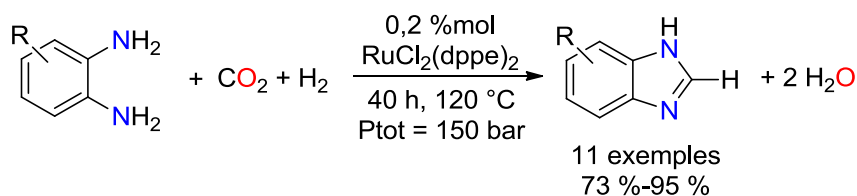


Schéma 86 : Synthèse de dérivés benzimidazoles à partir de CO₂, H₂ et RuCl₂(dppe)₂

Cette réaction donne accès à une large gamme de dérivés benzimidazoles avec d'excellents rendements isolés, allant de 73 % à 95 % et emploie le dihydrogène comme réducteur. La réaction s'effectue sans solvant et avec une faible charge de catalyseur, sans perte d'activité. En comparaison, la désoxygénation complète du CO₂ organocatalytique présente un TOF de 0,75 h⁻¹ contre 11,5 h⁻¹ pour le complexe de ruthénium. Cependant, les points faibles de cette réaction sont les conditions de pression et de température drastiques, l'utilisation d'un complexe métallique coûteux et le criblage limité aux dérivés *ortho*-phénylènediamines.

La diversité des hétérocycles accessibles à partir de la désoxygénation complète du CO₂ et les différences de réactivités constatées sur les réactifs testés nécessitent une étude plus approfondie des mécanismes pouvant conduire à leurs formations afin de mieux comprendre l'influence des substituants sur les rendements observés. Dans le cas de la synthèse des formamidines à partir de dérivés anilines, de CO₂ et d'hydrosilane, l'identification des intermédiaires réactionnels pourrait aider à rationaliser les différences d'activités entre le TBD et le NHC **IPr**. Cette rationalisation permettrait de trouver des catalyseurs plus adaptés à cette transformation et de lever les verrous existant encore sur la synthèse de formamidines.

V) Notes et références

- [1] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365-2387.
- [2] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660-10661.
- [3] A. A. Peterson, J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 251-258.
- [4] A. Mekhafia, R. Mutter, W. Heal, B. Chen, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5617-5625.
- [5] M. Gall, J. M. McCall, R. E. TenBrink, P. F. VonVoigtlander, J. S. Mohrland, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 1816-1820.
- [6] S. Enthaler, K. Schröder, S. Inoue, B. Eckhardt, K. Junge, M. Beller, M. Drieß, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4893-4901.

- [7] J. Valdez, R. Cedillo, A. Hernández-Campos, L. Yépez, F. Hernández-Luis, G. Navarrete-Vázquez, A. Tapia, R. Cortés, M. Hernández, R. Castillo, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 2221-2224.
- [8] Y. Xia, Z.-Y. Yang, M.-J. Hour, S.-C. Kuo, P. Xia, K. F. Bastow, Y. Nakanishi, P. Nampoothiri, T. Hackl, E. Hamel, K.-H. Lee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, *11*, 1193-1196.
- [9] B. Yu, H. Zhang, Y. Zhao, S. Chen, J. Xu, C. Huang, Z. Liu, *Green Chem.* **2013**, *15*, 95-99.

Chapitre V : Hydroboration organocatalytique du CO₂

Chapitre V : Hydroboration organocatalytique du CO₂

I) Positionnement du problème

Au cours du chapitre II, nous avons mis en évidence la capacité de la base azotée TBD à favoriser la réduction des carbonates et des carbamates. Si le TBD s'est révélé efficace pour effectuer la fonctionnalisation réductrice du CO₂ en présence d'amines et de CO₂, l'hydrosilylation des carbonates a conduit à la synthèse du formiate de TBDH⁺ et d'éthers silylés. L'affinité des groupements silylés vis-à-vis des alcools constitue une limite importante à la formation des formiates d'alkyle. Afin de remédier à cette difficulté, nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'autres sources d'hydrures et en particulier aux hydroboranes pour la réduction des carbonates. La réaction d'un demi équivalent du dimère 9-borabicyclo-[3.3.1]-nonane ((9-BBN-H)₂) sur le méthylcarbonate de TBDH⁺ a conduit non pas à la réduction en formiate de méthyle désirée mais à la formation exclusive du formiate de TBDH⁺ et du *B*-méthoxy-9-borabicyclo-[3.3.1]-nonane (MeOBBN) (Schéma 87).

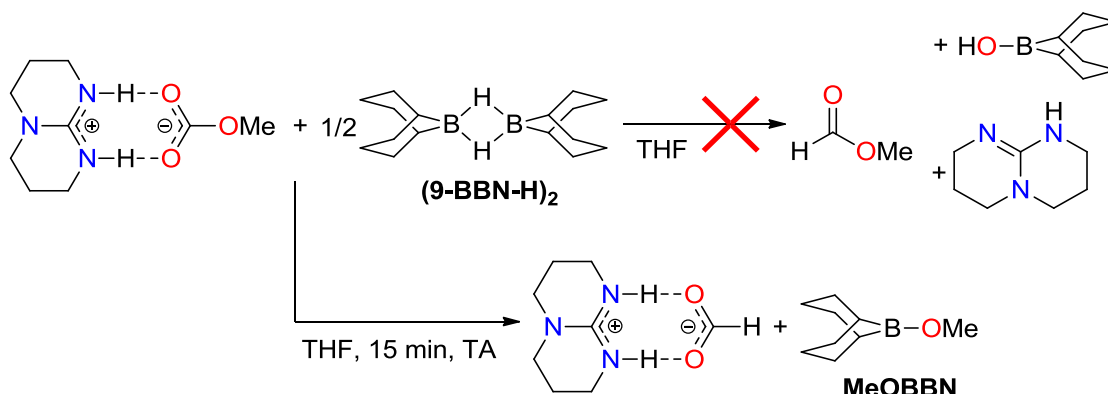


Schéma 87 : Réduction du méthylcarbonate de TBDH⁺ par le (9-BBN-H)₂

Nous avons aussi constaté, comme cela a été décrit dans le chapitre II, que la réactivité de l'adduit TBD-CO₂ **1** était fortement influencée par la nature de l'hydrosilane. Nous nous sommes alors penchés sur la réactivité de cet adduit vis-à-vis des hydroboranes.

II) Étude stœchiométrique de la réduction de CO₂ par le (9-BBN-H)₂ en présence de TBD

1) Étude préliminaire

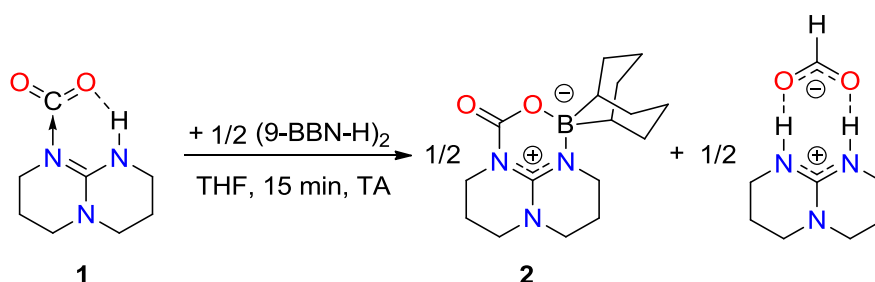


Schéma 88 : Réduction de l'adduit **1** par le (9-BBN-H)₂

La réaction d'un demi équivalent de (9-BBN-H)₂ avec l'adduit **1** a conduit à la formation de cristaux incolores, identifiés par DRX comme étant un nouvel adduit entre le TBD et le CO₂ : le produit **2**, et de formiate de TBDH⁺ (Schéma 88). Cette réactivité des hydroboranes en présence de l'adduit **1** diffère de celle des hydrosilanes. En effet, comme nous l'avons présenté dans le chapitre II, la réduction de **1** en formiate de TBDH⁺ n'a été observée qu'en présence d'une quantité stœchiométrique d'alcool et du triphénylsilane. De plus, certains hydrosilanes se sont montrés capables de réduire **1** en produit de formylation du TBD **3** (Schéma 89).

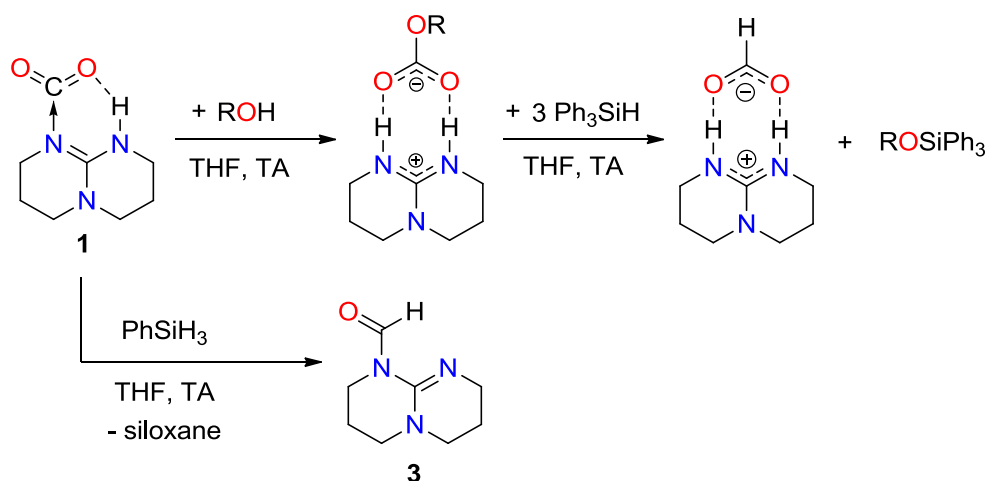
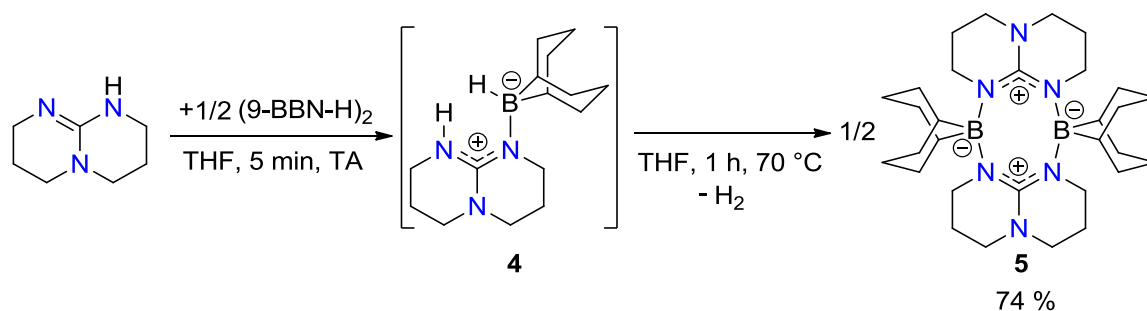
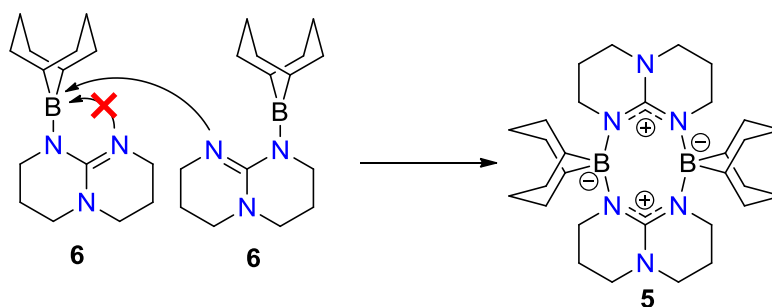


Schéma 89 : Réactivité des hydrosilanes en présence de **1**

Afin d'étudier la réactivité de cet adduit **2** et de mieux comprendre son implication dans la réduction du CO₂, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à sa synthèse.

2) Synthèse de **2** et des différents produits de réaction du TBD et du (9-BBN-H)₂Schéma 90 : Réaction du TBD avec un demi équivalent de (9-BBN-H)₂

La réaction entre l'adduit **1** et le (9-BBN-H)₂ n'a pas permis d'isoler proprement le produit **2**. Sa synthèse en plusieurs étapes a donc été envisagée afin de pouvoir caractériser complètement ce produit. La réaction d'un demi équivalent de (9-BBN-H)₂ et d'un équivalent de TBD à 70 °C pendant 1 h a permis d'isoler le produit **5** avec un rendement de 74 % sous la forme d'un solide blanc (Schéma 90). Cette réaction forme intermédiairement le produit **4** d'interaction entre le TBD et le 9-BBN-H, produit caractérisé par RMN ¹H et ¹³C, avec un déplacement chimique en RMN ¹³C de 152,2 ppm, caractéristique du carbone quaternaire du cation guanidinium. L'élimination lente de H₂ dans l'intermédiaire **4** à température ambiante est aussi constatée. Le produit **5**, insoluble à température ambiante dans les solvants apolaires et polaires aprotiques, a été caractérisé par analyses élémentaires et par DRX. La formation du produit **5** montre la forte réactivité du monomère **6** vis-à-vis de la dimérisation, le monomère n'ayant pas pu être observé. Ainsi, ce monomère présente une réactivité caractéristique des paires de Lewis frustrées (FLPs), mélange stœchiométrique d'une base et d'un acide de Lewis ne pouvant pas interagir entre eux par formation d'un complexe acido-basique à cause de leur encombrement stérique ou de contraintes géométriques les séparant. En effet, l'atome de bore du groupement BBN, lié au TBD par un atome d'azote, ne peut pas interagir directement avec le doublet non-liant du second atome d'azote du monomère **6** et va ainsi préférentiellement interagir avec le doublet non-liant d'un autre monomère (Schéma 91).

Schéma 91 : Dimérisation de **6**

Bien que l'absence d'interaction dans un couple acide/base de Lewis encombré ait déjà été observée en 1942,^[1,2] la notion même de FLP et l'aptitude de ces paires à activer de petites molécules n'ont été

mises en évidence que très récemment par l'équipe de Stephan et Erker.^[3] En effet, Stephan et coll. ont décrit le premier exemple d'activation non métallique de H₂ à l'aide d'une FLP.^[4] Cette activation est, de plus, réversible selon les conditions réactionnelles. Cette FLP a ainsi été exploitée en organocatalyse pour l'hydrogénation d'imines en amines (Schéma 92).^[5]

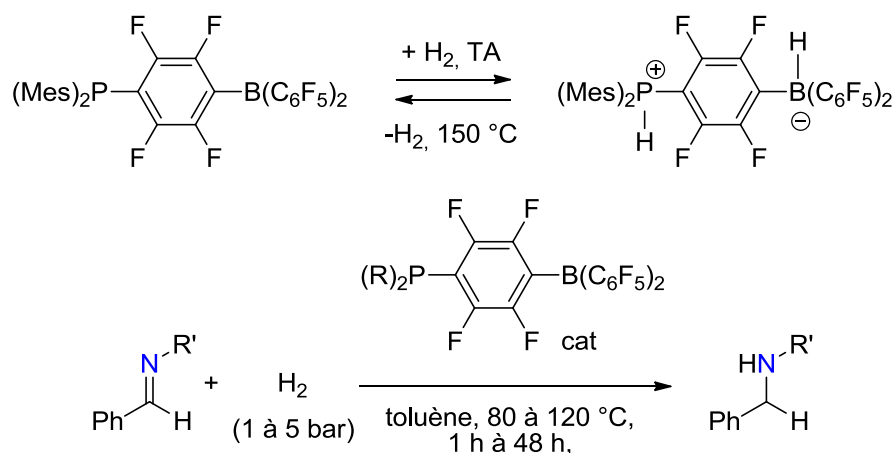


Schéma 92 : Activation de H₂ par une FLP développée par Stephan et coll. et application en organocatalyse

Les capacités d'activation des FLPs ne se limitent pas à H₂. En effet, l'activation du CO₂ a été récemment illustrée sur différentes FLPs, le premier exemple ayant encore une fois été développé par Stephan et coll. (Schéma 93).^[6]

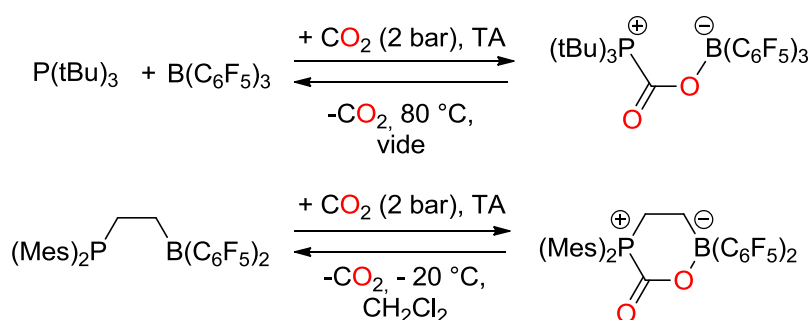


Schéma 93 : Activation du CO₂ par une FLP développée par Stephan et coll.

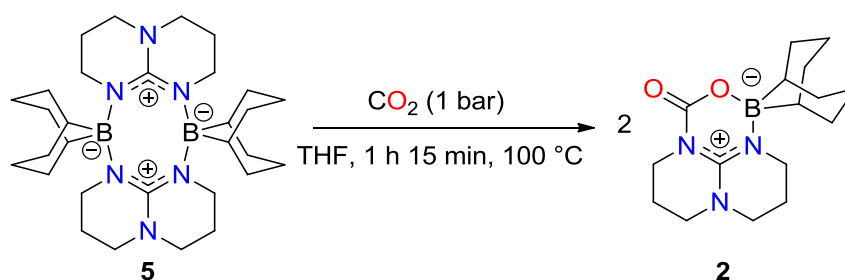


Schéma 94 : Synthèse de 2 par addition de CO₂ sur le dimère 5

Afin de confirmer les capacités d'activation de **6** comme FLP, la réaction du dimère **5** a été testée d'une part avec CO₂ et d'autre part, avec le réducteur (9-BBN-H)₂. Chauffé à 100 °C pendant 1 h 15 min sous atmosphère de CO₂, le produit **5** donne le composé **2** avec un rendement quantitatif (Schéma 94). Ce produit a été totalement caractérisé par RMN ¹H, ¹³C et ¹¹B, analyses élémentaires et DRX. Ainsi, le groupement CO₂ se caractérise en RMN ¹³C par la présence d'un signal à 152,4 ppm dans le TDF-*d*₈, semblable à celui observé dans l'adduit **1**.^[7] Le groupement BBN du produit **2** se caractérise, quant à lui, par un signal large à 3,9 ppm sur le spectre de RMN ¹¹B. Aucune réaction n'est constatée à température ambiante entre le produit **5** et le CO₂. Cette réactivité montre ainsi les capacités d'activation du monomère **6** obtenu par dissociation du dimère **5** à 100 °C.

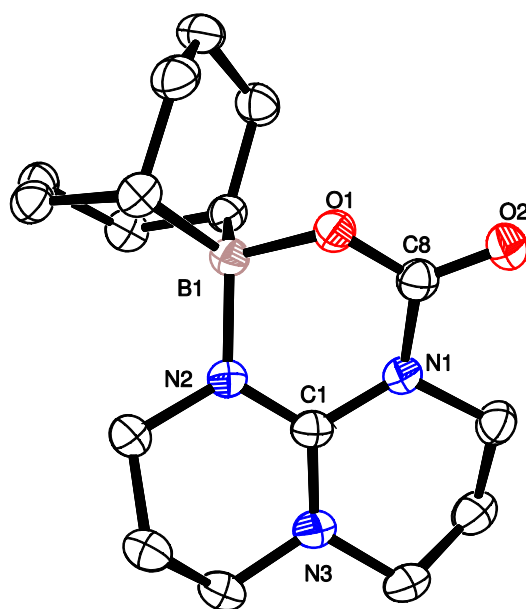
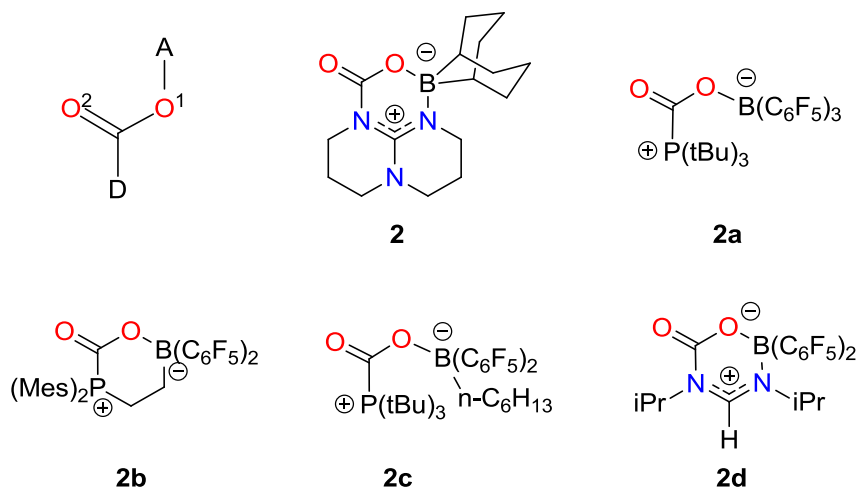


Figure 3 : Vue ORTEP de **2**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés afin de simplifier la lisibilité de la figure. Atomes de carbone en noir, atomes d'oxygène en rouge, atomes d'azote en bleu et atome de bore en rose. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : C8–O2 1,222(2) ; C8–O1 1,299(3) ; C8–N1 1,410(3) ; O1–B1 1,537(3) ; C1–N1 1,388(3) ; C1–N2 1,319(3) ; C1–N3 1,345(3) ; B1–N2 1,585(3) ; O1–C8–O2 123,9(2) ; C1–N1–C8–O1 –17,3(7) ; C1–N1–C8–O2 161,7(8)

Les structures cristallines des composés **1** et **2** ont été comparées afin de déterminer l'influence des acidités de Brønsted (H dans **1**) et de Lewis (BBN dans **2**) sur l'activation du CO₂ (Figure 3).^[7] Nous avons, en particulier, examiné l'élongation de la liaison C8–O1 connectée au groupement acide (proton ou groupement BBN) ainsi que l'interaction entre le doublet non liant de l'atome d'azote N1 et le centre carboné C8 du CO₂. Il apparaît que la longueur de la liaison C8–O1 augmente entre les composés **1** et **2**, passant respectivement de 1,257 Å à 1,299 Å. De plus, une plus forte interaction entre le doublet non-liant de l'azote et le centre carboné du CO₂ est observée dans le composé **2**, la liaison C8–N1 étant de 1,409 Å, contre 1,480 Å pour l'adduit **1**. Ce piégeage renforcé du CO₂ dans le produit **2** est confirmé expérimentalement par la plus grande stabilité de ce dernier par rapport à

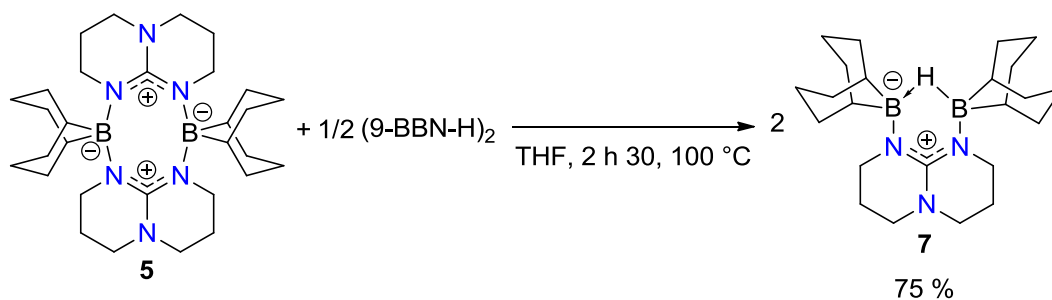
l'adduit **1**. En effet, aucune élimination de la molécule de CO₂ n'est constatée dans le produit **2** même après plusieurs heures de séchage sous vide (0,1 mbar) alors que l'adduit **1** se décarboxyle instantanément après chauffage à 40 °C sous atmosphère d'argon.^[7] Ainsi, le caractère acide de Lewis du groupement BBN dans le composé **2** apporte une plus grande stabilité à l'interaction entre la molécule de CO₂ et la FLP **6**. Nous avons ensuite comparé la structure cristalline de **2** à celles des FLPs activant le CO₂ décrites dans la littérature (Schéma 95, Tableau 7).



Composés	C–O1 (Å)	C–D (Å)	C–O2 (Å)	A–O1 (Å)	O1–C–O2 (°)
2	1,299(3)	1,410(3)	1,222(2)	1,537(3)	123,9(2)
2a ^[6]	1,298(8)	1,8930(12)	1,2081(15)	1,5474(15)	127,55(11)
2b ^[6]	1,284(4)	1,900(3)	1,209(4)	1,550(4)	123,8(3)
2c ^[8]	1,281(5)	1,896(4)	1,208(5)	1,579(5)	129,5(4)
2d ^[9]	1,292(5)	1,402(6)	1,208(5)	1,493(5)	123,4(4)

Schéma 95, Tableau 7 : Comparaison des paramètres structuraux de **2** avec les adduits FLPs–CO₂ **2a**, **2b**, **2c** et **2d**

Le composé **2** présente des longueurs de liaison C–O1, C–O2 et A–O1 comparables à celles des adduits FLPs–CO₂ donnés en exemples. L'interaction entre le doublet non-liant de l'atome d'azote et le centre carboné du CO₂ ne varie pas entre les composés **2** et **2d** comme le montrent les longueurs de liaison C–D, respectivement de 1,410 Å et 1,402 Å. Enfin, l'angle O1–C–O2 de **2** est particulièrement proche de ceux des composés **2b** et **2d**, FLPs dans lesquels l'acide et la base de Lewis sont reliés entre eux, cet angle étant environ 4,9 ° plus petit en moyenne que dans les composés **2a** et **2c**. La contrainte géométrique présente dans les composés **2**, **2b** et **2d** semble donc imposer une déformation légèrement plus importante de la molécule de CO₂ que dans les FLPs bimoléculaires **2a** et **2c**. Ainsi, le composé **2** présente des paramètres structuraux comparables à ceux des adduits FLPs–CO₂ décrits dans la littérature et plus particulièrement avec le composé **2d**.

