

Liste des abréviations

Liste des acronymes :

BDE : énergie de liaison

cat. : catalyseur

Conv. : conversion

D° : énergie de dissociation de liaison

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory*)

DRX : diffraction des rayons X

E° : potentiel standard d'oxydoréduction

équiv. : équivalent molaire

FE : rendement faradique (*faradaic efficiency*)

J : constante de couplage

k : constante de vitesse

NC : nombre de coordination

ORTEP : Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program

pKa = $-\log(K_a)$ avec K_a constante d'acidité

r : vitesse de réaction

R² : coefficient de corrélation

RMN : résonance magnétique nucléaire

R_p : rendement du processus total

SN : nombre stœchiométrique

TA : température ambiante

T_{éb} : température d'ébullition

TOF : fréquence de rotation (*turnover frequency*)

TON : nombre de rotation (*turnover number*)

δ : déplacement chimique

ΔG : différence d'enthalpie libre

Δ_rG° : enthalpie libre de réaction

Δ_rH° : enthalpie de réaction

Liste des composés chimiques et radicaux :

18-C-6 : Éther 18-couronne-6

222 : 2.2.2-Cryptand

AF : acide formique

Bn : benzyle

Bpy : 2,2'-bipyridine

Cy : cyclohexyle

DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

DBU : 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene

Dcpe : 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethane

DMAP : 4-diméthylaminopyridine

DMF : N,N-diméthylformamide

DMSO : diméthylsulfoxyde

Et : éthyle

FA : formiate d'alkyle

FM : formiate de méthyle

*i*Pr : isopropyle

Me : méthyle

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

MTBE : méthyl *tert*-butyl éther

*n*Bu : butyle

NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone

NPs : nanoparticules

OAc : acétate

Ph : phényle

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

TBAPF₆ : hexafluorophosphate de tétrabutylammonium

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

TBDK : sel de potassium de 1.5.7-triaza[4.4.0]bicyclo-déc-5-enyl

TBDNa : sel de sodium de 1.5.7-triaza[4.4.0]bicyclo-déc-5-enyl

*t*Bu : *tert*-butyle

TEAP : perchlorate de tétraéthylammonium

THF : tétrahydrofurane

triphos : 1,1,1-tris(diphénylphosphinométhyl)éthane

Liste des unités :

\$: dollar

° : degré

°C : degré Celsius

A : ampère

Å : ångström

Gt : gigatonne

h : heure

Hz : hertz

J : joule

K : kelvin

kcal : kilocalorie

kg : kilogramme

L : litre

min : minute

mol : mole

Mt : mégatonne

ppm : partie par million

s : seconde

V/ESH : volt par rapport à l'électrode standard à hydrogène

W : watt

Table des matières

Chapitre I : Introduction générale.....	1
1. Système énergétique et industriel dominé par les ressources fossiles et diminution des stocks .	3
2. Perturbation anthropogénique du cycle du carbone	5
3. L'utilisation du CO ₂ : émergence de plusieurs solutions	8
3.1. Stockage du CO ₂	8
3.2. Mimétisme de la photosynthèse.....	9
3.3. Valorisation chimique du CO ₂ , vers un cycle neutre en carbone	11
4. Les molécules C1	12
4.1. Le méthane (CH ₄).....	13
4.2. Le monoxyde de carbone (CO).....	15
4.3. Le méthanol (MeOH)	18
4.4. L'acide formique (HCOOH).....	21
5. Présentation des objectifs de la thèse	25
6. Références	27
Chapitre II : L'acide formique comme vecteur de monoxyde de carbone.....	31
1 Introduction	33
2 État de l'art sur la décarbonylation de l'acide formique	34
3 Concept de <i>Liquid Chemical Looping (LCL)</i>	36
4 Étude de la décarbonylation des formiates d'alkyles	37
4.1. État de l'art sur la décarbonylation des formiates d'alkyle	37
4.2. Étude de la réactivité des alcoolates pour la décarbonylation des formiates d'alkyles ...	38
4.3. Études mécanistiques.....	47
5 Optimisation de la décarbonylation des formiates d'alkyles	49
5.1. Système à double chambre	49
5.2. Système en autoclave.....	51
5.3. Catalyse supportée pour l'optimisation de l'étape de décarbonylation du <i>LCL</i>	53
6 Optimisation de l'étape de génération du formiate de méthyle sans catalyseur	57
7 Conclusion et perspective.....	58
7.1. Conclusion.....	58
7.2. Pile à monoxyde de carbone	59
8 Références	61

Chapitre III : Dismutation des formiates de silicium et leur recyclabilité pour la production renouvelable de méthanol	63
1. Introduction	65
2. La réduction indirecte du CO ₂ en méthanol grâce à l'acide formique.....	65
3. Inspiration et résultats préliminaires	67
4. Résultats et discussions	72
4.1. Étendue de la réaction et mise en évidence mécanistique	72
4.2. Accroissement d'échelle de la réaction	76
4.3. Recyclage des sous-produits silylés en formiate de silicium.....	79
5. Conclusion et perspectives	82
6. Références	85
Chapitre IV : Réduction du méthanol en méthane par l'acide formique.....	87
1. Introduction	89
2. État de l'art de la formation de méthane à partir des formiates.....	91
3. Résultats et discussion.....	93
3.1. Résultats catalytiques avec des catalyseurs au ruthénium	93
3.2. Résultats catalytiques avec des catalyseurs sans métaux nobles	102
4. Conclusion et perspectives	113
4.1. Réduction indirecte du méthanol en méthane.....	113
4.2. Nouvelle voie de synthèse de dérivés diphenyléthane.....	114
4.3. Le formiate de méthyle comme réducteur et agent de méthylation.....	115
5. Références	117
Chapitre V : La réactivité du CO ₂ appliquée aux carbodiimides pour la synthèse organocatalysée d'isourées	119
1. Introduction	121
1.1. Analogie entre CO ₂ et carbodiimides	121
1.2. Les isourées	124
2. État de l'art	124
3. Inspiration et résultats préliminaires	126
4. Résultats et discussion.....	128
4.1. Résultats catalytiques avec la TBD	128
4.2. Résultats catalytiques avec les sels alcalins de la TBD	129

5.	Étude mécanistique de la réaction	131
5.1.	Étude par spectroscopie RMN ¹ H.....	132
5.2.	Étude cinétique de la réaction.....	134
5.3.	Réactions stœchiométriques	136
5.4.	Étude mécanistique de la réaction par calculs DFT.....	139
6.	Conclusion et perspectives	148
7.	Références	150
Chapitre VI : Conclusion générale.....		153
1.	Réactions développées	155
2.	Perspectives	159
Chapitre VII : Partie expérimentale		163
1.	Supporting information for chapter II	165
2.	Supporting information for chapter III.....	180
3.	Supporting information for chapter IV.....	214
4.	Supporting information for chapter V	228
5.	References	258

Liste des figures

Figure I-1 Évolution de la consommation mondiale des ressources pour l'énergie primaire entre 1992 et 2017 ^[1]	3
Figure I-2 Utilisation des ressources fossiles dans les divers secteurs industriels (source Sia Partners consulting firm) ^[4]	4
Figure I-3 Exemple de relevé historique des ratios « R/P » pour le charbon entre 1997 et 2017 dans les différentes régions du monde ^[1]	5
Figure I-4 Le cycle du carbone ^[5]	6
Figure I-5 Représentation du devenir du CO ₂ anthropogénique en 2017 (Source rapport « Carbon Budget » du Global Carbon Project en 2018) ^[6]	6
Figure I-6 Émissions mondiales de CO ₂ et concentration dans l'atmosphère (Source rapport « Carbon Budget » du Global Carbon Project en 2018) ^[6]	7
Figure I-7 Évolution de la température de la planète (illustration d'Olivier Berruyer, source NASA) ^[8]	7
Figure I-8 Captage et stockage géologique du CO ₂ (Source BRGM, géosciences pour une terre durable) ^[11]	9
Figure I-9 Équation-bilan de la photosynthèse et exemple de site actif dans la catalyse ^[12]	9
Figure I-10 Concept de feuille artificielle par D. Nocera ^[13]	10
Figure I-11 Les différents produits envisagés pour la valorisation du CO ₂ (source ADEME 2014) ^[20] RWGS : Reverse Water Gas Shift, FT : Fischer-Tropsch,	11
Figure I-12 Les voies de production des molécules C1	12
Figure I-13 Vue d'ensemble de la place des molécules C1 aujourd'hui (consommation mondiale de gaz naturel en 2017 ^[23] , de gaz de synthèse en 2016 ^[24] , de méthanol en 2017 ^[25] , d'acide formique en 2017 ^[26])	13
Figure I-14 Le méthane (consommation mondiale de gaz naturel en 2017 ^[23])	13
Figure I-15 Le Monoxyde de carbone (consommation mondiale de gaz de synthèse en 2016 ^[24])	15
Figure I-16 Équation de formation du gaz de synthèse dans le procédé SMR	16
Figure I-17 Équation de formation du gaz de synthèse dans le procédé ATR	16
Figure I-18 Le méthanol (consommation mondiale de méthanol en 2017 ^[25])	18
Figure I-19 Diversité des produits chimiques issus du méthanol ^[49]	19
Figure I-20 Équation de synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse	20
Figure I-21 L'acide formique (consommation mondiale d'acide formique en 2017 ^[26])	21
Figure I-22 Production fossile d'acide formique	22
Figure I-23 Intégration des voies alternatives proposées par rapport aux voies existantes	26
Figure I-24 Présentation du Chapitre V	26
Figure II-1 Utilisation de l'acide formique comme intermédiaire entre le CO ₂ et le CO	33
Figure II-2 État de l'art des substituts de monoxyde de carbone synthétisé à partir du CO ₂	34
Figure II-3 État de l'art de décarbonylation de l'acide formique	35
Figure II-4 Chemins réactionnels compétitifs à partir de l'acide formique	35
Figure II-5 Concept de boucle chimique liquide	36

Figure II-6 Différentes stratégies de décomposition du formiate de méthyle	37
Figure II-7 Intermédiaire catalytique proposé.....	38
Figure II-8 Structures calculées du méthanolate de sodium absence (a) ou en présence (b) de l'éther couronne 18-C-6 au niveau de théorie DFT : M062x / 6-311++G**(C,H,O)/ 6-31+G*(Na) / PCM = DMF. Longueurs de liaison (Na-O) en Angstrom (Å). Représentation graphique grâce au logiciel CYLview ^[21]	41
Figure II-9 Mécanisme catalytique de la réaction de décomposition du formiate de méthyle en méthanol et CO	42
Figure II-10 Photos des montages utilisés, pour la réaction de décarbonylation du formiate de méthyle à la température ambiante en système ouvert, connectés à gauche avec l'eudiomètre et à droite avec le débitmètre .	43
Figure II-11 Tracé du volume de CO lors d'une réaction typique de décarbonylation du formiate de méthyle en système ouvert avec 5 mol% de MeOK, avec le système eudiomètre en vert et avec le débitmètre en gris.....	43
Figure II-12 Spectre GC de l'atmosphère de la réaction de décarbonylation en tube scellé du formiate de méthyle dans du DMF sous argon* à température ambiante	44
Figure II-13 Spectre GC de gaz commercial CO et CO ₂ dans une atmosphère d'argon*.....	44
Figure II-14 Spectre RMN ¹³ C du mélange réactionnel de décarbonylation du formiate de méthyle marqué sur le carbone du carbonyle après 1 h dans le DMF à température ambiante	45
Figure II-15 Réaction effectuée lors du suivi cinétique	45
Figure II-16 Tracé de la vitesse de réaction initiale $r_{obs,0}$ par rapport à la concentration initiale en catalyseur [MeOK] ₀	46
Figure II-17 Tracé du volume de CO en fonction du temps en présence de quantités initiales différentes de méthanol (après la période d'initiation) ; point rouge : 0 mol% de MeOH, carré vert: 5 mol% MeOH, triangle bleu: 10 mol% de MeOH.....	47
Figure II-18 Tracé de la vitesse de réaction initiale $r_{obs,0}$ par rapport à la concentration initiale en méthanol [MeOH] ₀	47
Figure II-19 Décarbonylation du methyl formate catalysée par MeO ⁻ . Énergies libres de Gibbs calculées en kcal.mol ⁻¹ au niveau de théorie DFT : M062x / 6-311++G** / PCM = DMF (b.é.c. = barrière énergétique catalytique).....	48
Figure II-20 Système double chambre utilisé pour la décarbonylation, A: réserve initialement remplie de FM 10 ou 100 mL, B: chambre catalytique contenant MeOK (5 mg) et du DMF (1 mL).....	50
Figure II-21 Explication schématique du fonctionnement de la double chambre	50
Figure II-22 Système en autoclave pour la réaction de décarbonylation.....	52
Figure II-23 Explication schématique du fonctionnement de la décarbonylation en autoclave	52
Figure II-24 Réaction d'élimination d'Hoffmann	53
Figure II-25 Formule d'un type d'ammonium proposé.....	54
Figure II-26 Préparation du méthanolate de benzyltriméthylammonium.....	54
Figure II-27 Préparation du catalyseur supporté	54
Figure II-28 Stabilité du catalyseur supporté sur 5 cycles	55
Figure II-29 Photo du montage de la décarbonylation en flux avec catalyseur supporté (tuyau rouge connecté au débitmètre)	56
Figure II-30 Schéma du montage utilisé pour la décarbonylation en flux	56
Figure II-31 Exemple de courbe enregistrée sur 1 h avec un débit de pompe de 2 mL/min avec 600 mg de catalyseur supporté et 80 mL d'une solution à 2 M de FM dans le DMF	57
Figure II-32 Montage de distillation sous atmosphère inerte ^[28]	58
Figure II-33 Résumé des résultats sur la boucle chimique liquide	59
Figure II-34 Pile à monoxyde de carbone	60
Figure III-1 Réduction indirecte du CO ₂ en méthanol via l'acide formique.....	66

Figure III-2 Présentation des réactions compétitives d'évolution de l'acide formique	67
Figure III-3 Présentation du concept de dismutation des formiates de silicium et de leur recyclabilité	68
Figure III-4 Exemple d'hydrosilylation par transfert du benzaldéhyde catalysée par 1	68
Figure III-5 Synthèse et structure par diffraction des rayons X du complexe 5	70
Figure III-6 Décomposition de l'acide formique dans les conditions de dismutation des formiates de silicium ..	72
Figure III-7 Champ d'application pour la réaction de dismutation	73
Figure III-8 Décarbonylation du formiate $\text{HCO}_2\text{Si}(\text{iPr})_3$ 2e en présence de 5	73
Figure III-9 Synthèse des intermédiaires catalytiques 6 et 7 à partir du complexe 5	74
Figure III-10 Structures par diffraction des rayons X de 6 et 7 . Vue du complexe 6 . Les ellipsoïdes de déplacement sont dessinés avec un niveau de probabilité de 30% et les atomes d'hydrogène liés au carbone sont omis. La liaison hydrogène est représentée par une ligne en pointillé. Vue du complexe 7 . Les ellipsoïdes de déplacement sont tracés au niveau de probabilité de 40%. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène liés au carbone sont omis. Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés.....	74
Figure III-11 Mécanisme proposé pour la dismutation des formiates de silicium en $\text{CH}_3\text{OSiMe}_3$	76
Figure III-12 Points clés pour un accroissement d'échelle de la dismutation de 2b	77
Figure III-13 Résultat de la réaction à l'échelle 16 mmol.....	79
Figure III-14 Réaction d'acidolyse du HMDSO par l'acide formique	80
Figure III-15 Voie de recyclage de l'HMDSO et structure de $\text{SO}_4(\text{SiMe}_3)_2$ 8 obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal.....	81
Figure III-16 Cycle fermé dismutation et recyclage.....	82
Figure III-17 Catalyseurs issus de l'état de l'art de la déshydrogénation de l'acide formique	83
Figure III-18 Présentation du concept de recyclage optimal des siloxanes.....	84
Figure III-19 Molécules ZH envisagées	84
Figure IV-1 Utilisation du méthanol comme intermédiaire entre le CO_2 et le CH_4	89
Figure IV-2 Réaction de déshydratation du méthanol par un acide fort.....	90
Figure IV-3 Présentation de la proposition abordée dans ce chapitre	91
Figure IV-4 Présentation d'un formiate d'alkyle	91
Figure IV-5 Isomérisation du formiate de méthyle en présence d'un additif iodé	92
Figure IV-6 Réaction test avec le catalyseur $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en présence d'iodure de lithium	92
Figure IV-7 Mécanisme proposé de formation du méthane à partir du formiate de méthyle.....	93
Figure IV-8 Chromatogrammes en phase gazeuse : a) de l'atmosphère de la réaction de décomposition du formiate de méthyle en méthane, b) d'un mélange CO et CO_2 commercial, c) de l'atmosphère de la réaction d'hydrolyse du méthyllithium (avec le diazote comme référence temporelle)	98
Figure IV-9 Synthèse des formiates de méthyle marqués ^{13}C	99
Figure IV-10 Spectres RMN ^1H obtenus au temps initial et après 20 h à 160 °C en présence de 5 , lors de la décarboxylation réductrice du formiate de méthyle marqué ^{13}C sur le groupement méthyle (més. = mésitylène)	100
Figure IV-11 Spectres RMN ^{13}C de la réaction de décomposition du formiate de méthyle marqué sur le groupement méthyle en méthane après 20 h à 160 °C en présence de 5	100
Figure IV-12 Vue de 5i . Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés et les ellipsoïdes de déplacement sont montrés au niveau de probabilité de 30%. Les anions iodures et la molécule de CO sont désordonnés sur les mêmes sites, une seule de ces positions étant représentée pour chacun sur la figure.	101
Figure IV-13 Spectre RMN ^1H en fin de réaction de décomposition du formiate de méthyle par 12 dans la zone [0 - 0,25] ppm (à gauche) et spectre de la littérature d'un mélange méthane et CH_3D (à droite) ^[38]	105

Figure IV-14 Mécanismes proposés pour la formation du méthane et de CH ₃ D	105
Figure IV-15 Équation de la réaction de décomposition du formiate de benzyle en présence de 12 dans le THF- <i>d</i> ₈ à 160 °C	106
Figure IV-16 Spectre RMN ¹ H du brut réactionnel de décomposition du formiate de benzyle en présence de 12 après 20 h à 160 °C dans le THF- <i>d</i> ₈	107
Figure IV-17 Mécanisme proposé pour former soit 13a par réduction ou soit 13b par homocouplage de deux radicaux libres	108
Figure IV-18 Champ d'application de la réaction	110
Figure IV-19 Courbe des rendements obtenus en produits de réduction et d'homocouplage en fonction du paramètre de Hammett	111
Figure IV-20 Vue de 16b . Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés et les ellipsoïdes de déplacement sont montrés au niveau de probabilité de 50%. Code de symétrie : $i = -x, 1 - y, 1 - z$	111
Figure IV-21 Vue de 18b . Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés et les ellipsoïdes de déplacement sont montrés au niveau de probabilité de 50%. Code de symétrie : $i = 2 - x, 1 - y, 1 - z$	111
Figure IV-22 Couplage croisé avec deux dérivés formiates de benzyle différents	112
Figure IV-23 Réduction indirecte du méthanol en méthane par l'acide formique	113
Figure IV-24 Nouvelle voie de synthèse de dérivés diphenyléthane	115
Figure IV-25 Formiate de méthyle comme réducteur et agent de méthylation	116
Figure V-1 Transfert de connaissances d'une molécule C1, le CO ₂ , vers une molécule similaire.....	121
Figure V-2 Exemple de réactivité proche entre CO ₂ et les hétérocumulènes sur le model au zinc de l'anhydrase carbonique ^[4]	122
Figure V-3 Réactivité proche observée entre le CO ₂ et les hétérocumulènes avec la TBD	122
Figure V-4 Comparaison théorique des orbitales frontières entre le CO ₂ et le DIC	123
Figure V-5 Réaction de C-alkylation d'isourées et de cétones catalysées par Pd ₀ en présence de 1 éq. de PPh ₃ (a), O-alkylation des acides carboxyliques (b), N-alkylation des imides (c), réarrangement de Chapman (d).....	124
Figure V-6 Donnée mécanistique proposé par Eisen et al. pour l'activation de l'alcool par l'ion U ^{III}	125
Figure V-7 État de l'art de la synthèse d'isourées à partir d'urée (a), de carbodiimide (b), de chloroformamide (c) et de cyanate d'alkyle	126
Figure V-8 Activation ambiphile des alcools et des carbodiimides par la TBD	127
Figure V-9 Tests de différents catalyseurs pour l'addition du méthanol sur le DIC. Conditions réactionnelles : 0,5 mmol DIC, 0,5 mmol MeOH, 25 μmol catalyseur (5 mol%), 0,6 mL C ₆ D ₆ , 24 h, 75 °C ^[a] Déterminé par RMN ¹ H du brut réactionnel, ^[b] Temps de réaction : 3 jours	127
Figure V-10 Spectre RMN ¹ H de la <i>N,N'</i> -diisopropyl- <i>O</i> -méthyle isourée (2a) dans le C ₆ D ₆ à 20 °C.....	132
Figure V-11 Spectre RMN ¹ H de la <i>N,N'</i> -di- <i>p</i> -tolyl- <i>O</i> - <i>tert</i> -butyle isourée (4d) formé par addition du <i>t</i> BuOH sur la 1,3-di- <i>p</i> -tolylcarbodiimide catalysé par la TBDK dans le <i>d</i> ₈ -toluène à 20 °C.....	133
Figure V-12 Spectre RMN ¹ H de la <i>N,N'</i> -di- <i>p</i> -tolyl- <i>O</i> - <i>tert</i> -butyle isourée (4d) formé par addition du <i>t</i> BuOH sur la 1,3-di- <i>p</i> -tolylcarbodiimide catalysé par la TBDK dans le <i>d</i> ₈ -toluène à -90 °C	133
Figure V-13 Présentation du dimère proposé pour le composé 4e	134
Figure V-14 Structure DRX de la <i>N,N'</i> -di- <i>p</i> -tolyl- <i>O</i> -phénylisourée (4e). Les ellipsoïdes de déplacement sont tracés avec un niveau de probabilité de 50 % et les atomes d'hydrogène liés au carbone sont omis. Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés	134
Figure V-15 Réaction effectuée lors du suivi cinétique en RMN ¹ H	135
Figure V-16 Tracé de la vitesse de réaction initiale $r_{obs,0}$ par rapport à la concentration initiale en catalyseur [TBDK] ₀	135
Figure V-17 Réaction stœchiométrique entre la TBD et le DIC	136

Figure V-18 Réaction stœchiométrique entre la TBD et le MeOH. Les valeurs de déplacement chimique ont été obtenues dans le C ₆ D ₆ ainsi que son spectre RMN ¹ H	137
Figure V-19 Réaction stœchiométrique entre la TBD, le MeOH et le DIC. Les valeurs de déplacement chimique en ppm ont été obtenues dans le C ₆ D ₆	137
Figure V-20 Réaction stœchiométrique entre la TBDK et le DIC et TBDK et le MeOH. Les valeurs de déplacement chimique en ppm ont été obtenues dans le C ₆ D ₆	138
Figure V-21 Réaction stœchiométrique entre la TBDK et le MeOH ainsi que son spectre RMN ¹ H dans le C ₆ D ₆	138
Figure V-22 Insertion de MeOH sur le DIC non-catalysée et auto-catalysée. Énergies libres de Gibbs calculées en kcal.mol ⁻¹ au niveau de théorie M052x / 6-311++G** / PCM = benzène.....	140
Figure V-23 Insertion de MeOH sur le DIC catalysée par TBD. Énergies libres de Gibbs calculées en kcal.mol ⁻¹ au niveau théorique de M052x / 6-311++G** / PCM = benzène.....	141
Figure V-24 Calcul IRC pour le TS ₂ (au niveau de théorie M052x/6-311++G**, PCM = benzène)	142
Figure V-25 Insertion de MeOH sur le DIC catalysée par TBDK. Énergies libres calculées en kcal.mol ⁻¹ au niveau de théorie M052x / 6-311++G** (C, H, O, N); 6-31+G* (K) / PCM = benzène	143
Figure V-26 Insertion de MeOH sur le DIC catalysée la TBDK en présence de l'éther couronne 18-C-6. Énergies libres calculées en kcal.mol ⁻¹ au niveau de théorie M052x / 6-311++G** (C, H, O, N); 6-31+G* (K) / PCM = benzène.....	144
Figure V-27 États de transition calculés avec TBDK en présence ou en l'absence d'éther couronne 18-C-6. Les longueurs de liaison dans la sphère de coordination de K ⁺ sont en italique. Distances en Angstrom (Å) Représentation graphique grâce à CYLview ^[55]	145
Figure V-28 Insertion de MeOH sur le DIC catalysée par l'anion libre de la TBD déprotonée. Énergies libres calculées en kcal.mol ⁻¹ au niveau de théorie M052x / 6-311++G** (C, H, O, N); 6-31+G* (K) / PCM = benzène	146
Figure V-29 Insertion de MeOH sur le DIC catalysée par TBDK en présence effective d'une molécule de benzène. Énergies libres calculées en kcal.mol ⁻¹ au niveau de théorie M052x / 6-311++G** (C, H, O, N); 6-31+G* (K) / PCM = benzène	147
Figure V-30 Réaction proposée par analogie avec la carboxylation d'organosilanes de Yamada et al.	148
Figure V-31 Réactions d'insertions de nucléophiles sur des hétérocumulènes(a), et preuve de concept entre un carbodiimide et une amine	149
Figure V-32 Réaction tri-composant catalysée par la TBDK.....	149
Figure VI-1 Intégration des voies alternatives proposées par rapport aux voies existantes	155
Figure VI-2 Bilan du chapitre II (R _p : rendement du processus total).....	156
Figure VI-3 Bilan du chapitre III (R _{p,rmn} : rendement du processus total sur des expériences effectuées à l'échelle de 0.1 mmol en tube RMN, R _{p,isolé} : rendement du processus total sur des manipulations sur une échelle de 15 mmol et isolée).....	157
Figure VI-4 Bilan du chapitre IV (R _p : rendement du processus total)	157
Figure VI-5 Bilan du chapitre V	158
Figure VI-6 Pile à monoxyde de carbone.....	159
Figure VI-7 Présentation du concept de recyclage optimal des siloxanes.....	160
Figure VI-8 Formiate de méthyle comme réducteur et agent de méthylation	160

Liste des tableaux

Tableau I-1 Systèmes catalytiques pour la méthanation du CO ₂	15
Tableau I-2 Électroréduction du CO ₂ en CO.....	17
Tableau I-3 Systèmes catalytiques pour l'hydrogénation du CO ₂ en CO	18
Tableau I-4 Systèmes catalytiques pour l'hydrogénation du CO ₂ en MeOH.....	21
Tableau I-5 Électroréduction du CO ₂ en HCOOH ou formate.....	23
Tableau I-6 Systèmes catalytiques pour l'hydrogénation du CO ₂ ou carbonate en HCOOH ou formate	24
Tableau II-1 État de l'art des catalyseurs organiques pour la décarbonylation du FM ^[a]	38
Tableau II-2 Criblage des solvants de réaction	39
Tableau II-3 Étendue de la réaction pour la décarbonylation du formiate d'alkyle ^[a]	40
Tableau II-4 Récapitulatifs des pics observés en GC ainsi que leurs temps de rétention.....	44
Tableau II-5 Optimisation en double chambre.....	51
Tableau III-1 Optimisation du catalyseur dans la réaction de dismutation de HCO ₂ SiEt ₃ 2a	69
Tableau III-2 Influence du solvant sur la réaction de dismutation de 2a	71
Tableau III-3 Test des intermédiaires catalytiques dans la réaction de dismutation	75
Tableau III-4 Test de différents paramètres en vue de l'accroissement d'échelle de la dismutation de 2b	78
Tableau IV-1 Optimisation du catalyseur et des conditions opératoires	94
Tableau IV-2 Champ d'application de la réaction	97
Tableau IV-3 Tests catalytiques avec des catalyseurs au fer.....	103
Tableau IV-4 Tests catalytiques avec des catalyseurs au cobalt	104
Tableau IV-5 Étude de l'influence de la quantité d'additif utilisé	109
Tableau V-1 Réactions catalytiques du DIC (1) et du DTC (3) avec des alcools, catalysées par la TBD ^[a]	129
Tableau V-2 Réactions catalytiques du DIC et du DTC avec des alcools catalysées par les sels alcalins de la TBD ^[a]	130

Chapitre I : Introduction générale

1. Système énergétique et industriel dominé par les ressources fossiles et diminution des stocks

Les ressources fossiles sont utilisées directement comme énergie primaire ou bien sous forme de matière première pour l'industrie pétrochimique. Dans le domaine de l'énergie, la consommation mondiale de charbon, de pétrole et de gaz naturel n'a cessé d'augmenter comme nous pouvons le constater sur la période 1990–2017 (Figure I-1). L'exemple du charbon est le plus marquant, sa consommation a augmenté de 1500 millions de tonnes, en équivalent pétrole, entre 1992 et 2017. Le charbon, le gaz naturel et le pétrole représentaient 85% de la consommation mondiale d'énergie primaire en 2017 suivant les données du rapport de 2018 de British Petroleum (BP).^[1] Plusieurs événements majeurs ont contribué à l'augmentation de l'utilisation de ces ressources ces dernières années. L'engouement pour le gaz de schiste américain a fait augmenter de + 0,1% la part des combustibles fossiles dans la consommation énergétique mondiale totale entre 2011 et 2012. Le recul de l'énergie nucléaire après l'accident de Fukushima en 2011 s'est fait ressentir lui aussi sur l'utilisation des énergies fossiles ; par exemple, l'utilisation du gaz naturel au Japon a subi une hausse de 22% l'année qui a suivi.^[2] Dans le cas du charbon, la demande reste forte dans une grande partie des pays en développement. Par exemple l'Inde, subissant une demande énergétique forte en raison de sa croissance démographique, se tourne prioritairement vers le charbon dont le stock est conséquent et rapidement disponible.

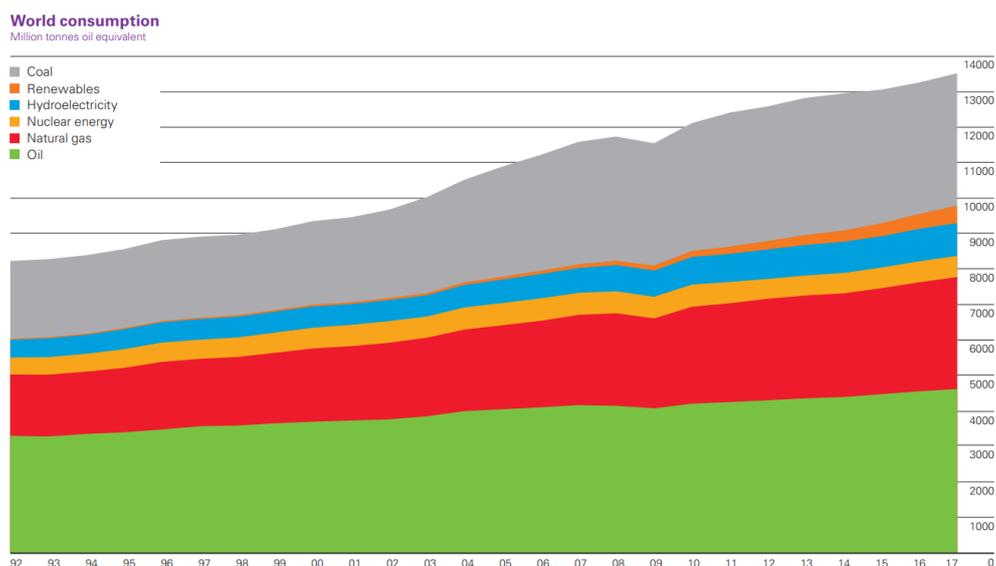


Figure I-1 Évolution de la consommation mondiale des ressources pour l'énergie primaire entre 1992 et 2017 ^[1]

Dans le domaine de l'industrie chimique, seules une à deux tonnes sur les 400 millions de tonnes produits organiques fabriqués dans le monde chaque année ne proviennent pas de ressources fossiles.^[3] La pétrochimie fournit aux manufacturiers des matières premières comme l'éthylène, le propylène, le butadiène ou des molécules aromatiques obtenues à partir du gaz naturel ou du pétrole. Les secteurs industriels utilisant ces produits sont très nombreux (chimie, sidérurgie, alimentation, pharmacie, textile, etc.), avec pour conséquence le fait que la majorité des objets de notre quotidien proviennent de ressources fossiles, d'où l'importance majeure, à la fois économique et sociétale, de ces ressources (Figure I-2).

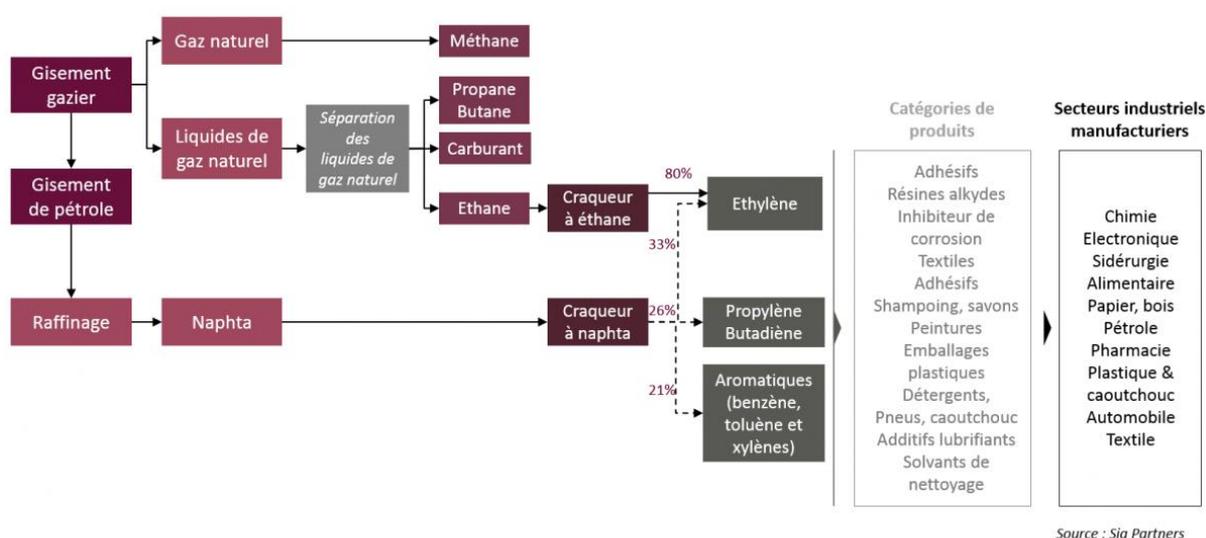


Figure I-2 Utilisation des ressources fossiles dans les divers secteurs industriels (source Sia Partners consulting firm)^[4]

La question de la gestion des stocks se pose de façon urgente lorsque les consommations augmentent aussi rapidement. En effet, les ressources fossiles ont, d'après l'étymologie du mot, un processus de formation long. Aujourd'hui, pour la plupart des ressources fossiles un comptage précis est effectué sur les réserves connues ou, par extrapolation, sur les futures découvertes. Cela permet de déterminer l'épuisement à plus ou moins long terme de chaque ressource. Le bilan de ce comptage est chaque année plus alarmant : en 2018, dans son rapport annuel sur l'énergie, BP a annoncé que les réserves en ressources fossiles majoritaires ne permettraient pas, sans diminution de la consommation, de dépasser les 150 ans d'utilisation. Pour mesurer la longévité d'une ressource fossile, l'indice le plus utilisé est le rapport « R / P » (Figure I-3), qui représente les réserves en fin d'année par rapport à la production de l'année, hypothèse étant que la production reste au niveau de l'année précédente.

D'après le rapport de BP, le charbon, en première position, a encore l'équivalent de 134 années de production, alors que le gaz naturel et le pétrole ont seulement une cinquantaine d'années de production, respectivement 52,6 et 50,2 années.^[1] Les réserves étant donc limitées, notre futur ne peut pas reposer seulement sur l'attente de découverte de nouveaux sites de production ou bien encore sur l'amélioration de la technologie d'exploitation de ces ressources.

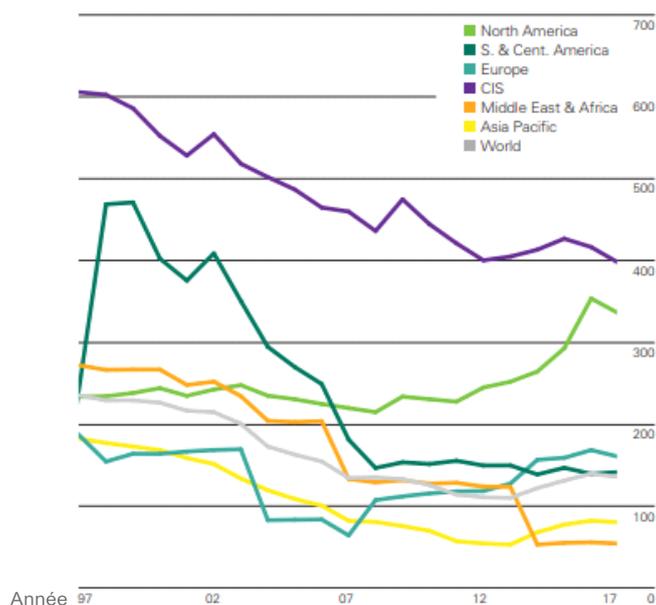


Figure I-3 Exemple de relevé historique des ratios « R/P » pour le charbon entre 1997 et 2017 dans les différentes régions du monde ^[1]

2. Perturbation anthropogénique du cycle du carbone

Le cycle du carbone est naturellement équilibré. Les éléments principaux de ce cycle font partie de trois grandes catégories. (Figure I-4) La première correspond aux flux entre l'atmosphère et les étendues d'eau (océans, mers, lacs...), en effet il existe un échange permanent de dioxyde de carbone (CO₂) entre ces deux réservoirs par dissolution ou dégazage. Le second comprend les échanges entre l'atmosphère et la biosphère, pendant lequel le CO₂ est consommé par photosynthèse et est dégagé par respiration ou fermentation. Enfin, il existe des échanges considérés comme « lents » vers les sols comme la fossilisation ou la sédimentation.

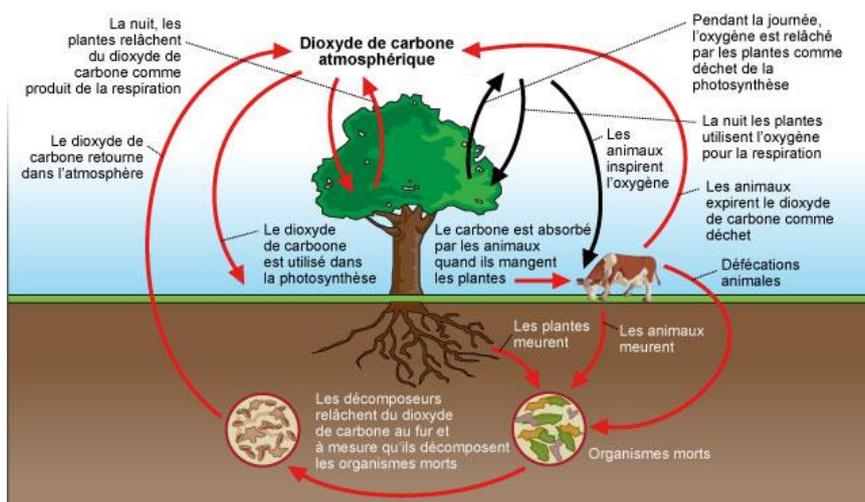


Figure I-4 Le cycle du carbone [5]

Cependant, les catégories précédentes ne font pas intervenir le CO₂ anthropogénique, dont la plus grande source est la combustion des ressources fossiles, toujours plus intensive et nécessaire à la vie de la population humaine en expansion. En 2017, ces émissions représentent 34 Gt de CO₂ d'après le rapport « *Carbon Budget* » du *Global Carbon Project* de 2018. Cette quantité de CO₂ vient perturber l'équilibre naturel (Figure I-5). L'environnement se retrouve donc à essayer de contrebalancer et malgré cela entraîne une accumulation de celui-ci dans l'atmosphère de l'excédent de CO₂ de 17,3 Gt supplémentaire, pour l'année 2017.

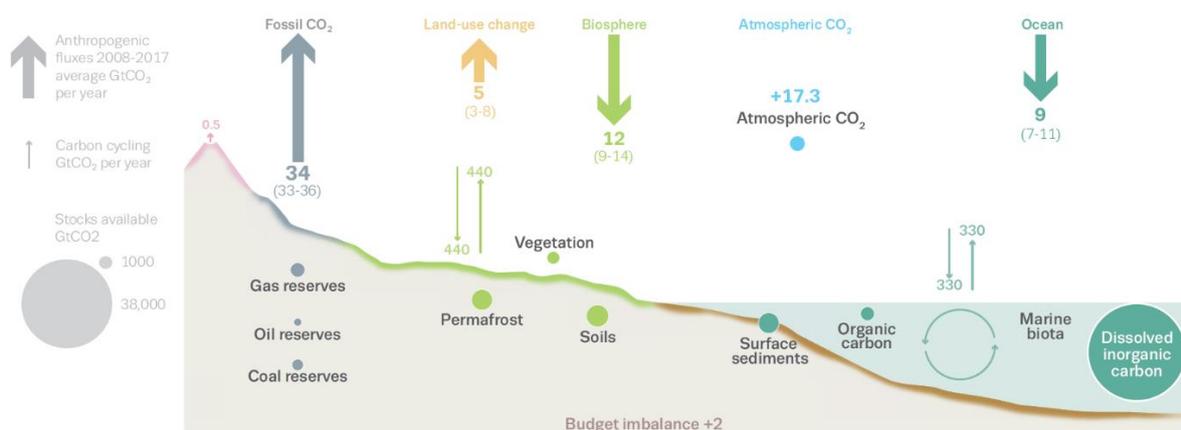


Figure I-5 Représentation du devenir du CO₂ anthropogénique en 2017 (Source rapport « *Carbon Budget* » du *Global Carbon Project* en 2018) [6]

Ce problème du CO₂ anthropogénique est de plus en plus préoccupant : toujours d’après le rapport « *Carbon Budget* », les émissions de CO₂ ont augmenté de 1,6 % en 2017. Cette augmentation n’est pas un événement isolé puisque, depuis 2012, la croissance de la consommation annuelle des ressources fossiles est en moyenne de + 0.6 % par an (Figure I-6). Cela se répercute inexorablement sur la concentration en CO₂ atmosphérique, qui est passée de 340 ppm en 1980 à plus de 390 ppm en 2015.

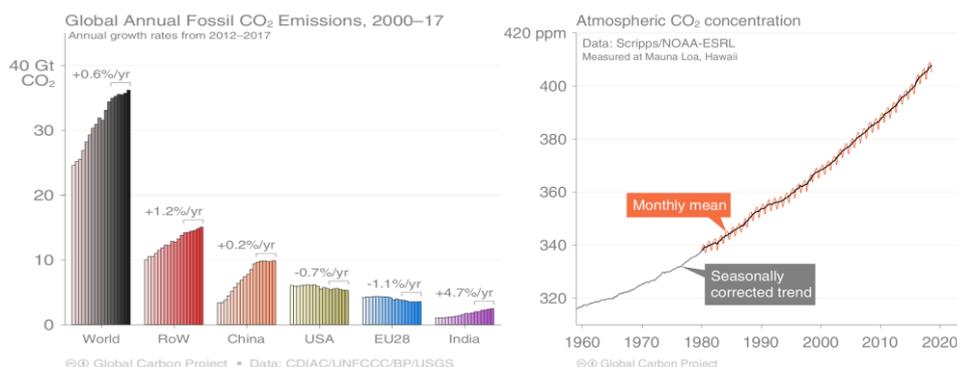


Figure I-6 Émissions mondiales de CO₂ et concentration dans l’atmosphère (Source rapport « *Carbon Budget* » du Global Carbon Project en 2018) [6]

Le CO₂ anthropogénique est mis en cause dans le cadre du réchauffement climatique. En effet, un rapport scientifique de 2013 montre que le CO₂ est incriminé dans environ 60 % du forçage radiatif,^[7] bien loin des autres polluants comme les oxydes d’azote ou les hydrocarbures comme le méthane. La principale conséquence de ce forçage radiatif est le réchauffement climatique qui entraîne entre autres l’augmentation du niveau des océans et leur acidification, la fonte des glaces ainsi que l’augmentation des anomalies de températures (Figure I-7). Les répercussions sur notre quotidien sont de plus en plus grandes et ce sujet devient un réel problème politique et sociétal.

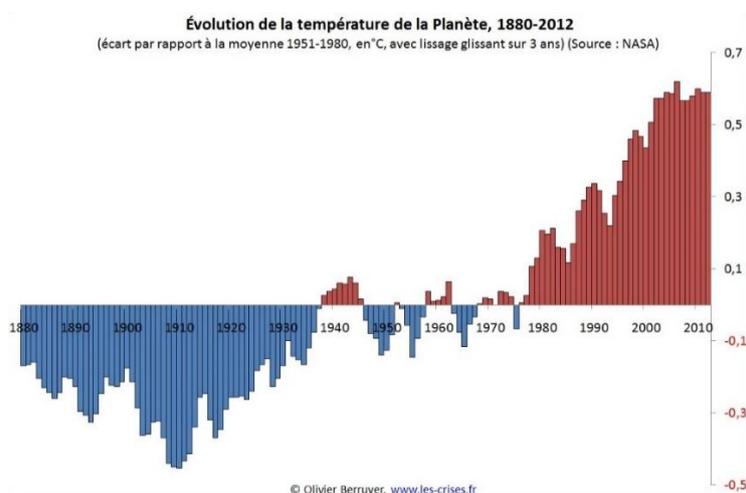


Figure I-7 Évolution de la température de la planète (illustration d’Olivier Berruyer, source NASA)^[8]

3. L'utilisation du CO₂ : émergence de plusieurs solutions

En parallèle des directives concernant la diminution des émissions de CO₂ négociées actuellement dans le monde (accords de Paris, COP 24...), il y a nécessité d'agir à plus court terme contre l'accumulation du CO₂ dans l'atmosphère. Avant de pouvoir utiliser le CO₂, il est nécessaire de le récupérer. En pratique, pour maximiser les chances d'extraire efficacement le CO₂ de l'atmosphère, des unités de captage devront être installées au plus près des sources d'émission, où la concentration en CO₂ est la plus forte. Les installations industrielles produisant une quantité importante de CO₂ sur des sites de productions sédentaires sont donc très propices à l'installation de ces unités de captage, par exemple à la sortie de leurs cheminées. Ces installations sont d'autant plus intéressantes que les émissions de CO₂ d'origine fossile provenant de sources stationnaires représentent une part significative des émissions totales d'environ 60 %. Par exemple, un haut fourneau pour la production d'acier émet en une année environ 10 Mt de CO₂ et une centrale à charbon produit sur la même période environ 6 Mt de CO₂.^[9] A l'inverse, le domaine des transports est plus complexe, chaque véhicule émettant une faible quantité de CO₂ et les dispositifs de capture du CO₂ pouvant difficilement être dimensionnés ou fonctionner à ces faibles concentrations.

Il existe plusieurs technologies de captage du CO₂ sur le marché. La plus couramment utilisée est l'extraction par solvant organique. Le CO₂ contenu dans les fumées peut être extrait par un solvant chimique. Le CO₂ est ensuite régénéré au besoin, le plus souvent par chauffage. Les solvants utilisés actuellement sont des amines ou bien des liquides ioniques. On peut aussi citer des technologies secondaires comme l'absorption à travers des roches poreuses, la réaction réversible avec la chaux vive ou plus récemment le captage par voie cryogénique.^[10]

3.1. Stockage du CO₂

Lorsque le CO₂ est récupéré sous sa forme gazeuse, la solution la plus simple est de le transporter en l'état vers des architectures géologiques adéquates et pérennes. Le stockage du CO₂ utilise un mécanisme de séquestration dans des roches très finement poreuses. Ces roches se trouvent majoritairement dans trois grands types de sites géologiques. Les premiers, les aquifères profonds comme présentés sur la Figure I-8 à gauche, sont des bassins sédimentaires remplis d'eau. Les deuxièmes sont les réservoirs d'hydrocarbures en fin d'exploitation (Figure I-8 au centre).

Dans ce cas, l'injection de CO₂ permet par pression de prolonger la récupération du pétrole, appelée « récupération assistée ». Enfin, les derniers sites utilisables sont les veines de charbon non exploitées (Figure I-8 à droite), car grâce à sa microporosité naturelle le charbon stocke facilement le CO₂.

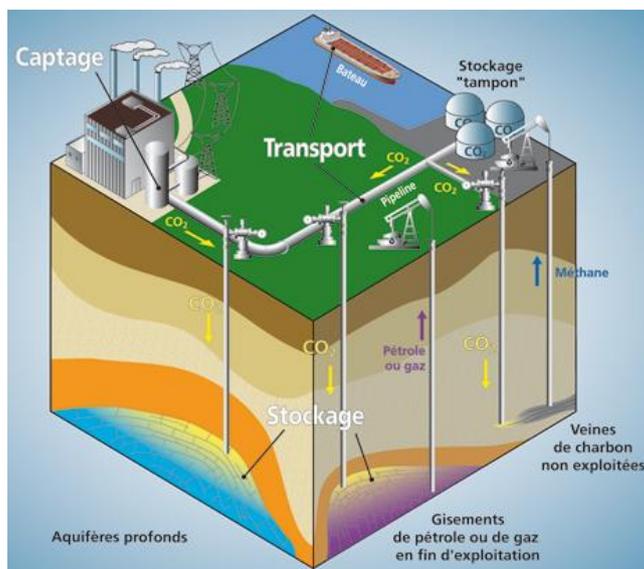


Figure I-8 Captage et stockage géologique du CO₂ (Source BRGM, géosciences pour une terre durable) ^[11]

3.2. Mimétisme de la photosynthèse

Le deuxième axe envisagé pour réduire le CO₂ stocké dans l'atmosphère est le mimétisme de la nature, plus précisément de la photosynthèse. Cette réaction peut se résumer à l'équation-bilan de la formation du glucose représentée ci-dessous (Figure I-9).



Structure du site actif d'une [NiFe]-H₂ase permettant l'obtention de H₂:

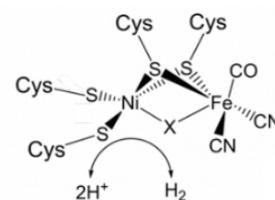


Figure I-9 Équation-bilan de la photosynthèse et exemple de site actif dans la catalyse ^[12]

Cette réaction est indispensable pour la vie de la plupart des plantes. Elle permet de produire des glucides sous forme de glucose ou de fructose, ces sucres couvrant tous les besoins énergétiques de la plante. Cette réaction est catalysée par un système enzymatique complexe dont les sites actifs sont à base de métaux non nobles comme le fer et le nickel (Figure I-9).^[12] Dans les années 2000, l'idée de mimer ces réactions est devenue une piste sérieuse pour la valorisation du CO₂. Cependant, l'optimisation de deux étapes photocatalytiques est nécessaire : le craquage de l'eau permettant d'obtenir le dioxygène et le dihydrogène (H₂), et la réduction du CO₂ pour obtenir des produits carbonés présentant un intérêt.

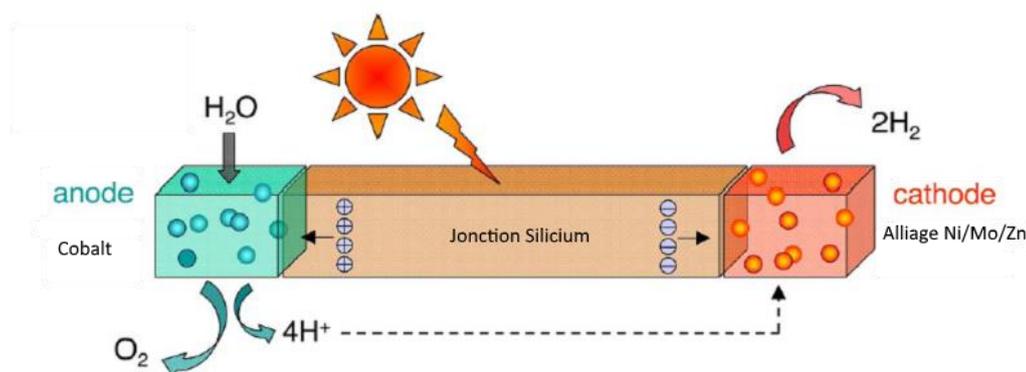


Figure I-10 Concept de feuille artificielle par D. Nocera ^[13]

Le groupe dirigé par Nocera a réussi à effectuer le craquage de l'eau en 2011,^[14] en utilisant une cellule photosensible, appelée feuille artificielle, composée d'un alliage nickel-molybdène-zinc à la cathode et d'un mélange de phosphate et de cobalt à l'anode (Figure I-10). En parallèle, le groupe de Fontecave et Artero a développé un système catalytique pour cette réaction reposant sur des complexes bio-inspirés à base de fer ou de nickel.^[15] Plus récemment, en 2014, afin d'améliorer la robustesse du système catalytique, l'équipe de Collomb a proposé des nanostructures de semi-conducteurs en CuInS₂/ZnS couplées à un complexe de cobalt.^[16]

Pour l'étape de réduction photocatalytique du CO₂, les complexes couramment utilisés sont à base de TiO₂. Le groupe de Wang a décrit le système le plus performant, permettant d'atteindre une conversion du CO₂ de plus de 1361 μmol/g-cat/h avec des nanostructures de Pt/TiO₂.^[17] Malgré les efforts pluridisciplinaires en catalyse homogène, hétérogène, matériaux et nanosciences, les performances actuelles de ces deux réactions restent modestes et limitées à l'échelle du laboratoire. La photosynthèse naturelle a un rendement énergétique faible de 3 à 6 %, et pourtant la photosynthèse artificielle n'arrive pas encore à être compétitive, avec un maximum de 2,5 %.^[18,19]

3.3. Valorisation chimique du CO₂, vers un cycle neutre en carbone

La troisième voie est la valorisation chimique du CO₂. Intermédiaire entre la solution à court terme du stockage du CO₂ et celle à très long terme du mimétisme de la photosynthèse, cette stratégie peut faire appel à de très nombreux domaines comme la synthèse organique, la minéralisation, l'hydrogénation, le reformage, l'électrolyse, la photocatalyse ou la thermochimie. L'étendue des produits d'intérêt pouvant être synthétisés par ces procédés est présentée sur Figure I-11. Ces produits peuvent avoir un intérêt énergétique comme le méthanol ou bien commercial comme les carbonates. Dans cette multitude de produits, les molécules C1 (comportant un seul atome de carbone) sont les cibles privilégiées de cette valorisation, que ce soit le monoxyde de carbone (CO) obtenu par hydrogénation, reformage ou thermochimie ou bien l'acide formique, le méthanol ou le méthane, obtenus par hydrogénation ou électrocatalyse. Dans la suite nous allons-nous intéresser spécifiquement à ces molécules C1.

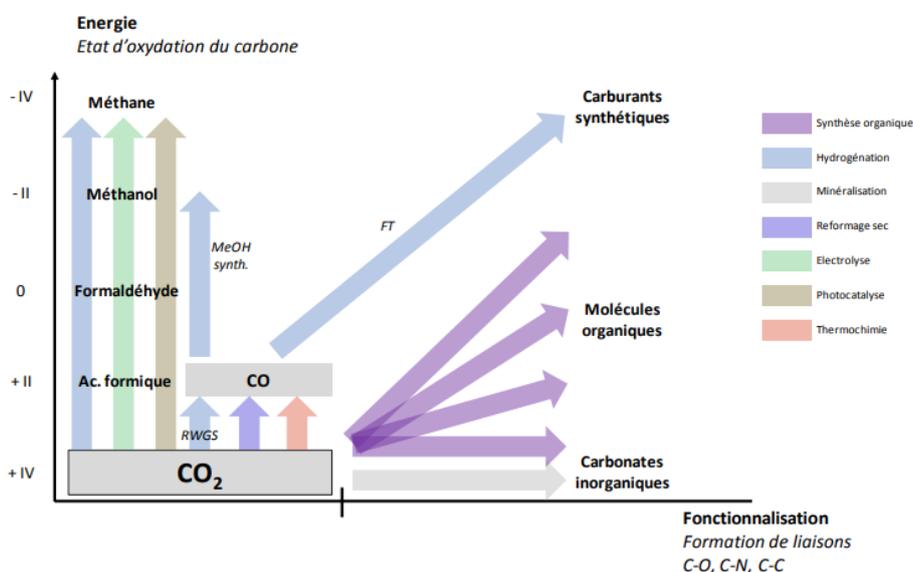


Figure I-11 Les différents produits envisagés pour la valorisation du CO₂ (source ADEME 2014) ^[20]
 RWGS : Reverse Water Gas Shift, FT : Fischer-Tropsch,

4. Les molécules C1

Les molécules C1 peuvent être classées en fonction de leur degré d'oxydation du carbone (Figure I-12). Les voies de production actuelles utilisent comme matière première des ressources fossiles, plus précisément le gaz naturel purifié sous forme de méthane. Le méthane est une molécule très réduite dans laquelle le carbone a le degré d'oxydation $-IV$. Par voie oxydante le méthane permet de produire, suivant les chemins rouge dans la Figure I-12, toutes les molécules C1 désirées. De plus en plus, les problèmes environnementaux soulevés précédemment entraînent le développement de voies de synthèse plus respectueuses de la nature, en suivant les principes de la chimie verte.^[21] L'un de ces principes est d'utiliser des matières premières renouvelables.

Le défi pour synthétiser les molécules C1 est d'utiliser le CO_2 afin de réduire son accumulation dans l'atmosphère. Contrairement au méthane, le CO_2 est une molécule très oxydée ($+IV$), il est donc nécessaire d'utiliser une stratégie de réduction afin d'obtenir, *via* les chemins en bleu de la Figure I-12, les molécules C1 suivantes : le méthane ($-IV$), le méthanol ($-II$), le monoxyde de carbone ($+II$) ou l'acide formique ($+II$).

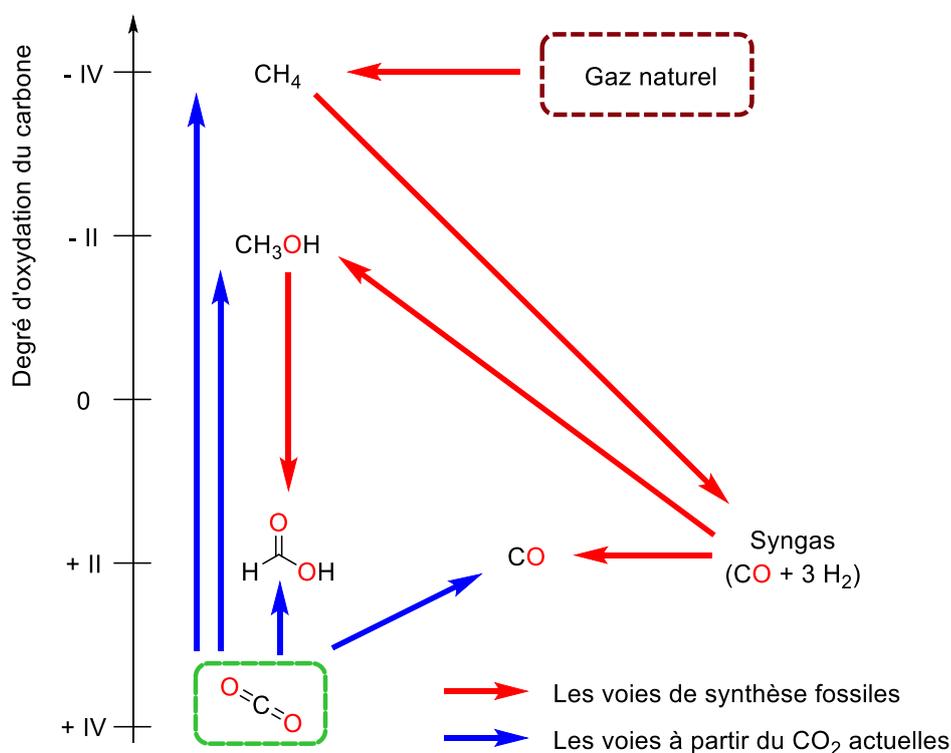


Figure I-12 Les voies de production des molécules C1

Dans cette partie, nous allons présenter chaque molécule C1 intervenant dans la chimie du CO₂ énoncée précédemment, afin de montrer les enjeux qu'elles représentent du fait de leurs différentes utilisations et des moyens actuels de production. Nous décrirons aussi les différentes voies de production en cours de développement utilisant le CO₂ comme source de carbone. Ce descriptif suivra l'ordre des processus industriels existants, en commençant par la molécule la plus réduite, le méthane, ensuite nous analyserons le monoxyde de carbone, le méthanol et enfin l'acide formique (Figure I-13). Il est à noter que nous ne décrirons pas les voies de réduction photochimique du CO₂, largement étudiée ces dernières années mais plus difficilement industrialisable que l'électroréduction et l'hydrogénation.^[22]

	Consommation par an	Procédé fossile	Voies actuelles utilisant le CO ₂
Méthane (CH₄)	3 670 milliard de m ³	Exploitation de gisements gaziers/pétroliers	Hydrogénation
Monoxyde de carbone (CO)	187 milliard de m ³	Vaporeformage du méthane	Electroréduction Hydrogénation
Méthanol (MeOH)	76 million de tonne	Hydrogénation du CO	Hydrogénation
Acide formique (HCOOH)	0,9 million de tonne	Carbonylation du méthanol et hydrolyse	Electroréduction Hydrogénation

Figure I-13 Vue d'ensemble de la place des molécules C1 aujourd'hui (consommation mondiale de gaz naturel en 2017^[23], de gaz de synthèse en 2016^[24], de méthanol en 2017^[25], d'acide formique en 2017^[26])

4.1. Le méthane (CH₄)

	Consommation par an	Procédé fossile	Voies actuelles utilisant le CO ₂
Méthane (CH₄)	3 670 milliard de m ³	Exploitation de gisements gaziers/pétroliers	Hydrogénation

Figure I-14 Le méthane (consommation mondiale de gaz naturel en 2017^[23])

Utilisation : Le méthane, sous forme de gaz naturel, est couramment employé comme combustible à la fois dans l'industrie et/ou pour une utilisation domestique. Le méthane est également utilisé comme matière première dans une réaction d'oxydation partielle afin d'obtenir le gaz de synthèse, un mélange composé de CO et de H₂, qui est le point de départ pour la synthèse de la plupart des produits chimiques industriels et qui sera décrit dans la suite.

Production fossile : Le méthane est extrait lors de l'exploitation de gisements gaziers ou pétroliers. Etant gazeux, il est facilement extrait des profondeurs terrestres sous forme de gaz brut. Il subit un processus de purification en deux étapes afin de donner le gaz naturel: 1) élimination des hydrocarbures liquides directement en sortie du puits, 2) élimination de l'eau et du CO₂ par absorption sur des composés tels que des zéolites. Ensuite pour obtenir du méthane pur, le gaz obtenu doit subir des purifications successives pour éliminer les autres hydrocarbures volatils et l'hydrogène sulfuré.^[27]

Production à partir du CO₂ : Le procédé privilégié est la méthanation du CO₂ (Tableau I-1). La méthanation est une hydrogénation utilisant un catalyseur hétérogène. Les systèmes les plus performants actuellement sont résumés dans le Tableau I-1. Le panel des métaux permettant cette transformation est assez limité, les deux principaux étant le ruthénium et le nickel. Si nous comparons ces deux métaux, les catalyseurs au ruthénium ont une température de fonctionnement de 350 °C, permettant d'obtenir un rendement en méthane de 93 % (entrée 1, Tableau I-1) et se désactivent très difficilement, alors que le nickel n'atteint qu'un rendement maximum de 78 % à 400 °C (entrée 2, Tableau I-1).^[28] Le seul aspect limitant l'utilisation à grande échelle du ruthénium pour la méthanation réside dans le prix élevé de ce métal. Le nickel est donc privilégié pour un meilleur rapport qualité/prix. Cependant les catalyseurs au nickel souffrent tout de même d'un inconvénient environnemental associé à leur courte durée de vie. Des alternatives utilisant du fer ou du cobalt sont étudiées en parallèle. Le fer montre une bonne sélectivité de 87 % pour le méthane avec le meilleur système (Fe₂O₃) mais une conversion limitée à 67 % à 400 °C (entrée 3, Tableau I-1).^[29] Les catalyseurs au fer comme ceux au nickel ont une courte durée de vie, car ils sont sensibles au soufre souvent présent en impureté dans le CO₂ utilisé. Le cobalt, malgré une activité catalytique similaire à celle du nickel, a un coût bien trop élevé pour être utilisé dans la méthanation du CO₂ (entrée 4, Tableau I-1).^[30]

Tableau I-1 Systèmes catalytiques pour la méthanation du CO₂

$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$									
Entrée	Catalyseur	Type	T (°C)	P (bar)	Ratio (H ₂ /CO ₂)	Conv. (%)	Sélect. (%)	Année/Réf.	Prix du métal (\$/Kg) ^[31]
1	Ru/Al ₂ O ₃ Commercial	Hét.	350	1	5	93	100	2015/ ^[28]	8456
2	Ni/Al ₂ O ₃ Commercial	Hét.	400	1	5	81	98	2015/ ^[28]	12,15
3	Fe ₂ O ₃	Hét.	400	1	4	67	87	2018/ ^[29]	0.086
4	Co/Al ₂ O ₃	Hét.	400	3	4	78	96	2018/ ^[30]	38,33

4.2. Le monoxyde de carbone (CO)

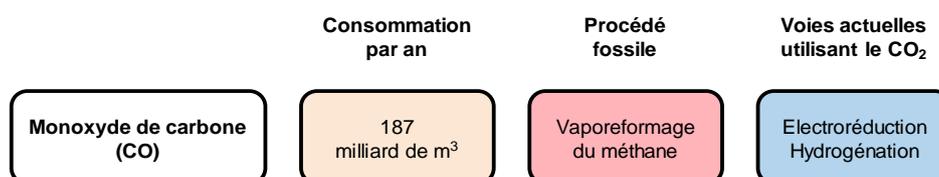


Figure I-15 Le Monoxyde de carbone (consommation mondiale de gaz de synthèse en 2016^[24])

Utilisation : Le CO en mélange avec du H₂ forme un mélange appelé gaz de synthèse. Jusqu'aux années 70, sous le nom de gaz de ville, celui-ci était utilisé pour le chauffage industriel ou domestique, aujourd'hui remplacé par le gaz naturel. En revanche, le gaz de synthèse est toujours utilisé comme matière première dans différents procédés chimiques de gros tonnage comme le procédé Cativa,^[32] permettant la production d'acide acétique, ou le procédé Fischer-Tropsch pour obtenir des hydrocarbures synthétiques à longues chaînes.^[33]

Production fossile : Le CO est coproduit avec de l'hydrogène (gaz de synthèse). Le processus standard pour la production du gaz de synthèse est le vaporeformage du méthane (ou *steam methane reforming* SMR, Figure I-16). La réaction SMR est généralement effectuée entre 850 et 900 °C et entre 10 et 30 bars sur un catalyseur au nickel. Le rapport naturel de H₂ vs CO produit est de 3:1.^[34]

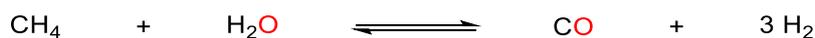


Figure I-16 Équation de formation du gaz de synthèse dans le procédé SMR

Pour accéder à différents ratios de H₂ vs CO permettant de s'adapter aux procédés en aval et d'éviter une séparation de gaz, il est intéressant d'utiliser le reformage autothermique (*autothermal reformer* ATR, Figure I-17). Pour obtenir un rapport H₂/CO de 1:1, le procédé fonctionnera avec un mélange de méthane, de dioxygène et de CO₂, et, pour obtenir un rapport de 2,5:1, un mélange de méthane, de dioxygène et de vapeur d'eau.^[34]

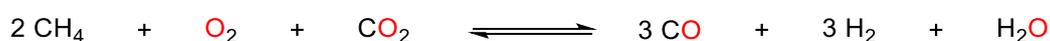


Figure I-17 Équation de formation du gaz de synthèse dans le procédé ATR

Production à partir du CO₂ : La chimie de synthèse actuelle repose beaucoup sur le gaz de synthèse et donc sur le CO, qui est par conséquent une des briques très intéressantes pour une économie provenant du CO₂. La production de CO directement à partir du CO₂ par électrochimie ou hydrogénation a été étudiée.

Electroréduction : Les éléments métalliques pouvant permettre cette réaction sont variés. Nous avons résumé, dans le Tableau I-2 ci-dessous, plusieurs systèmes avec des cathodes d'argent, d'or, de zinc, de plomb et de platine. Les sur-potentiels nécessaires à la réduction du CO₂ en CO (E° (vs ESH) = -0.53 V) sont très dépendants de facteurs expérimentaux tels que la nature de l'électrode, du catalyseur, de l'électrolyte et même de la concentration en CO₂ dissous. Une simple électrode d'argent permet d'obtenir une efficacité faradique de 90 % à un potentiel de -1,45 V (entrée 1, Tableau I-2).^[35] Le potentiel peut être abaissé à -1,14 V avec un métal noble comme l'or en conservant la même sélectivité (93 %, entrée 2, Tableau I-2).^[35] En utilisant des métaux plus disponibles comme le zinc ou le plomb, les sélectivités pour le monoxyde de carbone chutent (respectivement 79 % et 58 %, entrée 3 et 4, Tableau I-2). En revanche, des systèmes couplant une cathode de platine à un catalyseur homogène ou hétérogène permettent d'obtenir des performances comparables (entrées 5 à 8, Tableau I-2). Le meilleur de ces systèmes utilise un catalyseur au ruthénium et a permis d'obtenir une efficacité faradique de 96 % avec un potentiel de -1,20 V (entrée 5, Tableau I-2).^[36] L'électroréduction du CO₂ en CO est aujourd'hui une technologie très attrayante en raison de l'excellente efficacité faradique observée pour des électrodes métalliques simples.