Schéma 96 : Synthèse de 7 par addition du (9-BBN-H)₂ sur le dimère 5

De manière intéressante, la FLP 6 est également capable de piéger l'hydroborane et la réaction du produit 5 en présence d'un demi-équivalent de (9-BBN-H)₂ donne, après chauffage à 100 °C pendant 2 h 30 min, le produit 7 sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 75 % (Schéma 96). Celui-ci a été totalement caractérisé par RMN ¹H, ¹³C et ¹¹B, analyses élémentaires et DRX. Ainsi, les groupements BBN se caractérisent en RMN ¹¹B par un déplacement chimique situé à 12,8 ppm.

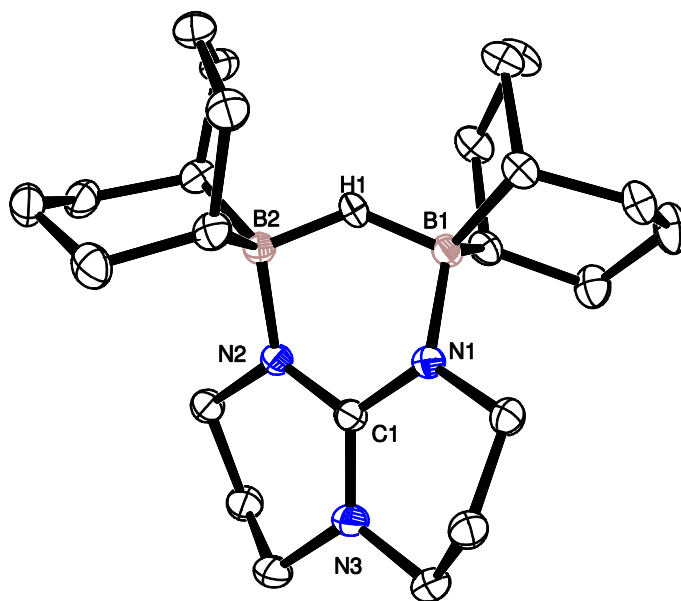
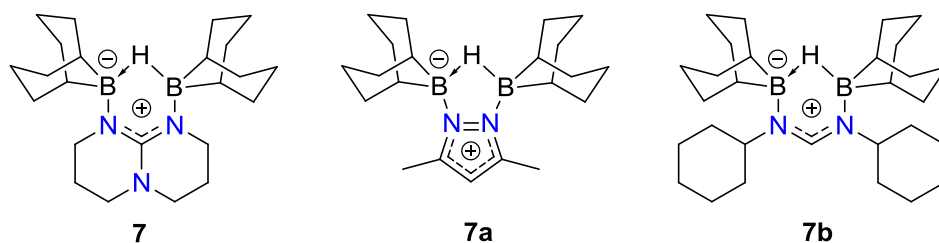
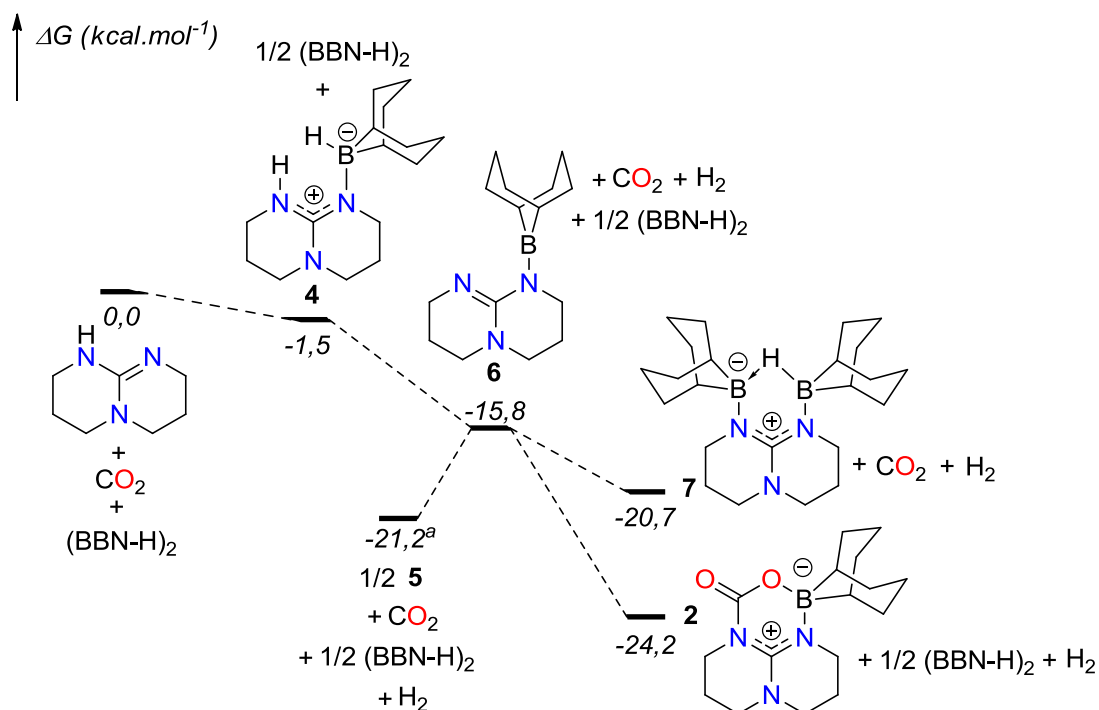


Figure 4 : Vue ORTEP de 7. Seuls les atomes d'hydrogène importants sont représentés afin de simplifier la lisibilité de la figure. Atomes de carbone et d'hydrogène en noir, atomes d'azote en bleu et atomes de bore en rose. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : H1–B1 1,33(2) ; H1–B2 1,33(2) ; B1–N1 1,555(2) ; B2–N2 1,550(2) ; C1–N1 1,3434(19) ; C1–N2 1,337(2) ; C1–N3 1,3545(19) ; H1–B1–N1 104,5(9) ; H1–B2–N2 103,0(9) ; B1–H1–B2 133,7(9) ; H1–N1–B1–C1 44,2(4) ; H1–B2–N2–C1 48,3(6)

Schéma 97: Représentation de Lewis des composés **7a** et **7b**

Le produit **7** (Figure 4), dans lequel l'hydroborane est activé par la FLP **6**, présente des paramètres structuraux comparables à ceux des composés **7a**^[10] et **7b**^[11] portant eux aussi un hydru pontant entre les deux atomes de bore (Schéma 97). En effet, les longueurs des liaisons B–H sont de 1,33 Å dans le composé **7** contre 1,38 Å et 1,33 Å pour le composé **7a** et 1,33 Å et 1,34 Å pour le composé **7b**. De plus, les longueurs des liaisons N–B sont elles aussi proches, avec des valeurs de 1,555 Å et 1,550 Å pour **7**, 1,577 Å et 1,585 Å pour **7a** et 1,570 Å et 1,566 Å pour **7b**.

Schéma 98 : Profil énergétique de formation des produits **2**, **5** et **7**. ^aEnthalpie libre estimée sur un modèle simplifié dans lequel le groupement BBN a été substitué par le groupement Me₂B

La stabilité relative des produits **2**, **5** et **7** a été déterminée par calculs DFT en utilisant la fonctionnelle M05-2X et en décrivant l'ensemble des atomes dans la base 6-31+G*, à l'exception de l'hydru du 9-BBN-H et de l'atome de carbone du CO₂ qui sont décrits dans la base 6-311++G** (Schéma 98). D'un point de vue thermodynamique, nous avons constaté que la formation du produit **2** à partir du TBD, du (9-BBN-H)₂ et de CO₂ est fortement favorisée avec un ΔG de -24,2 kcal.mol⁻¹. L'activation du 9-BBN-H par le TBD est aussi légèrement favorable avec un ΔG de -1,5 kcal.mol⁻¹. Le passage du produit **4** au produit **6** par élimination de H₂ est fortement favorisé avec ΔG = -14,3 kcal.mol⁻¹. On constate aussi

que le produit **2** est thermodynamiquement plus stable que les produits **5** et **7**. A partir du dimère **5**, la formation des produits **2** et **4** est aussi possible. Cependant, cette transformation implique la formation de l'intermédiaire FLP **6** thermodynamiquement plus instable que son dimère **5**, avec une variation d'enthalpie libre estimée à +5,4 kcal/mol. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales concernant l'absence de réactivité du dimère **5** à température ambiante. Ainsi la force motrice de ces transformations semble être la stabilité thermodynamique des produits **2** et **7** par rapport aux produits **6** et **5**. Il est à noter que la variation d'enthalpie libre entre **6** et **5** est probablement surestimée, les calculs DFT pour cette énergie ayant été effectués sur une structure simplifiée du dimère **5**, dans laquelle les groupements BBN ont été substitués par les groupements moins encombrés Me₂B. La plus faible contrainte stérique qui en résulte doit jouer un rôle sur la stabilité du dimère **5**. Cette surestimation est confirmée expérimentalement par la transformation complète du dimère **5** en **2** ou **7** à partir respectivement de CO₂ ou du (9-BBN-H)₂.

Les produits **2** et **7** obtenus, nous nous sommes intéressés à leurs réactivités vis-à-vis de l'hydroborane et du CO₂.

3) Réactivité de **2** et **7** vis-à-vis de (9-BBN-H)₂ et de CO₂

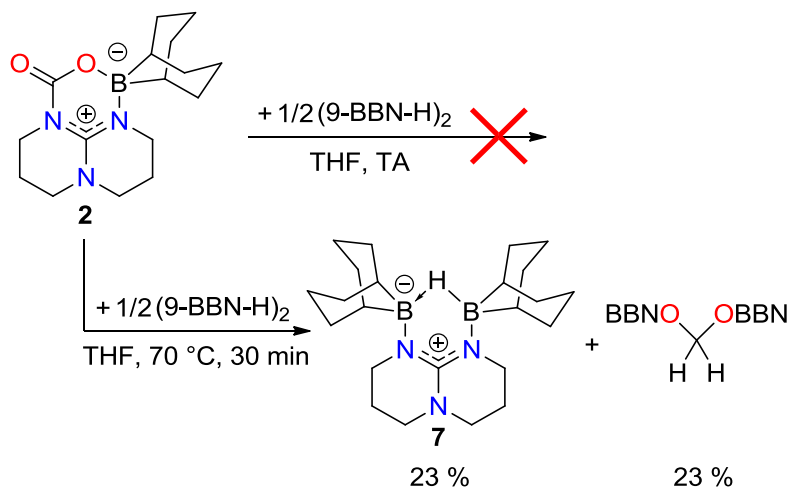
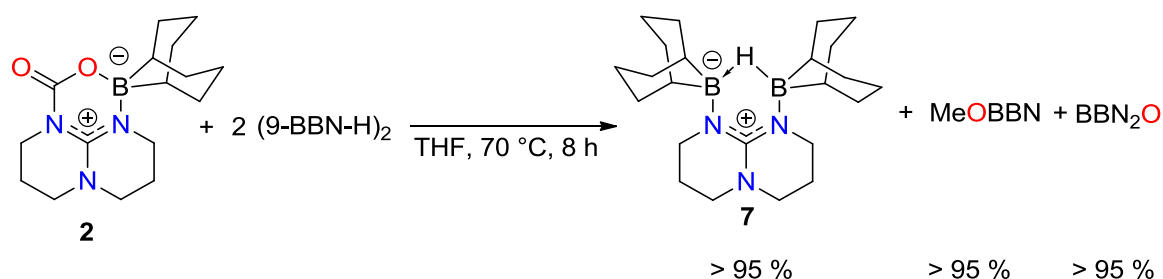
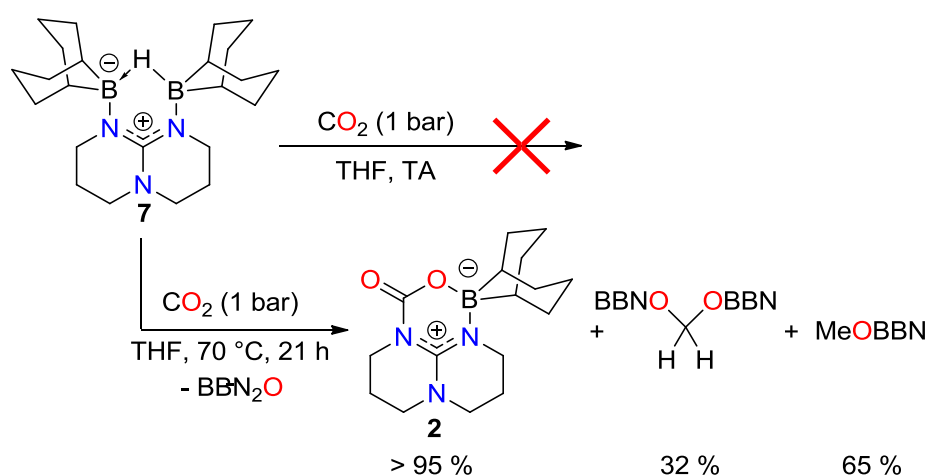


Schéma 99 : Réaction de **2** avec un demi équivalent de (9-BBN-H)₂. Rendements déterminés par RMN

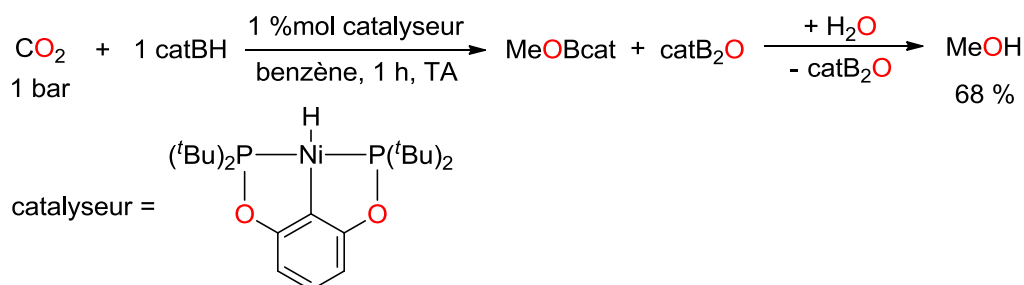
Contrairement à la réaction de l'adduit **1** avec le (9-BBN-H)₂, aucune réaction du produit **2** avec un demi équivalent de (9-BBN-H)₂ n'est observée à température ambiante. En élevant la température à 70 °C, **2** réagit avec l'hydroborane pour donner **7** et l'acétal boré H₂C(OBBN)₂ avec des rendements de 23 % (Schéma 99). Aucun produit de réduction du CO₂ en formiate n'est détecté. L'acétal boré a été caractérisé par RMN ¹H avec un singulet à 5,54 ppm et par RMN ¹³C avec un signal à 86,6 ppm, tous deux associés au groupement CH₂. Ainsi, la réaction du produit **2** avec le (9-BBN-H)₂ conduit directement à la formation d'un produit de réduction du CO₂ à 4 électrons.

Schéma 100 : Réaction de **2** avec deux équivalents de (9-BBN-H)₂

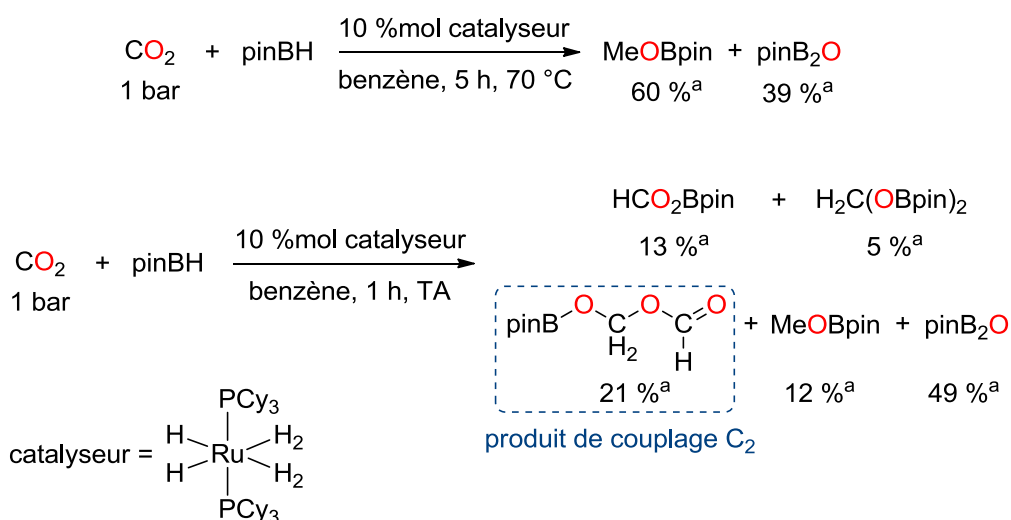
La conversion complète du produit **2** en **7** est obtenue en le faisant réagir avec 2 équivalents de (9-BBN-H)₂ à 70 °C pendant 8 h (Schéma 100). Le CO₂ piégé est cette fois-ci complètement réduit en MeOBBN, celui-ci étant identifié en RMN ¹H par un singulet à 3,71 ppm et en RMN ¹³C par un signal à 53,4 ppm, déplacements relatifs au groupement méthoxy. Cette étude a donc permis d'obtenir sélectivement un produit de réduction du CO₂ à 6 électrons.

Schéma 101 : Réaction de **7** avec CO₂. Rendements déterminés par RMN

Le produit **7** a également été testé en tant que réducteur en le mettant sous une atmosphère de CO₂ (Schéma 101). À température ambiante, aucune réduction du CO₂ n'a été constatée. En revanche, comme pour la réduction de **2**, un chauffage à 70 °C permet la conversion totale de **7** en **2** ainsi que la réduction de CO₂ en H₂C(OBBN)₂ et MeOBBN avec des rendements respectifs de 32 % et 65 % après 21 h de réaction. La formation du produit **2** au cours de cette transformation permet ainsi d'envisager la possibilité d'utiliser la FLP **6** comme catalyseur pour la réaction d'hydroboration du CO₂, générée *in situ* à partir du TBD et de l'hydroborane ou à partir des produits **2**, **5** ou **7**.

III) Hydroboration catalytique du CO₂1) État de l'art sur l'hydroboration catalytique du CO₂Schéma 102 : Hydroboration catalytique du CO₂ en méthanol développée par l'équipe de Guan

Les hydroboranes ne sont utilisés que depuis peu comme source d'hydrure pour la réduction catalytique du CO₂. Le premier exemple connu d'hydroboration du CO₂ a été décrit en 2010 par l'équipe de Guan en utilisant un complexe de nickel portant un ligand pinceur diphosphine de type PCP comme catalyseur (Schéma 102).^[12,13] En 1 h à température ambiante et sous une atmosphère de CO₂, ce dernier est réduit sélectivement en MeOBcat avec un TOF de 495 h⁻¹ (par rapport à l'hydroborane) et un rendement isolé en méthanol de 68 %. Le mécanisme proposé sur la base des observations expérimentales et de calculs DFT, implique l'insertion du CO₂ dans l'hydrure de nickel pour former le complexe de nickel formiate, suivie d'une métathèse entre l'hydroborane et le complexe de nickel formiate permettant la régénération de l'hydrure de nickel et la formation du formoxyborane HCO₂Bcat. Le mécanisme se poursuit alors en une succession d'insertions des produits de réduction du CO₂ et de métathèses entre catBH et le complexe de nickel.^[14]

Schéma 103 : Hydroboration catalytique du CO₂ développée par l'équipe de Sabo-Etienne.

^aPourcentages correspondant à la distribution de produits

En 2012, l'équipe de Sabo-Etienne a étudié la réactivité d'un complexe de ruthénium pour l'hydroboration du CO₂ (Schéma 103).^[15] L'activité de ce catalyseur est moindre comparée à celle du

complexe de nickel, avec un TOF de 2 h⁻¹ dans les meilleures conditions réactionnelles, pour donner sélectivement le méthoxyborane MeOBpin (chauffage à 70 °C pendant 5 h) et un TOF de 10 h⁻¹ pour convertir pinBH en produit de réduction du CO₂ (1 h à température ambiante). Le fait marquant de ces travaux réside dans la formation d'un produit de couplage C₂ entre deux molécules de CO₂ réduit.

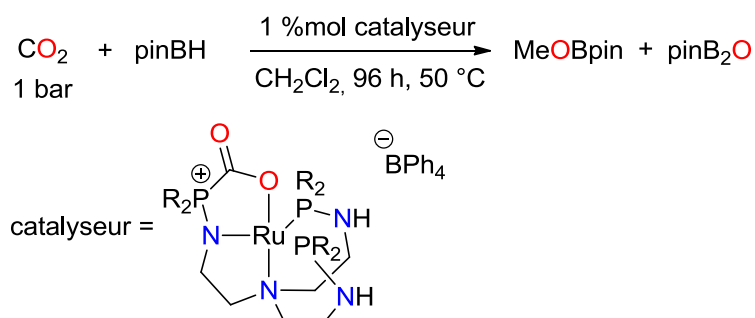


Schéma 104 : Hydroboration catalytique du CO₂ développée par l'équipe de Stephan

L'équipe de Stephan a aussi travaillé sur l'hydroboration du CO₂ en méthoxyborane en utilisant un complexe de ruthénium portant un ligand tridentate tri(aminophosphine) comme catalyseur, dont les capacités d'activation du CO₂ sont semblables à celles des FLPs (Schéma 104).^[16] Ce catalyseur présente une plus faible activité que celle du complexe polyhydrure de ruthénium employé par Sabo-Etienne et coll., avec un TON et un TOF de 9 et de 0,1 h⁻¹.

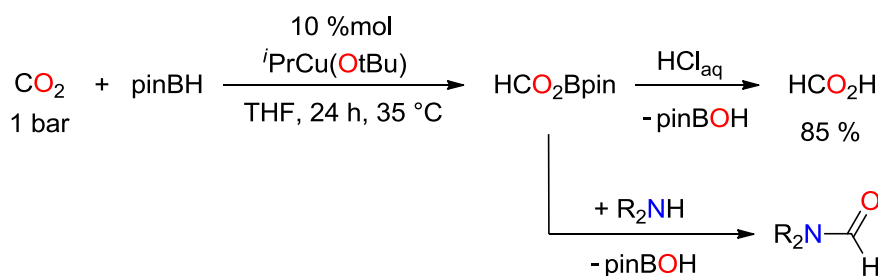


Schéma 105 : Hydroboration catalytique du CO₂ développée par l'équipe de Nozaki

En 2013, l'équipe de Nozaki a utilisé un complexe de cuivre carbénique comme catalyseur pour obtenir sélectivement l'acide formique dans des conditions douces de réaction (35 °C, 1 bar de CO₂) avec un TON de 8,5 et un TOF de 0,4 h⁻¹ (Schéma 105).^[17] Cette réduction contrôlée a ainsi permis d'utiliser le formoxyborane comme agent de formylation d'amines.

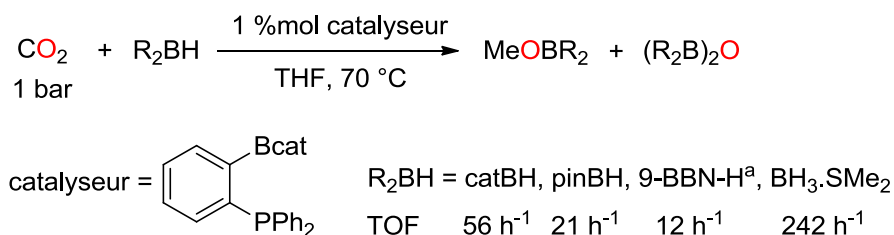


Schéma 106 : Hydroboration catalytique du CO₂ développée par l'équipe de Fontaine. ^aUtilisation de 50 équivalents de 9-BBN-H par rapport au catalyseur

En parallèle de nos travaux, le premier exemple d'hydroboration organocatalytique du CO₂ a été développé par l'équipe de Fontaine en utilisant une FLP, un groupement phosphine et un groupement catécholboryle étant reliés par un groupement phényle (Schéma 106).^[18] Le criblage d'hydroborane, réalisé à une température de 70 °C, indique une réactivité différente entre les hydroboranes testés. Ainsi, BH₃·SMe₂ se révèle être l'hydroborane le plus actif pour la réduction du CO₂ avec un TOF de 242 h⁻¹. Pour le même hydroborane, cette FLP présente une activité légèrement supérieure à celle du complexe de ruthénium utilisé par l'équipe de Sabo-Etienne.

2) Activité du TBD et des produits **2**, **5** et **7** vis-à-vis de l'hydroboration catalytique du CO₂

Nous avons dans un premier temps étudié l'activité catalytique du TBD dans l'hydroboration du CO₂. Ainsi, un mélange de TBD et de 9-BBN-H en proportion 1:40 dans le THF (0,60 mol/L de 9-BBN-H) a été placé sous atmosphère de CO₂ (1 bar) et un suivi de la formation des différents produits d'hydroboration du CO₂ a été réalisé par RMN ¹H et ¹³C (Schéma 107).

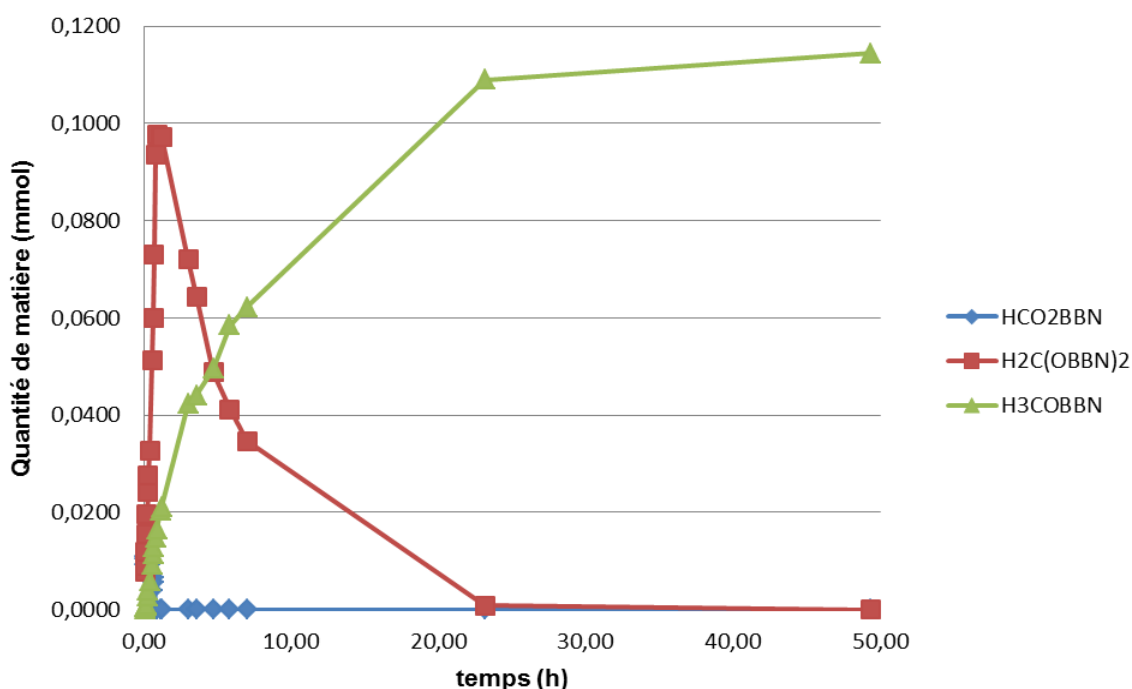
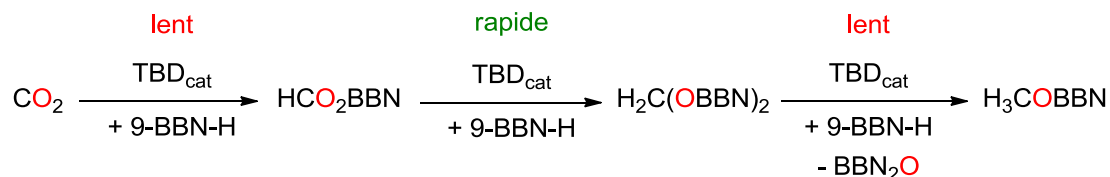


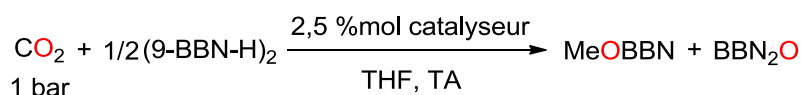
Schéma 107 : Formation des produits de réduction du CO₂ (en mmol) en fonction du temps (en h). Les losanges, carrés et triangles correspondent aux points expérimentaux mesurés

L'activité catalytique du TBD a ainsi été mise en évidence, la formation sélective de 0,109 mmol du méthoxyborane MeOBBN étant observée après 23 h de réaction à température ambiante, soit un TON de 27. Au-delà, la réaction n'évolue pratiquement plus et la présence d'hydroborane est encore constatée, ce qui suggère la consommation totale du CO₂. Cette consommation complète a été confirmée par la disparition complète de ¹³CO₂ utilisé dans les mêmes conditions réactionnelles. Ce suivi réactionnel permet de constater la consommation très rapide du formoxyborane HCO₂BBN,

celui-ci n'étant plus observé après 15 minutes de réaction, et sa transformation en acétal boré H₂C(OBBN)₂. L'accumulation de cet acétal montre aussi la plus lente conversion de celui-ci en méthoxyborane MeOBBN. Ainsi, dans ces conditions, l'étape de réduction du CO₂ en HCO₂BBN est la première étape cinétiquement déterminante de la transformation (Schéma 108). Au cours de la réaction, le catalyseur est principalement observé sous la forme du produit **2** et, après consommation complète du CO₂, sous la forme du produit **7**.

Schéma 108 : Cinétique des réductions successives du CO₂

Les produits **2**, **5** et **7** ont ensuite été testés comme catalyseurs pour l'hydroboration catalytique du CO₂ en MeOBBN (Schéma 109, Tableau 8) en employant les conditions réactionnelles précédemment décrites.



Entrée	Catalyseur	Durée (h) ^b	TOF (h ⁻¹) ^a	TON ^a
1	-	> 200	- ^c	- ^c
2	TBD	27	1,0	26
3	2	27	1,0	26
4	5	217	0,1	23
5	7	84	0,3	24

Schéma 109, Tableau 8 : Activité des produits **2,5** et **7** vis-à-vis de l'hydroboration catalytique du CO₂ en MeOBBN. ^aTOF et TON donnés par rapport à la quantité d'hydroborane consommé. ^bTemps nécessaire pour atteindre environ 0,1 mmol de MeOBBN (environ 90 % de rendement par rapport à CO₂). ^cConversion nulle du CO₂

L'absence de produits d'hydroboration du CO₂ sans utilisation du catalyseur justifie la nécessité de celui-ci (Entrée 1, Tableau 8). Comme semblent indiquer les TONs situés autour de 25, les trois produits **2**, **5** et **7** sont actifs comme catalyseurs pour la formation du méthoxyborane, avec des activités différentes. En effet, le produit **2** est aussi actif que le catalyseur TBD avec un TOF de 1,0 h⁻¹ (Entrées 2 et 3, Tableau 8), indiquant la convergence efficace vers une forme active commune du catalyseur. À l'inverse, avec des TOFs respectifs de 0,1 h⁻¹ et 0,3 h⁻¹, les produits **5** et **7** sont moins actifs vis-à-vis de l'hydroboration du CO₂ (Entrées 4 et 5, Tableau 8). La rationalisation de ces résultats est proposée avec l'étude mécanistique de l'hydroboration du CO₂ exposée plus loin dans ce chapitre.

3) Criblage de catalyseurs

Un criblage plus complet de catalyseurs a été réalisé en employant diverses bases azotées dans les conditions précédemment employées (Schéma 110, Tableau 9).

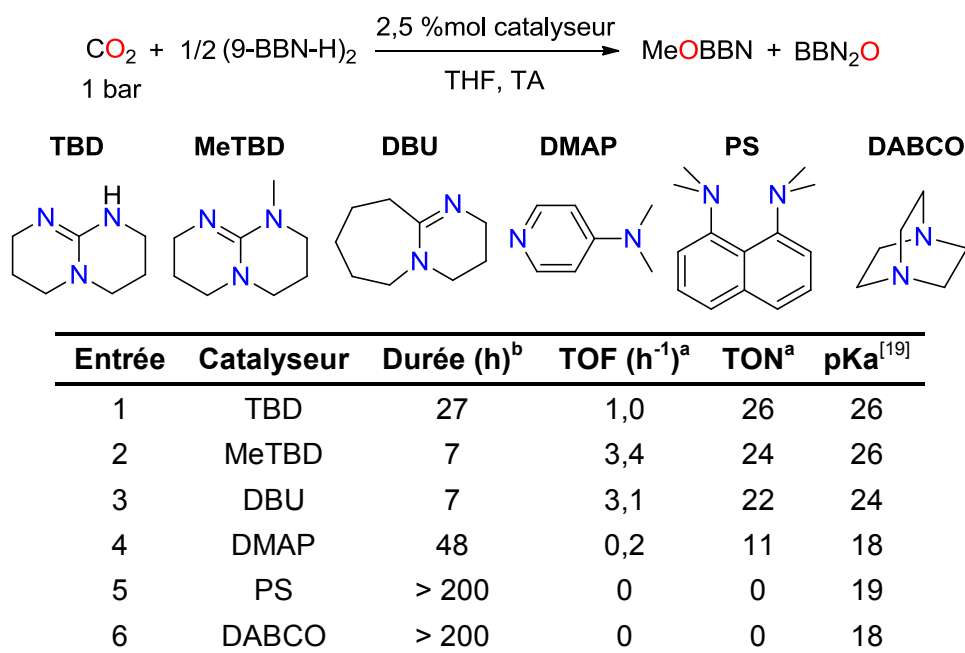
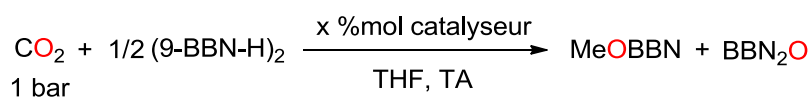


Schéma 110, Tableau 9 : Hydroboration catalytique du CO₂ en MeOBBN. ^aTOF et TON donnés par rapport à la quantité d'hydroborane consommé. ^bTemps nécessaire pour atteindre environ 0,1 mmol de MeOBBN (environ 90 % de rendement par rapport à CO₂).

Comparées au catalyseur TBD, les bases azotées faibles (pKa < 19) telles que le DABCO, la « proton sponge » PS ou la DMAP, ont une activité très faible, ou même nulle, vis-à-vis de l'hydroboration du CO₂ (Entrées 1, 4, 5 et 6, Tableau 9). Des bases plus fortes (pKa > 24) comme le TBD, le MeTBD ou le DBU présentent des activités bien plus élevées avec des TOFs allant de 1,0 à 3,4 h⁻¹ (Entrées 1-3, Tableau 9). Il est intéressant de noter que le MeTBD et le DBU possèdent de meilleures activités catalytiques en hydroboration du CO₂ que le TBD, avec des TOFs plus de trois fois supérieurs que ce dernier. Cette différence de réactivité ne peut pas être justifiée par une influence de la basicité de Brønsted. Les activités de ces trois catalyseurs ont ainsi été étudiées plus en détail.

4) Activités catalytiques de TBD, MeTBD et DBU pour l'hydroboration du CO₂

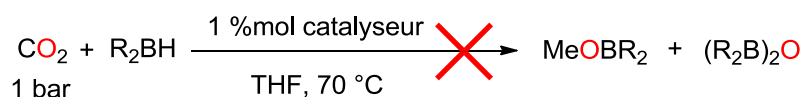
Afin de mieux cerner les activités catalytiques relatives des guanidines et amidines TBD, MeTBD et DBU, l'hydroboration catalytique du CO₂ a été réalisée en diminuant progressivement la charge de catalyseur (Schéma 111, Tableau 10).



Entrée	Catalyseur	x (%mol)	Durée (h) ^b	TOF (h ⁻¹) ^a	TON ^a
1		2,5	27	1,0	26
2	TBD	1,0	23	2,9	66
3		0,1	147	3,7	537
4		2,5	7	3,4	24
5	MeTBD	1,0	33	1,7	57
6		0,1	20	32	648
7		2,5	7	3,1	22
8	DBU	1,0	17	3,7	63
9		0,1	50	7,0	351

Schéma 111, Tableau 10 : Hydroboration catalytique du CO₂ en MeOBBN. ^aTOF et TON donnés par rapport à la quantité d'hydroborane consommée. ^bTemps nécessaire pour atteindre environ 0,1 mmol de MeOBBN (environ 90 % de rendement par rapport à CO₂).

Nous pouvons ainsi noter que la diminution de la charge catalytique de 2,5 % mol à 0,1 % mol, dans le cas de TBD, accroît significativement l'activité de ce catalyseur, celle-ci passant de 1,0 h⁻¹ à 3,7 h⁻¹ (Entrées 1-3, Tableau 10). Néanmoins, le temps nécessaire pour réduire le CO₂ majoritairement en méthoxyborane MeOBBN dépasse les 6 jours de réaction. Les catalyseurs DBU et MeTBD conservent aussi une activité catalytique pour des charges moins élevées, celle-ci passant respectivement de 3,1 h⁻¹ et 3,4 h⁻¹ pour une charge de 2,5 mol% (Entrées 4 et 7, Tableau 10) à 7,0 h⁻¹ et 32 h⁻¹ avec une charge catalytique de 0,1 % mol (Entrées 6 et 9, Tableau 10), pour atteindre la même quantité de méthoxyborane. Cette étude a permis de mieux discriminer les performances des catalyseurs DBU, TBD et MeTBD, ce dernier se révélant posséder la meilleure activité dans nos conditions expérimentales. L'activité de ces catalyseurs organiques est comparable à celle du complexe de ruthénium polyhydrure employé par l'équipe de Sabo-Etienne, ou même la dépasse dans le cas du MeTBD (TOFs respectifs de 10 h⁻¹ et 32 h⁻¹). Ces catalyseurs organiques restent cependant bien moins performants que le complexe de nickel de l'équipe de Guan.



catalyseur = TBD ou DBU

R₂BH = catBH ou pinBH

Schéma 112 : Hydroboration catalytique du CO₂ en présence de catécholborane ou de pinacolborane.

^aTOF et TON donnés par rapport à la quantité d'hydroborane consommée. ^bTemps nécessaire pour atteindre environ 0,1 mmol de MeOBcat (environ 90 % de rendement par rapport à CO₂).

Un criblage de différentes sources d'hydroboranes nous a également permis de conclure sur l'influence de l'espèce réductrice sur les performances de ce système catalytique. (Schéma 112). En effet, en présence de pinacolborane ou de catécholborane, aucune réduction du CO₂ n'est observée en utilisant le catalyseur TBD ou DBU, même après chauffage. Le MeTBD, quant à lui, parvient à activer le catécholborane à température ambiante pour réduire le CO₂ en MeOBcat, mais avec un moins bon TOF de 0,3 h⁻¹. Ces différences d'activités entre les guanidines TBD et MeTBD, que ce soit vis-à-vis de leur performance catalytique ou de leur capacité à activer d'autres sources d'hydroboranes nous ont incité à étudier plus en détail les mécanismes réactionnels intervenant pour ces deux catalyseurs en particulier. Cette étude est aussi motivée par l'incapacité du MeTBD à former des FLPs, qui suggère une voie catalytique différente de celle du TBD.

IV) Étude mécanistique de l'hydroboration catalytique du CO₂

1) Mécanisme avec TBD comme catalyseur

Nous nous sommes penchés, dans un premier temps, sur l'activité du catalyseur TBD. Nous avons précédemment mis en évidence que le TBD réagissait en présence de (9-BBN-H)₂ pour former une FLP capable d'activer le CO₂ en formant le produit **2**. Ce produit possède, de plus, une activité catalytique semblable à celle du TBD. La plus grande stabilité de ce produit **2** par rapport au TBD, sa formation dans des conditions catalytiques et sa réactivité vis-à-vis du (9-BBN-H)₂ nous laissent penser qu'il est une forme active dans le cycle catalytique.

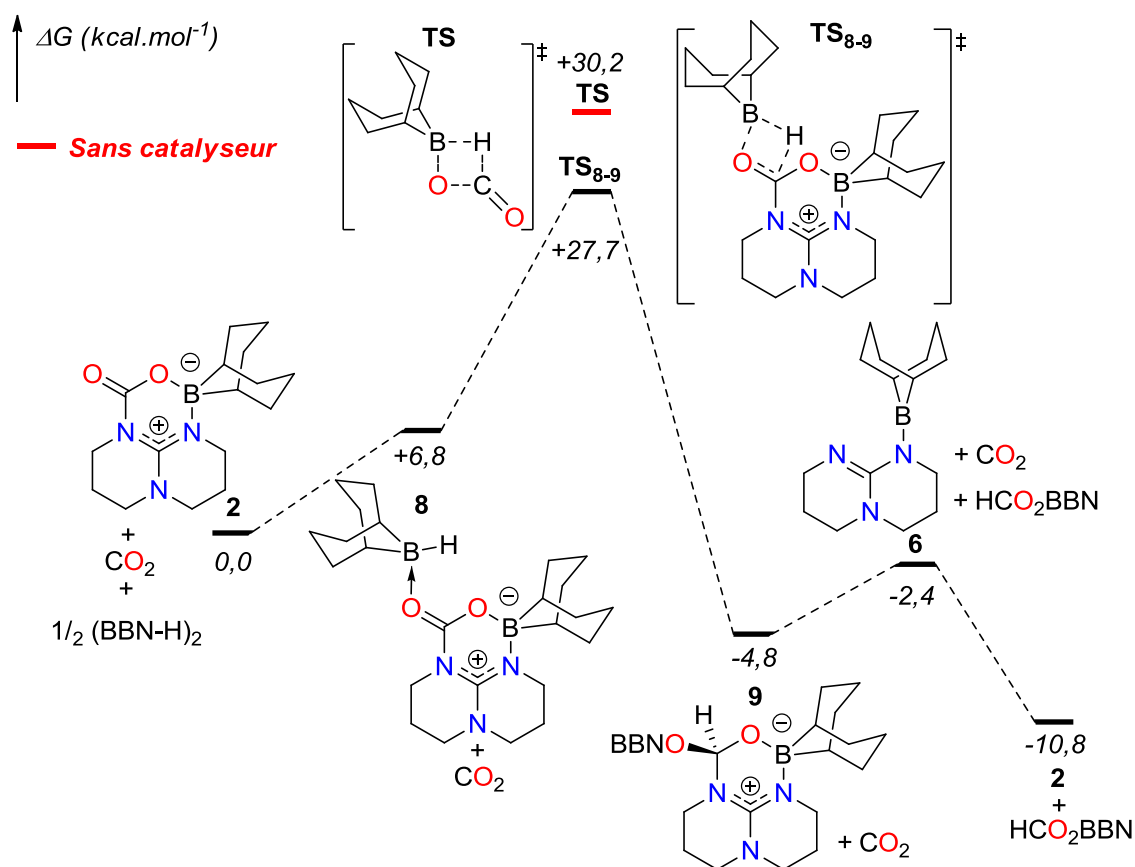


Schéma 113 : Profil énergétique de l'hydroboration catalytique du CO₂ avec **2** comme catalyseur

Le mécanisme réactionnel d'hydroboration du produit **2** en HCO₂BBN a ainsi été exploré par calcul DFT (Schéma 113). Nous constatons que la réduction directe du CO₂ en HCO₂BBN est thermodynamiquement favorable avec une enthalpie libre de -10,8 kcal.mol⁻¹. En l'absence de catalyseur, la réaction est cinétiquement limitée par une énergie d'activation de l'insertion du CO₂ dans la liaison B-H du BBN-H de +30,2 kcal.mol⁻¹. En utilisant le composé **2** comme catalyseur, l'état de transition TS₈₋₉ d'insertion du 9-BBN-H dans le centre carboné du CO₂ activé par la FLP est plus favorable avec une énergie d'activation de +27,7 kcal.mol⁻¹. Cette réduction passe par la formation d'un intermédiaire **8** résultant de l'activation du 9-BBN-H par l'atome d'oxygène nucléophile du produit **2**. Cette interaction est cependant légèrement défavorable avec $\Delta G = +6,8$ kcal.mol⁻¹. Ceci est confirmé expérimentalement par l'absence de réaction à température ambiante entre le produit **2** et le (9-BBN-H)₂, le moindre chauffage conduisant à la réduction directe du produit **2**. La réduction du composé **2** conduit à la formation d'un intermédiaire **9** qui est en équilibre thermodynamique avec la FLP **6** et le formoxyborane HCO₂BBN (ΔG de +2,4 kcal.mol⁻¹). La force motrice de cet équilibre semble être la formation du produit **2** à partir de la FLP **6** et du CO₂ qui est thermodynamiquement favorisée avec un ΔG de -8,4 kcal.mol⁻¹. Il est à noter qu'aucun mécanisme réactionnel passant par le produit **7** n'a été identifié, le caractère réducteur de l'hydruire du 9-BBN-H et l'acidité de Lewis du 9-BBN-H dans ce composé étant amoindris par la réaction de la FLP **6** avec le 9-BBN-H. Ceci est

confirmé expérimentalement par la plus faible activité catalytique du composé **7** pour l'hydroboration du CO₂. Ce profil énergétique met ainsi en avant la capacité de la FLP **6** à activer le CO₂ en augmentant la nucléophilie de l'atome d'oxygène tout en préservant l'électrophilie du centre carboné. Cette nucléophilie peut être rationalisée en étudiant les charges portées par les atomes de carbone et d'oxygène par analyse NBO (Schéma 114, Tableau 11).

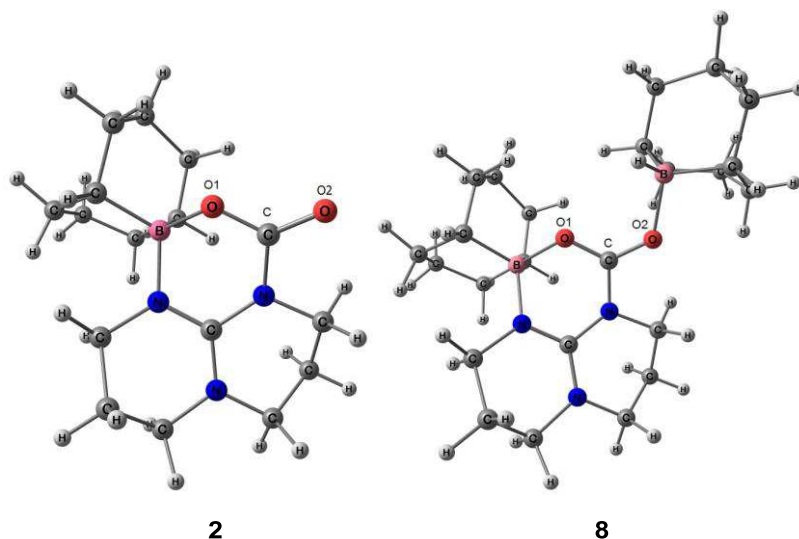


Schéma 114 : Géométries optimisées des intermédiaires **2** et **8**

Composé	Charge O1	Charge C	Charge O2
CO ₂	-0,53	+1,06	-0,53
2	-0,69	+1,00	-0,66
8	-0,63	+1,06	-0,59

Tableau 11 : Charges déterminées par analyse NBO

Dans l'adduit **2**, nous constatons une diminution de la charge positive sur le centre carboné et une augmentation de la charge négative sur les centres oxygénés par rapport aux charges portées par le CO₂ libre. Cette diminution de charge explique l'augmentation de la nucléophilie du centre oxygéné non lié à l'atome de bore. La présence du groupement BBN dans le produit **2** joue un rôle essentiel dans la répartition de ces charges, celui-ci permettant de limiter la diminution trop forte du caractère électrophile du CO₂. Cette charge plus faible du centre oxygéné rend possible une interaction entre **2** et le 9-BBN-H. Cette interaction modifie de nouveau la répartition des charges. En effet, dans l'intermédiaire **8**, le centre carboné porte une charge comparable à celle du CO₂ libre (+1,06) et la charge sur l'atome d'oxygène est augmentée (-0,59) par l'interaction avec le 9-BBN-H. Ce caractère nucléophile n'a pas pu être confirmé par les expériences de réduction stœchiométrique précédemment réalisées, le produit **2** n'interagissant pas à température ambiante avec le (9-BBN-H)₂ et se réduisant instantanément dès chauffage. Afin de confirmer sa capacité à réagir en tant que base de Lewis pour activer les hydroboranes, l'adduit **2** a été mis en présence d'un acide de Lewis.

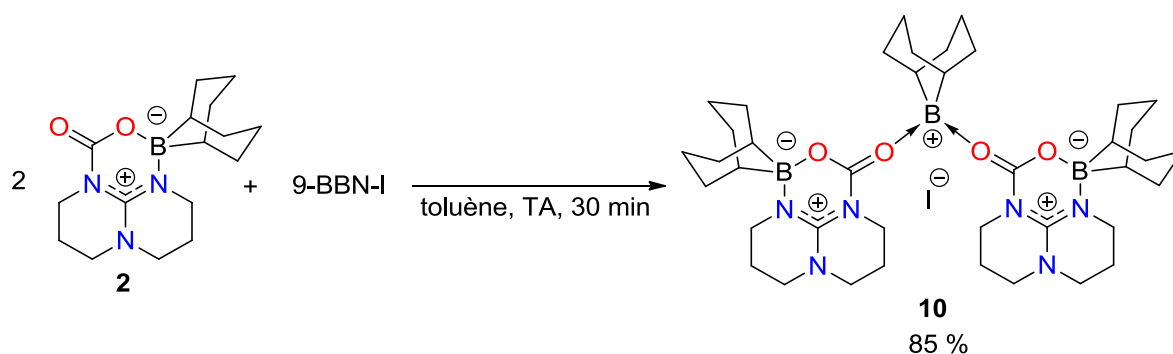


Schéma 115 : Formation de **10** par réaction de **2** avec un équivalent de 9-BBN-I

L'utilisation du 9-BBN-I comme acide de Lewis en présence du produit **2** à température ambiante dans le toluène a permis d'isoler le produit **10** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 85 % (Schéma 115). Ce produit a été caractérisé par RMN ¹H, ¹³C, ¹¹B et DRX. Le spectre RMN ¹¹B présente un signal caractéristique d'un cation boronium, avec un déplacement chimique de 58,7 ppm (82,0 ppm pour 9-BBN-I),^[20] et un signal à 4,2 ppm pour les deux aminoboranes (contre 3,9 ppm pour le produit **2**). Ainsi, ce composé **10** constitue le premier exemple de cation boronium stabilisé par deux molécules de CO₂.