Tableau I-2 Électroréduction du CO₂ en CO

		$\text{CO}_2 \xrightarrow{+ 2 e^-} \text{CO}$				
Entrée	Cathode (+ Catalyseur)	Electrolyte	E (V vs. ESH)	Densité de courant (mA.cm ⁻²)	FE (%)	Réf.
1	Ag	Eau/KHCO ₃	-1,45	5	90	[35]
2	Au	Eau/KHCO ₃	-1,14	5	93	[35]
3	Zn	Eau/KHCO ₃	-1,54	5	79	[37]
4	Pd	Eau/KHCO ₃	-1,00	nc	58	[38]
5	Pt + Ag	Acétonitrile/TEAP	-1,72	5	96	[39]
6	Pt + Ru	Acétonitrile/TBAPF ₆	-1,20	nc	95	[36]
7	Pt + Co	Acétonitrile/TBAPF ₆	-1,06	0,8 - 0,9	83	[40]
8	Pt + Fe	Acétonitrile/TBAPF ₆	-1,16	0,8 - 0,9	72	[40]

Hydrogénation : La réaction d'hydrogénation du CO₂ permettant d'obtenir du CO et de l'eau est la réaction inverse du gaz à l'eau (*reverse water gaz shift reaction RWGS* en anglais, cf. équation Tableau I-3). Cette réaction étant un équilibre, le principe de Le Chatelier fait que l'application de hautes pressions de CO₂ et de H₂ permet de le déplacer en faveur de la production de CO. Une seconde possibilité est l'utilisation de catalyseurs. Le premier catalyseur développé en 1989 par Inoue, à base de rhodium sur TiO₂, permet d'obtenir à une pression de 10 bar dans un réacteur en flux continu une faible production de 0,93 μmol de CO par gramme de catalyseur par seconde avec une très bonne sélectivité de 99 % (entrée 1, Tableau I-3).^[41] Un rapide développement a permis en 10 ans de multiplier par 10 cette vitesse de production avec un catalyseur moins onéreux et moins toxique composé de cuivre et conservant la sélectivité (entrée 2, Tableau I-3). Dans ce dernier exemple la réaction d'hydrogénation fonctionne à pression atmosphérique mais à plus haute température que précédemment (500 °C contre 300 °C). De plus, un ratio molaire d'hydrogène faible par rapport au CO₂ permet d'améliorer les performances d'un catalyseur peu sélectif lorsque le ratio H₂/CO₂ est égal à 1:1.^[42] Par la suite, les systèmes sont optimisés avec un ratio H₂/CO₂ égal à 1:1. Pour obtenir des résultats comparables avec ce ratio entre les réactifs et à pression atmosphérique l'utilisation de métaux plus onéreux comme le nickel ainsi que de plus hautes températures est nécessaire. En 2013, un catalyseur d'oxyde de nickel baptisé NiO/SBA-15 et un composé mixte nickel-cérium permettent l'hydrogénation du CO₂ avec des sélectivités parfaites ainsi que de bonnes conversions (respectivement 55 % et 45 % à 900 °C et 750 °C, entrées 3 et 4, Tableau I-3).^[43,44] En 2014, un catalyseur composé de lanthane et de zirconium supporté sur du platine permet à la réaction de fonctionner à 150 °C et d'obtenir une conversion de 40 % en conservant une sélectivité de 99 % (entrée 5, Tableau I-3).^[45] Enfin en utilisant des métaux moins nobles et moins toxiques avec un ratio H₂/CO₂ de 1:1 il est possible d'obtenir de

bonnes sélectivités, en 2019, plus de 99 % de sélectivité pour le CO avec un catalyseur au cuivre sur silice et, en 2015, 85 % avec un composé de nanoparticules d'oxyde de fer. Cependant dans les deux cas les taux de conversion sont faibles respectivement 18 % et 38 % (entrées 6 et 7, Tableau I-3).^[46,47]

Tableau I-3 Systèmes catalytiques pour l'hydrogénation du CO₂ en CO

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$							
Entrée	Catalyseur	T (°C)	P (bar)	Ratio (H ₂ /CO ₂)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	Année/Réf.
1	Rh/TiO ₂	300	10	1/1	nc	99	1989/ ^[41]
2	Cu/Al ₂ O ₃	500	1	1/9	60	100	2000/ ^[42]
3	NiO/SBA-15	900	1	1/1	55	100	2013/ ^[43]
4	Ni-CeO ₂	750	1	1/1	40	100	2013/ ^[44]
5	Pt/La-ZrO ₂	150	1	1/1	40	99	2014/ ^[45]
6	Fe-oxide NPs	600	1	1/1	38	85	2015/ ^[46]
7	CuSiO/CuO _x	500	1	1/1	18	>99	2019/ ^[47]

4.3. Le méthanol (MeOH)

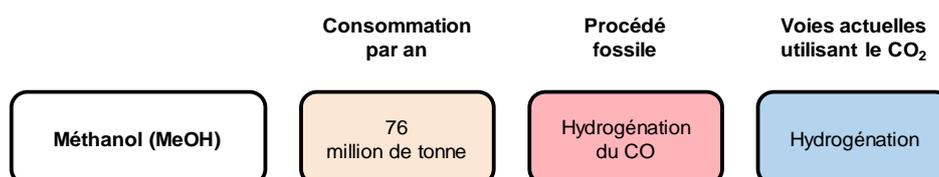


Figure I-18 Le méthanol (consommation mondiale de méthanol en 2017^[25])

Utilisation : Le méthanol est consommé principalement pour la production d'autres produits chimiques. Environ 40 % du méthanol est converti en formaldéhyde.^[48] Les 60 % restants sont transformés en de très nombreux produits chimiques (Figure I-19).^[49] Ils font partie des composants de divers plastiques, contreplaqués, peintures, explosifs, ou même textiles. Par exemple dans les années 90, les États-Unis ont transformé de grandes quantités de méthanol pour produire l'éther méthylique de tertio-butyle (MTBE) comme additif pour l'essence.^[50] Le MTBE a été retiré du marché aux États-Unis mais reste encore largement utilisé dans d'autres régions du monde. Plus récemment, le méthanol sert également dans la transestérification des huiles ou des triglycérides pour récupérer des espèces avec des chaînes plus courtes pouvant servir de biocarburant.^[51]

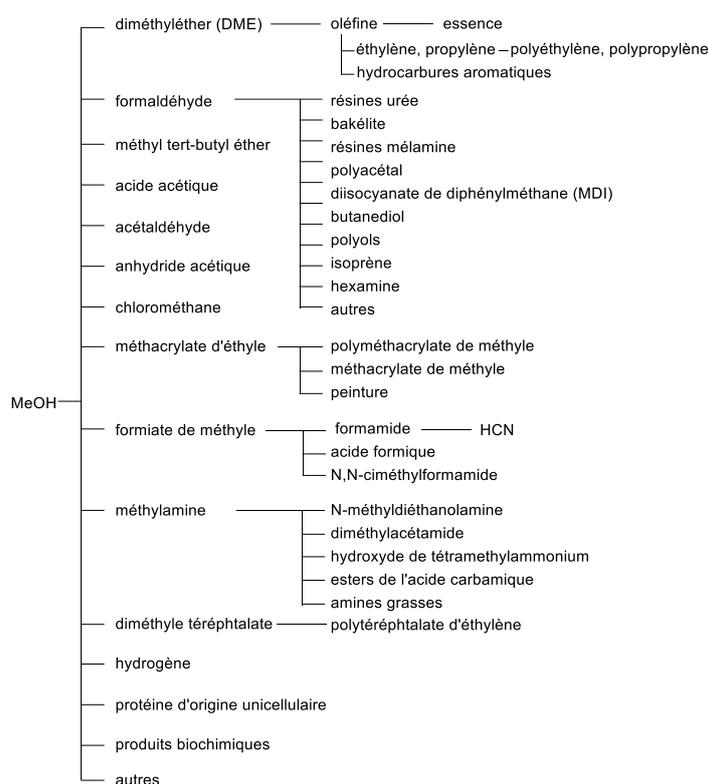


Figure I-19 Diversité des produits chimiques issus du méthanol^[49]

Production fossile : Le méthanol est principalement produit à partir du gaz de synthèse, qui contient un ratio H₂ vs CO variable et dans la plupart des cas une fraction de CO₂. La composition du gaz de synthèse, décrite par le nombre dit stœchiométrique (SN), influe fortement sur le rendement en méthanol.

$$SN = \frac{y_{H_2} - y_{CO_2}}{y_{CO} + y_{CO_2}}$$

où y est la concentration volumique en pourcentage

Un nombre stœchiométrique SN = 2 correspond à la stœchiométrie demandée pour la synthèse du méthanol. Le gaz de synthèse est produit par SMR (*steam methane reforming* ou vaporeformage du méthane) en ajustant la quantité de CO₂ présente ou par processus combiné entre SMR et ATR (*autothermal reformer* ou reformage autothermique) pour optimiser le ratio H₂ vs CO obtenu en vue d'un meilleur SN.

Le gaz de synthèse est ensuite converti en méthanol selon l'équation-bilan suivante dans des réacteurs haute pression (50–100 bar) à 200 et 300 °C en présence de catalyseur à base de cuivre, d'oxyde de zinc et d'alumine permettant une conversion d'environ 50 % du gaz entrant (Figure I-20). Le gaz de synthèse n'ayant pas réagi est recyclé après récupération par condensation des produits liquides (méthanol et eau). Le méthanol pur est ensuite séparé de l'eau dans une colonne de distillation.



Figure I-20 Équation de synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse

Production à partir du CO₂ : La synthèse de méthanol directement à partir du CO₂ et par hydrogénation uniquement va être envisagée dans ce paragraphe. En effet la formation du méthanol par une voie électrochimique nécessite une réduction à 6 électrons et 6 protons, et la littérature montre que cette réaction est limitée en termes de rendement et de sélectivité.^[52]

La transformation du CO₂ en méthanol a été étudiée de manière intensive avec des catalyseurs hétérogènes. Un large éventail de catalyseurs se sont révélés actifs, le plus souvent à base de cuivre et de zinc (entrées 1 à 5, Tableau I-4), les systèmes les plus communs étant supportés sur de la silice. Ces catalyseurs supportés sur de la silice ont fait l'objet d'un développement pilote en Islande appelé « *George Olah CO₂ to Renewable Methanol Plant* », en l'honneur du prix Nobel homonyme, qui a une capacité de production de plus de 5 millions de litres de méthanol par an. Des systèmes plus performants en terme de CO₂ converti ont été développés par la suite. Ces systèmes catalytiques comportent en plus du cuivre et du zinc, du zirconium avec ou sans oxyde de titane, mais la sélectivité reste limitée à cause d'une réaction secondaire produisant une espèce de degré d'oxydation intermédiaire, le monoxyde de carbone (respectivement 67 % et 44 %, entrées 2 et 3, Tableau I-4).^[53,54] Le catalyseur de Siwawut contenant de l'aluminium à la place du zirconium Cu-Zn-Al/SiO₂-TiO₂ permet la conversion de 21 % du CO₂ avec une très bonne sélectivité de 83 % pour le méthanol à 250 °C. A noter que ces performances sont inégalées à ce jour (entrée 4, Tableau I-4).^[55]

En catalyse homogène, les exemples sont moins nombreux. En 1993, Saito propose le premier système catalytique homogène, Ru₃(CO)₁₂ en présence de KI. Ce dernier permet de produire le méthanol avec une sélectivité faible de 28 % (entrée 5, Tableau I-4).^[56] Ensuite les améliorations ont été modérées, Klankermayer, en 2015, propose un complexe de ruthénium avec le ligand triphos (1,1,1-tris(diphénylphosphinométhyl)éthane) qui permet, à une température plus basse de 140 °C, d'obtenir un TON de 442 pour la formation de méthanol en présence d'un additif acide. Ce dernier exemple reste à ce jour le plus performant (entrée 7, Tableau I-4).^[57]

Tableau I-4 Systèmes catalytiques pour l'hydrogénation du CO₂ en MeOH

$\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}$								
Entrée	Catalyseur	Type	T (°C)	P (bar)	Ratio (H ₂ /CO ₂)	Conversion du CO ₂ (%)	Sélect. (%)	Année/Réf.
1	Cu-Zn/SiO ₂	Hét.	250	2	3/1	2	66	2001/ ^[58]
2	Cu/ZnO/ZrO ₂	Hét.	230	5	3/1	15	67	2016/ ^[53]
3	Cu-ZnO /TiO ₂ -ZrO ₂	Hét.	240	3	3/1	17	44	2015/ ^[54]
4	Cu-Zn-Al /SiO ₂ -TiO ₂	Hét.	250	1,5	3/1	21	83	2015/ ^[55]
5	Ru ₃ (CO) ₁₂ -KI	Hom.	240	80	3/1	55	28	1993/ ^[56]
6	triphosRu(TMM)	Hom.	140	80	3/1	TON=442	nc	2015/ ^[57]

4.4. L'acide formique (HCOOH)

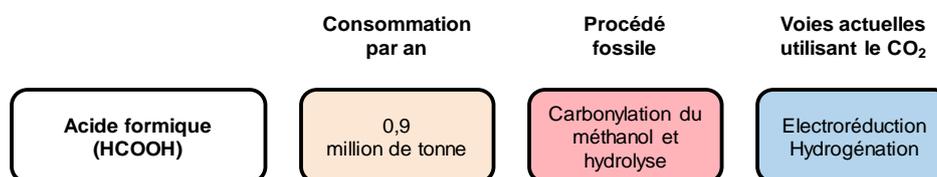


Figure I-21 L'acide formique (consommation mondiale d'acide formique en 2017^[26])

Utilisation : L'acide formique ou acide méthanoïque est utilisé principalement dans la conservation alimentaire, le tannage du cuir ou comme détartrant.^[59,60] Plus récemment, il a permis de lutter contre le varroa en apiculture.^[61] En biologie, il est exploité comme traceur biologique afin de détecter un empoisonnement au méthanol. Enfin, il est l'une des alternatives intéressantes pour le stockage de l'hydrogène. En effet, l'acide formique contient 53 g/L d'hydrogène à température et pression ambiante, ce qui est deux fois la capacité de l'hydrogène comprimé à plus de 300 bars.

Production fossile : L'acide formique est principalement produit par la carbonylation du méthanol par le monoxyde de carbone (d'origine fossile : voir production du monoxyde de carbone précédemment traitée) puis hydrolyse du formiate de méthyle (Figure I-22).

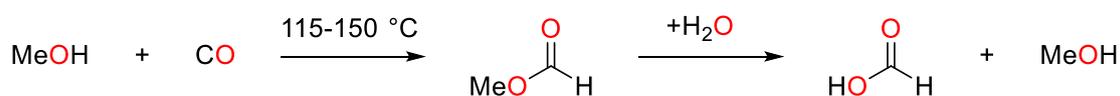


Figure I-22 Production fossile d'acide formique

Production à partir du CO₂ : La synthèse directe d'acide formique à partir du CO₂ a été étudiée aussi bien par électroréduction que par hydrogénation. La réduction par les hydrosilanes et les hydroboranes ne sera pas évoquée ici puisque nous nous intéressons à des voies facilement industrialisables.^[62,63]

Les premiers balbutiements de l'électroréduction du CO₂ en acide formique datent de 1870 et les améliorations ont été constantes jusqu'à aujourd'hui.^[64] Le tableau suivant regroupe des exemples des cathodes les plus performantes de la littérature (Tableau I-5). Les métaux permettant d'effectuer cette transformation sont le cuivre, le titane, le plomb, l'or, l'étain et l'alliage ruthénium-palladium. Nous allons présenter ces systèmes suivant l'ordre croissant des sur-potentiels nécessaires à la réduction du CO₂ en acide formique ou formate (E° (vs ESH) = -0.61 V). Une cathode de cuivre présente une bonne sélectivité de 81,5 % mais avec un sur-potential très important de plus de 2 V synonyme de dépense énergétique importante (entrée 1, Tableau I-5).^[65] Avec des sur-potentiels bien moindres de l'ordre de 1 V, le titane et le plomb sont des métaux performants pour cette électroréduction avec des sélectivités supérieures à 95 % et pour le plomb une très bonne densité de courant synonyme d'une bonne cinétique de réaction (entrées 2 et 3, Tableau I-5).^[66,67] Avec une cathode composée d'or la réaction d'électroréduction n'est pas du tout sélective avec une FE égale à 6 % (entrée 4, Tableau I-5).^[68] Alors qu'avec le même sur-potential l'étain permet d'obtenir une FE de 92 % et une densité de courant importante de 163 mA.cm⁻² (entrée 5, Tableau I-5).^[69] Enfin même s'il ne peut être envisagé industriellement du fait de son coût, l'alliage ruthénium-palladium est le meilleur compromis entre sur-potential, sélectivité et densité de courant. (respectivement 0,5 V, 90 % et 80 mA.cm⁻², entrées 6, Tableau I-5).^[70] De plus l'électroréduction du CO₂ en acide formique ou formate est facilement industrialisable comme détaillé par Agarwal dans son article de 2011.^[71] Cela représente donc une voie mature pour former de l'acide formique renouvelable.

Tableau I-5 Électroréduction du CO₂ en HCOOH ou formate

		$\text{CO}_2 \xrightarrow{+ 2 e^- + 2 H^+} \text{HCOOH}$				
Entrée	Cathode Catalyseur	Electrolyte	E (V vs. ESH)	Densité de courant (mA.cm ⁻²)	FE (%)	Réf.
1	Cu	Eau/NaSO ₄ /Na ₂ CO ₃	-3,3	20	81,5	[65]
2	Ti	Méthanol/KHCO ₃	-1,6	5	95,1	[66]
3	Pb	Eau/NaSO ₄	-1,6	115	100	[67]
4	Au	Eau/KHCO ₃	-1,4	41	6	[68]
5	Sn	Eau/KHCO ₃	-1,4	163	92	[69]
6	Ru-Pd	Eau/KHCO ₃	-1,1	80	90	[70]

Pour l'hydrogénation du CO₂ en acide formique ou en ion formate, Inoue a été l'un des pionniers. Dès 1976, il décrit le premier résultat avec différents complexes du groupe VIII. Il a réussi en outre à atteindre un TON de 87 avec un complexe de ruthénium ((PPh₃)₄RuH₂).^[72]

Dès lors les améliorations des systèmes catalytiques ont été très rapides. Nous présentons un échantillon de systèmes catalytiques homogènes ou supportés de la littérature dans le Tableau I-6. Nous n'avons pas ici la sélectivité de chaque catalyseur, mais dans les faits, l'hydrogénation du CO₂ en acide formique n'est pas parfaitement sélective. En effet, il est observé, comme avec les systèmes précédents, soit du monoxyde de carbone, soit du méthanol et/ou du méthane. Sur cette réaction d'hydrogénation en acide formique, l'optimisation a été minutieuse à la fois sur le choix de la polarité des solvants améliorant de ce fait la solvation des deux gaz en présence. Des additifs, amines tertiaires, bicarbonates ou hydroxydes, permettent de solubiliser le CO₂. En outre, les performances sont améliorées sous forte pression, en accord avec le principe de Le Chatelier.

En optimisant un catalyseur composé d'un métal noble, Nozaki décrit le système le plus performant actuellement avec un TON de 3 500 000 dans un mélange de solvant eau/THF (50 :1) en présence d'hydroxyde de potassium (entrée 2, Tableau I-6).^[73] Les efforts effectués pour remplacer les métaux nobles ont permis la découverte de complexes de fer et de cobalt capables d'hydrogéner les bicarbonates avec des TON égaux à 610 et 3900 (entrée 3 et 4, Tableau I-6).^[74,75] Par la suite Hazari et Bernskoetter ont obtenu en 2015 un complexe de fer optimisé permettant un TON de 59880 pour l'hydrogénation du CO₂ gazeux (entrée 5, Tableau I-6).^[76] Il est intéressant de noter que des catalyseurs au nickel sont aussi actifs et permettent l'hydrogénation du CO₂ gazeux en acide formique avec un bon TON de 4400 (entrée 6, Tableau I-6).^[77] Enfin, des complexes de ruthénium supportés sur de la silice ont été employés pour une meilleure facilité de recyclage du catalyseur et ont permis d'obtenir un TON encourageant de 1384 (entrée 7, Tableau I-6).^[78] L'acide formique peut donc être produit de façon efficace et renouvelable à

partir du CO₂, par hydrogénation ou électroréduction. Cela en fait peut-être un jalon important vers la synthèse indirecte de produits chimiques à partir du CO₂.

Tableau I-6 Systèmes catalytiques pour l'hydrogénation du CO₂ ou carbonate en HCOOH ou formate

Entrée	Catalyseur	Solvant	Additif(s)	Pression (H ₂ /CO ₂) (bar)	T (°C)	TON	Réf.
1	(PPh ₃) ₄ RuH ₂	C ₆ H ₆	Et ₃ N/H ₂ O	25/25	TA	87	[72]
2	PNP-IrH ₃	H ₂ O/THF	KOH	29/29	120	3,5 M	[73]
3	Fe(BF ₄) ₂ /PP3	MeOH	NaHCO ₃	6/0	120	610	[74]
4	Co(BF ₄) ₂ /PP3	MeOH	NaHCO ₃	6/0	80	3900	[75]
5	(PN ^{Me} P ^{iPr})Fe(BH ₄)(CO)(H)	THF	DBU/LiOTf	35/35	80	59880	[76]
6	NiCl ₂ (dcpe)	DMSO	DBU	40/160	50	4400	[77]
7	Si-(CH ₂) ₃ NH((CH ₂) ₃ CH ₃)-Ru	EtOH	PPh ₃ /Et ₃ N	39/117	80	1384	[78]

5. Présentation des objectifs de la thèse

Notre société s'est considérablement développée grâce à l'utilisation des ressources fossiles, cependant cela nous amène aujourd'hui à l'apparition d'un paradoxe entre l'usage de ces ressources fossiles et leur pénurie. De plus, l'utilisation de ces ressources, dans le domaine de l'énergie ou de l'industrie chimique, provoque un dérèglement du cycle naturel du carbone par le stockage dans l'atmosphère d'un CO₂ anthropogénique. Pendant la phase de transition entre ressources fossiles et ressources renouvelables, les défis apparaissent d'eux-mêmes, il est nécessaire de capter ce CO₂ et de le stocker pour une solution à court terme ou bien de le valoriser pour une solution à plus long terme.

L'étude de l'éventail des produits accessibles à partir du CO₂ a mis en exergue que les molécules C1 avaient un rôle fondamental. Nous avons pu montrer dans cette introduction qu'il existe des recherches avancées permettant de produire à partir du CO₂ certaines molécules C1 : CH₄, CO, MeOH et HCOOH. Ces voies sont résumées par les flèches en bleu dans la Figure I-23. *A contrario*, nous avons observé qu'il y avait peu d'exemples pour connecter ces molécules entre elles. Au cours de ces trois ans de thèse, nous avons proposé trois solutions pour remédier à ce manque, permettant de connecter différentes molécules C1 (flèches vertes dans la Figure I-23). Le chapitre II propose de partir de l'acide formique comme intermédiaire liquide dérivé du CO₂ pour fournir sélectivement du CO pur (cycle du haut Figure I-23) : nous présenterons un concept de « *liquid chemical looping* » (LCL) dans des conditions douces pour la production de CO sélective à partir de l'acide formique. Le chapitre III propose une alternative à la synthèse de méthanol directement à partir de CO₂ en utilisant la dismutation de dérivés silylés de l'acide formique. Nous montrerons que ces dérivés permettent de supprimer les limitations de la dismutation de l'acide formique et donneront la preuve de concept qu'ils peuvent être recyclables (cycle du milieu Figure I-23). Le chapitre IV fournira une solution supplémentaire afin d'obtenir du méthane à partir de méthanol (cycle du bas Figure I-23).

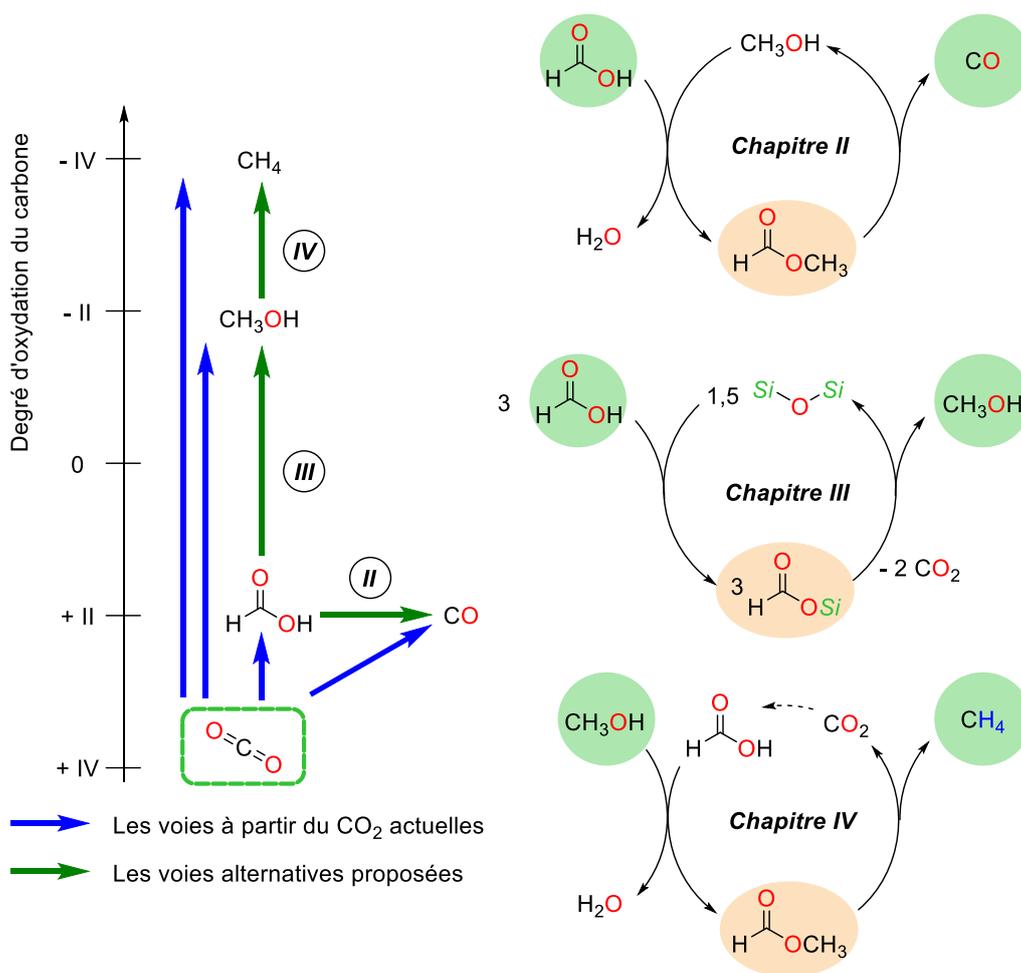


Figure I-23 Intégration des voies alternatives proposées par rapport aux voies existantes

Enfin nous nous sommes rendu compte que les connaissances acquises lors de cet engouement environnemental pour trouver des solutions à l'augmentation des émissions de CO_2 pouvaient être utiles à d'autres enjeux et qu'il était possible de valoriser ces connaissances. Ainsi le dernier chapitre portera sur un exemple de transposition de ces connaissances, plus particulièrement celles sur l'activation du CO_2 par des catalyseurs organiques (ou leurs sels alcalins) permettant d'aboutir à la synthèse à économie d'atome d'isourées en partant des carbodiimides (Figure I-24).

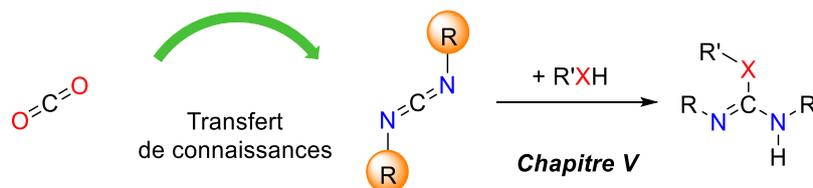


Figure I-24 Présentation du Chapitre V

6. Références

- [1] <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>, consulté le 15/03/2019.
- [2] <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>, consulté le 28/04/2019.
- [3] <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-renouvelables/chimie-biosourcee>, consulté le 12/04/2019.
- [4] <http://www.energie.sia-partners.com/20160121/le-bas-prix-du-gaz-americain-met-il-en-peril-la-petrochimie-europeenne>, consulté le 02/01/2019.
- [5] http://www.cima.ualg.pt/piloto/UVED_Geochimie/UVED/site/html/2/2-3/2-3-1/2-3-1-3.html, consulté le 06/01/2019.
- [6] <https://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/>, consulté le 25/04/2019.
- [7] Fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, *Phys. Sci. basis* **2013**.
- [8] www.les-crises.fr, consulté le 05/04/2019.
- [9] E. Huffer, https://www.energethique.com/climat/captage_co2.htm, consulté le 05/04/2019.
- [10] L. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Fuel* **2013**, *108*, 112–130.
- [11] <https://www.brgm.fr/activites/stockage-geologique-co2/stockage-geologique-co2>, consulté le 06/04/2019.
- [12] Y. Higuchi, T. Yagi, N. Yasuoka, *Structure* **1997**, *5*, 1671–1680.
- [13] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15729–15735.
- [14] D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 767–776.
- [15] P. D. Tran, V. Artero, M. Fontecave, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 727–747.
- [16] M. Sandroni, R. Gueret, K. D. Wegner, P. Reiss, J. Fortage, D. Aldakov, M.-N. Collomb, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1752–1761.
- [17] W.-N. Wang, W.-J. An, B. Ramalingam, S. Mukherjee, D. M. Niedzwiedzki, S. Gangopadhyay, P. Biswas, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11276–11281.
- [18] K. Miyamoto, *Renewable Biological Systems for Alternative Sustainable Energy Production*, Osaka, **1997**.
- [19] A. Prajapati, M. R. Singh, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 5993–6003.
- [20] <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/valorisation-chimique-co2-etat-lieux-2014-rapport-final.pdf>, consulté le 22/02/2019.
- [21] P. T. Anastas, J. C. Warner, in *Oxford Univ. Press*, Oxford, **1998**, p. 135.
- [22] X. Chang, T. Wang, J. Gong, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 2177–2196.
- [23] www.statista.com, consulté le 08/02/2019.
- [24] globalsyngas.org, consulté le 08/02/2019.
- [25] globuc.com, consulté le 08/02/2019.
- [26] mordorintelligence.com, consulté le 08/02/2019.
- [27] G. D. Cusumano, C. C. Harriman, *US Pat.*, **2010**, 20100063343.
- [28] G. Garbarino, D. Bellotti, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 9171–9182.
- [29] J. Kirchner, J. K. Anolleck, H. Lösch, S. Kureti, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *223*, 47–59.
- [30] W. Li, X. Nie, X. Jiang, A. Zhang, F. Ding, M. Liu, Z. Liu, X. Guo, C. Song, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *220*, 397–408.

- [31] <https://investir.lesechos.fr>, consulté le 01/06/2019.
- [32] J. H. Jones, *Platin. Met. Rev.* **2000**, *44*, 94–105.
- [33] R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch Synthesis*, **1984**.
- [34] I. Dybkjaer, *Fuel Process. Technol.* **1995**, *42*, 85–107.
- [35] Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 1695–1698.
- [36] C. W. Machan, M. D. Sampson, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8564–8571.
- [37] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1833–1839.
- [38] S. Nakagawa, A. Kudo, M. Azuma, T. Sakata, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *308*, 339–343.
- [39] Y. Tomita, S. Teruya, O. Koga, Y. Hori, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4164.
- [40] C. Cometto, L. Chen, P.-K. Lo, Z. Guo, K.-C. Lau, E. Anxolabéhère-Mallart, C. Fave, T.-C. Lau, M. Robert, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3411–3417.
- [41] T. Inoue, T. Iizuka, K. Tanabe, *Appl. Catal.* **1989**, *46*, 1–9.
- [42] C.-S. Chen, W.-H. Cheng, S. Lin, *Catal. Letters* **2000**, *68*, 45–48.
- [43] B. Lu, K. Kawamoto, *J. Environ. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 300–309.
- [44] L. Wang, H. Liu, Y. Liu, Y. Chen, S. Yang, *J. Rare Earths* **2013**, *31*, 969–974.
- [45] K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Nogami, R. Manabe, S. Ogo, Y. Sekine, *Catal. Today* **2014**, *232*, 27–32.
- [46] D. H. Kim, S. W. Han, H. S. Yoon, Y. D. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *23*, 67–71.
- [47] Y. Yu, R. Jin, J. Easa, W. Lu, M. Yang, X. Liu, Y. Xing, Z. Shi, *Chem. Commun.* **2019**, 4178–4181.
- [48] <http://www.societechimiquedefrance.fr/methanol.html>, consulté le 29/05/219.
- [49] G. A. Olah, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636–2639.
- [50] E. V. Anderson, *Chem. Eng. News* **1993**, *71*, 9–15.
- [51] A. Demirbas, *Energy Convers. Manag.* **2008**, *49*, 125–130.
- [52] F. N. Al-Rowaili, A. Jamal, M. S. Ba Shammakh, A. Rana, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 15895–15914.
- [53] X. Dong, F. Li, N. Zhao, F. Xiao, J. Wang, Y. Tan, *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *191*, 8–17.
- [54] J. Xiao, D. Mao, X. Guo, J. Yu, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *338*, 146–153.
- [55] J. Siwawut, P. Namkhang, P. Kongkachuichay, *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38*, 2153–2160.
- [56] K. Tominaga, Y. Sasaki, M. Kawai, T. Watanabe, M. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 629.
- [57] S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinski, K. M. Thenert, J. Kothe, T. vom Stein, U. Englert, M. Hölscher, J. Klankermayer, et al., *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 693–704.
- [58] J. Toyir, P. R. de la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs, *Appl. Catal. B Environ.* **2001**, *29*, 207–215.
- [59] J. Hietala, A. Vuori, P. Johnsson, I. Pollari, W. Reutemann, H. Kieczka, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2016**, 1–22.
- [60] <http://www.intermediates.basf.com/chemicals/formic-acid/cleaning>, consulté le 05/04/2019.
- [61] M. Eguaras, M. Del Hoyo, M. A. Palacio, S. Ruffinengo, E. L. Bedascarrasbure, *J. Vet. Med. Ser. B* **2008**, *48*, 11–14.
- [62] F. J. Fernández-Alvarez, A. M. Aitani, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 611–624.
- [63] C. C. Chong, R. Kinjo, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3238–3259.
- [64] M. E. Royer, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1870**, *70*, 731.

- [65] K. S. Udupa, G. S. Subramanian, H. V. K. Udupa, *Electrochim. Acta* **1971**, *16*, 1593–1598.
- [66] X. Lu, D. Y. C. Leung, H. Wang, M. K. H. Leung, J. Xuan, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 836–849.
- [67] M. N. Mahmood, D. Mashedier, C. J. Harty, *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 1159–1170.
- [68] H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda, K. Imai, M. Maeda, K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2459–2462.
- [69] K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *391*, 141–147.
- [70] N. Furuya, T. Yamazaki, M. Shibata, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *431*, 39–41.
- [71] A. S. Agarwal, Y. Zhai, D. Hill, N. Sridhar, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1301–1310.
- [72] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, *5*, 863–864.
- [73] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168–14169.
- [74] C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurenczy, M. Beller, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 9777–9780.
- [75] C. Federsel, C. Ziebart, R. Jackstell, W. Baumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 72–75.
- [76] Y. Zhang, A. D. MacIntosh, J. L. Wong, E. A. Bielinski, P. G. Williard, B. Q. Mercado, N. Hazari, W. H. Bernskoetter, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4291–4299.
- [77] C.-C. Tai, T. Chang, B. Roller, P. G. Jessop, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7340–7341.
- [78] Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu, X. Zheng, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 643–646.

Chapitre II : L'acide formique comme vecteur de monoxyde de carbone

1. Introduction

Dans la gamme des procédés industriels, le monoxyde de carbone (CO) est une source commune de carbone, comme nous avons pu le développer dans l'introduction générale par la mention du procédé Fischer Tropsch ou du procédé Mond par exemple. Cependant, le CO est produit de manière industrielle à partir de sources fossiles, le plus souvent par vaporeformage du méthane (*cf.* introduction générale) ou à partir de composés non-C1, comme par la gazéification de charbon ou de coke (procédé Shell ou procédé Texaco). Ces procédés conduisent à la production d'un mélange de gaz ainsi que de sous-produits en raison de multiples réactions secondaires en raison des températures élevées. Les mélanges réactionnels résultant de ses procédés subissent diverses étapes de purification énergivores afin d'obtenir du CO pur.

Le défi actuel est de produire du CO à partir d'une source renouvelable telle que le CO₂ ou les déchets de biomasse. Les stratégies de production les plus matures directement à partir du CO₂ ont été détaillées dans l'introduction générale, nous pouvons citer l'électroréduction du CO₂ ou bien la réaction du gaz à l'eau inverse (« *reverse water gas shift* » RWGS). Une alternative développée aujourd'hui en parallèle est d'utiliser un dérivé de la chimie du CO₂ comme intermédiaire, cela apporte une voie d'accès indirecte au CO à partir du CO₂ permettant de faire face aux problèmes de sélectivités détaillés auparavant. Le plus simple des substituts du CO dérivé du CO₂ est l'acide formique. Ce dernier est un des candidats les plus étudiés depuis une centaine d'années.^[1-5] Effectivement, d'après l'état de l'art développé dans l'introduction générale, il peut être produit par hydrogénation du CO₂ ou électroréduction du CO₂ (Figure II-1). Ces procédés sont actuellement viables techniquement et économiquement. De plus les avantages de l'acide formique proviennent aussi de ses propriétés physiques. Il est liquide à température ambiante (moyen de stockage liquide) et présente un pourcentage élevé de CO (61 % en masse), ce qui peut être comparé au seul moyen de stockage existant (la bouteille haute pression), limité à maximum 20 % en masse de CO.

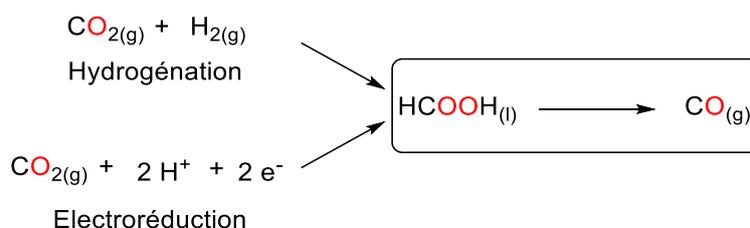
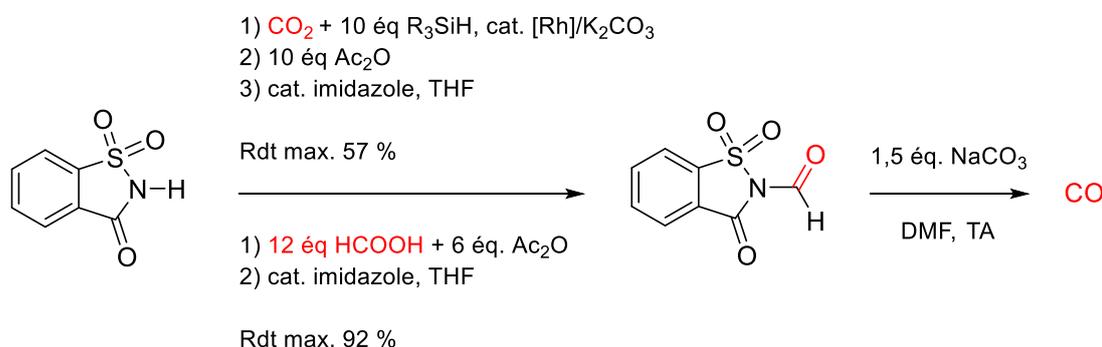


Figure II-1 Utilisation de l'acide formique comme intermédiaire entre le CO₂ et le CO

Par la suite d'autres substitués ont été reportés dans la littérature. Fleischer propose en 2015 un substitut de CO recyclable formé à partir de CO₂ comme décrit dans la Figure II-2.^[6] Suivi très rapidement par le groupe de Skrydstrup en 2016, qui propose deux substitués solides de CO, eux aussi pouvant être synthétisés à partir du CO₂ comme décrit ci-dessous (Figure II-2).^[7] Les voies de synthèse de ces substitués décrites ci-dessous sont réalisées dans des conditions dures. Donc, le substitut le plus intéressant reste tout de même l'acide formique. Nous allons nous efforcer de développer une méthode catalytique sélective et peu énergivore de l'acide formique.

Fleischer *et al.*



Skrydstrup *et al.*

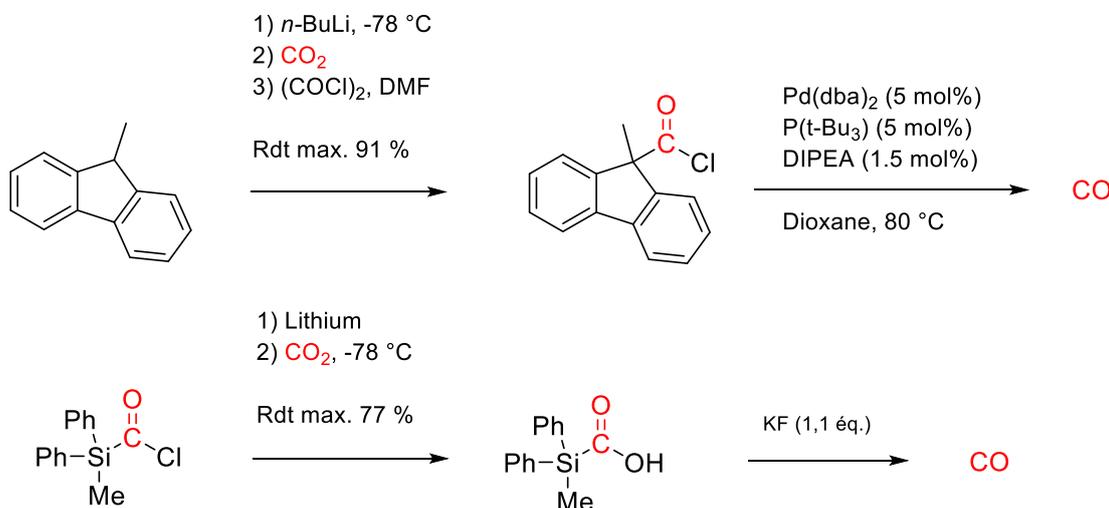


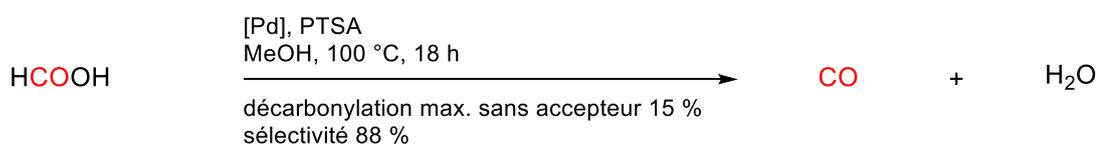
Figure II-2 État de l'art des substitués de monoxyde de carbone synthétisé à partir du CO₂

2. État de l'art sur la décarbonylation de l'acide formique

Les méthodes pour décarbonyler l'acide formique utilisent très souvent, depuis le début des années 1900, une quantité stœchiométrique d'acide sulfurique ou phosphorique^[1,3] ou une température élevée.^[2] Ces conditions de réaction conviennent à une échelle de laboratoire mais pas à une production

industrielle du CO. D'autres procédés sont catalytiques, cependant ils utilisent des métaux nobles et/ou des hautes températures. Par exemple à base de palladium, le système le plus performant a été reporté très récemment par le groupe de Beller. Il permet d'obtenir une sélectivité de 88 % mais une conversion de seulement 15 % sans accepteur (Figure II-3).^[5] Un autre système compétitif utilise des zéolites en quantité catalytique, permettant une décarbonylation de l'acide formique, avec une conversion maximale de 76 % et un TOF de 39 h⁻¹ mais dans des conditions de température élevée et aucune preuve de sélectivité n'a été reportée.^[4]

Beller *et al.*



Pale *et al.*

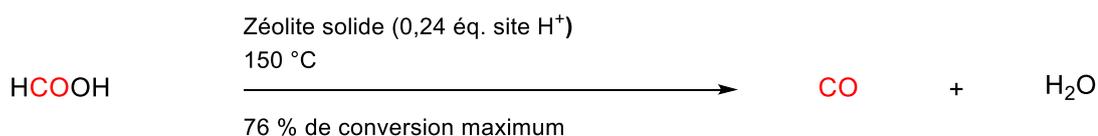


Figure II-3 État de l'art de décarbonylation de l'acide formique

Malgré les efforts d'optimisation, ces processus ne sont pas complètement sélectifs, ceci est en majorité à cause d'un chemin secondaire, celui de la déshydrogénation décrite ci-dessous (Figure II-4). Cela est conforté par l'étude thermodynamique, la déshydrogénation affiche un bilan énergétique ($\Delta_r G_{DH}^0 = -32.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K) plus favorable que la décarbonylation ciblée ($\Delta_r G_{DC}^0 = -12.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K). Ces obstacles énergétiques ont été confirmés avec le système catalytique le plus performant de Beller *et al.*^[5], où persiste une génération concomitante d'au moins 10% de CO₂ et de H₂ avec le CO. La question scientifique à laquelle nous souhaitons répondre est de trouver un procédé peu énergivore, efficace et parfaitement sélectif pour la transformation de l'acide formique en CO.

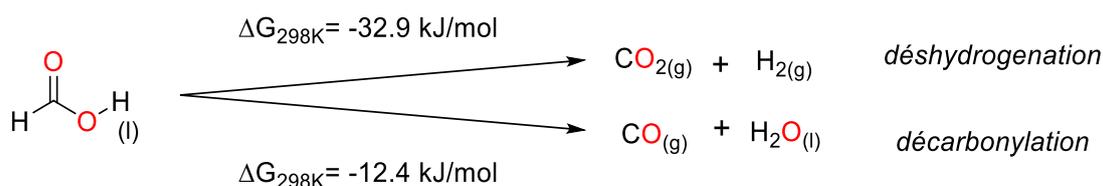


Figure II-4 Chemins réactionnels compétitifs à partir de l'acide formique

3. Concept de *Liquid Chemical Looping* (LCL)

Pour construire un système catalytique sélectif dans des conditions de réactions douces, il était tout d'abord nécessaire d'éviter la voie de déshydrogénation. Nous devons former une paire libre sur le carbone lors de la coupure de la liaison C–H de l'acide formique. Ceci impose l'abstraction de l'hydrogène H' de l'acide formique, en lui conférant un caractère de proton et donc en utilisant une base (Figure II-5). Malheureusement, l'hydrogène H'' est abstrait en premier par une telle base, car il possède un pKa plus faible que H', $pK_{a_{\text{THF,H''}}} = 26,3$ vs $pK_{a_{\text{THF,H'}}} = 31,3^{[8]}$ et ce qui ne permet pas d'obtenir la réactivité recherchée. Pour contrer ce problème, il est nécessaire que ce proton acide soit remplacé par un autre groupement. Nous proposons donc une boucle chimique liquide (LCL, « *liquide chemical looping* ») permettant d'utiliser un intermédiaire liquide, le formiate d'alkyle (FA), qui va être décarbonylé à la place de l'acide formique (Figure II-5). Cette décarbonylation du FA va générer un l'alcool. L'alcool correspondant va permettre, en présence d'acide formique, de régénérer le FA et ainsi de fermer la boucle chimique uniquement avec des espèces liquides faciles à manipuler. Dans ce cas nous avons formellement supprimé le proton acide H'' en remplaçant le groupement –OH'' par un groupe –Oalkyle juste avant l'étape de décarbonylation.

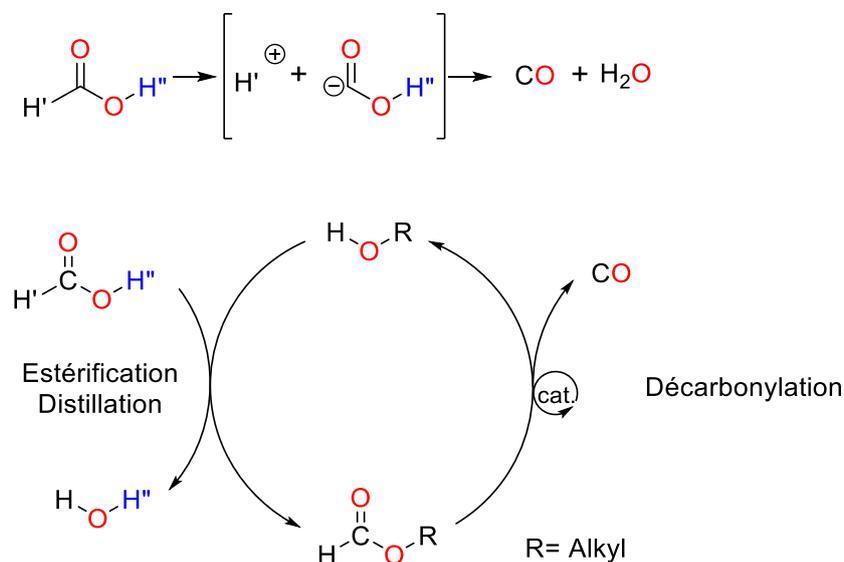


Figure II-5 Concept de boucle chimique liquide

Nous nous mettons au défi d'optimiser ce LCL dans des conditions douces : température modérée (< 75 °C), nulle ou très faible charge catalytique, pas de métal de transition et bonne stabilité du catalyseur. La première étape que nous avons étudiée est la décarbonylation des formiates d'alkyles et la deuxième l'estérification de l'acide formique.

4. Étude de la décarbonylation des formiates d'alkyles

4.1. État de l'art sur la décarbonylation des formiates d'alkyle

L'état de l'art concernant la décarbonylation des FA décrit deux stratégies. La plus classique utilise un catalyseur métallique, afin de permettre l'addition oxydante du métal dans la liaison C-H et de permettre par élimination réductrice, de former le CO et l'alcool (équation (I), Figure II-6).^[9] Les métaux permettant cette transformation sont multiples : le cuivre,^[10] le ruthénium,^[11] le rhodium,^[12] l'osmium,^[13] et le palladium.^[14] La deuxième stratégie utilise une base comme catalyseur (guanidine^[15], amine ou phosphine),^[16] cette base venant déprotoner l'hydrogène H' pour générer une espèce anionique, qui va elle-même libérer le CO et l'alcool correspondant (équation (II), Figure II-6). Cependant, toutes ces réactions de décarbonylation des FA sans accepteur de CO sont réalisées à haute température supérieure ou égale à 140 °C.

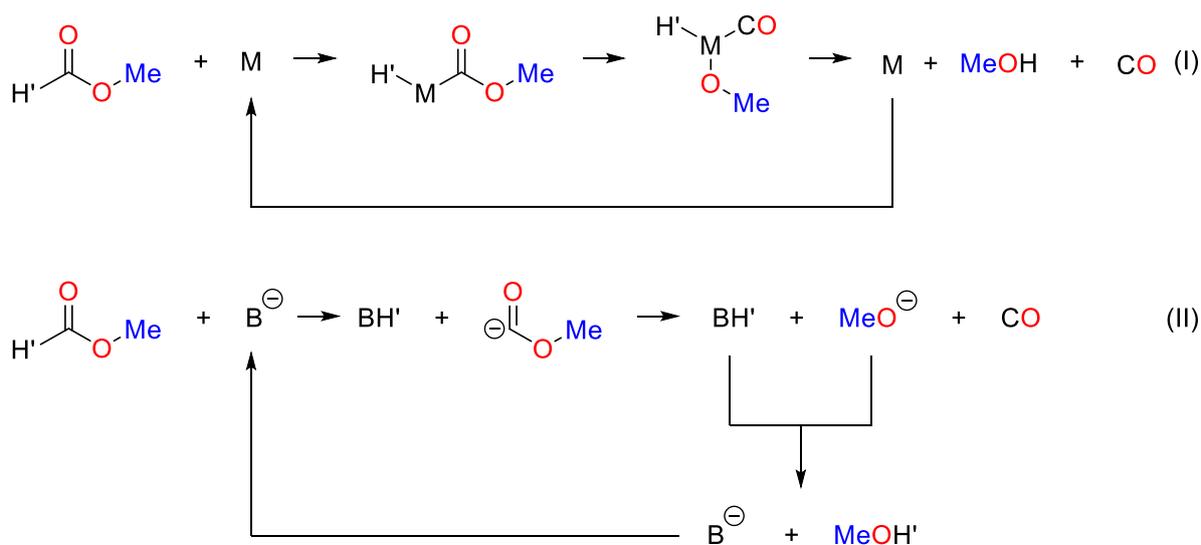


Figure II-6 Différentes stratégies de décomposition du formiate de méthyle

Nous avons proposé, dans le concept du *LCL*, de partir sur la stratégie basique. Nous allons dans un premier temps comparer les catalyseurs basiques de la littérature. Pour cela nous avons réitéré les expériences de la littérature en fixant des conditions réactionnelles identiques. Nous avons choisi comme substrat test le formiate de méthyle (FM), comme solvant le DMF et la température de réaction égale à 190 °C (Tableau II-1). Après 20 h à 190 °C, le FM a été décomposé avec un rendement de 46 % et 59 % respectivement par la tricyclohexylphosphine et la triéthylamine, selon les spectres RMN ¹H des bruts réactionnels. Lorsque nous avons utilisé la guanidine, le rendement a atteint cette fois-ci 95 % en 20 h à 90 °C. Le brevet numéro EP0115387B1 de 1984 utilise un additif avec la guanidine : un époxyde.

Dans notre cas, lors de l'utilisation de cet additif l'activité catalytique est bien meilleure, en seulement 4 h le rendement atteint les 97 % pour la décarbonylation. Nous supposons que le catalyseur actif (lorsque l'époxyde est utilisé en présence de guanidine) est l'alcoolate généré par l'ouverture de l'époxyde stabilisé par la guanidine (Figure II-7). L'ouverture de l'époxyde se produit à température élevée, ce qui a été démontré récemment par des études mécanistiques de la polymérisation de l'oxyde de propylène.^[17]

Tableau II-1 État de l'art des catalyseurs organiques pour la décarbonylation du FM^[a]

$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{Me} \xrightarrow[\text{DMF, T = 190 }^\circ\text{C}]{\text{Cat. (5 mol\%)}} \text{CO} + \text{MeOH}$				
Entrée	Réactif	Catalyseur	Temps de réaction (h)	Conversion (%) ^[b]
1		None	20	<5
2		PCy ₃	20	46
3	MeOCOH	Et ₃ N	20	59
4		DBU	4 (20)	7 (95)
5		DBU + oxyde de propylène	4	97

[a] Conditions réactionnelles: 1 mmol FM, 50 μmol de catalyseur (5 mol%), 500 μL DMF, 190°C.

[b] Déterminé by RMN ¹H du brut réactionnel.

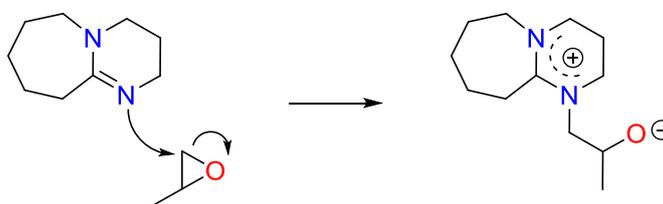


Figure II-7 Intermédiaire catalytique proposé

4.2. Étude de la réactivité des alcoolates pour la décarbonylation des formiates d'alkyles

4.2.1. Étendue des catalyseurs et des substrats

Le dernier résultat supposant la formation d'un intermédiaire catalytique de type alcoolate, nous avons donc décidé de tester directement les alcoolates en tant que catalyseurs. Nous choisissons de commencer notre étude par le méthanolate de potassium. De manière inattendue, la réaction commence

sans chauffage et après seulement 3 heures à 19 °C dans le DMF, le FM est décomposé avec un rendement de 56 % en MeOH, d'après le spectre RMN ¹H du brut réactionnel (tube RMN scellé par un bouchon Young, entrée 2, Tableau II-2). Ce résultat représente le premier exemple catalytique de décarbonylation de FM sans métaux nobles, sans accepteur de CO et à température ambiante.

Tout d'abord, compte tenu de la réactivité observée dans le DMF, nous avons examiné les effets du solvant. La réaction est sensible au choix du solvant. L'activité catalytique est bonne dans un solvant polaire, aprotique et dissociatif tel que le DMF et la NMP, donnant les rendements respectifs 56 % et 58 % en 3 h à 19 °C (entrées 1 et 2, Tableau II-2). Dans des solvants polaires et aprotiques mais moins dissociatifs comme le THF ou l'éther, l'activité baisse, passant respectivement à 35 % et 20 % en 3 h à 19 °C (entrées 3 et 4, Tableau II-2). Dans les solvants apolaires tels que le toluène et le cyclohexane l'activité chute sensiblement respectivement à 17 % et < 5 % en 3 h à 19 °C (entrées 5 et 9, Tableau II-2). De plus, l'utilisation de formiate de méthyle ou de méthanol comme solvant est nuisible à la réactivité, la conversion du FM étant très faible (< 5 %) dans les deux cas (entrées 8 et 9, Tableau II-2).

Tableau II-2 Criblage des solvants de réaction

$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{Me} \xrightarrow{\text{MeOK (5 mol\%)}} \text{CO} + \text{MeOH}$				
Entrée	Réactif	Solvant	Temps de réaction (h)	Conversion (%) ^[b]
1		NMP	3	58
2		DMF	3	56
3		<i>d</i> ₈ -THF	3	35
4		Et ₂ O	3	20
5	MeOCOH	<i>d</i> ₈ -Toluene	3	17
6		<i>d</i> ₂ -DCM	3	10
7		MeOCOH	20	< 5
8		MeOH	20	< 5
9		<i>d</i> ₁₂ -Cyclohexane	3	< 5

[a] Conditions réactionnelles: 1 mmol FM, 50 μmol MeOK (5 mol%), 500 μL solvant, 19 °C.

[b] Déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel.

Dans la suite des manipulations, le solvant de la réaction choisi sera le DMF pour des raisons pratiques. Tout d'abord, nous n'observons pas de chevauchement de pics produit/solvant en RMN ¹H ; ensuite, il est disponible commercialement en version deutérée. Enfin son utilisation est largement connue à grande échelle dans l'industrie. L'étendue de la réaction a été explorée à la fois avec différents substrats (FA) et différents catalyseurs. Pour les FA, nous avons choisi trois formiates d'alkyles linéaires

ainsi que le formiate de benzyle. Pour les catalyseurs, nous avons testé différents alcoolates d'alcalin et deux types d'amidures d'alcalin. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-3 Étendue de la réaction pour la décarbonylation du formiate d'alkyle^[a]

$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R} \xrightarrow{\text{R}'\text{XM (5 mol\%)}} \text{CO} + \text{ROH}$					
Entrée	R	R'XM	T (°C)	Temps de réaction (h)	Conv. (%) ^[b]
1		-	30	20	<5
2		MeOLi	30	8	54
3		MeONa	30	3	46
4		MeONa/18C6	19	3	56
5		MeOK	19 (75)	3	56 (85)
6		MeOK/18C6	19	3	47
7	Me	MeOK/222	19	3	49
8		MeORb	19	3	44
9		EtOK	19	3	46
10		<i>t</i> BuOK	30	3	59
11		Me ₂ NLi	19	20	42
12		TBDNa	30	3	56
13		TBDK	19	4	50
14		MeOK	19 (75)	2	24 (77)
15	Et	EtOK	19	1	51
16	<i>n</i> Bu	<i>t</i> BuOK	30 (75)	3	60 (81)
17	Bn	MeOK	19 (75)	3	69 (94)

[a] Conditions réactionnelles: 1 mmol FM, 50 μmol de catalyseur (5 mol%), 500 μL DMF.

[b] Déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel.

La décomposition en CO et en alcool, correspondant aux quatre substrats proposés, a été catalysée avec succès par les différents alcoolates et amidures choisis à une température de réaction modérée (entre 19 °C et 30 °C, Tableau II-3). Tous les rendements des réactions présentés ci-dessus sont aux alentours des 50 % (Tableau II-3). La réaction génère une molécule gazeuse de monoxyde de carbone, la réaction est donc sous le contrôle de la loi de Le Chatelier. La réaction étant endothermique ($\Delta_r H_E^0 = 36.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K), en la chauffant, en système fermé l'effet de la loi de Le Chatelier peut être contrebalancé et nous obtenons un rendement de 85 % à 75 °C (pour le FM, entrée 4, Tableau II-3). Lorsque la réaction est menée dans des conditions douces, le méthanolate de potassium et le méthanolate de rubidium ont une activité catalytique un peu plus élevée que leurs homologues de lithium et de sodium. La décomposition du FM commence à la température ambiante (19 °C) avec le

méthanolate de potassium ou de rubidium (entrée 4 et 8, Tableau II-3), alors qu'il est nécessaire d'augmenter la température à 30 °C pour le méthanolate de lithium ou de sodium (entrée 2 et 3, Tableau II-3).

Une première observation complémentaire montre que l'activité catalytique ne chute pas lorsque le méthanolate de potassium est en présence du cryptand 222 (un rendement de 49 % a été observé après 3 h à 19 °C, entrée 7, Tableau II-3).

En deuxième constatation, l'activité catalytique est bonne à 19 °C lors de l'ajout de la couronne 18-C-6, en utilisant le méthanolate de sodium. Ces observations suggèrent que le cation alcalin ne joue pas un rôle direct dans l'activité catalytique. L'explication la plus probable est donc la distribution classique de la longueur de liaison entre le métal alcalin et l'oxygène. L'oxygène est plus disponible pour attaquer le proton du FM avec K ou Rb (longueurs de liaison respectivement égales à 2,8 Å et 2,9 Å, observées dans M_2O)^[18] qu'avec Li ou Na (longueurs de liaison respectivement égale à 2,4 Å et 2,0 Å, observées dans M_2O).^[18] De la même façon, lors de la complexation de l'ion alcalin à la couronne, l'abaissement de l'acidité de Lewis entraîne une longueur de la liaison Na–O plus grande (2,21 Å au lieu de 2,08 Å sans couronne, Figure II-8).

La dernière observation faite sur cette série d'expériences est la bonne activité catalytique obtenue avec les amidures. Ces amidures permettent la décarbonylation du formiate de méthyle car leurs pKa sont supérieurs à ceux des alcoolates précédemment utilisés ($pK_{aDMSO}(iPr_2NH) = 35,7$ vs $pK_{aDMSO}(iPrOH) = 30,3$).^[19,20] Par conséquent, l'amidure joue le rôle de précatalyseur après la première déprotonation du formate (équation III, Figure II-9). L'amidure n'est pas régénéré mais il y a en revanche formation de l'alcoolate qui jouera le rôle de catalyseur dans les cycles suivants (équation IV, Figure II-9).

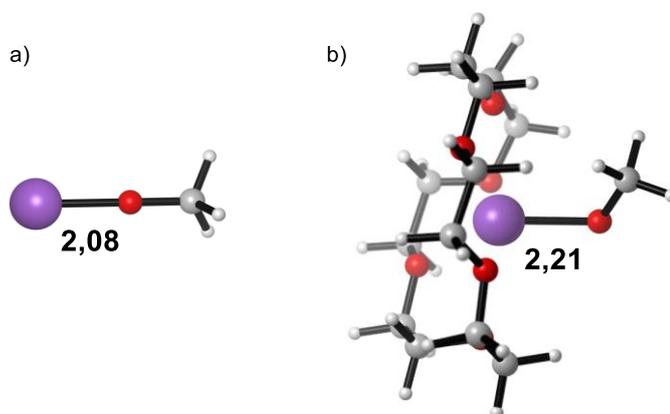
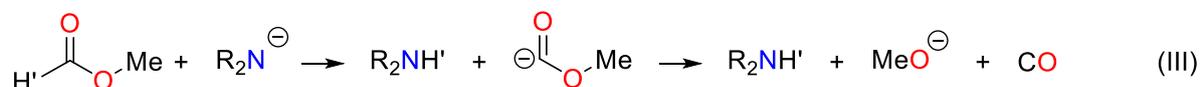


Figure II-8 Structures calculées du méthanolate de sodium absence (a) ou en présence (b) de l'éther couronne 18-C-6 au niveau de théorie DFT : $M062x/6-311++G^{**}(C,H,O)/6-31+G^{*}(Na)/PCM = DMF$. Longueurs de liaison (Na–O) en Angstrom (Å). Représentation graphique grâce au logiciel CYLview^[21]

Etape d'initiation :



Les cycles catalytiques ultérieurs :

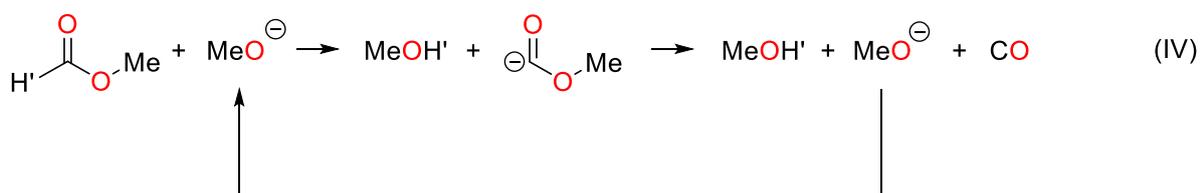


Figure II-9 Mécanisme catalytique de la réaction de décomposition du formiate de méthyle en méthanol et CO

4.2.2. Système ouvert : une nécessité et un outil d'étude

4.2.2.a. Les systèmes ouverts utilisés

La réaction de décomposition du formiate de méthyle génère, comme rappelé précédemment, une molécule gazeuse de monoxyde de carbone. La réaction est sous le contrôle de la loi de Le Chatelier. Cette loi montre que lorsque la réaction progresse, la pression augmente dans le système fermé et donc la réaction est de plus en plus désavantagée. En utilisant un système ouvert l'équilibre peut être tiré dans le sens de la formation du monoxyde de carbone. Les systèmes ouverts utilisés sont constitués d'un ballon de réaction surmonté d'une ampoule de coulée isobare et connecté à un système de suivi du volume de gaz appelé eudiomètre (Figure II-10, gauche). De manière plus automatique, ils peuvent être connectés de manière similaire à un débitmètre numérique (Figure II-10, droite). Grâce à ce type de système ouvert, nous atteignons de bons rendements de l'ordre de 80 % (82 % en 50 min à 19 °C, Figure II-11).

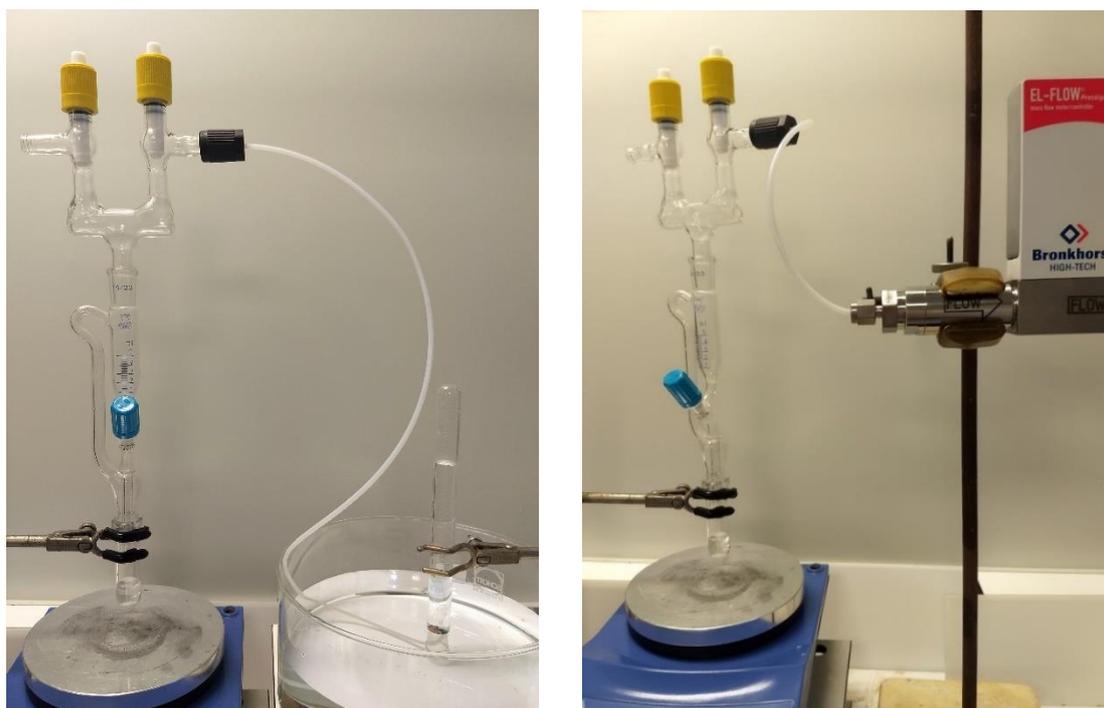


Figure II-10 Photos des montages utilisés, pour la réaction de décarbonylation du formiate de méthyle à la température ambiante en système ouvert, connectés à gauche avec l'eudiomètre et à droite avec le débitmètre

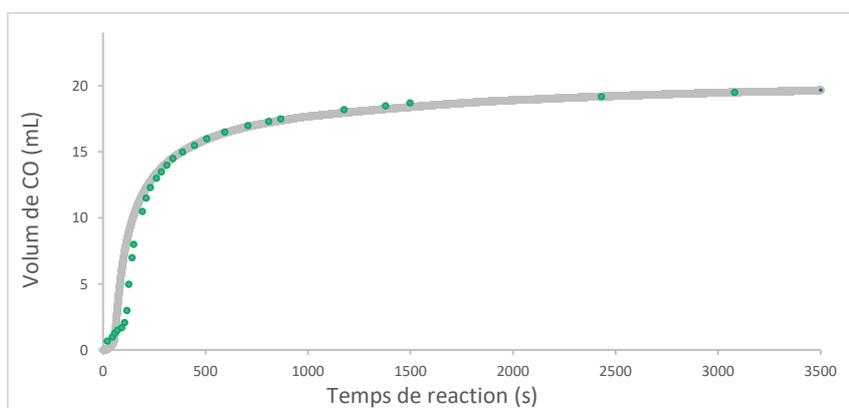


Figure II-11 Tracé du volume de CO lors d'une réaction typique de décarbonylation du formiate de méthyle en système ouvert avec 5 mol% de MeOK, avec le système eudiomètre en vert et avec le débitmètre en gris

4.2.2.b. Caractérisation du gaz

En fin de réaction, les caractérisations de l'atmosphère du réacteur ont été réalisées par chromatographie en phase gaz et par spectroscopie RMN ^{13}C (sur le FM marqué ^{13}C sur le carbone du carbonyle). Ces études ont montré que la phase gazeuse récupérée contient uniquement du CO et la quantité initiale d'argon. (Figure II-12, Figure II-13, Figure II-14).

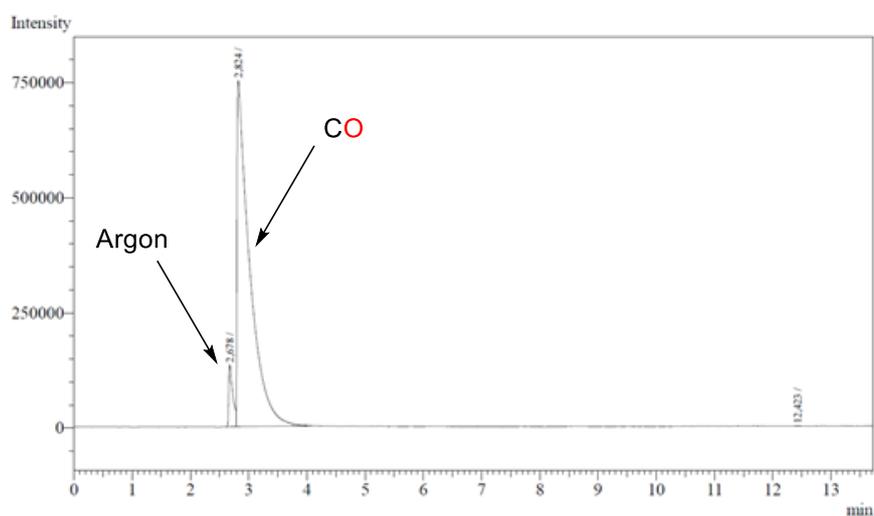


Figure II-12 Spectre GC de l'atmosphère de la réaction de décarbonylation en tube scellé du formiate de méthyle dans du DMF sous argon* à température ambiante

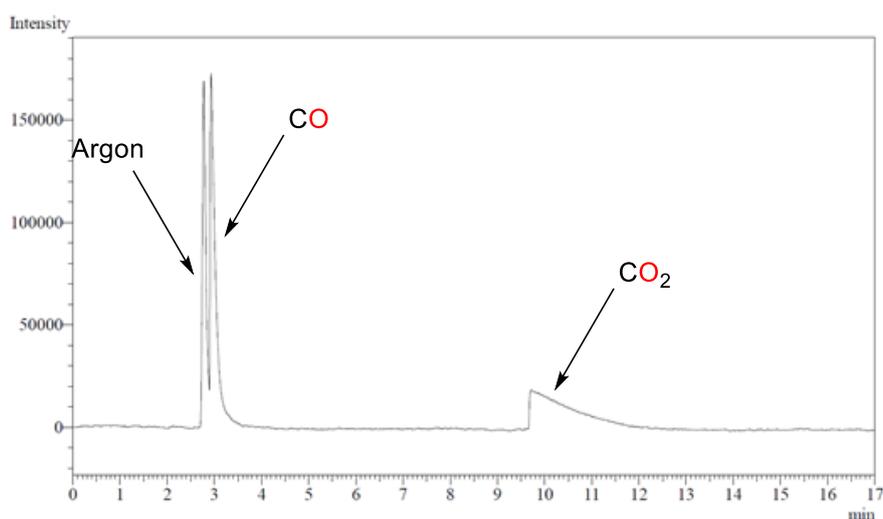


Figure II-13 Spectre GC de gaz commercial CO et CO₂ dans une atmosphère d'argon*

Tableau II-4 Récapitulatifs des pics observés en GC ainsi que leurs temps de rétention

Echantillons	Temps de rétention 1 ^{er} pic	2 ^{ème} pic	3 ^{ème} pic
Réaction de décarbonylation sous argon*	2.68 min	2.82 min	-
CO et CO ₂ commercial dans l'argon*	2.77 min	2.93 min	9.70 min
Interprétation	Pic de l'argon	Pic du CO	Pic du CO ₂

*Démarrage manuel de l'acquisition GC, l'argon sert de référence interne temporelle.

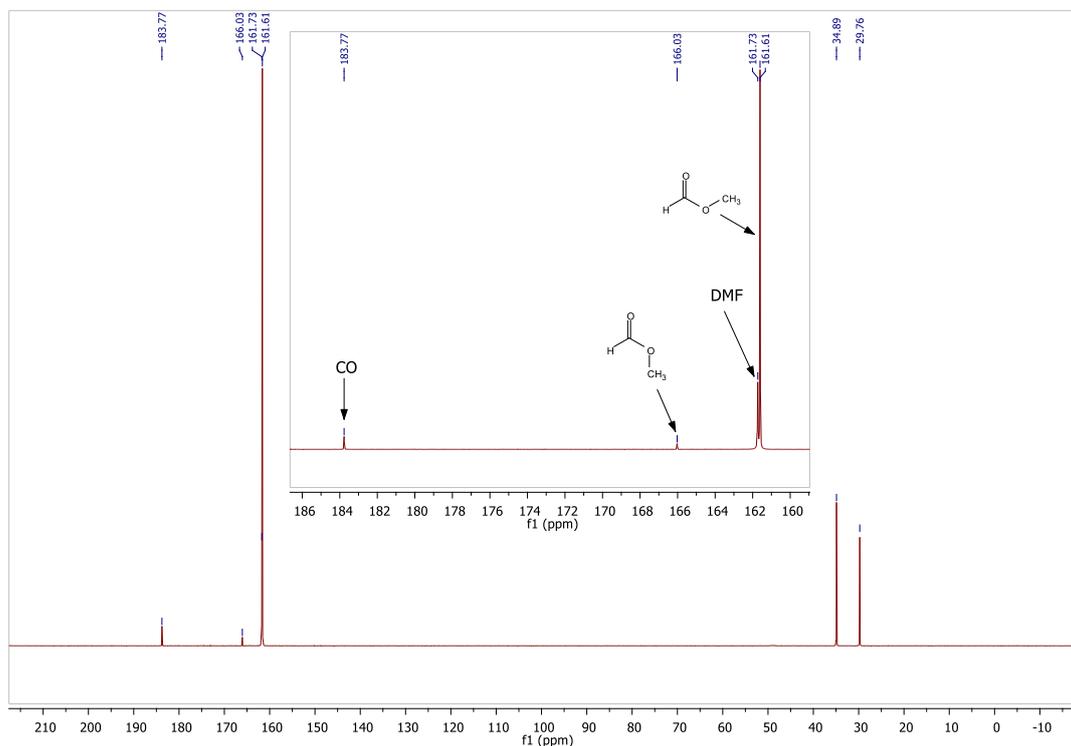


Figure II-14 Spectre RMN ^{13}C du mélange réactionnel de décarbonylation du formiate de méthyle marqué sur le carbone du carbonyle après 1 h dans le DMF à température ambiante

4.2.2.c. Étude cinétique

Les systèmes ouverts précédents permettent aussi un suivi cinétique. Le calcul de l'ordre en catalyseur de la loi cinétique de la décarbonylation du formiate de méthyle catalysée par le MeOK conduisant au méthanol **2a** et au CO a été effectué par suivi du volume de CO dégagé grâce à l'eudiomètre. Ce suivi cinétique a été mené à 19 °C dans le DMF en suivant la procédure décrite dans l'annexe de ce chapitre. Des expériences ont été effectuées à différentes concentrations de catalyseur ([MeOK] (représentant respectivement 5, 6, 7, 8, 9 mol% par rapport au FM) tout en maintenant constante la concentration en formiate de méthyle.