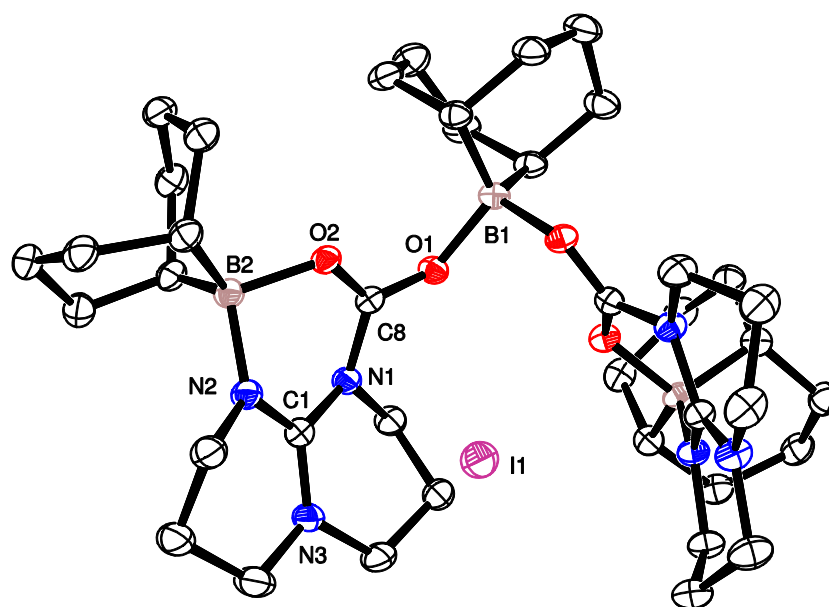


Figure 5 : Vue ORTEP de **10**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés afin de simplifier la lisibilité de la figure. Atomes de carbone en noir, atomes d'oxygène en rouge, atomes d'azote en bleu, atomes de bore en rose et atome d'iode en violet. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : C8–O1 1,268(2) ; C8–O2 1,257(2) ; C8–N1 1,386(3) ; O1–B1 1,566(3) ; O2–B2 1,589(3) ; N2–B2 1,571(3) ; C1–N1 1,401(3) ; C1–N2 1,311(3) ; C1–N3 1,334(3) ; O1–C8–O2 124,64(18) ; C8–O1–B1 130,36(16) ; O2–C8–N1–C1 -25,9(1) ; O1–C8–N1–C1 155,7(8)

La comparaison des structures cristallines des composés **10** (Figure 5) et **2** (Figure 3) met clairement en évidence le caractère nucléophile de ce dernier. En effet, une élévation de la liaison C8–O1 sur le

composé **10** de 0,046 Å par rapport au composé **2** est constatée (longueur C8–O1 à 1,268 Å pour le produit **8** contre 1,222 Å pour le produit **1**). De plus, les paramètres structuraux du composé **10** sont comparables à ceux des adduits **10a** et **10b** caractérisés par l'équipe de Stephan,^[21,22] avec une longueur de liaison C–O de 1,268 Å pour **10** contre 1,257 Å et 1,249 Å pour **10a** et 1,233 Å pour **10b** (Schéma 116).

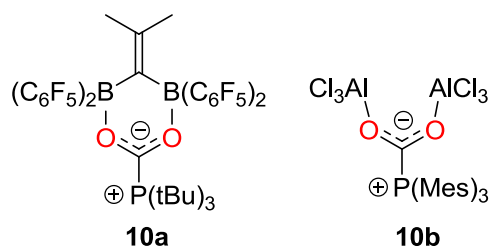


Schéma 116: Représentation de Lewis des composés **10a** et **10b**

2) Mécanisme avec MeTBD comme catalyseur

Le mécanisme réactionnel d'hydroboration du CO₂ en HCO₂BBN a ensuite été étudié en utilisant cette fois-ci le MeTBD comme catalyseur. Un premier mécanisme a été calculé en utilisant une voie réactionnelle similaire à celle déterminée avec le catalyseur **2**, soit par activation du CO₂ par le catalyseur suivie de la réduction par l'hydroborane (Schéma 117).

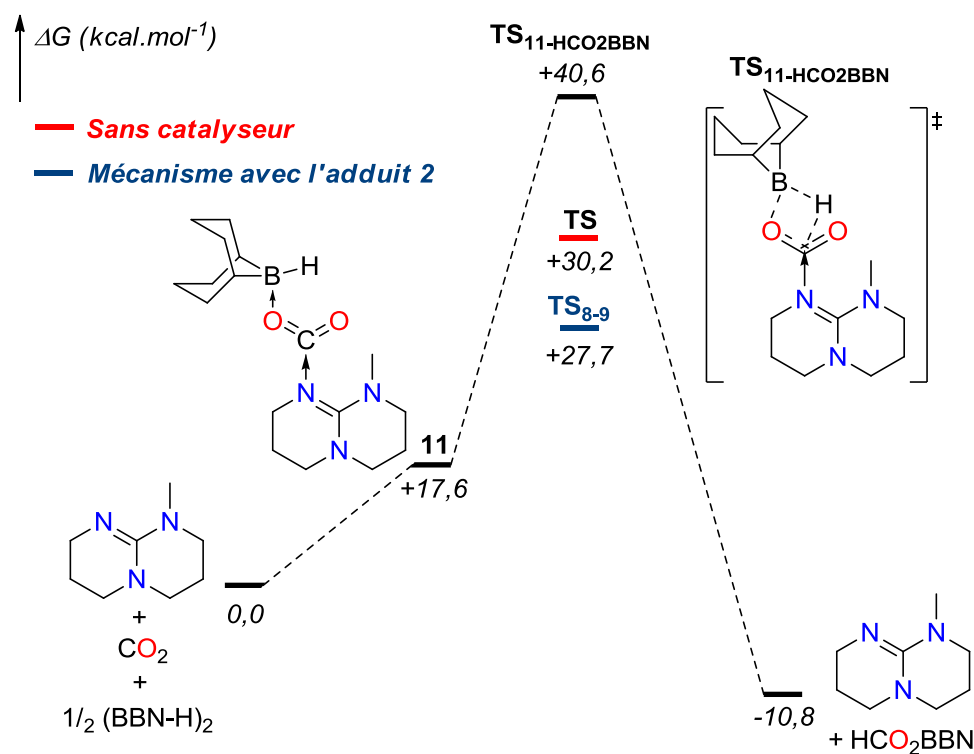


Schéma 117 : Profil énergétique de l'hydroboration catalytique du CO₂ avec MeTBD comme catalyseur : approche par activation du CO₂

Par cette voie réactionnelle, la formation de l'intermédiaire **11**, produit d'interaction entre le MeTBD et le CO₂ activant le 9-BBN-H, est très défavorable thermodynamiquement avec un ΔG de +17,6 kcal.mol⁻¹. De plus, la réduction du CO₂ en HCO₂BBN catalysée par le MeTBD n'est pas favorable cinétiquement, avec une énergie d'activation de +40,6 kcal.mol⁻¹ contre +30,2 kcal.mol⁻¹ pour l'approche sans catalyseur et de +27,7 kcal.mol⁻¹ en utilisant le produit **2** comme catalyseur. Un écart important entre les énergies d'activation de l'étape de réduction du CO₂ des deux catalyseurs est observé (12,9 kcal.mol⁻¹). L'étude mécanistique effectuée sur le catalyseur **2** a permis de mettre en évidence l'incapacité du composé **7** à réduire le CO₂, la FLP inhibant non seulement l'acidité de Lewis de l'hydroborane et ainsi sa capacité à interagir avec le CO₂, mais aussi la nucléophilie de l'hydrure. Dans le cas du catalyseur MeTBD, la formation d'un adduit similaire à **7** n'est pas envisageable à cause de la présence du groupement méthyle. Le doublet non-liant de l'atome d'azote peut ainsi interagir avec l'hydroborane sans risque d'inhibition du caractère nucléophile de l'hydrure du 9-BBN-H. Ainsi, une seconde approche peut être envisagée, passant cette fois-ci par une activation directe de l'hydroborane par le MeTBD. Ainsi, un nouveau profil énergétique a été calculé selon cette nouvelle approche (Schéma 118).

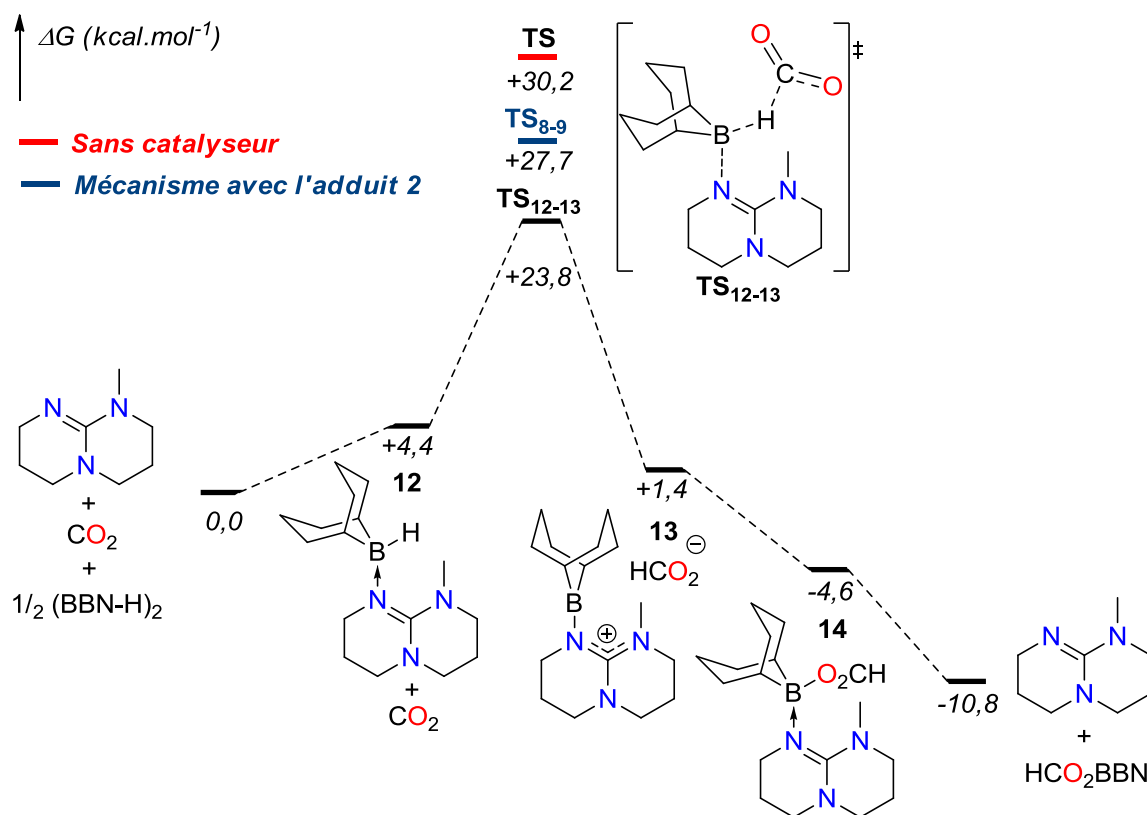
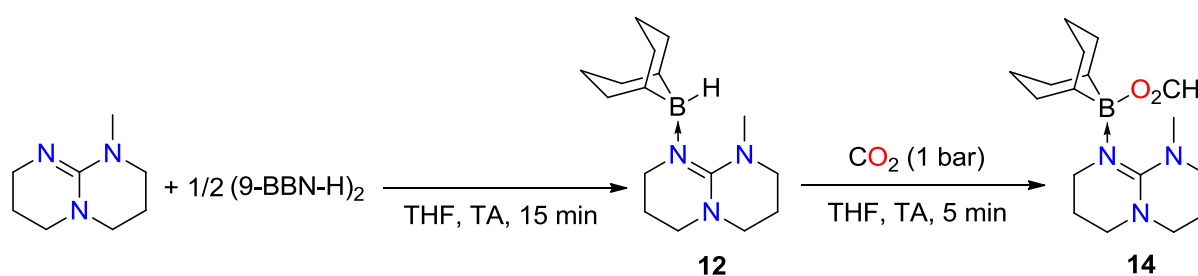


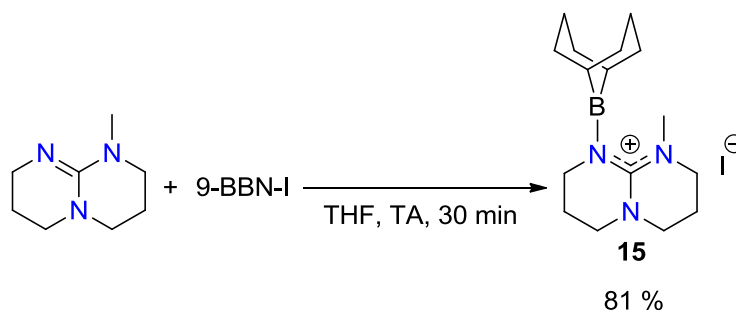
Schéma 118 : Profil énergétique de l'hydroboration catalytique du CO₂ avec MeTBD comme catalyseur : approche par activation de l'hydroborane

L'intermédiaire **12** d'activation directe du 9-BBN-H par le MeTBD est thermodynamiquement plus stable que l'intermédiaire **8** avec un ΔG de +4,4 kcal.mol⁻¹ contre +6,8 kcal.mol⁻¹. Cette fois-ci, la

réduction du CO₂ est cinétiquement favorable avec une énergie d'activation de +23,8 kcal.mol⁻¹. Cette barrière d'énergie est plus faible que celle impliquant le produit **2** comme catalyseur, ce qui est confirmé expérimentalement par une meilleure activité du catalyseur MeTBD par rapport au TBD et à l'adduit **2**. La particularité de cette approche de réduction réside dans l'état de transition calculé **TS**₁₂₋₁₃. En effet, alors que l'insertion de l'hydrure dans le produit **2** passe par la métathèse de l'hydroborane sur le CO₂ activé, celle-ci s'effectue directement sur le centre carboné du CO₂ sans concertation avec le catalyseur MeTBD, générant l'intermédiaire **13**. Cet intermédiaire a une stabilité relativement faible et évolue favorablement vers la formation de l'intermédiaire **14**. Afin de valider cette approche réactionnelle, nous avons cherché à caractériser *in situ*, par RMN ¹H et ¹³C, les intermédiaires du mécanisme réactionnel. Ainsi, la réaction du MeTBD en présence de (9-BBN-H)₂ a permis de former quantitativement le produit **12**. Celui-ci réagit alors instantanément en présence d'un bar de CO₂ pour générer quantitativement le produit **14** (Schéma 119).

Schéma 119 : Formation des intermédiaires **12** et **14**

La possibilité de caractériser les intermédiaires **12** et **14** permet de valider le mécanisme réactionnel d'activation des hydroboranes par le MeTBD comme un mécanisme viable pour l'hydroboration du CO₂ catalysée par le MeTBD. Nous avons aussi cherché à mettre en évidence le caractère guanidinium de l'intermédiaire **13** en générant un produit équivalent à partir de MeTBD et de 9-BBN-I (Schéma 120).

Schéma 120 : Synthèse du produit **15**

Le MeTBD réagit rapidement à température ambiante avec le 9-BBN-I pour former l'iodure de guanidinium **15** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement isolé de 81 %. Le produit a été caractérisé par RMN ¹H, ¹³C, ¹¹B et par DRX. Le spectre RMN du bore met en évidence un caractère borénium moindre du groupement BBN, avec un déplacement chimique de 57,2 ppm bien plus faible

que celui du 9-BBN-I (82,0 ppm) et un peu plus élevé que l'équivalent neutre (BBN)NMe₂ (47,2 ppm).^[23] De plus, la RMN ¹³C indique un déblindage du signal du carbone quaternaire du produit **15** par rapport au carbonate de guanidinium caractérisé au laboratoire,^[7] avec des déplacements chimiques respectifs de 158,2 ppm et 153,2 ppm, ce qui semble indiquer un caractère guanidinium bien plus marqué du composé **15**.

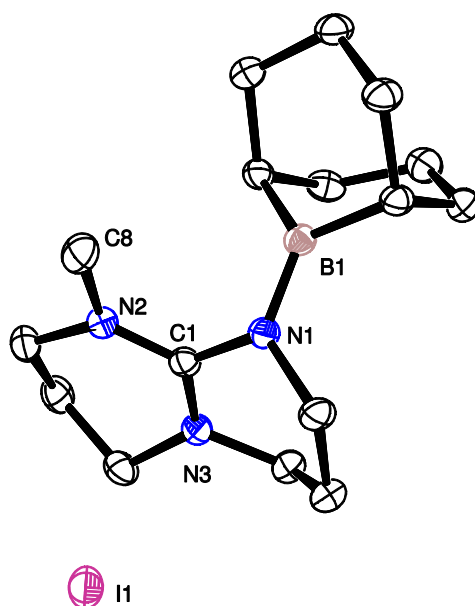


Figure 6 : Vue ORTEP de **15**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés afin de simplifier la lisibilité de la figure. Atomes de carbone en noir, atomes d'azote en bleu, atome de bore en rose et atome d'iode en violet. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å) : N1–B1 1,428(2) ; C1–N1 1,391(1) ; C1–N2 1,321(9) ; C1–N3 1,328(4) ; C8–N2 1,461(3) ; N3–C1–N1 116,53(14) ; N2–C1–N1 121,25(13) ; N2–C1–N3 122,22(14)

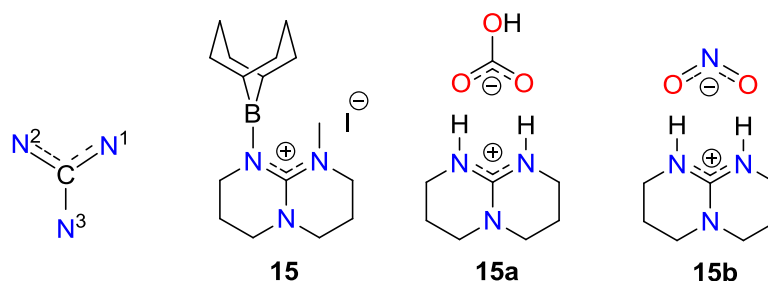


Schéma 121: Représentation de Lewis des composés **15a** et **15b**

Le caractère guanidinium du produit **15** (Figure 6) est mis en évidence par comparaison des paramètres structuraux avec ceux du carbonate de guanidinium **15a** obtenu au laboratoire^[7] ainsi que du nitrite de guanidinium **15b** (Schéma 121).^[24] Ainsi, les longueurs des liaisons C–N1, C–N2 et C–N3 sont assez proches avec des valeurs respectives de 1,391 Å, 1,322 Å et 1,328 Å pour le produit **15** contre 1,333 Å, 1,340 Å et 1,334 Å pour le produit **15a** et 1,337 Å, 1,336 Å et 1,331 Å pour le produit **15b**. On constate néanmoins dans le composé **15** une légère élongation de la liaison C–N1 par rapport

aux produits **15a** et **15b**, pouvant s'expliquer par une forte interaction entre le cation boroné et le doublet non-liant de l'atome d'azote. En comparant les paramètres structuraux du composé **15** avec ceux de l'intermédiaire **13** obtenu par calcul DFT (Schéma 122), on observe que ces deux composés présentent de fortes similitudes avec respectivement des longueurs de liaison N1–B1, C1–N1, C1–N2 et C1–N3 de 1,428 Å, 1,391 Å, 1,322 Å et 1,328 Å pour le produit **15** et de 1,439 Å, 1,390 Å, 1,326 Å et 1,340 Å pour le produit **13**.

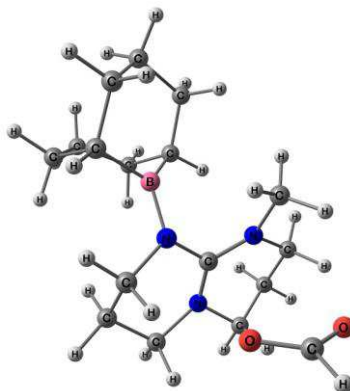


Schéma 122 : Géométrie optimisée de l'intermédiaire **13**. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å) : N1–B1 1,439 ; C1–N1 1,390 ; C1–N2 1,326 ; C1–N3 1,340 ; C8–N2 1,458

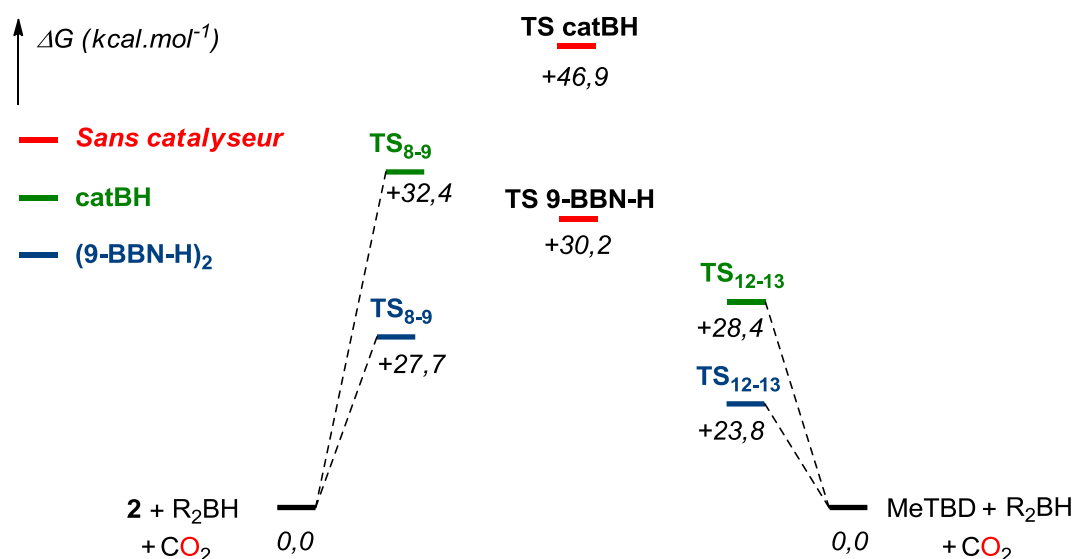


Schéma 123 : Influence des hydroboranes sur les énergies d'activation

Afin de rationaliser l'influence de la source d'hydroborane sur la réduction du CO₂, les énergies d'activation de l'étape d'insertion de l'hydroborane dans le CO₂ ont été déterminées sur les deux systèmes catalytiques (Schéma 123). Nous constatons ainsi que, quel que soit le catalyseur employé, l'utilisation du (9-BBN-H)₂ comme réducteur est cinétiquement plus favorable que celle du catBH avec des écarts respectifs d'énergies d'activation de 4,7 kcal.mol⁻¹ et de 4,6 kcal.mol⁻¹ pour le catalyseur **2** et le MeTBD. Cet écart se justifie expérimentalement par une perte ou une absence d'activité des catalyseurs lorsque catBH est utilisé comme hydroborane. L'hydroboration du CO₂ sans

catalyseur avec le dimère (9-BBN-H)₂ n'est pas observée expérimentalement. L'énergie d'activation de l'état de transition de réduction du CO₂ par le (9-BBN-H)₂ sans catalyseur peut alors être utilisée comme référence pour définir les hydroboranes favorisant ou non la réduction du CO₂ selon le catalyseur employé. Ainsi, la réduction du CO₂ avec le catalyseur **2** et catBH comme hydroborane est cinétiquement défavorable par rapport à la réduction sans catalyseur du CO₂ par le (9-BBN-H)₂, avec une énergie d'activation de +32,4 kcal.mol⁻¹ contre +30,2 kcal.mol⁻¹. Ce résultat est vérifié expérimentalement par l'absence de réduction du CO₂ en présence de catBH et du catalyseur **2**. Dans le cas du MeTBD, l'énergie d'activation de la réduction du CO₂ par catBH est à +28,4 kcal.mol⁻¹, soit 1,8 kcal.mol⁻¹ plus bas que l'état de transition de réduction du CO₂ par le (9-BBN-H)₂ sans catalyseur. Au vu des observations expérimentales, cet écart d'énergie suffit pour observer cette fois-ci la réduction du CO₂ par catBH en présence de MeTBD. Il est intéressant de noter que l'ordre des énergies d'activation calculées permet d'expliquer l'ordre d'activité déterminé expérimentalement pour les différents catalyseurs et hydroboranes. Ainsi, le système MeTBD/(9-BBN-H)₂ est le plus actif expérimentalement, suivi des systèmes **2**/(9-BBN-H)₂, MeTBD/catBH et **2**/catBH. Le catBH est actif en présence du catalyseur MeTBD car le mécanisme dans ce cas repose exclusivement sur l'activation du réducteur, ce qui n'est pas le cas du mécanisme du catalyseur **2** qui n'est pas suffisamment nucléophile pour activer l'hydroborane.

V) Conclusion et perspectives

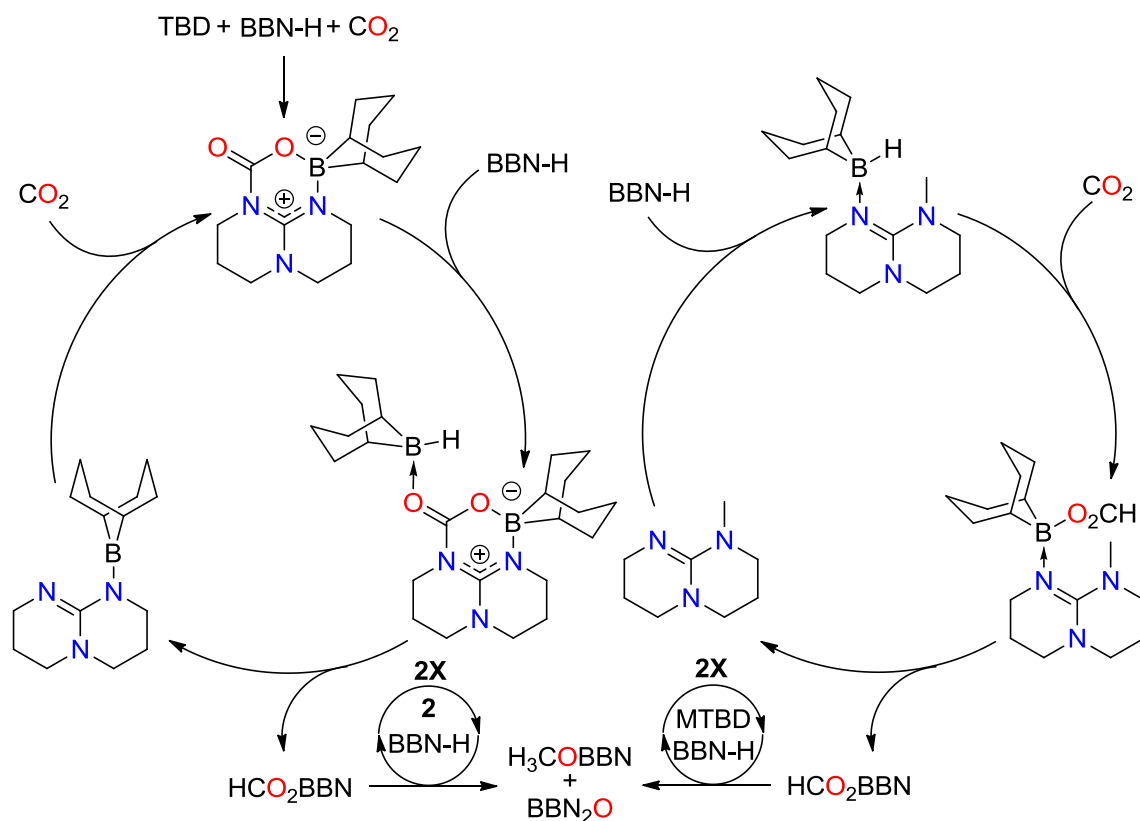


Schéma 124 : Mécanismes d'hydroboration du CO₂

Ces travaux ont permis de développer une version organocatalytique de l'hydroboration du CO₂ en utilisant les guanidines comme catalyseurs. Les différences de réactivité entre les catalyseurs ont pu être rationalisées par des calculs théoriques, révélant ainsi deux approches mécanistiques fonctionnelles. Ces résultats sont appuyés expérimentalement par la synthèse de nouveaux composés ayant les propriétés d'activation caractéristiques des FLPs, en association avec les nombreuses données structurales. Nous pouvons ainsi proposer deux cycles catalytiques pour l'hydroboration du CO₂ (Schéma 124). Une complémentarité existe entre un catalyseur ayant des propriétés d'activation du CO₂ et un autre permettant d'accroître le caractère hydrure d'un hydroborane.

Afin de compléter cette étude, une gamme plus large de catalyseurs devra être testée pour l'hydroboration du CO₂, comprenant par exemple des bases carbonées, phosphorées ou oxygénées.

La transformation du CO₂ par les hydroboranes pourrait être aussi exploitée comme solution pour le développement de réactions diagonales non accessibles par les hydrosilanes.

Enfin, le développement de catalyseurs ayant à la fois des capacités d'activation nucléophile de l'hydroborane et d'activation électrophile du CO₂ par la présence d'un site acide de Lewis permettrait de bénéficier des avantages des deux mécanismes réactionnels présentés dans ce chapitre (Schéma 125).

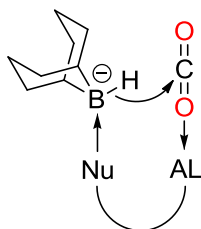


Schéma 125: Catalyseur portant un site acide de Lewis et un site nucléophile

VI) Notes et références

- [1] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325-329.
- [2] H. C. Brown, B. Kanner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 986-992.
- [3] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76.
- [4] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126.
- [5] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050-8053.
- [6] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643-6646.
- [7] C. Villiers, J.-P. Dognon, R. Pollet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3465-3468.
- [8] I. Peuser, R. C. Neu, X. Zhao, M. Ulrich, B. Schirmer, J. A. Tannert, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9640-9650.
- [9] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13559-13568.
- [10] M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1285-1291.

- [11] R.Boese, R.Koster, M.Yalpani, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1453.
- [12] S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872-8873.
- [13] S. Chakraborty, Y. J. Patel, J. A. Krause, H. Guan, *Polyhedron* **2012**, *32*, 30-34.
- [14] F. Huang, C. Zhang, J. Jiang, Z.-X. Wang, H. Guan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3816-3825.
- [15] S. Bontemps, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1671-1674.
- [16] M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11343-11345.
- [17] R. Shintani, K. Nozaki, *Organometallics* **2013**, *32*, 2459-2462.
- [18] M.-A. Courtemanche, M.-A. Légaré, L. Maron, F.-G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9326-9329.
- [19] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019-1028.
- [20] H. C. Brown, S. U. Kulkarni, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2422-2425.
- [21] X. Zhao, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1833-1835.
- [22] G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1796-1797.
- [23] L. Komorowski, A. Meller, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 538-541.
- [24] A. Meetsma, E. van Aken, H. Wynberg, *Acta Cryst. C* **1992**, *48*, 1874-1876.

Chapitre VI : Conclusion générale et perspectives

Chapitre VI : Conclusion générale et perspectives

I) Conclusion

Tout au long de ces travaux de thèse, nous avons développé les transformations catalytiques du CO₂ en formamides ou en hétérocycles à partir d'amines et d'hydrosilanes. Ces transformations ont permis d'illustrer l'approche diagonale comme stratégie viable afin de valoriser le CO₂ en tant que matière première en substitution des ressources fossiles (Schéma 126). Cette étude a aussi été complétée par la synthèse du méthanol à partir d'hydroboranes, voie jusqu'ici très peu développée en organocatalyse.

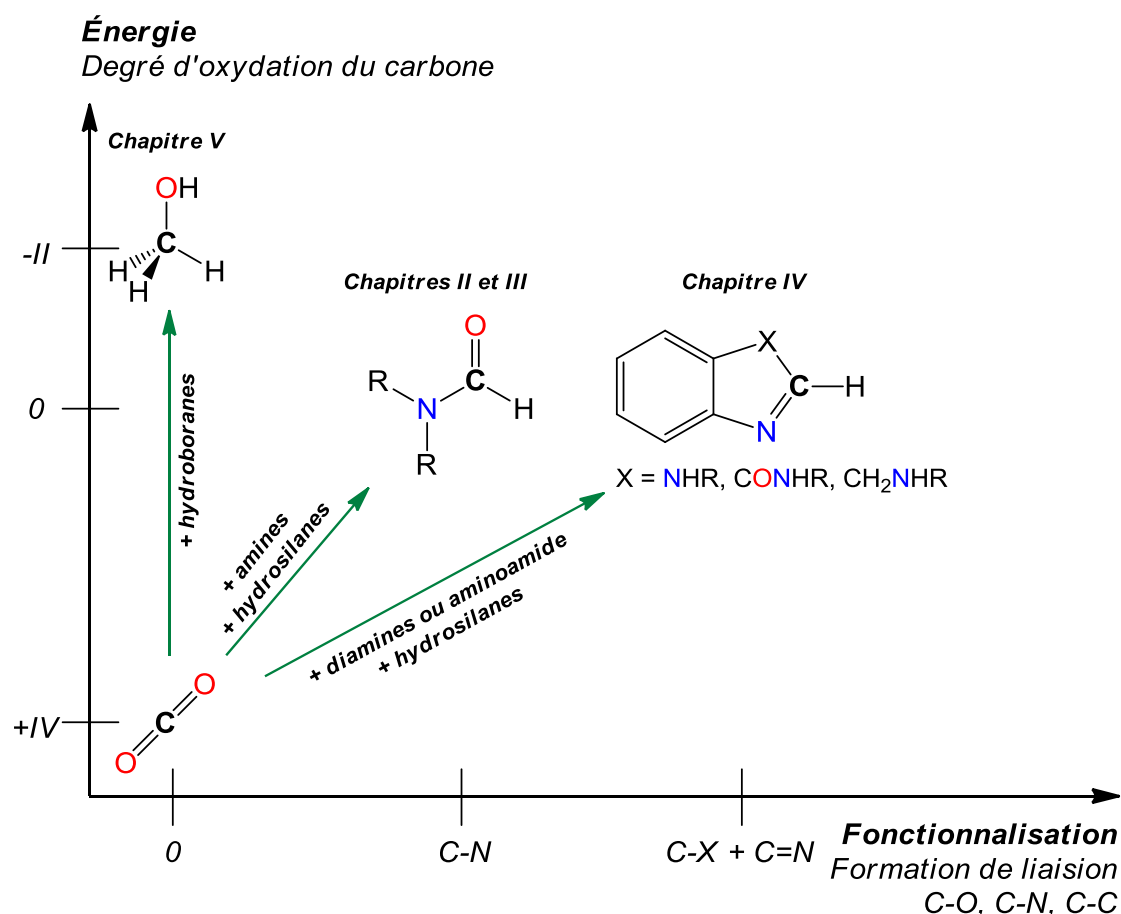
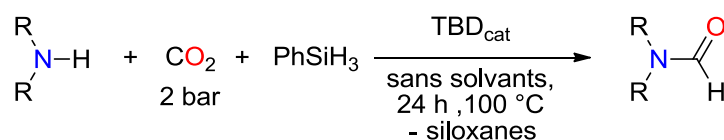
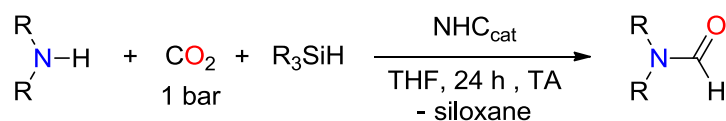


Schéma 126 : Transformation du CO₂ développée au cours des travaux de thèse

L'ensemble de ces travaux a aussi permis de mettre en avant l'organocatalyse comme alternative avantageuse, d'un point de vue économique et écologique, pour la transformation du CO₂. La formylation des amines à partir du CO₂ et d'hydrosilanes, étudiée avec le catalyseur TBD, a constitué la base de ces travaux de thèse et a montré la faisabilité d'une transformation diagonale du CO₂ en employant un catalyseur organique (Schéma 127).

Schéma 127 : Formylation d'amines à partir de CO₂ et d'hydrosilanes catalysée par le TBD

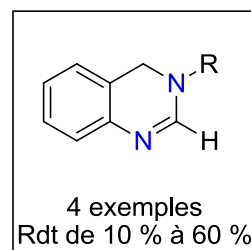
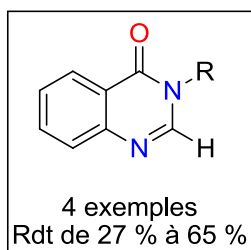
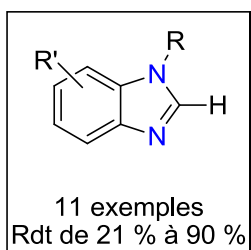
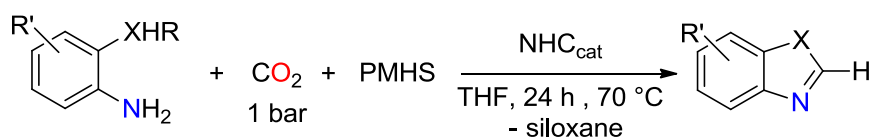
Les calculs DFT appuyant les résultats expérimentaux ont aussi apporté des éléments de réponse sur les mécanismes potentiels intervenant dans ces transformations et sur les optimisations possibles au niveau du catalyseur afin d'accroître l'efficacité de cette réaction. En particulier, la nécessité d'augmenter la nucléophilie de l'hydruire de l'hydrosilane nous a conduit à l'utilisation des NHCs comme catalyseurs et nous a permis d'améliorer grandement la formylation des amines, mais aussi d'étendre la réaction à une large gamme de produits N-H comme les imines, les hydrazines, les hydrazones et quelques dérivés imidazoles, pyrazoles et triazoles (Schéma 128).



14 substrats formylés avec un rendement supérieur à 80 % sur les 25 testés

Schéma 128 : Formylation d'amines à partir de CO₂ et d'hydrosilanes catalysée par les NHCs

A partir de ces réactions de formylation, nous avons mis au point une transformation permettant de conduire à la désoxygénation complète du CO₂ et d'étendre ainsi les possibilités d'usages du CO₂ comme synthon C₁. Cette nouvelle transformation a ainsi permis d'ouvrir l'accès aux hétérocycles azotés à partir du CO₂ (Schéma 129).

Schéma 129 : Désoxygénation complète du CO₂ catalysée par les NHCs

Enfin, l'hydroboration du CO₂, développée initialement avec l'intention d'étendre la réaction diagonale de transformation du CO₂ à d'autres agents de fonctionnalisation, incompatibles avec les hydrosilanes, nous a permis de proposer des catalyseurs organiques performants pour la réduction du CO₂ en

méthanol. Différentes voies de réduction du CO₂ à partir de ces catalyseurs organiques ont été identifiées grâce aux études mécanistiques. Ces informations essentielles permettent ainsi de proposer des optimisations sur le type de catalyseur adapté à cette transformation.

II) Perspectives

Ces travaux de thèse ouvrent la voie à de nombreuses perspectives d'études. La principale réside dans l'ouverture des voies de transformations du CO₂ afin d'accroître les possibilités de substitution des hydrocarbures par le CO₂ comme matière première de synthèse de consommables chimiques. Cette ouverture est possible grâce à l'approche diagonale de transformation du CO₂, qui permet de modifier de manière indépendante le réactif fonctionnalisant et le réducteur.

Au niveau du réactif fonctionnalisant, l'utilisation du CO₂ comme agent de méthylation des amines à partir des hydrosilanes constitue une alternative très intéressante à la méthylation classique par les halogénures d'alkyles. Cette réaction fait déjà l'objet d'une étude réalisée au laboratoire sur les dérivés anilines et publiée.^[1] Trouver des catalyseurs permettant d'étendre cette transformation à une plus large gamme d'amines constitue à l'heure actuelle le principal défi (Schéma 130).

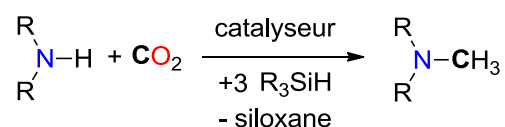


Schéma 130 : Méthylation d'amines à partir de CO₂ et d'hydrosilanes

Lever le verrou de la formylation et de la méthylation des alcools à partir du CO₂ constitue un autre défi (Schéma 131). En effet, les formiates d'alkyle et les éthers sont utilisés aussi bien comme solvants que comme réactifs. La principale difficulté de ces transformations réside dans la réactivité des alcools en présence d'hydrosilanes. L'utilisation de réducteurs moins sensibles à la présence de ces alcools favoriserait le développement de ces transformations, mais nécessite, en parallèle, la recherche de catalyseurs capables d'activer ces hydrures.

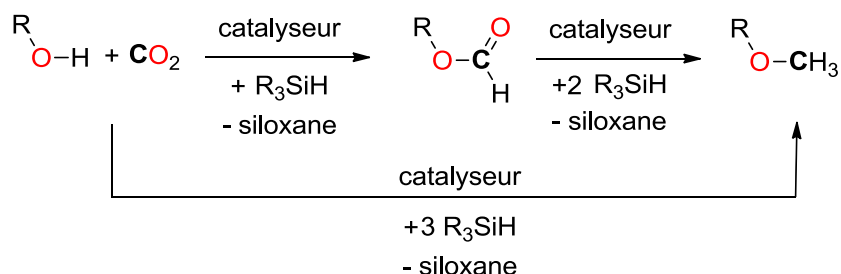


Schéma 131 : Formylation et méthylation d'alcools à partir de CO₂ et d'hydrosilanes

Ces réactions pourraient alors être exploitées pour la synthèse de molécules cibles comme la méthylamine, la diméthylamine ou la triméthylamine à partir d'ammoniac ou bien encore la synthèse d'éther diméthyle à partir de CO₂ et ceci de manière sélective (Schéma 132).

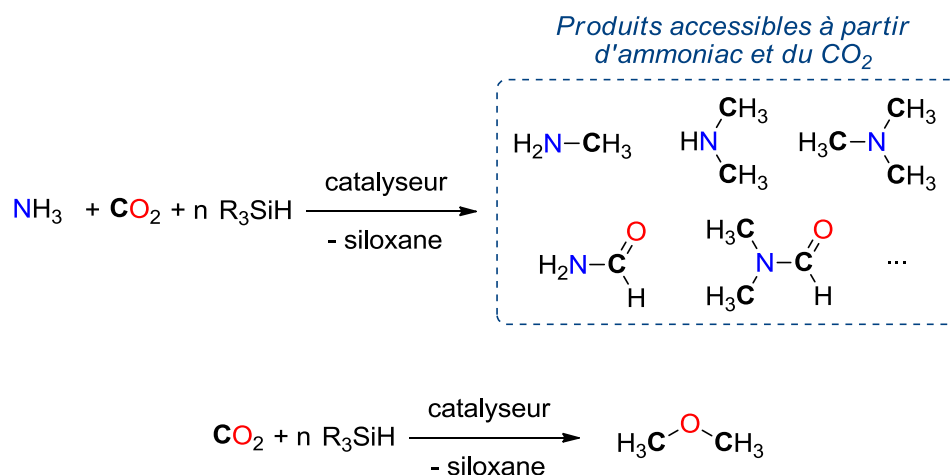


Schéma 132 : Synthèse de produits dérivés de l'ammoniac et d'éther diméthylique

La modification de la nature du réducteur offre aussi de nombreuses possibilités d'études. La première serait de transposer l'ensemble des réactions diagonales développées avec les hydrosilanes aux carbosilanes. En effet, la sythèse de carboxysilanes à partir de CO₂ permettrait, en exploitant le groupement carboxyle électrophile de ce composé, d'accéder directement aux amides et aux esters en utilisant les amines ou les alcools comme réactifs fonctionnalisants (Schéma 133).

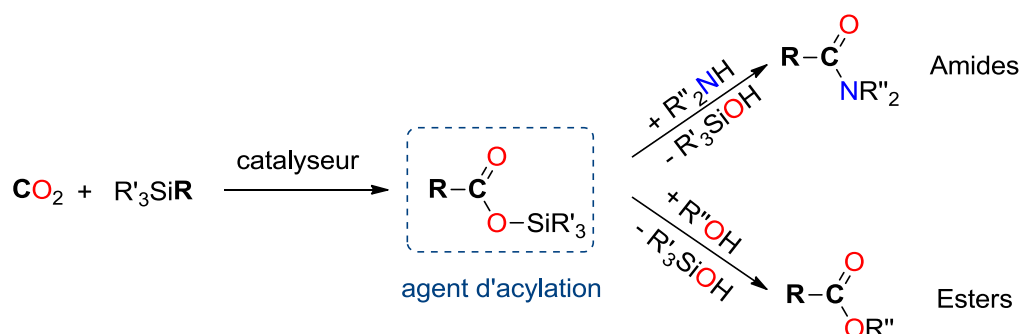


Schéma 133 : Synthèse d'amides ou d'esters

Le principal verrou de cette transformation reste, à l'heure actuelle, l'insertion du CO₂ dans la liaison C–Si du carbosilane, les carbosilanes étant plus difficiles à activer que les hydrosilanes.

La seconde possibilité d'étude s'intéresserait plus particulièrement à la source de réducteur. En effet, malgré les avantages apportés par l'utilisation des hydrosilanes comme source d'hydrure, ceux-ci ne sont disponibles qu'à de faibles tonnages (de l'ordre de la mégatonne) et génèrent en fin de transformation des sous-produits qui ne sont pas valorisables dans la plupart des cas (exception faite des sous-produits du TMDs) et non recyclable. La substitution des hydrosilanes par H₂ comme réducteur permettrait de résoudre les problèmes de recyclage des sous-produits. En effet, H₂ est plus facilement accessible de manière renouvelable et ne génère que de l'eau comme sous-produit. La principale difficulté dans son utilisation réside dans l'absence de polarité dans la liaison H–H, ce qui

nécessite obligatoirement l'utilisation de catalyseurs afin de ne pas payer un bilan énergétique trop lourd ainsi que les éventuelles incompatibilités entre l'eau formée et le milieu réactionnel.

III) Référence

- [1] O. Jacquet, X. Frogneux, C. Das Neves Gomes, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2127–2131.

Partie expérimentale

Partie expérimentale

I) Considérations générales

Conditions de synthèse

Sauf cas particulier, toutes les manipulations et les réactions ont été faites sous atmosphère inerte (argon), soit en boîte à gants, soit sur rampe à vide. La verrerie est séchée pendant une nuit dans une étuve à 60 °C. Sauf indication contraire, les solvants utilisés sont distillés et dégazés sous atmosphère inerte. Le THF, le THF- d_8 , le pentane, le toluène, l'éther diéthylique et le benzène- d_6 sont séchés sur sodium/benzophénone. L'acétonitrile, l'acétonitrile- d_3 , le dichlorométhane, le dichlorométhane- d_2 et le DMSO- d_6 sont séchés sur CaH_2 . Les réactifs commerciaux sont préalablement séchés et dégazés avant d'être utilisés. Le CO_2 provient d'une bouteille de gaz comprimé de pureté 5,5 fournie par Messer.

Techniques de caractérisation

Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker DPX 200 MHz. Sauf exception, les spectres sont enregistrés à 20 °C. Les spectres RMN ^{11}B ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400 MHz. Les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ sont référencés par rapport au pic de solvant non deutéré résiduel. Les spectres RMN ^{11}B sont référencés en utilisant $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ comme étalon externe. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) et les constantes de couplage en Hertz (Hz). Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire les spectres RMN : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), sept (septuplet), m (multiplet), l (large),...

Analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Les données chromatographiques et les spectres de masse ont été enregistrés sur le chromatographe/spectromètre de masse Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra gas équipé d'une colonne capillaire en gel de silice Supelco SLBTM-ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), avec de l'hélium 6.0 (Messer) comme gaz vecteur. La quantification des produits finaux a été faite au moyen d'une courbe de calibration avec le produit final et une quantité connue de Ph_2 utilisé comme étalon interne. Cet étalon est ensuite introduit dans le mélange réactionnel afin d'obtenir le rendement en produits finaux dans le procédé catalytique étudié.

Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de microanalyse de l'ICSN à Gif-sur-Yvette ou par la société MEDAC Ltd., basée dans le Surrey en Angleterre.

Diffractions des rayons X

Les données nécessaires à la détermination des structures cristallographiques ont été collectées sur un diffractomètre Nonius κ -CCD. Les mesures ont été effectuées à la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les échantillons, protégés par une couche protectrice d'huile « Paratone-N » (Hampton Research) ont été introduits dans des capillaires en verre de Lindemann et refroidis à 150 K au moyen d'un cryostat à flux d'azote Oxford Cryosystems. Les structures ont été résolues par méthodes directes avec SHELXS-97, complétées par synthèse de Fourier-différence et affinées par moindres carrés sur F^2 avec SHELXL-97.^[1]

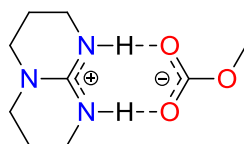
Calculs théoriques

L'ensemble des calculs a été réalisé au niveau DFT en utilisant la suite logicielle Gaussian 09.^[2] L'analyse des populations a été effectuée suivant la méthode NBO.^[3] Les logiciels Gaussview et Chemcraft ont permis la visualisation des résultats. Les géométries optimisées ainsi que les énergies présentées dans les chapitres II et V sont accessibles dans le matériel supplémentaire des publications.^[4,5]

II) Modes opératoires

Modes opératoires du chapitre II

Synthèse de **2**



Un ballon de 20 mL équipé d'un barreau aimanté et fermé par un bouchon J. Young est rempli avec du méthanol (150 μL , 3,70 mmol, 1,01 éq), du TBD (510,0 mg, 3,664 mmol, 1 éq) et de l'éther diéthylique (3 mL). Le mélange réactionnel est gelé pour être dégazé puis mis sous atmosphère de CO_2 (1 bar). Un précipité blanc apparaît instantanément à l'ajout du CO_2 . Le ballon est fermé et la solution est agitée une heure à température ambiante. Le solvant est évaporé sous pression réduite pour récupérer le produit **2** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (788,6 mg, 3,664 mmol). Les cristaux fournis pour la diffraction des rayons X sont obtenus en tube RMN par chauffage à reflux d'une solution du produit **2** dans le benzène puis par refroidissement lent à température ambiante.

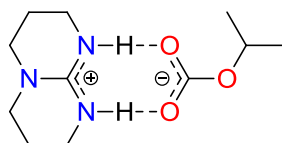
*Note : le produit **2** est stable à l'état solide lorsque celui-ci est conservé sous atmosphère d'argon.*

Une décarboxylation est observée après un long séchage sous pression réduite.

Caractérisation : **RMN** ^1H (THF- d_8 , 298 K) : δ 10,80 (s, 2H, NH) ; 3,35 (s, 3H, CH_3) ; 3,21 (m, 8H, CH_2) ; 1,90 (m, 4H, CH_2) ppm. **RMN** ^{13}C (THF- d_8 , 298 K) : δ 160,6 (OCO_2) ; 152,4 (NCN_2) ; 52,0 (CH_3) ; 47,5 (CH_2) ; 38,5 (CH_2) ; 22,0 (CH_2) ppm. **Analyses élémentaires calculées** pour

$C_9H_{17}N_3O_3$ (Mn 215,25 g/mol) : C ; 50,22 ; H ; 7,96 ; N ; 19,52. **Trouvées** : C ; 49,63 ; H ; 7,78 ; N ; 19,53.

Caractérisation *in situ* de **3**

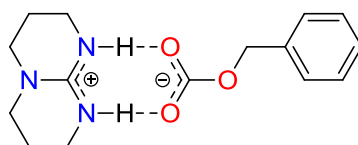


Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec de l'isopropanol (12 μ L, 0,16 mmol, 1,0 éq), du TBD (22,4 mg, 0,161 mmol, 1 éq) et du THF- d_8 (0,4 mL). Le mélange réactionnel est gelé pour être dégazé puis mis sous atmosphère de CO_2 (1 bar). Un précipité blanc correspondant au produit **3** apparaît dans le mélange réactionnel et est observé et identifié par RMN 1H et RMN ^{13}C $\{^1H\}$ et obtenu avec un rendement RMN de 100 %.

Note : le produit 3 se décarboxyle rapidement sous pression réduite. Une filtration sur fritté conduit aussi à une décarboxylation du carbonate.

Caractérisation : **RMN 1H** (THF- d_8 , 298 K) : δ 11,39 (s, 2H, NH) ; 4,52 (sept, $J = 6$ Hz, 1H, CH) ; 3,30-3,21 (m, 8H, CH_2) ; 1,91 (m, 4H, CH_2) ; 1,08 (d, $J = 6$ Hz, 6H, CH_3) ppm. **RMN ^{13}C** (THF- d_8 , 298 K) : δ 159,8 (OCO_2) ; 152,6 (NCN_2) ; 63,2 (CH) ; 47,4 (CH_2) ; 38,3 (CH_2) ; 23,1 (CH_2) ; 21,8 (CH_3) ppm.