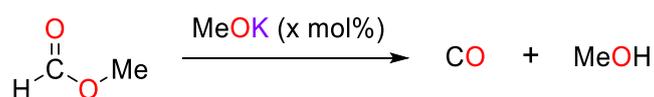


Figure II-15 Réaction effectuée lors du suivi cinétique

L'équation de la vitesse de réaction s'écrit comme suit d'après le bilan de la réaction Figure II-15:

$$r = \frac{d(V(CO))}{dt} = \frac{k[MeOK]^a[FM]^b}{1 + [MeOH]^c}$$

On peut déduire grâce à l'équation précédente, la vitesse de réaction observée à l'instant $t = 0$ est, du fait de l'excès de FM employé :

$$r_{obs,0} = \frac{d(V(CO))}{dt} = k_{obs,0}[MeOK]^a$$

Les vitesses de réaction initiales ont été déduites en traçant la tangente à la courbe expérimentale $V(CO) = f(t)$ à $t = 0$ pour chaque concentration en $[MeOK]$. Une courbe linéaire $r_{obs,0} = f([MeOK]_0)$ a été obtenue (coefficient de corrélation $R^2 = 0,9924$, *vide infra*, Figure II-16). Cette courbe permet d'affirmer que la réaction a un ordre 1 en catalyseur.

$$r_{obs,0} = \frac{d(V(CO))}{dt} = k_{obs,0}[MeOK]$$

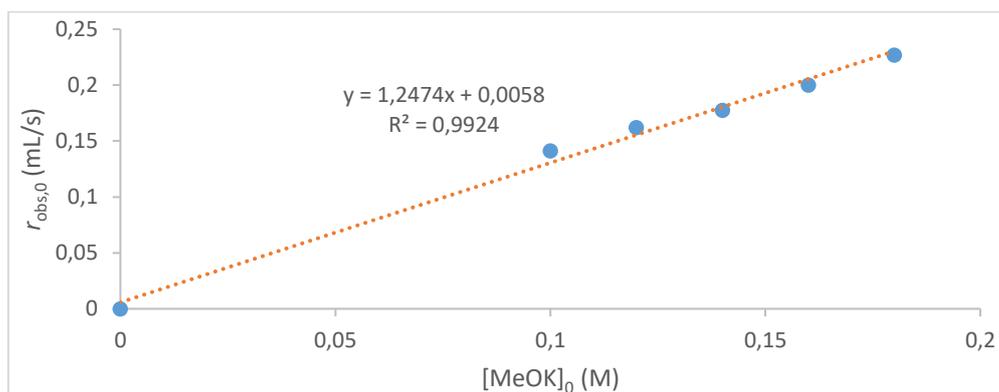


Figure II-16 Tracé de la vitesse de réaction initiale $r_{obs,0}$ par rapport à la concentration initiale en catalyseur $[MeOK]_0$

L'influence du MeOH sur la réaction a aussi été vérifiée par étude cinétique. Pour cela une série de trois expériences a été effectuée initialement chargées d'une quantité différente de MeOH (0, 5, 10 mol% par rapport au FM). Le suivi du rendement en fonction du temps est présenté ci-dessous (Figure II-17). Nous remarquons bien que l'augmentation de la concentration en méthanol est clairement délétère pour la cinétique de la réaction. Nous pouvons observer une différence nette en comparant la courbe de référence rouge et la courbe bleue avec initialement 10 mol% de MeOH. Nous pouvons grâce à cette série d'expériences déterminer l'ordre en méthanol. Expérimentalement les vitesses de réaction initiales ont été déduites en traçant la tangente à la courbe expérimentale $V(CO) = f(t)$ à $t = 0$ pour chaque concentration en $[MeOH]$ initial. Une courbe linéaire $r_{obs,0} = f([MeOH]_0)$ a été obtenue (coefficient de

corrélation $R^2 = 0,9984$, *vide infra*, Figure II-18). Cette courbe permet d'affirmer que la réaction a un ordre -1 en méthanol, confirmant le rôle inhibiteur du méthanol dans cette réaction.

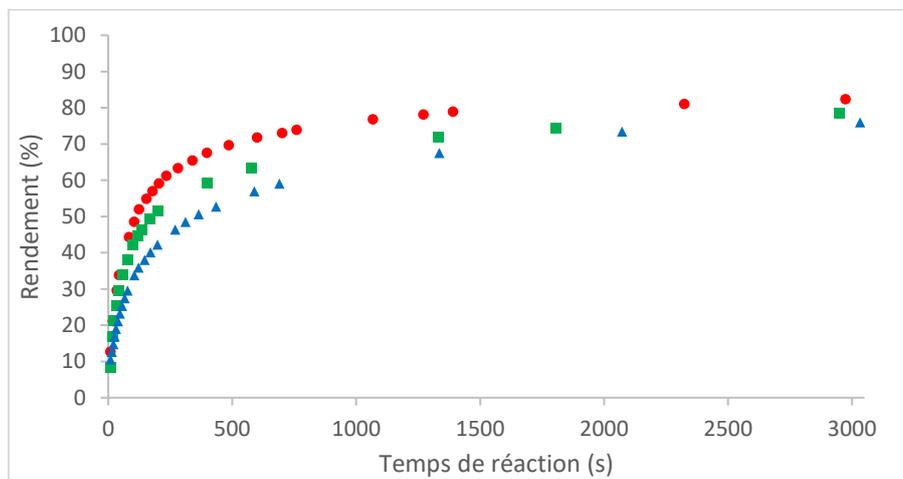


Figure II-17 Tracé du volume de CO en fonction du temps en présence de quantités initiales différentes de méthanol (après la période d'initiation) ; point rouge : 0 mol% de MeOH, carré vert: 5 mol% MeOH, triangle bleu: 10 mol% de MeOH

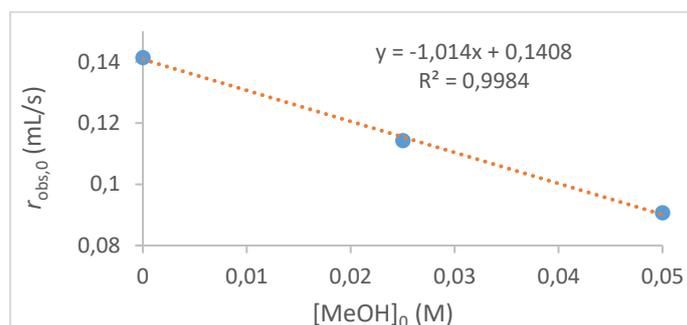


Figure II-18 Tracé de la vitesse de réaction initiale $r_{obs,0}$ par rapport à la concentration initiale en méthanol $[MeOH]_0$

4.3. Études mécanistiques

Les données expérimentales précédentes dont l'évaluation des effets des solvants (entrées 7 et 8, Tableau II-2) et les données cinétiques, confirment que le MeOH et le MeOCOH ont tous deux un effet néfaste sur la réactivité du catalyseur et, pour mieux appréhender ce comportement, des calculs de DFT ont été effectués sur le mécanisme de la réaction de décarbonylation. Le catalyseur MeO^- est suffisamment nucléophile pour attaquer le formiate de méthyle et former l'alcoolate tétraédrique correspondant. Cette espèce formée est plus stabilisée que le MeO^- ($\Delta G = -3,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Figure II-19, surface noire) mais n'est pas assez basique pour pouvoir déprotoner le formiate de méthyle. Ce chemin réactionnel est donc non productif, et plus la concentration en formiate de méthyle est grande, plus la

décarbonylation est défavorisée par cet état dormant, expliquant ainsi que sans solvant la réaction est inhibée. Le catalyseur MeO^- est une base suffisamment forte pour déprotoner la liaison C–H du formiate de méthyle et, bien que cette étape soit légèrement endergonique ($\Delta G = +5,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$), la libération de CO se produit facilement via un état de transition bas (TS_2) ($\Delta G = +8,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Figure II-19, surface verte). Il est intéressant de noter que le sous-produit méthanol forme une forte liaison hydrogène avec MeO^- et que la séparation de la base MeO^- libre du méthanol nécessite $+7,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. En conséquence, la barrière énergétique régissant l'activité du catalyseur MeO^- atteint $15,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Au fur et à mesure que la réaction progresse, on peut expliquer mécaniquement l'accumulation de méthanol en explorant le comportement catalytique de la paire $[\text{MeO}^- \cdots \text{HOMe}]$ liée à H (surface bleue de la Figure II-19). La basicité réduite du catalyseur entraîne une déstabilisation des deux états de transition responsables de la déprotonation de la liaison C–H dans le FM et de la libération de CO par l'anion $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^-$ (par exemple TS_2' , $\Delta G = +14,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). En conséquence, en présence de méthanol, la barrière énergétique de la réaction augmente à $19,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$, expliquant ainsi l'influence néfaste du produit de la réaction sur l'activité du catalyseur.

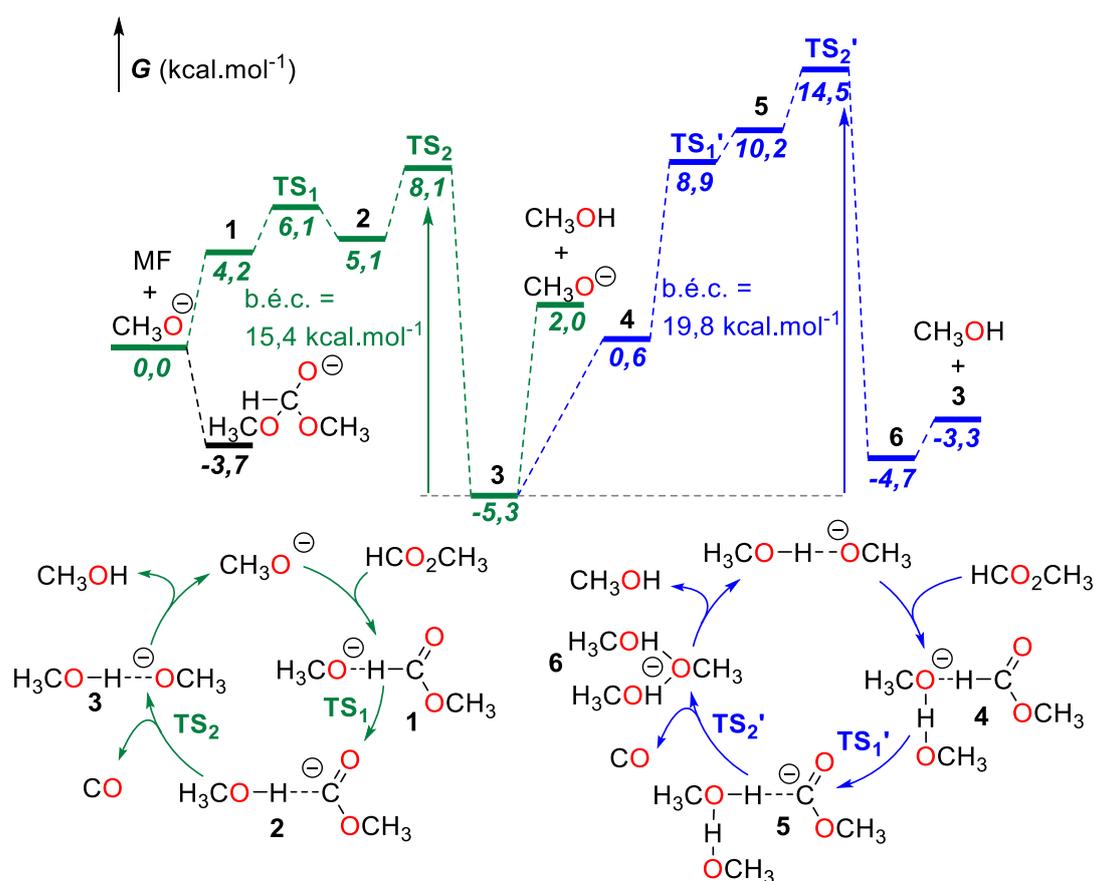


Figure II-19 Décarbonylation du formiate de méthyle catalysée par MeO^- . Énergies libres de Gibbs calculées en kcal.mol^{-1} au niveau de théorie DFT : $\text{M062x}/6\text{-311++G}^{**}/\text{PCM} = \text{DMF}$ (b.é.c. = barrière énergétique catalytique)

5. Optimisation de la décarbonylation des formiates d'alkyles

Pour l'optimisation de la décarbonylation des FA en vue du développement du *LCL*, le FM est le meilleur candidat des différents FA possibles, car il est liquide et présente le meilleur pourcentage massique de CO comparé à l'acide formique (47 % contre 61 %). D'après les résultats expérimentaux et théoriques précédents, nous savons que l'étape de décarbonylation du *LCL* est limitée par deux paramètres : la production de méthanol au fil de l'avancement de la réaction d'une part, et le réactif lui-même d'autre part. Pour faire face à ces limitations plusieurs stratégies ont été envisagées.

5.1. Système à double chambre

L'étape de décarbonylation a été mise en place dans un système à double chambre. La double chambre, présentée Figure II-20, a été surmontée par un réfrigérant permettant de condenser toutes les espèces liquides dans la chambre de réserve A et permettre l'évacuation du CO gazeux. Lorsque ce montage est chauffé à 75 °C, une pression de vapeur saturante supérieure à 1 atm en FM est atteinte, d'après la loi empirique de Raoult ($T_{\text{éb-FM}} = 32 \text{ °C}$). Ensuite d'après la loi d'Henry un échange se produit entre cette phase gazeuse et la phase liquide de la chambre catalytique B, entraînant une faible concentration de FM dans la chambre catalytique (voir Figure II-21). Le dispositif étant chauffé à 75 °C le méthanol formé après réaction peut être éliminé de la chambre catalytique B par simple distillation. Il va venir après condensation s'accumuler dans la chambre de réserve A ($T_{\text{éb-MeOH}} = 64 \text{ °C}$). En fin de réaction, si la conversion est totale, il y aura uniquement du méthanol dans la chambre de réserve A, et le catalyseur mélangé au solvant initial dans la chambre catalytique (Figure II-21).

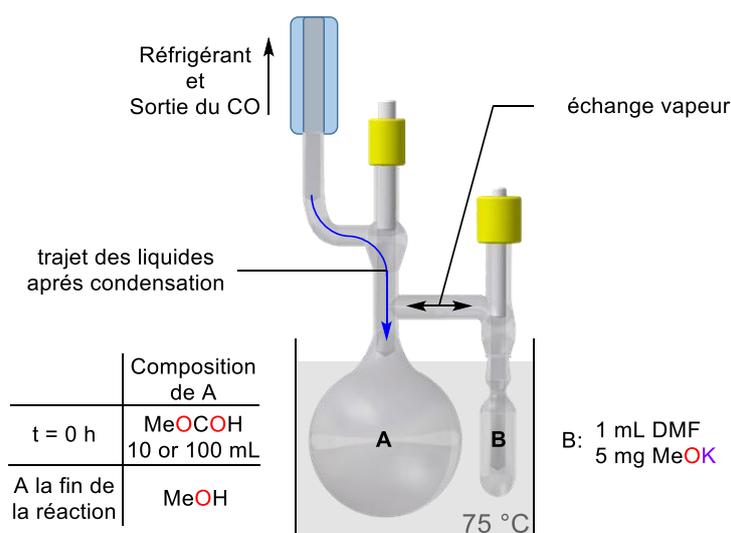


Figure II-20 Système double chambre utilisé pour la décarbonylation, A: réserve initialement remplie de FM 10 ou 100 mL, B: chambre catalytique contenant MeOK (5 mg) et du DMF (1 mL)

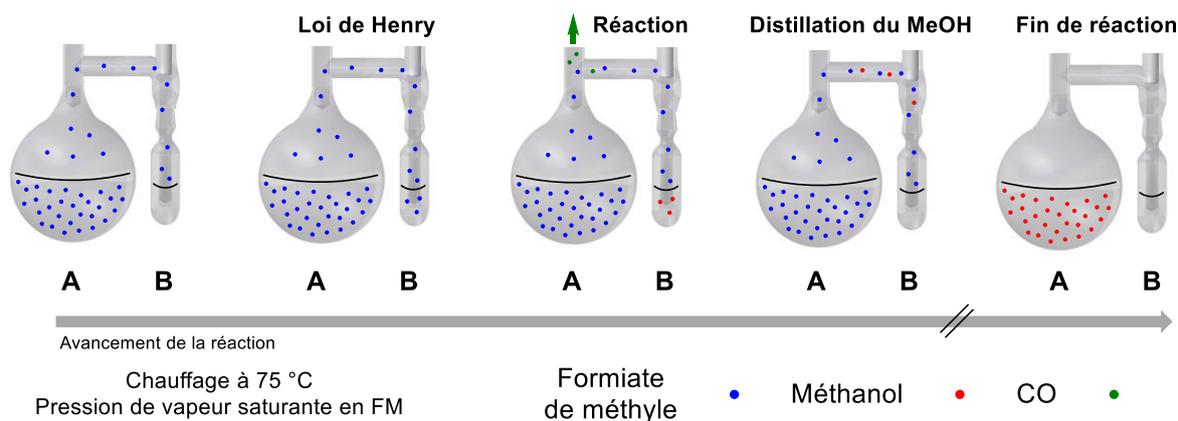


Figure II-21 Explication schématique du fonctionnement de la double chambre

Le système optimisé à double chambre a permis en 20 h de convertir 70 % des 10 mL de FM introduits au début de la réaction, et dans ce cas d'obtenir un TOF de 81 h⁻¹ (entrée 1, Tableau II-5). En poursuivant le chauffage de la réaction durant 40 h il est possible de convertir en CO et MeOH jusqu'à 92 % du FM initial avec seulement 7 μmol de MeOK. Dans ce cas le MeOH est récupéré dans la chambre de réserve A avec une bonne pureté de 96 %, l'impureté étant 4 % de FM n'ayant pas réagi (entrée 2, Tableau II-5). En mettant en place la réaction avec dix fois la charge en FM nous avons pu accéder à la valeur du TON du catalyseur. Dans cette expérience 22 % du FM a été convertit en MeOH et CO jusqu'à l'arrêt du dégagement gazeux, nous en déduisons que le TON maximal de la réaction est égal à 5000 (entrée 3, Tableau II-5). En conclusion, l'usage de ce montage en double chambre a permis

d'augmenter significativement l'échelle de la réaction (convertir plus de 300 mmol) et nous avons obtenu dans le même temps un excellent TON pour une catalyse organique (jusqu'à 5000) en évitant les deux paramètres limitants.

Tableau II-5 Optimisation en double chambre

B: 5 mg MeOK
dans 1 mL DMF

A: x mL Bain d'huile à 75 °C

Entrée	Réactif dans A (mL / mole)	Temps de réaction (h)	TON ^[b]	TOF (h ⁻¹) ^[b]	Rendement (%) ^[b]
1	MeOCOH 10 / 0,16	20 h	1618	81	70
2	MeOCOH 10 / 0,16	40 h	2171	54	92
3	MeOCOH 100 / 1,6	4 d	5000	52	22

[a] Conditions réactionnelles: Dans un système à double chambre surmonté d'un réfrigérant, le compartiment A: x mol de FM et le compartiment B: 7 μmol de Catalyseur (5 mg) et 1 mL de DMF, la température du bain d'huile est de 75 °C. [b] Déterminé par RMN ¹H en prenant un aliquote de la solution du compartiment A en fin de réaction.

5.2. Système en autoclave

Suivant le principe précédent, l'étape de décarbonylation a été mise en place dans un autoclave muni de deux compartiments de réaction. Ce dispositif, présenté Figure II-22, est rempli de DMF et de catalyseur dans le compartiment intérieur et de FM pur dans le compartiment extérieur. L'autoclave est ensuite scellé et chauffé à 75 °C. Lorsque ce montage est chauffé à 75 °C, une pression de vapeur saturante supérieure à 1 atm en FM est atteinte, d'après la loi empirique de Raoult ($T_{\text{éb-FM}} = 32 \text{ °C}$). Ensuite un échange d'après la loi d'Henry se produit entre cette phase gazeuse et la phase liquide du compartiment intérieur, entraînant une faible concentration de FM dans le compartiment intérieur (voir Figure II-23). Dans le même temps, comme le dispositif est chauffé à 75 °C,

le méthanol formé après réaction peut être éliminé vers le compartiment extérieur dans la phase FM ($T_{\text{éb-MeOH}} = 64 \text{ }^\circ\text{C}$). En fin de réaction à TA, la réaction ne sera pas totale d'après la loi de Le Chatelier, puisqu'elle est dans un système fermé. Les compartiments intérieur et extérieur contiendront donc à la fois du FM et du méthanol et l'atmosphère de l'autoclave sera saturée en CO gazeux (Figure II-23).

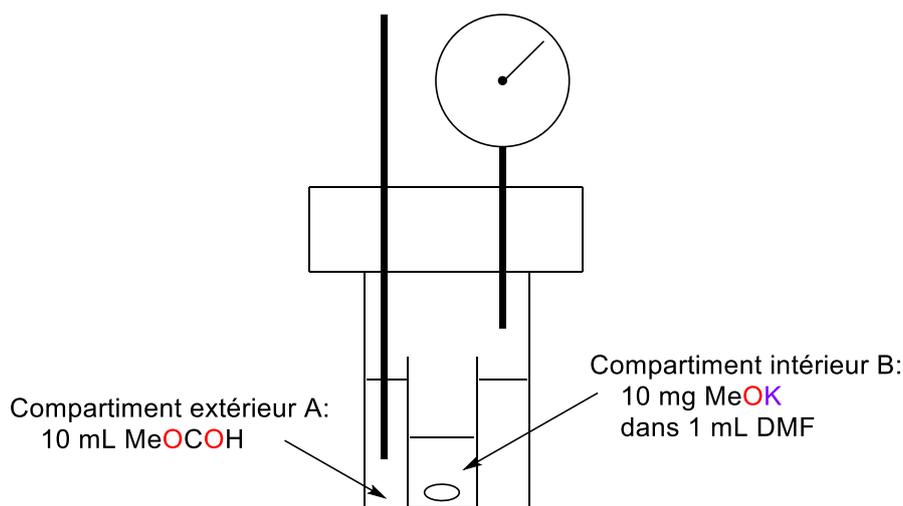


Figure II-22 Système en autoclave pour la réaction de décarbonylation

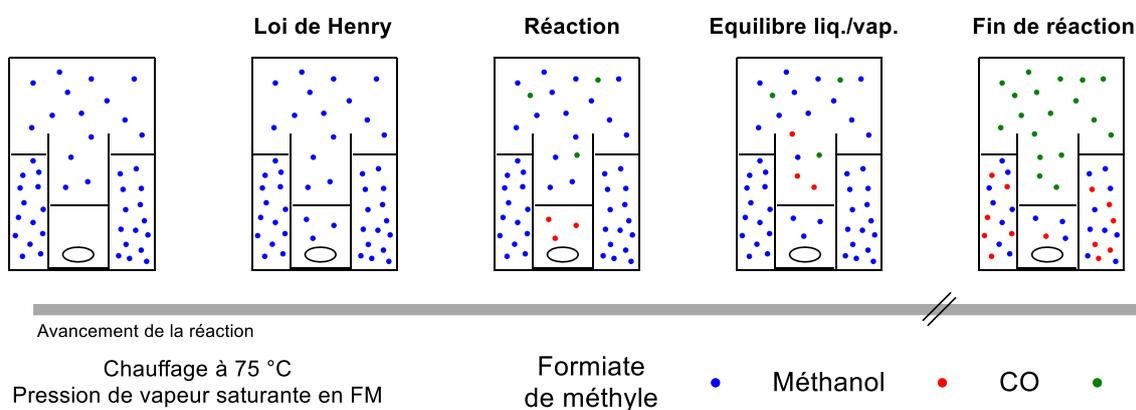


Figure II-23 Explication schématique du fonctionnement de la décarbonylation en autoclave

La réaction optimisée a permis en présence de 10 mg de MeOK et une quantité initiale de 10 mL de FM d'obtenir un rendement de 42 % en MeOH et une pression de 26 bar lorsque l'autoclave est refroidi à 0 °C. Ce résultat permet d'imaginer que cette autoclave peut être connectée à une seconde autoclave de réaction où nous pouvons effectuer une réaction sous environ 13 bar de pression de CO et donc permettre d'effectuer par exemple la réaction d'aminocarbonylation du groupe de Huang nécessitant au moins 10 bar de CO.^[22]

5.3. Catalyse supportée pour l'optimisation de l'étape de décarbonylation du LCL

Une dernière stratégie a été explorée pour l'optimisation de l'étape de décarbonylation du LCL, celle de la catalyse supportée. Effectivement d'un point de vue industriel un catalyseur industriel doit répondre à un certain cahier des charges :^[23] un recyclage facile, une bonne activité passant par une vitesse de réaction intéressante, une bonne sélectivité évitant les réactions secondaires, une bonne stabilité en se désactivant le plus lentement possible, peu cher. Les catalyseurs hétérogènes sont donc privilégiés dans ce contexte-là. Nous pouvons les classer en deux grandes familles : les catalyseurs massiques et ceux supportés. Les premiers sont constitués essentiellement de la substance active, comme par exemple les zéolites décrit dans l'état de l'art de la décarbonylation de l'acide formique.^[4] Les seconds sont constitués d'un support sur lequel est greffé la substance active. Ayant développé notre catalyseur homogène le méthanolate de potassium, nous avons décidé de trouver une stratégie pour le fixer sur un support. Cela facilitera le recyclage du catalyseur à la fin de chaque réaction en batch et éventuellement pouvoir mettre la réaction en flux continu afin de rendre le procédé automatique. Pour ce faire il est nécessaire de trouver une solution afin de greffer ce type de catalyseurs. Nous avons décidé de changer le contre-ion en faveur d'un contre-ion organique (les ammoniums) permettant une plus grande flexibilité de l'environnement chimique par aux alcalins.

5.3.1. Catalyseurs avec un contre-ion ammonium

Comme il est nécessaire d'éviter l'élimination d'Hoffmann catalysé par des hydroxydes ou des alcoolates, les ammoniums possibles sont assez limités (Figure II-24).^[24]

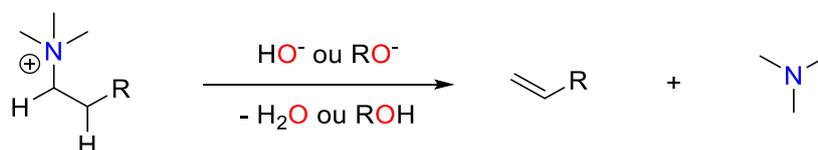
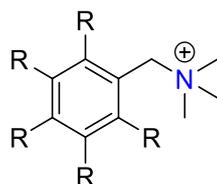


Figure II-24 Réaction d'élimination d'Hoffmann

Pour éviter cette réaction nous avons identifié les dérivés ne pouvant pas subir de beta-élimination, par exemple le benzyltriméthylammonium suivant (Figure II-25) ou tous les dérivés de celui-ci avec une combinaison des substituants méthyle et benzyle sur l'azote.



R= alkyl, aryl, etc...

Figure II-25 Formule d'un type d'ammonium proposé

Pour des raisons pratiques nous avons utilisé le méthanolate de benzyltriméthylammonium pouvant être préparé suivant un protocole reporté et résumé dans la figure ci-dessous (Figure II-26).^[25] Ce nouveau catalyseur, dans les mêmes conditions que précédemment (solvant DMF, système fermé, à TA) permet d'obtenir un rendement de 58 % en 3 h. Ce résultat est très similaire à celui obtenu avec le méthanolate de potassium.

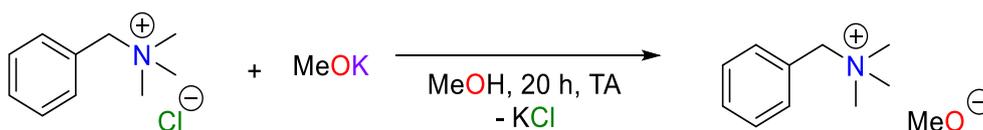


Figure II-26 Préparation du méthanolate de benzyltriméthylammonium

5.3.2. Catalyseurs supportés sur polymère

Grâce à ce nouveau contre-ion organique, nous pouvons accéder à un catalyseur supporté en modifiant par une chaîne polymère un des substituants R de la formule proposée précédente appliquant une stratégie bien connue utilisant des dérivés de la résine de Mirrefield.^[23,26,27] Nous avons utilisé le thiosulfate de benzyltriméthylammonium supporté commercial. Celui-ci est supporté sur un polymère de type polystyrène et a un taux de greffage égal à 1,5 à 2,0 mmol par gramme de polymère. Par la même stratégie d'échange d'ion que précédemment, nous avons pu isoler le méthanolate de benzyltriméthylammonium supporté (Figure II-27).

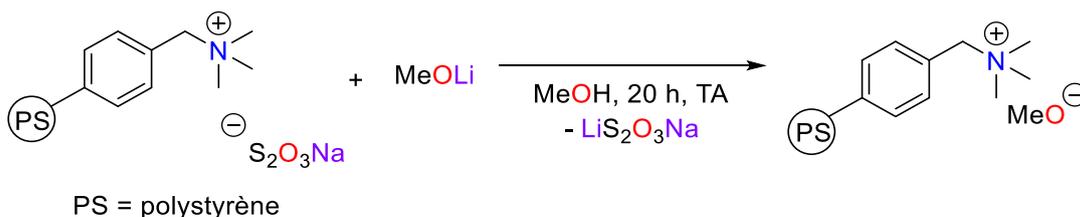


Figure II-27 Préparation du catalyseur supporté

Ce nouveau catalyseur supporté, dans les mêmes conditions que précédemment (solvant DMF, système fermé, à TA), a permis d'obtenir un rendement de 38 % en 3 h. Ce rendement est un peu plus faible que ceux obtenus précédemment, cependant, en recyclant le catalyseur par simple prélèvement de la phase liquide et en réitérant, la réaction nous avons obtenu une bonne stabilité sur plusieurs cycles (Figure II-28).

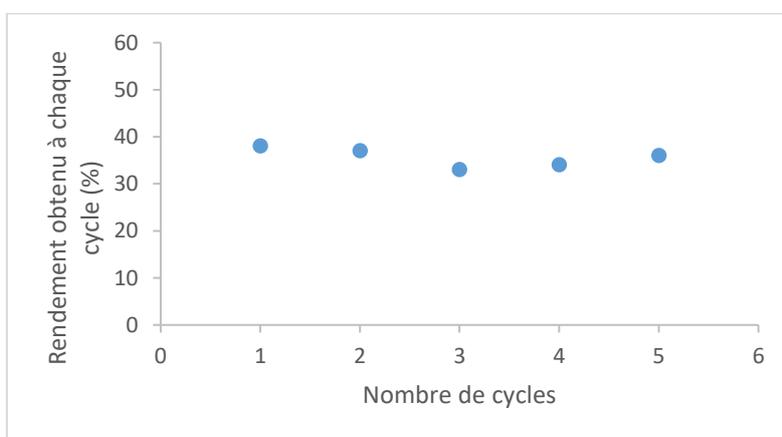


Figure II-28 Stabilité du catalyseur supporté sur 5 cycles

5.3.3. Utilisation de ce catalyseur en flux continu

Grâce à la stabilité du catalyseur supporté précédent, nous avons décidé de mettre en place la réaction de décarbonylation en flux continu pour automatiser le fonctionnement batch précédent. Pour cela nous avons placé le catalyseur supporté dans des capsules, présentées Figure II-29, chargées chacune de 150 mg de billes de catalyseur. Nous connectons ces capsules (une seule ou plusieurs à la suite) à une pompe de chromatographie liquide permettant de faire circuler les réactifs à travers la (ou les) capsule(s) catalytique(s) (Figure II-30). Nous connectons l'atmosphère du circuit à un débitmètre permettant de suivre en temps réel le dégagement de gaz observé.

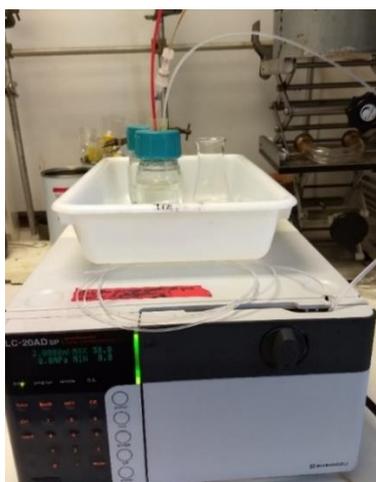


Figure II-29 Photo du montage de la décarbonylation en flux avec catalyseur supporté (tuyau rouge connecté au débitmètre)

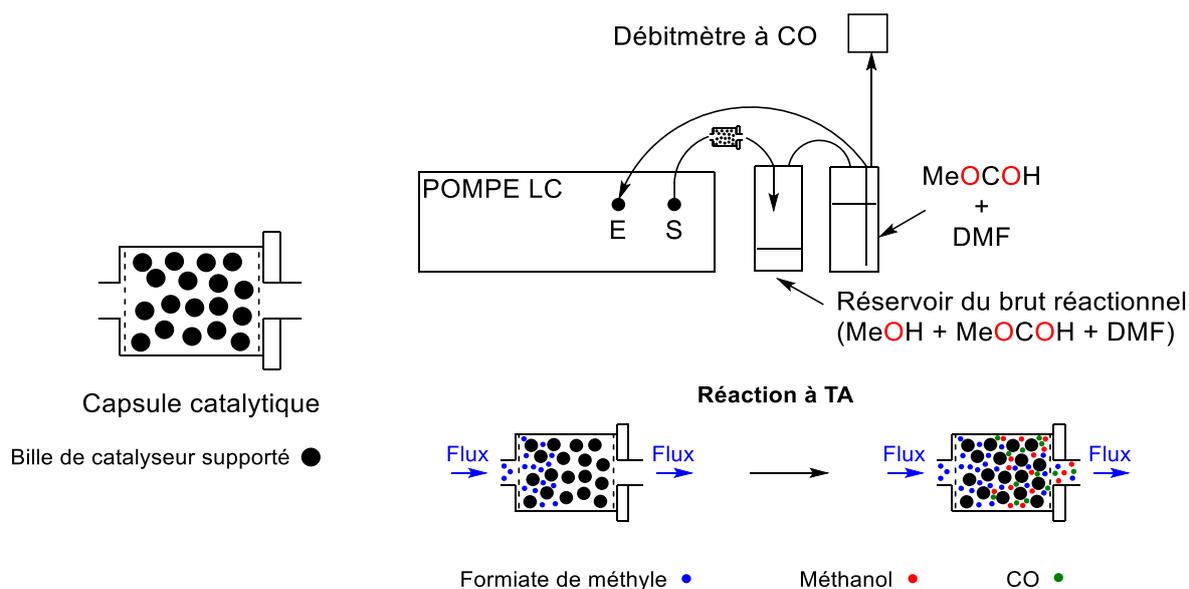


Figure II-30 Schéma du montage utilisé pour la décarbonylation en flux

Lorsque le système est chargé avec 4 capsules catalytiques (600 mg de catalyseur) et un flux de 2 mL/min d'une solution à 2 M de FM dans le DMF, nous obtenons la courbe ci-dessous. Nous obtenons sur cette expérience un débit intéressant de CO, puisque nous mesurons un débit allant jusqu'à 35 mL/min. De plus, nous avons converti 44 % du FM en MeOH, même si nous mesurons seulement 587 mL de CO produit au lieu des 842 mL théoriques. Cette différence est sûrement due à des fuites sur le système. Cette théorie est consolidée par les sauts de débit observés sur la courbe ci-dessous (Figure II-31).

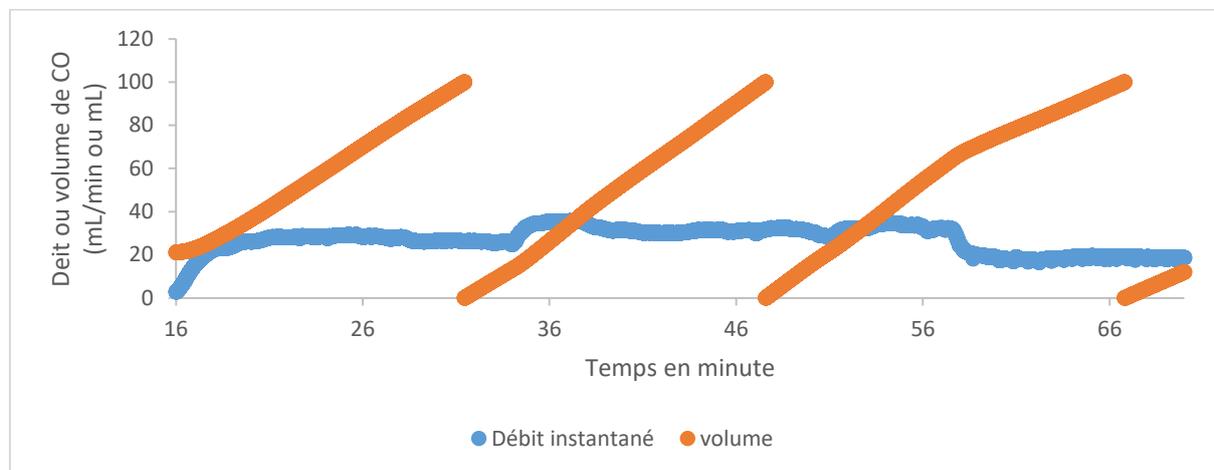


Figure II-31 Exemple de courbe enregistrée sur 1 h avec un débit de pompe de 2 mL/min avec 600 mg de catalyseur supporté et 80 mL d'une solution à 2 M de FM dans le DMF

6. Optimisation de l'étape de génération du formiate de méthyle sans catalyseur

La dernière étape du processus de *LCL* était la formation du formiate de méthyle avec le sous-produit MeOH afin de fermer le cycle en présence d'acide formique. Après plusieurs tests de différentes conditions réactionnelles, le FM a été formé par estérification d'un équivalent de méthanol provenant du scale-up en double chambre précédent, contenant comme seule impureté 4 % de FM non réagi. Cette estérification se fait en présence de trois équivalents d'acide formique. Cette réaction se déroule à température ambiante car elle est favorable thermodynamiquement avec $\Delta_r G_E^0 = -10.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K. Cependant pour utiliser le FM dans le *LCL* il est nécessaire de le séparer des différentes autres espèces du milieu réactionnel. Le FM ne forme aucun azéotrope avec l'acide formique, le méthanol et l'eau, et a de plus une température d'ébullition basse ($T_{\text{éb-FM}} = 32 \text{ }^\circ\text{C}$). Nous avons proposé d'effectuer la réaction directement dans un appareil de distillation, ce qui permet de distiller en continu le FM du mélange réactionnel (Figure II-32). Dans ce protocole le FM a été obtenu avec un rendement de 86 % après 5 h de distillation et une pureté supérieur à 95 %.

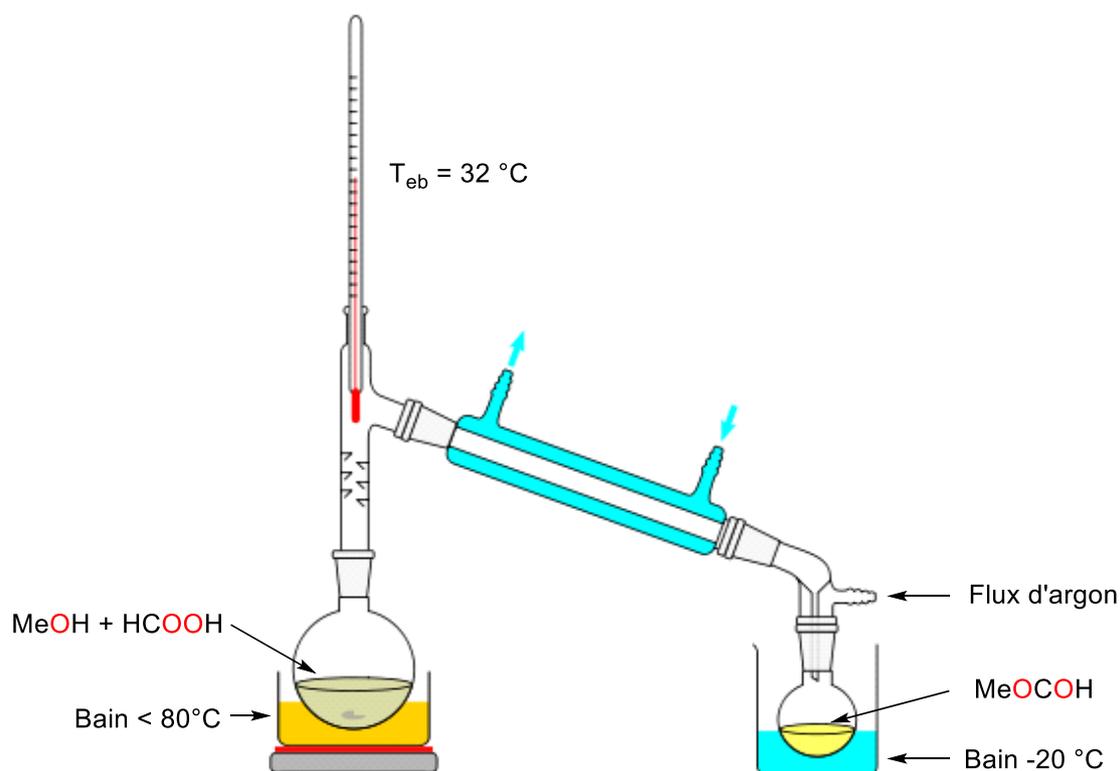


Figure II-32 Montage de distillation sous atmosphère inerte^[28]

7. Conclusion et perspective

7.1. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit un cycle fermé permettant la décarbonylation indirecte de l'acide formique. Nous nous sommes appuyés sur les utilisations précédentes et les observations expérimentales afin de proposer le formiate de méthyle comme intermédiaire dans la boucle chimique liquide proposé (Figure II-33). Notre cycle est donc formé de deux étapes, une étape de transformation de l'acide formique en formiate de méthyle et une étape de décarbonylation de ce dernier en monoxyde de carbone. Pour l'étape de décarbonylation, nous avons envisagé une catalyse basique afin de générer sélectivement le monoxyde de carbone en évitant l'étape énergivore d'activation de la liaison C-H du formiate par un métal. Nous avons commencé cette étude par de simples alcoolates de potassium. Ces catalyseurs nous ont permis de décarbonyler sélectivement dans le DMF le formiate de méthyle et de mettre en exergue deux limitations de la réaction : la concentration en formiate de méthyle initiale et la production de méthanol au cours de la réaction, inhibant cette dernière. Pour pallier ces problèmes nous

avons optimisé trois systèmes à une échelle plus importante : en double chambre, en autoclave à double compartiment, et en flux grâce à des catalyseurs supportés. Dans le meilleur de nos systèmes nous avons obtenu pour la décarbonylation un TON maximum de 5000 et un rendement sur une échelle de plus de 150 mmol de 92 % (Figure II-33). Pour l'étape de régénération du formiate de méthyle à partir d'acide formique et de méthanol, nous avons optimisé la réaction sans catalyseur et la purification dans un seul montage de distillation, permettant d'obtenir 86 % de formiate de méthyle avec une pureté supérieure à 95 % (Figure II-33). Notre procédé complet de formation sélective de monoxyde de carbone à partir de l'acide formique a un rendement final de 79 % avec une charge catalytique sur tout le cycle de 0,04 %. A ce jour, ce résultat est inégalé dans l'état de l'art.

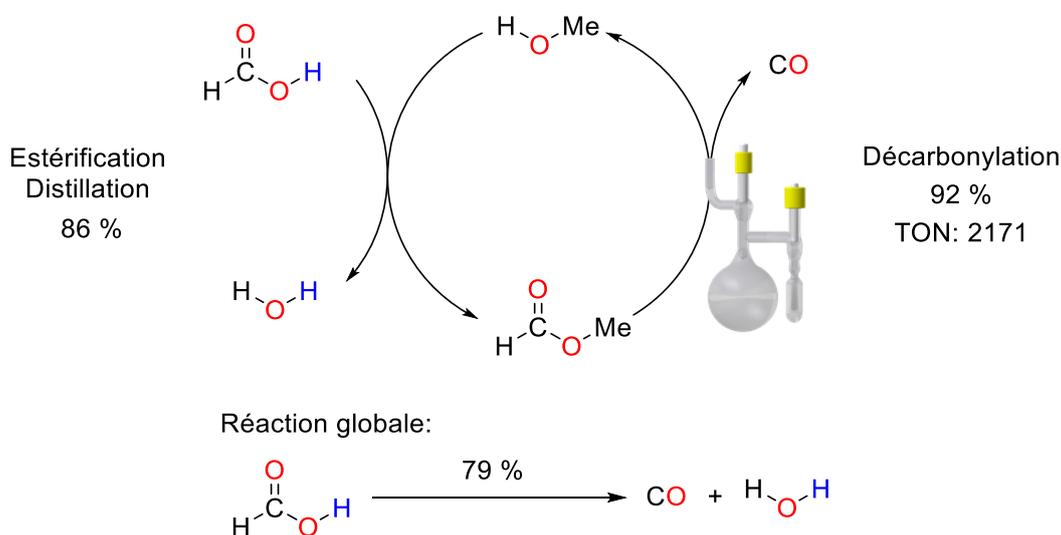


Figure II-33 Résumé des résultats sur la boucle chimique liquide

7.2. Pile à monoxyde de carbone

Une perspective intéressante de ce chapitre serait d'utiliser cette réaction optimisée de décarbonylation de formiate dans un concept de pile à monoxyde de carbone. A l'heure actuelle, l'utilisation du CO comme réactif passe par son stockage en bouteille de gaz à haute pression (HP). Un système permettant de stocker le CO sous forme liquide serait une brique importante pour faciliter son accessibilité. De plus, ce serait aussi un enjeu écologique et économique considérable permettant d'éviter la compression, l'utilisation de bouteille HP, ainsi que les précautions importantes lors du transport. Actuellement, aucune solution complète associant stockage et relargage n'est développée dans la littérature. Cependant comme nous l'avons vu dans l'introduction de ce chapitre, certains substituts

au CO sont proposés dans la littérature (Figure II-2). Ces substituts ne sont pas produits à partir du CO, donc ne peuvent pas entrer dans ce concept de batterie à CO. Pour un tel dispositif le cahier des charges est que le substitut soit de préférence un liquide à température ambiante, facilitant l'acheminement et permettant de s'affranchir de solvant. Il doit permettre de stocker au moins 30 % de CO avec une faible toxicité. La thermodynamique doit être neutre pour que à la fois le stockage et le relargage soient efficaces. Enfin, les systèmes catalytiques employés doivent être robustes et durables permettant de réguler la délivrance du CO. Le formiate de méthyle présente tous ces avantages et pourrait être formé par carbonylation du méthanol avant une étape de décharge par la décarbonylation présentée dans ce chapitre (Figure II-34).

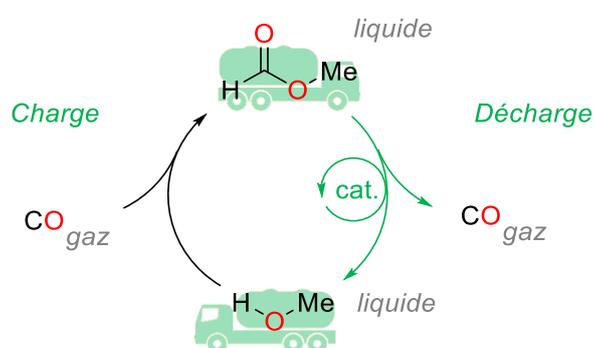


Figure II-34 Pile à monoxyde de carbone

8. Références

- [1] E. R. Schierz, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 447–455.
- [2] W. L. Nelson, C. J. Engelder, *J. Phys. Chem.* **1925**, *30*, 470–475.
- [3] R. E. DeRight, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4761–4764.
- [4] P. Losch, A. S. Felten, P. Pale, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2931–2938.
- [5] R. Sang, P. Kucmierczyk, K. Dong, R. Franke, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5217–5223.
- [6] P. H. Gehrtz, V. Hirschbeck, I. Fleischer, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12574–12577.
- [7] S. D. Friis, A. T. Lindhardt, T. Skrydstrup, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 594–605.
- [8] Les valeurs de pKa ont été calculées par rapport à l'anion furanne en tant que base de référence (valeur expérimentale de 35) selon la formule $pKa(THF) = 35 + \Delta G / (2.303 * R * T)$ (ΔG en kcal.mol⁻¹ and T in K a été obtenu par calcul DFT au niveau de théorie M062x/6-311++G**/PCM = DMF) K. Shen, Y. Fu, J.-N. Li, L. Liu, Q.-X. Guo, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1568–1576.
- [9] G. Jenner, E. M. Nahmed, H. Leismann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, 315–321.
- [10] G. Doyle, Exxon Research and Engineering Co., **1981**, 1–4.
- [11] G. Jenner, E. M. Nahmed, H. Leismann, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6501–6502.
- [12] H. A. Zahalka, H. Alper, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2215–2216.
- [13] C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3753–3756.
- [14] J. S. Lee, J. C. Kim, Y. G. Kim, *Appl. Catal.* **1990**, *57*, 1–30.
- [15] M. J. Green, *Eur. Pat.* , **1984**, EP0115387B1.
- [16] F. R. Vega, J. C. Clément, H. des Abbayes, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8117–8118.
- [17] M. Dennis, L. M. Hall, P. J. Murphy, A. J. Thornhill, R. Nash, A. L. Winters, M. B. Hursthouse, M. E. Light, P. Horton, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3075–3080.
- [18] N. K. McGuire, M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* **1984**, *54*, 49–53.
- [19] W. N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3295–3299.
- [20] T. Kawase, T. Enomoto, C. Wei, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8143–8146.
- [21] C. Y. Legault, *CYLview 1.0b* **2009**.
- [22] P. Xie, C. Xia, H. Huang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3370–3373.
- [23] P. Jaeger, *Sci. Géologiques. Bull.* **1993**, *46*, 281–289.
- [24] A. W. von Hofmann, *Ann. der Chemie und Pharm.* **1851**, *78*, 253–286.
- [25] W. J. Croxall, M. F. Fegley, H. J. Schneider, *Org. Synth.* **1958**, *38*, 5.
- [26] M. Lamblin, L. Nassar-Hardy, J.-C. Hierso, E. Fouquet, F.-X. Felpin, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 33–79.
- [27] B. M. L. Dioos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1413–1446.
- [28] https://en.wikiversity.org/wiki/Perfume/Howard_Community_College/Fall_2011/501_Distillation, consulté le 27/06/2019.

Chapitre III : Dismutation des formiates de silicium et leur recyclabilité pour la production renouvelable de méthanol

Ce chapitre est le fruit d'un partenariat entre le Dr. Clément Chauvier et moi-même.

1. Introduction

Comme développé dans l'introduction, l'épuisement des combustibles fossiles et leur participation au réchauffement de la planète requièrent un changement de paradigme dans les secteurs de l'énergie et de la chimie pour utiliser des matières premières renouvelables. En raison de leur nature fortement oxydée, la transformation des sources de carbone renouvelables (CO_2 et la biomasse), en produits chimiques ou combustibles à valeurs ajoutées, nécessite la mise au point de méthodes de réduction efficaces pour former les liaisons C–H (riches en énergie) qui préexistent dans les hydrocarbures fossiles. L'économie circulaire au méthanol (CH_3OH), neutre en carbone, conceptualisée par Olah, montre que le méthanol est une alternative prometteuse aux hydrocarbures.^[1] En effet, à partir du méthanol, l'industrie est capable de synthétiser de nombreux produits chimiques de base (polymères, oléfines, etc.) et il peut également être utilisé comme carburant.^[2-4] Comme évoqué dans l'introduction générale, la réaction la plus directe pour produire le méthanol à partir de CO_2 est l'hydrogénation et nous avons présenté des exemples marquants de catalyseurs hétérogènes et homogènes. Ces derniers ont permis de contourner l'inertie cinétique des gaz apolaires H_2 et CO_2 . Malgré ces efforts, les processus résultants impliquent des conditions énergivores ($> 230\text{ °C}$),^[5] ou nécessitent des pressions de fonctionnement élevées (> 80 bars),^[6,7] ou bien des problèmes de sélectivité avec un maximum de 83 % avec des produits secondaires tel que du CO ,^[5,8-10] l'acide formique (HCO_2H , AF) et/ou des formiates

2. La réduction indirecte du CO_2 en méthanol grâce à l'acide formique

Une stratégie alternative a récemment vu le jour pour générer du MeOH à partir du CO_2 via l'intermédiaire de l'acide formique. L'acide formique est une source d'hydrure réactive (BDE = énergie de liaison de la C–H, notée $D_0(\text{C–H}) = 91\text{ kcal/mol}$) qui, thermodynamiquement, serait capable de réduire le CO_2 en méthanol ($E^\circ(\text{CO}_2/\text{HCOOH}) = -0.61\text{ V}$ et $E^\circ(\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}) = -0.38\text{ V}$). De plus, comme nous l'avons vu en introduction, l'acide formique apparaît comme une plateforme idéale pour aller vers des produits réduits à partir du CO_2 . La séquence de réaction que nous proposons est donc la suivante : 1) Le CO_2 est réduit en acide formique ; plusieurs réactions d'électroréduction ou d'hydrogénation présentant des bons rendements ont déjà été développées pour cette réduction à 2 électrons et certains en sont au stade du développement pilote (Figure III-1). L'état de l'art de cette

réaction bien connue a été détaillé en introduction. 2) La dismutation de l'acide formique en méthanol. L'acide formique réagit sur lui-même : 2 équivalents sont ainsi utilisés pour réduire un troisième équivalent d'acide formique et former 2 liaisons C-H (seulement 2 car une a déjà été créée lors de la réduction du CO₂). Ce dernier agit donc comme un relai de liaison C-H (Figure III-1).

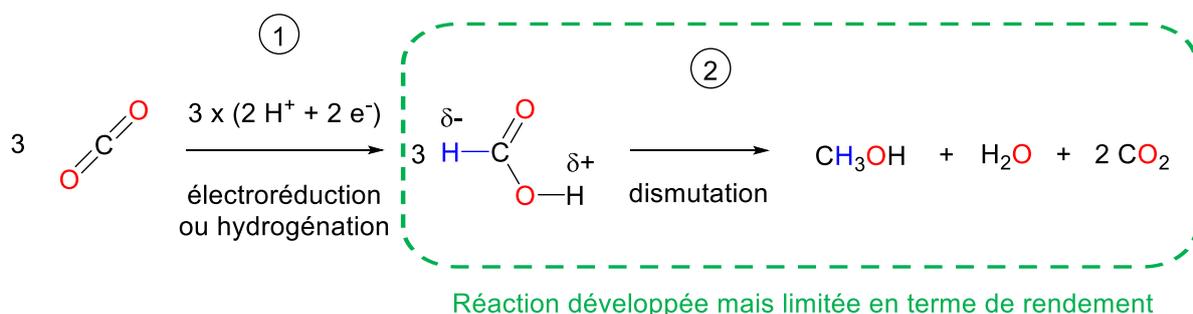


Figure III-1 Réduction indirecte du CO₂ en méthanol via l'acide formique

Cette stratégie permet d'accéder au méthanol à partir du CO₂ avec une économie d'atome importante. L'intérêt d'utiliser l'acide formique comme réducteur serait de s'affranchir des contraintes liées à l'inertie de l'hydrogène moléculaire, mais également des transferts couplés d'électrons et de protons rencontrés en électroréduction. Le méthanol serait donc produit avec un rendement faradique supérieur et le stockage d'énergie serait plus efficace. Cette approche de réduction indirecte nécessite la mise en place de deux étapes qui n'ont cependant pas le même degré de maturité.

L'AF est produit par électroréduction du CO₂ à deux électrons (le procédé est assez mature d'après l'état de l'art -cf. introduction). Par la suite, la dismutation de 3 moles d'AF produit une mole de MeOH, deux de CO₂ et une d'eau (réaction 2 dans la Figure III-1), de sorte que la réaction en cascade équivaut à l'électroréduction ou à l'hydrogénation directe du CO₂ en méthanol. Cette stratégie nécessite des catalyseurs efficaces capables de promouvoir l'activation et la dismutation de l'AF. Le premier catalyseur, [Cp*Ir(bpy)(H₂O)][OTf]₂ (bpy = 2,2'-bipyridine), rapporté par Goldberg et Miller *et al.*,^[11] a généré de petites quantités de MeOH (< 3 %). Notre groupe a obtenu des rendements bien supérieur atteignant 50 % avec des solutions d'AF dans le THF avec le catalyseur de ruthénium(II) coordonné à un ligand tripodal triphos en présence d'acide méthanesulfonique comme additif.^[12] Peu de temps après, Parkin et Neary ont décrit les premiers catalyseurs à base de molybdène(II), qui transforme le CO₂ en MeOH dans le benzène avec des rendements jusqu'à 21 %.^[13]

Néanmoins, quel que soit le catalyseur utilisé, H₂ est toujours un sous-produit majoritaire (d'au moins 50 %) et cette caractéristique traduit une forte limitation de cette approche de dismutation de l'AF en MeOH. Dans les conditions standards, la déshydrogénation et la dismutation de l'AF sont des voies

thermodynamiquement compétitives. En effet, elles affichent des bilans énergétiques globalement similaires ($\Delta G^0_{\text{déshydrogénation}} = -33 \text{ kJ/mol}$ vs $\Delta G^0_{\text{dismutation}} = -36 \text{ kJ/mol}$ à 298 K pour une mole de HCO_2H , Figure III-2) et jusqu'à présent aucun véritable contrôle cinétique de la dismutation n'a permis d'obtenir un rendement en méthanol supérieur à 50 %. D'après l'état de l'art, la réduction d'un proton H^+ est cinétiquement favorisée comparé à la réduction d'un dérivé d'acide comme l'AF. Effectivement, lors de la formation d'un intermédiaire métal-hydrure, sans contrôle cinétique par exemple grâce à un contrôle de la sphère de coordination du métal, l'hydrure basique va réagir plus vite avec H^+ pour donner H_2 plutôt qu'insérer l'AF afin de le réduire.

Laurency et Himeda ont récemment montré qu'un complexe d'iridium (III) catalyse la dismutation à basse température de l'AF en milieu aqueux, avec une sélectivité élevée (96 %), uniquement lorsque la déshydrogénation est défavorisée par l'application du principe de Le Chatelier au travers d'une pression de H_2 (50 bars) et en présence d'un additif acide le H_2SO_4 en excès qui a un double rôle : cinétique pour favoriser la réduction de l'AF protoné et thermodynamique pour piéger l'eau formée lors de la dismutation (H_2SO_4 étant un desséchant).^[14]

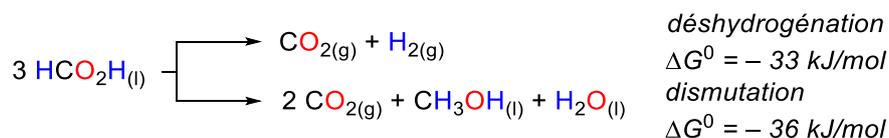


Figure III-2 Présentation des réactions compétitives d'évolution de l'acide formique

3. Inspiration et résultats préliminaires

Pour limiter la déshydrogénation de l'acide formique, nous avons cherché une voie alternative pour former le méthanol à partir de l'acide formique, en milieu aprotique en supprimant *de facto* les chemins réactionnels de déshydrogénation. Nous proposons ainsi une nouvelle stratégie basée sur la dismutation catalytique des formiates de silicium (HCO_2SiR_3), en méthoxysilane (MeOSiR_3) et en CO_2 , suivie d'une déprotection permettant la libération du MeOH libre. Dans une étape ultérieure, le formiate de silicium sera régénéré par recyclage des sous-produits silylés en présence d'acide formique (Figure III-3).

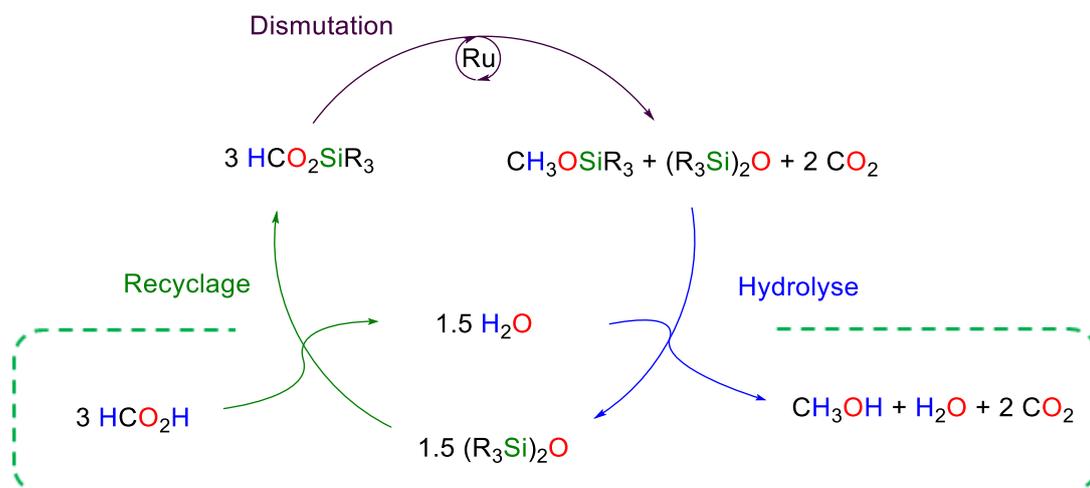


Figure III-3 Présentation du concept de dismutation des formiates de silicium et de leur recyclabilité

Structurellement, les formiates de silicium (HCO_2SiR_3) peuvent être vus comme un ligand formiate coordonné à un atome de silicium et ces espèces peuvent mimer le comportement d'un véritable hydrosilane (HSiR_3), en présence d'un oxydant et d'un catalyseur approprié. Comme preuve de concept, notre groupe a récemment montré la réduction des aldéhydes par hydrosilylation par transfert, en utilisant le catalyseur de ruthénium (II) $[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (**1**) (Figure III-4).^[15] Dans notre cas, nous souhaitons réaliser la dismutation des formiates de silicium, *i.e.* un cas particulier d'hydrosilylation par transfert où les formiates de silicium se comporte à la fois comme réducteurs et comme oxydants. Le choix du catalyseur **1**, connu pour être actif en hydrosilylation par transfert de composés carbonyles a donc été naturel.

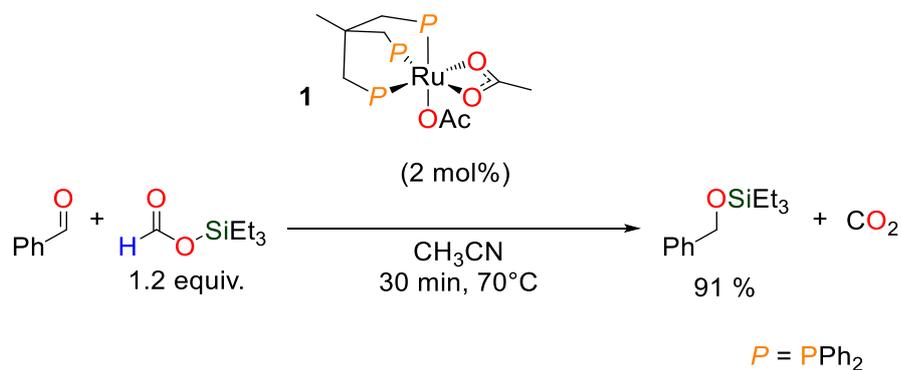
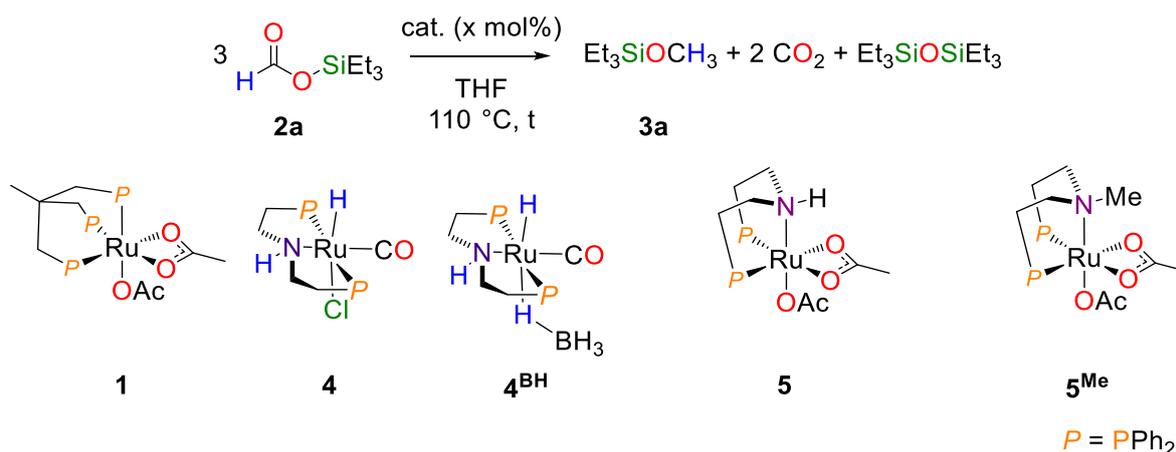


Figure III-4 Exemple d'hydrosilylation par transfert du benzaldéhyde catalysée par **1**

Néanmoins, le complexe **1** n'a pas favorisé la dismutation du formiate de triéthylsilyle (Et_3SiOCHO , **2a**) en méthoxysilane **3a** correspondant, sous diverses conditions réactionnelles de température et de

solvant (exemple entrée 1, Tableau III-1). À plusieurs reprises, nous avons démontré la transformation de **1** en [(triphos)RuH₂(CO)] par RMN et diffraction des rayons X sur monocristaux.^[16] Ce dihydruure de ruthénium(II) est vraisemblablement formé par la décarbonylation de **2a** et s'avère être catalytiquement inactif.^[17] Nous savons en effet que les esters ou les formiates réagissent avec des complexes métalliques [(triphos)M] pour donner des complexes carbonyle souvent inactifs en chimie de réduction, en raison de l'absence de site de coordination vacant et de la diminution de l'hydricité des intermédiaires hydruure.^[17] Pour contourner cette limitation, Kuriyama et al. ont introduit le complexe [RuHCl(CO)(PN^HP^{Ph})] ou Ru-MACHO (**4**) ligandé par la pince aliphatique aminodiphosphine HN(CH₂CH₂PPh₂) (PN^HP^{Ph}) pour l'hydrogénation catalytique d'esters.^[18] Nous avons ainsi décidé d'évaluer cette classe de ligands pour la dismutation du formiate **2a** (entrée 2, Tableau III-1).

Tableau III-1 Optimisation du catalyseur dans la réaction de dismutation de HCO₂SiEt₃ **2a**



Entrée	Catalyseur	Charge cat. (mol%)	t (h)	Rendement ^[b] (%)
1	1	3	> 24	< 5
2	[RuHCl(CO)(κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (4)	3	21 h	79
3	4 + KO ^t Bu	3	4 h	67
4	[RuCl(BH ₄)(CO)(κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (4 ^{BH})	3	5,5 h	77
6	[Ru(η ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (5)	3	2 h	76
7	[Ru(η ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (5)	1,5	5 h	70
8 ^[c]	[Ru(η ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (5)	3	8,5 h	71
9	[Ru(η ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -PN ^{Me} P ^{Ph})] (5 ^{Me})	3	24 h	< 10

[a] Conditions réactionnelles: 0,14 mmol de formiate **2a**, x mol% de catalyseur, 0,5 mL TDF, 110 °C.

[b] Déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel. [c] température de réaction 90 °C

Les premiers résultats furent prometteurs. En présence de 3 % molaire de catalyseur **4**, le formiate de silicium **2a** se dismute en méthoxysilane **3a** ($\delta_{\text{H}} = 3,42$ ppm et $\delta_{\text{C}} = 50,8$ ppm) avec un rendement de 79 % (conversion de 90 %) après 21 h à 110 °C dans le THF (entrée 2, Tableau III-1). Un dégagement de CO_2 est également détecté en solution par spectroscopie RMN ^{13}C ($\delta_{\text{C}} = 126,0$ ppm). Bien que l'ajout de quantités catalytiques de $\text{KO}t\text{Bu}$ au complexe **4** conduit à un rendement plus faible en **3a** (67 %), l'alcoolate a également amélioré la cinétique de la réaction (entrée 3, Tableau III-1), ce qui suggère que le remplacement des ligands de chlorure dans **4** par des donneurs oxygénés pourrait être bénéfique. La réactivité d'autres complexes du ruthénium a été considérée. Nous avons constaté que la catalyse avec RuMACHO-BH (**4^{BH}**) donnait **3a** avec un rendement de 77 % après 5,5 heures à 110 °C. La cinétique de la dismutation peut être améliorée avec le nouveau complexe de ruthénium $[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-PNHPPh})]$ (**5**) qui possède deux ligands acétate pouvant s'échanger facilement avec des ligands formiates que nous souhaitons former suivant l'échange présenté sur la Figure III-5. Ce complexe **5** est facilement synthétisé avec un rendement isolé de 81 % sous forme d'un seul isomère, en partant du ligand $\text{PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}}$ et du précurseur de ruthénium le $[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\eta^6\text{-cymène})]$ dans le THF (Figure III-5). **5** a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P et sa structure a été attribuée sans ambiguïté par diffraction des rayons X sur monocristal. Le ligand $\text{PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}}$ présente un mode de coordination faciale au ruthénium(II).

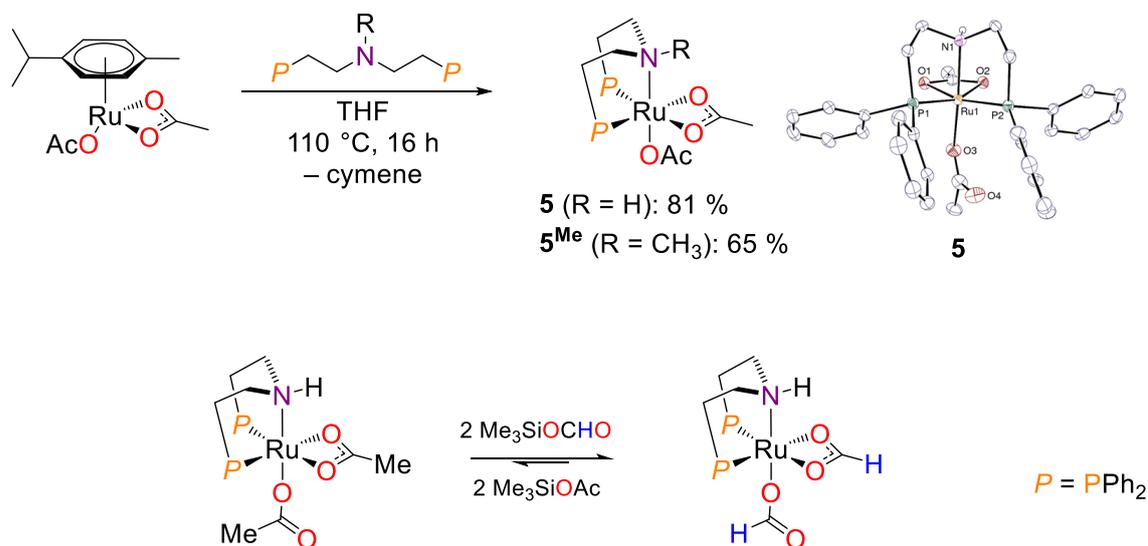
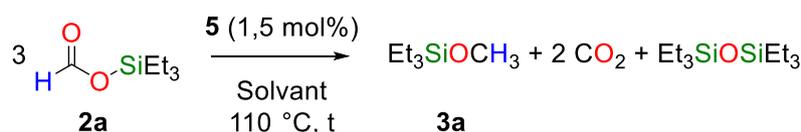


Figure III-5 Synthèse et structure par diffraction des rayons X du complexe **5**

Il est important de noter que le complexe **5** permet la formation de méthoxysilane **3a** à partir de **2a** avec des rendements de 76 % et 70% après 2 h et 5 h à 110 °C, avec une charge de catalyseur de 3 et 1,5% en mole, respectivement (entrées 6 et 7, Tableau III-1). **5** est également actif à une température plus douce (90 °C), mais au prix d'une durée de réaction accrue (rendement de 71 % en **3a** après 8,5 h, entrée 8, Tableau III-1). Par ailleurs, notons que la fonctionnalité NH sur le squelette du ligand s'est révélée fondamentale pour la dismutation catalytique de **2a**, car le remplacement du catalyseur **5** par son analogue N-méthylé (**5^{Me}**) mène à **3a** avec un faible rendement de 10 % après 24 h à 110 °C (entrée 9, Tableau III-1). L'influence du solvant a été étudié sur **2a**, les rendements obtenus ont été présentés Tableau III-2. La réaction tolère à la fois les solvants polaires et apolaires comme le THF (70 % de rendement en 5 h) ou bien le benzène (72 % de rendement en **3a** en 2,5 h). Un solvant très coordonnant comme l'acétonitrile donne des résultats plus modestes, 31 % en 4 h, le ligand acétonitrile doit intervenir dans la sphère de coordination du ruthénium et interférer sur le bon fonctionnement du cycle catalytique jusqu'à désactivation prématurée du catalyseur ou bien parce qu'il est réduit venant rentrer en compétition avec la dismutation attendue.^[19] Enfin, les solvants halogénés sont néfastes pour l'activité catalytique. Dans le dichlorométhane, aucune trace de **3a** n'est observée. Le catalyseur doit être vraisemblablement chloré car il est connu que des complexes hydrures de métaux de transition réagissent avec CH₂Cl₂ ou CHCl₃ par échange Cl/H, générant ainsi des complexes chlorure inactifs.^[20]

Tableau III-2 Influence du solvant sur la réaction de dismutation de **2a**



Entrée	Catalyseur	Solvant	t (h)	Rendement ^[b] (%)
1		THF	5	70
2		Benzène	2,5	72
3	[Ru(η ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (5)	Cyclohexane	3	73
4		Acétonitrile	4	31
5		Dichlorométhane	4	< 5

[a] Conditions réactionnelles: 0,14 mmol de formiate **2a**, 1,5 mol% de catalyseur, 0,5 mL solvant, 110 °C.

[b] Déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel.

Notons qu'en présence du catalyseur **5**, l'acide formique dans les conditions d'utilisation des formiates de silicium, c'est-à-dire dans le THF à 110 °C, se décompose intégralement en H₂ et CO₂ sans

trace de MeOH. La substitution du proton par un groupement silylé permet de favoriser la réaction de dismutation (Figure III-6).