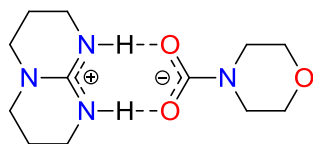
Caractérisation *in situ* de **4**



Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec de l'alcool benzylique (16 μ L, 0,15 mmol, 1,0 éq), du TBD (20,9 mg, 0,150 mmol, 1 éq) et du THF- d_8 (0,4 mL). Le mélange réactionnel est gelé pour être dégazé puis mis sous atmosphère de CO_2 (1 bar). Un précipité blanc correspondant au produit **4** apparaît dans le mélange réactionnel et est observé et identifié par RMN 1H et RMN ^{13}C $\{^1H\}$ et obtenu avec un rendement RMN de 100 %.

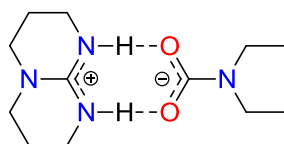
Note : le produit 4 se décarboxyle rapidement sous pression réduite. Une filtration sur fritté conduit aussi à une décarboxylation du carbonate.

Caractérisation : **RMN 1H** (THF- d_8 , 298 K) : δ 8,15 (s, 2H, NH) ; 7,34-7,14 (m, 5H, CH_{ar}) ; 4,90 (s, 2H, CH_2) ; 3,14 (q, $J = 6$ Hz, 8H, CH_2) ; 1,82 (pseudo-q, 4H, CH_2) ppm. **RMN ^{13}C** (THF- d_8 , 298 K) : δ 159,6 (OCO_2) ; 152,2 (NCN_2) ; 141,3 (Ph) ; 137,5 (Ph) ; 127,7 (Ph) ; 127,0 (Ph) ; 66,7 (CH_2) ; 47,5 (CH_2) ; 38,9 (CH_2) ; 22,1 (CH_2) ppm.

Synthèse de **8**

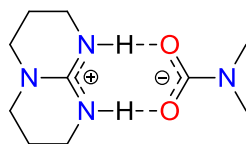
Un ballon de 20 mL équipé d'un barreau aimanté et fermé par un bouchon J. Young est rempli avec de la morpholine (323 μ L, 3,71 mmol, 1,01 éq), du TBD (510,0 mg, 3,664 mmol, 1 éq), et de l'éther diéthylique (3 mL). Le mélange réactionnel est gelé pour être dégazé puis mis sous atmosphère de CO₂ (1 bar). Un précipité blanc apparaît instantanément à l'ajout du CO₂. Le ballon est fermé et la solution est agitée pendant une heure à température ambiante. Le solvant est évaporé sous pression réduite pour récupérer le produit **8** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 97 % (960,7 mg, 3,554 mmol). Les cristaux fournis pour la diffraction des rayons X sont obtenus en tube RMN par chauffage à reflux d'une solution du produit **8** dans le THF puis par refroidissement lent à température ambiante.

Caractérisation : **RMN** ¹H (THF-*d*₈, 298 K) : δ 11,03 (s, 2H, NH) ; 3,43 (m, 4H, CH₂) ; 3,29 (m, 4H, CH₂) ; 3,15 (m, 8H, CH₂) ; 1,90 (m, 4H, CH₂) ppm. **RMN** ¹³C (THF-*d*₈, 298 K) : δ 163,7 (NCO₂) ; 152,1 (NCN₂) ; 68,0 (CH₂) ; 47,9 (CH₂) ; 45,5 (CH₂) ; 39,6 (CH₂) ; 22,8 (CH₂) ppm. **Analyses élémentaires calculées** pour C₁₂H₂₂N₄O₃ (Mn 270,33 g/mol) : C ; 53,32 ; H ; 8,20 ; N ; 20,73. **Trouvées** : C ; 53,18 ; H ; 8,37 ; N ; 20,94.

Synthèse de **9**

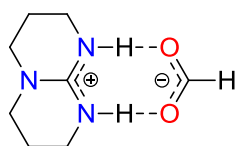
Un ballon de 20 mL équipé d'un barreau aimanté et fermé par un bouchon J. Young est rempli avec de la diéthylamine (383 μ L, 3,70 mmol, 1,01 éq), du TBD (510,0 mg, 3,664 mmol, 1 éq) et de l'éther diéthylique (3 mL). Le mélange réactionnel est gelé pour être dégazé puis mis sous atmosphère de CO₂ (1 bar). Un précipité blanc apparaît instantanément à l'ajout du CO₂. Le ballon est fermé et la solution est agitée pendant une heure à température ambiante. Le solvant est évaporé sous pression réduite pour récupérer le produit **9** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (939,2 mg, 3,664 mmol).

Caractérisation : **RMN** ¹H (THF-*d*₈, 298 K) : δ 12,89 (s, 2H, NH) ; 3,23 (m, 12H, CH₂) ; 1,89 (quint, *J* = 6 Hz, 4H, CH₂) ; 0,99 (t, *J* = 6 Hz, 6H, CH₃) ppm. **RMN** ¹³C (THF-*d*₈, 298 K) : δ 164,0 (NCO₂) ; 152,7 (NCN₂) ; 47,3 (CH₂) ; 41,0 (CH₂) ; 38,1 (CH₂) ; 22,1 (CH₂) ; 14,9 (CH₃) ppm. **Analyses élémentaires calculées** pour C₁₂H₂₄N₄O₂ (Mn 256,34 g/mol) : C ; 56,22 ; H ; 9,44 ; N ; 21,86. **Trouvées** : C ; 54,98 ; H ; 9,34 ; N ; 21,59.

Synthèse de **10**

Un ballon de 20 mL équipé d'un barreau aimanté et fermé par un bouchon J. Young est rempli avec du diméthylcarbamate de diméthylammonium (202,0 mg, 1,505 mmol, 0,5010 éq), du TBD (418,1 mg, 3,004 mmol, 1 éq) et de l'éther diéthylique (3 mL). Le mélange réactionnel est gelé pour être dégazé puis mis sous atmosphère de CO₂ (1 bar). Un précipité blanc apparaît instantanément à l'ajout du CO₂. Le ballon est fermé et la solution est agitée pendant une heure à température ambiante. Le mélange réactionnel est filtré et lavé trois fois avec de l'éther diéthylique (5 mL) puis la poudre récupérée est séchée sous pression réduite pour obtenir le produit **10** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (685,8 mg, 3,004 mmol). Les cristaux fournis pour la diffraction des rayons X sont obtenus en tube RMN par chauffage à reflux d'une solution du produit **10** dans le THF puis par refroidissement lent à température ambiante.

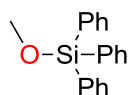
Caractérisation : **RMN** ¹H (THF-*d*₈, 298 K) : δ 12,81 (s, 2H, NH) ; 3,21 (m, 8H, CH₂) ; 2,71 (s, 6H, CH₃) ; 1,89 (m, 4H, CH₂) ppm. **RMN** ¹³C (THF-*d*₈, 298 K) : δ 165,0 (NCO₂) ; 152,8 (NCN₂) ; 47,5 (CH₂) ; 38,3 (CH₂) ; 36,5 (NCH₃) ; 22,0 (CH₂) ppm. **Analyses élémentaires calculées** pour C₁₂H₂₄N₄O₂ (Mn 228,29 g/mol) : C ; 52,61 ; H ; 8,83 ; N ; 24,54. **Trouvées** : C ; 51,99 ; H ; 8,75 ; N ; 24,01.

Synthèse de **16**

Un ballon de 20 mL équipé d'un barreau aimanté et fermé par un bouchon J. Young est rempli avec de l'acide formique (60 µL, 1,6 mmol, 1,1 éq), du TBD (209,2 mg, 1,503 mmol, 1 éq) et de l'éther diéthylique (3 mL). Le ballon est fermé et la solution est agitée une heure à température ambiante. Le mélange réactionnel est évaporé sous pression réduite pour obtenir le produit **16** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (278,4 mg, 1,503 mmol). Les cristaux fournis pour la diffraction des rayons X sont obtenus en tube RMN par chauffage à reflux d'une solution du produit **16** dans le THF puis par refroidissement lent à température ambiante.

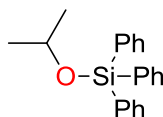
Note : le produit 16 est très hygroscopique.

Caractérisation : **RMN** ¹H (THF-*d*₈, 298 K) : δ 10,66 (s, 2H, NH) ; 8,34 (s, 1H, HCOO) ; 3,25 (m, 8H) ; 1,95 (m, 4H) ppm. **RMN** ¹³C (THF-*d*₈, 298 K) : δ 167,2 (HCOO) ; 152,6 (NCN₂) ; 47,3 (CH₂) ; 38,1 (CH₂) ; 21,7 (CH₂) ppm. **Analyses élémentaires calculées** pour C₈H₁₅N₃O₂ + 2 H₂O (Mn 221,25 g/mol) : C ; 43,43 ; H ; 8,66 ; N ; 18,99. **Trouvées** : C ; 43,09 ; H ; 8,48 ; N ; 18,63.

Caractérisation *in situ* de MeOSiPh₃

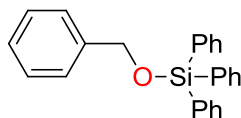
Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec du méthanol (6,0 μ L, 0,15 mmol, 1 éq), du chlorotriphénylsilane (44,2 mg, 0,150 mmol, 1,0 éq), de la triéthylamine (20 μ L, 0,15 mmol, 1,0 éq) et du THF- d_8 (0,4 mL). Après 5 minutes à température ambiante, MeOSiPh₃ est observé et identifié par RMN ¹H et RMN ¹³C {¹H} et obtenu avec un rendement RMN de 100 %.

Caractérisation : **RMN ¹H** (THF- d_8 , 298 K) : δ 7,63-7,36 (m, 15H, Ph) ; 4,20 (s, 3H, OCH₃) ppm. **RMN ¹³C** (THF- d_8 , 298 K) : δ 135,9 (Ph) ; 134,9 (Ph) ; 130,6 (Ph) ; 128,4 (Ph) ; 51,8 (OCH₃) ppm.

Caractérisation *in situ* de ⁱPrOSiPh₃

Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec de l'isopropanol (11 μ L, 0,14 mmol, 1 éq), du chlorotriphénylsilane (44,1 mg, 0,150 mmol, 1,0 éq), de la triéthylamine (20 μ L, 0,15 mmol, 1,0 éq) et du THF- d_8 (0,4 mL). Après 5 minutes à température ambiante, MeOSiPh₃ est observé et identifié par RMN ¹H et RMN ¹³C {¹H} et obtenu avec un rendement RMN de 100 %.

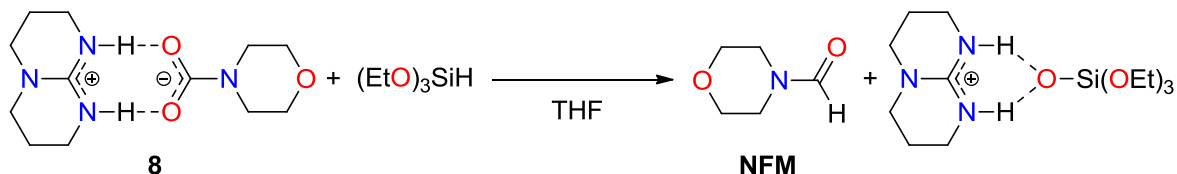
Caractérisation : **RMN ¹H** (THF- d_8 , 298 K) : δ 7,59-7,35 (m, 15H, Ph) ; 4,18 (sept, $J = 6$ Hz, 1H, OCH) ; 1,18 (d, $J = 6$ Hz, 6H, CH₃) ppm. **RMN ¹³C** (THF- d_8 , 298 K) : δ 136,0 (Ph) ; 134,8 (Ph) ; 130,4 (Ph) ; 128,4 (Ph) ; 66,8 (OCH) ; 25,9 (CH₃) ppm.

Caractérisation *in situ* de BnOSiPh₃

Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec de l'alcool benzylique (16 μ L, 0,15 mmol, 1 éq) du chlorotriphénylsilane (44,2 mg, 0,150 mmol, 1,0 éq), de la triéthylamine (20 μ L, 0,15 mmol, 1,0 éq) et du THF- d_8 (0,4 mL). Après 5 minutes à température ambiante, MeOSiPh₃ est observé et identifié par RMN ¹H et RMN ¹³C {¹H} et obtenu avec un rendement RMN de 100 %.

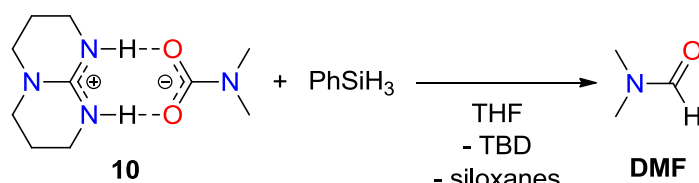
Caractérisation : **RMN ¹H** (THF- d_8 , 298 K) : δ 7,64-7,38 (m, 20H, Ph) ; 4,89 (s, 2H, CH₂) ppm. **RMN ¹³C** (THF- d_8 , 298 K) : δ 141,4 (Ph) ; 136,0 (Ph) ; 134,9 (Ph) ; 133,6 (Ph) ; 130,7 (Ph) ; 128,5 (Ph) ; 127,6 (CH₂) ; 126,9 (Ph) ; 66,2 (CH₂) ppm.

Procédure générale de synthèse de la NFM par réduction du carbamate **8** avec $(\text{EtO})_3\text{SiH}$, Ph_2SiH_2 et PhSiH_3



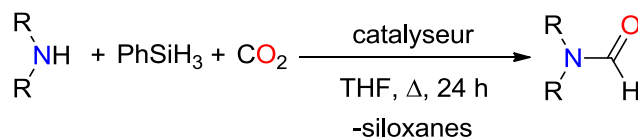
Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec du carbamate **8** (40,5 mg, 0,150 mmol, 1 éq) et du THF- d_8 (0,4 mL). $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ est ajouté à la seringue dans la solution (83 μL , 0,45 mmol, 3,0 éq). Le tube RMN est fermé puis chauffé à 100 °C pendant 15 heures. La NFM est observée et identifiée par RMN ^1H et RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ par comparaison avec un échantillon commercial pur (Fluka) et obtenue avec un rendement RMN quantitatif. Avec Ph_2SiH_2 (43 μL , 0,23 mmol, 1,5 éq) comme hydrosilanes, la NFM est obtenue avec un rendement RMN quantitatif après 48 heures à température ambiante ou après 6 heures à 100 °C. Avec PhSiH_3 (19 μL , 0,15 mmol, 1,0 éq) comme hydrosilanes, la NFM est obtenue avec un rendement RMN quantitatif après 6 heures à température ambiante.

Procédure de synthèse du DMF par réduction du carbamate **10** avec PhSiH_3



Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec du carbamate **10** (36,5 mg, 0,160 mmol, 1 éq) et du THF- d_8 (0,4 mL). PhSiH_3 est ajouté à la seringue dans la solution (13 μL , 0,16 mmol, 1,0 éq). Le tube RMN est fermé puis chauffé à 100 °C pendant 15 heures. Le DMF est observé et identifié par RMN ^1H et RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ par comparaison avec un échantillon commercial pur et obtenu avec un rendement RMN quantitatif.

Procédure générale de conversion catalytique des amines en formamides à partir de CO_2 et d'hydrosilanes



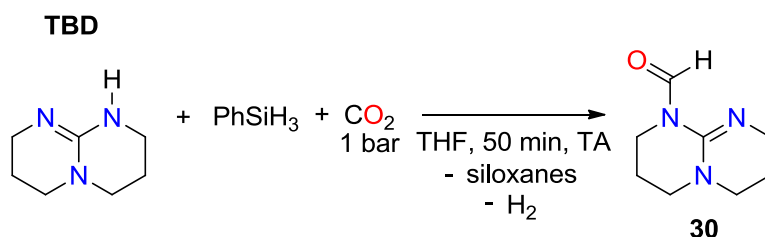
La procédure générale est détaillée pour la conversion de la morpholine en NFM, en utilisant le TBD comme catalyseur et PhSiH_3 comme hydrosilane.

Un tube de Schlenk de 16 mL équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec du TBD (7,0 mg, 0,050 mmol, 5,0 % mol), de la morpholine (88 μL , 1,0 mmol, 1 éq), du THF (1 mL) et du phénylsilane (124 μL , 1,01 mmol, 1,0 éq). Le mélange réactionnel est gelé pour être dégazé puis mis sous atmosphère de CO_2 (2 bar) et le tube de Schlenk est fermé puis chauffé à 100 °C pendant 24 heures. Le mélange

réactionnel est analysé et la NFM est observée et identifiée par RMN ^1H dans le benzène- d_6 , par comparaison avec un échantillon commercial pur (Fluka) et quantifiée par GC/MS par étalonnage interne avec un rendement de 69 %.

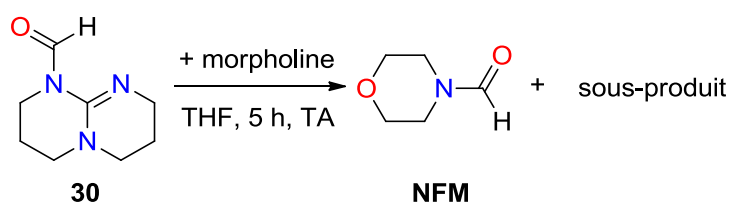
Les formamides NFM, DMF, **22**, **23**, **24**, **25**, **26**, **27**, **28** et **29** obtenus par la procédure générale ont été identifiés et quantifiés par RMN ^1H et GC/MS, par comparaison et étalonnage interne avec les produits commerciaux (Aldrich, Acros, Fluka).

Procédure de synthèse du composé **30** par réaction de TBD, CO_2 et PhSiH_3



Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec du TBD (16,8 mg, 0,121 mmol, 1 éq), du phénylsilane (15 μL , 0,12 mmol, 1,0 éq) et du THF- d_8 (0,4 mL). Le mélange réactionnel est gelé pour être dégazé puis mis sous atmosphère de CO_2 (1 bar). Le produit **30** est observé et identifié par RMN ^1H et RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ avec un rendement RMN de 100 % après 50 minutes à température ambiante, par comparaison avec un échantillon synthétisé selon la procédure décrite dans la littérature.^[6]

Procédure de synthèse de la NFM par transamidification du composé **30** avec la morpholine



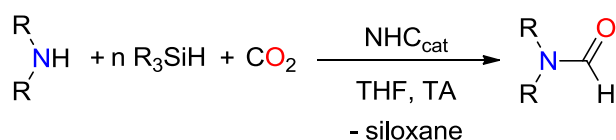
Le produit **30** est obtenu dans un tube RMN selon la procédure décrite ci-dessus. Le produit **30** une fois formé, le tube RMN est dégazé trois fois en gelant la solution contenue dans le tube RMN et en plaçant le tube sous vide afin d'éliminer l'excès de CO_2 . La morpholine est ensuite ajoutée à la seringue (10 μL , 0,12 mmol, 1,0 éq) et la réaction est suivie par RMN. La NFM est observée et identifiée par RMN ^1H et RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ par comparaison avec un échantillon commercial pur (Fluka) et obtenue avec un rendement RMN quantitatif après 5 heures à température ambiante.

Modes opératoires du chapitre III

Considérations générales

Les NHCs **IPr**, **Cl₂-IPr**, **s-IPr**, **s-IMes** et **I^tBu** ont été synthétisés suivant la procédure décrite dans la littérature.^[7] Le sel d'imidazolium utilisé pour la formation du NHC **I^tBu** a été synthétisé selon la procédure décrite dans la littérature.^[8]

Procédure générale pour la conversion catalytique des amines en formamides à partir de CO₂ et d'hydrosilanes



La procédure générale est détaillée pour la conversion de la morpholine en NFM, en utilisant le NHC **IPr** comme catalyseur et PhSiH₃ comme hydrosilane.

Un tube de Schlenk de 16 mL équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec du carbène **IPr** (19,6 mg, 0,0504 mmol, 5,0 % mol), de la morpholine (88 µL, 1,0 mmol, 1 éq), du THF (1 mL) et du phénylsilane (124 µL, 1,00 mmol, 1,0 éq). Le mélange réactionnel est gelé pour être dégazé puis mis sous atmosphère de CO₂ (1 bar) et le tube de Schlenk est fermé. Le mélange réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est analysé et la NFM est observée et identifiée par RMN ¹H dans le benzène-*d*₆, par comparaison avec un échantillon commercial pur (Fluka) et quantifiée par GC/MS par étalonnage interne avec un rendement quantitatif.

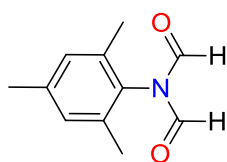
Les formamides **NFM**, **DMF**, **1**, **2**, **3**, **4**, **7**, **8**, **9**, **10**, **12**, **13** et **25** obtenus par la procédure générale ont été identifiés et quantifiés par RMN ¹H et par GC/MS, par comparaison et étalonnage interne à partir des produits commerciaux (Aldrich, Acros, Fluka).

Les formamides **6**,^[9] **9'**,^[10] **11**,^[11] **17**,^[12] **18**^[13] et **21**^[14] obtenus selon la procédure générale ont été identifiés par RMN ¹H et quantifiés par GC/MS, par comparaison avec les données issues de la littérature.

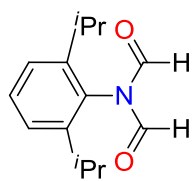
Les formamides **12'** et **13'** obtenus par la procédure générale ont été identifiés par RMN ¹H et RMN ¹³C {¹H} et quantifiés par GC/MS, par comparaison avec des produits synthétisés indépendamment à partir des produits **12** et **13** selon la réaction de formylation décrite dans la littérature^[11] et détaillée ci-dessous.

Un ballon de 20 mL équipé d'un barreau aimanté et fermé par un bouchon J. Young est rempli avec du NaH (13,2 mg, 0,550 mmol, 1,1 éq) et du THF (2,5 mL). Une solution 0,2 M de formamide dans le THF (2,5 mL, 0,5 mmol, 1 éq) est ajoutée lentement dans le ballon qui est ensuite fermé. Le mélange

réactionnel est agité à température ambiante pendant 1 h. Une solution 0,11 M d'anhydride méthanoïque éthanoïque dans l'éther diéthylique (5 mL, 0,55 mmol, 1,1 éq) est ensuite ajoutée lentement au mélange réactionnel qui est ensuite agité pendant 3 jours à température ambiante. Le mélange réactionnel est filtré sur fritté et le filtrat est récupéré afin d'évaporer les solvants. Le produit bisformylé est récupéré sous la forme d'un solide et identifié par RMN ^1H et RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ dans CDCl_3 et par GC/MS.



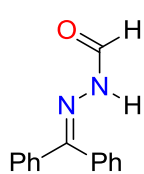
Caractérisation de **12'** : (solide blanc) **RMN ^1H** (CDCl_3 , 298 K) : δ 9,09 (s, 2H, CHO) ; 6,99 (s, 2H, Ar) ; 2,31 (s, 6H, CH_3) ; 2,10 (s, 3H, CH_3) ppm. **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 298 K) : δ 163,4 (NCHO) ; 139,8 (Ar) ; 137,7 (Ar) ; 135,5 (Ar) ; 129,8 (Ar) ; 21,1 (CH_3) ; 17,9 (CH_3) ppm. **GC/MS** : IE (m/z): 191 (M^+) ; 163 ; 146 ; 135 ; 134 (Int 100 %) ; 120 ; 91 ; 77.



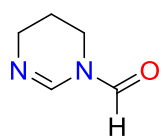
Caractérisation de **13'** : (solide blanc) **RMN ^1H** (CDCl_3 , 298 K) : δ 9,13 (s, 2H, CHO) ; 7,44 (t, $J = 8$ Hz, 1H, Ar) ; 7,28 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar) ; 2,76 (sept, $J = 7$ Hz, 2H, CH) ; 1,18 (d, $J = 7$ Hz, 12H, CH_3) ppm. **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 298 K) : δ 164,0 (CHO) ; 146,0 (Ar) ; 139,1 (Ar) ; 130,3 (Ar) ; 124,3 (Ar) ; 29,0 (CH) ; 23,9 (CH_3) ppm. **GC/MS** : IE (m/z): 233 (M^+ , Int 100 %) ; 205 ; 190 ; 172 ; 91 ; 77.

Les formamides **19** et **20** obtenus par la procédure générale ont été identifiés par RMN ^1H et ^{13}C et quantifiés par GC/MS, par comparaison avec des produits synthétisés indépendamment à partir des réactifs N-H correspondants selon la réaction de formylation décrite ci-dessous.

Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec le produit N-H (0,100 mmol, 1 éq) et du formiate d'éthyle (50 μL , 0,62 mmol, 6,2 éq). Le mélange réactionnel est chauffé à 60 $^\circ\text{C}$ pendant 15 h. Les produits volatils sont évaporés sous pression réduite. Le mélange brut est analysé par RMN ^1H et RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ dans CDCl_3 et par GC/MS.



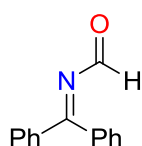
Caractérisation de **19** : **RMN ^1H** (CDCl_3 , 298 K) (2 conformères) : δ 8,86 (d, $J = 10$ Hz, 1H, CHO) ; 8,53 (d, $J = 10$ Hz, 1H, CHO) ; 7,51 (m, 10H, Ar) ; 7,31 (m, 10H, Ar) ; 5,24 (l, 2H, NH) ppm. **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 298 K) (2 conformères) : δ 164,6 (CHO) ; 162,8 (CHO) ; 149,2 (Ph) ; 138,5 (Ph) ; 136,5 (Ph) ; 133,0 (Ph) ; 131,7 (Ph) ; 130,1 (Ph) ; 130,0 (Ph) ; 129,9(Ph) ; 129,5 (Ph) ; 129,0 (Ph) ; 128,9 (Ph) ; 128,5 (Ph) ; 128,3 (Ph) ; 128,2 (Ph) ; 127,5 (Ph) ; 126,5 (Ph) ppm. **GC/MS** : IE (m/z) : 224 (M^+) ; 195 (Int 100 %) ; 165 ; 92 ; 77.



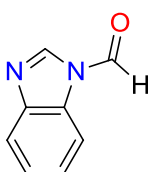
Caractérisation de **20** : **RMN** ¹**H** (CDCl₃, 298 K) : δ 8,43 (s, 1H, CHO) ; 7,60 (s, 1H, CH) ; 3,60 (t, *J* = 6 Hz, 2H, CH₂) ; 3,48 (t, *J* = 6 Hz, 2H, CH₂) ; 1,84 (quint, *J* = 6 Hz, 2H, CH₂) ppm. **RMN** ¹³**C** (CDCl₃, 298 K) : δ 163,3 (CHO) ; 143,4 (CH) ; 45,7 (CH₂) ; 38,2 (CH₂) ; 19,8 (CH₂) ppm. **GC/MS** : IE (m/z) : 112 (M⁺, Int 100 %) ; 83 ; 56 ; 41.

Les formamides **15**, **22**, **23** et **24** obtenus par la procédure générale ont été identifiés et quantifiés par RMN ¹H, RMN ¹³C {¹H} et par GC/MS, par comparaison avec des produits synthétisés indépendamment à partir des réactifs N-H correspondants selon la réaction de formylation décrite dans la littérature^[15] et détaillée ci-dessous.

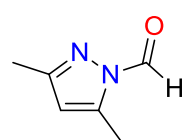
Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec le produit N-H (0,100 mmol, 1 éq), de l'acide formique (4,5 µL, 0,12 mmol, 1,2 éq) du CD₂Cl₂ (0,4 mL) et du *N,N'*-diisopropylcarbodiimide (22 µL 0,14 mmol, 1,4 éq). Le mélange réactionnel est laissé 10 minutes à température ambiante. Les produits de formylation sont identifiés par RMN ¹H et RMN ¹³C {¹H} dans C₂DCl₂ et par GC/MS.



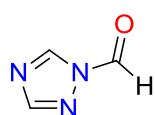
Caractérisation de **15** : **RMN** ¹**H** (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 9,10 (s, 1H, CHO) ; 7,53 (m, 10H, Ph) ppm. **RMN** ¹³**C** (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 175,0 (CHO) ; 136,8 (Ph) ; 132,0 (Ph) ; 130,1 (Ph) ; 128,9 (Ph) ppm. **GC/MS** : IE (m/z) : 209 (M⁺, Int 100 %) ; 180 ; 167 ; 104 ; 77.



Caractérisation de **22** : **RMN** ¹**H** (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 9,37 (s, 1H, CHO) ; 8,40 (s, 1H, CH) ; 8,10 (m, 1H, Ar) ; 7,79 (m, 1H, Ar) ; 7,44 (m, 2H, Ar) ppm. **RMN** ¹³**C** (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 158,1 (CHO) ; 144,8 (CH) ; 142,4 (Ar) ; 126,2 (Ar) ; 126,1 (Ar) ; 120,9 (Ar) ppm. **GC/MS** : IE (m/z) : 146 (M⁺) ; 118 (Int 100%) ; 91 ; 64.



Caractérisation de **23** : **RMN** ¹**H** (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 9,00 (s, 1H, CHO) ; 6,03 (s, 1H, Ar) ; 2,49 (s, 3H, CH₃) ; 2,19 (s, 3H, CH₃) ppm. **RMN** ¹³**C** (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 161,6 (CHO) ; 146,7 (Ar) ; 146,2 (Ar) ; 109,6 (Ar) ; 11,2 (CH₃) ; 10,4 (CH₃) ppm.



Caractérisation de **24** : **RMN** ¹**H** (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 9,30 (s, 1H, CHO) ; 8,95 (s, 1H, CH) ; 8,16 (s, 1H, CH) ppm. **RMN** ¹³**C** (CD₂Cl₂, 298 K) : δ 164,0 (CHO) ; 154,6 (CH) ; 146,2 (CH) ppm.

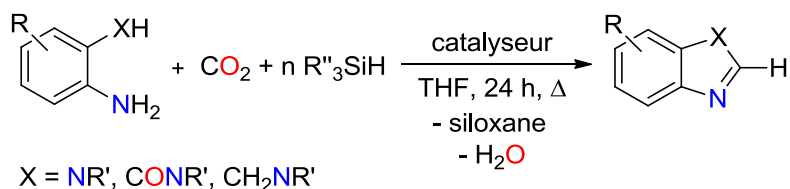
Modes opératoires du chapitre IV

Considérations générales

Le NHC **IPr** a été synthétisé suivant la procédure décrite dans la littérature.^[7] Les réactifs 2-amino-*N*-méthylbenzamide,^[16] 2-amino-*N*-benzylbenzamide,^[17] 2-amino-*N*-phénylbenzamide,^[17] 2-

(méthylaminométhyl)-aniline,^[18] 2-(benzylaminométhyl)-aniline^[18] et le 2-(phénylaminométhyl)-aniline^[19] ont été synthétisés suivants les procédures décrites dans la littérature.

Procédure générale de conversion catalytique des dérivés *ortho*-phénylènediamines, 2-aminobenzamides et des 2-aminobenzylamines en hétérocycles azotés à partir de CO₂ et d'hydrosilanes



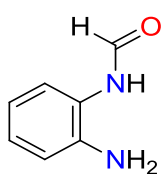
La procédure générale est détaillée pour la conversion de l'*ortho*-phénylènediamine en benzimidazole dans les meilleures conditions expérimentales, en utilisant le NHC **IPr** comme catalyseur et le PMHS comme hydrosilane.

Un tube de Schlenk de 16 mL équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec du carbène IPr (9,7 mg, 0,025 mmol, 5 %mol), de l'*ortho*-phénylènediamine (54,1 mg, 0,050 mmol, 1 éq), du THF (0,5 mL) et du PMHS (90 µL, 1,500 mmol, 3 éq). Le mélange réactionnel est gelé pour être dégazé puis mis sous atmosphère de CO₂ (1 bar) et le tube de Schlenk est fermé. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 70 °C pendant 24 heures. En fin de réaction, le solvant est évaporé sous pression réduite et le mélange brut est analysé. Le benzimidazole **1** est observé et identifié par RMN ¹H dans le DMSO-*d*₆ et par GC/MS et quantifié par RMN ¹H avec un rendement de 90 %, par comparaison avec un échantillon commercial pur.

Les produits **2**,^[20] **3**,^[21] **4**,^[22] **5**,^[23] **6**,^[24] **9**,^[25] **10**,^[26] **11**,^[27] **13**,^[28] **14**,^[29] **15**,^[30] **16**,^[31] **17**,^[32,33] **18**^[34] et **19**^[34] obtenus par la procédure générale ont été identifiés par RMN ¹H, ¹³C et GC/MS et quantifiés par RMN ¹H, par comparaison avec les données issues de la littérature.

Le produit **1'** obtenu par la procédure générale a été identifié par RMN ¹H, RMN ¹³C et GC/MS et quantifié par RMN ¹H, par comparaison avec le produit préparé indépendamment à partir de l'*ortho*-phénylènediamine selon la réaction décrite dans la littérature^[35] et détaillée ci-dessous.

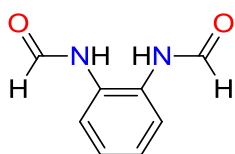
Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec du formiate de sodium (20,1 mg, 0,296 mmol, 1,5 éq), du THF-*d*₈ (0,5 mL) et du chlorure d'acétyle (14 µL, 0,20 mmol, 1 éq). Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante jusqu'à formation complète de l'anhydride acétique formique (suivie par RMN). Après conversion complète, le mélange réactionnel est additionné lentement sur une solution d'*ortho*-phénylènediamine (53,3 mg, 0,493 mmol, 2,5 éq) dans le THF-*d*₈ (0,5 mL) contenu dans un pilulier. Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante pendant 10 minutes puis est replacé dans le tube RMN. Les produits volatils sont évaporés sous pression réduite. Le mélange brut est analysé par RMN ¹H et ¹³C dans le DMSO-*d*₆.



Caractérisation de **1'** : **RMN ¹H** (DMSO-*d*₆, 298 K) : δ 9,48-9,31 (m, 3H, NH) 8,25 (s, 1H, CHO) ; 7,38-7,34 (m, 1H, CH Ar) ; 7,04-6,85 (m, 3H, CH Ar) ppm. **RMN ¹³C** (DMSO-*d*₆, 298 K) : δ 159,7 (CHO) ; 141,5 (Ar) ; 141,1 (Ar) ; 125,9 (CH Ar) ; 124,4 (CH Ar) ; 116,3 (CH Ar) ; 116,0 (CH Ar) ppm.

Le produit **1''** obtenu par la procédure générale a été identifié par RMN ¹H, RMN ¹³C et GC/MS et quantifié par RMN ¹H, par comparaison avec le produit préparé indépendamment à partir de l'*ortho*-phénylènediamine selon la réaction décrite dans la littérature^[35] et détaillée ci-dessous.

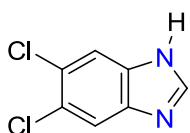
Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec du formiate de sodium (41,2 mg, 0,606 mmol, 1,5 éq), du THF-*d*₈ (0,5 mL) et du chlorure d'acétyle (28 μL, 0,40 mmol, 1 éq). Le mélange réactionnel réagit à température ambiante jusqu'à formation complète de l'anhydride acétique formique (suivie par RMN). Après conversion complète, de l'*ortho*-phénylènediamine (19,5 mg, 0,18 mmol, 0,45 éq) est ajoutée dans le tube RMN. Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante pendant 10 minutes. Les produits volatils sont évaporés sous pression réduite. Le mélange brut est analysé par RMN ¹H et ¹³C dans le DMSO-*d*₆.



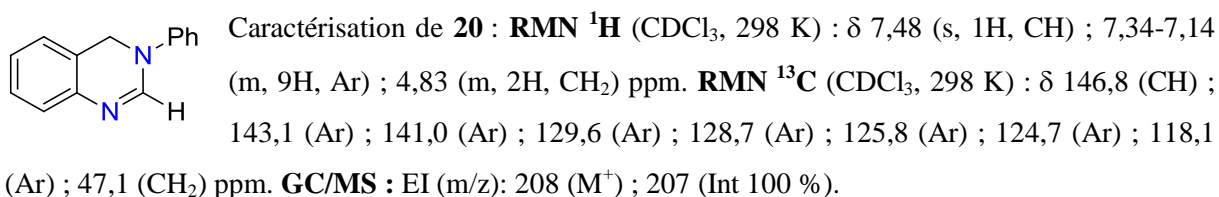
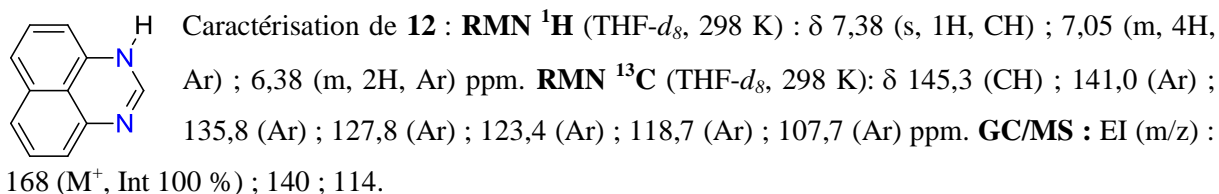
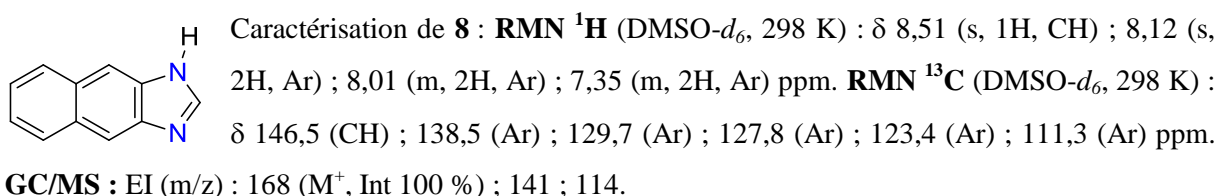
Caractérisation de **1''** : **RMN ¹H** (DMSO-*d*₆, 298 K) : δ 9,70 (l, 2H, NH) ; 8,29 (s, 2H, CHO) ; 7,79-7,64 (m, 2H, Ar), 7,24-7,12 (m, 2H, Ar) ppm. **RMN ¹³C** (DMSO-*d*₆, 298 K) : δ 160,4 (CHO) ; 129,4 (Ar) ; 125,3 (CH Ar) ; 124,3 (CH Ar) ppm.

Les produits **7**, **8**, **12** et **20** obtenus par la procédure générale ont été identifiés par RMN ¹H, RMN ¹³C et GC/MS et quantifiés par RMN ¹H, par comparaison avec des produits préparés indépendamment à partir des dérivés diamines correspondants selon la réaction décrite dans la littérature^[35] et détaillée ci-dessous.

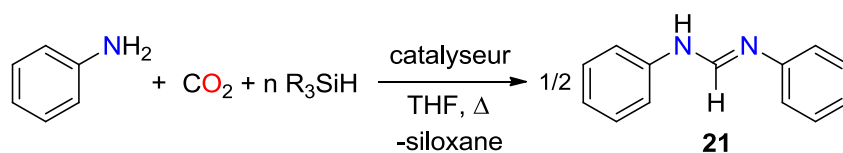
Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec le dérivé diamine (0,10 mmol, 1 éq), du triéthylorthoformiate (12 μL, 0,10 mmol, 1,0 éq) et du 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (50 μL). Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante pendant 15 h. Les produits volatils sont évaporés sous pression réduite. Le mélange brut est analysé par RMN ¹H et ¹³C dans le solvant deutéré approprié et par GC/MS.



Caractérisation de **7** : **RMN ¹H** (DMSO-*d*₆, 298 K) : δ 12,87 (l, 1H, NH) ; 8,37 (s, 1H, CH) ; 7,86 (s, 2H, Ar) ppm. **RMN ¹³C** (DMSO-*d*₆, 298 K) : δ 145,9 (CH) ; 139,5 (Ar) ; 125,2 (Ar) ; 117,9 (Ar) ppm. **GC/MS** : EI (m/z): 186 (M⁺, Int 100 %) ; 159 ; 124 ; 97.



Procédure générale de conversion catalytique de l'aniline en *N,N'*-diphénylformamidine à partir de CO₂ et d'hydrosilanes

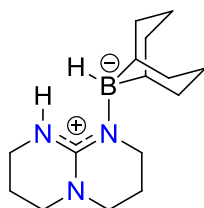


La procédure générale est détaillée pour la conversion de l'aniline en *N,N'*-diphénylformamidine dans les meilleures conditions expérimentales, en utilisant le TBD comme catalyseur et le phénysilane comme hydrosilane.

Un tube de Schlenk de 16 mL équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec du TBD (3,5 mg, 0,025 mmol, 5 % mol), de la 2-aminoaniline (46 μL, 0,050 mmol, 1 éq), du THF (0,5 mL) et du phénysilane (41 μL, 0,330 mmol, 0,7 éq). Le mélange réactionnel est gelé pour être dégazé puis mis sous atmosphère de CO₂ (1 bar) et le tube de Schlenk est fermé. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 100 °C pendant 48 heures. En fin de réaction, le solvant est évaporé sous pression réduite et le mélange brut est analysé. Le *N,N'*-diphénylformamidine est observé, identifié et quantifié, par RMN ¹H dans le CDCl₃ et par GC/MS avec un rendement de 44 %, par comparaison et étalonnage interne avec un échantillon pur préparé indépendamment selon le protocole décrit dans la littérature,^[36] développé initialement par l'équipe de Grubbs.^[37]

Modes opératoires du chapitre V

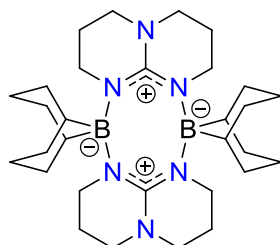
Caractérisation *in situ* de **4**



Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec du TBD (16,7 mg, 0,120 mmol, 1 éq), du dimère (9-BBN-H)₂ (14,6 mg, 0,0598 mmol, 0,498 éq) et du THF-*d*₈ (0,5 mL). Le produit **4** est obtenu à température ambiante avec un rendement quantitatif et identifié par RMN ¹H et ¹³C dans le THF-*d*₈.

Caractérisation : **RMN ¹H** (THF-*d*₈, 298 K) : δ 6,29 (1, 1H, NH TBD) ; 3,36 (m, 2H, CH₂ TBD) ; 3,28-3,15 (m, 6H, CH₂ TBD) ; 1,96-1,40 (m, 17H, CH₂ TBD et BBN) ; 0,80 (1, 2H, CH BBN) ppm. **RMN ¹³C** (THF-*d*₈, 298 K) : δ 152,2 (NCN₂) ; 48,1 (CH₂ TBD) ; 43,1 (CH₂ TBD) ; 39,3 (CH₂ TBD) ; 37,0 (CH₂ TBD) ; 31,4 ; 26,1 ; 25,9 ; 23,1 ; 22,6 ppm.

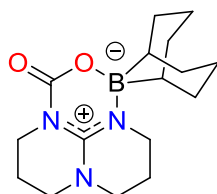
Synthèse de **5**



Un ballon de 20 mL équipé d'un barreau aimanté et fermé par un bouchon J. Young est rempli avec du TBD (163,1 mg, 1,172 mmol, 1 éq), du dimère (9-BBN-H)₂ (143,0 mg, 0,5860 mmol, 0,5000 éq) et du THF (3,5 mL). Le ballon est fermé et la solution est chauffée à 70 °C pendant une heure. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante puis le solide est filtré sur fritté et lavé 3 fois avec de l'éther diéthylique (5 mL). Un solide blanc est récupéré et séché sous pression réduite pour obtenir le produit **5** avec un rendement de 74 % (226,0 mg, 0,4360 mmol). Les cristaux fournis pour la diffraction des rayons X sont obtenus en tube RMN par chauffage à 130 °C d'une solution de **5** dans le THF puis par refroidissement lent à température ambiante.

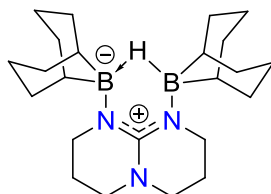
*NB : Le produit **3** est insoluble à température ambiante dans le THF, l'éther diéthylique, le pentane, le benzène, l'acétonitrile et la pyridine. Un important chauffage est nécessaire pour le solubiliser (> à 120 °C) et empêche la caractérisation par RMN.*

Caractérisation : **Analyses élémentaires calculées** pour C₃₀H₅₂B₂N₆ (Mn 518,40 g/mol) : C ; 69,51 ; H ; 10,11 ; N ; 16,21. **Trouvées** : C ; 69,43 ; H ; 10,22 ; N ; 16,33.

Synthèse de **2**

Un ballon de 20 mL équipé d'un barreau aimanté et fermé par un bouchon J. Young est rempli avec le produit **5** (71,0 mg, 0,137 mmol) et du THF (4 mL). Le mélange réactionnel est gelé pour être dégazé puis mis sous atmosphère de CO₂ (1 bar). Le ballon est fermé et la solution est chauffée à 100 °C pendant 75 minutes. Le solide blanc dans le mélange réactionnel se solubilise progressivement au cours du chauffage. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante puis le solvant est évaporé sous pression réduite afin de récupérer le produit **2** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (83,0 mg, 0,274 mmol). Les cristaux fournis pour la diffraction des rayons X sont obtenus en tube RMN par diffusion de pentane dans une solution de **2** dans le THF.

Caractérisation : **RMN** ¹H (THF-*d*₈, 298 K): δ 3,69 (m, 2H, CH₂ TBD) ; 3,53 (m, 2H, CH₂ TBD) ; 3,39-3,25 (m, 4H, CH₂ TBD) ; 2,13-1,29 (m, 16H, CH₂ TBD et BBN) ; 0,69 (l, 2H, CH BBN) ppm. **RMN** ¹³C (THF-*d*₈, 298 K): δ 152,4 (OCO) ; 151,1 (NCN₂) ; 49,3 (CH₂ TBD) ; 48,4 (CH₂ TBD) ; 44,3 (CH₂ TBD) ; 41,7 (CH₂ TBD) ; 33,1 ; 32,7 ; 25,4 ; 22,3 ; 22,2 ppm. **RMN** ¹¹B (THF-*d*₈, 298 K): δ 3,3 (l) ppm. **RMN** ¹H (CD₂Cl₂, 298 K): δ 3,73 (m, 2H, CH₂ TBD) ; 3,54 (m, 2H, CH₂ TBD) ; 3,30-3,23 (m, 4H, CH₂ TBD) ; 2,03-1,65 (m, 12H, CH₂) ; 1,56-1,41 (m, 4H, CH₂) ; 0,69 (l, 2H, CH BBN) ppm. **RMN** ¹³C (CD₂Cl₂, 298 K): δ 153,1 (OCO) ; 150,2 (NCN₂) ; 49,0 (CH₂ TBD) ; 48,2 (CH₂ TBD) ; 43,7 (CH₂ TBD) ; 41,5 (CH₂ TBD) ; 32,5 ; 32,0 ; 24,7 ; 24,6 ; 21,7(1) ; 21,6(8) ppm. **RMN** ¹¹B (CD₂Cl₂, 298 K): δ 3,9 (l) ppm. **Analyses élémentaires calculées** pour C₁₆H₂₆BN₃O₂ (Mn 303,21 g/mol) : C ; 63,38 ; H ; 8,64 ; N ; 13,86. **Trouvées** : C ; 63,20 ; H ; 8,78 ; N ; 13,89.

Synthèse de **7**

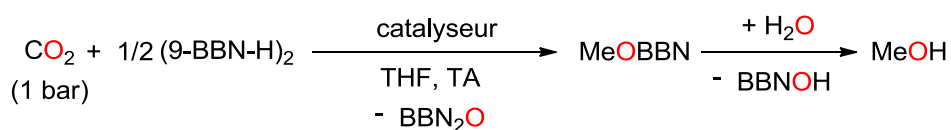
Un ballon de 20 mL équipé d'un barreau aimanté et fermé par un bouchon J. Young est rempli avec le produit **5** (100,0 mg, 0,1930 mmol, 1 éq), du dimère (9-BBN-H)₂ (51,0 mg, 0,208 mmol, 1,08 éq) et du THF (5 mL). Le ballon est fermé et la solution est chauffée à 100 °C pendant 150 minutes. Le solide blanc dans le mélange réactionnel se solubilise progressivement au cours du chauffage. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante puis concentré jusqu'à environ 2 mL. Au cours de l'évaporation du solvant, un solide blanc apparaît. Le solide est filtré sur fritté et lavé 3 fois avec de l'éther diéthylique froid (5 mL). Le solide est récupéré et séché sous pression réduite pour

obtenir le produit **7** avec un rendement de 75 % (110,5 mg, 0,2899 mmol). Les cristaux fournis pour la diffraction des rayons X sont obtenus en tube RMN par chauffage à reflux d'une solution du produit **7** dans le THF puis par refroidissement lent à température ambiante.

Caractérisation : **RMN ¹H** (THF-*d*₈, 298 K): δ 3,41 (m, 4H, CH₂ TBD) ; 3,34-3,12 (m, 4H, CH₂ TBD) ; 2,11-1,36 (m, 29H, CH₂ TBD et BBN + BHB) ; 1,02 (l, 4H, CH BBN) ppm. **RMN ¹³C** (THF-*d*₈, 298 K): δ 157,3 (NCN₂) ; 48,4 (CH₂) ; 44,5 (CH₂) ; 33,1 ; 25,9 ; 25,6 ; 24,0 ppm. **RMN ¹¹B** (THF-*d*₈, 298 K): δ 12,8 (l) ppm. **Analyses élémentaires calculées** pour C₂₃H₄₁B₂N₃ (Mn 381,21 g/mol): C ; 72,46 ; H ; 10,84 ; N ; 11,02. **Trouvées** : C ; 71,85 ; H ; 10,88 ; N ; 10,69.

Procédure générale d'hydroboration organocatalytique du CO₂ en méthanol

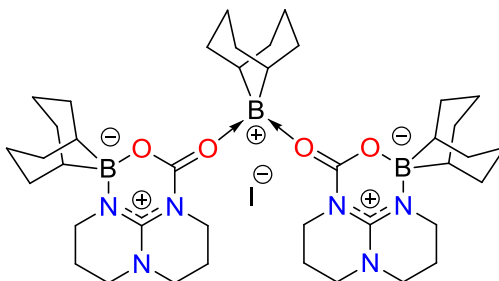
La procédure générale est détaillée pour la conversion du CO₂ en méthanol en utilisant le TBD comme catalyseur et le dimère (9-BBN-H)₂ comme hydroborane.



Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec du TBD (1,7 mg, 0,012 mmol, 5,0 % mol), du dimère (9-BBN-H)₂ (58,6 mg, 0,240 mmol, 1 éq) et du THF-*d*₈ (0,40 mL). Le mélange réactionnel est mis sous atmosphère de CO₂ (1 bar). La formation du méthoxyborane MeOBBN est suivie par RMN ¹H dans le THF-*d*₈ en utilisant Ph₂CH₂ comme étalon interne.

Lorsque la conversion complète du CO₂ en MeOBBN est observée (0,104 mmol, 1,00 éq), H₂O (20 μL, 1,1 mmol, 10 éq) est ajouté au mélange réactionnel. Après 1 h, le mélange réactionnel est distillé sous pression réduite pour récupérer une solution de méthanol dans le THF avec un rendement de 92 % par rapport à MeOBBN (0,096 mmol, 0,921 éq). La formation du méthanol est déterminée par RMN ¹H dans le THF-*d*₈ en utilisant Ph₂CH₂ comme étalon interne.