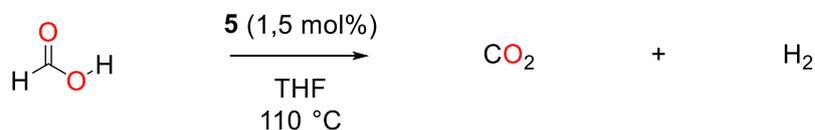


Figure III-6 Décomposition de l'acide formique dans les conditions de dismutation des formiates de silicium

4. Résultats et discussions

4.1. Étendue de la réaction et mise en évidence mécanistique

Au-delà du formiate HCO₂SiEt₃ **2a**, les formiates **2b-d** comprenant des groupements silylés (SiR₃) présentant diverses propriétés stériques et électroniques se décomposent facilement en dérivés du méthanol (CH₃OSiR₃, **3b-d**), en présence du complexe **5** (3 mol%) dans le THF à 110 °C (Figure III-7). Dans ces cas, les méthoxysilanes sont accompagnés de petites quantités (< 8 %) des acétals silylés correspondants formés intermédiairement lors de la dismutation (R₃SiOCH₂OSiR₃). Notons que le formiate HCO₂SiMe₃ **2b** a montré un résultat inattendu dans le cyclohexane avec un rendement excellent de 93 % en seulement 1 h à 110 °C. Les formiates de silicium comprenant des groupements silylés volumineux tels que TIPS (*i*Pr₃Si, **2e**) ou TBDMS (*t*BuMe₂Si, **2f**) ne donne pas les méthoxysilanes correspondants. Avec HCO₂Si^{*i*}BuMe₂ **2f**, la conversion est restée très faible (< 10 %) après plus de 24 h à 110 °C dans le THF ou le benzène et CH₃OSi^{*i*}BuMe₂ **3f** est en quantité faible < 5 % (Figure III-7). Cependant, le formiate HCO₂Si(*i*Pr)₃ **2e** se comporte différemment des autres formiates : sa conversion totale est observée en moins de 7 h à 110 °C dans le THF et le silanol *i*Pr₃SiOH est le principal produit (rendement de 80 %) détecté en solution par spectroscopie RMN avec de petites quantités de **3e** et du formiate de méthyle. L'analyse de l'espace libre gazeux par chromatographie en phase gazeuse révèle la présence de monoxyde de carbone, ce qui indique une décarbonylation compétitive de **2f** catalysée par **5** (Figure III-8).

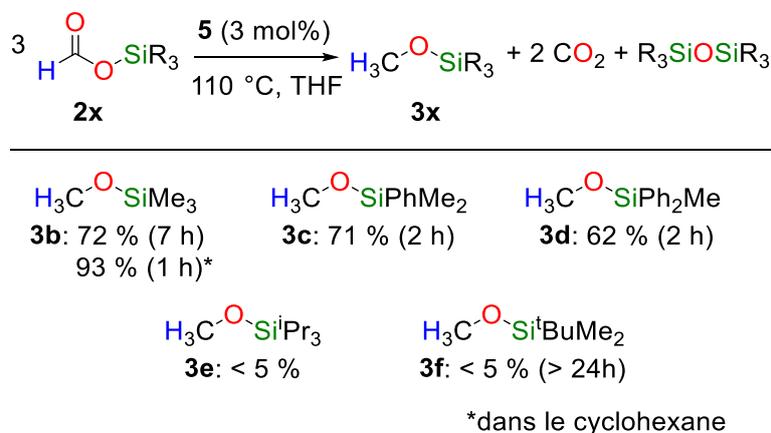


Figure III-7 Champ d'application pour la réaction de dismutation

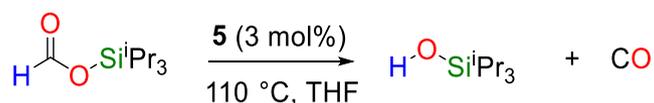


Figure III-8 Décarbonylation du formiate $\text{HCO}_2\text{Si}(i\text{Pr})_3$ **2e** en présence de **5**

Pour faciliter l'identification des intermédiaires catalytiques possibles dans la dismutation des formiates de silicium, la décomposition du formiate $\text{H}^{13}\text{CO}_2\text{SiEt}_3$ **2a** (marqué ^{13}C) a été réalisée en présence de 3 % molaires du complexe **5**. De petites quantités de ^{13}CO libre ($\delta_{\text{C}} = 185,3$ ppm dans le THF) ont été détectées par spectroscopie RMN ^{13}C , dès les premiers stades de la réaction. Les principaux produits formés sont le $^{13}\text{CO}_2$ et $^{13}\text{MeOSiEt}_3$ (**3a**). En outre, deux nouveaux complexes hydrure, **6** et **7**, contenant respectivement un et deux ligands CO ont également été identifiés spectroscopie RMN et cristallisé pour une étude par diffraction des rayons X (Figure III-10) Le complexe **6** caractérisé comme étant le complexe $[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})\text{H}(\text{CO})(\text{mer-}\kappa^3\text{-PN}^{\text{HPh}})]$, peut être synthétisé indépendamment avec un rendement isolé de 65 % à partir de **5** et un excès de **2a** (4 équivalents) à 110 °C dans le toluène. Tandis que **7**, caractérisé comme le complexe cationique $[\text{RuH}(\text{CO})_2(\text{mer-}\kappa^3\text{-PN}^{\text{HPh}})]^+[\text{OAc}]^-$ peut être préparé en exposant une solution de **6** dans le toluène à une atmosphère de CO (Figure III-9).

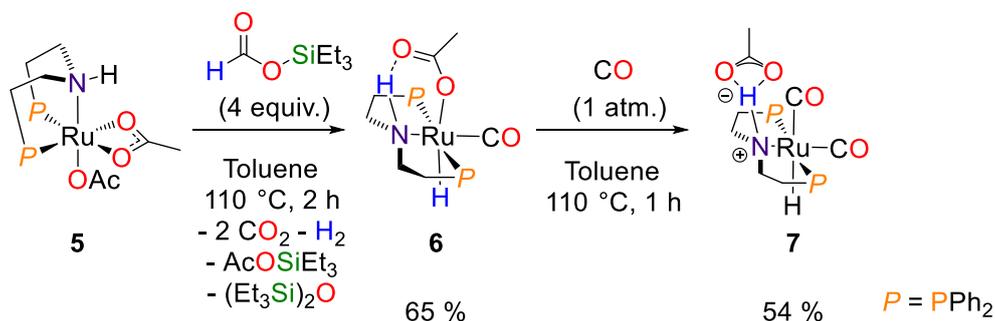


Figure III-9 Synthèse des intermédiaires catalytiques 6 et 7 à partir du complexe 5

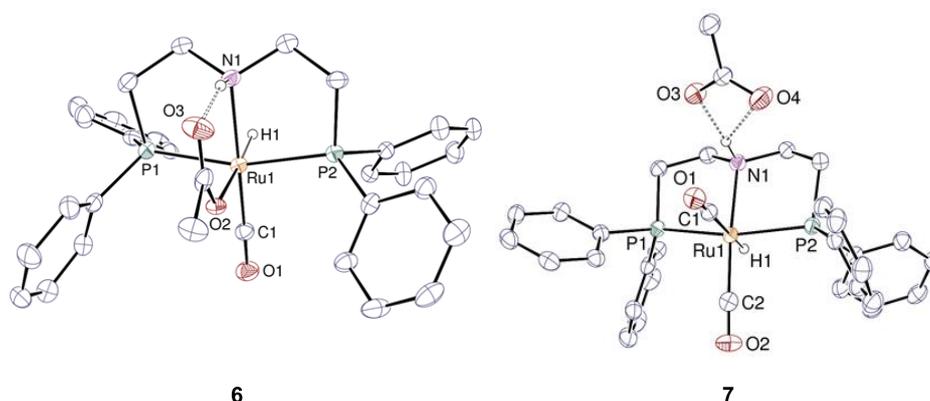
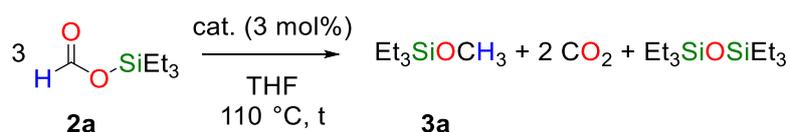


Figure III-10 Structures par diffraction des rayons X de 6 et 7. Vue du complexe 6. Les ellipsoïdes de déplacement sont dessinés avec un niveau de probabilité de 30% et les atomes d'hydrogène liés au carbone sont omis. La liaison hydrogène est représentée par une ligne en pointillé. Vue du complexe 7. Les ellipsoïdes de déplacement sont tracés au niveau de probabilité de 40%. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène liés au carbone sont omis. Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés.

L'activité, des complexes 6 et 7 précédemment identifiés, a été étudiée pour statuer ou non sur leur rôle dans le cycle catalytique. L'intermédiaire 6 détenant un ligand CO permet après 4h de réaction à 110 °C d'obtenir 70 % de méthoxysilane 3a (entrée 3, Tableau III-3). Le complexe 7 quant à lui permet d'atteindre dans les mêmes conditions un rendement de 60 % en méthoxysilane, après 5 h de réaction (entrée 4, Tableau III-3). Cette bonne activité catalytique laisse penser que 6 et 7 jouent un rôle dans le cycle catalytique. Cependant leur cinétique plus lente semble suggérer que l'espèce catalytique la plus active n'a pas de ligand CO. 6 et 7 sont nécessairement impliquées dans la catalyse puisqu'elles sont majoritairement observées tout au long de la catalyse. La différence de cinétique notable entre 6 et 7 suppose que 7 est une espèce réservoir de 6 avec échange de ligand CO. La différence de cinétique est dû au fait (modulo les aléas expérimentaux) que dans le cas où nous utilisons le complexe 5, il se forme intermédiairement des espèces plus actives au début de la catalyse. Cela suppose que ce système

catalytique tolère bien le CO libre, cela est vérifié d'autant plus que la dismutation catalysée par **5** se produit encore sous 1 atm de CO (rendement de 66 % en 6 h, entrée 2, Tableau III-3). Les observations précédentes et l'état de l'art de déshydrogénation du méthanol utilisant des systèmes catalytiques similaires,^[21,22] nous amène à proposer un mécanisme plausible présenté dans la Figure III-11, où l'espèce catalytique active est le complexe **6**, l'état dormant étant le complexe **7**. Le mécanisme est une succession de deux étapes de décarboxylation de formate afin de former l'hydrure de ruthénium et chacune suivi d'une silylation de l'espèce oxygénée formé par la réduction. Et par conséquent cette étape de silylation grâce au formiate de silicium permet à chaque fois de reformer le ruthénium formate pouvant continuer le cycle catalytique.

Tableau III-3 Test des intermédiaires catalytiques dans la réaction de dismutation



Entrée	Catalyseur	Atmosphère	t (h)	Rendement ^[b] (%)
1	[Ru(OAc) ₂ (PN ^H P ^{Ph})] (5)	Argon	2	76
2	[Ru(OAc) ₂ (PN ^H P ^{Ph})] (5)	CO	6	66
3	[Ru(OAc)(H)(CO)(PNHP ^{Ph})] (6)	Argon	4	70
4	[Ru(H)(CO) ₂ (PNHP ^{Ph})] [OAc] (7)	Argon	5	60

[a] Conditions réactionnelles: 0,14 mmol de formiate **2a**, 3 mol% de catalyseur, 0,5 mL THF, 110 °C.

[b] Déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel.

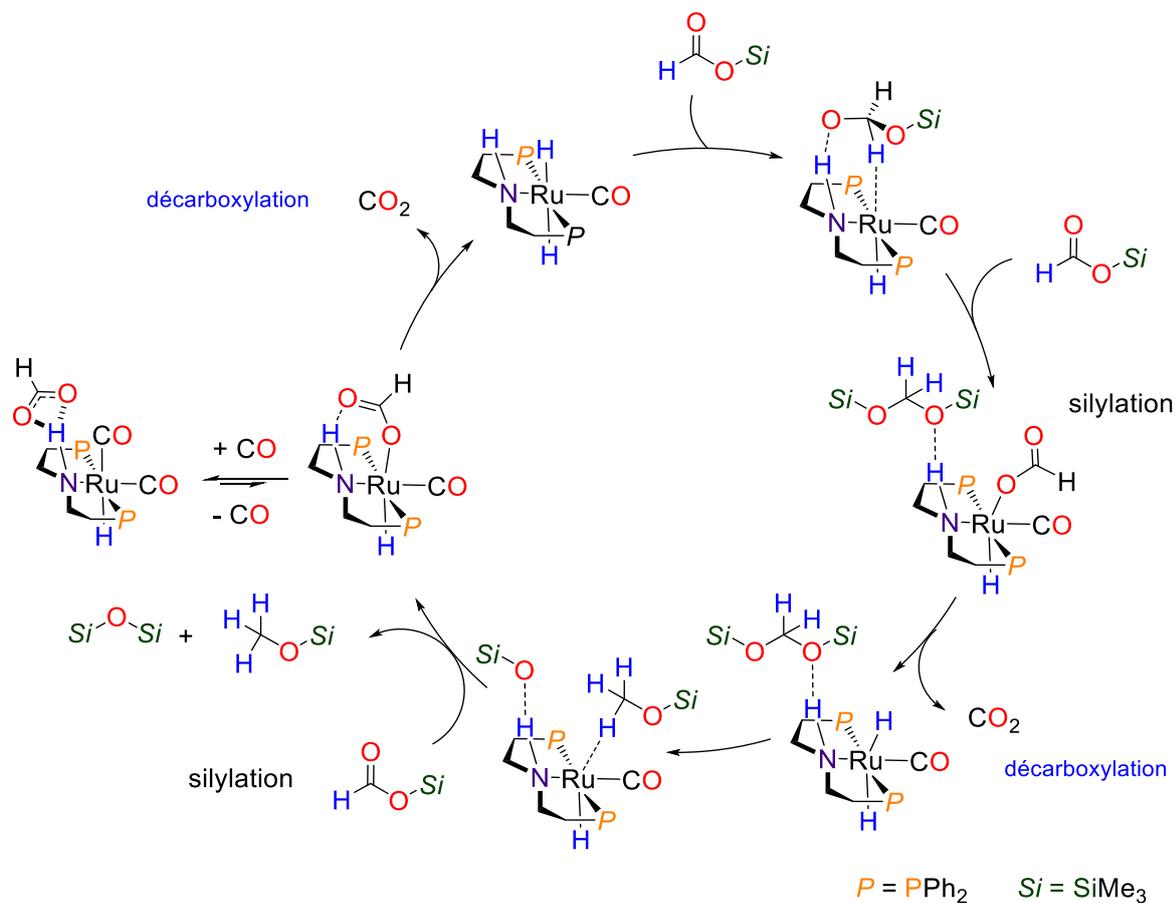


Figure III-11 Mécanisme proposé pour la dismutation des formiates de silicium en CH_3OSiMe_3

4.2. Accroissement d'échelle de la réaction

Pour démontrer que la dismutation des formiates de silicium est pertinente comme réaction intermédiaire entre l'AF et le méthanol, il est nécessaire d'effectuer un accroissement d'échelle de la réaction et ajuster les principaux paramètres pour que la réaction s'effectue dans des conditions optimales : une bonne économie d'atome, une séparation facilitée de l'ensemble des produits impliqués dans le procédé de dismutation et une libération du méthanol libre par simple hydrolyse. Pour cela nous avons cerné les points essentiels de la réaction de dismutation et d'hydrolyse (Figure III-12). Avant toute chose, il faut tenir compte des réactifs et des produits de ces réactions. Tous sont des liquides et donc aucune précipitation, filtration ou cristallisation ne sera envisageable. Nous essayerons d'éviter toute séparation sur colonne que ce soit sur silice ou HPLC. Les méthodes de séparation restant à disposition sont donc la distillation et la séparation liquide-liquide.

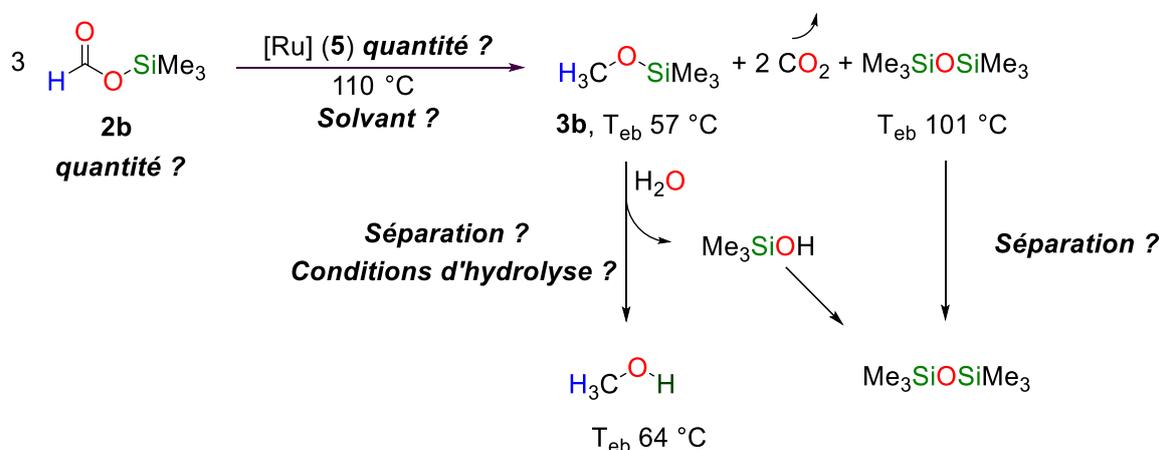
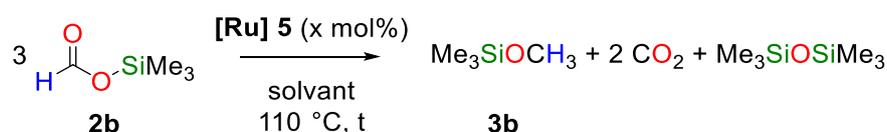


Figure III-12 Points clés pour un accroissement d'échelle de la dismutation de **2b**

A partir de ce cahier des charges, nous avons concentré nos efforts sur le solvant de la dismutation. Faisant suite à la preuve de concept, le THF a été testé. Ce solvant, malgré ses effets bénéfiques sur la réaction de dismutation, possède deux inconvénients : (i) une température d'ébullition trop proche de celle de **3b** et de MeOH et (ii) une solubilité de MeOH, de l'eau et de siloxane ((Me₃Si)₂O, HMDSO) non nul (entrée 1, Tableau III-4). Pour permettre une meilleure séparation des espèces polaires rencontrées dans le processus (MeOH et l'eau) et du produit apolaire (HMDSO) nous avons utilisé des solvants apolaires. Le premier découlant directement de l'optimisation catalytique est le toluène (par analogie au C₆D₆ utilisé à l'échelle du tube RMN). La réaction de dismutation est favorisée dans ce solvant cependant il rencontre lui aussi deux problèmes : (i) la formation d'azéotropes toluène/eau et toluène/MeOH ainsi qu'une température d'ébullition (ii) trop proche de celle du HMDSO (entrée 2, Tableau III-4). Pour éviter tout azéotrope et obtenir que le MeOH et l'eau soit insoluble, nous nous sommes tournés vers les alcanes. L'alcane liquide le plus simple peu toxique étant le cyclohexane, il a été testé en premier. Le cyclohexane a de très bonnes propriétés favorisant la dismutation avec un rendement de 93 % en seulement 1 h avec une charge catalytique de 3 mol% et en 3 h avec une charge catalytique de 1,5 mol% (entrée 3 et 4, Tableau III-4). En fin de réaction il pourrait être envisagé de distiller le milieu réactionnel afin de séparer les produits et le solvant du catalyseur. Cependant cela ne séparerait pas le cyclohexane des produits car celui-ci a une température d'ébullition trop proche du HMDSO. La solution est de se tourner vers des alcanes conservant les propriétés intéressantes du cyclohexane mais avec une température d'ébullition bien plus haute : le nonane. Ce dernier a une température d'ébullition élevée (151 °C) et forme aucun azéotrope que ce soit avec **3b** ou HMDSO. Il a cependant un effet délétère sur la cinétique de la réaction du fait de la faible solubilité du catalyseur dans

ce solvant. Il faut en effet 21 h pour obtenir 87 % de **3b** alors que quelques heures sont nécessaires dans les autres solvants (entrée 5, Tableau III-4). Nous avons considéré cette baisse de performance acceptable comparée au gain effectué sur la séparation des différents produits. La charge catalytique de 1,5 mol% s'avère un bon compromis entre efficacité (87 % en 21 h) et économie de catalyseur (75 mg pour 1,8 g de formiate consommé) pour réaliser l'accroissement d'échelle de la réaction.

Tableau III-4 Test de différents paramètres en vue de l'accroissement d'échelle de la dismutation de **2b**



Entrée	Solvant	T _{éb} (°C)	Charge (mol%)	t (h)	R ^[b] (%)	Commentaires
1	THF	66	3	3	72	T _{éb} THF trop proche de celle de 3b et du MeOH, Miscibilité THF-eau
2	Toluène	110	1,5	2,5	69	Azéotrope toluène/eau et toluène/MeOH, T _{éb} Toluène trop proche de celle du HMDSO
3	Cyclohexane	80	3	1	93	T _{éb} cyclohexane trop proche de celle du HMDSO
4	Cyclohexane	80	1,5	3	92	T _{éb} cyclohexane trop proche de celle du HMDSO
5	Nonane	151	1,5	21	87	T _{éb} = 151 °C, pas d'azéotrope, Miscibilité nul avec eau et MeOH et conv. totale
6	Nonane	151	0,2	48	42	Réaction trop lente

[a] Conditions réactionnelles: 0,14 mmol de formiate **2b**, x mol% de catalyseur **5**, 0,5 mL solvant, 110 °C.

[b] Rendement déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel.

La dismutation catalytique de **2b** a été réalisée sur 15,6 mmol (ajoutée en deux fois) avec une faible charge de **5** (0,75 mol%) (Figure III-13). Dans ces conditions, le méthoxysilane **3b** souhaité et le HMDSO sont obtenus avec un rendement de 81 % après environ 50 h à 110 °C. Leur séparation du milieu catalytique est réalisée par distillation, en laissant dans le ballon de réaction une suspension de catalyseur dans le nonane, qui peut ainsi être récupéré et potentiellement recyclé pour une utilisation ultérieure. L'addition d'un excès d'eau (environ 10 équivalents par rapport à **3b**)^[23] au mélange de **3b** et de HMDSO, donne, après 20 h à 80 °C, une solution biphasique comprenant une couche aqueuse de méthanol (3,4 M, rendement de 71 % à partir de **2b**) recouverte d'une couche de HMDSO hydrophobe (rendement de 72 % à partir de **2b**, pureté RMN > 98 %). Le rendement en méthanol obtenu à partir du formiate de silicium surpasse la plupart des protocoles de dismutation de l'AF et se compare bien aux

résultats récent de Himeda et Laurency *et al.*, qui ont obtenu un rendement **non isolé** de MeOH de 75 % dans le D₂O.^[14]

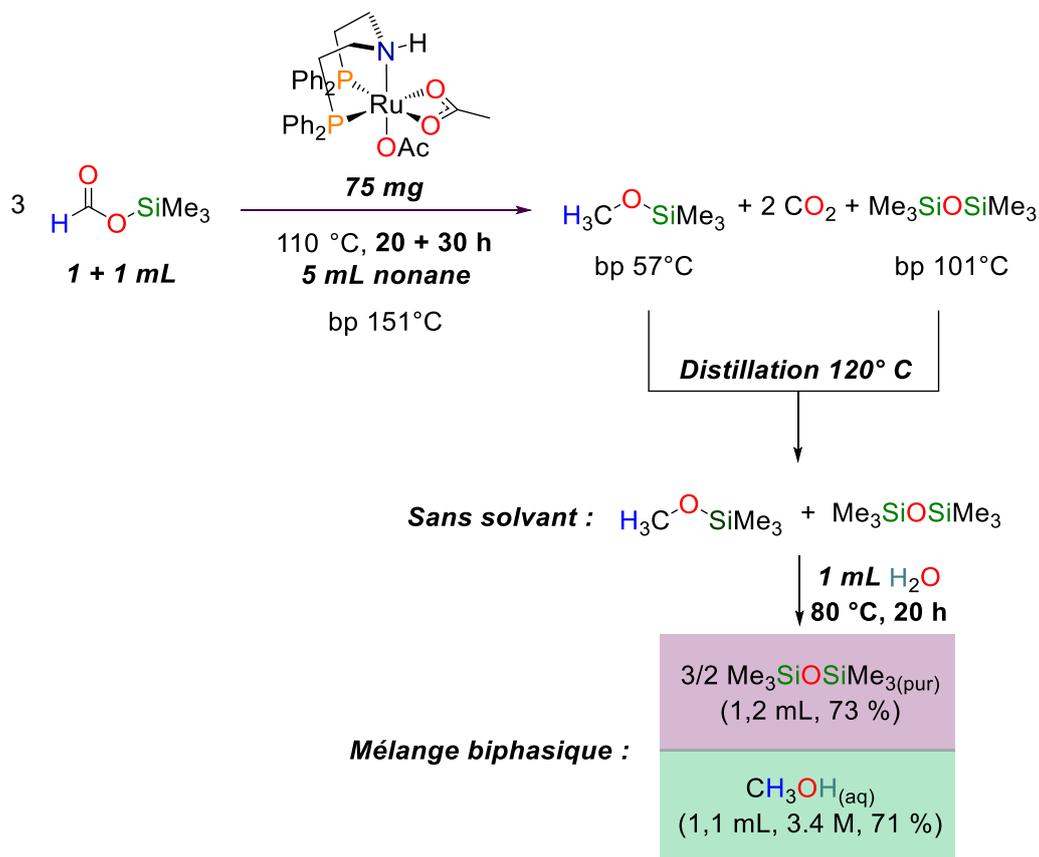


Figure III-13 Résultat de la réaction à l'échelle 16 mmol

4.3. Recyclage des sous-produits silylés en formiate de silicium

La dismutation catalytique séquentielle de **2b** suivie de l'hydrolyse de **3b** laisse HMDSO comme seul sous-produit silylé du processus. Bien que les disiloxanes sont généralement considérés comme des déchets ultimes dans les réactions d'hydrosilylation, nous avons envisagé de recycler l'HMDSO en formiate **2b**, car les deux composés possèdent une forte liaison Si–O. Les avantages thermodynamiques et cinétiques de l'utilisation de formiates de silicium dans des réactions de réduction ne doivent pas être déconsidérés par leur non-recyclabilité. Jusqu'à aujourd'hui les formiates de silicium étaient facilement préparés à partir des chlorosilanes correspondants.^[24–26] Afin de s'assurer que les composés silylés puissent être considérés comme réducteurs renouvelables, il est nécessaire de les former à partir des

déchets de la réaction (les siloxanes) et un composé renouvelable (l'acide formique). La préparation des formiates de silicium à partir de siloxane et d'acide formique reste encore inconnue à ce jour.

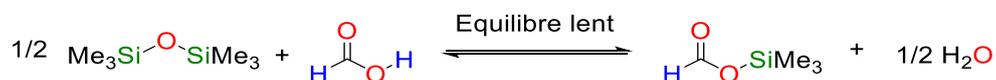


Figure III-14 Réaction d'acidolyse du HMDSO par l'acide formique

L'acidolyse directe du siloxane $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ avec de l'acide formique donne le formiate de silicium et de l'eau (Figure III-14). Cette réaction est un équilibre lent à la température ambiante. Il est donc nécessaire de la catalyser en déplaçant l'équilibre vers la formation du formiate de silicium. D'après la littérature l'HMDSO a été utilisé pour la silylation d'acides carboxyliques, en présence de H_2SO_4 catalytique.^[27] Cette procédure n'a cependant pas pu être transposée pour convertir l'AF en formiate **2b**. En effet l'acide sulfurique décarbone facilement l'AF.^[28] La distillation continue de l'eau aurait été un moyen intéressant de déplacer l'équilibre, mais l'acide formique et l'eau ont une température d'ébullition voisine ($T_{\text{eb}} = 101 \text{ }^\circ\text{C}$ pour AF). De plus l'AF forme un azéotrope à la fois avec de l'eau et avec les formiates de silicium légers (pour $\text{R} = \text{Me}$ et Et).^[29] Pour contourner ces écueils, nous proposons de découpler la présence d'eau et d'acide formique dans la réaction globale d'acidolyse. L'acide sulfurique a donc été utilisé pour transformer l'HMDSO en bis(triméthylsilyle)sulfate (**8**, $\text{SO}_4(\text{SiMe}_3)_2$, étape **A**, Figure III-15). Après 5,5 h au reflux du toluène dans un Dean Stark le $\text{SO}_4(\text{SiMe}_3)_2$ **8** est isolé avec 89 % de rendement sous forme d'un solide blanc. La formulation de **8** sous la forme $\text{SO}_4(\text{SiMe}_3)_2$ a été confirmée par une étude de diffraction des rayons X sur monocristal (Figure III-15) ; cette structure avait été postulée par Dunoguès *et al.* il y a près de 55 ans.^[30] Il est intéressant de noter que **8** comporte des atomes de silicium hautement électrophiles qui réagissent facilement avec divers nucléophiles.^[31] **8** réagit ainsi, dans une seconde étape **B**, avec le formiate de sodium dans l'éther dibutylique pour donner le formiate de silicium **2b**. Celui-ci est séparé du Na_2SO_4 et du solvant par distillation et est récupéré avec un rendement de 70 % (pureté > 92 %, avec comme seule impureté des traces d'éther, Figure III-15).

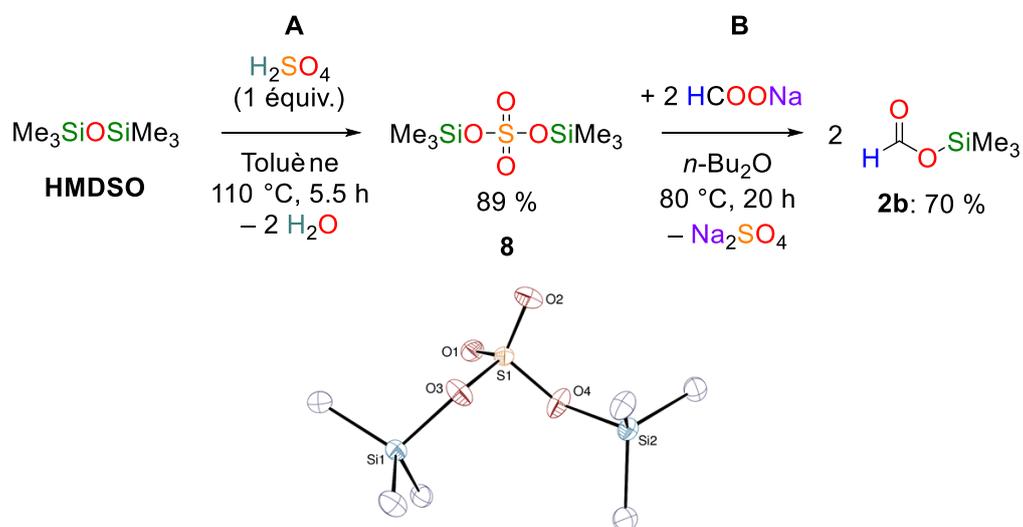


Figure III-15 Voie de recyclage de l'HMDSO et structure de $\text{SO}_4(\text{SiMe}_3)_2$ **8** obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal

Globalement, ce protocole en deux étapes (Figure III-15) offre une voie de recyclage efficace pour la conversion des sous-produits silylés en formiate de triméthylsilyle **2b**. Le bilan de ces deux étapes **A** et **B** permet le recyclage de 62 % du déchet silylé HMDSO pour obtenir le formiate de silicium **2b**. C'est la première démonstration que les réducteurs à base de silicium peuvent être renouvelable.

5. Conclusion et perspectives

Le Dr. Clément Chauvier et moi-même avons pu développer ici, une nouvelle voie d'accès vers le méthanol. Nous avons utilisé des formiates de silicium qui sont des dérivés de l'acide formique lui-même pouvant être obtenue à partir du CO₂. Ce choix s'est avéré judicieux puisque la présence de protons induisait la réaction secondaire de déshydrogénation limitant les rendements à 50 %. En utilisant plus particulièrement le formiate de triméthylsilyle, nous avons optimisé la réaction sur une échelle plus conséquente de 16 mmol et obtenir un rendement isolé de 71 % en méthanol. Cette voie, utilisant les formiates de silicium, surpasse aujourd'hui tous les systèmes de dismutation de l'acide formique. Nous avons voulu aller plus loin pour rendre renouvelable ce type de stratégie, en recyclant les sous-produits silylés (siloxane et silanol). Pour ce faire, nous avons réalisé une première preuve de concept en utilisant une quantité stœchiométrique d'acide sulfurique afin d'activer la liaison Si-O et former SO₄(SiMe₃)₂ **8**. Cette intermédiaire clé **8** permet de régénérer le formiate de silicium avec un rendement global de 62 % par réaction avec le formiate de sodium. Nous avons donc pu fermer le cycle du silicium et recycler plus de 45 % du silicium (rendement isolé) sur tout le cycle. Il faut cependant noter que ce sont ici des rendements isolés et que les rendements observés avant purification sont bien meilleurs sur certaines étapes (comme la dismutation avec un rendement RMN de 93 % dans le cyclohexane). Cela permet d'espérer une amélioration des rendements en méthanol jusqu'à au moins 93 % à partir des formiates de silicium et 83 % de recyclage du silicium sur tout le cycle.

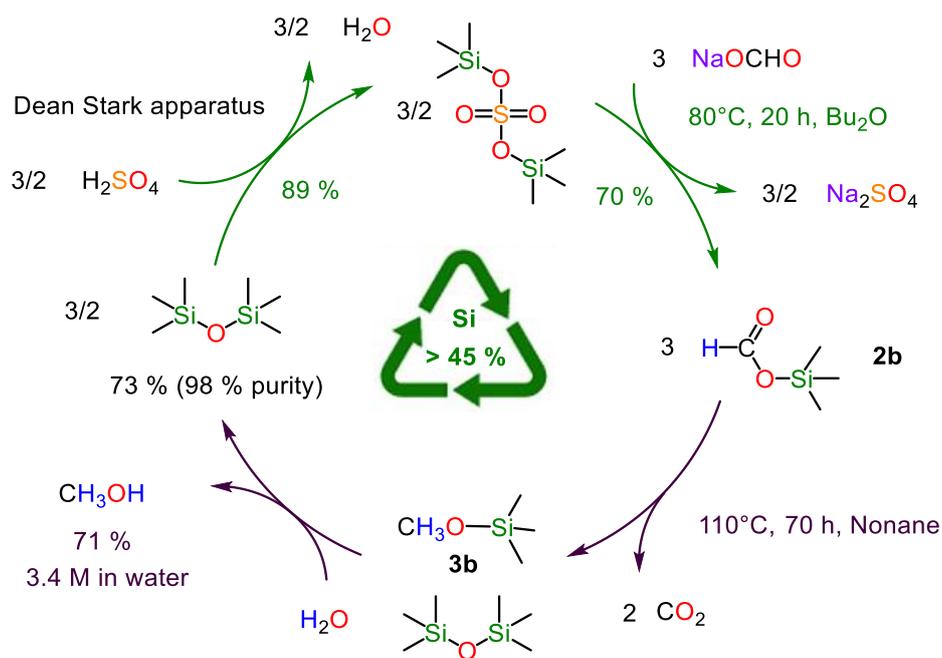


Figure III-16 Cycle fermé dismutation et recyclage

Les perspectives de ce chapitre sont nombreuses. Tout d'abord une étude mécanistique serait envisageable et nécessaire afin de mieux comprendre comment procède la dismutation des formiates de silicium et comment opère le catalyseur. Nous pouvons également réfléchir à améliorer le catalyseur par exemple en choisissant des complexes à base de métaux non nobles. Nous pourrions ainsi utiliser des catalyseurs de fer (II) ou de cobalt (II) connus pour activer l'acide formique comme par exemple les complexes présentés ci-après (Figure III-17, tous deux connus pour activer et déshydrogéner l'acide formique) : [32,33]

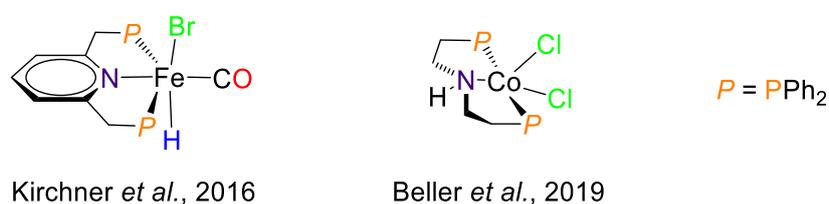


Figure III-17 Catalyseurs issus de l'état de l'art de la déshydrogénation de l'acide formique

Un point essentiel des perspectives se situe dans l'optimisation de la voie de recyclage des sous-produits silylés. Notre protocole en deux étapes successives (Figure III-15) offre une voie de recyclage efficace pour la conversion des sous-produits silylés en formiate **2b**. Cependant le bilan de des deux étapes **A** et **B** implique l'utilisation de formiate de sodium et d'acide sulfurique pour obtenir le formiate **2b** avec un rendement de 62 % et un sous-produit : le sulfate de sodium. Bien que H₂SO₄ soit un produit industriel avec de gros tonnages, bon marché, relativement bénin pour l'environnement, nous pourrions améliorer le recyclage en évitant cet équivalent d'acide fort et utiliser directement l'acide formique pour régénérer le formiate de silicium. Pour cela, un cycle de recyclage du siloxane pourrait être envisagé (Figure III-18). Au lieu de l'acide sulfurique, un acide (**ZH**) serait utilisé (soit liquide avec une température d'ébullition haute, soit solide). Pour des raisons énergétiques, **ZH** devrait avoir un pKa supérieur à celui de l'AF (3,7) et inférieur à 8, tel qu'un acide carboxylique ou un phénol stabilisé. La protonolyse du siloxane avec **ZH** fournit **Z-SiR₃** et de l'eau, cette dernière étant éliminée avec un appareil de Dean Stark pour déplacer l'équilibre (étape A, Figure III-18). L'équilibre correspondant doit être catalysé pour surmonter la faible polarité du siloxane. Les acides de Lewis se sont avérés faciliter le clivage de la liaison Si-O et pourraient donc être de bons candidats comme catalyseurs. Une fois isolé, **Z-SiR₃** subira une réaction de métathèse, avec du formiate de sodium (HCOONa), produisant le formiate de silicium et l'espèce **Z-Na** attendue (étape B, Figure III-18). Enfin comme **Z-Na** sera plus basique que l'AF (pKa > 4.3), il réagira facilement avec celui-ci pour fermer la boucle et régénérer **ZH** (étape C, Figure III-18).

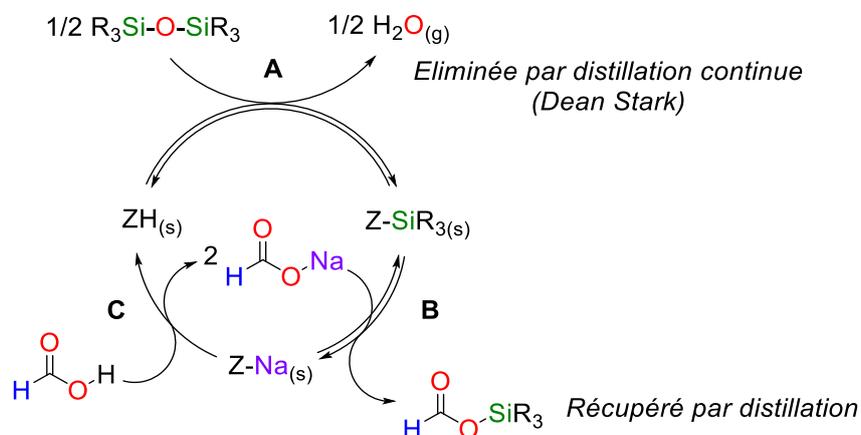


Figure III-18 Présentation du concept de recyclage optimal des siloxanes

Trois axes d'optimisations découlent du concept précédent :

- Un choix judicieux de la molécule **ZH**, en optant pour une molécule ayant un pKa idéal permettant un compromis sur l'efficacité des étapes **A** et **C**, nous proposons :

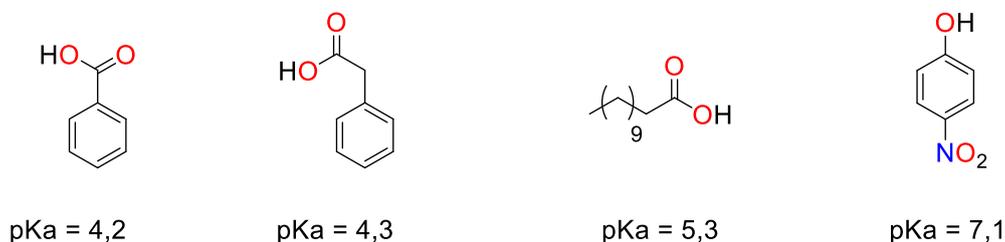


Figure III-19 Molécules **ZH** envisagées

- Un choix plus judicieux du catalyseur pour l'étape **A**, des acides de Lewis ont montré à cet égard une activité pour faciliter la coupure de liaison Si-O comme par exemple $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, FeCl_3 ou $\text{Sc}(\text{OTf})_3$.
- Ou enfin, étendre le recyclage à d'autres radicaux silylés, pour éventuellement modifier les caractéristiques physico-chimiques et les rendre favorables pour les étapes de séparation et purification, par exemple : le groupement thiphenylsilyle permettant d'obtenir un siloxane solide.

6. Références

- [1] G. A. Olah, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636–2639.
- [2] A. Goeppert, M. Czaun, J.-P. Jones, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7995–8048.
- [3] E. V. Anderson, *Chem. Eng. News* **1993**, *71*, 9–15.
- [4] A. Demirbas, *Energy Convers. Manag.* **2008**, *49*, 125–130.
- [5] J. Siwawut, P. Namkhang, P. Kongkachuichay, *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38*, 2153–2160.
- [6] S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinski, K. M. Thenert, J. Kothe, T. vom Stein, U. Englert, M. Hölscher, J. Klankermayer, et al., *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 693–704.
- [7] J. Toyir, P. R. de la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs, *Appl. Catal. B Environ.* **2001**, *29*, 207–215.
- [8] X. Dong, F. Li, N. Zhao, F. Xiao, J. Wang, Y. Tan, *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *191*, 8–17.
- [9] J. Xiao, D. Mao, X. Guo, J. Yu, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *338*, 146–153.
- [10] K. Tominaga, Y. Sasaki, M. Kawai, T. Watanabe, M. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 629.
- [11] A. J. M. Miller, D. M. Heinekey, J. M. Mayer, K. I. Goldberg, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52*, 3981–3984.
- [12] S. Savourey, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 10466–10470.
- [13] M. C. Neary, G. Parkin, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1859–1865.
- [14] K. Sordakis, A. Tsurusaki, M. Iguchi, H. Kawanami, Y. Himeda, G. Laurenczy, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2371–2378.
- [15] C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 14096–14100.
- [16] V. I. Bakhmutov, E. V Bakhmutova, N. V Belkova, C. Bianchini, L. M. Epstein, D. Masi, M. Peruzzini, E. S. Shubina, E. V Vorontsov, F. Zanobini, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 479–489.
- [17] T. vom Stein, M. Meuresch, D. Limper, M. Schmitz, M. Hölscher, J. Coetzee, D. J. Cole-Hamilton, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13217–13225.
- [18] W. Kuriyama, T. Matsumoto, O. Ogata, Y. Ino, K. Aoki, S. Tanaka, K. Ishida, T. Kobayashi, N. Sayo, T. Saito, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 166–171.
- [19] J. Neumann, C. Bornschein, H. Jiao, K. Junge, M. Beller, *European J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 5944–5948.
- [20] J. Gomez, C. Gemel, C. Slugovc, E. Wozniak, R. Schmid, K. Kirchner, *Monatshefte fuer Chemie/Chemical Mon.* **2001**, *132*, 1137–1143.
- [21] M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Nature* **2013**, *495*, 85–89.
- [22] E. Alberico, M. Nielsen, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6714–6725.
- [23] S. W. Kantor, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2712–2714.
- [24] A. G. Brook, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4827–4829.
- [25] F. A. LeBlanc, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 789–792.
- [26] C. C. Chong, R. Kinjo, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 12116–12120.
- [27] H. Matsumoto, Y. Hoshino, J. Nakabayashi, T. Nakano, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 1475–1478.

- [28] R. E. DeRight, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4761–4764.
- [29] L. H. Horsley, *Anal. Chem.* **1947**, *19*, 508–600.
- [30] N. Duffaut, R. Calas, J. Dunoguès, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, *1*, 512.
- [31] S. N. Borisov, M. G. Voronkov, E. Y. Lukevits, in *Organosilicon Deriv. Phosphorus Sulfur*, Springer US, Boston, MA, **1971**, 157–333.
- [32] I. Mellone, N. Gorgas, F. Bertini, M. Peruzzini, K. Kirchner, L. Gonsalvi, *Organometallics* **2016**, *35*, 3344–3349.
- [33] W. Zhou, Z. Wei, A. Spannenberg, H. Jiao, K. Junge, H. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8459.

Chapitre IV : Réduction du méthanol en méthane par l'acide formique

1. Introduction

Le méthane est une molécule C1 très utilisée, comme nous l'avons vu dans l'introduction générale, avec une consommation annuelle de 3 670 milliards de m³ en 2017,^[1] et sa production se fait presque entièrement à partir de ressources fossiles. Pour pallier l'amointrissement de celles-ci, des solutions ont été proposées, comme des méthaniseurs permettant d'obtenir du biométhane par fermentation^[2] ou bien la valorisation chimique du CO₂ au moyen de la réaction de méthanation.^[3-5] Cette dernière est, comme nous avons pu le voir en introduction, une réaction qui a un bon rendement et une bonne sélectivité. Cependant cette réaction transforme directement un gaz en un autre gaz, ce qui implique de la réaliser en phase gazeuse et de stocker les gaz réactif et produit. Une alternative intéressante serait d'utiliser un intermédiaire liquide à température et pression ambiante, produit à partir du CO₂ dans une première phase et décomposé en méthane dans un second temps. Dans ce cas le CO₂ serait transformé immédiatement et stocké sous la forme de l'intermédiaire liquide, puis le méthane pourrait être délivré à la demande. Les deux molécules liquides pouvant être assez facilement synthétisées à partir du CO₂ sont le méthanol et l'acide formique. Le carbone a un degré d'oxydation de -II dans le cas du méthanol contre +II dans l'acide formique et -IV pour le méthane. Il est donc plus simple dans un premier temps de développer une réaction permettant d'obtenir le méthane à partir du méthanol. De plus, d'après l'état de l'art développé dans l'introduction générale, le méthanol peut être produit par hydrogénation du CO₂ (Figure IV-1), un procédé qui est actuellement mature techniquement. Le méthanol qui, étant liquide à température et pression ambiante, est un bon intermédiaire de stockage liquide représentant un pourcentage élevé d'équivalent CH₄ (50 % en masse), ce qui peut être comparé au seul moyen de stockage existant, la bouteille haute pression, limitée à 20 % en masse de CH₄.

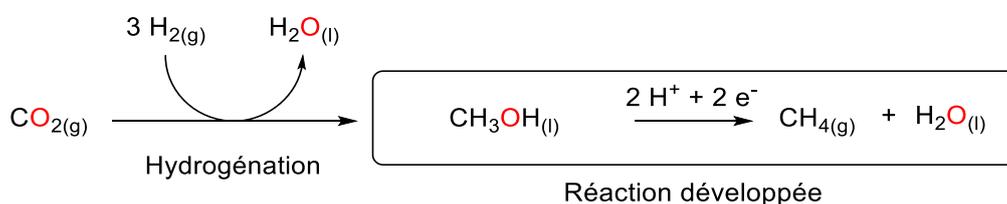


Figure IV-1 Utilisation du méthanol comme intermédiaire entre le CO₂ et le CH₄

Dans la littérature, la réaction permettant de passer du méthanol au méthane est étudiée dans un contexte biologique afin de mieux comprendre les mécanismes de fermentation et de dégradation des molécules carbonées. Dès 1910, lorsque Söhngen étudie la dégradation de différentes molécules carbonées (molécules C1 ou structures poly-carbonées) par des bactéries, il identifie pour la première fois la formation de méthane.^[6] En 1933, Stickland cultive une bactérie qu'il nommera hydrogénase,

permettant la réduction d'acide formique en méthane.^[7] En 1936, Barker isole une colonie de bactéries permettant d'obtenir cette fois-ci sélectivement du méthane à partir d'acides gras.^[8] Les mêmes bactéries permettant la réduction d'un large éventail de molécules carbonées ont été étudiées chez les mammifères (hommes, rats, bovins).^[9] A la fin du 20^e siècle, des organismes vivants, les méthanogènes, ont été découverts, pouvant survivre dans le méthanol en formant du méthane et de l'eau.^[10] Pour imiter cette réaction chimiquement, Sato a imaginé en 1987 une réaction permettant de former du méthane à partir du méthanol en présence de deux équivalents d'un acide fort (HI) et d'un catalyseur au platine (Figure IV-2).^[11] Cette réaction est formellement une réaction de déshydratation entraînant la formation d'une quantité stœchiométrique de diiode et d'eau.

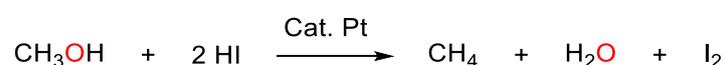


Figure IV-2 Réaction de déshydratation du méthanol par un acide fort

Contrairement à cette voie de déshydratation, nous avons préféré dans ce travail utiliser une méthode de réduction dans des conditions plus douces. L'hydrogène aurait pu être une solution intéressante puisqu'il peut être obtenu par électroréduction de l'eau ; cependant étant donné que nous souhaitons une réaction avec un liquide facilement manipulable nous préférons un réducteur liquide. Notre cahier des charges est donc un réducteur permettant la réduction du méthanol, de source renouvelable et liquide. L'acide formique est un réducteur répondant à ces attentes qui est de plus en plus considéré comme un substitut bénin et liquide de l'hydrogène moléculaire. De plus, l'utilisation de l'acide formique dans l'hydrogénation par transfert a été appliquée avec succès à divers substrats organiques,^[12-15] notamment à des substrats ayant des groupes carbonyles ou une double liaison C=C. Pour cela de nombreux catalyseurs ont été développés pour ces transformations.^[16] Les raisons de ce succès trouvent leur origine dans les propriétés cinétiques et thermodynamiques de l'acide formique. En effet, l'acide formique présente un potentiel rédox similaire au dihydrogène ($E^0 = \text{CO}_2/\text{HCO}_2\text{H} = -0,61 \text{ V}$ vs $E^0 = \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = -0,41 \text{ V}$, à pH = 7 vs ESH), mais la liaison C-H a une énergie de dissociation de liaison (BDE) qui est plus faible que celle de la liaison H-H d'environ 16 kcal/mol, et il est donc plus facile de l'activer.^[17] Cependant la réduction par l'acide formique implique la formation d'un hydrure et, comme nous avons pu le voir dans le chapitre III, cet hydrure peut permettre la réduction du proton de l'acide formique (et dans ce cas celui du méthanol) en donnant du H₂. Pour ne pas être limité par cette réaction il est préférable d'éviter la présence de ces protons dans le milieu réactionnel. Par analogie avec la stratégie décrite dans le chapitre II, nous utiliserons le même intermédiaire formiate d'alkyle afin d'éviter la présence de ces protons. En revanche, contrairement à ce qui a été décrit au chapitre II, il est cette fois-ci nécessaire de réaliser une coupure synthétique entre

le groupement méthyle et l'oxygène et non entre le groupement carbonyle et le groupement méthoxy (Figure IV-3).

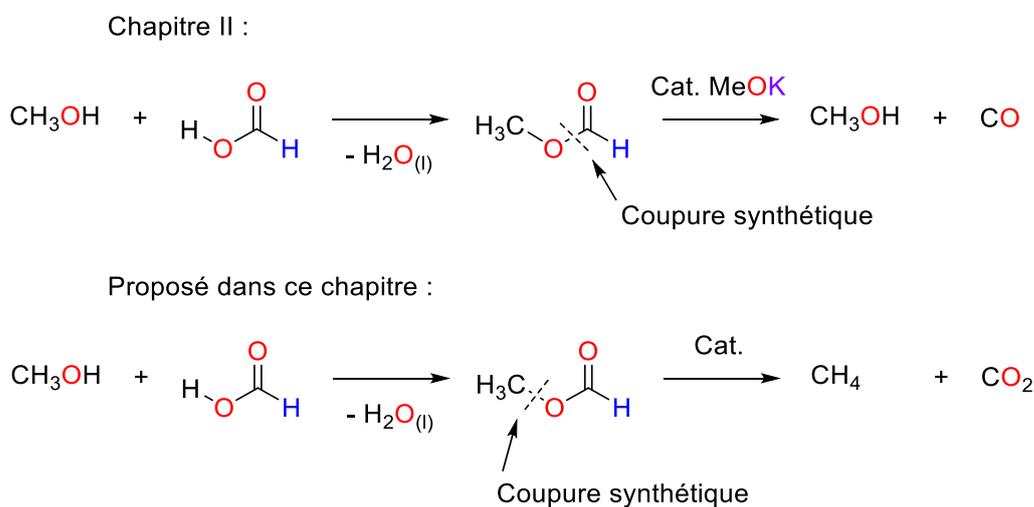


Figure IV-3 Présentation de la proposition abordée dans ce chapitre

2. État de l'art de la formation de méthane à partir des formiates

La décarboxylation réductrice des formiates d'alkyle est décrite dès 1970 par Hall, qui utilise du palladium sur charbon pour décomposer les formiates d'alkyle à 200 °C. Il observe principalement la décarbonylation du formiate d'octyle à 95,7 % par coupure de la liaison A, donnant du CO et l'alcool correspondant (Figure IV-4), selon le chemin réactionnel privilégié décrit dans le chapitre II. Par contre, un comportement diamétralement opposé est observé pour le formiate de benzyle. La décarboxylation réductrice donne le toluène à 96,7 % par coupure homolytique de la liaison B (Figure IV-4), du fait que cette liaison est plus faible de 10 kcal/mol dans le formiate de benzyle que dans le formiate d'octyle.^[18]

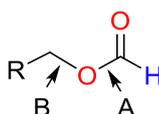


Figure IV-4 Présentation d'un formiate d'alkyle

Watanabe utilise la faiblesse de cette liaison B pour effectuer la benzoylation d'arènes par la décarboxylation du formiate de benzyle en présence de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ à 200 °C. Cependant dans ces conditions réactionnelles un des intermédiaires mécanistiques est très réactif et effectue l'activation de

la liaison C–H benzénique, ce qui rend difficile l'obtention sélective du toluène avec $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ seul.^[19] Plus récemment en 2015, le groupe de Fleischer montre qu'il est possible d'effectuer l'estérification et la décarboxylation réductrice en une seule étape à partir d'alcools benzyliques, d'acide formique, d'un catalyseur au palladium et d'un additif acide.^[20]

Le seul exemple d'activation de la liaison B du formiate d'alkyle dont l'énergie de liaison n'est pas particulièrement plus faible que la liaison A date de 1995 : Jenner évoque la possibilité d'isomériser le formiate de méthyle pour former l'acide acétique sous atmosphère de CO en présence de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ et d'un additif, l'iodure de méthyle. Le dérivé iodé sert initialement à couper la liaison B à 200 °C (Figure IV-5). Ce mécanisme fait intervenir la carbonylation de l'iodure de méthyle, puis la réaction avec l'ion formiate pour donner l'anhydride qui se décompose thermiquement en acide acétique (Figure IV-5).^[21] Jenner propose qu'en présence d'un autre dérivé iodé : l'iodure de lithium et sans pression de CO, la réaction ne produit plus d'acide acétique mais du méthane.

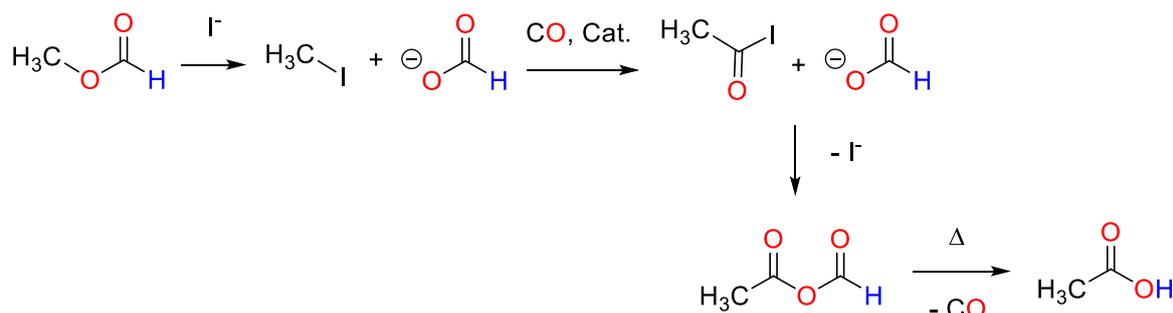


Figure IV-5 Isomérisation du formiate de méthyle en présence d'un additif iodé

Nous avons réalisé la réaction sans présence de pression de monoxyde de carbone pour vérifier la génération de méthane comme envisagée par Jenner. Nous avons observé la décomposition du formiate de méthyle avec une conversion de 55 % après 24 h à 160 °C. Cependant la réaction n'est pas sélective puisque nous avons identifié par RMN ^1H la formation de 28 % de méthanol provenant de la décarbonylation du formiate.

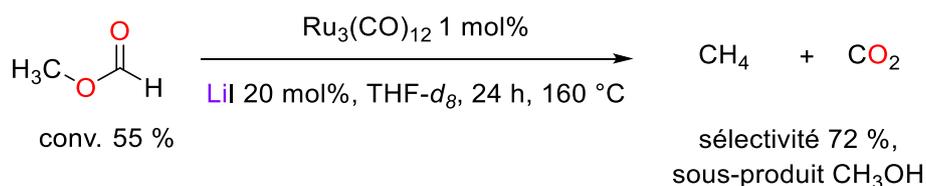


Figure IV-6 Réaction test avec le catalyseur $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en présence d'iodure de lithium

Le mécanisme proposé pour cette réaction fait intervenir la formation de l'iodure de méthyle et du formiate de lithium à partir de l'iodure de lithium. Après transmétallation et décarboxylation du ligand formiate afin de générer l'hydrure de ruthénium, ce dernier permet la réduction de l'iodure de méthyle et la génération d'un iodure de ruthénium (Figure IV-7).^[21] D'après ce mécanisme nous pouvons améliorer la sélectivité en optimisant la réaction sur deux axes. Le premier consiste à jouer sur la nature du cation pour modifier la cinétique de la coupure de la liaison B par le dérivé iodé ou la transmétallation du ligand formiate. Le second est la modification du catalyseur pour améliorer la décarboxylation du formiate ou la réduction de l'iodure de méthyle. Nous allons donc dans ce chapitre optimiser la réaction de formation du méthane à partir du formiate de méthyle afin d'obtenir un procédé sélectif de réduction indirecte du méthanol.

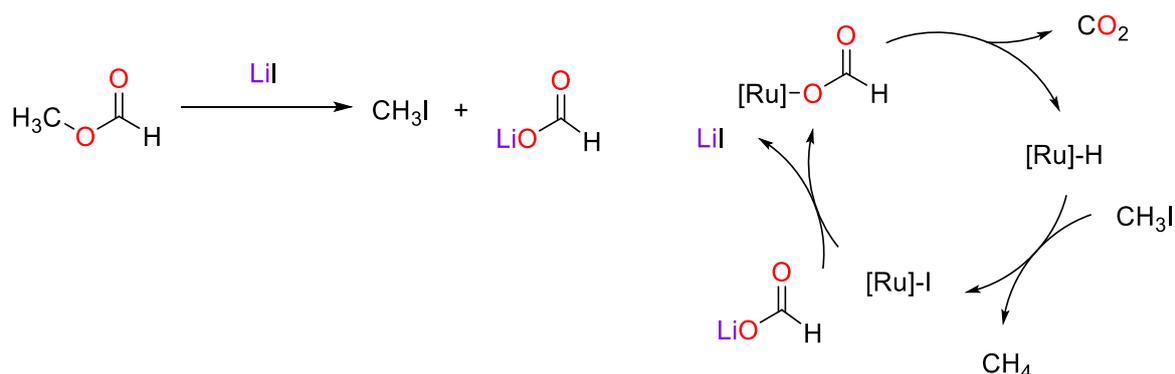


Figure IV-7 Mécanisme proposé de formation du méthane à partir du formiate de méthyle

3. Résultats et discussion

3.1. Résultats catalytiques avec des catalyseurs au ruthénium

Mettant à profit l'état de l'art décrit précédemment, nous avons dans un premier temps concentré nos efforts sur des catalyseurs au ruthénium et des additifs à base d'iode.

3.1.1. Optimisation du catalyseur et des conditions opératoires

Nous avons tout d'abord testé le catalyseur Ru-Macho **1**, optimisé pour la réduction d'esters par des intermédiaires d'hydrures de ruthénium et par hydrogénation par transfert.^[22] Cependant, dans les mêmes conditions que dans la réaction de référence, nous observons la formation de l'iodure de méthyle en RMN ¹H et seulement 8 % de méthanol, sous-produit de la décarbonylation du formiate de méthyle (entrée 1, Tableau IV-1).

Tableau IV-1 Optimisation du catalyseur et des conditions opératoires

$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \xrightarrow[\text{Solvant, 160 }^\circ\text{C}]{\text{[Ru] 3 mol\%, MI 20 mol\%}} \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{sous-produits}$

1: **2**: **3**: + *p*-cymèneRu(OAc)₂ **4**: **5**: *P* = PPh₂

Entrée	Catalyseur	Additif	Solvant	Conv. (%) ^[b]	CH ₃ I (%) ^[b]	CH ₃ OH (%) ^[b]	CH ₄ (%) ^[b]
1	1	LiI	THF- <i>d</i> ₈	23	15	8	✗
2	2	LiI	THF- <i>d</i> ₈	38	18	16	✗
3	3	LiI	THF- <i>d</i> ₈	90	-	16	✓
4	4	LiI	THF- <i>d</i> ₈	89	-	14	✓
5	5	LiI	THF- <i>d</i> ₈	86 (16 h) 100 (3 j.)	10 -	< 5 < 5	✓ ✓
6	5	LiI	C ₆ D ₆	22	20	-	✗
7	5	LiI	CD ₃ CN	80	9 % CH ₃ OH + dégradation CD ₃ CN		
8	5	LiI	DMF- <i>d</i> ₇	97	-	24	✓
9	5	LiI / LiBF ₄	THF- <i>d</i> ₈	19	19	-	✗
10	5	KI	THF- <i>d</i> ₈	< 5	-	-	✗
11	5	Ph ₄ PI	THF- <i>d</i> ₈	< 5	-	-	✗

[a] Conditions réactionnelles: 0,14 mmol MeOCOH, 3 mol% catalyseur, additif 20 mol%, 0,6 mL solvant, 3 jours, 160 °C.

[b] Déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel, le méthane étant observé ou non à 0,18 ppm en RMN ¹H.

En utilisant le catalyseur utilisé dans le chapitre III pour l'hydrosilylation par transfert, le Ru-Macho coordonné par deux ligands acétates **2** nous observons une conversion du formiate de méthyle un peu supérieure (38 %) mais nous identifions toujours uniquement l'iodure de méthyle et le méthanol (entrée 2, Tableau IV-1). Nous nous sommes ensuite tournés vers des catalyseurs plus spécifiques de la décarboxylation de l'acide formique. Le catalyseur de Gonsalvi, composé du ligand Rac-P4 et du précurseur de ruthénium [*p*-cymèneRu(OAc)₂] **3**,^[23] toujours dans les mêmes conditions réactionnelles, permet une conversion importante (90 %) au bout de 3 jours, mais donne un mélange de produits : méthane, méthanol et iodure de méthyle (entrée 3, Tableau IV-1). Il y a une compétition entre la décarbonylation du formiate de méthyle et la réduction de l'iodure de méthyle. Le catalyseur testé ensuite est un complexe de ruthénium coordonné au ligand triphos utilisé pour la dismutation de l'acide formique. Ce catalyseur promeut la réduction de l'acide formique par lui-même.^[24,25] L'espèce **4**, portant un hydrure métallique préformé, donne un mélange des produits de décarbonylation du formiate de méthyle et de ceux de la réaction désirée similaire au précédent (entrée 4, Tableau IV-1). Avec le catalyseur coordonné avec deux ligands acétates **5**, qui favorise l'échange avec le formiate de lithium, nous obtenons une conversion totale en 3 jours aboutissant à la formation sélective du méthane avec de très faibles traces de méthanol et aucun résidu d'iodure de méthyle (entrée 5, Tableau IV-1). En seulement 24 h à 160 °C avec le catalyseur **5** la conversion du formiate est de 86 % avec une sélectivité de plus de 95 %. Ce dernier résultat présente une conversion presque deux fois supérieure à celle de la réaction de référence avec le [Ru₃(CO)₁₂] (Figure IV-6).

Dans un second temps, l'effet de solvant a été étudié en conservant **5** comme catalyseur. Dans un solvant apolaire, le benzène, nous observons seulement la coupure de la liaison B du formiate de méthyle et donc la formation exclusive d'iodure de méthyle (entrée 6, Tableau IV-1). Dans l'acétonitrile la réaction ne forme pas de méthane et de l'iodure de méthyle. En revanche, du méthanol et des produits de dégradation de l'acétonitrile sont décelés dans le milieu réactionnel. (entrée 7, Tableau IV-1). L'acétonitrile n'est donc pas assez stable pour cette réaction. Enfin, dans le DMF, nous observons la formation du méthane avec une moins bonne sélectivité, et la production de 24 % de méthanol après trois jours de réaction, contre < 5 % dans le THF-*d*₈ (entrée 8, Tableau IV-1).

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'additif iodé afin d'évaluer ses effets sur la réaction. En présence de l'additif supplémentaire LiBF₄ pouvant, d'après Mei,^[26] activer la liaison B et en faciliter la coupure, l'activité catalytique est totalement perdue mais l'iodure de méthyle est toujours formé (entrée 9, Tableau IV-1). L'explication la plus probable est la coordination préférentielle de l'anion BF₄⁻ sur le ruthénium formant une espèce catalytiquement inactive. Avec un cation alcalin de plus grosse taille, le potassium, ou le cation phosphoré PPh₄⁺, même la formation de l'iodure de méthyle est inhibée (entrées 10 et 11, Tableau IV-1). Les meilleures conditions opératoires dans l'optimisation de cette transformation sont donc le catalyseur **5** en présence de l'additif iodure de lithium dans le THF.

3.1.2. Champ d'application de la réaction

Nous avons étendu la réaction à d'autres formiates d'alkyles. Au-delà du formiate de méthyle, les formiates testés possèdent des chaînes linéaires plus longues (éthyle ou butyle), un groupement benzyle ou bien un groupement phénéthyle. Ces formiates ont été mis en solution dans le THF en présence du complexe **5** (3 mol%) et de LiI (20 mol%) à 160 °C jusqu'à la conversion maximale déterminée par suivi RMN ¹H (Tableau IV-2). Dans le cas des chaînes courtes (formiates de méthyle et d'éthyle) la formation des produits de réduction est observée. Pour le formiate de méthyle il est nécessaire de laisser la réaction se poursuivre pendant 24 h pour obtenir une conversion totale en méthane (entrée 1, Tableau IV-2). Le formiate d'éthyle se décompose beaucoup plus lentement (91 % de conversion en 7 jours) en produisant majoritairement le produit de réduction (éthane), avec des traces du produit de décarbonylation (éthanol) et du produit d'élimination (éthylène) (entrée 2, Tableau IV-2). Lorsque la chaîne alkyle compte quatre carbones la décarbonylation n'est pas observée, de même il n'y a pas formation de l'iodure et par conséquent pas de réduction possible (entrée 3, Tableau IV-2). Pour le formiate de benzyle la conversion est totale en moins de 48 h, mais la sélectivité avec le catalyseur **5** chute, et nous obtenons seulement 48 % de toluène, 32 % d'alcool et 16 % de benzaldéhyde (entrée 4, Tableau IV-2). Le benzaldéhyde peut provenir de la déshydrogénation de l'alcool benzylique, ce dernier étant produit de la décarbonylation du formiate.^[27] Pour améliorer la sélectivité nous avons testé le ligand Rac-P4 plus encombré, moins apte à s'insérer dans la liaison A du formiate de benzyle. Avec le système catalytique **3** nous avons obtenu une meilleure sélectivité avec 84 % de toluène dans le brut réactionnel. Le formiate de phénéthyle est décomposé à 54 % ; cependant nous identifions uniquement des traces de coupure de la liaison B et de produit de réduction (entrée 5, Tableau IV-2). Ce dernier résultat reste à ce jour inexpliqué.

Tableau IV-2 Champ d'application de la réaction

$$\begin{array}{c}
 \text{R-O} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array} \\
 \xrightarrow[\text{THF-}d_8, 160\text{ }^\circ\text{C}]{\begin{array}{c} \text{Cat. (3 mol\%)} \\ \text{LiI 20 \%mol} \end{array}} \\
 \text{R-CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{sous-produits}
 \end{array}$$

Entrée	Substrat (R)	Cat.	Temps de réaction ^[b]	Conv. (%) ^[c]	Produits observés
1	Me	5	24 h	100	CH ₄ < 5 % CH ₃ OH < 5 % CH ₃ I
2	Et	5	7 jours	91	C ₂ H ₆ majoritaire 7 % éthanol C ₂ H ₄ minoritaire
3	<i>n</i> Bu	5	4 jours	0	aucun produit observé 48 % toluène
4	Ph-CH ₂	5	48 h	100	32 % alcool benzylique 16 % benzaldéhyde 84 % toluène
5	Ph-CH ₂	3	48 h	98	< 5 % alcool benzylique 8 % benzaldéhyde
6	Ph-CH ₂ -CH ₂	5	48 h	54	< 5 % éthylbenzène < 5 % alcool benzylique

[a] Conditions réactionnelles: 0,14 mmol de formiate d'alkyle, 3 mol% catalyseur, LiI 20 mol%, 0,6 mL THF-*d*₈, 160 °C.

[b] Temps de réaction jusqu'à interruption de l'activité catalytique.

[c] Déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel.

3.1.3. Caractérisation du méthane par GC

La caractérisation du méthane produit a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse de la partie volatile du milieu réactionnel. Le chromatogramme obtenu avec une colonne Carboxen 1006 PLOT à une température constante de 35 °C est présenté ci-dessous (spectre a, Figure IV-8). Il a été comparé à l'injection dans les mêmes conditions d'un mélange de CO et CO₂ commercial et à l'atmosphère de l'hydrolyse du méthyllithium (respectivement spectres b et c, Figure IV-8).

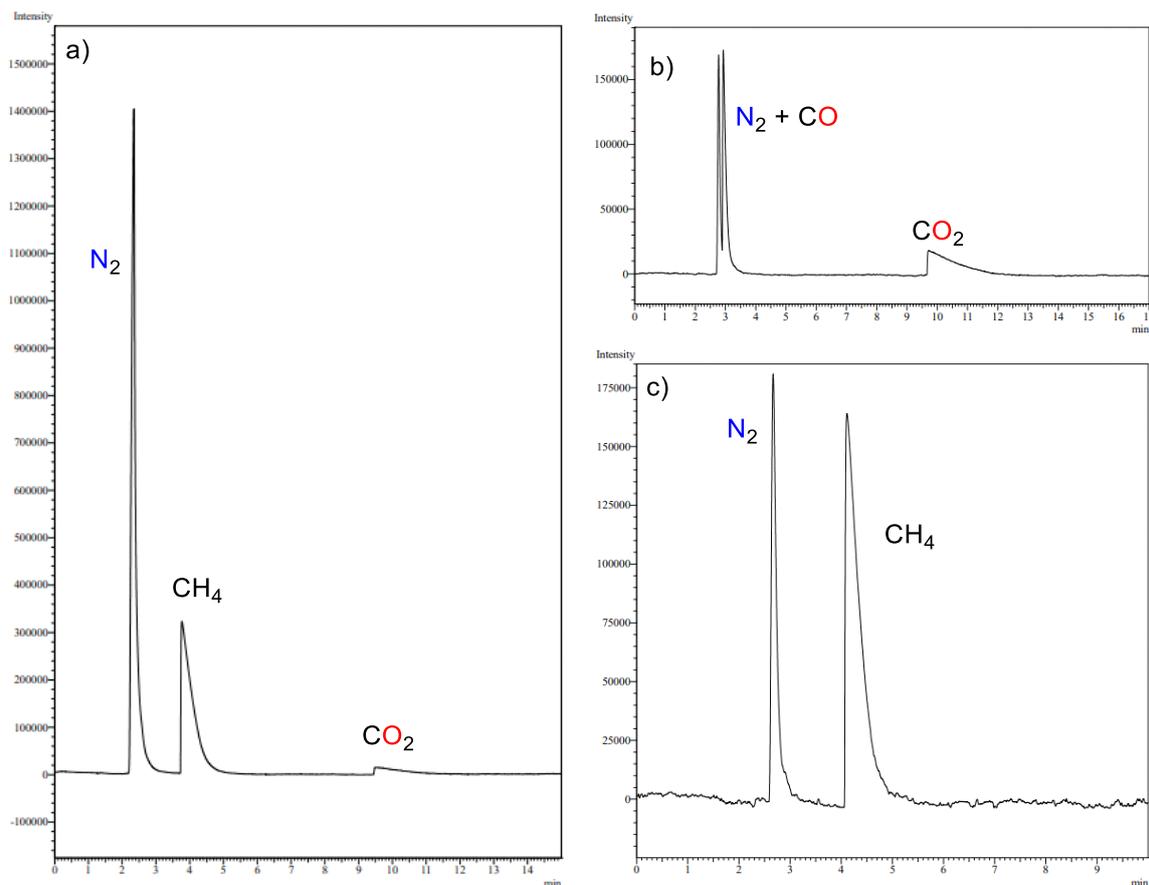


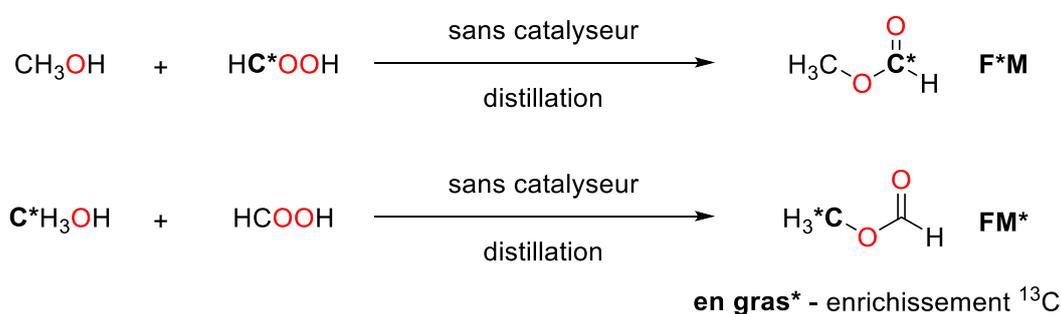
Figure IV-8 Chromatogrammes en phase gazeuse : a) de l'atmosphère de la réaction de décomposition du formiate de méthyle en méthane, b) d'un mélange CO et CO₂ commercial, c) de l'atmosphère de la réaction d'hydrolyse du méthyllithium (avec le diazote comme référence temporelle)

3.1.4. Étude mécanistique

Afin de vérifier le mécanisme postulé précédemment (Figure IV-7), nous avons mené une étude mécanistique. Nous avons tout d'abord synthétisé des substrats marqués au ¹³C de manière à identifier clairement en RMN ¹³C le produit de réaction (méthane) difficilement visible du fait de sa nature gazeuse. Dans un second temps, ces réactifs marqués ont permis d'identifier la provenance du carbone présent dans le méthane produit. Le méthane peut en effet provenir de la réduction de l'iodure de méthyle comme décrit dans le mécanisme de la Figure IV-7 ou bien venir en partie de la double réduction du monoxyde de carbone issu de la réaction parasite de décarbonylation.