Synthèse de **10**

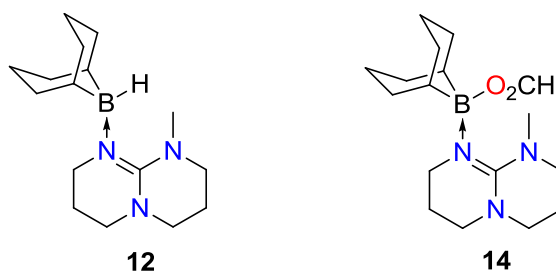


Un ballon de 20 mL équipé d'un barreau aimanté et fermé par un bouchon J. Young est rempli avec le produit **2** (30,0 mg, 0,0989 mmol, 1 éq) et du toluène (1,5 mL). Le mélange réactionnel est agité et une solution de 9-BBN-I 1 M dans l'hexane (50 μL, 0,050 mmol, 0,51 éq) est ajoutée. Le ballon est fermé et la solution est agitée pendant 30 minutes à température ambiante. Le produit **2**, initialement insoluble dans le toluène, se solubilise progressivement à l'ajout du 9-BBN-I puis après quelques

minutes un précipité blanc apparaît. Le solide blanc est filtré sur fritté et lavé 3 fois avec du pentane (5 mL). Le solide est récupéré et séché sous pression réduite pour obtenir le produit **10** avec un rendement de 85 % (35,9 mg, 0,0420 mmol). Les cristaux fournis pour la diffraction des rayons X sont obtenus en tube RMN par diffusion de pentane dans une solution du produit **8** dans le toluène.

Caractérisation : **RMN** ^1H (CD_2Cl_2 , 298 K): δ 3,58 (m, 4H, CH_2 TBD) ; 3,66-3,44 (m, 12H, CH_2 TBD) ; 2,14-1,45 (m, 44H, CH_2 TBD et BBN) ; 1,14 (l, 2H, CH BBN) ; 0,71 (l, 4H, CH BBN) ppm. **RMN** ^{13}C (CD_2Cl_2 , 298 K) : δ 157,7 (OCO) ; 148,8 (NCN_2) ; 50,0 (CH_2 TBD) ; 44,6 (CH_2 TBD) ; 44,1 (CH_2 TBD) ; 33,7 ; 33,5 ; 32,2 ; 31,9 ; 31,5 ; 24,5 ; 24,2 ; 23,9 ; 23,5 ; 22,6 (l) ; 21,2 ; 20,8 ppm. **RMN** ^{11}B (CD_2Cl_2 , 298 K): δ 58,7 (l, 1B) ; 4.2 (l, 2B) ppm.

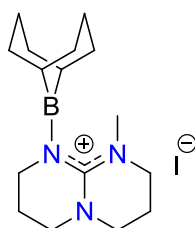
Caractérisation *in situ* de **12** et **14**



Un tube RMN équipé d'un bouchon J. Young est rempli avec du MeTBD (16,9 mg, 0,110 mmol, 1 éq), du dimère $(9\text{-BBN-H})_2$ (13,5 mg, 0,0553 mmol, 0,503 éq) et du $\text{THF-}d_8$ (0,40 mL). Le produit **12** est obtenu avec un rendement RMN quantitatif et identifié par **RMN** ^1H et ^{13}C dans le $\text{THF-}d_8$. Le mélange réactionnel est ensuite gelé pour être dégazé puis mis sous atmosphère de CO_2 (1 bar) pour former quantitativement le produit **14**. Le produit **14** est identifié par **RMN** ^1H et ^{13}C dans le $\text{THF-}d_8$.

Caractérisation de **12** : **RMN** ^1H ($\text{THF-}d_8$, 298 K): δ 3,33-3,13 (m, 6H, CH_2 MeTBD) ; 3,08 (m, 2H, CH_2 MeTBD) ; 3,01 (s, 3H, CH_3 MeTBD) ; 2,03-1,31 (m, 17H, CH_2 MeTBD et BBN) ; 0,80 (l, 2H, CH BBN) ppm. **RMN** ^{13}C ($\text{THF-}d_8$, 298 K): δ 159,4 (NCN_2) ; 48,7 (CH_2) ; 48,3 (CH_2) ; 48,2 (CH_2) ; 43,2 (CH_2) ; 40,2 (CH_3) ; 36,6 ; 31,2 ; 26,8 ; 26,1 ; 25,8 ; 23,0 ppm.

Caractérisation de **14** : **RMN** ^1H ($\text{THF-}d_8$, 298 K): δ 8,33 (s, 1H, HCOO) 3,52-3,12 (m, 8H, CH_2 MeTBD) ; 3,06 (s, 3H, CH_3 MeTBD) ; 2,14-1,32 (m, 16H, CH_2 MeTBD et BBN) ; 1,06 (l, 2H, CH BBN) ppm. **RMN** ^{13}C ($\text{THF-}d_8$, 298 K): δ 163,6 (HCOO) ; 161,5 (NCN_2) ; 48,7 (CH_2) ; 48,3 (CH_2) ; 47,8 (CH_2) ; 42,3 (CH_3) ; 42,1 ; 32,6 ; 26,8 ; 25,1 ; 22,4 ppm.

Synthèse de **15**

Un ballon de 20 mL équipé d'un barreau aimanté et fermé par un bouchon J. Young est rempli avec du MeTBD (53,1 mg, 0,347 mmol, 1 éq) et du THF (3,5 mL). Le mélange réactionnel est agité et une solution de 9-BBN-I 1 M dans l'hexane (350 μ L, 0,350 mmol, 1,01 éq) est ajoutée. Un précipité blanc se forme immédiatement après ajout de la solution de 9-BBN-I. Le ballon est fermé et la solution est agitée 30 minutes à température ambiante. Le solide est filtré sur fritté et lavé 3 fois avec de l'éther diéthylique (5 mL). Le solide est récupéré et séché sous pression réduite pour obtenir le produit **15** avec un rendement de 81 % (112,0 mg, 0,2792 mmol). Les cristaux fournis pour la diffraction des rayons X sont obtenus en tube RMN par chauffage d'une solution de **15** dans le THF puis par refroidissement lent à température ambiante.

Caractérisation : **RMN ^1H** (CD_2Cl_2 , 298 K): δ 4,13 (m, 1H, CH_2 TBD) ; 3,95 (m, 1H, CH_2 MeTBD) ; 3,75 (m, 2H, CH_2 MeTBD) ; 3,48 (m, 4H, CH_2 MeTBD) ; 3,10 (s, 3H, CH_3 MeTBD) ; 2,49-1,18 (m, 18H, CH_2 MeTBD et BBN) ppm. **RMN ^{13}C** (CD_2Cl_2 , 298 K): δ 158,7 (NCN_2) ; 48,7 (CH_2) ; 48,4 (CH_2) ; 43,4 (CH_2) ; 41,2 (CH_3) ; 36,1 (CH_2) ; 35,5 ; 31,5 ; 30,9 ; 25,9 ; 24,9 ; 20,9 ; 20,4 ppm. **RMN ^{11}B** (CD_2Cl_2 , 298 K): δ 57,2 (l) ppm. **Analyses élémentaires calculées** pour $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{BIN}_3$ (Mn 401,14 g/mol): C ; 47,91 ; H ; 7,29 ; N ; 10,48. **Trouvées** : C ; 45,68 ; H ; 6,93 ; N ; 10,80.

III) Données cristallographiques

La plupart des données cristallographiques sont disponibles en libre accès sur la base de données de Cambridge (CCDC).

Structures du chapitre II

Les structures de **2** (CCDC 833367), **8** (CCDC 833368), **10** (CCDC 833369) et **16** (CCDC 833366) ont été déposées. La structure de $(\text{PhSiO}_{3/2})_8$ est décrite dans la littérature.^[38]

	2	8	10	16	$(\text{PhSiO}_{3/2})_8$
Formule chimique	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_{12}\text{Si}_8$
M (g mol^{-1})	215,26	270,34	228,30	185,23	1033,52
Système cristallin	orthorhombique	triclinique	orthorhombique	orthorhombique	quadratique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$	$Pnma$	$Pnma$	$P4/n$
a (Å)	7,4907(4)	7,1676(6)	10,7514(5)	11,2788(9)	14,4224(7)
b (Å)	11,9575(6)	8,5502(5)	13,5295(9)	13,7262(11)	14,4224(7)
c (Å)	12,0169(4)	11,6548(10)	8,0421(5)	6,1063(3)	12,9761(10)

Partie expérimentale

α (°)	90	109,019(5)	90	90	90
β (°)	90	97,987(4)	90	90	90
γ (°)	90	97,898(5)	90	90	90
V (Å ³)	1076,35(9)	655,86(9)	1169,81(12)	945,35(12)	2699,1(3)
Z	4	2	4	4	2
$D_{\text{calculé}}$ (g cm ⁻³)	1,328	1,369	1,296	1,301	1,272
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0,100	0,100	0,093	0,095	0,255
$F(000)$	464	292	496	400	1072
Nombre de réflexions mesurées	32933	24409	31102	18509	46297
Nombre de réflexions indépendantes	1199	2483	1157	926	2573
Nombre de réflexions "observées" [$I > 2\sigma(I)$]	1145	2133	998	814	1813
R_{int}	0,023	0,031	0,020	0,013	0,052
Nombre de paramètres affinés	137	172	80	74	154
$R1^a$	0,030	0,037	0,039	0,045	0,053
$wR2^b$	0,078	0,107	0,114	0,127	0,176
S	1,101	1,031	1,077	1,110	1,074
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-0,16	-0,21	-0,22	-0,20	-0,41
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	0,10	0,13	0,15	0,17	0,33

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ (réflexions "observées"); ^b $wR2 = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)|^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ (toutes réflexions).

Structures du chapitre V

Les structures de **2** (CCDC 944830), **5** (CCDC 944831), **7** (CCDC 944832) et **10** (CCDC 944833) ont été déposées.

	2	5	7	10	15
Formule chimique	C ₁₆ H ₂₆ BN ₃ O ₂	C ₃₀ H ₅₂ B ₂ N ₆	C ₂₃ H ₄₁ B ₂ N ₃	C ₅₄ H ₈₂ B ₃ IN ₆ O ₄	C ₁₆ H ₂₉ BN ₃
M (g mol ⁻¹)	303,21	518,40	381,21	1038,59	401,13
Système cristallin	orthorhombique	triclinique	orthorhombique	triclinique	monoclinique
Groupe d'espace	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pna2</i> ₁	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C2/c</i>
a (Å)	13,1937(12)	8,2502(6)	13,7922(4)	11,2043(6)	17,3182(7)
b (Å)	10,9637(10)	9,3517(7)	10,5145(4)	15,9963(7)	19,7092(5)
c (Å)	20,9157(9)	9,7065(6)	14,7289(5)	17,2392(9)	12,0924(5)
α (°)	90	69,762(4)	90	108,557(3)	90
β (°)	90	70,771(4)	90	107,450(2)	120,773(2)
γ (°)	90	85,825(3)	90	101,620(3)	90
V (Å ³)	3025,5(4)	662,74(8)	2135,96(13)	2639,5(2)	3546,3(2)
Z	8	1	4	2	8
$D_{\text{calculé}}$ (g cm ⁻³)	1,331	1,299	1,185	1,307	1,503
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0,087	0,077	0,068	0,657	1,804
$F(000)$	1312	284	840	1096	1632
Nombre de réflexions mesurées	60679	30506	59343	151542	60769
Nombre de réflexions indépendantes	2860	2515	3360	16061	5407
Nombre de réflexions	1864	1835	3003	10732	4446

Partie expérimentale

“observées” [$I > 2\sigma(I)$]

R_{int}	0.051	0.053	0.021	0.047	0.027
Nombre de paramètres affinés	200	173	262	615	191
$R1^a$	0,047	0,043	0,040	0,042	0,024
wR2 ^b	0,121	0,116	0,108	0,111	0,060
S	1,008	1,022	1,076	1,017	1,049
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-0,22	-0,38	-0,19	-0,77	-0,61
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	0,33	0,28	0,28	1,00	0,60

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ (réflexions “observées”); ^b $wR2 = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)|^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ (toutes réflexions).

Données cristallographiques pour **15**

Longueurs [Å] et angles [°] de liaisons dans le composé **15**

N (1) -C (1)	1,3911 (19)
N (1) -B (1)	1,428 (2)
N (1) -C (2)	1,4945 (19)
N (2) -C (1)	1,322 (2)
N (2) -C (8)	1,461 (2)
N (2) -C (7)	1,468 (2)
N (3) -C (1)	1,3284 (18)
N (3) -C (5)	1,459 (2)
N (3) -C (4)	1,474 (2)
B (1) -C (9)	1,567 (2)
B (1) -C (13)	1,571 (2)
C (2) -C (3)	1,535 (2)
C (2) -H (2A)	0,9700
C (2) -H (2B)	0,9700
C (3) -C (4)	1,519 (2)
C (3) -H (3A)	0,9700
C (3) -H (3B)	0,9700
C (3) -H (3C)	0,9700
C (4) -H (4A)	0,9700
C (4) -H (4B)	0,9700
C (5) -C (6)	1,511 (2)
C (5) -H (5A)	0,9700
C (5) -H (5B)	0,9700
C (5) -H (5C)	0,9700
C (6) -C (7)	1,511 (2)
C (6) -H (6A)	0,9700
C (6) -H (6B)	0,9700
C (6) -H (6C)	0,9700
C (7) -H (7A)	0,9700
C (7) -H (7B)	0,9700
C (7) -H (7C)	0,9700
C (8) -H (8A)	0,9600
C (8) -H (8B)	0,9600
C (8) -H (8C)	0,9600
C (9) -C (10)	1,544 (2)
C (9) -C (16)	1,5478 (19)
C (9) -H (9)	0,9800
C (10) -C (11)	1,531 (2)
C (10) -H (10A)	0,9700
C (10) -H (10B)	0,9700
C (11) -C (12)	1,537 (2)
C (11) -H (11A)	0,9700
C (11) -H (11B)	0,9700
C (11) -H (11C)	0,9700
C (12) -C (13)	1,550 (2)
C (12) -H (12A)	0,9700
C (12) -H (12B)	0,9700

C (13) -C (14)	1,547 (2)
C (13) -H (13)	0,9800
C (14) -C (15)	1,526 (2)
C (14) -H (14A)	0,9700
C (14) -H (14B)	0,9700
C (15) -C (16)	1,525 (2)
C (15) -H (15A)	0,9700
C (15) -H (15B)	0,9700
C (16) -H (16A)	0,9700
C (16) -H (16B)	0,9700
C (1) -N (1) -B (1)	121,03 (12)
C (1) -N (1) -C (2)	112,88 (12)
B (1) -N (1) -C (2)	124,95 (13)
C (1) -N (2) -C (8)	123,11 (14)
C (1) -N (2) -C (7)	122,13 (13)
C (8) -N (2) -C (7)	114,74 (14)
C (1) -N (3) -C (5)	120,72 (13)
C (1) -N (3) -C (4)	116,99 (13)
C (5) -N (3) -C (4)	121,94 (12)
N (1) -B (1) -C (9)	124,83 (14)
N (1) -B (1) -C (13)	122,44 (14)
C (9) -B (1) -C (13)	111,82 (13)
N (2) -C (1) -N (3)	122,22 (14)
N (2) -C (1) -N (1)	121,25 (13)
N (3) -C (1) -N (1)	116,53 (14)
N (1) -C (2) -C (3)	111,54 (13)
N (1) -C (2) -H (2A)	109,3
C (3) -C (2) -H (2A)	109,3
N (1) -C (2) -H (2B)	109,3
C (3) -C (2) -H (2B)	109,3
H (2A) -C (2) -H (2B)	108,0
C (4) -C (3) -C (2)	110,61 (13)
C (4) -C (3) -H (3A)	109,5
C (2) -C (3) -H (3A)	109,5
C (4) -C (3) -H (3B)	109,5
C (2) -C (3) -H (3B)	109,5
H (3A) -C (3) -H (3B)	108,1
N (3) -C (4) -C (3)	108,99 (13)
N (3) -C (4) -H (4A)	109,9
C (3) -C (4) -H (4A)	109,9
N (3) -C (4) -H (4B)	109,9
C (3) -C (4) -H (4B)	109,9
H (4A) -C (4) -H (4B)	108,3
N (3) -C (5) -C (6)	108,17 (13)
N (3) -C (5) -H (5A)	110,1
C (6) -C (5) -H (5A)	110,1
N (3) -C (5) -H (5B)	110,1
C (6) -C (5) -H (5B)	110,1
H (5A) -C (5) -H (5B)	108,4
C (5) -C (6) -C (7)	110,28 (14)
C (5) -C (6) -H (6A)	109,6
C (7) -C (6) -H (6A)	109,6
C (5) -C (6) -H (6B)	109,6
C (7) -C (6) -H (6B)	109,6
H (6A) -C (6) -H (6B)	108,1
N (2) -C (7) -C (6)	111,75 (14)
N (2) -C (7) -H (7A)	109,3

C (6) -C (7) -H (7A)	109,3
N (2) -C (7) -H (7B)	109,3
C (6) -C (7) -H (7B)	109,3
H (7A) -C (7) -H (7B)	107,9
N (2) -C (8) -H (8A)	109,5
N (2) -C (8) -H (8B)	109,5
H (8A) -C (8) -H (8B)	109,5
N (2) -C (8) -H (8C)	109,5
H (8A) -C (8) -H (8C)	109,5
H (8B) -C (8) -H (8C)	109,5
C (10) -C (9) -C (16)	113,64 (13)
C (10) -C (9) -B (1)	105,34 (12)
C (16) -C (9) -B (1)	109,39 (13)
C (10) -C (9) -H (9)	109,4
C (16) -C (9) -H (9)	109,4
B (1) -C (9) -H (9)	109,4
C (11) -C (10) -C (9)	115,78 (13)
C (11) -C (10) -H (10A)	108,3
C (9) -C (10) -H (10A)	108,3
C (11) -C (10) -H (10B)	108,3
C (9) -C (10) -H (10B)	108,3
H (10A) -C (10) -H (10B)	107,4
C (10) -C (11) -C (12)	114,78 (14)
C (10) -C (11) -H (11A)	108,6
C (12) -C (11) -H (11A)	108,6
C (10) -C (11) -H (11B)	108,6
C (12) -C (11) -H (11B)	108,6
H (11A) -C (11) -H (11B)	107,5
C (11) -C (12) -C (13)	115,32 (13)
C (11) -C (12) -H (12A)	108,4
C (13) -C (12) -H (12A)	108,4
C (11) -C (12) -H (12B)	108,4
C (13) -C (12) -H (12B)	108,4
H (12A) -C (12) -H (12B)	107,5
C (14) -C (13) -C (12)	114,84 (13)
C (14) -C (13) -B (1)	110,94 (13)
C (12) -C (13) -B (1)	102,49 (12)
C (14) -C (13) -H (13)	109,4
C (12) -C (13) -H (13)	109,4
B (1) -C (13) -H (13)	109,4
C (15) -C (14) -C (13)	115,57 (13)
C (15) -C (14) -H (14A)	108,4
C (13) -C (14) -H (14A)	108,4
C (15) -C (14) -H (14B)	108,4
C (13) -C (14) -H (14B)	108,4
H (14A) -C (14) -H (14B)	107,4
C (16) -C (15) -C (14)	113,15 (13)
C (16) -C (15) -H (15A)	108,9
C (14) -C (15) -H (15A)	108,9
C (16) -C (15) -H (15B)	108,9
C (14) -C (15) -H (15B)	108,9
H (15A) -C (15) -H (15B)	107,8
C (15) -C (16) -C (9)	115,26 (13)
C (15) -C (16) -H (16A)	108,5
C (9) -C (16) -H (16A)	108,5
C (15) -C (16) -H (16B)	108,5
C (9) -C (16) -H (16B)	108,5
H (16A) -C (16) -H (16B)	107,5

IV) Notes et références

- [1] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [2] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox., *Gaussian Inc* **2009**, Wallingford CT.
- [3] NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, and F. Weinhold.
- [4] C. Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 187-190.
- [5] C. Das Neves Gomes, E. Blondiaux, P. Thuéry, T. Cantat, *Soumission en cours*.
- [6] J. Deutsch, R. Eckelt, A. Köckritz, A. Martin, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10365-10369.
- [7] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [8] W. A. Herrmann, V. P. Böhm, C. W. Gstöttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger, T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 616-628.
- [9] J. F. Schindler, K. B. Berst, B. V. Plapp, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 1696-1701.
- [10] T. H. Siddall III, W. E. Stewart, *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, *24*, 290-301.
- [11] L. M. Yagupolskii, K. I. Petko, A. N. Retchitsky, I. I. Maletina, *J. Fluor. Chem.* **1996**, *76*, 95-98.
- [12] P. Bouchet, J. Elguero, R. Jacquier and J. M. Pereido, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 2264-2271.
- [13] Werner , Wolfgang; Depreux, Patrick, *J. Chem. Res. Miniprint* **1980**, *11*, 4513-4521.
- [14] L. Ma'mani, M. Sheykhani, A. Heydari, M. Faraji, Y. Yamini, *Appl. Catal. Gen.* **2010**, *377*, 64-69.
- [15] J. E. Mathieson, J. J. Crawford, M. Schmidtman, R. Marquez, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2170-2175.
- [16] L. R. Weinberg, M. S. Albom, T. S. Angeles, J. Husten, J. G. Lisko, R. J. McHugh, K. L. Milkiewicz, S. Murthy, G. R. Ott, J. P. Theroff, et al., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 164-167.
- [17] I. A. Rivero, L. Guerrero, K. A. Espinoza, M. C. Meza, J. R. Rodríguez, *Molecules* **2009**, *14*, 1860-1868.
- [18] G. Bar-Haim, M. Kol, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2643-2644.
- [19] A. Göblyös, L. Lázár, F. Fülöp, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1011-1016.
- [20] T. H. Graham, W. Liu, D.-M. Shen, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6232-6235.

- [21] H. Yang, C. Xi, Z. Miao, R. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 3353-3360.
- [22] Z.-H. Zhang, J.-J. Li, Y.-Z. Gao, Y.-H. Liu, *J. Heterocycl. Chem.* **2007**, 44, 1509-1512.
- [23] R. P. Karuvalam, M. Siji, N. Divia, K. R. Haridas, *J. Korean Chem. Soc.* **2010**, 54, 589-593.
- [24] G. Aridoss, K. K. Laali, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 2827-2835.
- [25] M. Maiti, S. Michielssens, N. Dyubankova, M. Maiti, E. Lescrinier, A. Ceulemans, P. Herdewijn, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 857-868.
- [26] C. Crey-Desbiolles, J. Lhomme, P. Dumy, M. Kotera, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9532-9533.
- [27] A. Unciti-Broceta, M. J. Pineda de las Infantas, M. A. Gallo, A. Espinosa, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 1754-1762.
- [28] W. Xu, H. Fu, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 3846-3852.
- [29] Y. Nakao, H. Idei, K. S. Kanyiva, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15996-15997.
- [30] P. Punthasee, A. Vanitcha, S. Wacharasindhu, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1713-1716.
- [31] L. Xu, Y. Jiang, D. Ma, *Org. Lett.* **2012**, 14, 1150-1153.
- [32] B. A. Burdick, P. A. Benkovic, S. J. Benkovic, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5716-5725.
- [33] J. C. Lewis, S. H. Wiedemann, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2003**, 6, 35-38.
- [34] H. Tietz, O. Rademacher, G. Zahn, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2000, 2105-2112.
- [35] F. A. Neugebauer, B. Funk, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4755-4758.
- [36] S. Khaksar, A. Heydari, M. Tajbakhsh, S. M. Vahdat, *J. Fluor. Chem.* **2010**, 131, 1377-1381.
- [37] K. Hirano, S. Urban, C. Wang, F. Glorius, *Org. Lett.* **2009**, 11, 1019-1022.
- [38] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2075-2077.
- [39] M. A. Hossain, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Acta Cryst. B* **1979**, 35, 2258-2260.

Résumé

Les émissions de dioxyde de carbone n'ont cessé d'augmenter avec l'exploitation massive des hydrocarbures pour la production d'énergie et de composés chimiques. Dans ce contexte, le développement d'une économie permettant de limiter l'impact écologique de notre mode de vie actuel se fait de plus en plus pressant et l'utilisation du CO₂ comme matière première carbonée constitue une alternative attrayante aux ressources fossiles pour la production de consommables chimiques. Ces travaux de thèse ont porté sur le développement de nouvelles transformations catalytiques du CO₂ selon une nouvelle approche, dite diagonale. Cette stratégie permet d'accéder à des produits à hautes valeurs énergétiques et commerciales tels que les formamides ou les hétérocycles azotés. La maîtrise énergétique dans ces réactions est assurée par l'utilisation de réducteurs doux comme les hydrosilanes et les hydroboranes. Ces nouveaux procédés sont accélérés par des catalyseurs organiques ; ils permettent ainsi de contourner les problèmes de coût, d'abondance et de toxicité habituellement rencontrés avec les catalyseurs métalliques. À travers des études théoriques et expérimentales, la compréhension des mécanismes réactionnels intervenant dans ces réactions a permis d'optimiser au mieux les conditions réactionnelles et les performances des catalyseurs employés afin de répondre aux exigences de la chimie durable.

Mots-clés : dioxyde de carbone, activation, organocatalyse, réduction, mécanismes.

Summary

Emissions of carbon dioxide are growing with the massive utilization of hydrocarbons for the production of energy and chemicals, resulting in a threatening global warming. The development of a more sustainable economy is urging to reduce the fingerprint of our current way of life. In this perspective, the organic chemistry industry will face important challenges in the next decades to replace hydrocarbons as a feedstock and use carbon-free energy sources. To tackle this challenge, new catalytic processes have been designed to convert CO₂ to high energy and value-added chemicals (formamides, *N*-heterocycles and methanol), using a novel diagonal approach. The energy efficiency of the new transformations is ensured by the utilization of mild reductants such as hydrosilanes and hydroboranes. Importantly the reactions are promoted by organic catalysts, which circumvent the problems of cost, abundance and toxicity usually encountered with metal complexes. Based on theoretical and experimental studies, the understanding of the mechanisms involved in these reactions allowed the rational optimization of the catalysts as well as the reaction conditions, in order to match the requirements of sustainable chemistry.

Keywords : carbon dioxide, activation, organocatalysis, reduction, mechanisms.