3.1.4.a. Synthèse des formiates de méthyle marqués ^{13}C

Le formiate de méthyle a donc été marqué au carbone ^{13}C soit sur le groupement carbonyle **F*M** soit sur le groupement méthyle **FM***. Les deux synthèses ont été effectuées suivant le protocole décrit dans le chapitre II lors de la synthèse du formiate de méthyle non marqué. Pour rappel, la synthèse s'effectue à partir du méthanol et de l'acide formique dans un appareil de micro-distillation sans catalyseur. Il est donc facile d'utiliser dans la première synthèse l'acide formique marqué et dans la seconde le méthanol marqué pour obtenir les produits désirés (Figure IV-9).

Figure IV-9 Synthèse des formiates de méthyle marqués ^{13}C

3.1.4.b. Résultats de la spectroscopie RMN

Dans les conditions optimales précédentes les deux formiates de méthyle marqués (**F*M** et **FM***) ont été décomposés sélectivement en méthane et CO_2 . Les spectres ^1H obtenus avec le formiate marqué **FM*** au temps initial et après 20 h de réaction à $160\text{ }^\circ\text{C}$ sont présentés dans la Figure IV-10 (avec le formiate **F*M** voir partie expérimentale). Les deux réactions menées avec ces deux formiates marqués montre que le méthane obtenu ne présente pas d'enrichissement en carbone 13 avec le substrat **F*M** et pas d'enrichissement en carbone 12 avec le formiate marqué sur le groupement méthyle **FM*** (Figure IV-10 et partie expérimentale). Nous pouvons donc conclure que le carbone du méthane provient du groupement méthyle du formiate de méthyle, et, par conséquent, nous avons apporté une preuve confortant le mécanisme postulé, où la formation du méthane découlerait de la réduction de l'iodure de méthyle. De plus, nous pouvons noter la présence de l'iodure de méthyle au cours de la réaction avec un pic caractéristique à 2,13 ppm dans le THF- d_8 (un doublet dans le cas du marquage en ^{13}C centré sur le déplacement correspondant en ^{12}C).^[28] La réaction de décarboxylation réductrice avec **FM***, nous a permis d'obtenir du méthane marqué ^{13}C facilement observable en RMN ^{13}C . Le pic caractéristique à $-4,92\text{ ppm}$ sur le spectre RMN ^{13}C obtenu après 20 h avec le formiate marqué au niveau de la fonction méthyle permet de valider la formation de méthane (Figure IV-11).^{[29][28]} Alors que la réaction de décarboxylation réductrice avec **F*M**, nous avons confirmé la présence de CO_2 avec un pic

caractéristique à 125,7 ppm. Enfin, la RMN du proton ne révèle pas la présence d'un singulet à 4,55 ppm dans le THF-*d*₈, montrant ainsi l'absence de dihydrogène libre. Le mécanisme d'un transfert d'hydrure par un métal-hydrure est donc conforté, cependant la signature RMN de l'hydrure métallique n'a pas pu être observée.

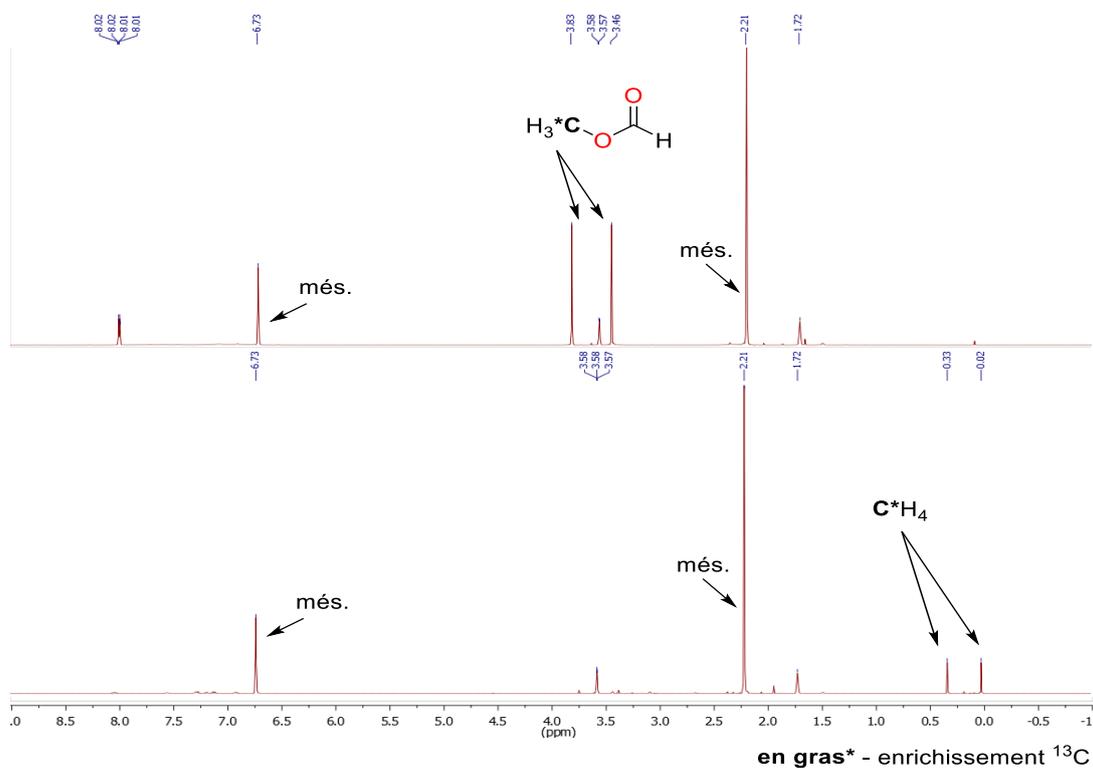


Figure IV-10 Spectres RMN ^1H obtenus au temps initial et après 20 h à 160 °C en présence de 5, lors de la décarboxylation réductrice du formiate de méthyle marqué ^{13}C sur le groupement méthyle (més. = mésitylène)

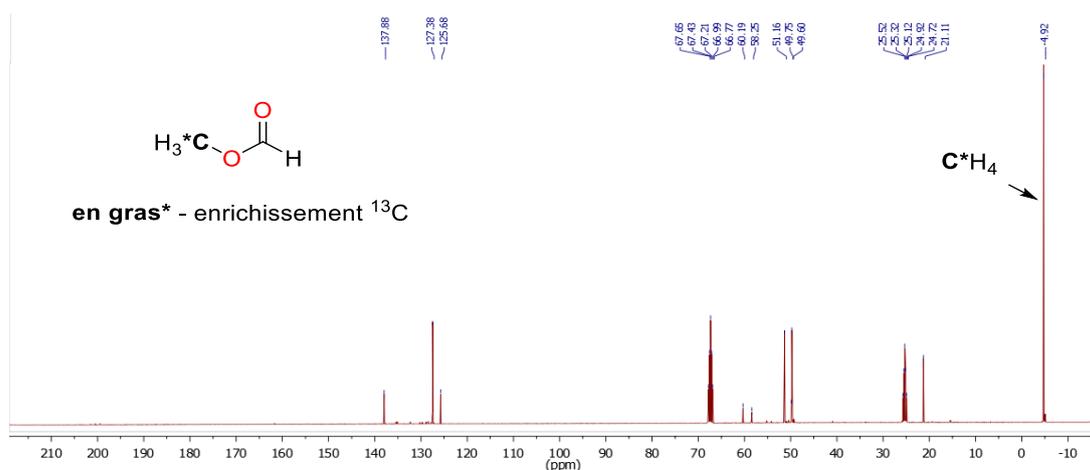


Figure IV-11 Spectres RMN ^{13}C de la réaction de décomposition du formiate de méthyle marqué sur le groupement méthyle en méthane après 20 h à 160 °C en présence de 5

3.1.5. Observation cristallographique

En fin de réaction avec le catalyseur **5**, nous avons été capable d'isoler un cristal de qualité suffisante pour être analysé par diffraction des rayons X sur monocristal. Nous avons pu déterminer que le cristal correspond au composé [triphosRu(CO)I₂] **5r**. Ce composé montre que, même si la réaction est sélective à l'échelle macroscopique, le catalyseur possède un ligand CO provenant de la décarbonylation du formiate. La décarbonylation s'effectue donc au minimum à la hauteur du pourcentage de la charge catalytique. Cette décarbonylation peut être aussi beaucoup plus conséquente, par exemple il se forme 32 % d'alcool après 48 h à 160 °C avec le formiate de benzyle en présence de **5** (entrée 2, Tableau IV-2). Enfin cela suppose que le système catalytique tolère bien le CO libre, ce qui est vérifié, d'autant plus que la décarboxylation réductrice du formiate de benzyle catalysée par **5** se produit encore sous 1 atm de CO. Nous notons même une sélectivité en faveur du produit de réduction en raison du principe de Le Chatelier limitant la décarbonylation, avec 58 % de toluène formé après 48 h à 160 °C contre 48 % sans l'atmosphère de CO.

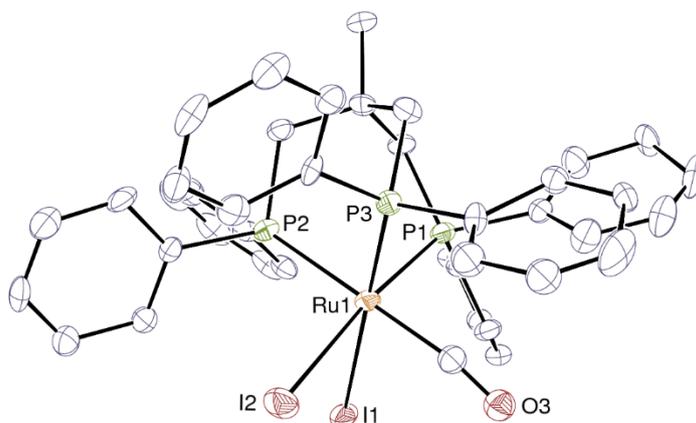


Figure IV-12 Vue de **5r**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés et les ellipsoïdes de déplacement sont montrés au niveau de probabilité de 30%. Les anions iodures et la molécule de CO sont désordonnés sur les mêmes sites, une seule de ces positions étant représentée pour chacun sur la figure.

3.2. Résultats catalytiques avec des catalyseurs sans métaux nobles

Suite aux résultats intéressants obtenus précédemment avec le catalyseur au ruthénium **5**, nous avons cherché à savoir si des catalyseurs à base de métaux non-nobles pouvaient catalyser la décarboxylation réductrice sélective du formiate de méthyle en méthane. Pour cela nous avons décidé de nous concentrer sur deux métaux : le fer et le cobalt. En effet, ces deux métaux paraissent de bons candidats pour notre réaction, ayant été beaucoup décrits pour des réductions par hydrogénation, hydrogénations par transfert et déshydrogénation de l'acide formique. Nous allons dans un premier temps nous intéresser au fer puis dans un second temps au cobalt.

3.2.1. Catalyseurs au fer

Nous avons étudié plusieurs catalyseurs au fer pouvant être de bons candidats sur la base de la littérature. Tout d'abord nous avons proposé le ligand triphos avec un précurseur d'acétate de fer(II) (**6**) décrit pour effectuer des hydrogénations du CO_2 ^[30] et la formation d'hydrures métalliques.^[31] Cependant, dans les conditions de la réaction de référence, nous observons en RMN ¹H une légère consommation du formiate de méthyle, transformé en iodure de méthyle, mais aucun produit de réduction ni de produit de décarbonylation (entrée 1, Tableau IV-3). En utilisant un ligand participatif **7** comme dans le chapitre III pour l'hydrosilylation par transfert et le même précurseur de fer, nous observons aussi uniquement l'iodure de méthyle (entrée 2, Tableau IV-3).^[32] Nous avons ensuite envisagé le ligand tetraphos en combinaison avec le tetrafluoroborate de fer(II) **8a** décrit plus récemment par Beller et permettant d'obtenir une très bonne activité catalytique en réduction.^[15,33] La formation de l'iodure de méthyle est à nouveau la seule réaction observée (entrée 3, Tableau IV-3). Afin d'améliorer la transmétallation des ligands formiates nous avons également mené la réaction avec l'acétate de fer(II) comme précurseur de fer(II), formant le système catalytique **8b**, le résultat a été malheureusement identique (entrée 4, Tableau IV-3). Enfin nous avons choisi de tester l'acétate de fer avec le ligand PNP^HP **9**, récemment employé dans notre laboratoire avec du cobalt(II) pour la déshydrogénation de l'acide formique.^[34] A nouveau nous identifions uniquement la formation de l'iodure de méthyle dans le milieu réactionnel (entrée 5, Tableau IV-3). Nous n'avons à ce jour pas trouvé de catalyseur au fer permettant de promouvoir la réaction désirée malgré ces tentatives avec des candidats prometteurs.

Tableau IV-3 Tests catalytiques avec des catalyseurs au fer

[Fe(OAc)₂]
6

[Fe(OAc)₂]
7

[Fe(BF₄)₂] x 6 H₂O
8a

[Fe(OAc)₂]
8b

[Fe(OAc)₂]
9

P = PPh₂

Entrée	Catalyseur	Conv. (%) ^[b]	Produits observés ^[b]
1	triphos + [Fe(OAc) ₂] (6)	19	15 % CH ₃ I
2	PNP _{Cy} + [Fe(OAc) ₂] (7)	21	18 % CH ₃ I
3	PP3 + [Fe(BF ₄) ₂] x 6 H ₂ O (8a)	23	20 % CH ₃ I
4	PP3 + [Fe(OAc) ₂] (8b)	18	18 % CH ₃ I
5	PPN ^H P + [Fe(OAc) ₂] (9)	20	16 % CH ₃ I

[a] Conditions réactionnelles: 0,14 mmol de MeOCOH, 3 mol% catalyseur, LiI 20 mol%, 0,6 mL THF-*d*₈, 3 jours, 160 °C.
 [b] Déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel.

3.2.2. Catalyseurs au cobalt

3.2.2.a. Étude des différents catalyseurs

En suivant le même raisonnement qu'avec le fer nous avons testé plusieurs catalyseurs au cobalt. Tout d'abord nous avons envisagé un précurseur d'acétate de cobalt(II) avec le ligand tripfos **10**, qui catalyse avec de bons rendements l'hydrogénation des composés carbonyles comme les acides carboxyliques.^[35,36] Nous avons choisi comme précurseur de cobalt(II) l'acétate de cobalt. Dans les mêmes conditions que dans la réaction de référence, nous observons l'iodure de méthyle et une légère formation de méthanol provenant de la décarbonylation du formiate de méthyle (entrée 1, Tableau IV-4). Encouragés par cette réactivité, même non désirée, nous avons alors utilisé un ligand bien plus prometteur : le tetraphos avec le tetrafluoroborate de cobalt **11**, décrit par Beller comme permettant

l'hydrogénation de divers composés tels que des esters ou des alcènes.^[37] Cependant la formation de l'iodure de méthyle est la seule réaction qui survient en présence de **11** (entrée 2, Tableau IV-3). Enfin nous avons choisi de tester le ligand PNP^HP décrit dans notre laboratoire avec du cobalt(II) pour la déshydrogénation de l'acide formique.^[34] En utilisant le complexe **12** préformé avec le ligand PNP^HP et l'acétate de cobalt nous avons identifié la formation de méthane avec une très bonne sélectivité puisque seulement de très faibles traces de méthanol et aucun résidu d'iodure de méthyle sont observés après 20 h à 160 °C (entrée 3, Tableau IV-3). Pour la première fois, nous avons formé du méthane à partir du formiate de méthyle avec un métal non-noble. Nous conservons le catalyseur **12** coordonné aux deux ligands acétates pour les études qui vont suivre.

Tableau IV-4 Tests catalytiques avec des catalyseurs au cobalt

Me-O-C(=O)-H $\xrightarrow[\text{THF-}d_8, 20 \text{ h}, 160 \text{ °C}]{\text{[Co] 3 mol\%, LiI 20 mol\%}}$ CH₄ + CO₂

10
[Co(OAc)₂]

11
[Co(BF₄)₂] x 6 H₂O

12

P = PPh₂

Entrée	Catalyseur	Conv. (%) ^[b]	Produits observés ^[b]
1	triphos [Co(Oac) ₂] (10)	44	10 % CH ₃ OH + 20 % CH ₃ I + 10 % AcOH
2	PP3 [Co(BF ₄) ₂] x 6 H ₂ O (11)	31	7 % CH ₃ OH + 22 % CH ₃ I
3	[PNPPCo(OAc) ₂] (12)	92	CH ₄ + CH ₃ D 5 % CH ₃ OH + 7 % CH ₃ I

[a] Conditions réactionnelles: 0,14 mmol de MeOCOH, 3 mol% catalyseur, LiI 20 mol%, 0,6 mL THF-*d*₈, 20 h, 160 °C.

[b] Déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel.

3.2.2.b. Étude par RMN ^1H de la catalyse au cobalt de la décarboxylation réductrice du formiate de méthyle en méthane

Lors de la catalyse par le complexe **12** nous avons observé un singulet à 0,18 ppm en RMN ^1H correspondant au méthane et un second pic sous la forme d'un triplet avec une constante de couplage de 1,89 Hz. D'après la littérature ce dernier peut être attribué au méthane monodeutééré.^[38] Ceci suggère un second chemin réactionnel avec une étape d'abstraction d'un deutérium provenant du solvant de réaction, le THF- d_8 . Ce phénomène ne peut pas être expliqué par un mécanisme classique composé d'une décarboxylation de l'ion formiate formant hydrure métallique afin de réduire l'iodure de méthyle (cycle **A**, Figure IV-14). Le mécanisme le plus probable serait radicalaire. En s'appuyant sur la littérature traitant des mécanismes radicalaires permis par un complexe de cobalt(II)^[39,40], il nous semble probable qu'il y a formation d'un radical libre méthyle après une première étape de transfert mono-électronique sur le cobalt(II) (chemin **B**, Figure IV-14). Sajiki montre que dans des conditions radicalaires le THF- d_8 peut être utilisé comme source de deutérium. Le radical méthyle libre peut donc effectuer l'abstraction d'un deutérium provenant du THF- d_8 et former le CH_3D (Figure IV-14).^[41]

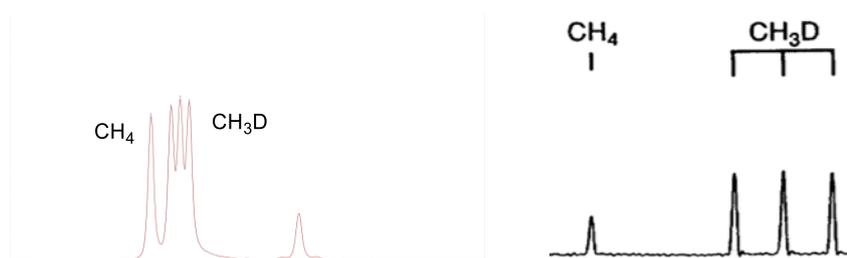


Figure IV-13 Spectre RMN ^1H en fin de réaction de décomposition du formiate de méthyle par **12** dans la zone [0 - 0,25] ppm (à gauche) et spectre de la littérature d'un mélange méthane et CH_3D (à droite)^[38]

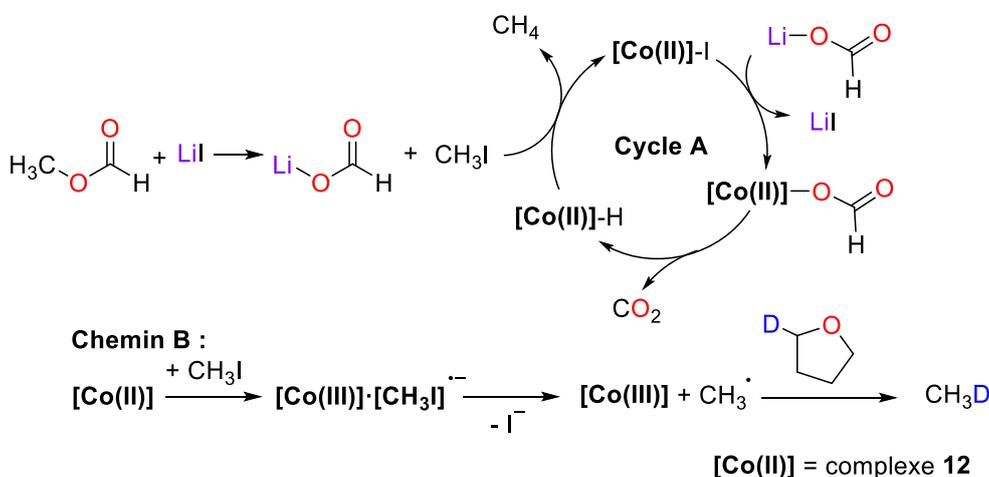


Figure IV-14 Mécanismes proposés pour la formation du méthane et de CH_3D

3.2.2.c. Extension de la réaction au formiate de benzyle

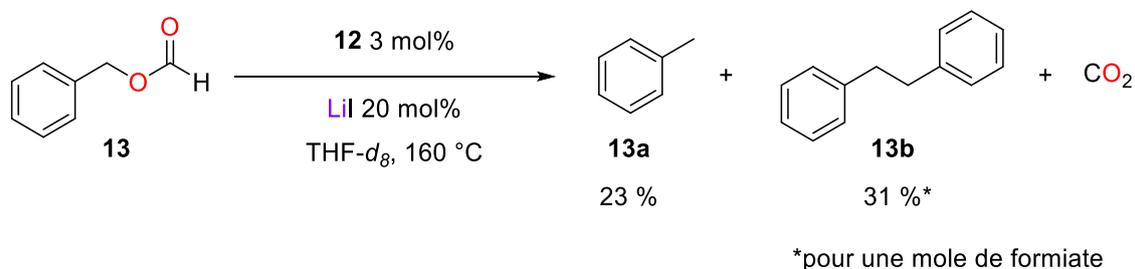


Figure IV-15 Équation de la réaction de décomposition du formiate de benzyle en présence de **12** dans le THF-*d*₈ à 160 °C

Par analogie avec les expériences utilisant le catalyseur au ruthénium **5**, nous avons réalisé la décarboxylation réductrice d'un second formiate, le formiate de benzyle **13**, en présence de **12** (Figure IV-15). Dans ce cas un résultat inattendu est constaté : outre la formation du produit de réduction (toluène), un second produit s'est formé lors de la réaction, autre que l'alcool correspondant provenant de la décarbonylation. Le produit majoritaire obtenu est le 1,2-diphényléthane **13b** avec un rendement de 31 % (pour une mole de formiate) alors que le toluène **13a** n'est formé qu'avec un rendement de 23 % après 20 h à 160 °C dans le THF-*d*₈ (singulet à 2,88 ppm pour **13b** et singulet à 2,30 ppm pour **13a**). Ce produit provient de l'homocouplage des deux radicaux benzyle. Nous avons constaté dans la littérature que ce produit est observé en très faible quantité par Hall lors de la thermolyse du formiate de benzyle **13** à 200 °C.^[18] La formation de ce produit est expliquée par la formation de radicaux libres et leur recombinaison. Cependant cette première hypothèse n'explique pas que ce produit soit majoritaire dans notre réaction. Par contre, un mécanisme radicalaire explique l'abstraction d'un deutérium du THF-*d*₈ dans le cas de la décarboxylation réductive du formiate de méthyle et la formation de CH₃D. Pour permettre de mieux comprendre les mécanismes possibles mis en jeu nous allons dans la suite étudier plus en détail cette réaction d'homocouplage de radicaux benzyles.

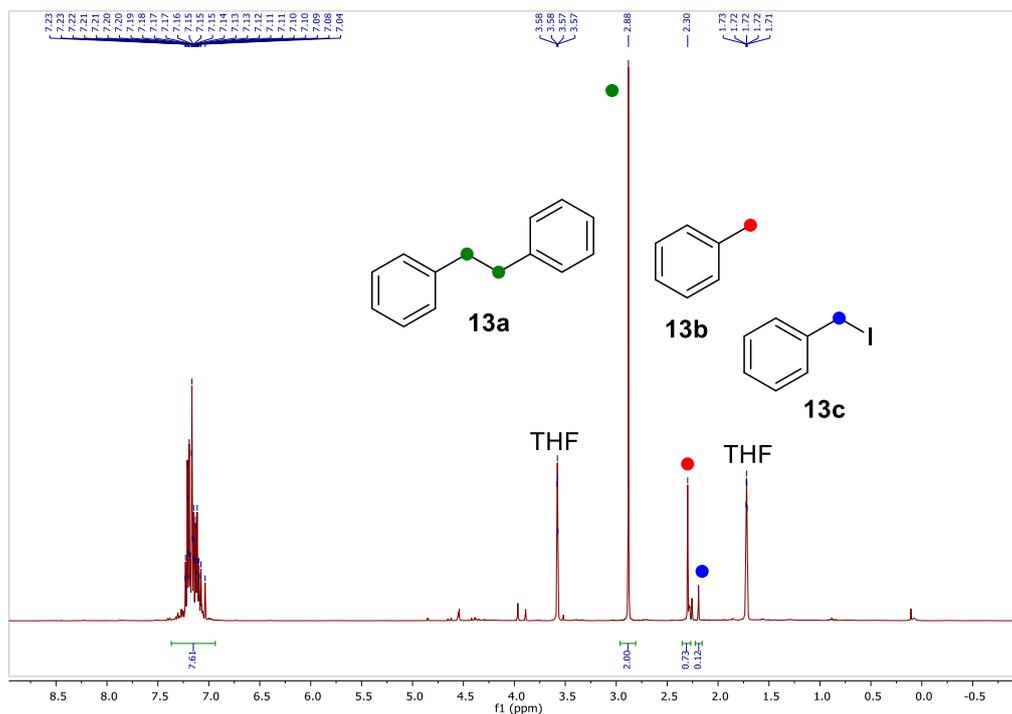


Figure IV-16 Spectre RMN ^1H du brut réactionnel de décomposition du formiate de benzyle en présence de **12** après 20 h à 160 °C dans le THF- d_8

3.2.2.d. Étude de l'homocouplage de radicaux benzyles

Étude de l'influence de la quantité d'iodure de lithium

Le premier objet d'étude a été la quantité d'iodure de lithium introduit dans la réaction. En effet la quantité de cet additif est directement liée à la quantité d'iodure de benzyle dans le milieu. Si nous supposons que les deux chemins réactionnels sont ceux présentés ci-dessous Figure IV-17, la quantité de LiI devrait jouer un rôle sur la sélectivité entre le cycle **A** et le chemin réactionnel **B**. Effectivement, pour le cycle **A**, une quantité d'iodure de lithium plus importante induira une accumulation d'iodure de benzyle et donc favorisera la réduction par l'hydrure. Alors que le chemin **B** proposant la formation du 1,2-diphényléthane par recombinaison de deux radicaux benzyles est tout d'abord limité par la quantité de catalyseur au cobalt introduit.

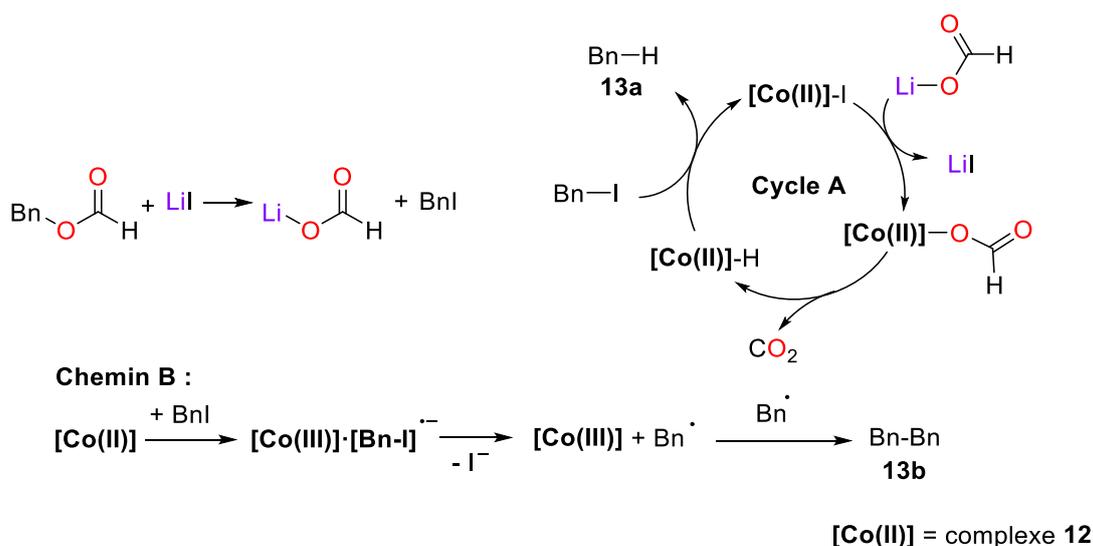


Figure IV-17 Mécanisme proposé pour former soit 13a par réduction ou soit 13b par homocouplage de deux radicaux libres

Pour vérifier nos assertions, nous avons donc mis en place une série de cinq réactions avec respectivement 0, 5, 20, 50 et 100 mol% d'iodure de lithium. Sans ajout de LiI, aucun produit d'homocouplage n'est observé, ni aucun produit de réduction (entrée 1, Tableau IV-5). La formation de l'iodure de benzyle est donc essentielle aux deux chemins réactionnels comme nous l'avons postulé. Dans le cas du pourcentage faible de 5 mol%, proche de la charge catalytique, nous observons un produit d'homocouplage majoritaire de 43 % (pour une mole de formiate, rendement max. 50 %) et un produit de réduction minoritaire avec un rendement de 10 % (entrée 2, Tableau IV-5). Lorsque nous augmentons les quantités d'additif, le pourcentage de 1,2-diphényléthane **13b** passe de 31 % à 18 % puis à 12 % lorsqu'il y a respectivement 20, 50, et 100 mol% de LiI (pour une mole de formiate, entrées de 3, 5 et 6, Tableau IV-5). En conclusion la formation de **13b** est défavorisé par une quantité d'iodure de lithium supérieur à la quantité catalytique. Alors que la formation du toluène est favorisée par une quantité stœchiométrique de LiI. La formation du toluène passe probablement par la réduction de l'iodure de benzyle par l'hydruure métallique comme dans le cycle **A** postulé (Figure IV-17). Sachant que la formation de l'hydruure métallique par décarboxylation de l'ion formate comme dans le cycle **A** n'est réalisé qu'à haute température (150–160 °C),^[42] nous avons essayé d'abaisser la température pour inhiber ce cycle et donc former sélectivement **13b**. La réaction à 130 °C en présence de **12** et de 20 mol% d'iodure de lithium nous a permis d'obtenir majoritairement (43 %) le produit d'homocouplage, contre 31 % lorsque la réaction était chauffée à 160 °C (pour une mole de formiate, entrée 4, Tableau IV-5). Grâce à ces différentes expériences nous avons pu mieux comprendre l'origine de chacun des chemins réactionnels et déterminer comment diriger la sélectivité vers l'un ou l'autre des produits.

Tableau IV-5 Étude de l'influence de la quantité d'additif utilisé

Entrée	LiI (mol%)	Conv. (%) ^[b]	Temps de réaction	Toluène 13a (%) ^[b]	Diphényléthane 13b (%) ^[c]
1	0	0	3 jours	/	/
2	5	100	3 jours	10	43
3	20	100	20 heures	23	31
4	20	100	8 jours (T = 130 °C)	10	43
5	50	100	20 heures	64	18
6	100	100	20 heures	77	12

[a] Conditions réactionnelles: 0,14 mmol BnOCOH, 3 mol% catalyseur, LiI x mol%, 0,6 mL THF-*d*₈, 160 °C.

[b] Déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel.

[c] Déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel pour une mole de formiate (rendement max. 50 %).

Champ d'application de la réaction

L'activité catalytique de **12** pour la réaction d'homocouplage a été évaluée sur d'autres formiates de benzyle comportant divers groupements fonctionnels afin de déterminer sa tolérance et les effets de ces groupements sur la sélectivité entre homocouplage et réduction (Figure IV-18). En ce qui concerne la réaction de réduction, lorsque le cycle aromatique porte une fonction chlorée **15**, nitrile **16** ou nitro **17** en position *para*, celle-ci est moins favorisée que dans la réaction avec notre substrat de référence, avec un rendement < 14 % (Figure IV-18). En revanche pour les groupements plus donneurs, méthyle **14** et méthoxy **18** en *para*, la réduction est meilleure car on atteint respectivement 33 et 34 % des produits de réduction **14a** et **18a** (Figure IV-18). Enfin le dérivé portant le groupe thiométhyle en *para* se comporte de la même façon que **13**. La réaction d'homocouplage n'est pas très dépendante du substituant en *para*. En effet que ce soit avec un hydrogène **13**, un groupement méthyle **14**, chlore **15**, nitrile **16**, méthoxy **18**, ou thiométhyle **19** l'homocouplage s'effectue avec un rendement de 28 ± 3 % (pour une mole de formiate, Figure IV-18), sauf pour le composé muni de la fonction nitro **17**, avec lequel la formation du produit de couplage **17b** est complètement inhibée. Le produit secondaire obtenu avec **17** est l'alcool correspondant, qui provient de la décarbonylation du formiate. Cette réaction secondaire est

un chemin réactionnel probable grâce au caractère mésomère que confère le groupement nitro, facilitant la coupure de la liaison A du formiate.

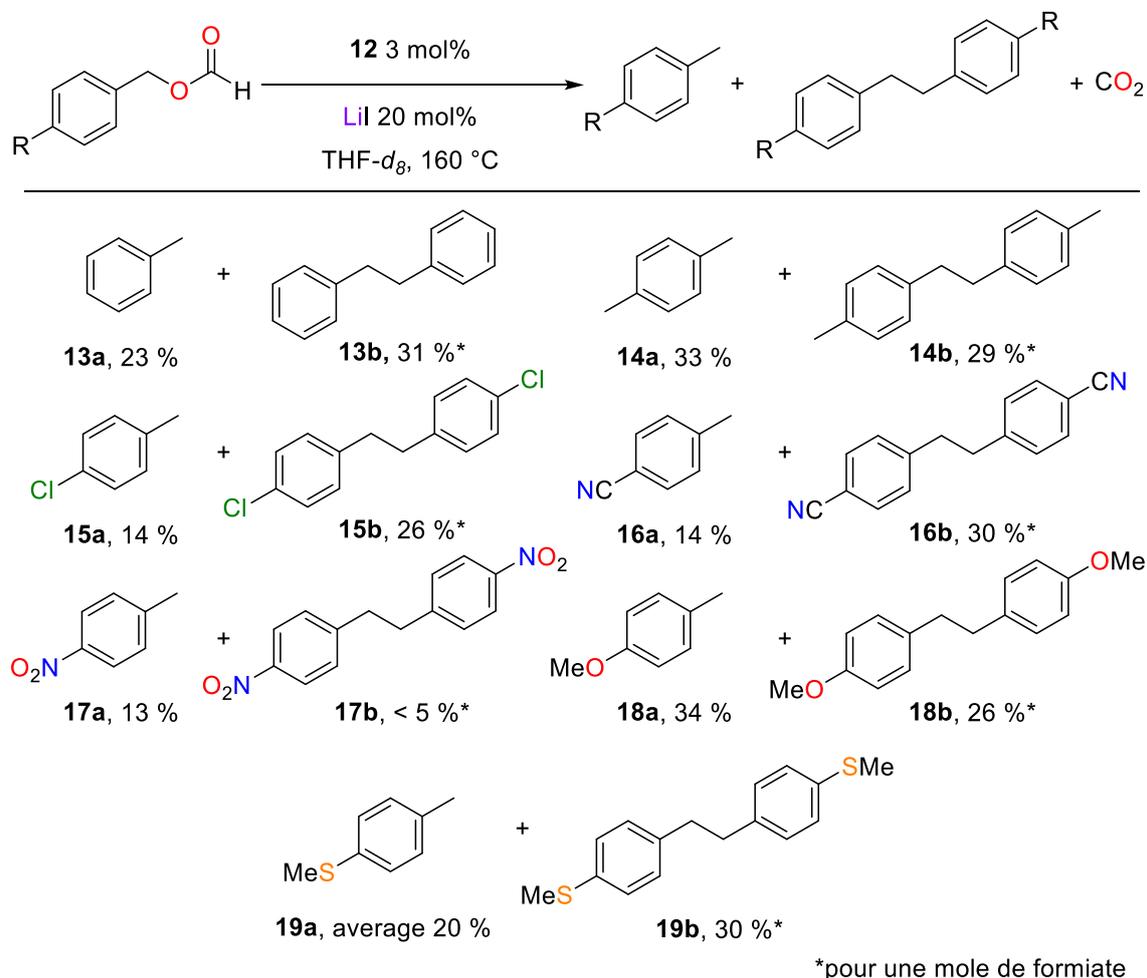


Figure IV-18 Champ d'application de la réaction

Grâce à ce criblage des substrats benzyliques nous avons pu tracer la courbe des rendements obtenus pour le produit de réduction et le produit d'homocouplage en fonction du paramètre d'Hammett. La courbe obtenue est présentée ci-dessous Figure IV-19. Nous pouvons voir graphiquement que l'homocouplage est peu dépendant du paramètre de Hammett et donc des effets inductifs et mésomères que peuvent engendrer les substituants en *para*. En revanche la réduction est de plus en plus défavorisée lorsque le paramètre de Hammett augmente, c'est-à-dire plus les groupements sont donneurs.

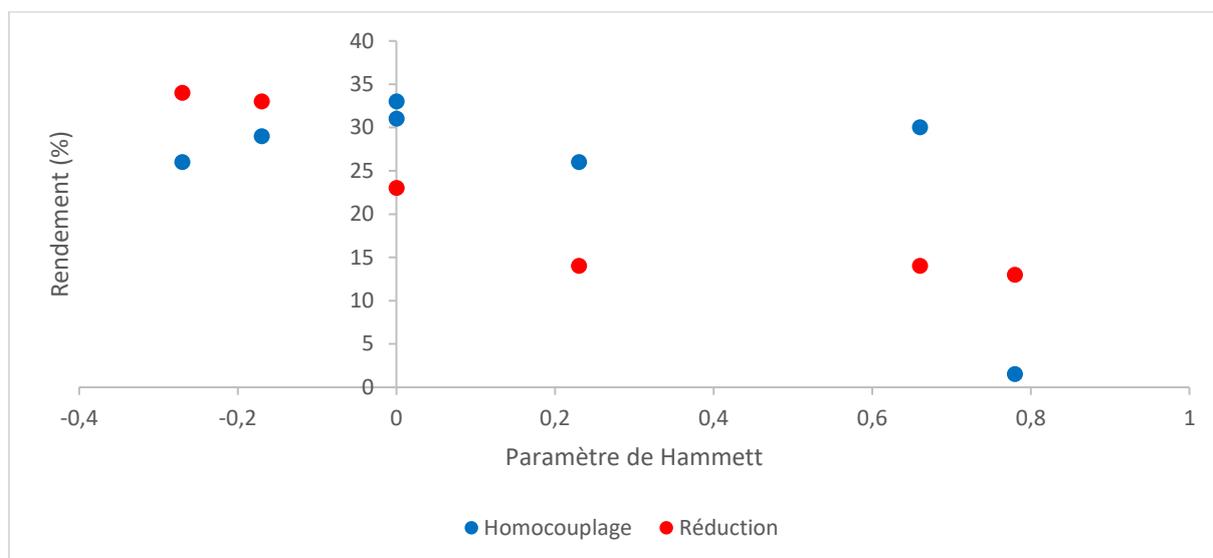


Figure IV-19 Courbe des rendements obtenus en produits de réduction et d'homocouplage en fonction du paramètre de Hammett

Confirmation de l'identification des dérivés diphenyléthane par cristallographie

Nous avons confirmé la formation du produit d'homocouplage par cristallisation de deux substrats, l'un avec un groupement nitrile **16b** et l'autre méthoxy **18b**, par évaporation lente d'une solution de dichlorométhane où a été dissout les résidus secs des bruts de réaction. Les structures des deux composés ont pu être déterminées par diffraction des rayons X (Figure IV-20).

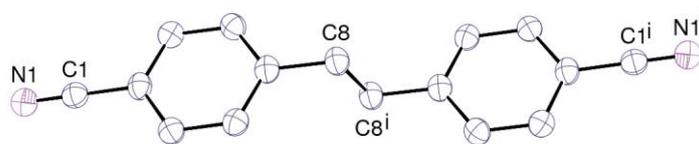


Figure IV-20 Vue de **16b**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés et les ellipsoïdes de déplacement sont montrés au niveau de probabilité de 50%. Code de symétrie : $i = -x, 1 - y, 1 - z$

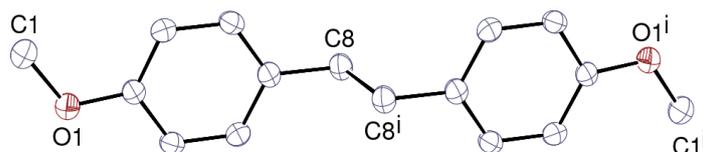


Figure IV-21 Vue de **18b**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés et les ellipsoïdes de déplacement sont montrés au niveau de probabilité de 50%. Code de symétrie : $i = 2 - x, 1 - y, 1 - z$

Couplage croisé

La synthèse de dérivés du diphenyléthane par cette méthode pourrait être très intéressante si nous pouvions synthétiser des diphenyléthanes non symétriques. En effet, des diphenyléthanes utilisés dans le traitement du cancer ou des applications antifongiques sont décrits dans la littérature, mais ils sont en général non symétriques.^[43] Nous nous sommes donc intéressés au couplage croisé entre les deux formiates de benzyle différents **13** et **18** (Figure IV-22). Avec ces deux formiates en présence de **12** nous avons formé 33 % de produit de couplage avec un rapport 1:1:1,2 respectivement pour **13b**, **18b**, et le produit de couplage croisé **20** (rendement pour une mole de formiate, Figure IV-22). Nous obtenons la distribution statistique de formation des produits possibles.

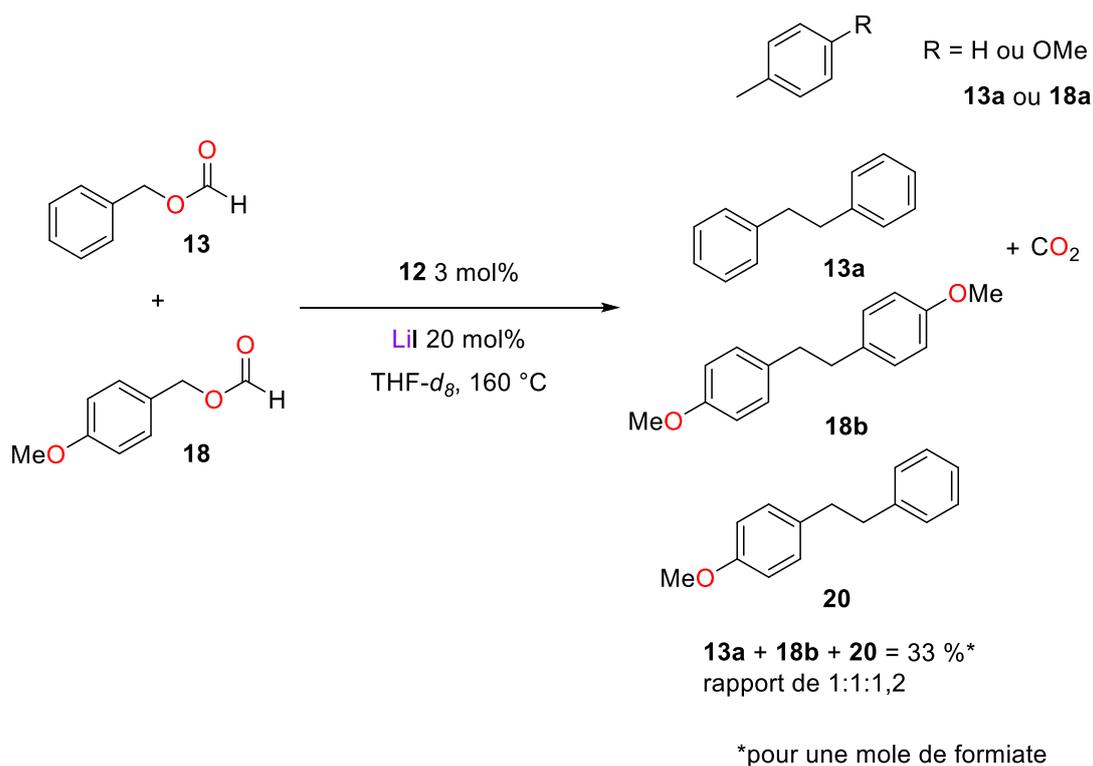


Figure IV-22 Couplage croisé avec deux dérivés formiates de benzyle différents

4. Conclusion et perspectives

4.1. Réduction indirecte du méthanol en méthane

Dans ce chapitre, nous avons décrit un cycle fermé permettant la réduction indirecte du méthanol en méthane. Nous nous sommes appuyés sur le concept proposé dans le chapitre II où nous avons utilisé le formiate de méthyle comme intermédiaire liquide et non toxique entre l'acide formique et le monoxyde de carbone. Cette fois-ci, nous avons envisagé une catalyse métallique pour générer sélectivement le méthane par décarboxylation réductrice du formiate de méthyle. Nous avons commencé cette étude par la catalyse au ruthénium, qui nous a permis d'obtenir du méthane avec un rendement RMN de plus de 95 %. Sachant que la première étape de formation du formiate de méthyle est une estérification effectuée sans catalyseur comme dans le chapitre II avec un rendement de 86 %, le rendement du processus complet pour donner du méthane à partir du méthanol est donc de 82 % avec le ruthénium (Figure IV-23). Dans un second temps, nous avons cherché à savoir si des catalyseurs à base de métaux non nobles pouvaient remplacer le ruthénium. Deux métaux ont été choisis : le fer et le cobalt. Le fer n'a pas permis de catalyser la réaction de décarboxylation réductrice du formiate de méthyle en méthane, mais, par contre, le cobalt promeut la décomposition du formiate de méthyle à 92 %, avec cependant une sélectivité moins bonne envers le méthane qu'avec le ruthénium. Le rendement en méthane avec le complexe de cobalt **12** est de 82 %. Le processus complet produisant le méthane à partir du méthanol a pour rendement 71 % avec ce catalyseur (Figure IV-23).

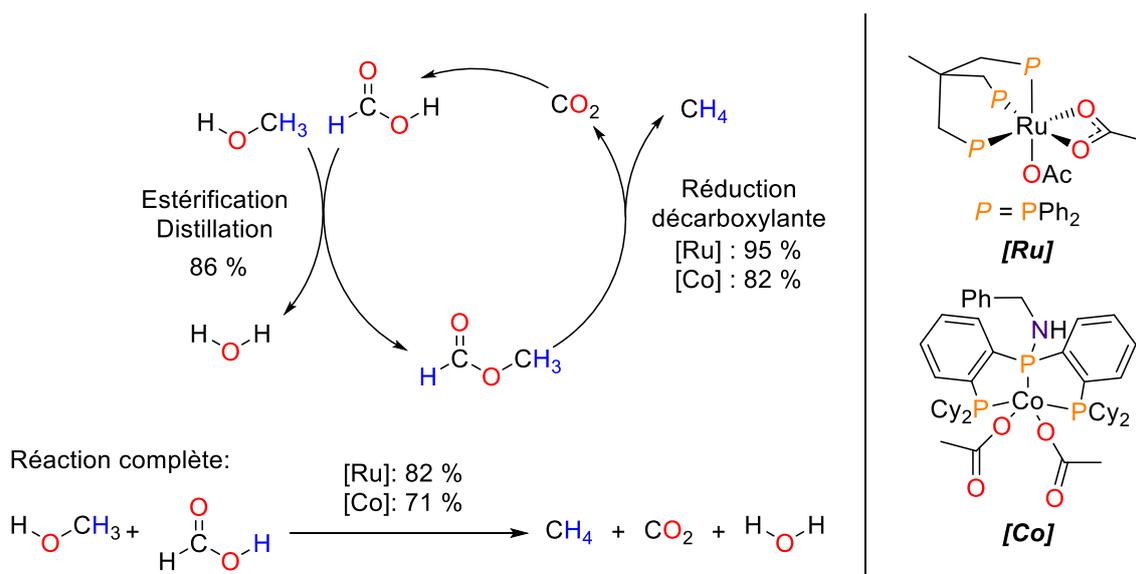


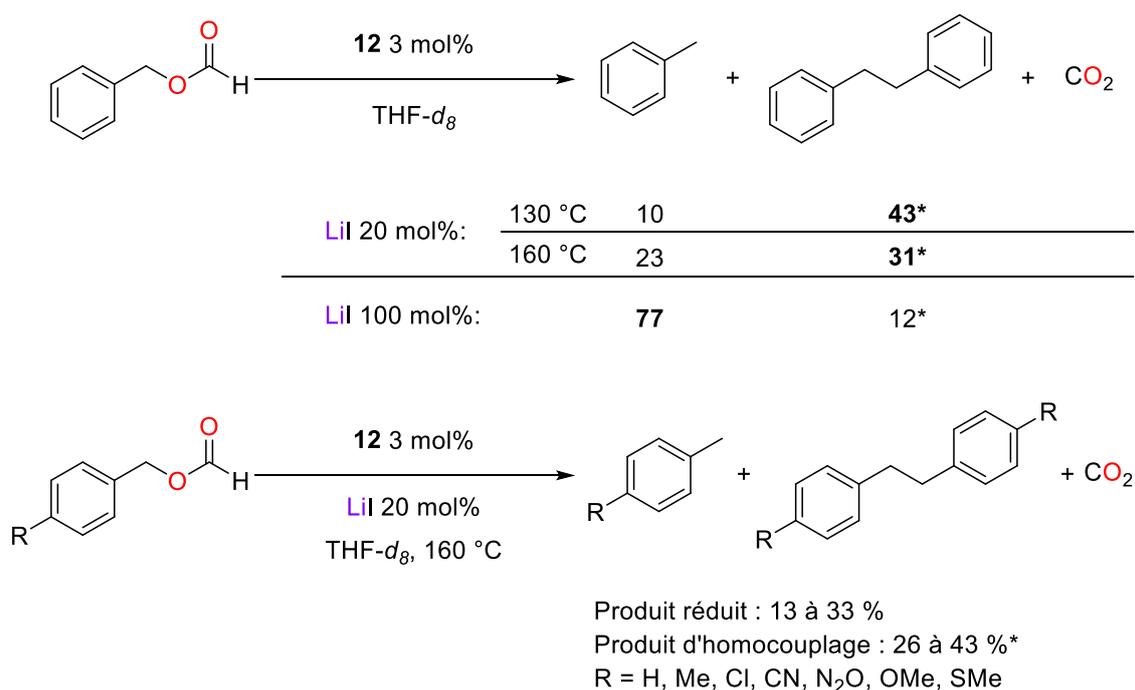
Figure IV-23 Réduction indirecte du méthanol en méthane par l'acide formique

Avant de pouvoir appliquer ces résultats, il est encore nécessaire de résoudre le problème de la purification du méthane produit. Le gaz obtenu est composé uniquement dans le premier cas de méthane et de CO₂. Le méthane pourrait être récupéré avec une grande pureté par voie cryogénique par condensation du CO₂ à une température comprise entre la température d'ébullition du CO₂ (-57 °C) et la température d'ébullition du méthane (-162 °C). Dans le cas du gaz obtenu à partir de la catalyse au cobalt, nous avons comme impureté supplémentaire le monoxyde de carbone. Il serait donc nécessaire de condenser le méthane après séparation du CO₂ afin de supprimer les traces de monoxyde de carbone (température d'ébullition du monoxyde de carbone -191 °C).

D'un point de vue théorique, une confirmation par calcul DFT du mécanisme postulé dans la littérature et conforté par nos observations expérimentales pour le système à base de ruthénium serait envisageable. Nous avons pu confirmer par RMN ¹H la formation de l'iodure de méthyle et du formiate de lithium. De plus l'hydrogène moléculaire n'a pas été observé alors que du CO₂ est présent en système fermé, ce qui confirme la présence probable d'un hydrure métallique formé à partir de la décarboxylation du formiate de lithium. Pour le complexe de cobalt, le second chemin réactionnel impliquant des radicaux n'a pas pu être prouvé. L'utilisation de pièges à radicaux aurait pu permettre de valider la nature et la formule de certains des radicaux présents dans le milieu.

4.2. Nouvelle voie de synthèse de dérivés diphényléthane

Dans le cas du catalyseur au cobalt, une nouvelle réactivité du formiate de benzyle a été observée, avec la formation d'un second produit : le 1,2-diphényléthane. Ce produit proviendrait d'un mécanisme radicalaire peu dépendant des substituants de l'aromatique (Figure IV-24). Il est cependant possible de former sélectivement ce produit en abaissant la température ou en diminuant la quantité d'iodure de lithium. A l'inverse, nous avons pu obtenir majoritairement le produit de réduction en augmentant la quantité d'additif introduite, avec 100 mol% de LiI, le toluène est produit avec un rendement de 77 % (Figure IV-24).



*pour une mole de formiate, rendement maximum 50 %

Figure IV-24 Nouvelle voie de synthèse de dérivés diphenyléthane

4.3. Le formiate de méthyle comme réducteur et agent de méthylation

Une perspective importante de ce chapitre est l'utilisation du formiate de méthyle à la fois en tant que réducteur et agent de méthylation. En effet, dans nos conditions réactionnelles, le mécanisme se trouverait modifié par l'utilisation d'un oxydant plus facilement réduit que l'iodure de méthyle. L'acétophénone, par exemple, sera réduite préférentiellement par l'hydrure métallique (**cycle A**, Figure IV-25), avant régénération du formiate de ruthénium par transmétallation avec le formiate de lithium fournissant l'alcoolate correspondant à la cétone précédente à la sortie du **cycle A**. L'alcoolate devrait être en mesure d'attaquer l'iodure de méthyle toujours présent dans le milieu pour former l'éther correspondant et régénérer l'iodure de lithium (**cycle B**, Figure IV-25). Ce dernier peut ainsi fermer le **cycle B** en coupant la liaison B du formiate de méthyle et former l'iodure de méthyle et le formiate de lithium (**cycle B**, Figure IV-25). Cette voie de synthèse d'éther de méthyle à partir de cétone est intéressante au niveau économie d'atomes et énergétique. Seul le CO₂ est formé en sous-produit stœchiométrique et le réducteur utilisé est un réducteur doux, l'acide formique.

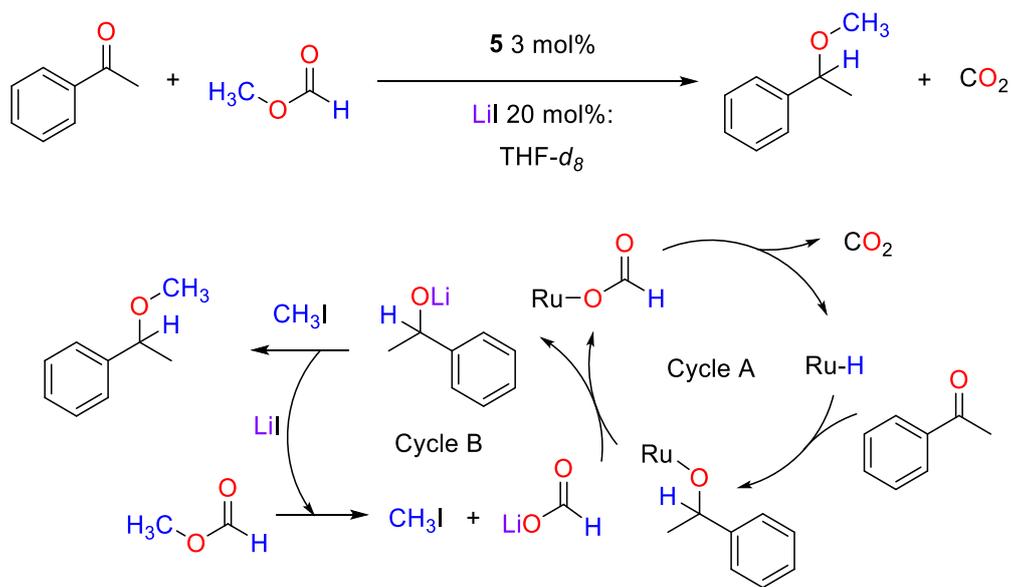


Figure IV-25 Formiate de méthyle comme réducteur et agent de méthylation

5. Références

- [1] www.statista.com, consulté le 08/02/2019.
- [2] <https://agri.compteepargneco2.com/leviers-dactions/energie/methanisationagricole/amelioration-rendement-methaniseur>, consulté le 14/06/19.
- [3] G. Garbarino, D. Bellotti, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 9171–9182.
- [4] J. Kirchner, J. K. Anolleck, H. Lösch, S. Kureti, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *223*, 47–59.
- [5] W. Li, X. Nie, X. Jiang, A. Zhang, F. Ding, M. Liu, Z. Liu, X. Guo, C. Song, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *220*, 397–408.
- [6] N. L. Söhngen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **2010**, *29*, 238–274.
- [7] M. Stephenson, L. H. Stickland, *Biochem. J.* **1933**, *27*, 1517–1527.
- [8] H. A. Barker, *Arch. Mikrobiol.* **1936**, *7*, 420–438.
- [9] M. M. T. L. Wolin, *J. Bacteriol.* **1983**, *153*, 1051–1055.
- [10] J. T. Keltjens, G. D. Vogels, in *Methanogenesis*, Springer US, Boston, MA, **1993**, 253–303.
- [11] K. Onuki, S. Shimizu, H. Nakajima, Y. Ikezoe, S. Sato, *Int. J. Hydrogen Energy* **1987**, *12*, 555–559.
- [12] T. Ohshima, Y. Hayashi, K. Agura, Y. Fujii, A. Yoshiyama, K. Mashima, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5434.
- [13] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 344–355.
- [14] P. Hauwert, G. Maestri, J. W. Sprengers, M. Catellani, C. J. Elsevier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3223–3226.
- [15] G. Wienhöfer, I. Sorribes, A. Boddien, F. Westerhaus, K. Junge, H. Junge, R. Llusar, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12875–12879.
- [16] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686.
- [17] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255–263.
- [18] J. S. Matthews, D. C. Ketter, R. F. Hall, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1694–1695.
- [19] T. Kondo, S. Tantayanon, Y. Tsuji, Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4137–4140.
- [20] B. Cizek, I. Fleischer, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12259–12263.
- [21] G. Jenner, *Appl. Catal. A, Gen.* **1995**, *121*, 25–44.
- [22] W. Kuriyama, T. Matsumoto, O. Ogata, Y. Ino, K. Aoki, S. Tanaka, K. Ishida, T. Kobayashi, N. Sayo, T. Saito, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 166–171.
- [23] I. Mellone, F. Bertini, M. Peruzzini, L. Gonsalvi, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 6504–6512.
- [24] I. Mellone, M. Peruzzini, L. Rosi, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, L. Gonsalvi, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 2495–2501.
- [25] S. Savourey, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10466–10470.
- [26] Q. Mei, Y. Yang, H. Liu, S. Li, H. Liu, B. Han, *Sci. Adv.* **2018**, *4*, 1–7.
- [27] J. Tao, L. Wen, X. Lv, Y. Qi, H. Yin, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1110*, 24–31.
- [28] https://www.biocis.u-psud.fr/IMG/pdf/1H_NMR_Chemical_Shifts_of_Selected_Compounds, consulté le 20/06/2019.
- [29] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [30] 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.
- [31] L. Iffland, A. Khedkar, A. Petuker, M. Lieb, F. Wittkamp, M. van Gastel, M. Roemelt, U.-P. Apfel, *Organometallics* **2019**, *38*, 289–299.
- [32] E. A. Bielinski, P. O. Lagaditis, Y. Zhang, B. Q. Mercado, C. Würtele, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234–10237.
- [33] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gartner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science* **2011**, *333*, 1733–1736.
- [34] A. Aloisi, Synthèse de Nouveaux Ligands Tripodes et de Leurs Complexes de Coordination Pour l'Activation de Petites Molécules, Université Paris-Saclay, **2018**.
- [35] A. Suárez, *Phys. Sci. Rev.* **2018**, *3*, 1–31.
- [36] T. J. Korstanje, J. Ivar van der Vlugt, C. J. Elsevier, B. de Bruin, *Science* **2015**, *350*, 298–302.
- [37] W. Liu, B. Sahoo, K. Junge, M. Beller, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1858–1869.
- [38] F. A. L. Anet, D. J. O'Leary, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2755–2758.
- [39] Y. Wang, X. Wen, X. Cui, L. Wojtas, X. P. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1049–1052.
- [40] W. Affo, H. Ohmiya, T. Fujioka, Y. Ikeda, T. Nakamura, H. Yorimitsu, K. Oshima, Y. Imamura, T. Mizuta, K. Miyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8068–8077.
- [41] T. Mutsumi, H. Iwata, K. Maruhashi, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 1158–1165.
- [42] T. M. Brown, C. J. Cooksey, D. Crich, A. T. Dronsfield, R. Ellis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 2131.
- [43] F. T. Boyle, *US Pat.*, **1989**, 5 006 543.

Chapitre V : La réactivité du CO₂ appliquée aux carbodiimides pour la synthèse organocatalysée d'isourées

1. Introduction

L'augmentation des recherches sur le CO₂ et sa réactivité a permis d'acquérir beaucoup de connaissances sur cette molécule C1. En adaptant ces connaissances à des molécules similaires nous pourrions synthétiser des molécules intéressantes avec une meilleure économie d'atome ou avec des conditions réactionnelles plus optimisées. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au cas des carbodiimides qui sont des hétérocumulènes composés de deux atomes d'azote liés par des doubles liaisons à un atome de carbone central. Plus particulièrement ce chapitre porte sur une réaction d'addition d'un alcool sur un carbodiimide pour la synthèse d'isourée.

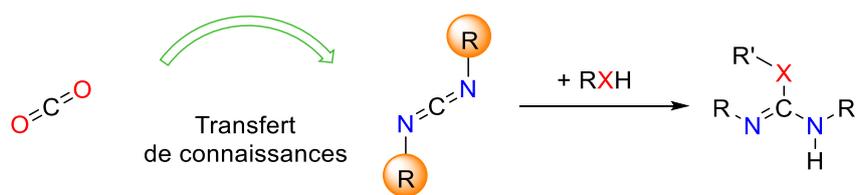


Figure V-1 Transfert de connaissances d'une molécule C1, le CO₂, vers une molécule similaire

1.1. Analogie entre CO₂ et carbodiimides

Les carbodiimides font partie d'une famille chimique plus large appelée les hétérocumulènes. Ils se caractérisent par la formule chimique suivante X=C=Y où X et Y peuvent représenter NR, O ou S. En chimie organique, les hétérocumulènes et le CO₂ sont isoélectronique mais présentent aussi une réactivité proche. En effet ils présentent de manière similaires un atome de carbone hybridé *sp* doublement lié à deux autres éléments électronégatifs (S, N et / ou O).^[1] De plus de manière analogue au CO₂, les hétérocumulènes peuvent subir des réactions d'insertion dans des complexes organométalliques,^[2] menant dans certains cas, à la coupure de la liaison entre le carbone et un hétéroatome.^[3] Ils peuvent aussi subir des réactions d'addition sur les cations du groupe principal dans les systèmes bioinspirés au zinc et lithium (Figure V-2),^[4] et sont également largement utilisés dans les réactions de transannulation et de cycloaddition.^[5,6]

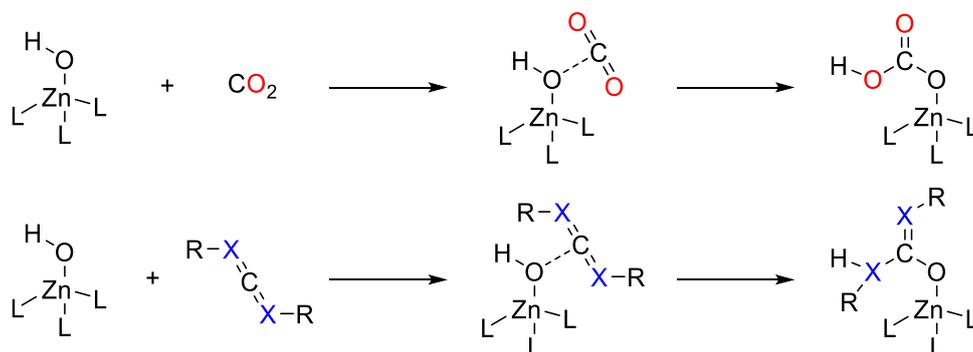


Figure V-2 Exemple de réactivité proche entre CO₂ et les hétérocumulènes sur le model au zinc de l'anhydrase carbonique^[4]

Notre laboratoire a étudié ces similitudes en 2016 avec une guanidine (la 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene ou TBD) qui, en présence de CO₂, forme un adduit stable zwitterionique. La réaction avec les carbodiimides est analogue, mais où les liaisons entre l'azote de la guanidine et la carbodiimide est formée de manière covalente^[7]. (Figure V-3)

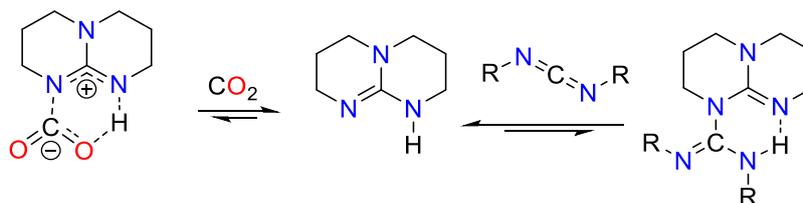


Figure V-3 Réactivité proche observée entre le CO₂ et les hétérocumulènes avec la TBD

Pour une comparaison physico-chimique on va s'intéresser à confronter le CO₂ avec un carbodiimide choisi arbitrairement le *N,N'*-diisopropylcarbodiimide (DIC). Le dioxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et non toxique. C'est une molécule triatomique linéaire comportant deux liaisons doubles C=O de longueur 1,1615 Å (exp.)^[8] (1,161 Å calculée grâce à B3LYP/6-31G**) polarisées avec une charge partielle positive sur le carbone et une charge partielle négative sur l'oxygène, mais un moment dipolaire global nul.^[9] La HO (l'orbitale la plus haute occupée) est développée sur les atomes d'oxygène tandis que la BV (l'orbitale la plus basse vacante) est développée sur l'atome de carbone.^[10] La forme des orbitales frontières et les charges partielles du CO₂ indiquent que le carbone est le centre électrophile et les oxygènes les centres nucléophiles de cette molécule.

Le DIC est un liquide incolore. C'est une molécule symétrique composée d'un synthon central triatomique linéaire comportant deux liaisons doubles C=N de longueur 1,220 Å (calc. B3LYP/6-311++G**) polarisées avec une charge partielle positive sur le carbone, une charge partielle négative sur l'azote et un moment dipolaire global de 2,08 D perpendiculaire à l'axe des trois

atomes.^[11] La HO est développée sur les atomes d'azote tandis que la BV est développée sur l'atome de carbone. La forme des orbitales frontières et les charges partielles du DIC indiquent que le carbone est le centre électrophile et les azotes, les centres nucléophiles de cette molécule.

Le CO₂ et le DIC sont donc très proches au niveau des propriétés physico-chimiques. Une modélisation théorique des orbitales frontières montrent que le DIC est une molécule légèrement moins électrophile que le CO₂, du fait de sa BV de plus haute en énergie. En revanche il est le plus nucléophile du fait de sa HO plus haute en énergie (Figure V-4). La différence d'énergie entre les deux orbitales frontières du DIC est inférieure à celle du CO₂. Finalement, la comparaison des énergies des orbitales frontières entre le CO₂ et le DIC laisse envisager une réactivité plus importante du DIC que celle du CO₂.

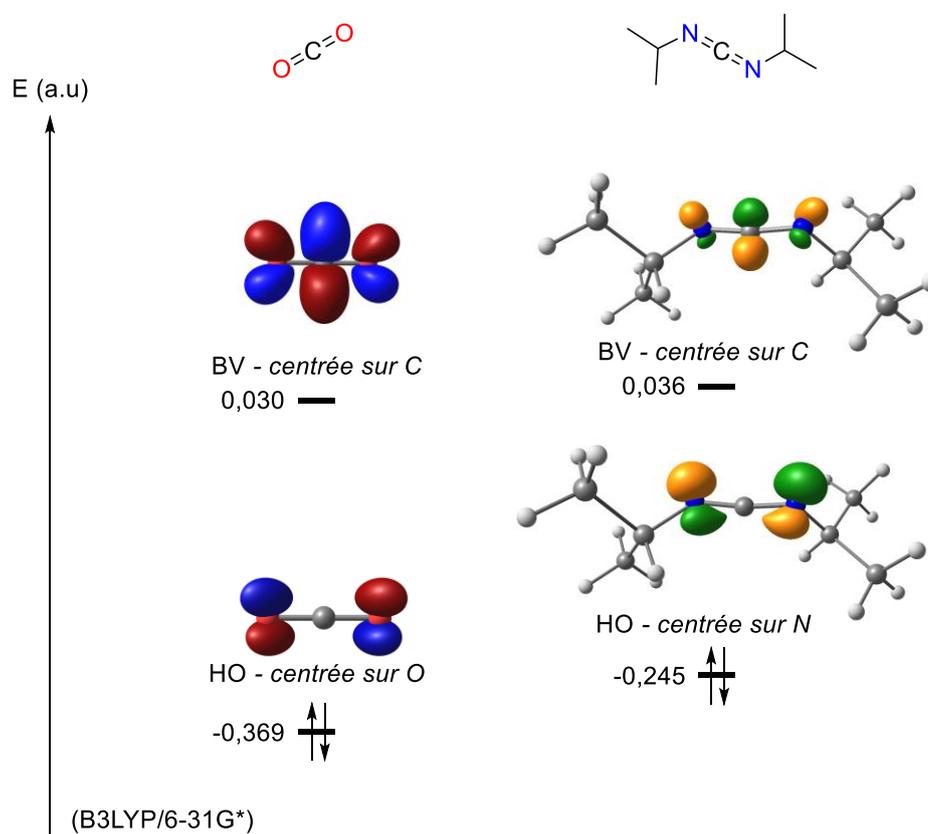


Figure V-4 Comparaison théorique des orbitales frontières entre le CO₂ et le DIC

1.2. Les isourées

Les isourées sont les isomères des urées et couramment utilisées en agriculture (activité herbicide^[12] ou pour la stimulation de la croissance),^[13] en médecine (effet stimulant sur les muscles,^[14] anti-inflammatoires),^[15] en physico-chimie (surfactants)^[16] et en biochimie.^[17,18] Alors que les urées ont un caractère acide (pK_a = 1), les isourées sont des bases de Brønsted et leurs pK_a varie de 6 à 10. Grâce à cela leurs intérêts sont multiples. Les isourées permettent l'oléfination de cétones, mais des *O*- et *N*-alkylations de nucléophiles faibles, tels que les acides carboxyliques et les imides, respectivement (Figure V-5).^[19-21] Dernièrement des réarrangements de Chapman permettant la formation de *N*-phénylurées à partir de *O*-phénylisourées ont également été décrites.^[21]

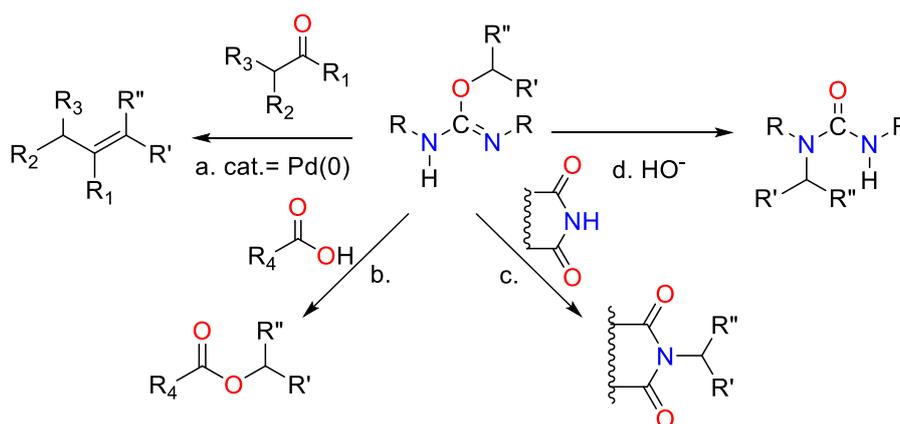


Figure V-5 Réaction de C-alkylation d'isourées et de cétones catalysées par Pd₀ en présence de 1 éq. de PPh₃ (a), O-alkylation des acides carboxyliques (b), N-alkylation des imides (c), réarrangement de Chapman (d)

2. État de l'art

La synthèse historique des isourées (Figure V-7-a.) utilise la réaction d'*O*-alkylation des urées.^[20] Cette réaction est réalisée en présence d'un agent alkylant comme des halogénures d'alkyle, des sulfates d'alkyle ou les sulfonates d'alkyle. La réaction est généralement effectuée en milieu neutre à des températures allant jusqu'à 100 °C. Dans cette voie de synthèse, les isourées sont généralement isolées sous forme de sels formés avec le déchet de la réaction HX (X étant le groupement halogène, sulfate ou sulfonate). L'inconvénient réside ici dans l'utilisation d'un agent alkylant stœchiométrique qui diminue l'économie d'atomes.

La seconde possibilité est l'addition d'un alcool sur un carbodiimide $RN = C = NR$ (Figure V-7-b.). Celle-ci présente l'avantage d'être efficace en termes d'économie d'atomes et de réactifs de départ facilement disponibles. Cependant, les carbodiimides sont moins électrophiles que d'autres hétérocumulènes tels que les isocyanates. Tandis que les alcools réagissent à température ambiante avec les isocyanates pour donner des carbamates, leur réaction avec les carbodiimides nécessite une activation thermique ou la présence d'un catalyseur. Les systèmes catalytiques les plus performants comprennent des complexes de métaux de transition et d'actinides. On peut citer par exemple les sels de cuivre (CuCl, CuCl₂, Cu₂O)^[22-27] et de zinc (ZnCl₂)^[28] agissant comme des acides de Lewis capables de renforcer le caractère électrophile du carbodiimide. Plus récemment en 2016, Eisen a reporté de nouveaux complexes d'actinides^[29-31] (U[N(SiMe₃)₂]₃ et [(Me₃Si)₂N]₂An[κ²(N,C)-CH₂Si(CH₃)₂N(SiMe₃)] (An = Th ou U)) capables de catalyser la formation d'isourées dans des conditions douces. Les données mécanistiques suggèrent que les complexes d'actinides augmentent la nucléophilie de l'alcool par déprotonation, dans la sphère de coordination de l'ion U^{III}, U^{IV} ou Th^{IV} (exemple pour l'U^{III}, Figure V-6)^[30].



Figure V-6 Donnée mécanistique proposé par Eisen et al. pour l'activation de l'alcool par l'ion U^{III}

Deux autres voies de synthèse peuvent être citées. A partir de chloroformamidine en présence un alcool (Figure V-7-c.), la réaction se passe sans catalyseur mais en utilisant un équivalent sacrificiel de chlorure. Effectivement la synthèse de chloroformamidine peut être effectuée à partir de carbodiimide en ajoutant HCl. Une autre possibilité utilise des cyanates d'alkyle (Figure V-7-d.) et permet d'accéder en présence d'une amine primaire et d'un catalyseur acide, seulement à des isourées substituées sur un azote (R' = H).

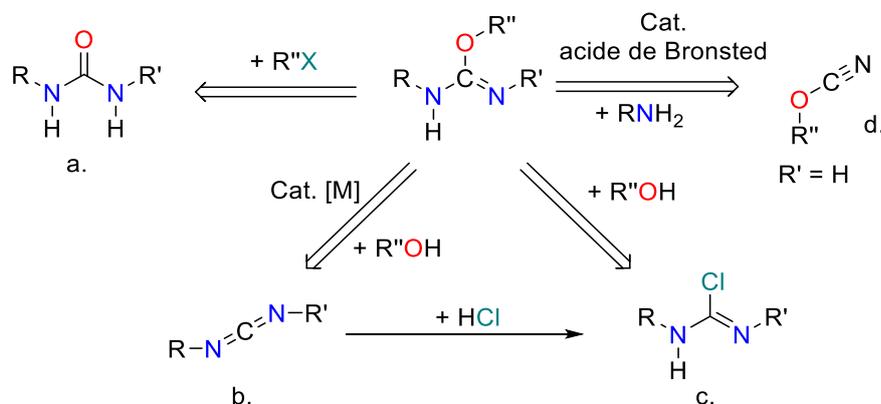


Figure V-7 État de l'art de la synthèse d'isourées à partir d'urée (a), de carbodiimide (b), de chloroformamidine (c) et de cyanate d'alkyle

3. Inspiration et résultats préliminaires

La TBD est une guanidine symétrique combinant un centre azoté nucléophile et un groupe N–H acide de Lewis. C'est un catalyseur employé dans plusieurs cas par exemple le groupe de Hedrick et Waymouth a montré que la TBD peut efficacement catalyser l'addition d'amines sur des esters, conduisant à la formation d'amides.^[32] Ou bien le groupe de Cramail et Landais utilise la TBD pour catalyser la polyaddition de diols sur des composés isocyanates afin de former des polyuréthanes.^[33] De plus, Méreau à titre d'exemple, sur la base de calculs DFT, a montré que l'ambiphilie de la TBD joue un rôle crucial dans la réaction d'ouverture du cycle des carbonates cycliques.^[34] Plusieurs autres articles ont également souligné l'importance des adduits par liaison hydrogène (impliquant par exemple un alcool, Figure V-8) comme des intermédiaires clés dans les systèmes catalysés par cette guanidine, tels que les réactions de Strecker,^[35] Michael,^[36] ou phospha-Michael.^{[37][38]} Notre groupe a montré grâce à son ambiphilicité la TBD est également un candidat idéal pour l'activation des alcools et des carbodiimides, dans des conditions stœchiométriques.^[39] La TBD réagit avec les alcools et les carbodiimides pour donner des adduits stabilisés (Figure V-8).^[7]

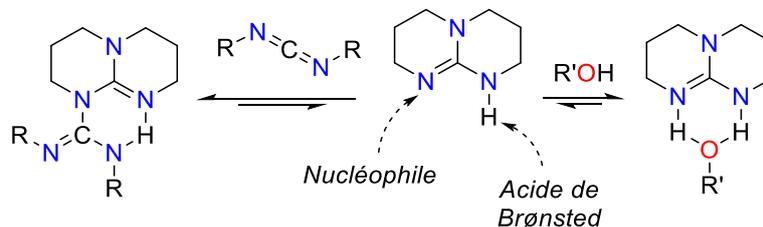


Figure V-8 Activation ambiphile des alcools et des carbodiimides par la TBD

Forts de ses connaissances sur l'activation des carbodiimides et des alcools par le catalyseur TBD, nous avons étudié sa capacité à être un bon candidat pour la réaction d'addition d'un alcool sur un carbodiimide. Le potentiel a donc été testé en faisant réagir du méthanol et le diisopropylcarbodiimide (DIC), en présence de 5,0 mol% de TBD, dans le benzène. Après 24 h à 75 °C, l'*l*-O-méthylisourée **2a** est formée avec un rendement de 60 %, selon les spectres RMN ¹H du brut réactionnel. Ce résultat représente le premier exemple de synthèse catalytique d'isourées sans métal. En revanche, aucune conversion n'a été constatée en l'absence de TBD (Figure V-9). De même, le produit **2a** n'a montré aucune activité catalytique, ce qui montre que le processus n'est pas autocatalytique. Des amines tertiaires, comme le DABCO et Et₃N n'ont pas catalysé la formation de **2a**, tandis que la DMAP et le DBU ont permis d'obtenir **2a** avec de faibles rendements de 15 à 24 %. Il est intéressant de noter que la présence du groupe N–H de la TBD est cruciale pour maintenir l'activité catalytique car son congénère méthylé (Me-TBD) n'a pas catalysé la formation de **2a**. (A noter que la basicité de la TBD et de Me-TBD est très similaires, effectivement le pK_a qui caractérise la protonation de l'atome d'azote sont de 26,0 et 25,4 dans l'acétonitrile, respectivement)^[40]

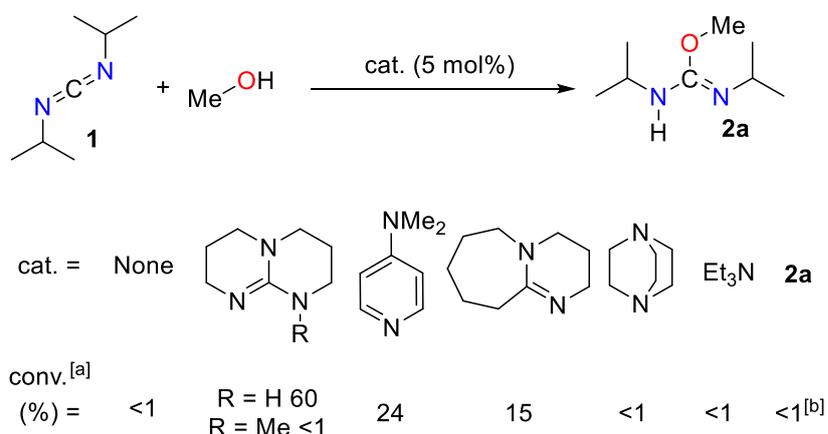


Figure V-9 Tests de différents catalyseurs pour l'addition du méthanol sur le DIC. Conditions réactionnelles : 0,5 mmol DIC, 0,5 mmol MeOH, 25 μmol catalyseur (5 mol%), 0,6 mL C₆D₆, 24 h, 75 °C
^[a] Déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel, ^[b] Temps de réaction : 3 jours

4. Résultats et discussion

4.1. Résultats catalytiques avec la TBD

Grâce aux résultats préliminaires, nous nous sommes intéressé à la capacité de la TBD à catalyser la formation d'isourées avec différents substrats. L'étendue de la réaction a été explorée avec deux carbodiimides représentatifs : le *N,N'*-diisopropylcarbodiimide (DIC) et le *N,N'*-1,3-di-*p*-tolylcarbodiimide (DTC) (Tableau V-1). Le carbodiimide aromatique DTC est plus réactif que le DIC, en raison de son caractère électrophile plus important. Ainsi, l'isourée **4a** a été obtenue avec un rendement de 73 % après 24 h à 75 °C (contre 60 % pour **2a**). La réaction est sensible à la gêne stérique de l'alcool, le rendement diminue, il est de 73 %, 57 % et 43 % lorsque la réaction avec le DTC est menée respectivement avec le méthanol, l'éthanol et à l'isopropanol. Des temps de réaction plus longs (3 jours) permettent la formation de **4a-c** avec de bons rendements (68-94 %). Les dérivées isopropyles **2a-c** ont été obtenus avec un rendement de 9 à 90 %. Le *t*BuOH s'est révélé non réactif dans les conditions de réactions appliquées, quelle que soit la nature du carbodiimide (entrées 4 et 9 du Tableau V-1). La formation de *O*-phénylisourées dérivées de DIC et de DTC (respectivement **2e** et **4e**) en utilisant du phénol a été réalisée avec des rendements modérés à excellents (50 % et 93 %, entrées 5 et 10, Tableau V-1).

Les résultats précédents montrent que la TBD catalyse l'addition des alcools sur les carbodiimides. L'inconvénient de ces résultats est la lenteur de la réaction. Il est donc apparu nécessaire d'améliorer le catalyseur pour diminuer ce temps de réaction.

Tableau V-1 Réactions catalytiques du DIC (1) et du DTC (3) avec des alcools, catalysées par la TBD ^[a]

Entrée	R	R'OH	Temps de réaction	Conv. (%) ^[b]
1	<i>i</i> Pr (1, DIC)	MeOH	24 h (3 j)	60 (90) (2a)
2		EtOH	24 h (3 j)	14 (29) (2b)
3		<i>i</i> PrOH	24 h (3 j)	5 (9) (2c)
4		<i>t</i> BuOH	3 j	<1 (2d)
5		PhOH ^[c]	6 h	50 (2e)
6	<i>p</i> Tolyl (3, DTC)	MeOH	24 h (3 j)	73 (94) (4a)
7		EtOH	24 h (3 j)	57 (86) (4b)
8		<i>i</i> PrOH	24 h (3 j)	43 (68) (4c)
9		<i>t</i> BuOH	3 j	<1 (4d)
10		PhOH	6 h	93 (4e)

[a] Conditions réactionnelles: 0,25 mmol carbodiimide, 0,25 mmol alcool, 13 μmol TBD (5 mol%), 0,6 mL C₆D₆, 75 °C. [b] Déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel. [c] Un rendement de 44 % a été observé sans catalyseur en 6 h et un maximum de 50 % de rendement après une nuit à 75 °C, en accord avec la formation de l'adduit [2eH⁺][PhO⁻], observé par Lloyd-Jones *et al.*^[21]

4.2. Résultats catalytiques avec les sels alcalins de la TBD

La TBD utilisée dans les résultats de la partie précédente a un pK_a de 26,0 (dans l'acétonitrile), légèrement inférieur à celui des alcools aliphatiques. En raisonnant sur une activation des alcools par son rôle de base, une base plus forte devrait avoir un effet positif sur la catalyse. Les sels alcalins parents (TBDM, M = Li, Na, K) ont donc été proposés comme catalyseurs. Antérieurement, les sels de TBDM ont été utilisés comme ligands en chimie de coordination,^[41,42] mais jusqu'à présent jamais comme catalyseur. À notre plus grand plaisir, le substrat qui n'avait pas réagi avec la TBD, *t*BuOH a été converti en **2d** avec un rendement de 55 %, après 3 jours de réaction avec le DIC, en présence de TBDLi. Les sels de sodium et de potassium TBDNa et TBDK ont présenté une réactivité accrue, permettant la formation de **2d** avec un rendement de 58 % et 57 % respectivement après seulement 5 h à 75 °C (entrées 2 et 3 du Tableau V-2). Nous avons mis en exergue le premier système permettant d'obtenir des isourées portant un groupement *tert*-butyle dans des conditions douces et sans métaux de transition.

Tableau V-2 Réactions catalytiques du DIC et du DTC avec des alcools catalysées par les sels alcalins de la TBD^[a]

Entrée	R	R'OH	Catalyseur (TBDM)	Temps de réaction	Conv. (%) ^[b]
1			TBDLi	5 h	<1 (55 ^[d]) (2d)
2			TBDNa	5 h	58 (2d)
3	<i>i</i> Pr (1 , DIC)	<i>t</i> BuOH	TBDK	5 h	57 (2d)
4			[TBD][(18-C-6)K]	5 h	55 (2d)
5			[TBD][(2,2,2-B)K]	5 h	4 (2d)
6		MeOH	TBDK	1 h	93 (2a)
7		EtOH	TBDK	1 h	97 (2b)
8	<i>i</i> Pr (1 , DIC)	<i>i</i> PrOH	TBDK ^[c]	2 h	97 (2b)
9		<i>i</i> PrOH	TBDK	1 h	98 [82] (2c)
10		PhOH	TBDK	6 h	50 (2e)
11		<i>n</i> C ₁₂ H ₂₅ OH	TBDK	1 h	99 (2f)
12		MeOH	TBDK	1 h	92 (4a)
13		EtOH	TBDK	1 h	91 (4b)
14	<i>p</i> Tolyl (3 , DTC)	<i>i</i> PrOH	TBDK	1 h	88 (4c)
15		<i>t</i> BuOH	TBDK	6 h	80 [76] (4d)
16		PhOH	TBDK	1 h	78 (4e)

[a] Conditions réactionnelles: 0,25 mmol carbodiimide, 0,25 mmol R'OH, 13 μmol catalyseur (5 mol%), 0,6 mL C₆D₆, 75 °C. [b] Déterminé par RMN ¹H du brut réactionnel, rendement isolé entre crochets.

[c] Seulement 1 mol% de TBDK a été utilisé. [d] Temps de réaction: 3 jours.

4.2.1. Réactivité du catalyseur TBDK

Globalement, TBDK a montré une excellente activité catalytique lors de la conversion des alcools étudiés, à la fois avec le DIC et le DTC, et les isourées **2a-d**, **2f** et **4a-e** ont été obtenues avec un rendement supérieur à 78 % en quelques heures à 75 °C (Tableau V-2). Ce catalyseur exempt de métal de transition présente une activité catalytique légèrement supérieure à celle des complexes d'uranium et de thorium de la littérature. Par exemple, l'*O*-éthylisourée **2b** est formée avec un rendement de 97 % à partir d'éthanol et du DIC, en présence de 1 mol% de TBDK, après 2 h à 75 °C. Dans les mêmes

conditions, un rendement de 83 % a été obtenu avec U[N(SiMe₃)₂]₃ (1 mol%) et un temps de réaction de 12 h.^[30]

4.2.2. Influence du métal alcalin

La différence de réactivité entre TBDLi et TBDK suggère que le cation alcalin joue un rôle important dans l'activité catalytique. Bien que les sels de métaux alcalins soient rarement utilisés comme catalyseurs, il a été rapporté que MeONa, MeOK et NaOH catalysent les réactions de transamidation et de transestérification^[43-47] ainsi que le transfert d'hydrogène Meerwein-Ponndorf-Verley.^[48,49] Cependant, le rôle catalytique des cations alcalins est généralement négligé. On peut faire l'hypothèse que les cations alcalins n'interviennent pas seulement comme de simples contre-ions spectateurs et Walsh *et al.* ont récemment exploité les interactions cation- π pour contrôler la régiochimie des réactions de couplages croisés avec des catalyseurs bimétalliques Pd/K.^[50,51] Dans ce contexte, l'influence des ligands chélateurs, à savoir l'éther couronne 18-C-6 et le cryptand 2,2,2-B, a été étudiée pour ajuster l'environnement de coordination du potassium et modifier son acidité de Lewis. Le 18-C-6 et le 2,2,2-B forment des complexes stables avec K⁺ ($K > 10^6$).^[52,53] Le 2,2,2-B sature la sphère de coordination de K⁺ (nombre de coordination de NC = 8), alors que le complexe K⁺(18-C-6) a un NC égale à 6. Expérimentalement l'ajout de l'éther couronne 18-C-6 n'a pas eu d'impact sur l'activité du catalyseur TBDK, alors que la présence du cryptand 2,2,2-B annule complètement son effet catalytique (entrée 5 du Tableau V-2), démontrant ainsi l'influence positive de l'acidité de Lewis de K⁺ sur la cinétique.

5. Étude mécanistique de la réaction

Afin d'étudier le mécanisme de la réaction nous avons mené différentes études présentées dans cette partie. Nous avons tout d'abord validé que la spectroscopie RMN permet le suivi de la réaction. Ensuite cette dernière permet de mener une étude cinétique pour discriminer l'ordre en catalyseur. Et enfin utiliser les réactions stœchiométriques pour isoler des intermédiaires réactionnels.

5.1. Étude par spectroscopie RMN ¹H

L'analyse des spectres RMN ¹H des bruts réactionnels pour les molécules **2a** à **2f** permet le suivi de la formation de l'isourée. Effectivement nous observons les signaux des groupements isopropyles à 0,89 et 1,23 ppm, correspondant à l'isourée, bien séparés du pic initial de la carbodiimide à 1,04 ppm. (Figure V-10)

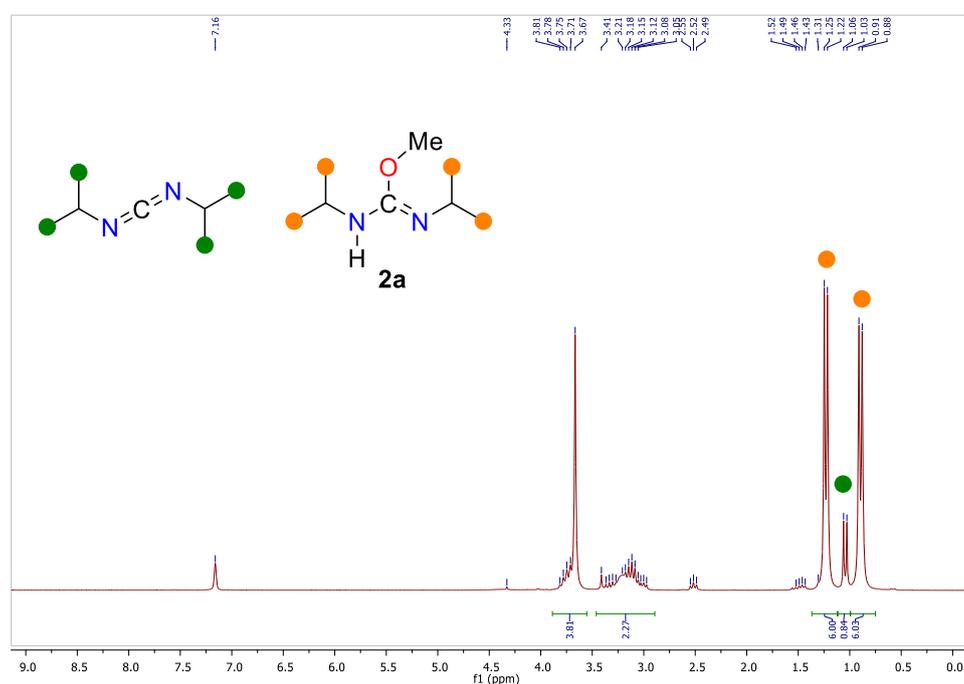


Figure V-10 Spectre RMN ¹H de la N,N'-diisopropyl-O-méthyle isourée (**2a**) dans le C₆D₆ à 20 °C

Contrairement au cas précédent à température ambiante, **4d** présente une structure symétrique caractérisée par un seul signal de RMN ¹H pour les protons méthyles à 2,11 ppm (Figure V-11). La RMN ¹H à basse température (-90 °C, Figure V-12) montre la structure asymétrique classique attendue pour une isourée, avec deux signaux pour les groupements -CH₃ non équivalents (de même pour les signaux aromatiques). Ce comportement est similaire pour tous les dérivés formés à partir du DTC. Cela peut s'expliquer par la formation d'un dimère composé de deux isourées (tel que proposé Figure V-13 Présentation du dimère proposé Figure V-13) avec un échange de proton rapide à température ambiante, ce qui rendrait les groupements méthyles et aromatiques équivalents par plan de

symétrie. Ce dimère a pu être cristallisé et la structure déterminée par diffraction au rayon X (le composé **4e** Figure V-14).

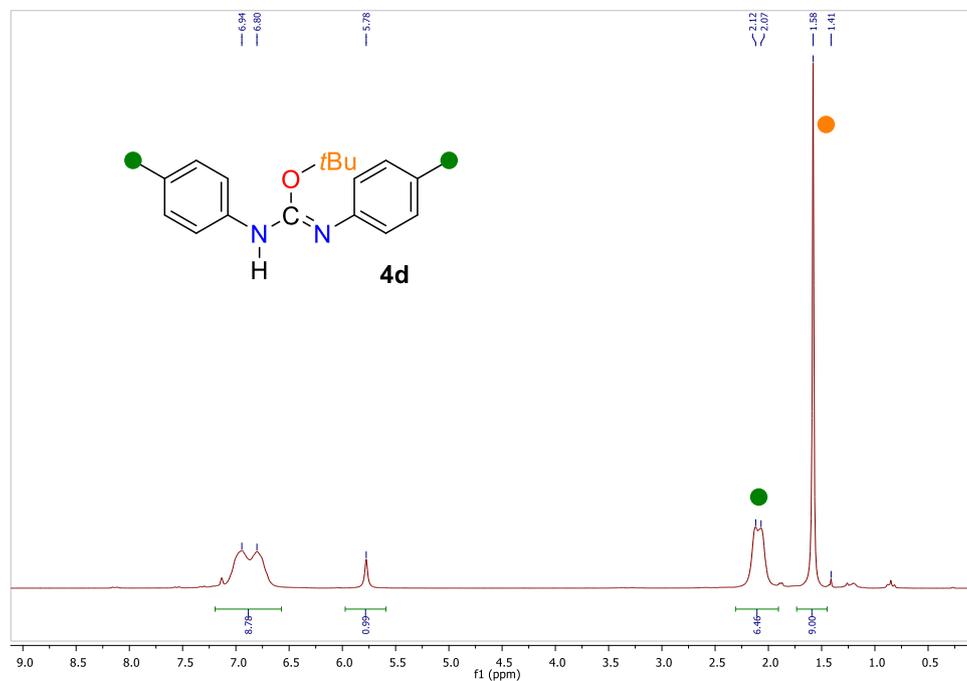


Figure V-11 Spectre RMN ¹H de la N,N'-di-p-tolyl-O-tert-butyle isourée (**4d**) formé par addition du tBuOH sur la 1,3-di-p-tolylcarbodiimide catalysé par la TBDK dans le d₈-toluene à 20 °C

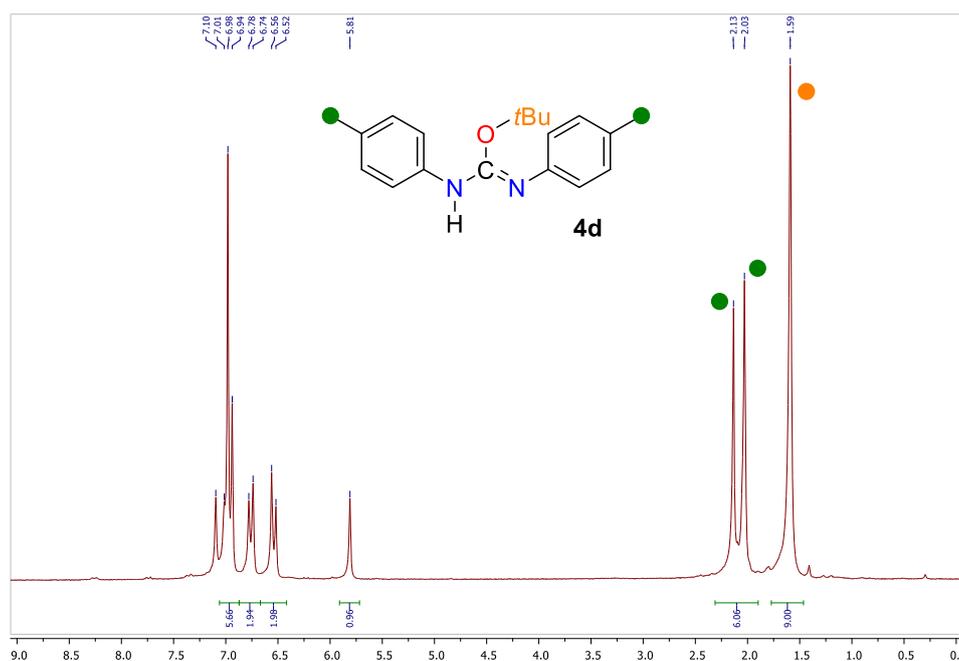


Figure V-12 Spectre RMN ¹H de la N,N'-di-p-tolyl-O-tert-butyle isourée (**4d**) formé par addition du tBuOH sur la 1,3-di-p-tolylcarbodiimide catalysé par la TBDK dans le d₈-toluene à -90 °C

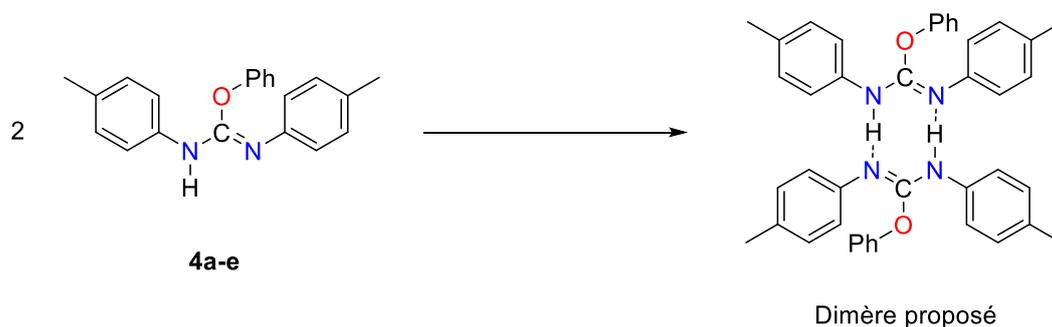


Figure V-13 Présentation du dimère proposé pour le composé **4e**

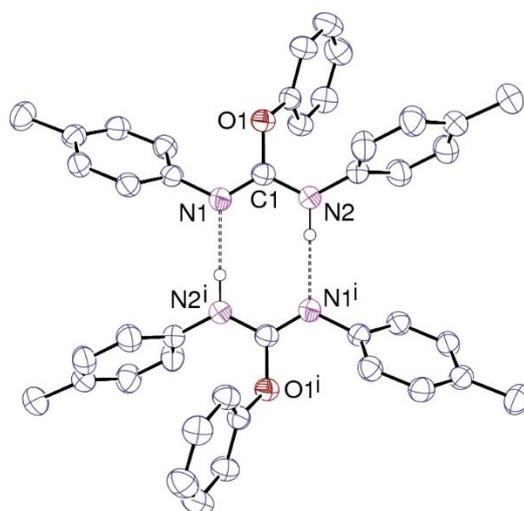


Figure V-14 Structure DRX de la *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-phénylisourée (**4e**). Les ellipsoïdes de déplacement sont tracés avec un niveau de probabilité de 50 % et les atomes d'hydrogène liés au carbone sont omis. Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés

5.2. Étude cinétique de la réaction

Pour étudier de manière plus approfondie le comportement du catalyseur TBDK, une étude cinétique a été menée. Cela a permis la détermination de l'ordre en catalyseur dans la loi cinétique de l'addition catalysée par TBDK de *t*BuOH sur du DIC conduisant à l'isourée **2d**. Le suivi cinétique a été réalisé par spectroscopie RMN ¹H en déterminant la concentration de [**2d**] à 75 °C dans le C₆D₆, selon la procédure décrite dans les annexes. Les expériences ont été effectuées à différentes concentrations en catalyseur ([TBDK] = 5 mol%, 6 mol%, 7 mol%, 9 mol%) tout en maintenant constante la concentration des autres réactifs. Les spectres ont été acquis chaque minute pendant une heure.

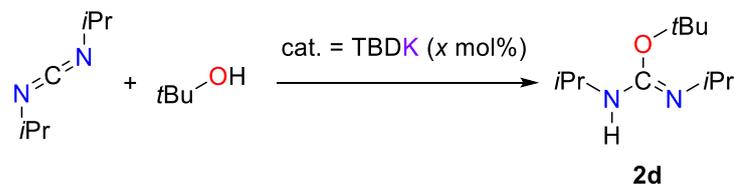


Figure V-15 Réaction effectuée lors du suivi cinétique en RMN ¹H

Suivant le bilan de la réaction présenté ci-dessus (Figure V-15), le taux de réaction s'écrit comme suit :

$$r = \frac{d([\mathbf{2d}])}{dt} = k[\text{TBDK}]^a [\text{tBuOH}]^b [\text{diisopropylcarbodiimide}]^c$$

On peut déduire grâce à l'équation précédente, la vitesse de réaction observée :

$$r_{obs} = \frac{d([\mathbf{2d}])}{dt} = k_{obs}[\text{TBDK}]^a$$

Expérimentalement les vitesses de réaction initiales ont été déduites en traçant la tangente à la courbe expérimentale $[\mathbf{2d}] = f(t)$ à $t = 0$ pour chaque concentration en [TBDK]. Une courbe linéaire $r_{obs,0} = f([\text{TBDK}]_0)$ a été obtenue (coefficient de corrélation $R^2 = 0,9942$, *vide infra*). Cette courbe permet d'affirmer que la réaction suit une loi cinétique de pseudo-premier ordre ($a = 1$), appelé communément l'ordre en catalyseur.

$$r_{obs} = \frac{d([\mathbf{2d}])}{dt} = k_{obs}[\text{TBDK}]$$

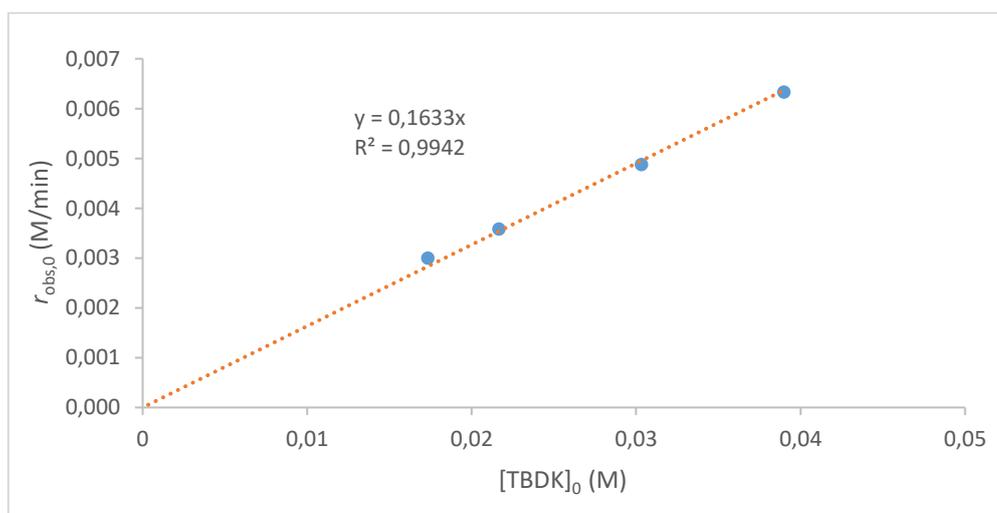


Figure V-16 Tracé de la vitesse de réaction initiale $r_{obs,0}$ par rapport à la concentration initiale en catalyseur $[\text{TBDK}]_0$

5.3. Réactions stœchiométriques

La première réaction stœchiométrique menée permet de comprendre l'action de la TBD sur le DIC à la fois à température ambiante et à la température de réaction (75 °C) : L'ajout de DIC (1 éq.) à une solution de TBD dans le C₆D₆ conduit à 20 °C à la formation de l'adduit TBD(-H)(*i*PrNH)-C=N(*i*Pr) (Figure V-17) dont la caractérisation RMN correspond à la littérature.^[7] La RMN ¹H à 75 °C montre que cet adduit n'est pas stable et libère les réactifs de départ (la TBD et le carbodiimide).

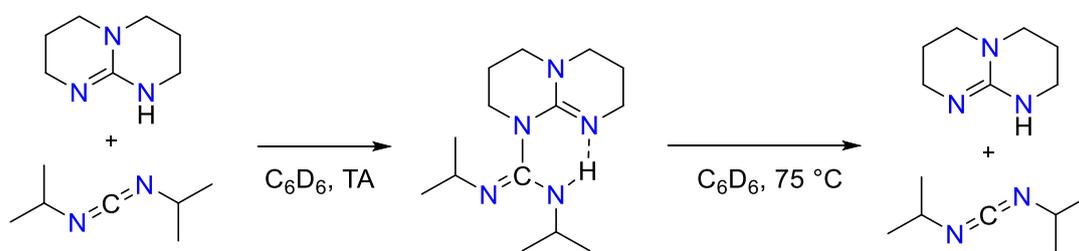


Figure V-17 Réaction stœchiométrique entre la TBD et le DIC

La seconde réaction stœchiométrique effectuée est l'ajout du méthanol sur la TBD qui conduit, dans le C₆D₆ à 20 °C, à la formation d'un adduit par liaison H entre TBD et MeOH (Figure V-18). Il est caractérisé par un groupe -CH₃ plus déblindé (3,60 ppm dans l'adduit contre 3,07 ppm pour le MeOH libre) (Figure V-18).

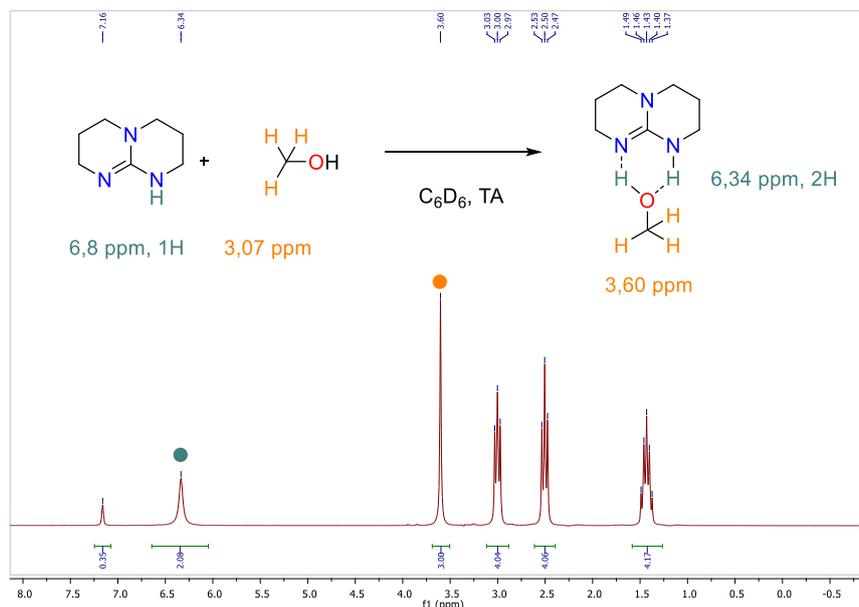


Figure V-18 Réaction stœchiométrique entre la TBD et le MeOH. Les valeurs de déplacement chimique ont été obtenues dans le C₆D₆ ainsi que son spectre RMN ¹H

La réaction stœchiométrique tri-composante entre la TBD, le MeOH et le DIC en solution dans le C₆D₆ a permis d'obtenir après 24 h à 75 °C la formation quantitative de l'isourée correspondante **2a** supposée en adduit avec la TBD comme représentée Figure V-19.

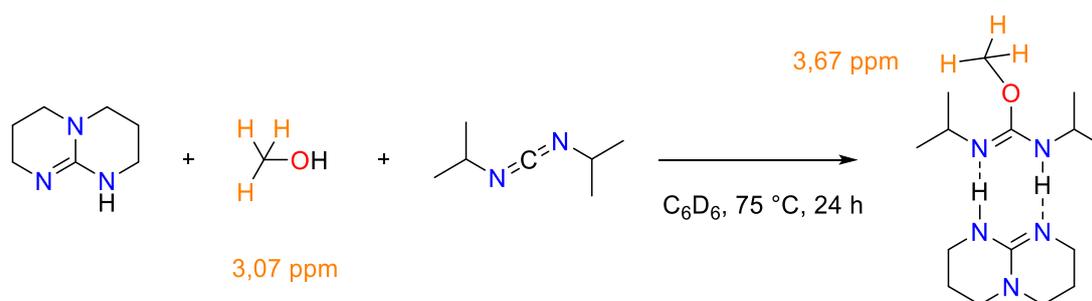


Figure V-19 Réaction stœchiométrique entre la TBD, le MeOH et le DIC. Les valeurs de déplacement chimique en ppm ont été obtenues dans le C₆D₆

Ensuite nous avons réitéré les mêmes expériences stœchiométriques avec le sel de potassium de la TBD. La première uniquement avec le DIC en solution dans le C₆D₆, à 20 °C, permet, par analogie, d'obtenir l'adduit TBD(K)({iPrN}-C=N{iPr}) **5_K** (Figure V-20).^[54] De même que précédemment à 75 °C l'adduit se décompose en réactifs de départ (TBDK and DIC). La seconde met en présence une quantité stœchiométrique de MeOH et de TBDK dans du C₆D₆. A 20 °C l'adduit, formé d'une liaison hydrogène et d'une liaison de coordination au potassium, est observé et caractérisé par un

groupe -CH₃ plus déblindé (3,73 ppm contre 3,07 ppm pour le MeOH libre) (Figure V-20 et Figure V-21). De plus on observe un proton acide à 7,70 ppm plus déblindé que celui de la TBD libre qui serait à 6,80 ppm.

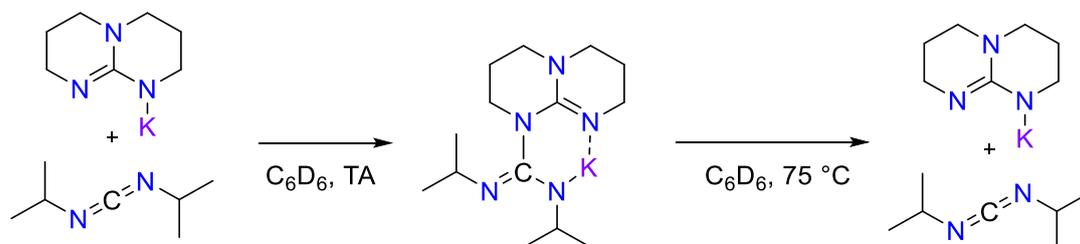


Figure V-20 Réaction stœchiométrique entre la TBDK et le DIC et TBDK et le MeOH. Les valeurs de déplacement chimique en ppm ont été obtenues dans le C₆D₆

Enfin la réaction tri-composante réalisée cette fois-ci avec la TBDK dans le C₆D₆ n'a pas donné lieu à la formation de l'isourée correspondante **2a** après 24 h à 75 °C, les réactifs de départ ont été récupérés intacts. Cependant l'ajout d'un second équivalent de MeOH a permis la formation attendue de **2a** de manière quantitative en seulement 1 h.

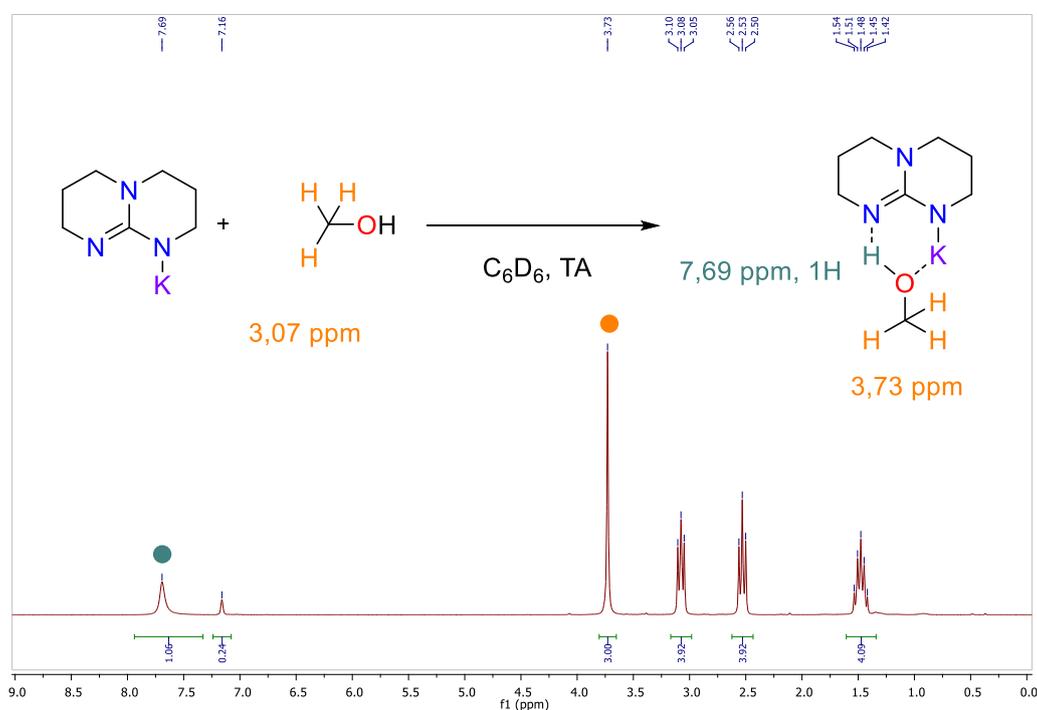


Figure V-21 Réaction stœchiométrique entre la TBDK et le MeOH ainsi que son spectre RMN ¹H dans le C₆D₆

5.4. Étude mécanistique de la réaction par calculs DFT

5.4.1. Addition du MeOH sur le DIC non-catalysée et auto-catalysée

En s'appuyant sur des calculs DFT nous avons effectué une étude mécanistique. Le premier chemin envisagé (chemin « classique », Figure V-22), la réaction d'addition de l'alcool s'effectue en passant par un état de transition à quatre centres où l'oxygène vient attaquer le carbone de la carbodiimide et simultanément l'azote de la carbodiimide vient capter le proton de l'alcool. Cet état de transition **TS₄** est haut en énergie $\Delta G^\ddagger = 45,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ce qui correspond à une énergie impossible à obtenir par chauffage (un état de transition inaccessible). Cependant expérimentalement, les réactions de formation d'isourées entre le DIC et le MeOH peuvent être non catalysées à des températures $> 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Un deuxième chemin est envisagé faisant intervenir une seconde molécule de méthanol servant de relais de proton (chemin « avec relais proton », Figure V-22). Cela permet d'obtenir un état de transition **TS₅** à six centres moins contraint que le précédent. Dans cet état de transition un oxygène d'un des méthanols s'insère dans la carbodiimide, simultanément un azote de la carbodiimide capte le proton de l'autre méthanol et l'oxygène de ce dernier vient à son tour capter l'hydrogène du premier méthanol. Cet état de transition a pour énergie $\Delta G^\ddagger = 35,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ce qui est beaucoup plus envisageable que le premier chemin. L'isourée formée lors de cette réaction combine comme la TBD un centre N nucléophile et un groupe N–H acide de Lewis, elle pourrait donc aussi catalyser la réaction. Dans ce chemin l'isourée va activer l'alcool en formant des liaisons hydrogènes passant par l'adduit **10** dont la formation est endergonique $\Delta G = 9,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ensuite, le carbodiimide viendrait s'insérer dans la liaison O–H de **10** par l'état de transition à huit centres **TS₆**. Ce dernier est plus favorisé encore que **TS₅** inférieur de $5,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Cette dernière barrière ($\Delta G^\ddagger = 30,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) pourrait être compatible avec des réactions effectuées à température élevée ($> 100 \text{ }^\circ\text{C}$) mais aucunement responsable de la conversion observée dans nos conditions réactionnelles ($75 \text{ }^\circ\text{C}$). Cela soutient le fait que la réaction de formation d'isourée a besoin d'être catalysée pour fonctionner dans des conditions douces.

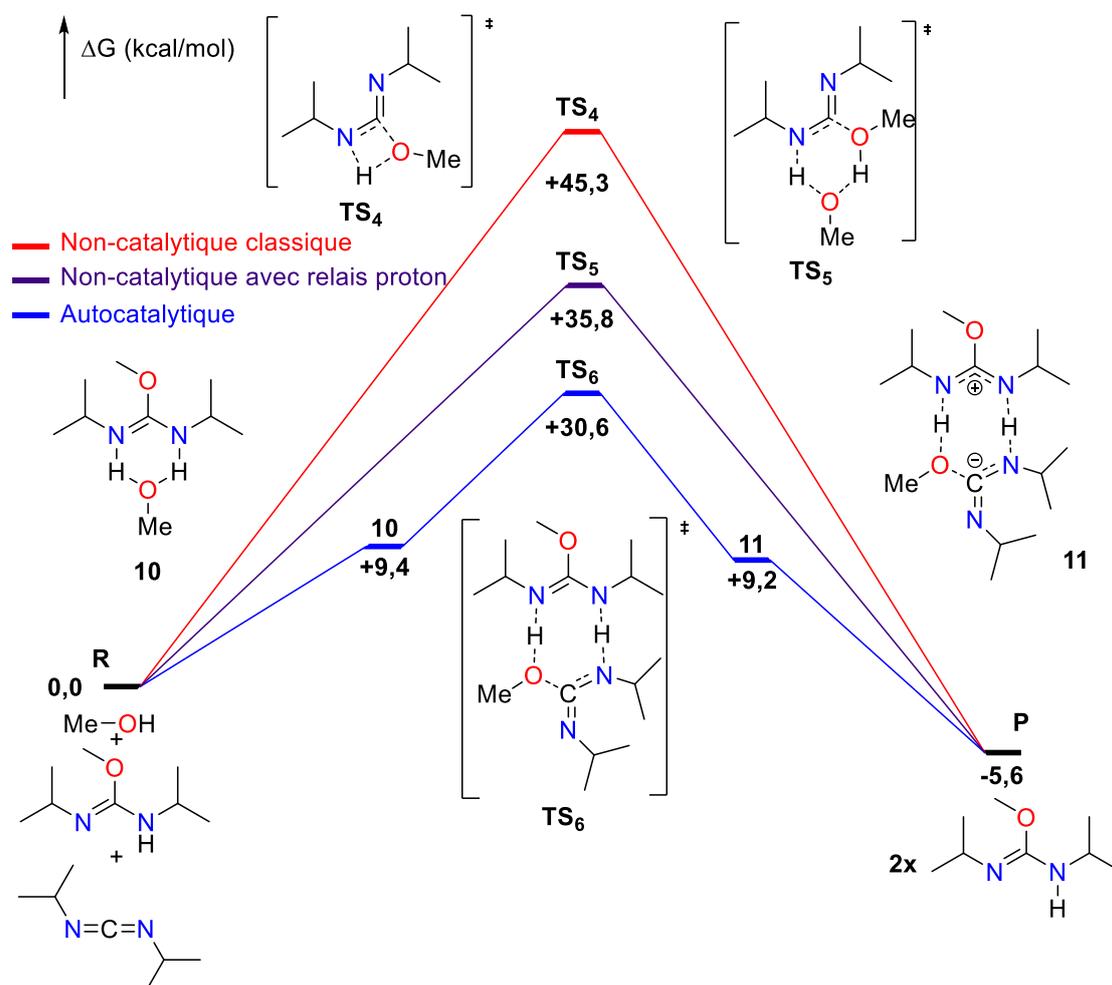


Figure V-22 Insertion de MeOH sur le DIC non-catalysée et auto-catalysée. Énergies libres de Gibbs calculées en kcal.mol⁻¹ au niveau de théorie M052x / 6-311++G** / PCM = benzène

5.4.2. Addition du MeOH sur le DIC catalysée par la TBD

Deux voies peuvent expliquer le comportement catalytique de TBD (Figure V-23). Dans une première option (Chemin A), la guanidine forme un adduit avec le carbodiimide avant l'addition de l'alcool. Expérimentalement, les réactions stœchiométriques (5.3) et la littérature montrent que le DIC et la TBD forment une bis-guanidine **5** stable.^[7] Néanmoins, les calculs DFT suggèrent une barrière haute en énergie de $\Delta G^\ddagger = 47,8$ kcal.mol⁻¹ pour ce chemin via **TS**₁. Cette énergie d'activation est incompatible avec une réaction catalytique à 75 °C et son énergie est supérieure à celle du chemin non catalytique déterminée précédemment dans la partie 5.3.a ($\Delta G^\ddagger = 35,8$ kcal.mol⁻¹). Le deuxième chemin

est un cycle catalytique reposant tout d'abord sur l'activation du méthanol **7** et l'addition ultérieure du DIC (chemin B). Cette solution affiche une barrière d'activation d'uniquement $\Delta G^\ddagger = 24,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ce chemin réactionnel passe par un état de transition **TS₂** où la fonction -OH est activée par l'azote de la guanidine possédant un doublet non liant, tandis qu'une liaison hydrogène se forme entre la fonction -NH de TBD et le DIC (électrophile). Le **TS₂** se connecte à l'espèce zwitterionique **8** qui libère à son tour l'*O*-méthylisourée **2a** et régénère la TBD avec un bilan énergétique global de $-5,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ce chemin B devenant probable explique la nécessité d'un catalyseur ambiphile, comme l'indique la comparaison entre TBD et Me-TBD (Figure V-9). De plus, cela souligne à nouveau le rôle clé des adduits bifonctionnels possédant des liaisons hydrogène dans les systèmes catalysés par une guanidine (comme évoqué dans l'introduction de ce chapitre).

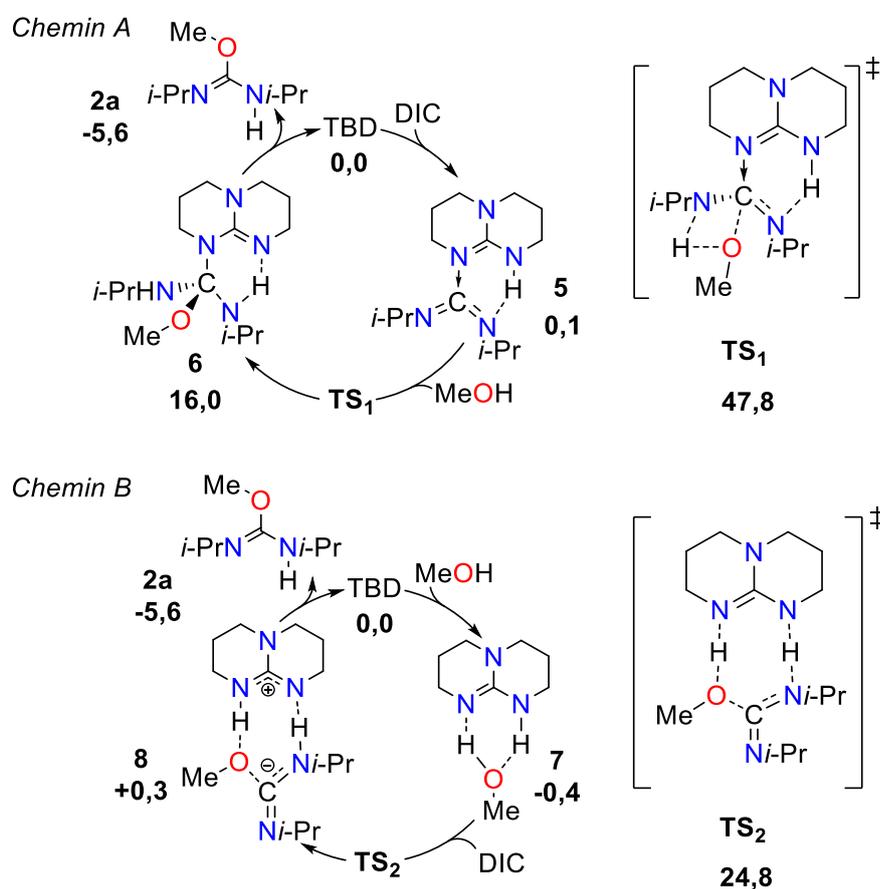


Figure V-23 Insertion de MeOH sur le DIC catalysée par TBD. Énergies libres de Gibbs calculées en kcal.mol^{-1} au niveau théorique de M052x/6-311++G** / PCM = benzène

Après avoir supposé le chemin B comme étant le plus probable pour ce système catalytique, il est nécessaire de valider l'existence d'un chemin réactionnel reliant l'état de transition **TS₂**, l'état en amont **7** et l'état en aval **8**. Un calcul de suivi des coordonnées de réaction intrinsèque ou IRC (*Intrinsic*

Reaction Coordinate) a donc été effectué en partant du **TS₂** supposé se déplaçant à la fois dans le sens de la réaction (*forward*) et dans le sens opposé (*reverse*). Le calcul *IRC* obtenu (Figure V-24), présente à ses extrémités des structures assez proches de **7** et **8** initialement postulées dans le mécanisme.

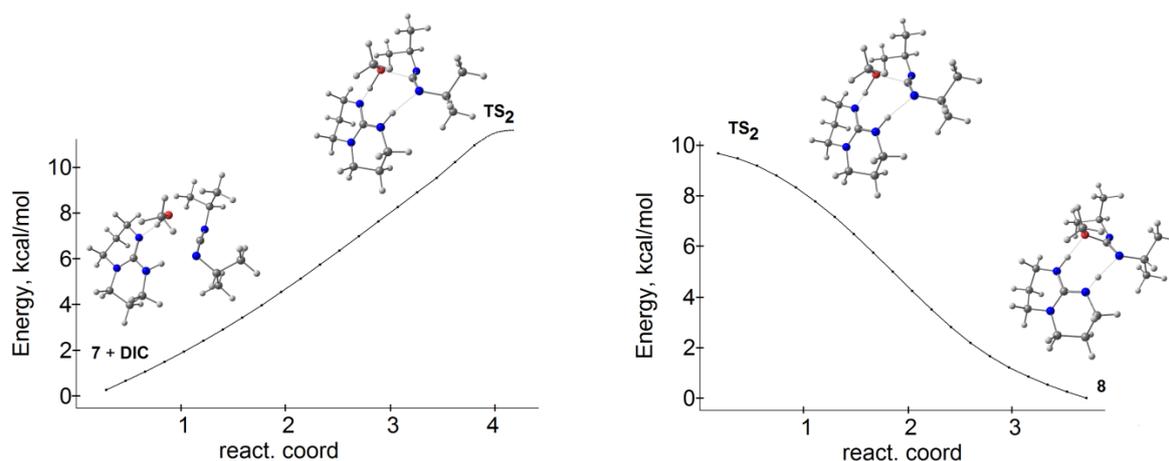


Figure V-24 Calcul IRC pour le **TS₂** (au niveau de théorie M052x/6-311++G**, PCM = benzène)

5.4.3. Addition du MeOH sur le DIC catalysée par la TBDK et influence du contre-ion alcalin

Le remplacement du groupement -NH de TBD par une fonctionnalité -NK a considérablement stimulé l'activité catalytique. Par analogie avec le chemin préférentiel calculé pour la TBD, l'addition de TBDK sur le méthanol a été calculée pour former le produit d'addition stable, **7_K** ($\Delta G = -6,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Figure V-25). Dans le cas de TBDK un chemin C passant par la déprotonation directe de MeOH par TBDK pourrait être envisagé, cependant la première étape est endergonique ($\Delta G = 3,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Figure V-26). En continuant sur le chemin B la réaction de **7_K** avec le DIC se fait ensuite via l'état de transition **TS₃**, qui se situe à $7,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au-dessus des réactifs. La barrière énergétique résultante est donc faible, $14,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, c'est-à-dire $10,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ inférieure à la barrière énergétique obtenue avec la TBD (Figure V-23). Expérimentalement, la stabilisation énergétique calculée a bien été validée par la formation quantitative de **7_K** lors de la réaction stœchiométrique entre la TBDK et le MeOH (observée par RMN ¹H et ¹³C et discutée au paragraphe 5.2). De plus, aucune réaction ne se produit lorsqu'un équivalent de DIC a été ajouté à **7_K**, en accord avec la surface d'énergie potentielle décrite dans la Figure V-25, qui montre que **7_K** est plus stable que l'isourée **2a** ($\Delta G = -6,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ vs $-5,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ respectivement). Les conditions catalytiques (lors d'un excès

d'un des réactifs, effectivement l'ajout d'un deuxième équivalent de méthanol a en effet entraîné la formation de **2a** en seulement 1 h (5.2)) sont donc indispensables pour observer la formation de l'isourée avec ce catalyseur, ce qui n'était pas le cas avec la TBD. Avec cette dernière la réaction stœchiométrique tri-composant permettait d'accéder à l'isourée (5.2).

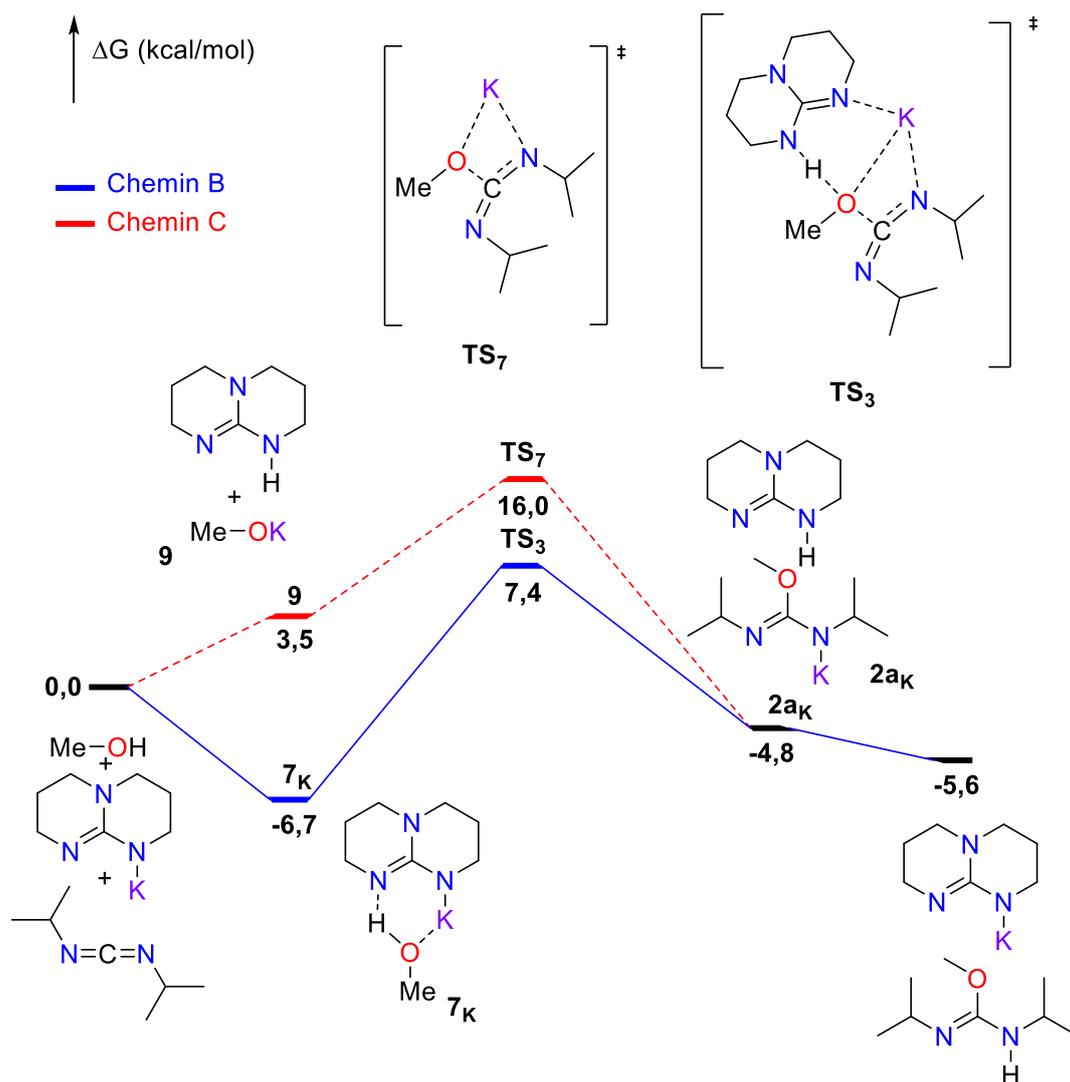


Figure V-25 Insertion de MeOH sur le DIC catalysée par TBDK. Énergies libres calculées en kcal.mol⁻¹ au niveau de théorie M052x/6-311++G** (C, H, O, N); 6-31+G* (K) / PCM = benzène

Le TS₃ montre que le catalyseur guanidinate active la liaison O–H de l'alcool, augmentant ainsi sa nucléophilie. En même temps, le cation K⁺ se coordonne aux trois réactifs principaux, TBD⁻, MeOH et DIC permettant la pré-structuration de l'état de transition et facilitant ainsi la formation de la liaison O–C. Ce comportement amphiphile du catalyseur nécessite au moins trois sites de coordination

disponibles sur le métal alcalin. L'investigation de l'influence de l'acidité de Lewis du cation alcalin sur la position de **TS₃** a paru intéressante, avec tout d'abord les calculs reproduits en présence d'un éther couronne 18-C-6, remplace le cation K⁺ par son analogue (18-C-6) K⁺ (Figure V-26). La diminution de l'acidité de Lewis du potassium dans (18-C-6) K⁺ conduit à des liaisons O–K et N–K plus longues comme on peut le voir dans la représentation CYLview des deux états de transitions **TS₃** et **TS_{3(18-C-6)}** présentés Figure V-27. Cette diminution d'acidité de Lewis conduit à un état de transition **TS_{3(18-C-6)}** légèrement plus haut en énergie ($\Delta G = 12,9$ kcal.mol⁻¹ contre $\Delta G = 7,4$ kcal.mol⁻¹ pour **TS₃**). Elle a également un deuxième effet qui est la déstabilisation de l'adduit entre TBDK (18-C-6) et MeOH ($\Delta G = -3,9$ kcal.mol⁻¹ contre $-6,7$ kcal.mol⁻¹). En conséquence, la barrière énergétique reste faible égale à 16,8 kcal.mol⁻¹ et assez proche de celle pour TBDK seul (14,1 kcal.mol⁻¹). Expérimentalement, cela se traduit par une très faible différence observée entre les entrées 3 et 4 du Tableau V-2 avec un rendement de 57 % et 55 % en 5 h pour TBDK et TBDK (18-C-6) respectivement.

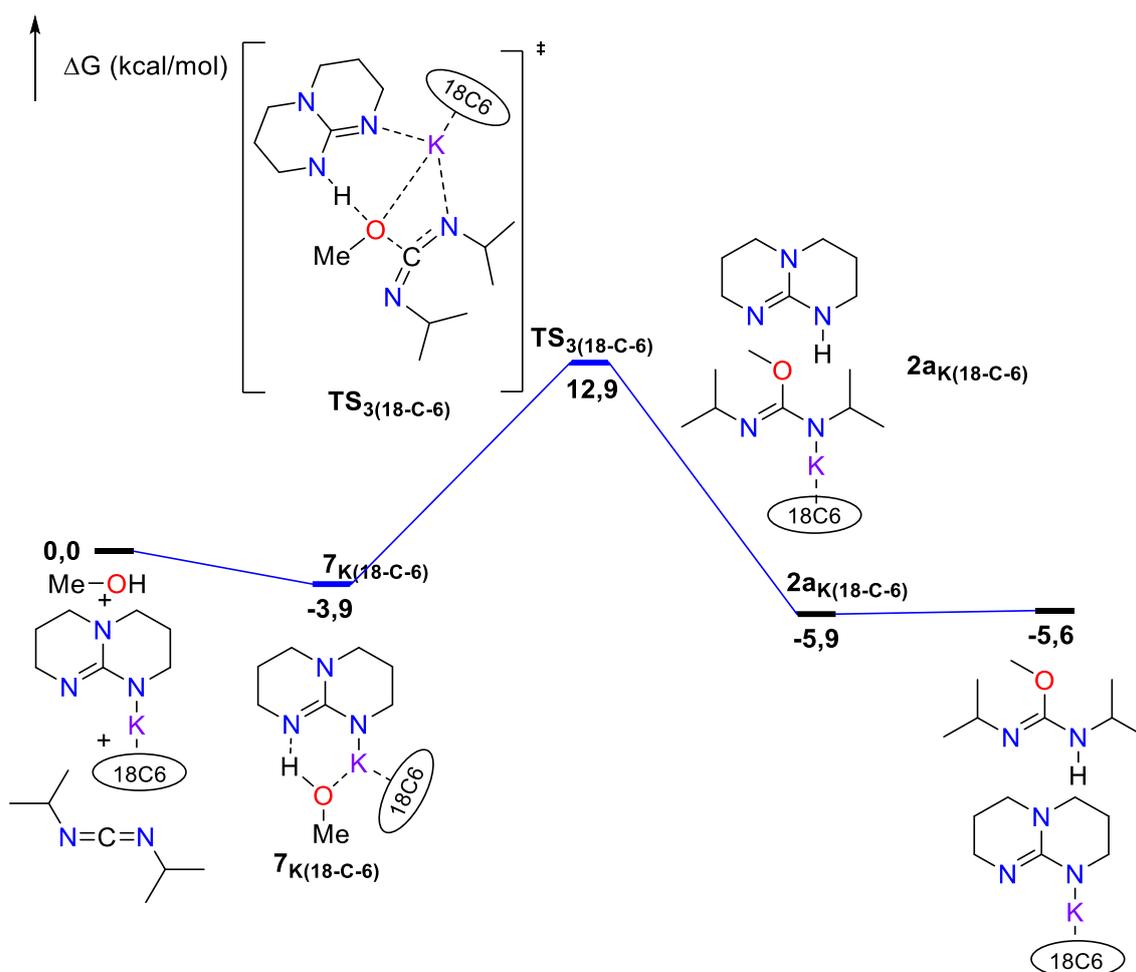


Figure V-26 Insertion de MeOH sur le DIC catalysée la TBDK en présence de l'éther couronne 18-C-6. Énergies libres calculées en kcal.mol⁻¹ au niveau de théorie M052x / 6-311++G** (C, H, O, N); 6-31+G* (K) / PCM = benzène

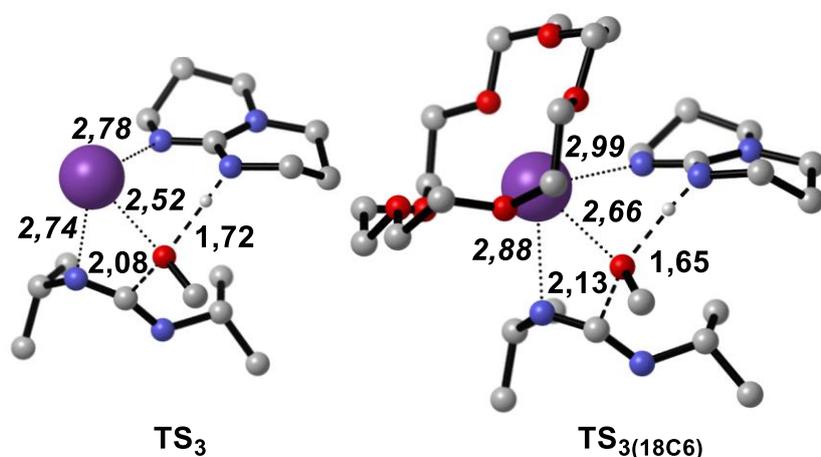


Figure V-27 États de transition calculés avec TBDK en présence ou en l'absence d'éther couronne 18-C-6. Les longueurs de liaison dans la sphère de coordination de K⁺ sont en italique. Distances en Angstrom (Å)
Représentation graphique grâce à CYLview^[55]

L'étude de l'influence de l'acidité de Lewis du cation alcalin sur la position de TS₃ se poursuit en allant plus loin et en s'intéressant aux calculs en présence d'un cryptand 2,2,2-B. Sachant que le cryptand 2,2,2-B en présence d'un cation potassium forme un adduit très stable ($K > 10^6$) et saturant sa sphère de coordination,^[52,53] nous avons préféré modéliser la présence du cryptand en utilisant directement l'anion guanidinate libre (la fonctionnelle M052X modélisant correctement les anions). En reproduisant les calculs pour le même chemin réactionnel que dans les exemples précédents nous observons que l'adduit entre l'anion libre et le MeOH est cette fois-ci déstabilisé avec une énergie $\Delta G = 11,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. L'état de transition TS₈ est tout autant déplacé vers une énergie plus haute $\Delta G = 37,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Au final la barrière énergétique à franchir est donc beaucoup plus élevée $\Delta G^\ddagger = 37,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$, soit 2,1 kcal.mol⁻¹ de plus que la réaction non catalytique (5.3.a). La saturation de la sphère de coordination de K⁺ avec le cryptand 2,2,2-B diminue drastiquement l'activité du catalyseur. Expérimentalement, l'observation est évidente car le rendement stagne à 4 % en 5 h à 75 °C (entrée 5 du Tableau V-2).

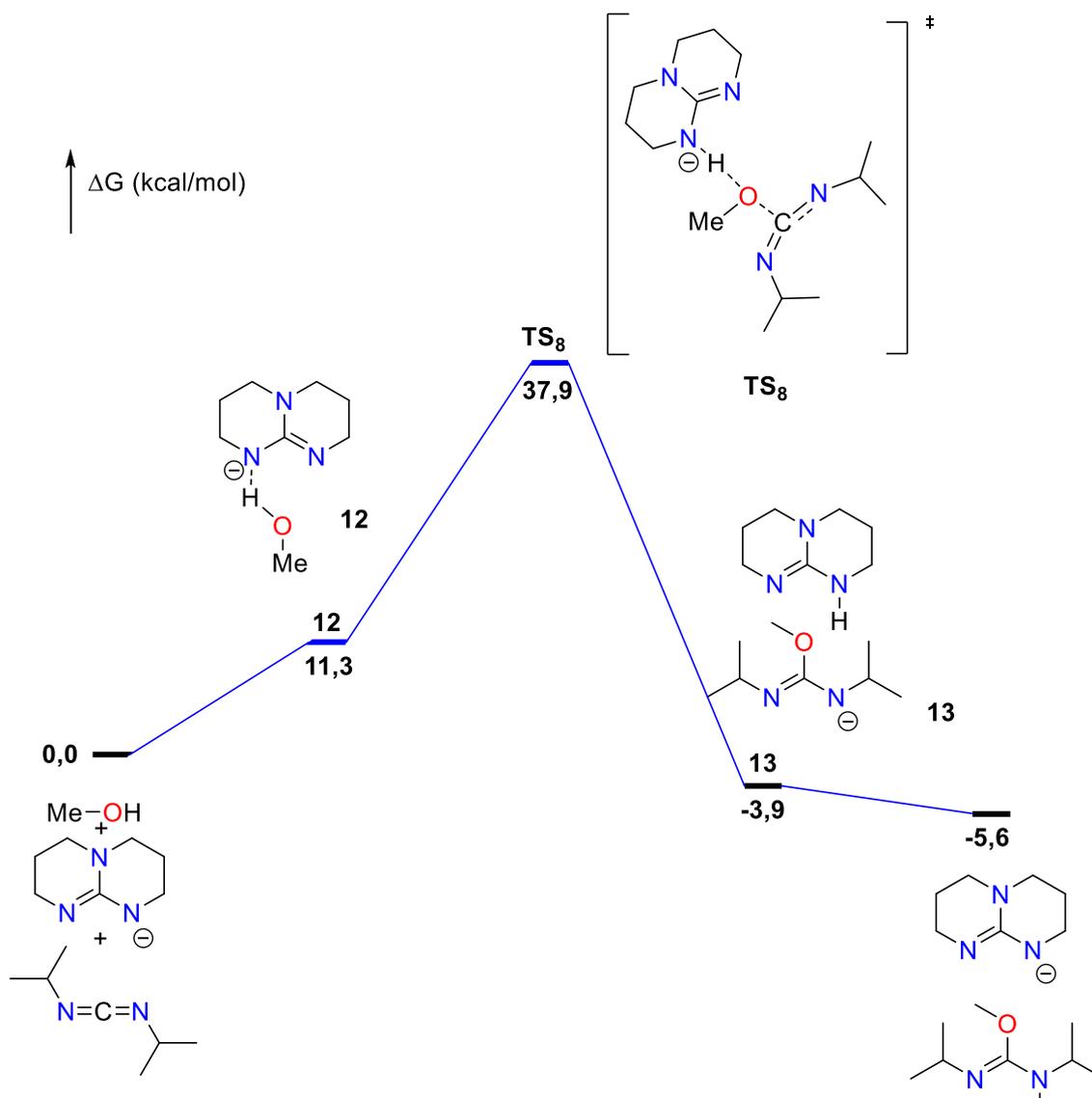


Figure V-28 Insertion de MeOH sur le DIC catalysée par l'anion libre de la TBD déprotonée. Énergies libres calculées en kcal.mol⁻¹ au niveau de théorie M052x/6-311++G** (C, H, O, N); 6-31+G* (K)/PCM = benzène

La dernière partie des calculs théoriques a porté sur la vérification de l'outil PCM pour la modélisation du mécanisme de cette réaction. L'outil PCM permet d'incorporer les caractéristiques du solvant dans le calcul d'énergie, surtout par sa constante diélectrique. Nous avons donc voulu savoir si l'interaction du benzène avec le potassium avait un effet. Le benzène peut effectivement former une interaction arénique avec le potassium.^[56] Pour prendre en compte cet effet du benzène, les calculs avec TBDK ont été réitérés en présence effective d'une molécule de benzène coordonnée au cation K⁺ sous sa forme (η⁶-C₆H₆)K⁺. La surface obtenue est présentée Figure V-29. La molécule 7_{KB} a une énergie

légèrement plus haute que son analogue **7_K** ($\Delta G = -5,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contre $-6,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cependant l'état de transition **TS_{3B}** subit la même tendance avec une augmentation de $2,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport au **TS₃**. La barrière énergétique qui en résulte est très similaire entre la surface sans et avec la molécule de benzène ($\Delta G^\ddagger = 14,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contre $-14,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$). La molécule de benzène coordonnée provoque une augmentation négligeable de la barrière énergétique de $0,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$, il est donc raisonnable de l'omettre dans les autres calculs.

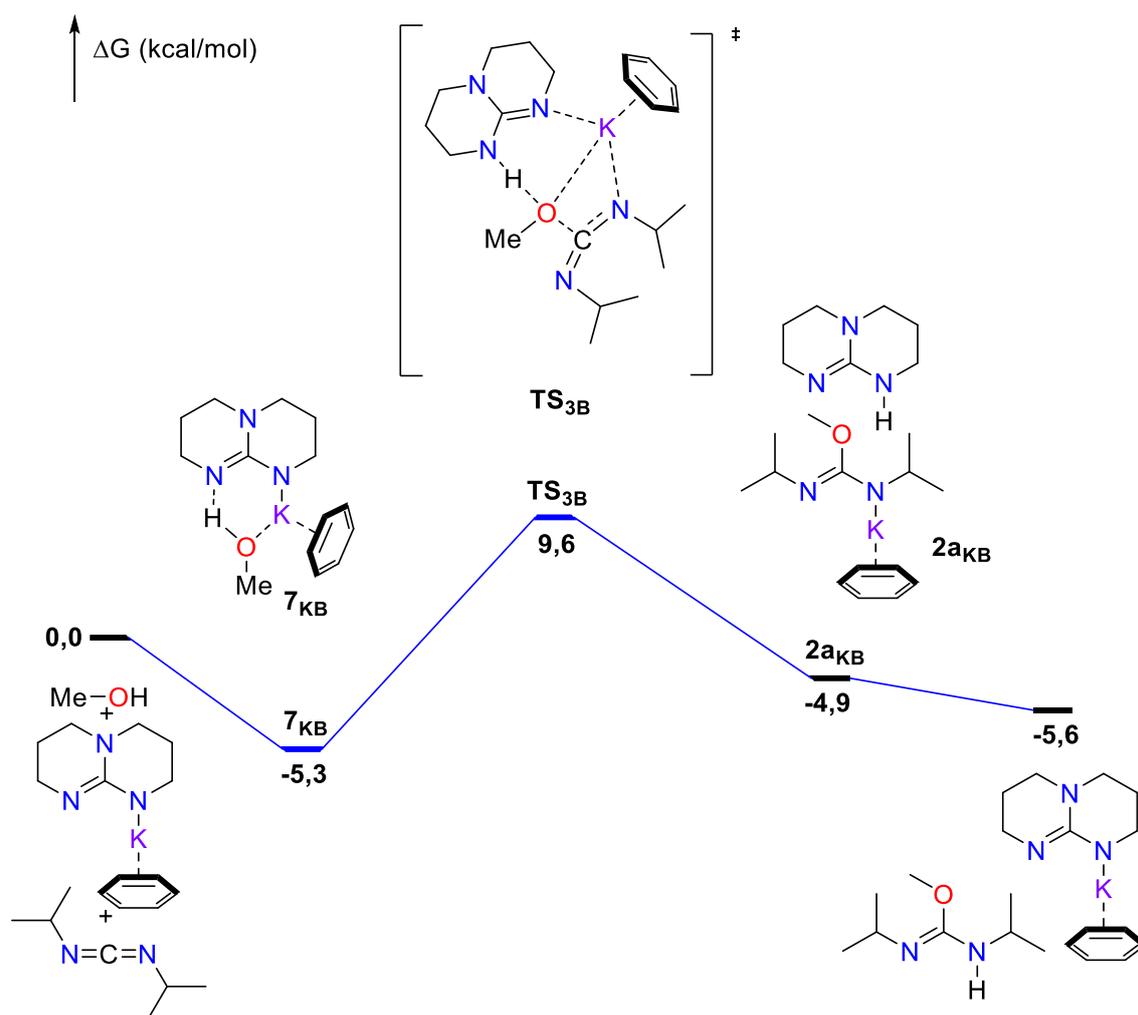


Figure V-29 Insertion de MeOH sur le DIC catalysée par TBDK en présence effective d'une molécule de benzène. Énergies libres calculées en kcal.mol⁻¹ au niveau de théorie M052x/6-311++G** (C, H, O, N); 6-31+G* (K) / PCM = benzène

6. Conclusion et perspectives

En conclusion, les connaissances sur la réactivité d'une molécule C1, le CO₂, avec une molécule telle que la TBD nous avons pu transposer cette réactivité à des molécules isoélectroniques comme les carbodiimides. Nous avons décrit les premiers catalyseurs exempts de métaux de transition capables de favoriser la formation d'isourées par addition d'alcools sur des carbodiimides. La guanidine TBD et ses sels de métaux alcalins sont des catalyseurs efficaces. Leur caractère ambiphile permet l'activation de la nucléophilie de l'alcool par formation d'une liaison H avec la guanidine basique et l'activation électrophile du carbodiimide par coordination au cation alcalin ou au proton de la TBD.

Cela montre qu'on peut se servir de la multitude des recherches faites sur les molécules C1 comme CO₂ pour transposer des connaissances acquises sur celles-ci dans des réactions faisant intervenir des molécules proches chimiquement comme par exemple les hétérocumulènes (ici les carbodiimides, mais aussi les isocyanates ou les isothiocyanates) ou d'autres petites molécules comme CS₂ ou SO₂. Ainsi on pourrait proposer comme exemple d'adapter la carboxylation d'organosilanes insaturés en remplaçant CO₂ par un carbodiimide (Figure V-30).^[57]

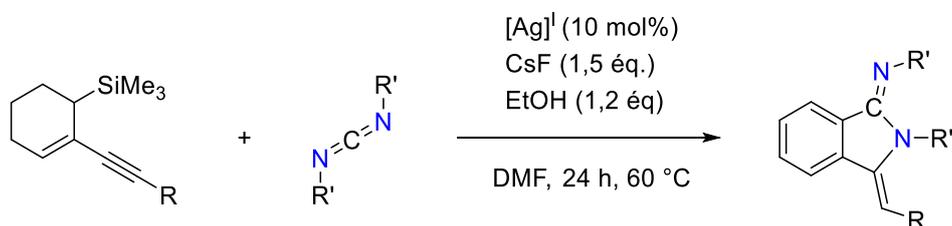


Figure V-30 Réaction proposée par analogie avec la carboxylation d'organosilanes de Yamada et al.

Ce chapitre met en avant la particularité du catalyseur TBD ou TBDK qui pourrait permettre de catalyser nombre d'additions sur les carbodiimides ou des molécules semblables en s'inspirant du travail de Eisen utilisant des complexes d'uranium et de thorium.^[29,31,58] La preuve de concept a été effectuée en testant l'activité de TBDK pour la synthèse d'une guanidine par addition de diéthylamine sur le DIC (Figure V-31). Un rendement modeste de 21 % a été noté après 24 h, mais il reste dans la même gamme que les rendements reportés par Eisen avec des catalyseurs à base d'actinides (23-31 %).^[30]

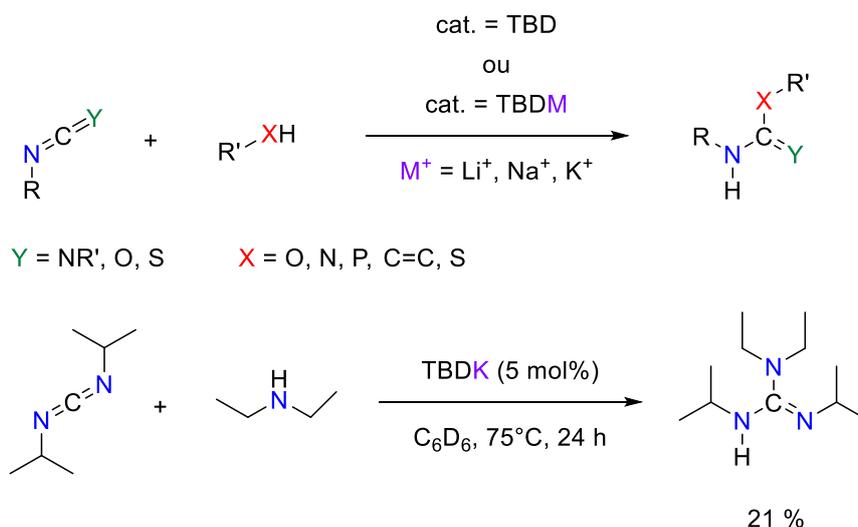


Figure V-31 Réactions d'insertions de nucléophiles sur des hétérocumulènes(a), et preuve de concept entre un carbodiimide et une amine

Enfin il serait intéressant d'engager notre système catalytique dans une réaction tri composants, par exemple celle récemment effectuée par le groupe de Hill, utilisant des alcalino-terreux comme catalyseurs ou le groupe d'Antiñolo et Carrillo-Hermosilla utilisant une catalyse au zinc.^[59,60] Avec le catalyseur TBDK nous avons obtenu une activité catalytique intéressante en formant le produit cyclisé ci-dessous (Figure V-32) avec un rendement de 90 % en 20 h à 75 °C.

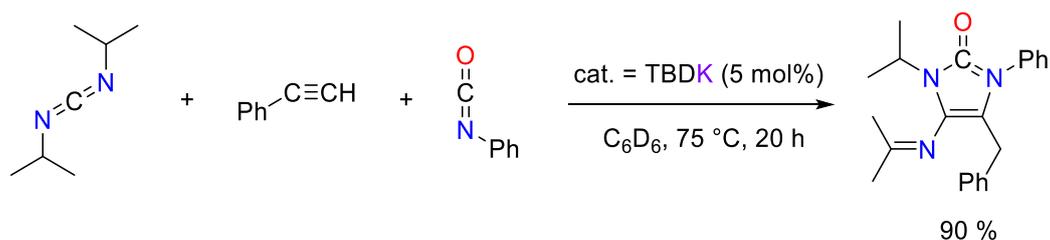


Figure V-32 Réaction tri-composant catalysée par la TBDK

Enfin cette étude fournit une méthodologie pour étudier l'influence d'un contre-ion cationique alcalin dans le mécanisme catalytique. Il peut se révéler acteur important dans certains mécanismes comme ici, ou au contraire être plutôt spectateur comme nous l'avons vu dans le chapitre II.

7. Références

- [1] T. Yu, R. Cristiano, R. G. Weiss, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1435.
- [2] T. A. Hanna, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11363–11364.
- [3] T. Ohnishi, H. Seino, M. Hidai, Y. Mizobe, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1140–1146.
- [4] S. Schenk, J. Notni, U. Köhn, K. Wermann, E. Anders, *Dalt. Trans.* **2006**, *2001*, 4191–4206.
- [5] W. T. Brady, E. D. Dorsey, F. H. Parry, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2846–2848.
- [6] S. Chuprakov, S. W. Kwok, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4652–4655.
- [7] N. von Wolff, C. Villiers, P. Thuéry, G. Lefèvre, M. Ephritikhine, T. Cantat, *European J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 676–686.
- [8] K. A. Hall, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10402–10411.
- [9] A. Paparo, J. Okuda, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 136–149.
- [10] M. Aresta, A. Angelini, in *Carbon Dioxide and Organometallics* (Ed.: X.B. Lu), Springer International, **2016**, 1–38.
- [11] W. Runge, in *Prog. Phys. Org. Chem.*, **2007**, 315–484.
- [12] G. Levitt, *US Pat.*, **1985**, 4 452 627.
- [13] M. Ogawa, T. Matsui, K. Oyamada, J. Tobitsuka, *Plant Cell Physiol.* **1977**, *848*, 841–848.
- [14] R. B. Barlow, *Introduction to Chemical Pharmacology*, Moscow, **1959**.
- [15] C. F. Hinz, *US Pat.*, **1973**, 3 705 250.
- [16] L. Badache, F. Boschet, Z. Lehanine, B. Boutevin, B. Ameduri, *J. Fluor. Chem.* **2011**, *132*, 382–388.
- [17] W. Pfeleiderer, H. Sigmund, B. Reckmann, *BRD Pat.*, **1994**, 4 213 703.
- [18] M. M. Werber, *Anal. Biochem.* **1976**, *76*, 177–183.
- [19] Y. Inoue, M. Taguchi, H. Hashimoto, *Synthesis* **1986**, 332–334.
- [20] A. A. Bakibaev, V. V. Shtrykova, *Russ. Chem. Rev.* **1995**, *64*, 929–938.
- [21] J. A. Tate, G. Hodges, G. C. Lloyd-Jones, *European J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 2821–2827.
- [22] E. Schmidt, F. Moosmüller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, *597*, 235–240.
- [23] E. Schmidt, W. Carl, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *639*, 24–31.
- [24] S. E. Forman, C. A. Erickson, H. Adelman, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2653–2658.
- [25] E. Däbritz, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1966**, *5*, 470–477.
- [26] L. J. Mathias, *Synthesis* **1979**, 561–576.
- [27] E. Vowinkel, I. Büthe, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1353–1359.
- [28] A. Williams, I. T. Ibrahim, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 589–636.
- [29] I. S. R. Karmel, M. Tamm, M. S. Eisen, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 12422–12425.
- [30] R. J. Batrice, C. E. Kefalidis, L. Maron, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2114–2117.
- [31] R. J. Batrice, M. S. Eisen, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 939–944.
- [32] M. K. Kiesewetter, M. D. Scholten, N. Kirn, R. L. Weber, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9490–9496.
- [33] J. Alsarraf, Y. A. Ammar, F. Robert, E. Cloutet, H. Cramail, Y. Landais, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2249–

- 2256.
- [34] M. Alves, R. Méreau, B. Grignard, C. Detrembleur, C. Jérôme, T. Tassaing, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 18993–19001.
- [35] J. Li, W.-Y. Jiang, K.-L. Han, G.-Z. He, C. Li, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8786–8789.
- [36] Z. Jiang, Y. Pan, Y. Zhao, T. Ma, R. Lee, Y. Yang, K. W. Huang, M. W. Wong, C. H. Tan, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 3627–3631.
- [37] B. Cho, C.-H. Tan, M. W. Wong, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4550–4557.
- [38] Pour des informations complémentaires sur les aspects mécanistiques des réactions catalysées par des guanidines voir: X. Fu, C.-H. Tan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8210.
- [39] C. Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 187–190.
- [40] M. Aresta, A. Dibenedetto, E. Fracchiolla, P. Giannoccaro, C. Pastore, I. Pápai, G. Schubert, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6177–6186.
- [41] C. Neuhäuser, M. Reinmuth, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1250–1260.
- [42] M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 1124–1130.
- [43] T. Ohshima, Y. Hayashi, K. Agura, Y. Fujii, A. Yoshiyama, K. Mashima, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5434.
- [44] A. Ramirez, B. Mudryk, L. Rossano, S. Tummala, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 775–779.
- [45] K. Agura, T. Ohshima, Y. Hayashi, K. Mashima, *Org. Synth.* **2014**, *91*, 201–210.
- [46] S. Ma, C. Liu, R. J. Sablong, B. A. J. Noordover, E. J. M. Hensen, R. A. T. M. van Benthem, C. E. Koning, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6883–6891.
- [47] B. Testud, D. Pintori, E. Grau, D. Taton, H. Cramail, *Green Chem.* **2017**, *19*, 259–269.
- [48] A. Ouali, J. P. Majoral, A. M. Caminade, M. Taillefer, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 504–509.
- [49] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1313.
- [50] J. Zhang, A. Bellomo, N. Trongsirawat, T. Jia, P. J. Carroll, S. D. Dreher, M. T. Tudge, H. Yin, J. R. Robinson, E. J. Schelter, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6276–6287.
- [51] J. Zhang, S.-C. Sha, A. Bellomo, N. Trongsirawat, F. Gao, N. C. Tomson, P. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4260–4266.
- [52] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6700–6707.
- [53] M. Hiraoka, in *Stud. Org. Chem.*, Elsevier Scientific, Tokyo, **1982**, p. 12.
- [54] Dont la RMN ¹H est la suivante **5K** (200 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ 3,83 – 3,56 (m, 2H), 3,46 – 3,33 (m, 2H), 3,32 – 3,20 (m, 2H), 2,78 – 2,67 (m, 2H), 2,67 – 2,56 (m, 2H), 1,74 – 1,55 (m, 2H), 1,45 ppm (d, *J* = 6,2 Hz, 12H).
- [55] C. Y. Legault, *CYLview 1.0b* **2009**.
- [56] G. K. Fukin, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8329–8336.
- [57] K. Sekine, Y. Sadamitsu, T. Yamada, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5706–5709.
- [58] H. Liu, N. Fridman, M. Tamm, M. S. Eisen, *Organometallics* **2017**, *36*, 3896–3903.
- [59] M. Arrowsmith, W. M. S. Shepherd, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12676–12679.
- [60] A. Martínez, S. Moreno-Blázquez, A. Rodríguez-Diéguez, A. Ramos, R. Fernández-Galán, A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, *Dalt. Trans.* **2017**, 12923–12934.

Chapitre VI : Conclusion générale

1. Réactions développées

Notre société s'est considérablement développée grâce à l'utilisation des ressources fossiles. L'utilisation de ces ressources, dans le domaine de l'énergie ou de l'industrie chimique, provoque un dérèglement du cycle naturel du carbone par l'accumulation dans l'atmosphère d'un CO_2 anthropogénique. Pour pallier ces difficultés, une des solutions envisagées consiste à abandonner progressivement les hydrocarbures fossiles au profit de ressources carbonées renouvelables telles que le CO_2 pour le stockage des énergies renouvelables et/ou comme source de produits chimiques. Les premières briques obtenues grâce au CO_2 sont des molécules comportant un seul atome de carbone, rassemblées dans la classe des composés C1. Elle comprend le méthane (CH_4), le monoxyde de carbone (CO), le méthanol (CH_3OH), l'acide formique (HCO_2H , AF), qui peuvent être obtenus à partir du CO_2 . Ces réactions ne sont pas idéales, limitées par leur praticité, leur rendement ou par leur sélectivité. Dans ce contexte, afin de produire à partir du CO_2 certaines molécules C1 : CH_4 , CO , MeOH et HCO_2H , le présent travail doctoral développe de nouvelles voies de synthèse alternatives (les flèches vertes Figure I-23) en complément des voies actuelles utilisant comme matière première directe le CO_2 (les flèches bleues, Figure I-23).

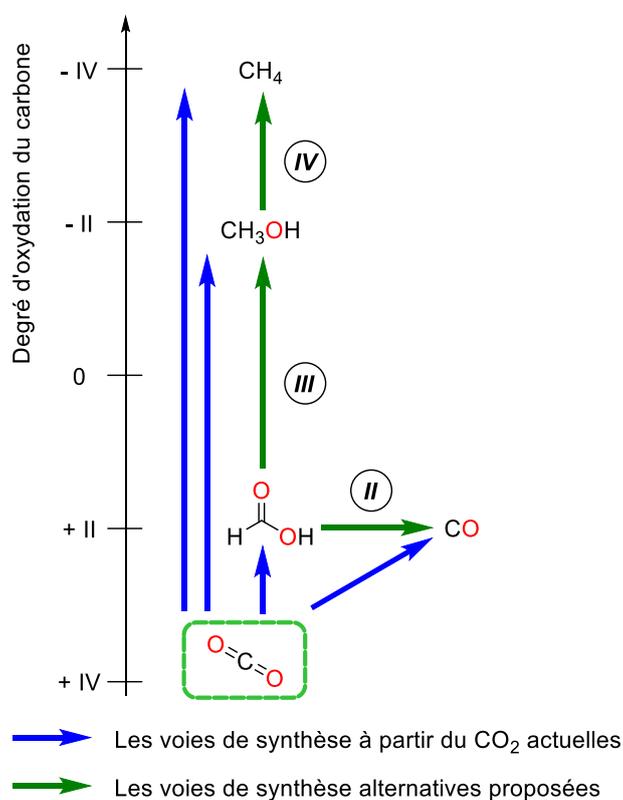


Figure VI-1 Intégration des voies alternatives proposées par rapport aux voies existantes

Le premier projet de recherche effectué a été de développer une voie d'accès sélective au monoxyde de carbone à partir de l'acide formique. L'acide formique peut donc être produit de façon efficace et renouvelable à partir du CO₂, par hydrogénation ou électroréduction. Cela en fait un jalon pratique et disponible vers la synthèse indirecte de produits chimiques à partir du CO₂. Pour obtenir une excellente sélectivité, nous avons utilisé un chemin indirect faisant intervenir un intermédiaire, le formiate de méthyle (Figure VI-2). Ce concept de boucle chimique liquide (« *liquid chemical looping* », LCL) a permis d'obtenir, en deux étapes, du CO exempt de traces de H₂ ou de CO₂ à partir de l'acide formique. Le rendement du processus complet est de 79 % dans des conditions douces, avec une température de 75 °C, une faible charge catalytique (TON = 5000), peu de solvant (1 mL de DMF seulement pour 20 mL de formiate de méthyle converti). Alors que les boucles chimiques sont des stratégies courantes dans le domaine de la catalyse hétérogène, le présent travail montre comment des boucles chimiques liquides peuvent débloquent des transformations défavorables sur le plan thermodynamique, à basses températures, sans nécessiter de catalyseurs métalliques sophistiqués.

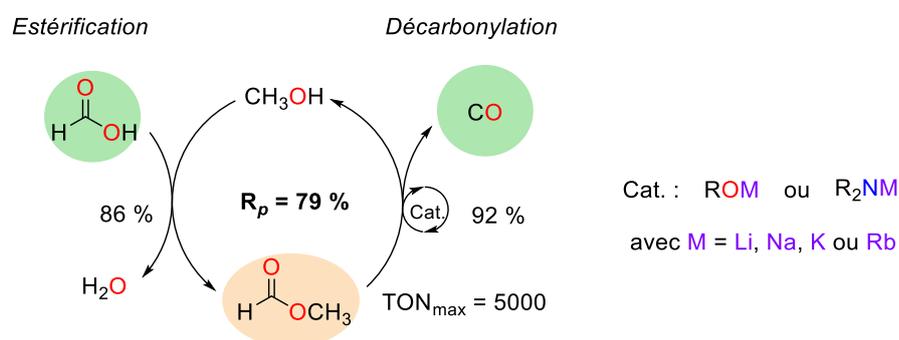


Figure VI-2 Bilan du chapitre II (R_p : rendement du processus total)

Notre deuxième idée a permis de construire une alternative pour la synthèse de méthanol, et plus précisément une solution aux limitations thermodynamiques dont souffre la dismutation de l'acide formique. Nous avons utilisé pour cela les formiates de silicium dans une réaction similaire de dismutation afin d'obtenir le méthoxysilane (MeOSiR₃) et après hydrolyse le méthanol. Pour rendre plausible l'utilisation de ces dérivés silylés comme substitut de l'acide formique nous avons établi un cycle fermé avec une étape de dismutation des formiates de silicium suivi du recyclage des déchets silylés. Dans ce cycle nous avons obtenu, à partir de l'acide formique, sur le processus complet un rendement maximal en méthanol de 83 % à l'échelle de 0.1 mmol en tube RMN et 45 % isolé sur une échelle plus conséquente de 15 mmol (Figure VI-3). Nous avons pu montrer que ces dérivés permettent

de supprimer les freins à la dismutation de l'acide formique et dans le même temps donner la preuve de concept que ces réducteurs à base de silicium peuvent être recyclables (Figure VI-3).

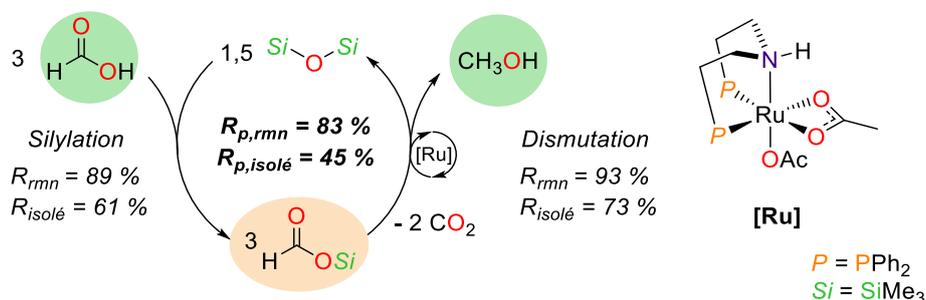


Figure VI-3 Bilan du chapitre III ($R_{p,r_{mn}}$: rendement du processus total sur des expériences effectuées à l'échelle de 0.1 mmol en tube RMN, $R_{p,i_{solé}}$: rendement du processus total sur des manipulations sur une échelle de 15 mmol et isolée)

Le troisième chapitre traite d'une nouvelle voie chimique et catalytique d'accès au méthane à partir de méthanol (Figure VI-4). Nous avons produit sélectivement du méthane grâce au même intermédiaire que dans le chapitre II, le formiate de méthyle, avec un rendement de plus de 95 % en présence d'un catalyseur au ruthénium. La formation du formiate de méthyle est une estérification en présence d'acide formique obtenue avec un rendement de 86 %, en conséquence le bilan complet pour former le méthane à partir du méthanol a un rendement de 82 % (Figure VI-4). Dans un second temps, un catalyseur à base de cobalt a permis d'atteindre une activité quasi similaire avec une conversion du formiate de méthyle de 92 %, cependant la sélectivité envers le méthane est moins bonne qu'avec le ruthénium. Ainsi le bilan complet de la réaction produisant le méthane à partir du méthanol a un rendement légèrement plus faible de 71 %.

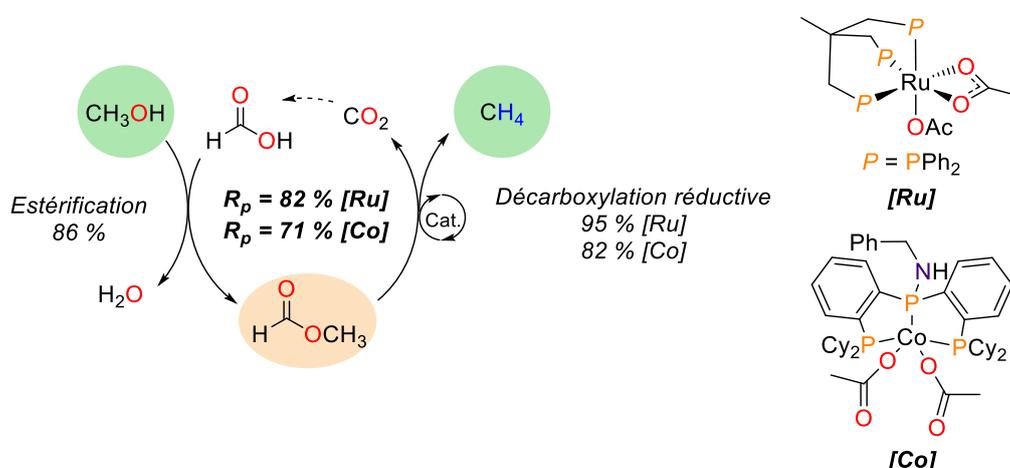


Figure VI-4 Bilan du chapitre IV (R_p : rendement du processus total)

Enfin nous avons suggéré que les connaissances acquises sur l'activation du CO₂ pouvaient être utiles à d'autres enjeux et qu'il était possible de les valoriser. Ainsi, le dernier chapitre montre une transposition de ces connaissances, plus particulièrement celles sur l'activation du CO₂ par des catalyseurs organiques (ou leurs sels alcalins) permettant d'aboutir à la synthèse, avec une bonne économie d'atome, des isourées en partant de molécules isoélectroniques du CO₂, les carbodiimides (Figure I-24). Nous avons décrit les premiers catalyseurs exempts de métaux de transition capables de favoriser la formation d'isourées par addition d'alcools sur des carbodiimides. La guanidine TBD et ses sels de métaux alcalins sont des catalyseurs efficaces. Leur caractère ambiphile permet l'activation de la nucléophilie de l'alcool par formation d'une liaison H avec la guanidine basique et l'activation électrophile du carbodiimide par coordination au cation alcalin ou au proton de la TBD. Nous avons synthétisé avec succès 11 isourées avec des rendements allant de 58 à 99 % en RMN et 2 isourées synthétisées à une échelle de 2 mmol avec des rendements de 76 et 82 %. De plus, une méthodologie a été développée pour étudier l'influence d'un contre-ion cationique alcalin dans le mécanisme catalytique.

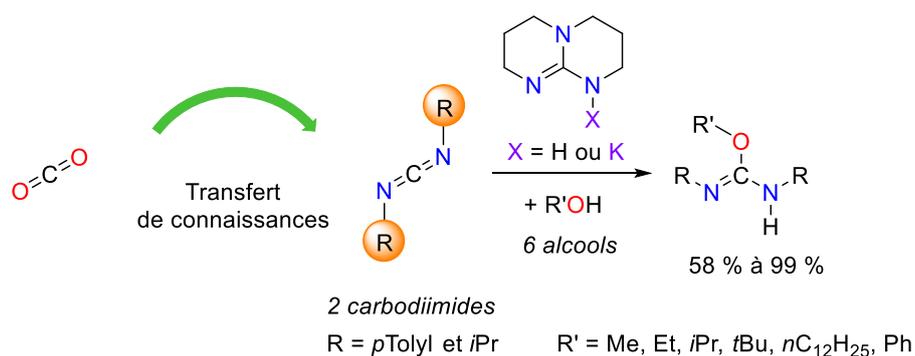


Figure VI-5 Bilan du chapitre V

2. Perspectives

Les interconnexions développées dans ce travail doctoral ont apporté des solutions alternatives aux réactions existantes de la chimie du CO₂. De plus il ouvre sur diverses perspectives pouvant être comme dans le chapitre III ou le chapitre IV de simples approfondissement du mécanisme de la réaction ou beaucoup plus fondamentales comme les perspectives que nous allons rappeler ci-dessous.

La pile à monoxyde de carbone :

L'optimisation de la décarbonylation de formiate dans des conditions douces et de manière contrôlée permet d'ouvrir le champ des possibles vers la création d'un concept de pile à monoxyde de carbone. A l'heure actuelle, l'utilisation du CO comme réactif passe par son stockage en bouteille de gaz à haute pression (HP). Un système permettant de stocker le CO sous forme liquide serait une brique importante pour faciliter son accessibilité. De plus, ce serait aussi un enjeu écologique et économique considérable permettant d'éviter la compression, l'utilisation de bouteille HP, ainsi que les précautions importantes lors du transport. Le formiate de méthyle représente un candidat idéal comme molécule de stockage du CO. Le concept repose sur une étape de charge de la pile par une étape de carbonylation du méthanol et une étape de décharge par la décarbonylation présentée dans le chapitre II (Figure VI-6).

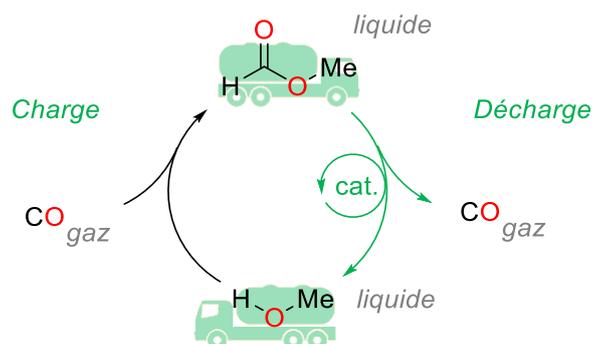


Figure VI-6 Pile à monoxyde de carbone

L'optimisation de la voie de recyclage des siloxanes afin d'obtenir des réducteurs renouvelables :

L'optimisation de la voie de recyclage des sous-produits silylés obtenue lors de la dismutation des formiates de silicium est essentielle pour faire de ces formiates des réducteurs renouvelables. Notre

stratégie se base sur un cycle fermé de recyclage du siloxane représenté Figure VI-7. Pour augmenter l'efficacité de cette proposition de voie de recyclage, il sera nécessaire d'optimiser les trois étapes du cycle, après avoir effectué un choix judicieux de l'acide (**ZH**) et éventuellement d'un acide de Lewis.

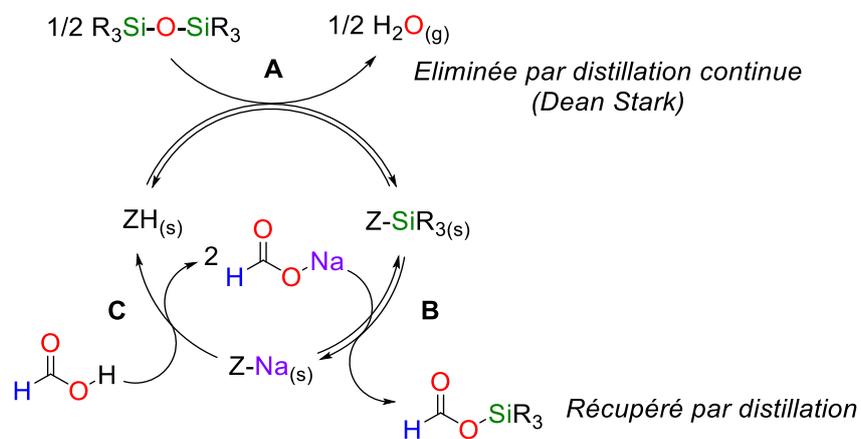


Figure VI-7 Présentation du concept de recyclage optimal des siloxanes

L'utilisation du formiate de méthyle comme agent réducteur et de méthylation :

Enfin le chapitre IV a montré que le méthyl formiate pouvait être une source de méthane, cela a mis en évidence dans le mécanisme que ce dernier était un bon donneur d'hydrure et permettait de générer catalytiquement une quantité d'iodure de méthyle. Nous avons alors proposé qu'il pouvait être à la fois utilisé dans la même réaction comme réducteur et agent de méthylation. En partant d'une cétone nous obtenons directement l'éther de méthyle correspondant. Cette voie de synthèse de ces composés est intéressante au niveau économie d'atomes et énergétique. Seul le CO₂ est formé en sous-produit stœchiométrique et le réducteur utilisé est un réducteur doux, indirectement l'acide formique.

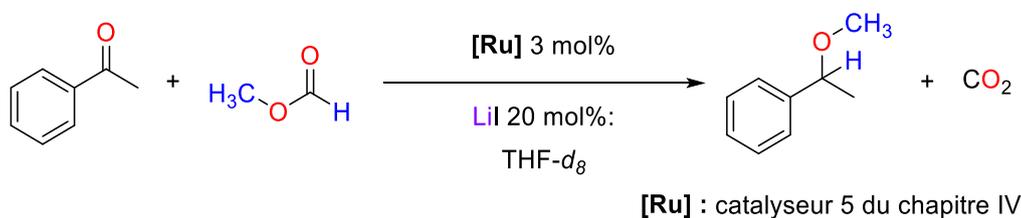


Figure VI-8 Formiate de méthyle comme réducteur et agent de méthylation

Chapitre VII : Partie expérimentale

1. Supporting information for chapter II

1.1. Experimental details

All reactions and manipulations in closed systems were performed in a recirculating mBraun LabMaster DP inert atmosphere (Ar) drybox. Reactions and manipulations in opened systems were set up under inert atmosphere (Ar). Glassware was dried overnight at 120°C or flame-dried before use. ^1H and ^{13}C NMR spectra were obtained using a Bruker DPX 200 MHz spectrometer or Bruker Ascend 400 MHz. Chemical shifts for ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were referenced to solvent impurities or directly to solvent (DMF). GC data were acquired with a Shimadzu GC-2010 gas chromatograph equipped with a TCD detector, using a 30 m Carboxen 1006 PLOT column ($T = 35^\circ\text{C}$) and Helium as gas carrier. 4 Å molecular sieves (Aldrich) were dried under dynamic vacuum at 250 °C for 48 h prior to use. Solvents (DMF, d_7 -DMF, NMP, d_8 -TDF, Et_2O , d_8 -toluene, d_{12} -cyclohexane, d_2 -DCM) were thoroughly dried by standard methods, distilled immediately before use and stored over 4 Å molecular sieves. MeOH were purchased from Carlo Erba and used as received. Methyl formate, ethyl formate, *n*butyl formate, tricyclohexyl phosphine, potassium *tert*-butoxide, sodium methoxide, potassium methoxide, lithium dimethylamine, crown 18-C-6 and cryptand 2,2,2-B were obtained from Aldrich and used as received. Benzyl formate was obtained from Aldrich and degassed before use. Lithium methoxide were obtained from Alfa and used as received. The 1.5.7-triaza[4.4.0]bicyclo-dec-5-enyl potassium salt ($[\text{TBD}^-, \text{K}^+]$) or TBDK and 1.5.7-triaza[4.4.0]bicyclo-dec-5-enyl sodium salt ($[\text{TBD}^-, \text{Na}^+]$) or TBDNa were prepared according to published procedures^{[1][2]}.

1.1.1. Procedure for the screening of solvent

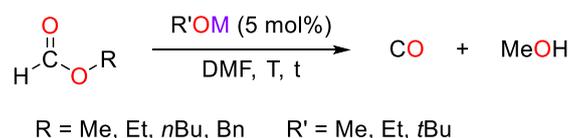
In a typical experiment, a J. Young NMR tube was charged with potassium methoxide (3.5 mg, 0.05 mmol, 5 mol%), and 500 μL of solvent (Table VII-1). The tube was then charged with methylformate (62 μL , 1 mmol), was immediately sealed and left at room temperature (19 °C). The resulting solution was colourless with an observed gas released. The reaction progress was monitored using ^1H NMR spectroscopy, first spectrum at 3 h, a second at 6 h and the last one at 20 h of reaction.^[3]

Table VII-1 Solvent screening^[a]

Entry	Reagent	Solvent	T (°C)	Time (h)	Conv. (%) ^[b]
1	MeOCOH	MeOCOH	19	20	<5
2		MeOH	19	20	<5
3		<i>d</i> ₂ -DCM	19	3	10
4		<i>d</i> ₁₂ -Cyclohexane	19	3	<5
5		<i>d</i> ₈ -Toluene	19	3	17
6		Et ₂ O	19	3	20
7		<i>d</i> ₈ -THF	19	3	35
8		NMP	19	3	58
9		DMF	19	3	56

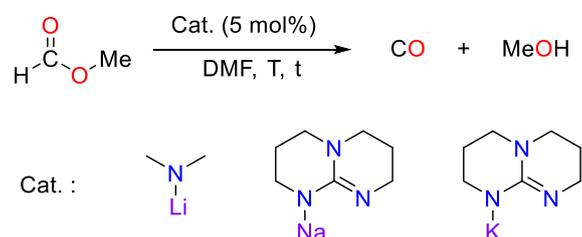
[a] Reaction conditions: 1 mmol MF, 50 μmol MeOK (5 mol%), 500 μL solvent. [b] Determined by ¹H NMR of the crude reaction mixture.

1.1.2. General procedure for the catalytic reaction closed system with alkoxide



In a typical experiment, a J. Young NMR tube was charged with the alkali metal alkoxides (0.05 mmol, 5 mol%), and 500 μL of DMF. Then the tube was charged with the alkyl formate (ROCOH with R= Me, Et, *n*Bu or Bn, 1 mmol) and immediately sealed. The resulting colourless solution was either stirred at room temperature (19 °C) or placed in an oil bath preheated at 30 °C. Immediately a gas released was observed. The reaction progress was monitored using ¹H NMR spectroscopy, first spectrum at 3 h, second at 6 h and the last one at 20 h of reaction. To enforce the maximum conversion of the starting materials, the reaction vessel was then heated to 75 °C.

1.1.3. General procedure for the catalytic reaction closed system with amide



In a typical experiment, a J. Young NMR tube was charged with lithium dimethylamide, TBDNa or TBDK (0.05 mmol, 5 mol%) and 500 μL of DMF. Then the tube was charged with the methylformate (62 μL , 1 mmol), immediately sealed. The resulting colourless solution was either stirred at room temperature (19 $^{\circ}\text{C}$) or placed in an oil bath preheated at 30 $^{\circ}\text{C}$. Immediately a gas released was observed. The reaction progress was monitored using ^1H NMR spectroscopy, first spectrum at 3 h, second at 6 h and the last one at 20 h of reaction. To enforce the maximum conversion of the starting materials and reach the equilibrium conditions, the reaction vessel was then heated to 75 $^{\circ}\text{C}$.

1.1.4. Procedure for the two-chamber system

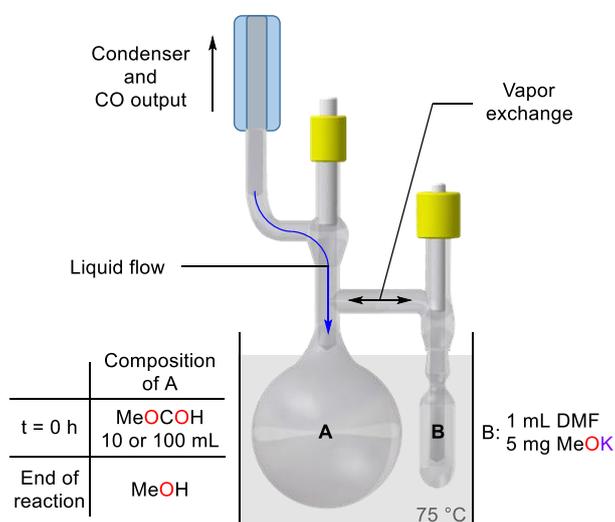
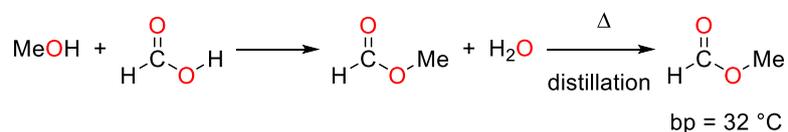


Figure VII-1 Two chamber system.

The catalytic chamber (B) was charged with MeOK (5 mg, 0.07 mmol) and 1 mL of DMF under inert atmosphere. The reserve (A) was charged with methylformate (10 mL, 164 mmol) or (100 mL, 1.64 mol) under inert atmosphere. The two-chamber setup was fitted with a condenser at -30 $^{\circ}\text{C}$ and heated at 75 $^{\circ}\text{C}$. The reaction progress was monitored by the volume of the released gas using an eudiometer over 20 h for the small reaction scale and 4 days for the mole reaction scale.

1.1.5. Procedure for the synthesis of methyl formate from methanol and formic acid



A distillation setup was charged with methanol (6.1 mL, 140 mmol methanol containing 4% of methylformate) and 3 equiv. of formic acid (16 mL, 420 mmol). The reaction mixture was heated to 35 °C to ensure the distillation of methylformate (bp_{MeOCHO} = 32 °C). The reaction was carried out for 5 h, providing methylformate in 86 % yield (120 mmol, 7.3 mL) with 99 % purity.

1.2. Thermodynamic data

All the thermodynamic data were obtained from NIST database or Prosim software. All energies are in kJ/mol.

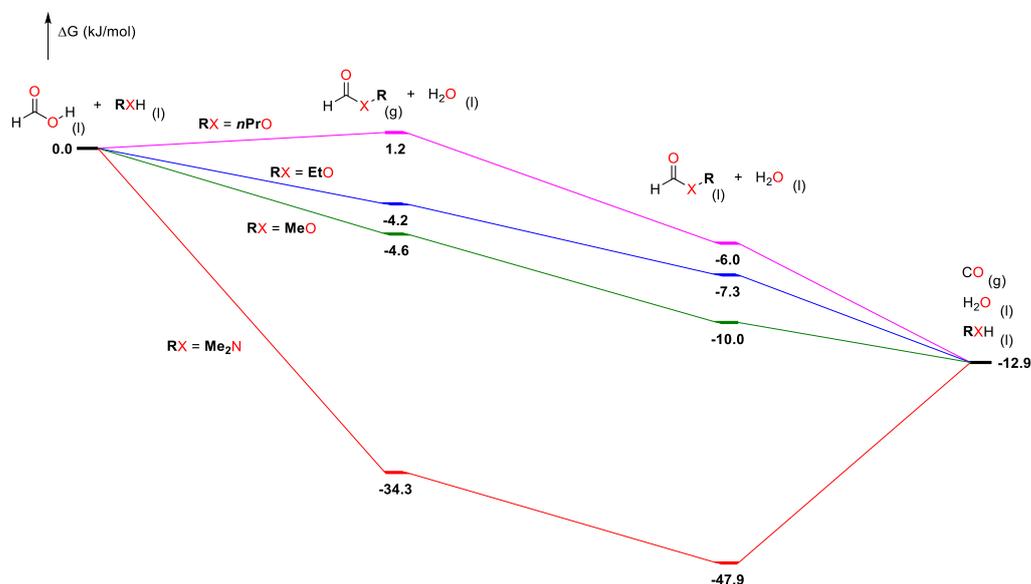


Figure VII-2 Thermodynamics of the reaction of decarbonylation of formic acid via different intermediates

1.3. Characterization data

Methyl formate (1a):

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 8.10 (s, 1H), 3.75 (s, 3H). ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 161.9, 50.9. These data are consistent with previous reports.

Methanol (2a):^[3]

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 3.42 (s, 3H), 2.86 (s, 1H). ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 50.1. These data are consistent with previous reports.

^1H NMR (200 MHz, DMF) δ 4.34 (s, 1H), 3.24 (s, 3H). ^{13}C NMR (50 MHz, DMF) δ 48.3. These data are consistent with previous reports.

Ethanol (2b):^[3]

^1H NMR (200 MHz, DMF) δ 4.46 (s, 1H), 3.50 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.06 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (50 MHz, DMF) δ 56.07, 17.80. These data are consistent with previous reports.

nButanol (2c):^[4]

^1H NMR (400 MHz, DMF) δ 4.54 (s, 1H), 3.45 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.42 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.32 (s, $J = 7.0$ Hz, 2H), 0.84 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (50 MHz, DMF) δ 60.5, 34.7, 18.5, 13.1. These data are consistent with previous reports.

Benzyl alcohol (2d):^[5]

^1H NMR (400 MHz, DMF) δ 7.33 (m, 5H), 5.31 (s, 1H), 4.58 (s, 2H). ^{13}C NMR (50 MHz, DMF) δ 142.4, 127.5, 126.1, 125.9, 63.0. These data are consistent with previous reports.

1.4. ^1H NMR study of methyl formate decarbonylation

At room temperature, the ^1H NMR spectrum ($T_{\text{NMR}} = 20$ °C, Figure VII-3, red spectrum) of the decarbonylation of methylformate catalysed by MeOK exhibits, after 3 h at 19 °C, a coalescence of the signals due to the $-\text{CH}_3$ groups of methylformate and methanol, resulting in a only one broad pic at 3.5 ppm (the classical NMR shift in DMF of the $-\text{CH}_3$ groups are respectively 3.61 ppm and 3.24 ppm). A progressive decoalescence is noted at low NMR temperature from 0 °C to -20 °C (Figure S2, spectra green, blue and purple). The same observation appears when we use MeOK/222 as catalyst (Figure VII-4). This experimental observation at the time scale of the NMR assumes the existence of an

equilibrium limited by both decreasing NMR temperature and lack of potassium with free coordination sites. We propose that the equilibrium was the formation of the intermediate presented below (Figure VII-5) catalysed by MeOK. Thus, the NMR yields were determined by integration of the pics corresponding to H_A and H_B at room temperature. (Figure VII-3).

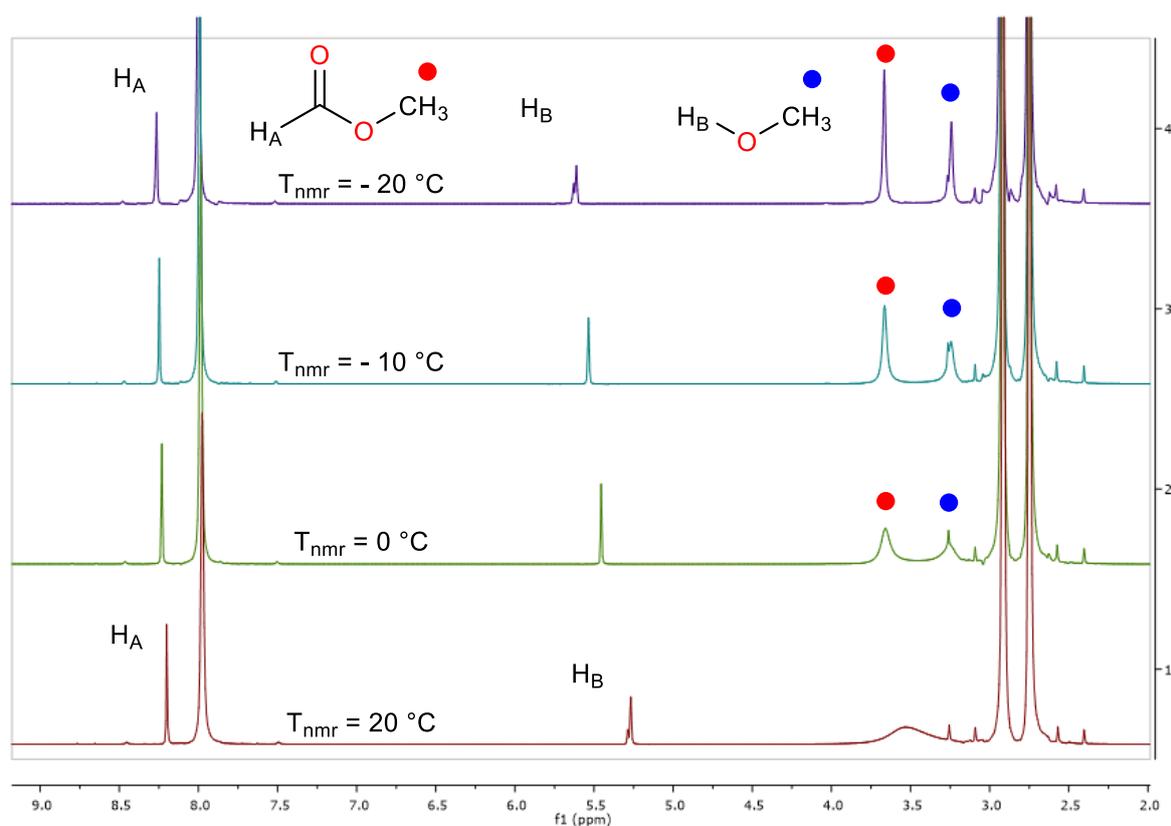


Figure VII-3 Variable temperature 1H NMR spectra upon decarbonylation of methylformate with MeOK after 3 h at room temperature in DMF

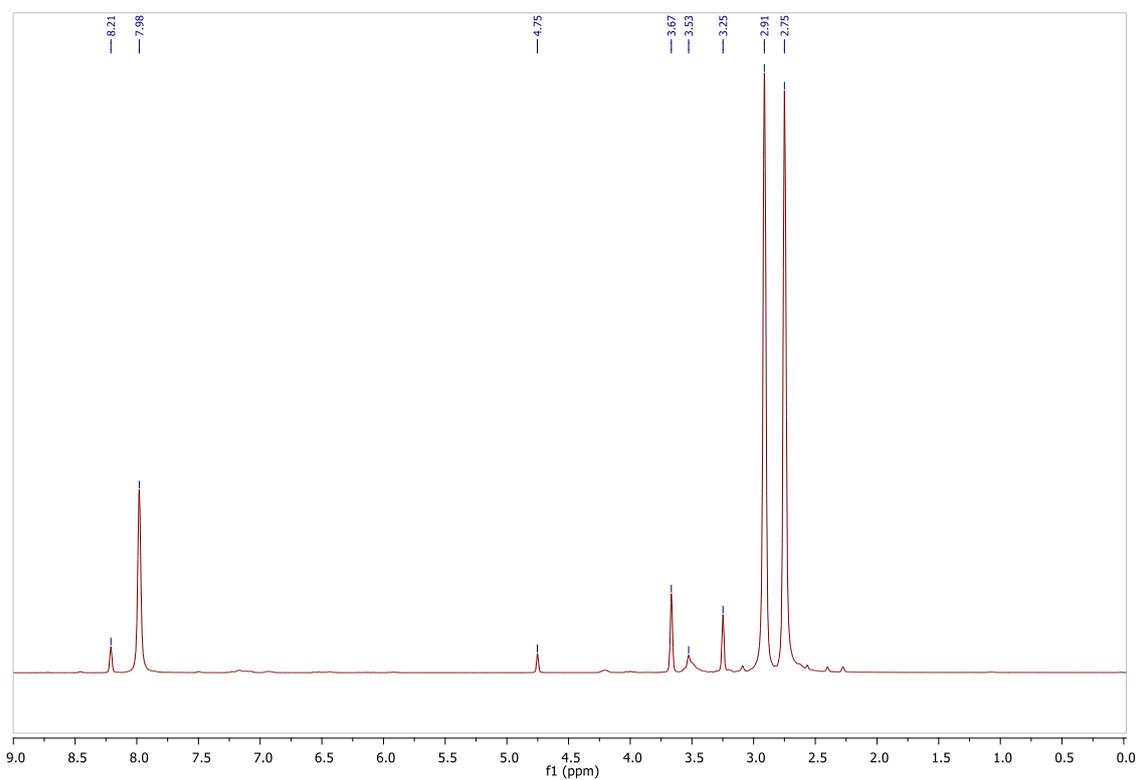


Figure VII-4 ^1H NMR spectrum of the crude mixture of the decarbonylation of methylformate with MeOK/222 as catalyst after 3 h at room temperature in DMF

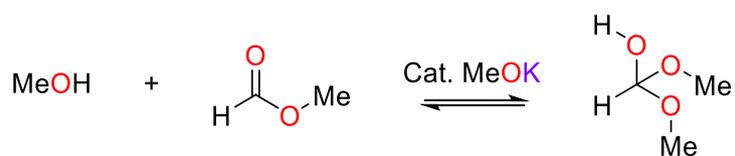


Figure VII-5 Proposed equilibrium catalysed by MeOK explaining the observed coalescence at $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$

1.5. ^1H and ^{13}C NMR spectra of crude mixtures

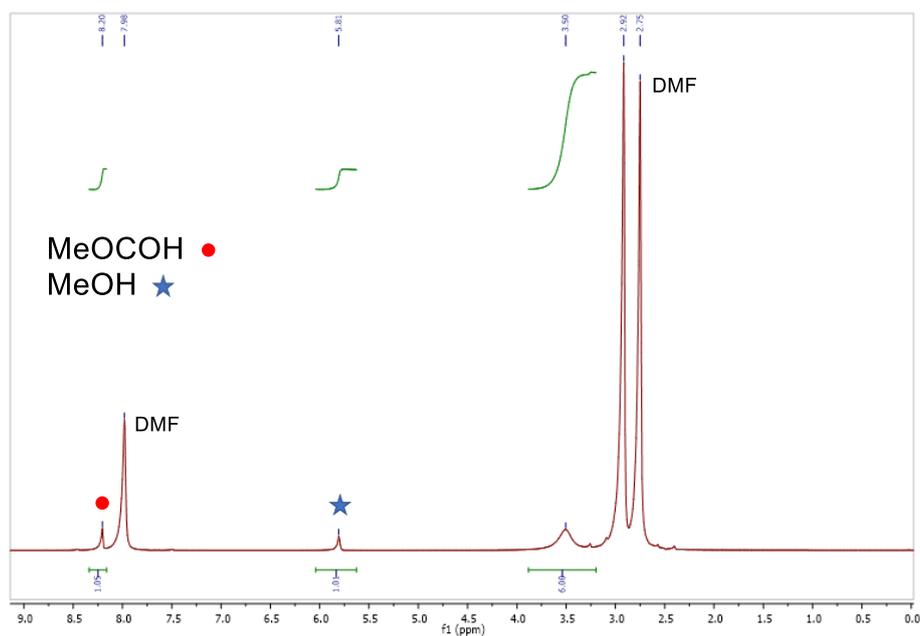


Figure VII-6 ^1H NMR spectrum of the crude mixture of the decarbonylation of methylformate after 3 h at room temperature in DMF (reaction conditions of section 1.1.2)

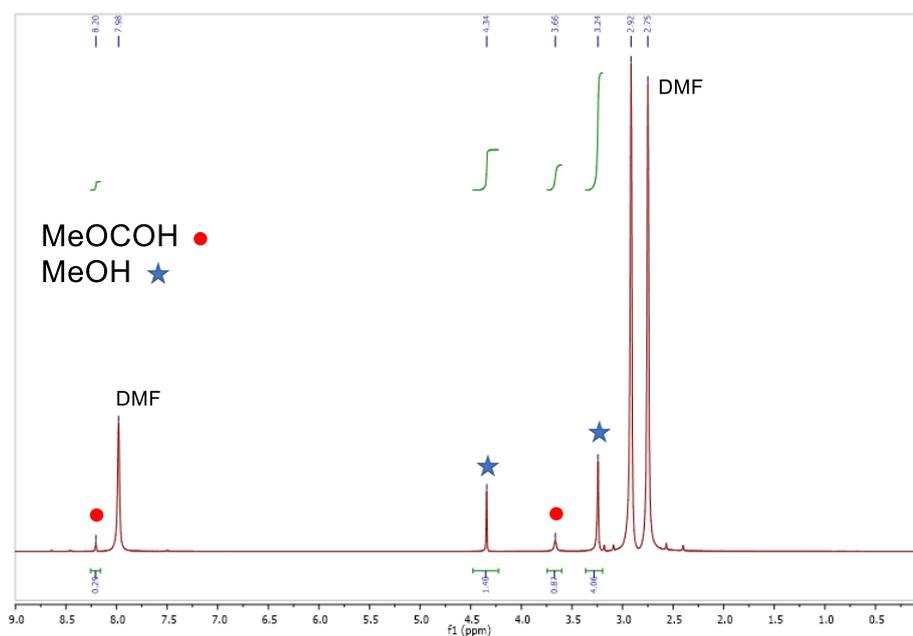


Figure VII-7 ^1H NMR spectrum of the crude mixture of the decarbonylation of methylformate after 3 h at 75°C in DMF (reaction conditions of section 1.1.2)

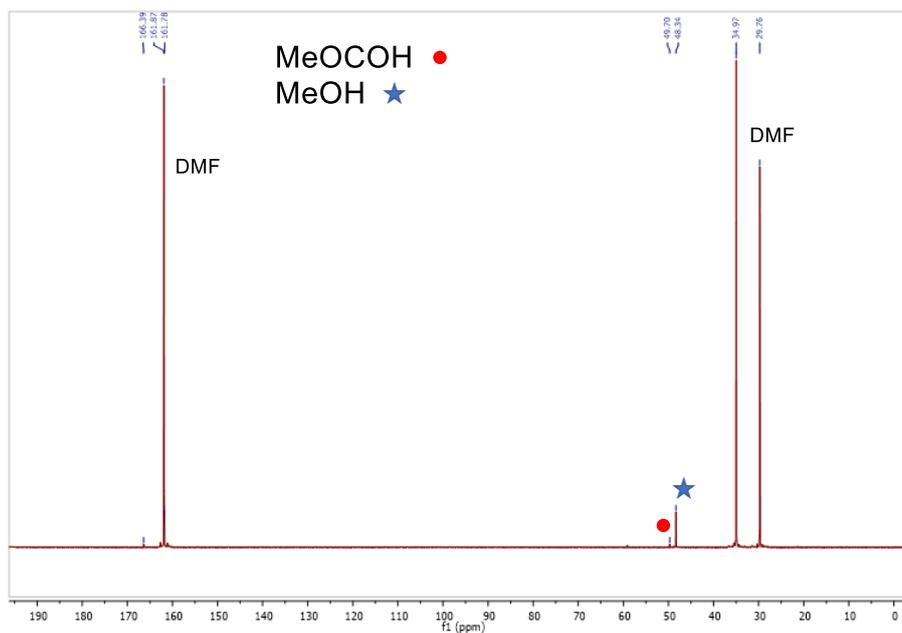


Figure VII-8 ^{13}C NMR spectrum of the crude mixture of the decarbonylation of methylformate after 3 h at room temperature in DMF (reaction conditions of section 1.1.2)

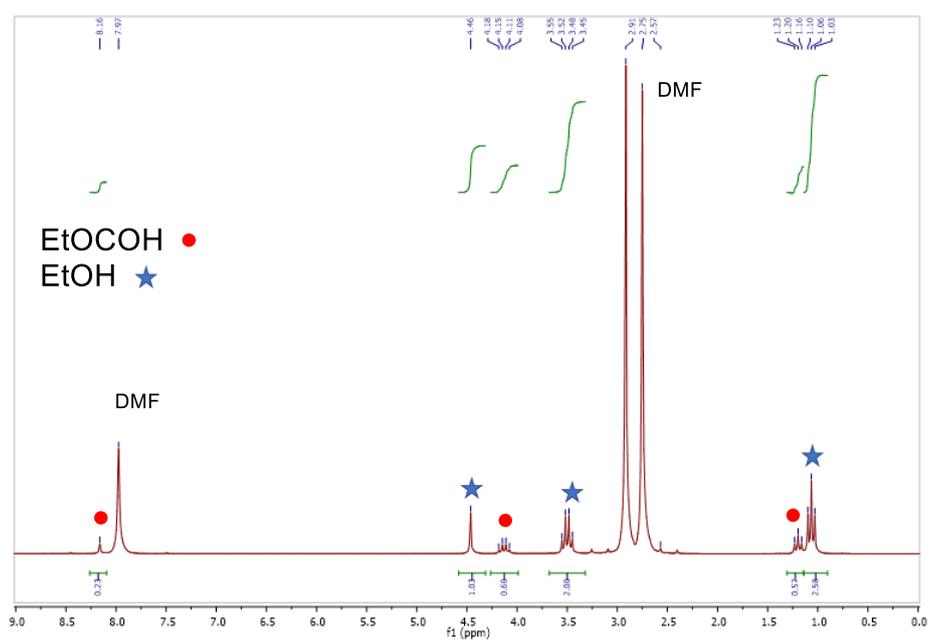


Figure VII-9 ^1H NMR spectrum of the crude mixture of the decarbonylation of ethylformate after 3 h at 75 °C in DMF (reaction conditions of section 1.1.2)

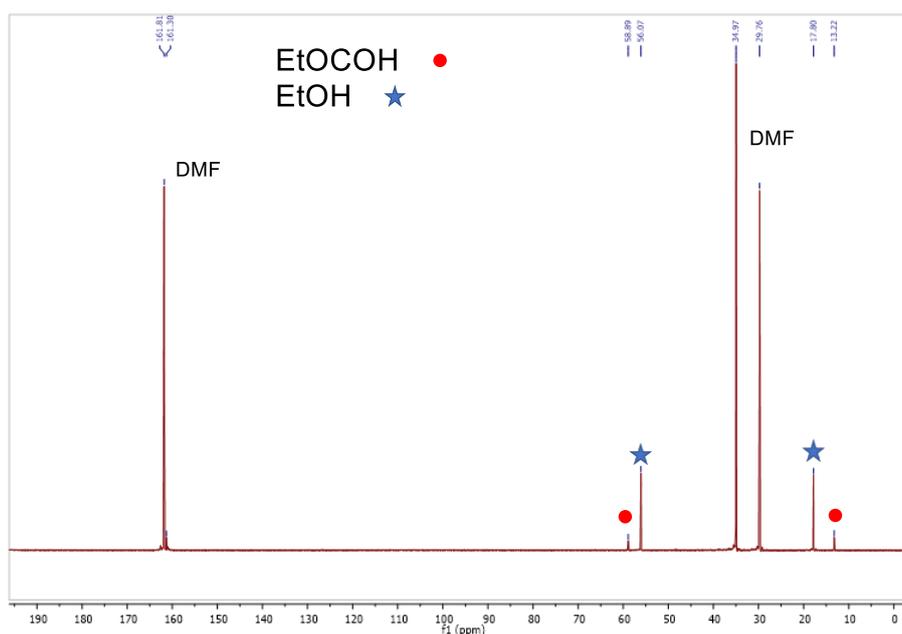


Figure VII-10 ^{13}C NMR spectrum of the crude mixture of the decarbonylation of methylformate after 3 h at 75 °C in DMF (reaction conditions of section 1.1.2)

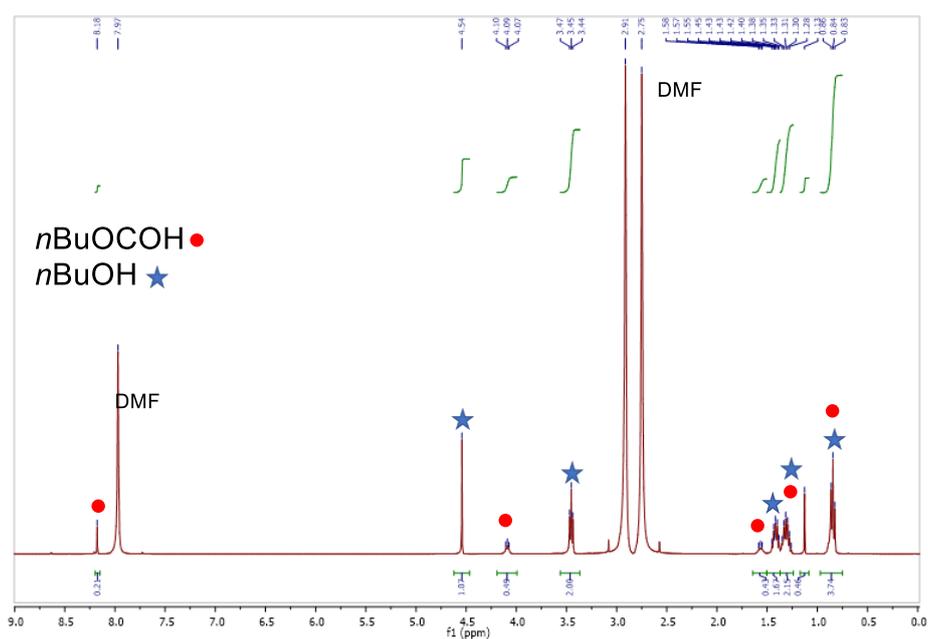


Figure VII-11 ^1H NMR spectrum of the crude mixture of the decarbonylation of nbutylformate after 3 h at 75 °C in DMF (reaction conditions of section 1.1.2)

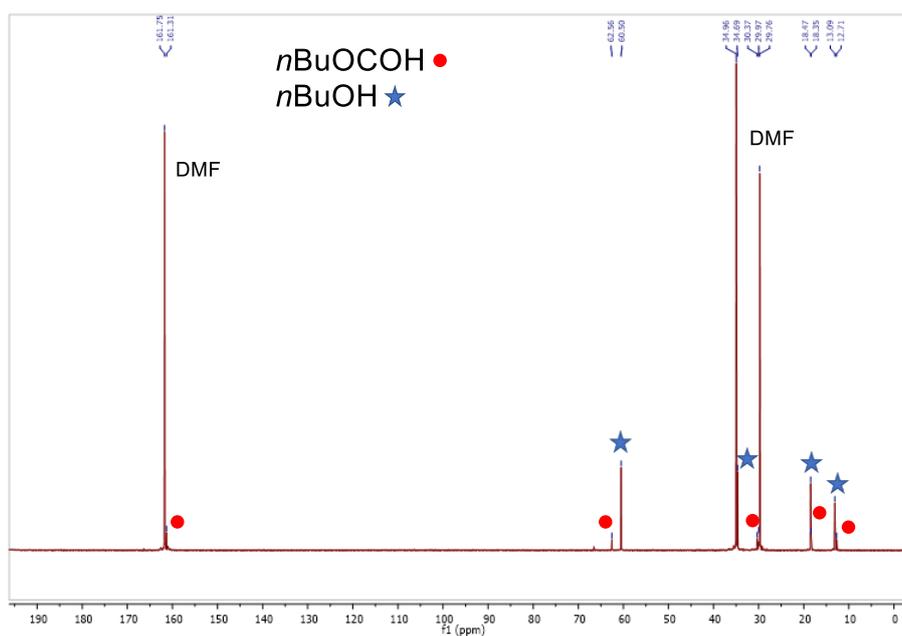


Figure VII-12 ^{13}C NMR spectrum of the crude mixture of the decarbonylation of *n*-butylformate after 3 h at 75 °C in DMF (reaction conditions of section 1.1.2)

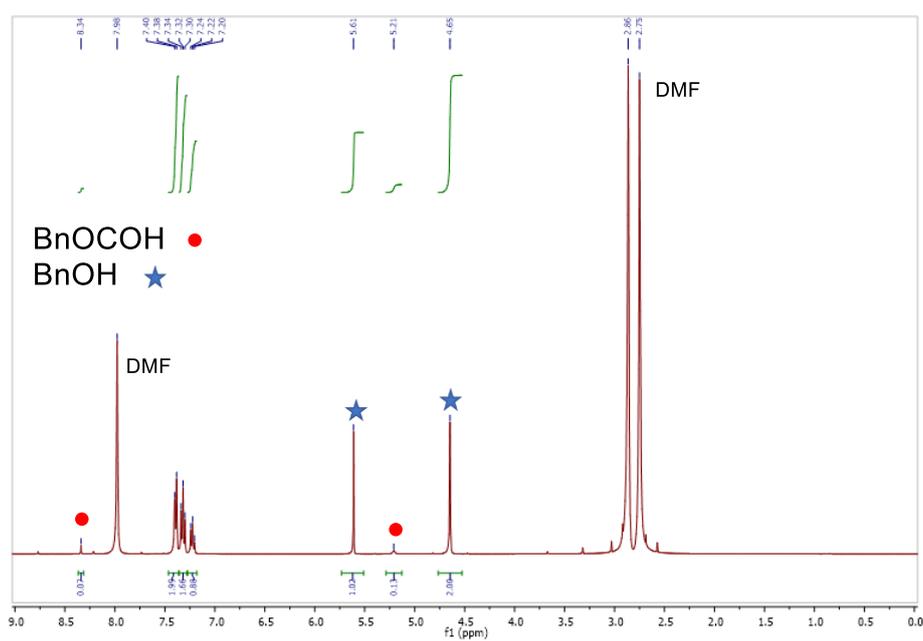


Figure VII-13 ^1H NMR spectrum of the crude mixture of the decarbonylation of benzylformate after 3 h at 75 °C in DMF (reaction conditions of section 1.1.2)

1.6. Computational details

Density functional theory was applied to determine the structural and energetic features of the intermediates and transition states described herein. Calculations were performed using the Gaussian09 v. D.01 code^[6]. The 6-311++G** basis set was used for atoms C, H, N and O and 6-31+G* for atom K^[7]. The functional M062x^[8] was used. This choice has been motivated by consistency reasons since we used the M062x functional in some of our precedent reports on similar topics (for a good description of small molecules and free anions).^[9,10] All structures were calculated without geometrical constraint; stationary points were characterized by frequency calculations (one negative frequency for a transition state, no negative frequency for minima). Solvent effects (DMF) were included in the structure-optimization and frequency calculations using the PCM^[11,12] model implemented in the Gaussian code.

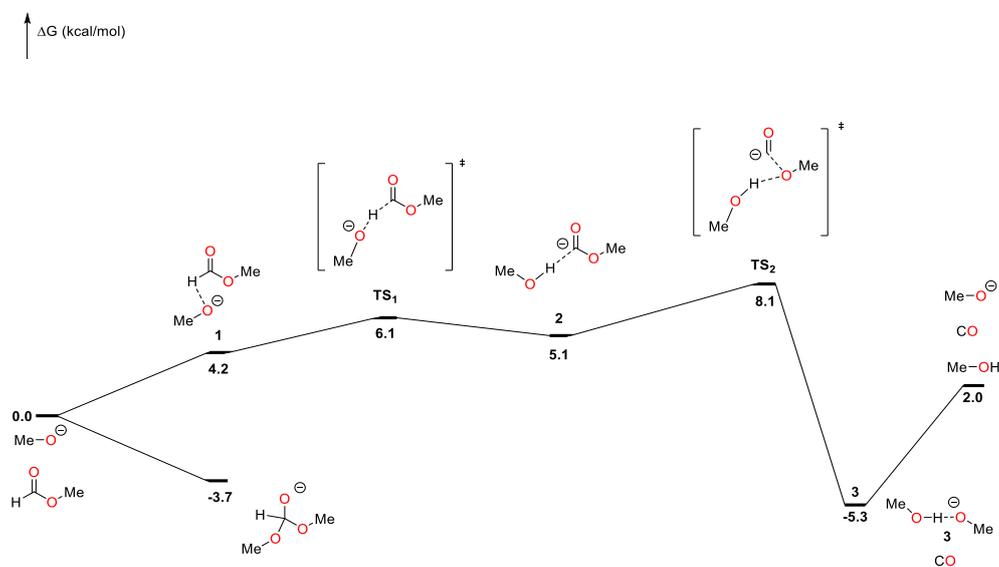
1.6.1. Computed pathways with free MeO⁻

Figure VII-16 Computed pathway for the decarbonylation of methyl formate by MeO^- in DMF (at the M062x/6-311++G** level of theory)

1.6.2. Computed pathways with MeO⁻-MeOH

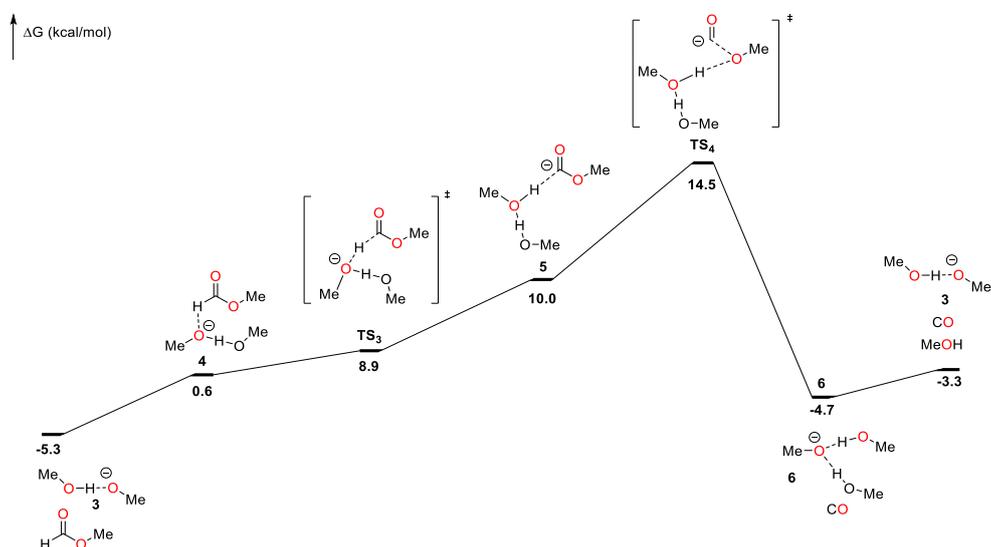


Figure VII-17 Computed pathway for the decarbonylation of methyl formate by MeO⁻ with a coordinated MeOH in DMF (at the M062x/6-311++G** level of theory)

1.6.3. Computed pathways with free MeOK

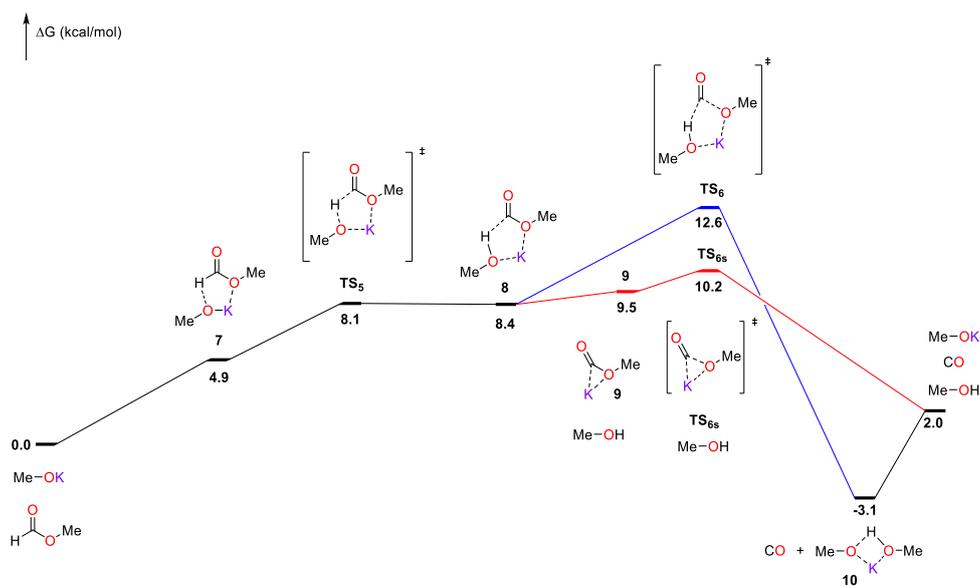


Figure VII-18 Computed pathway for the decarbonylation of methyl formate by MeOK in DMF

1.6.4. Computed pathways with MeOK-MeOH

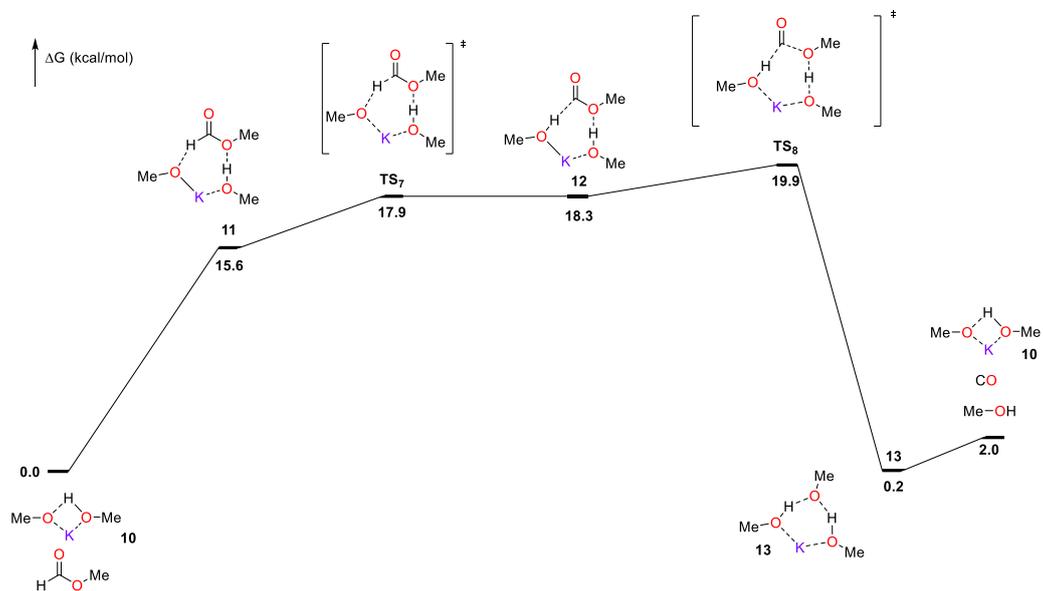


Figure VII-19 Computed pathway for the decarbonylation of methyl formate by MeOK with coordinated MeOH in DMF

1.6.5. Computed pathways with MeOK coordinate to 18-C-6 crown ether

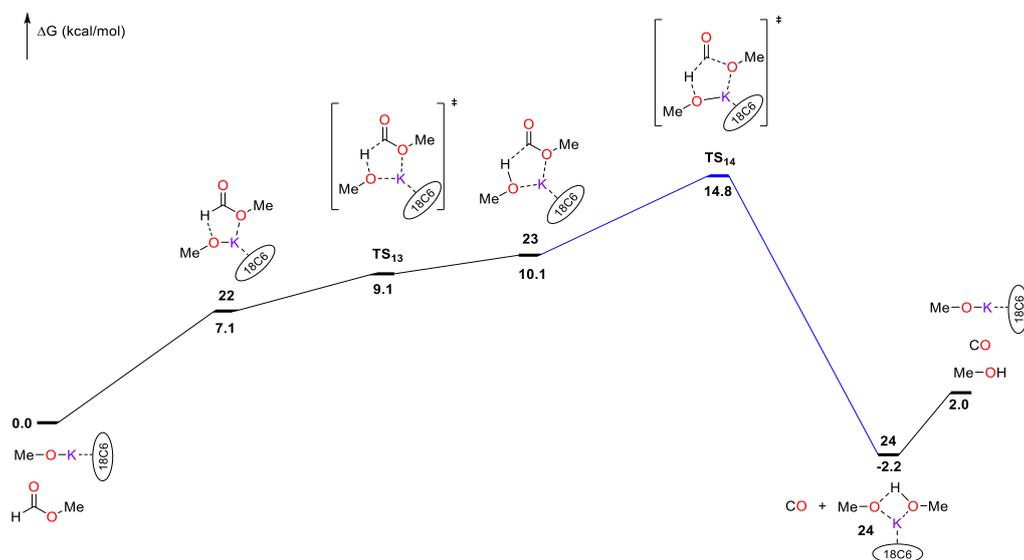


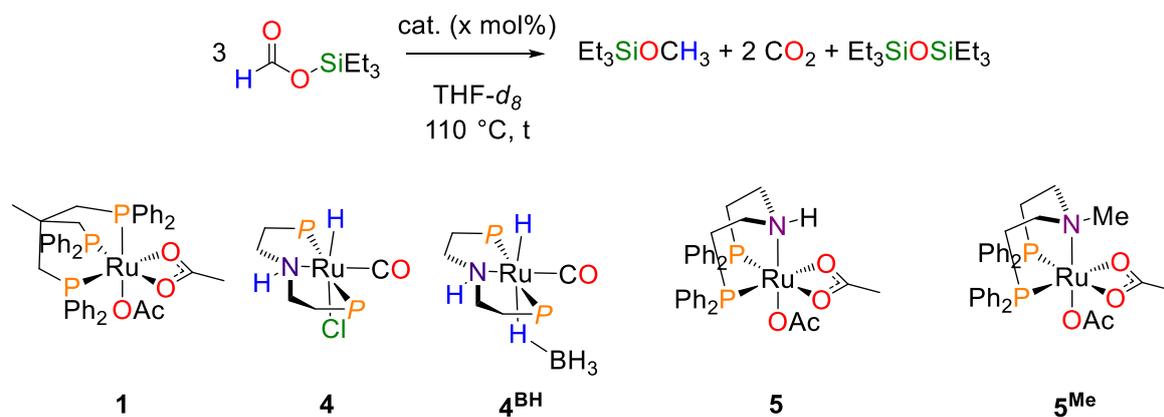
Figure VII-20 Computed pathway for the decarbonylation of methyl formate by MeOK with a crown ether 18-C-6 in DMF

2. Supporting information for chapter III

2.1. Experimental details

All reactions and manipulations were performed in a recirculating mBraun LabMaster DP inert atmosphere (Ar) drybox and/or using Schlenk lines. Glassware was dried overnight at 120°C or flame-dried before use. ^1H , ^{13}C NMR spectra were obtained using a Bruker DPX 200 MHz spectrometer. Chemical shifts for ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were referenced to solvent impurities. 4 Å molecular sieves (Aldrich) were dried under dynamic vacuum at 250 °C for 48 h prior to use. Solvents d_8 -tetrahydrofuran (d_8 -THF) and d_6 -benzene were dried over a sodium(0)/benzophenone mixture and vacuum-distilled before use. d_{12} -cyclohexane was obtained from Aldrich and used as received. CD_3CN and CD_2Cl_2 were dried over CaH_2 and vacuum-distilled before use. Mesitylene, $\text{PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$, $\text{KO}t\text{Bu}$, RuMACHO, RuMACHO^{BH}, dichloro(p-cymene)ruthenium(II) dimer and the AgOAc were obtained from Aldrich and used as received. The complex $[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-triphos})]$ (triphos: 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane) as well as the $[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\eta^6\text{-cymene})]$,^[13,14] the silyl formates **2a-f** and the ligand $\text{PN}^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}}$ were prepared according to previously reported procedures.^[15,16]

2.2. Optimization of the reaction conditions

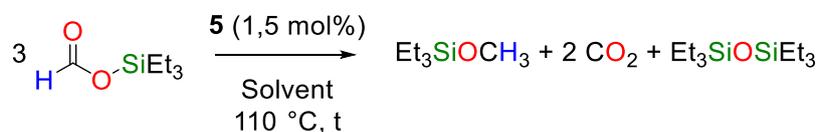
Table VII-2 Optimization of the catalyst for the dismutation of silyl formate **2a**.

Entry	Catalyst	Catalyst load (mol%)	t (h) ^[a]	Yield ^[b] (%)
1	1	3	> 24	< 5
2	[RuHCl(CO)(κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (4)	3	21 h	79
3	4 + KO ^t Bu	3	4 h	67
4	[RuCl(BH ₄)(CO)(κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (4^{BH})	3	5,5 h	77
6	[Ru(η ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (5)	3	2 h	76
7	[Ru(η ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (5)	1,5	5 h	70
8 ^[c]	[Ru(η ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (5)	3	8,5 h	71
9	[Ru(η ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -PN ^{Me} P ^{Ph})] (5^{Me})	3	24 h	< 10

Reaction conditions: Silyl formate (25 μL, 0.14 mmol), catalyst (3 mol%), THF-*d*₈ (0,4 mL), 110 °C.

[a] time to reach full conversion.

[b] Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.

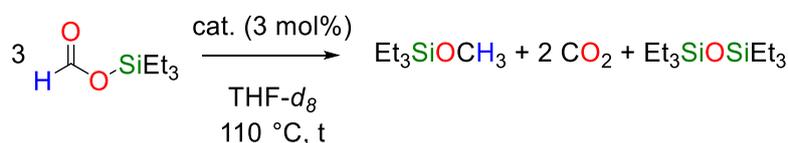
Table VII-3 Optimization of the reaction solvent for the dismutation of silyl formate **2a**.

Entry	Catalyst	Solvent	t (h) ^[a]	Yield ^[b] (%)
1		THF- <i>d</i> ₈	5	70
2		C ₆ D ₆	2,5	72
3	[Ru(η ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (5)	Cyclohexane- <i>d</i> ₁₂	3	73
4		CD ₃ CN	4	31
5		CD ₂ Cl ₂	4	< 5

Reaction conditions: Silyl formate (25 μL, 0.14 mmol), catalyst **5** (3 mol%), solvent (0,4 mL), 110 °C.

[a] time to reach full conversion.

[b] Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.

Table VII-4 Activity of the catalytic intermédiares of the dismutation of silyl formate **2a**.

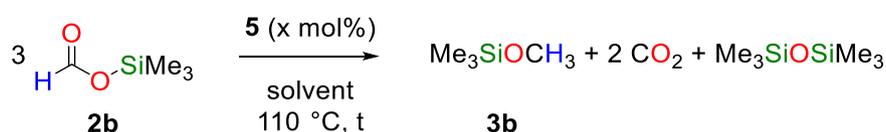
Entry	Catalyst	Atmosphere	t (h) ^[a]	Yield ^[b] (%)
1	[Ru(η ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (5)	Argon	2	76
2	[Ru(η ¹ -OAc)(κ ² -OAc)(κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (5)	CO	6	66
3	[Ru(η ¹ -OAc)(H)(CO)(<i>mer</i> -κ ³ -PN ^H P ^{Ph})] (6)	Argon	4	70
4	[Ru(H)(CO) ₂ (<i>mer</i> -κ ³ -PN ^H P ^{Ph}) ⁺ , AcO ⁻] (7)	Argon	5	60

Reaction conditions: Silyl formate (25 μL, 0.14 mmol), catalyst (3 mol%), THF-*d*₈ (0,4 mL), 110 °C.

[a] time to reach full conversion.

[b] Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.

2.3. Optimization of the reaction conditions for the scale-up

Table VII-5 Optimization of the reaction solvent for the scale-up of the dismutation of silyl formate **2b**.

Entry	Solvent	Catalytic load (mol%)	t (h) ^[a]	Y ^[b] (%)	Comments
1	THF	3	3	72	bp. THF too close of the bp. of 3b and MeOH, Miscibility of THF and water
2	Benzène	1,5	2,5	69	Azeotrope toluene/water et toluene/MeOH, bp. toluene too close of the bp. of HMDSO
3	Cyclohexane	3	1	93	bp. cyclohexane too close of the bp. of HMDSO
4	Cyclohexane	1,5	3	92	bp. cyclohexane too close of the bp. of HMDSO
5	Nonane	1,5	21	87	bp. = 151 °C, no azeotrope, Immiscible with water and MeOH and conversion is total
6	Nonane	0,2	48	42	Catalytic load too low, reaction too slow

Reaction conditions: Silyl formate (25 μL , 0.14 mmol), catalyst (x mol%), solvent (0,4 mL), 110 °C.

[a] time to reach full conversion.

[b] Yields were determined by ^1H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.

bp. = boiling point

2.4. Procedures for the dismutation of silyl formates

2.4.1. General procedure for NMR-scale experiments

In a typical experiment, a J. Young NMR tube was charged with the catalyst (1.5 mol% or 3 mol%), the silyl formate (0.14 mmol), the internal standard mesitylene (10 μL) and 0.4 mL of solvent. The tube was sealed and placed in an oil bath preheated at 90 °C or 110 °C. The reaction progress was monitored using ^1H NMR spectroscopy until total conversion. The crude mixtures were analysed using ^1H and ^{13}C spectroscopy. Compounds were compared to previous literature reports.

2.4.2. Procedure for the scale-up experiment on the TMSOCHO

In a glovebox, a 10 mL round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with $\text{fac-}[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]$. (**5**) (75 mg, $M = 660 \text{ g/mol}$, 0,12 mmol) and 5 mL of anhydrous nonane. To the resulting orange suspension, TMSOCHO (1 mL, $M = 118 \text{ g/mol}$, 7,8 mmol) was added in one portion with a syringe.

The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed into an oil bath (110 °C, oil temperature) for 20 h. After that time, an aliquot of the reaction mixture was taken to check the total conversion. To the resulting reaction mixture, a second addition of TMSOCHO (1 mL, $M = 118 \text{ g/mol}$, 7,8 mmol) was made in one portion with a syringe in the glovebox. The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed into an oil bath (110 °C, oil temperature) for 50 h. After that time, an aliquot of the reaction mixture was taken to check the total conversion.

The volatiles of the resulting reaction mixture were distilled. The distillate and 1 mL of water was put into a Schlenk tube, which was then sealed and immersed into an oil bath (80 °C, oil temperature) for 20 h.

The two phases of the resulting biphasic solution were separated. The upper layer was pure hexamethyldisiloxane (1.2 mL, 73 %). The other layer was an aqueous solution of pure methanol (1,1 mL at 3.4 M, 3.69 mmol, 71 %).

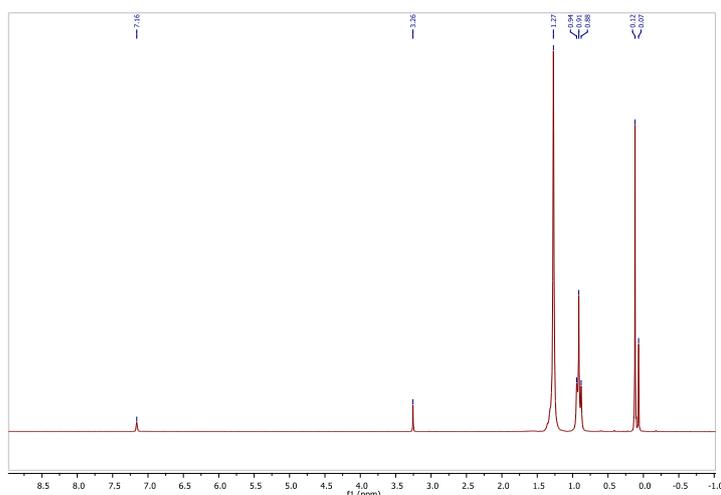


Figure VII-21 Aliquot of the scale-up reaction of dismutation of TMSOCHO in nonane after 70 h at 110 °C, ^1H NMR spectrum in C_6D_6 at 20 °C

Hexamethyldisiloxane:

^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) δ 0.12 (s, 18H)

^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6) δ 2.09 (s)

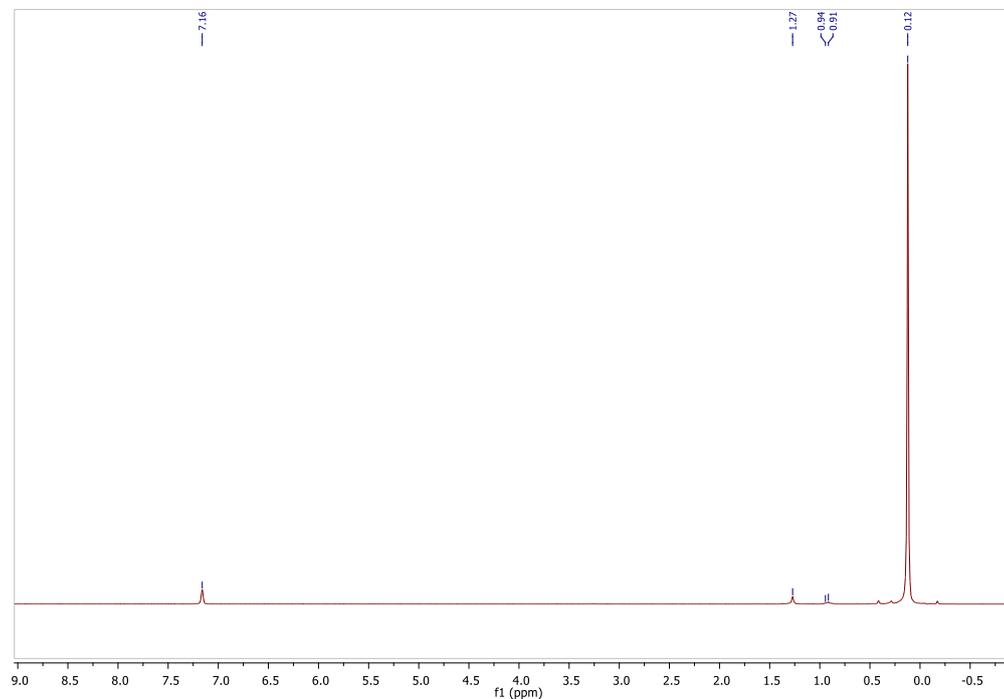


Figure VII-22: ^1H NMR spectrum in C_6D_6 of the organic phase after hydrolysis

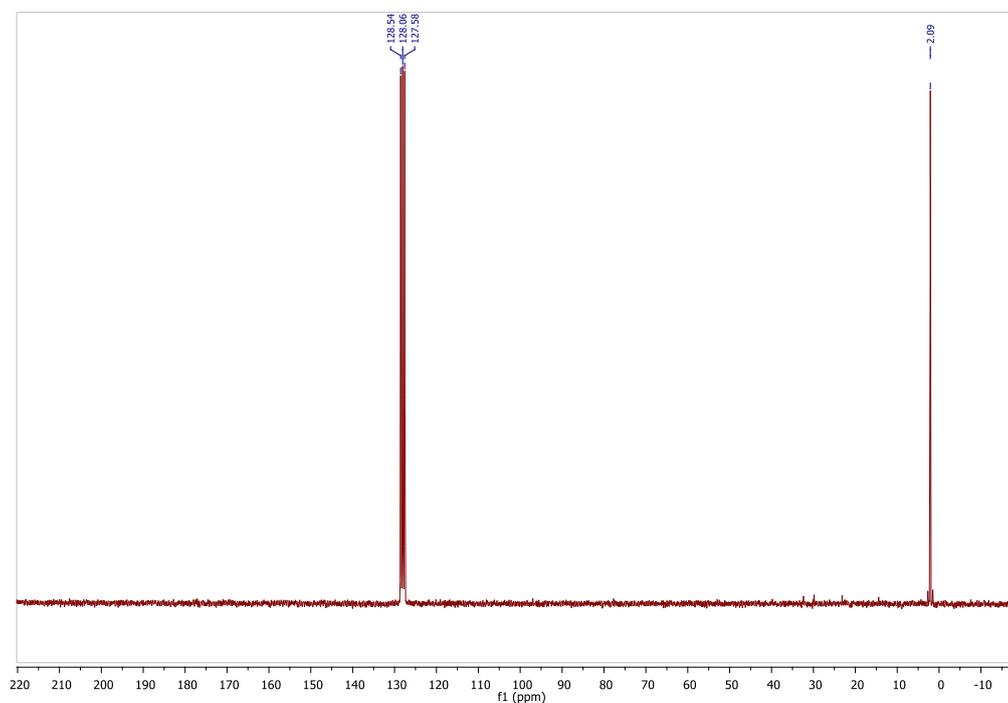


Figure VII-23: ^{13}C NMR spectrum in C_6D_6 of the organic phase after hydrolysis

Methanol in water:

^1H NMR (200 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$) δ 3.34 (s, 3H)

^{13}C NMR (50 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$) δ 49.61 (s)

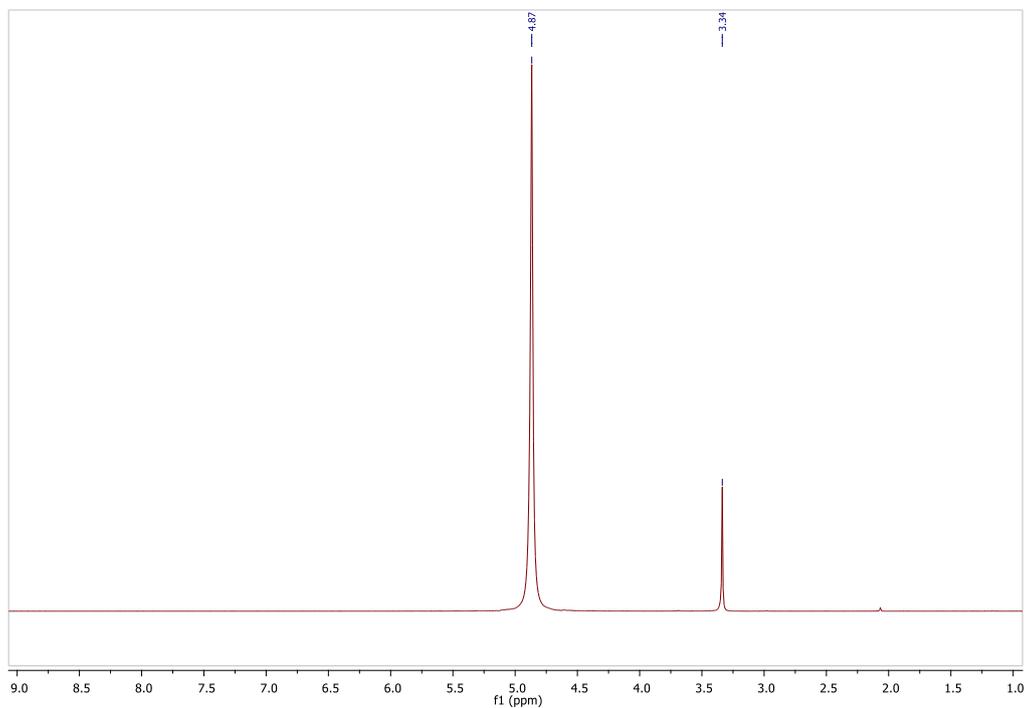


Figure VII-24 : ^1H NMR spectrum in D_2O of an aliquot of aqueous phase after hydrolysis

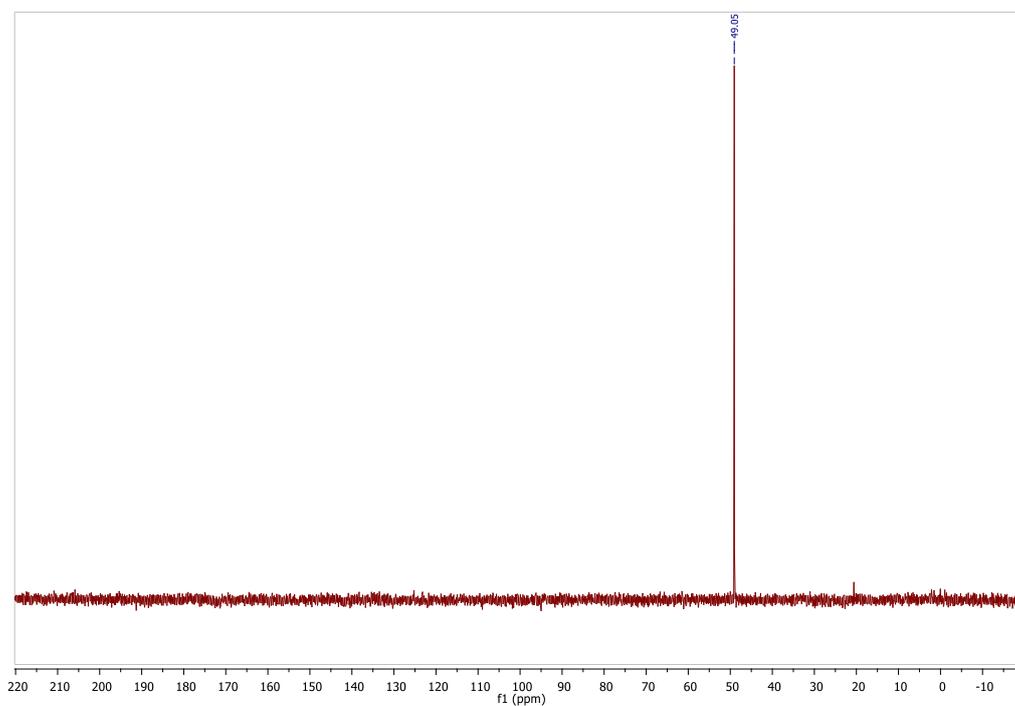
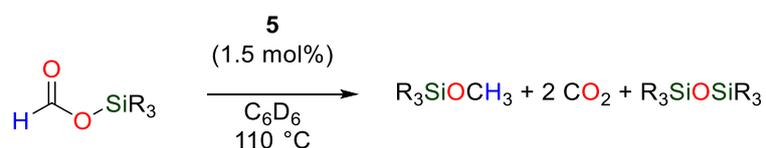


Figure VII-25: ^{13}C NMR spectrum in D_2O of an aliquot of aqueous phase after hydrolysis referenced with an external standard of a solution 5 mol% methanol in D_2O

2.5. Experimental results

2.5.1. Scope in C₆D₆Table VII-6 Scope of the reaction in C₆D₆.

Entry	SiR ₃	t (h) ^[a]	Yield (%) ^[b]
1	TMS	2.5	69
2	TES	2.5	72
3	PhMe ₂	4	67
4	Ph ₂ Me	2.5	63
5	TBDMS	4	< 10

Reaction conditions: Silyl formate (0.14 mmol), [Ru(η¹-OAc)(κ²-OAc)(κ³-PN^HPh)] (**5**) (1.5 mol%), 110 °C, C₆D₆ (0,4 mL).

[a] time to reach full conversion. [b] Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.

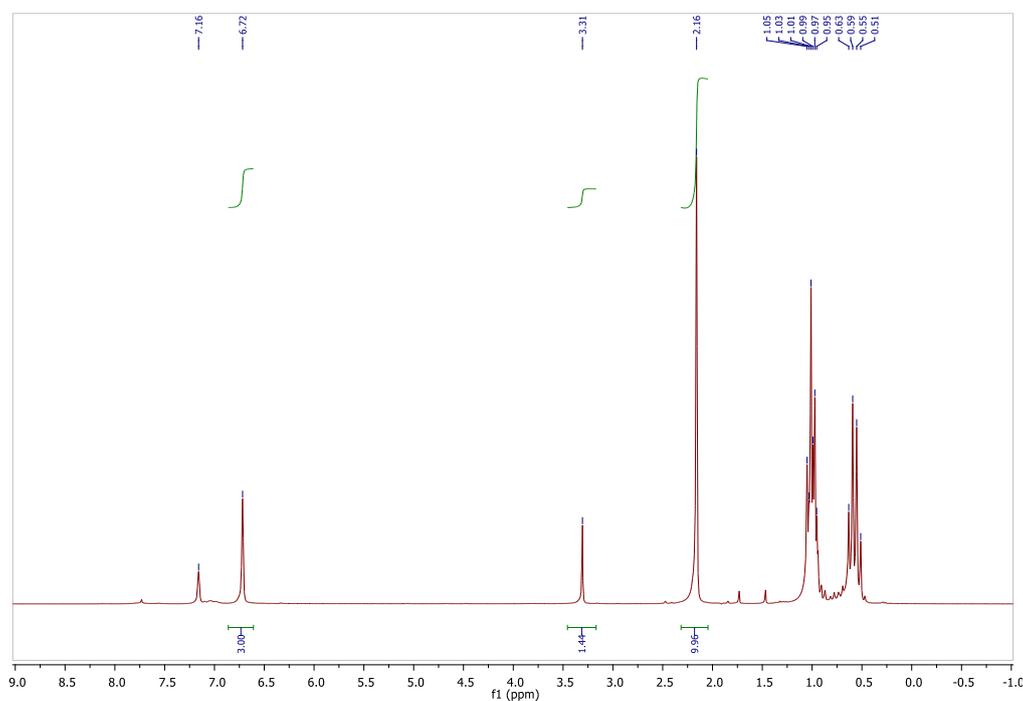
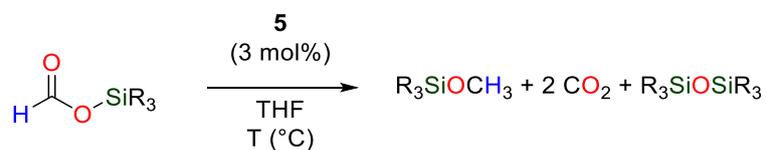


Figure VII-26: ¹H NMR spectrum of crude mixture of dismutation reaction of TES-CHO with **5** (1.5 mol%) in C₆D₆ after 2.5 h at 110 °C

2.5.2. Scope in THF- d_8 Table VII-7 Scope of the reaction in THF- d_8 .

Entry	SiR ₃	t (h)	T (°C) ^[a]	Yield (%) ^[b]
1	TMS	7	90	72
2	TES	2	110	76
3	PhMe ₂	2	110	71
4	Ph ₂ Me	2	110	62

Reaction conditions: Silyl formate (0.14 mmol), [Ru(η^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PN^HP^{Ph})] (**5**) (3 mol%), THF- d_8 (0.4 mL).
 [a] time to reach full conversion. [b] Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.

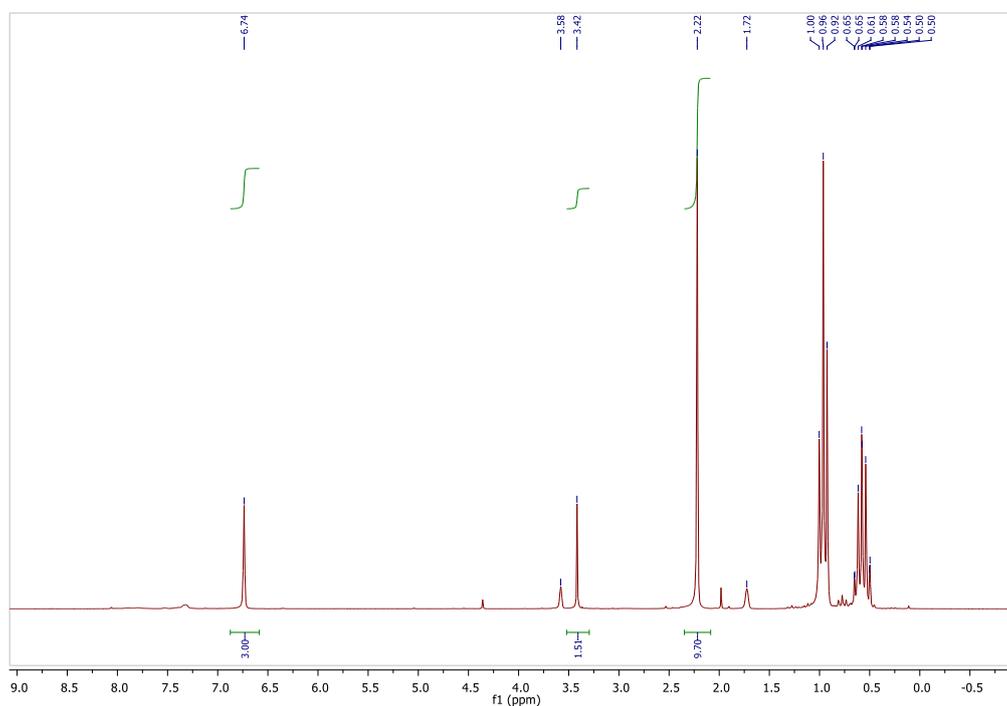


Figure VII-27: ¹H NMR spectrum of crude mixture of dismutation reaction of TESOCHO with **5** (3 mol%) in THF- d_8 after 2 h at 110 °C

2.5.3. Reactions in cyclohexane- d_{12} Table VII-8 Scope of the reaction in cyclohexane- d_{12} .

Entry	SiR ₃	x mol%	t (h) ^[a]	Yield (%) ^[b]
1	TMS	3	1	93
2	TMS	1,5	3	92
3	TES	3	2	80
4	TES	1,5	3	73

Reaction conditions: Silyl formate (0.14 mmol), [Ru(η^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PN^HP^{Ph})] (**5**) (x mol%), 110 °C, cyclohexane- d_{12} (0,4 mL).

[a] time to reach full conversion. [b] Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.

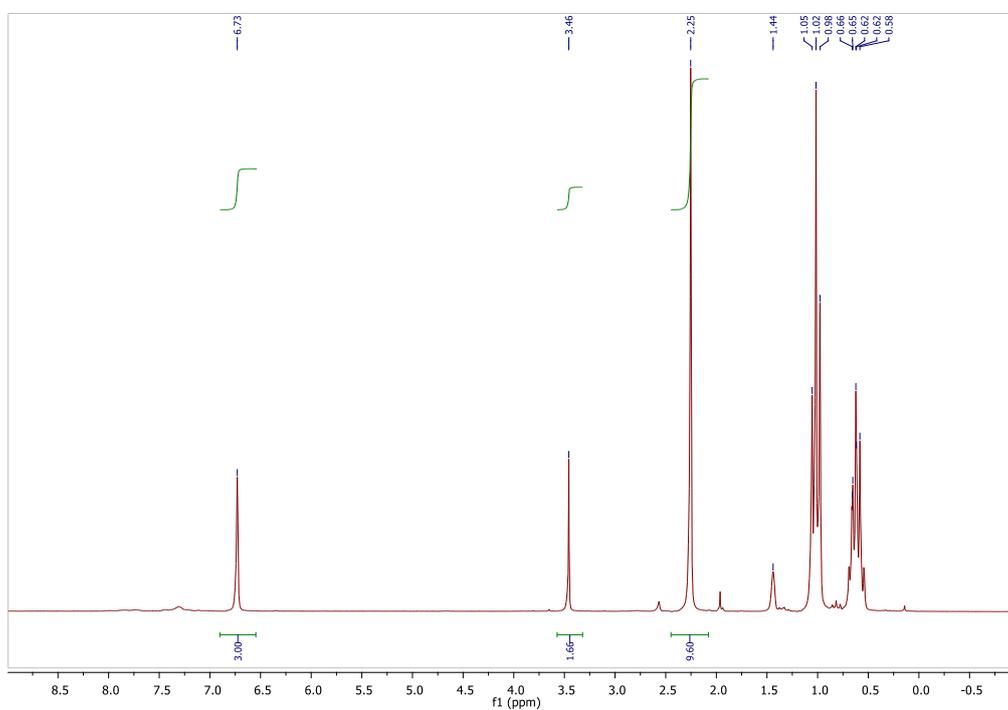


Figure VII-28: ¹H NMR spectrum of crude mixture of dismutation reaction of TESOCHO with **5** (3 mol%) in Cyclohexane- d_{12} after 2 h at 110 °C

2.5.4. Reactions in nonane



Table VII-9 Scope of the reaction in nonane.

Entry	SiR ₃	x mol%	t (h) ^[a]	Yield (%) ^[b]
1	TMS	0,2	48	42
2	TMS	1,5	21.5	87

Reaction conditions: Silyl formate (0.14 mmol), [Ru(η^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PN^HP^{Ph})] (**5**) (x mol%), nonane (0,4 mL).

[a] time to reach full conversion. [b] Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude mixture using mesitylene as an internal standard.

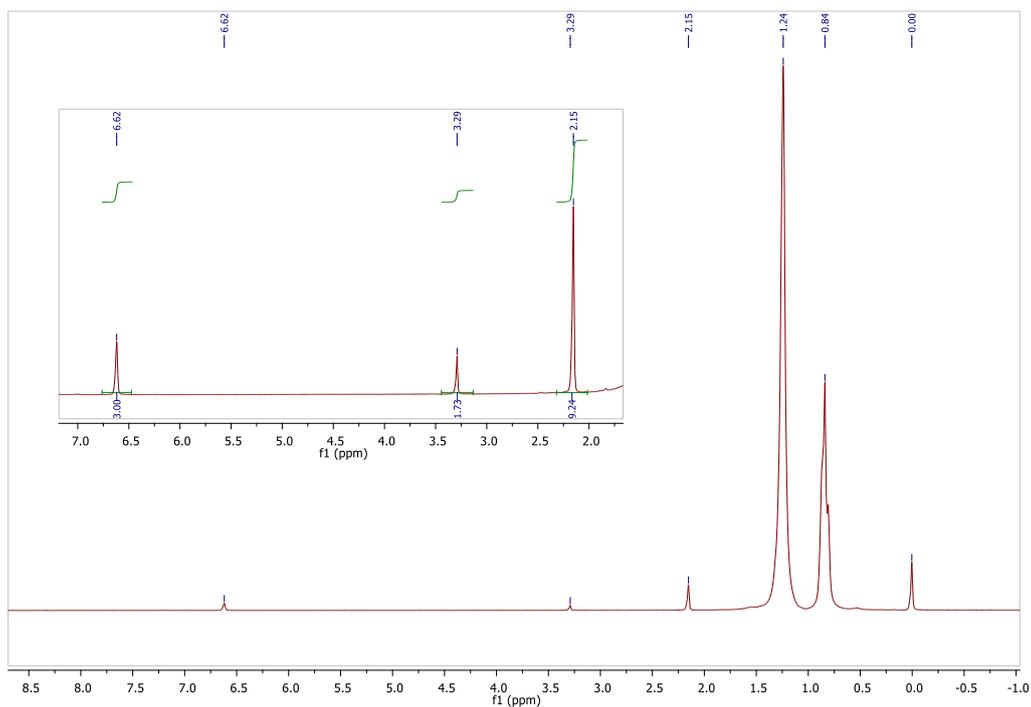
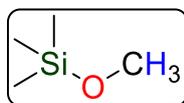
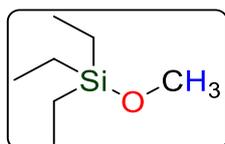


Figure VII-29: ¹H NMR spectrum of crude mixture of dismutation reaction of TESOCHO with **5** (1.5 mol%) in nonane after 21.5 h at 110 °C

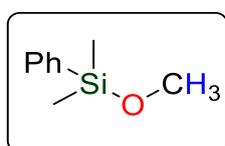
2.6. Characterization data for methoxytrialkylsilane



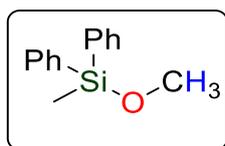
Commercially available (CAS: **1825-61-2**)



Angew. Chem. Int. Ed., **2012**, *51*, 7323 – 7326.



Adv. Synth. Catal. **2009**, *351*, 1405 – 1411



Adv. Synth. Catal. **2009**, *351*, 1405 – 1411; b.p.

2.7. Synthesis of ligand and complexes

Formation of free ligand (PN^HP^{Ph}): In a glovebox, a 100 mL, flame-dried, two-necked round-bottomed flask equipped with a magnetic stirring bar, a rubber septum and a T-bore glass stopcock was charged with PN^HP^{Ph}•HCl (1.0 g, 2.1 mmol) and toluene (20 mL). The flask was brought out of the glovebox and connected to a Schlenk line. Under argon, aqueous NaOH (15 wt%, 9 mL, excess) was added in one portion by syringe. The resulting biphasic solution was stirred vigorously under argon until the solid was completely dissolved (ca. 4 h, brief heating at 50 °C with a hot water bath can be applied to speed up dissolution). The crude reaction mixture was poured into a separatory funnel and phases were separated. The organic layer was washed with water (2 × 3 mL) and the combined aqueous layers were extracted with toluene (2 × 5 mL). The organic layers were combined in a 500 mL solvseal round-bottomed flask and solvent was removed in vacuo to afford a colorless oil, which was further dried under high vacuum overnight.

³¹P NMR (81 MHz, THF) δ – 20.0 ppm

Preparation of complex *fac*-[Ru(η^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PN^HP^{Ph})] (5). In a glovebox, a 250-mL round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with [Ru(η^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(η^6 -cymene)]. (577 mg, 1.64 mmol, 1 equiv.) and 30 mL of anhydrous THF. To the resulting homogeneous orange solution, a solution of PN^HP^{Ph} (764 mg, 1.72 mmol, 1.05 equiv) in THF (25 mL) was added in one portion with a syringe. The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed into an oil bath (110 °C, oil temperature) for 20 h. After that time, the reaction mixture was cooled down to RT and the volatiles were removed under reduced pressure to afford a crude yellow solid. The latter was suspended in cold Et₂O (– 20°C, *ca.* 5 mL), filtered over a Büchner funnel and washed with cold Et₂O (5 mL).

The resulting solid was dried under vacuum to give *fac*-[Ru(η^1 -OAc)(κ^2 -OAc)(κ^3 -PN^HP^{Ph})]. (5) (923 mg, 81 %) as a yellow powder, which can be recrystallized from THF to afford yellow crystals.

Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of Et₂O into a dichloromethane solution of **5** at RT.

¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.95 (s, 1H, NH), 7.78 – 7.49 (m, 4H), 7.45 – 7.20 (m, 6H), 7.13 – 6.70 (m, 10H), 3.26 – 2.89 (m, 2H), 2.86 – 2.37 (m, 4H), 2.30 – 1.98 (m, 2H), 1.67 (s, 3H), 1.47 (s, 3H).

¹³C NMR (50 MHz, CD₂Cl₂) δ 186.77 (s), 182.70 (s), 137.69 – 134.45 (m), 132.50 (t, *J* = 4.7 Hz), 131.37 (t, *J* = 4.8 Hz), 129.37 (d, *J* = 12.1 Hz), 128.39 (dt, *J* = 9.0, 4.7 Hz), 31.41 – 30.14 (m), 25.45 (s), 24.40 (s).

³¹P NMR (81 MHz, CD₂Cl₂) δ 73.9.

Elemental Analysis: calcd (%) for C₃₂H₃₅NO₄P₂Ru (660.7 g.mol⁻¹): C 58.18, H 5.34, N 2.12 found: C 57.11, H 5.38, N 2.09.

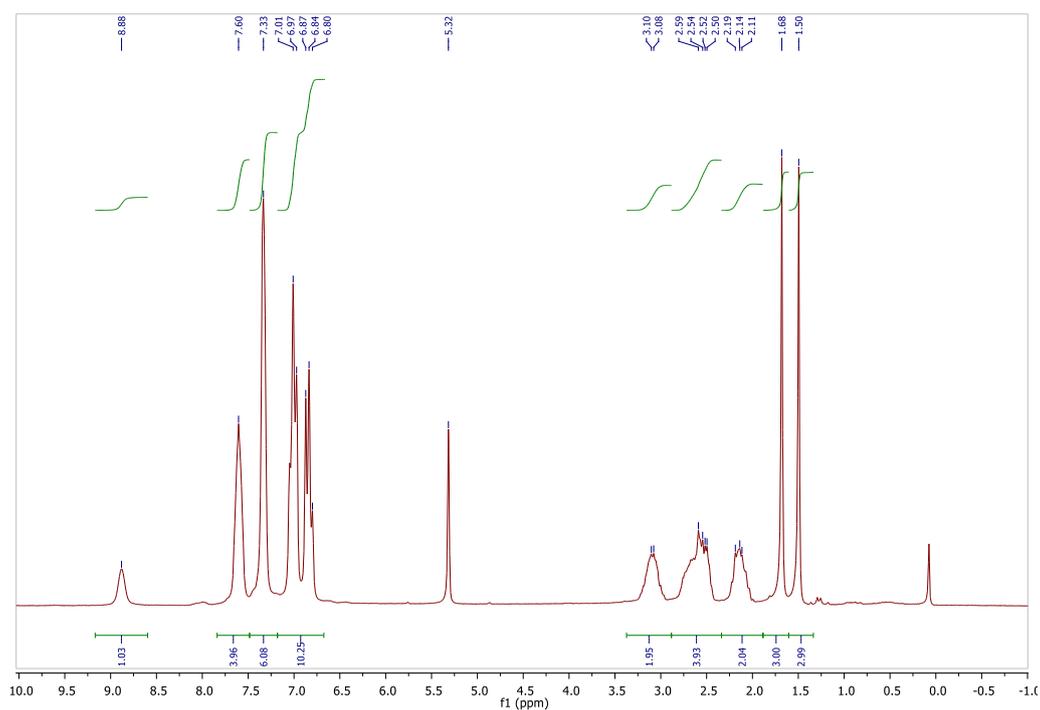


Figure VII-30: ^1H NMR spectrum of $\text{fac-}[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ in CD_2Cl_2 at $20\text{ }^\circ\text{C}$

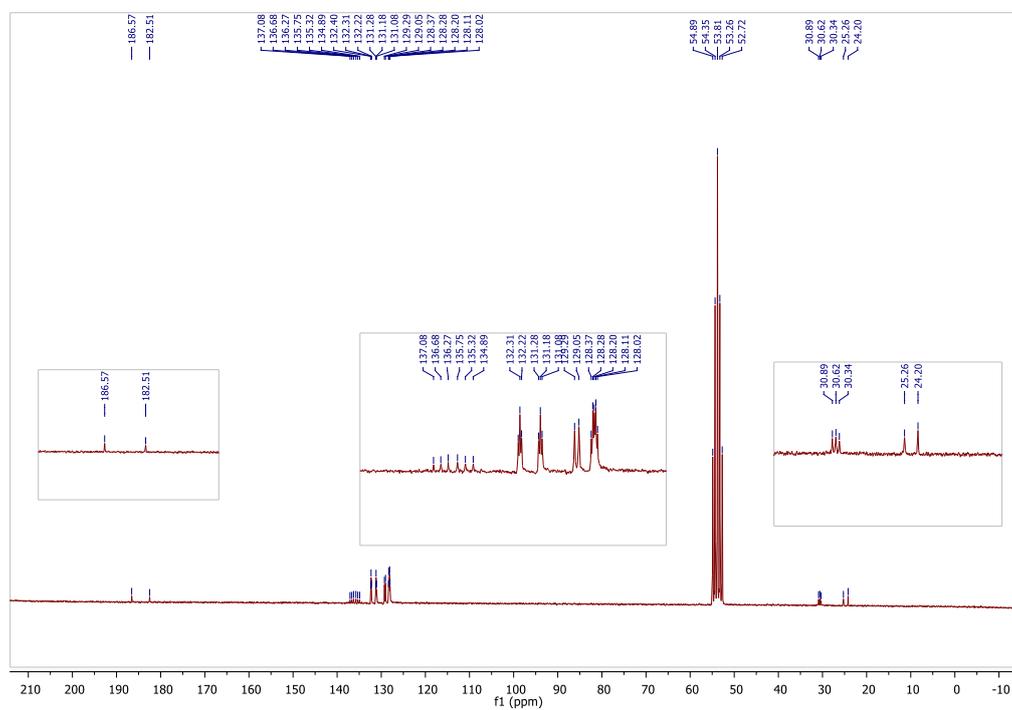


Figure VII-31: ^{13}C NMR spectrum of $\text{fac-}[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ in CD_2Cl_2 at $20\text{ }^\circ\text{C}$

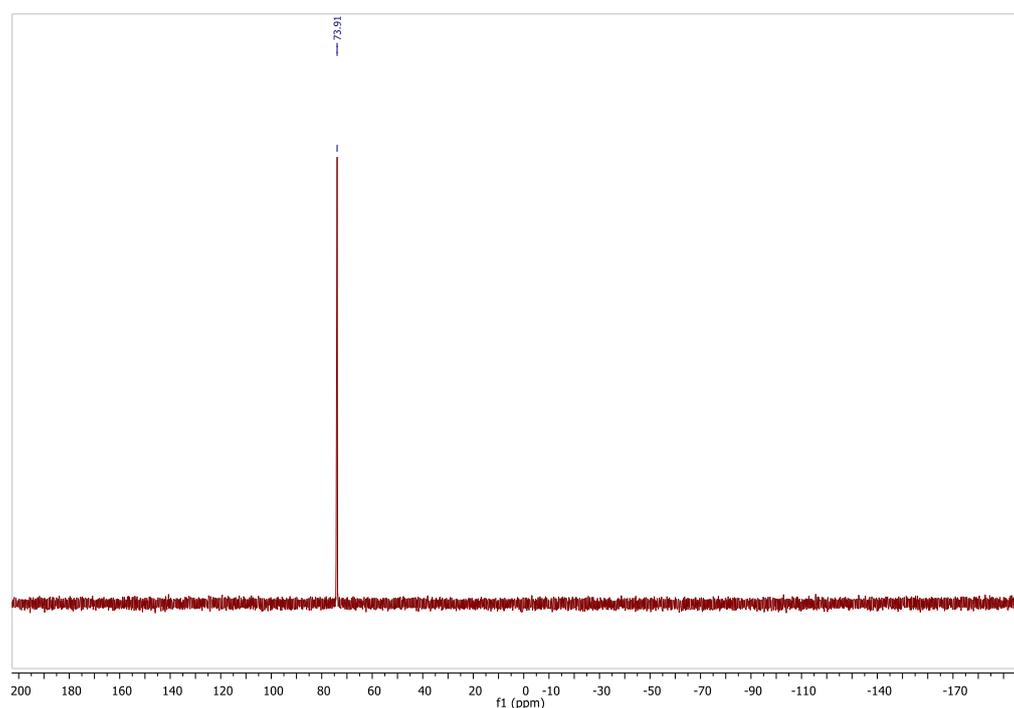


Figure VII-32: ^{31}P NMR spectrum of $\text{fac-}[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ in CD_2Cl_2 at $20\text{ }^\circ\text{C}$

Preparation of complex $[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\text{H})(\text{CO})(\text{mer-}\kappa^3\text{-PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ (6). In a glovebox, a 15-mL Schlenk flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with $\text{fac-}[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ (5) (109 mg, 0.17 mmol, 1 equiv.) and 4 mL of anhydrous toluene. To the resulting yellow suspension, Et_3SiOCHO (115 μL , 0.68 mmol, 4 equiv) was added in one portion with a syringe. The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed into an oil bath ($110\text{ }^\circ\text{C}$, oil temperature) for 2 h. The homogeneous orange reaction mixture was then cooled down to RT and the volume of solvent was reduced to *ca.* 1 mL under reduced pressure. Pentane (2 mL) was then added resulting in the formation of a tan precipitate, which was recovered by filtration and washed with pentane ($2 \times 2\text{ mL}$). The resulting solid was dried under high vacuum to give $[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\text{H})(\text{CO})(\text{mer-}\kappa^3\text{-PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ (6) (66 mg, 65 %) as an off-white powder.

Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow cooling of a saturated solution of **6** in toluene.

^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) δ 10.08 (m, NH), 7.90 – 7.77 (m, 8H), 6.95 – 7.18 (m, 12H), 2.82 – 2.60 (m, 4H), 2.50 – 2.42 (m, 2H), 2.15 – 1.85 (m, 5H), -16.36 (t, 1H, $J = 6.8\text{ Hz}$)

^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6) δ 206.08 (t, $J = 12.2$ Hz, CO), 181.78 (s, Ac), 137.71 (t, $J = 22.8$ Hz), 135.53 (t, $J = 20.0$ Hz), 133.52 (t, $J = 6.7$ Hz), 133.02 (t, $J = 6.8$ Hz), 129.94 (d, $J = 3.2$ Hz), 52.46 (t, $J = 5.5$ Hz), 32.47 (t, $J = 11.1$ Hz), 26.08 (s, Ac).

^{31}P NMR (81 MHz, C_6D_6) δ 58.8.

Elemental Analysis: calcd (%) for $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Ru}$ ($630.6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 59.04, H 5.27, N 2.22 found: C 58.67, H 5.17, N 2.42.

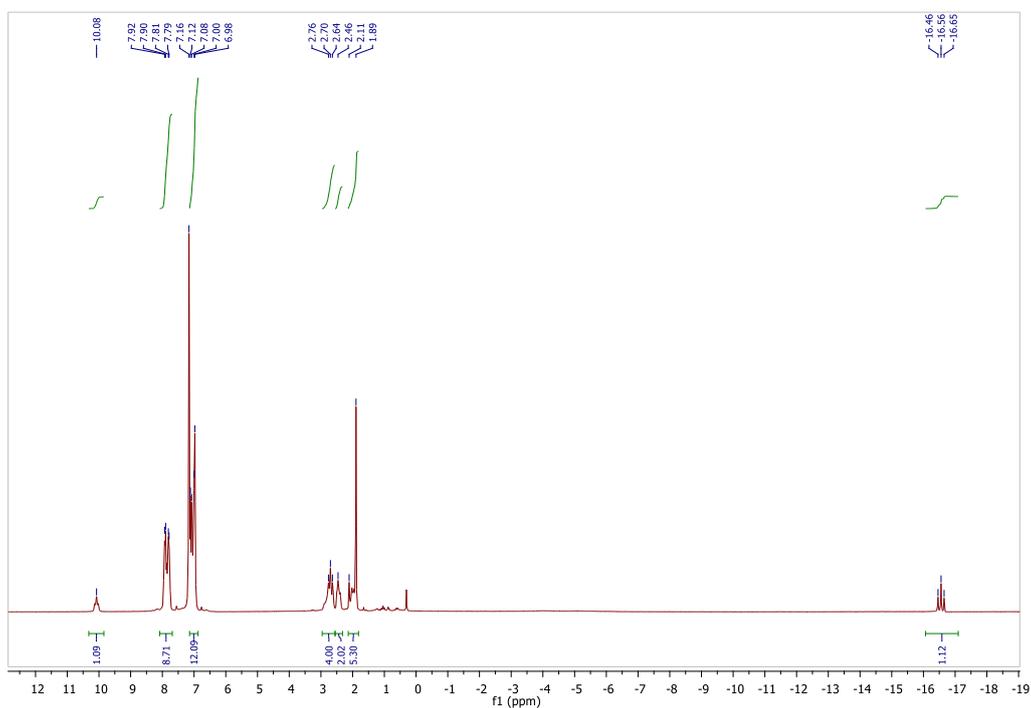


Figure VII-33: ^1H NMR spectrum of $[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\text{H})(\text{CO})(\text{mer-}\kappa^3\text{-PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ in C_6D_6 at 20°C

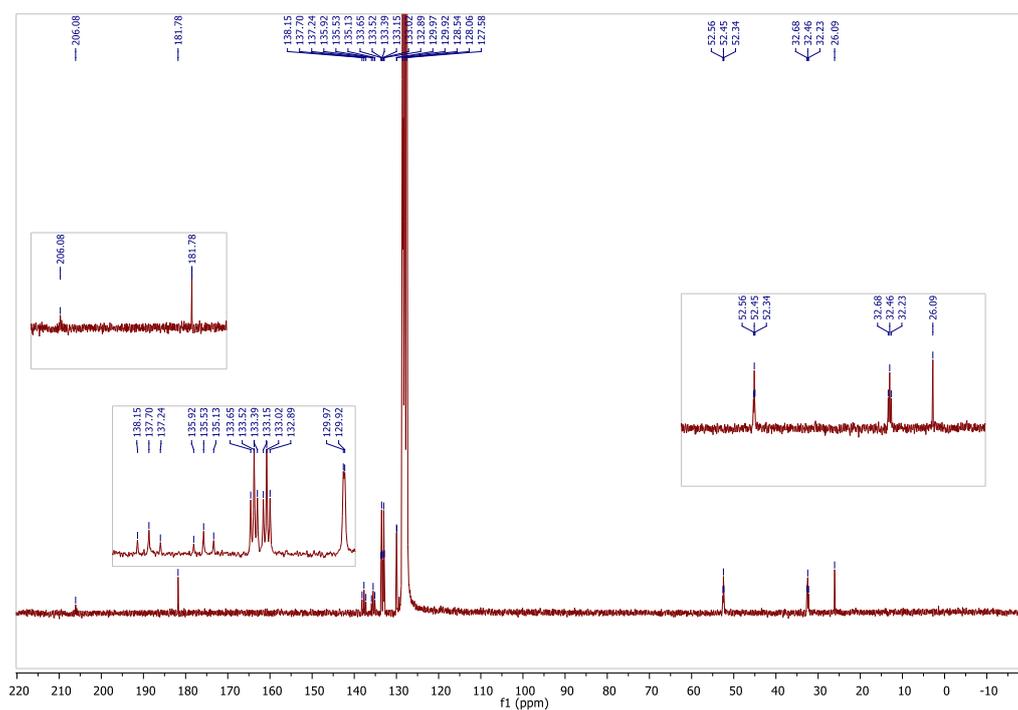


Figure VII-34: ^{13}C NMR spectrum of $[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\text{H})(\text{CO})(\text{mer-}\kappa^3\text{-PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ in C_6D_6 at $20\text{ }^\circ\text{C}$

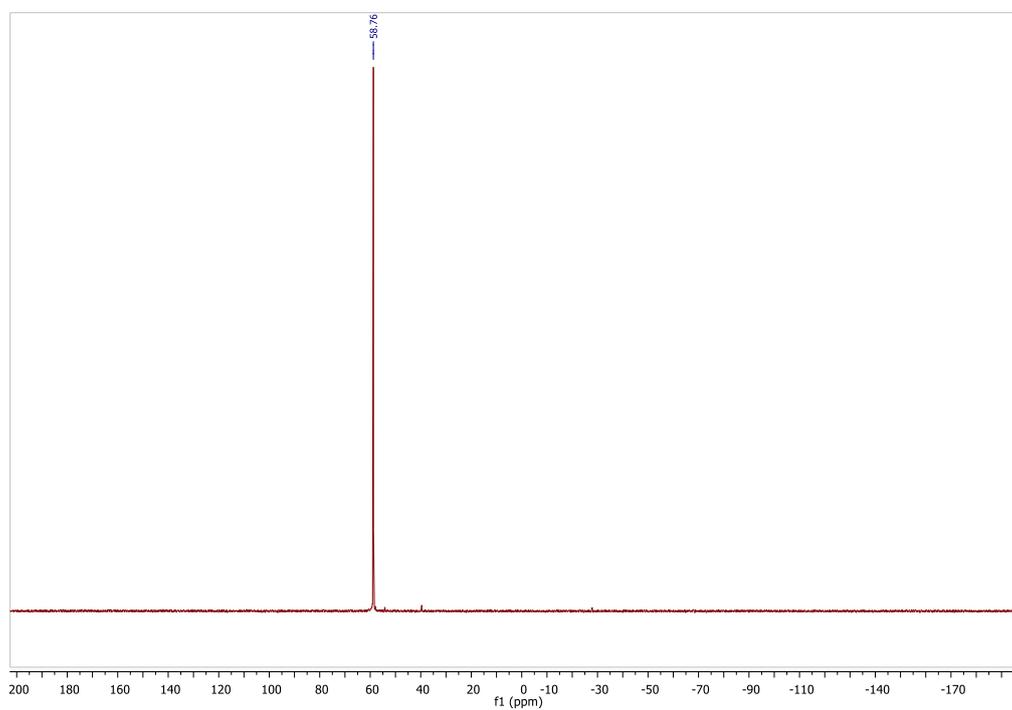


Figure VII-35: ^{31}P NMR spectrum of $[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\text{H})(\text{CO})(\text{mer-}\kappa^3\text{-PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ in C_6D_6 at $20\text{ }^\circ\text{C}$

Preparation of complex [Ru(H)(CO)₂(mer-κ³-PN^HP^{Ph})⁺,AcO⁻] (7). In a glovebox, a 10-mL Schlenk flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with [Ru(η¹-OAc)(H)(CO)(mer-κ³-PN^HP^{Ph})] (6) (M= 630 g/mol, 53 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.) and 2 mL of anhydrous toluene. The Schlenk was then sealed, brought out of the glovebox and degassed three times. An one atmosphere of CO was added and the shlenk was immersed into an oil bath (110 °C, oil temperature) for 1 h and stirring 5 days at RT. The volume of solvent was reduced to *ca.* 1 mL under reduced pressure. Pentane (2 mL) was then added resulting in the formation of a tan precipitate, which was recovered by filtration and washed with pentane (2 × 2 mL). The resulting solid was dried under high vacuum to give [Ru(H)(CO)₂(mer-κ³-PN^HP^{Ph})⁺, AcO⁻]. (M= 658.6 g/mol) (7) (27 mg, 54 %) as a yellow powder.

Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow cooling of a saturated solution of 7 in benzene.

¹H NMR (200 MHz, C₆D₆) δ 11.27 (m, NH), 7.90 – 7.77 (m, 8H), 7.13 – 6.97 (m, 10H), 6.97 – 6.84 (m, 2H), 4.30 – 4.03 (m, 2H), 4.50 – 4.11 (m, 2H), 2.60 (s, 3H), 2.44 – 2.24 (m, 2H), 1.95 – 1.67 (m, 2H), -6.27 (m, 1H)

¹³C NMR (50 MHz, C₆D₆) δ 200.96 (m), 192.72 (s), 177.34 (s), 137.22 – 133.41 (m), 134.50 (t, *J* = 4.7 Hz), 131.57 (t, *J* = 4.7 Hz), 131.04 (s), 130.26 (s), 129.19 – 128.70 (m), 54.27 (m), 32.85 (m), 26.40 (s).

³¹P NMR (81 MHz, C₆D₆) δ 60.62.

Elemental Analysis: calcd (%) for C₃₂H₃₃NO₄P₂Ru (658.6 g.mol⁻¹): C 58.36, H 5.05, N 2.13 found: C 58.55, H 5.15, N 2.12.

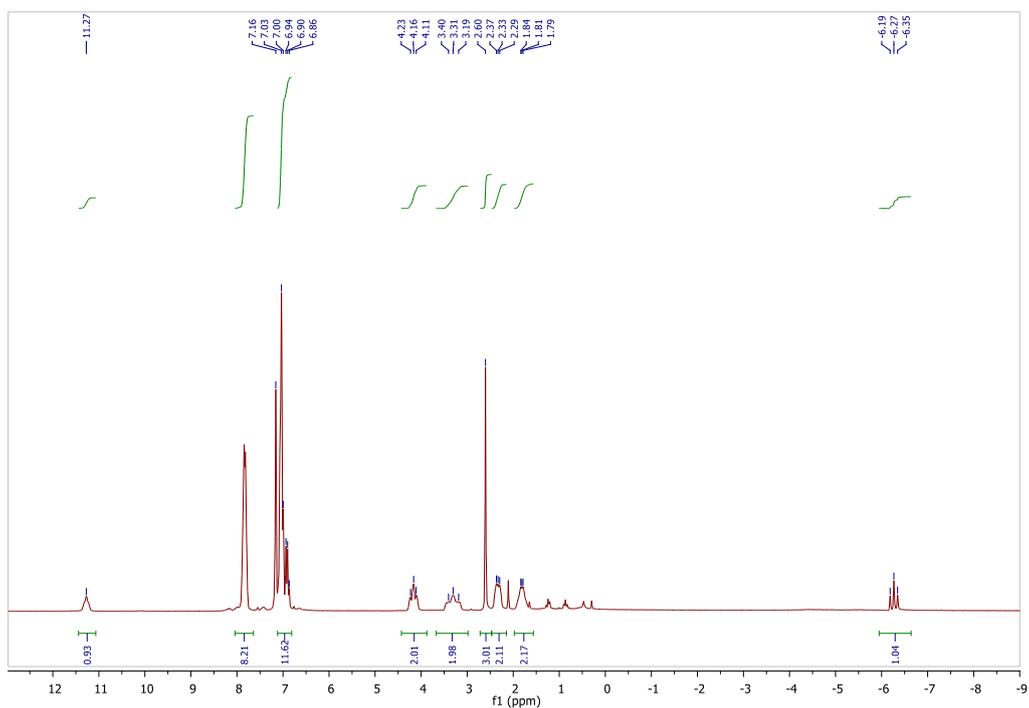


Figure VII-36: ^1H NMR spectrum of $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})_2(\text{mer-}\kappa^3\text{-PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]^+, \text{AcO}^-$ in C_6D_6 at 20°C

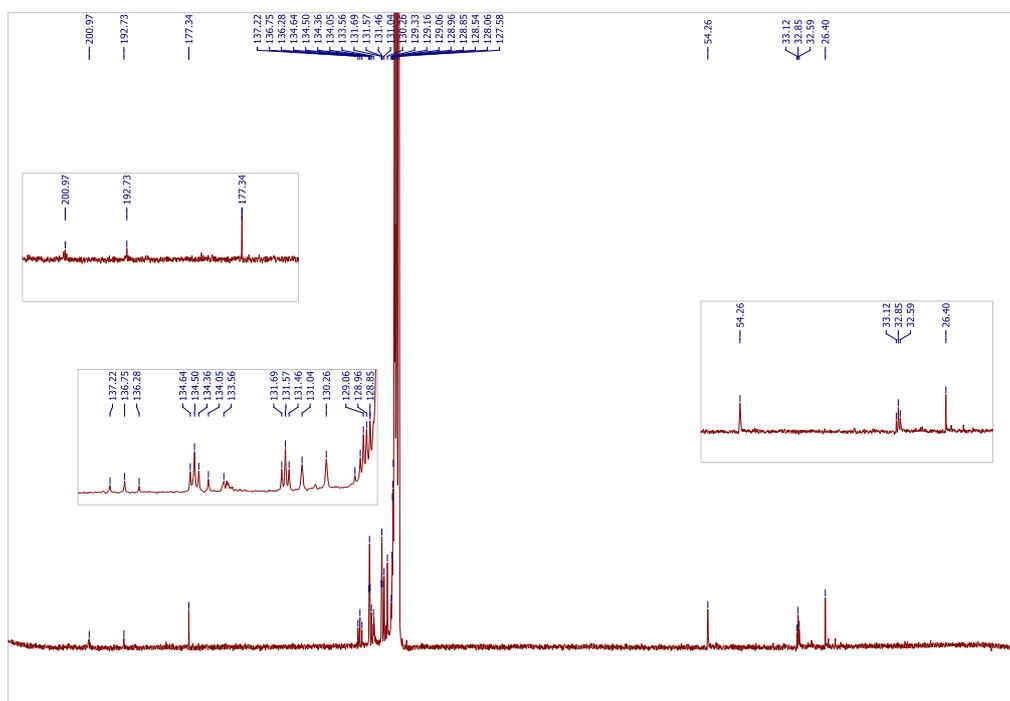


Figure VII-37: ^{13}C NMR spectrum of $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})_2(\text{mer-}\kappa^3\text{-PN}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})]^+, \text{AcO}^-$ in C_6D_6 at 20°C

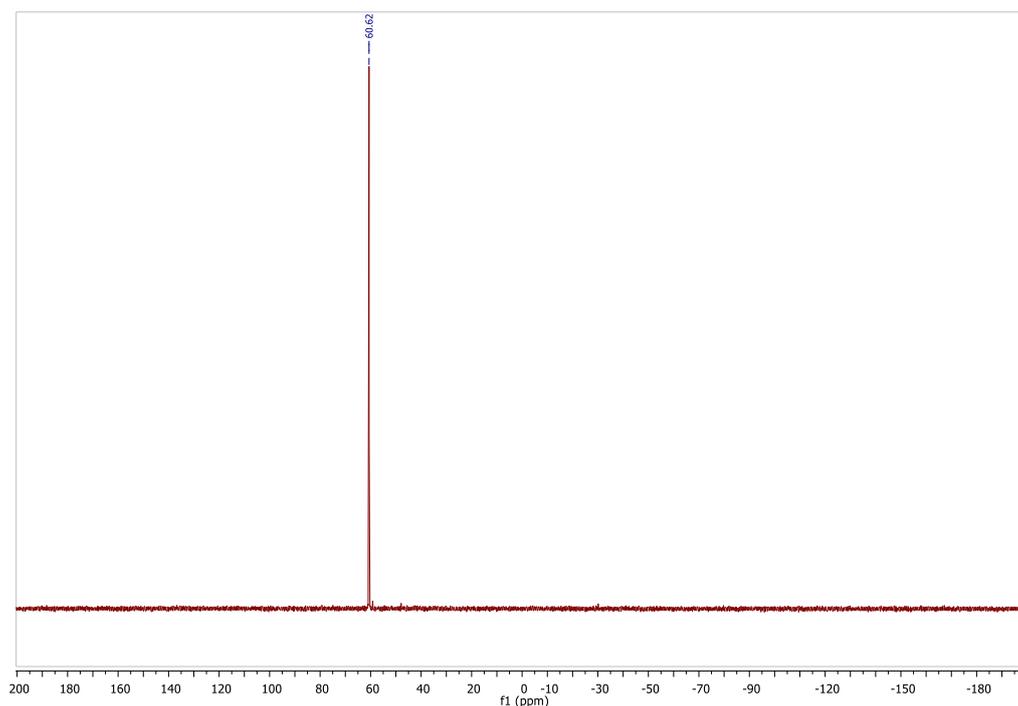


Figure VII-38: ^{31}P NMR spectrum of $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})_2(\text{mer-}\kappa^3\text{-PN}^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})^+, \text{AcO}^-]$ in C_6D_6 at $20\text{ }^\circ\text{C}$

Preparation of complex $\text{fac-}[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-PN}^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})] \mathbf{5}^{\text{Me}}$. In a glovebox, a 100-mL round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with $[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\eta^6\text{-cymene})]^1$. (200 mg, 0.56 mmol, 1 equiv.) and 16 mL of anhydrous THF. To the resulting homogeneous orange solution, a solution of $\text{PN}^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}}$ (283 mg, $M = 455\text{ g/mol}$, 0.62 mmol (90% pur), 1.01 equiv) in THF (4 mL) was added in one portion with a syringe.

The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed into an oil bath ($110\text{ }^\circ\text{C}$, oil temperature) for 2 h. After that time, the reaction mixture was cooled down to RT and the volatiles were removed under reduced pressure to afford a crude yellow solid. The latter was suspended in cold Et_2O ($-20\text{ }^\circ\text{C}$, *ca.* 15 mL), filtered over a Büchner funnel and washed with cold Et_2O ($2 \times 5\text{ mL}$).

The resulting solid was dried under vacuum to give $\text{fac-}[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-PN}^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})] \mathbf{(5}^{\text{Me}})$ (260 mg, $M = 674\text{ g/mol}$, 70 %) as a yellow powder.

Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow cooling of a saturated solution of $\mathbf{5}^{\text{Me}}$ in benzene.

^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.00 – 7.82 (m, 4H), 7.44 – 7.25 (m, 6H), 7.23 – 7.07 (m, 4H), 7.07 – 6.93 (m, 2H), 6.90 – 6.72 (m, 4H), 2.89 – 2.50 (m, 7H), 2.86 – 2.37 (m, 4H), 2.50 – 2.21 (m, 4H), 2.07 (s, 3H), 1.97 (s, 3H).

^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2) δ 187.97 (s), 178.41 (s), 137.74 – 134.28 (m), 133.26 (t, $J = 4.7$ Hz), 131.61 (t, $J = 4.7$ Hz), 129.21 (d, $J = 12.1$ Hz), 127.95 (m), 63.58 (s), 51.76 (s), 31.59 – 31.05 (m), 25.52 (s), 24.43 (s).

^{31}P NMR (81 MHz, C_6D_6) δ 66.48.

Elemental Analysis: calcd (%) for $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Ru}$ ($674.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 58.75, H 5.53, N 2.08 found: C 59.26, H 5.40, N 1.99.

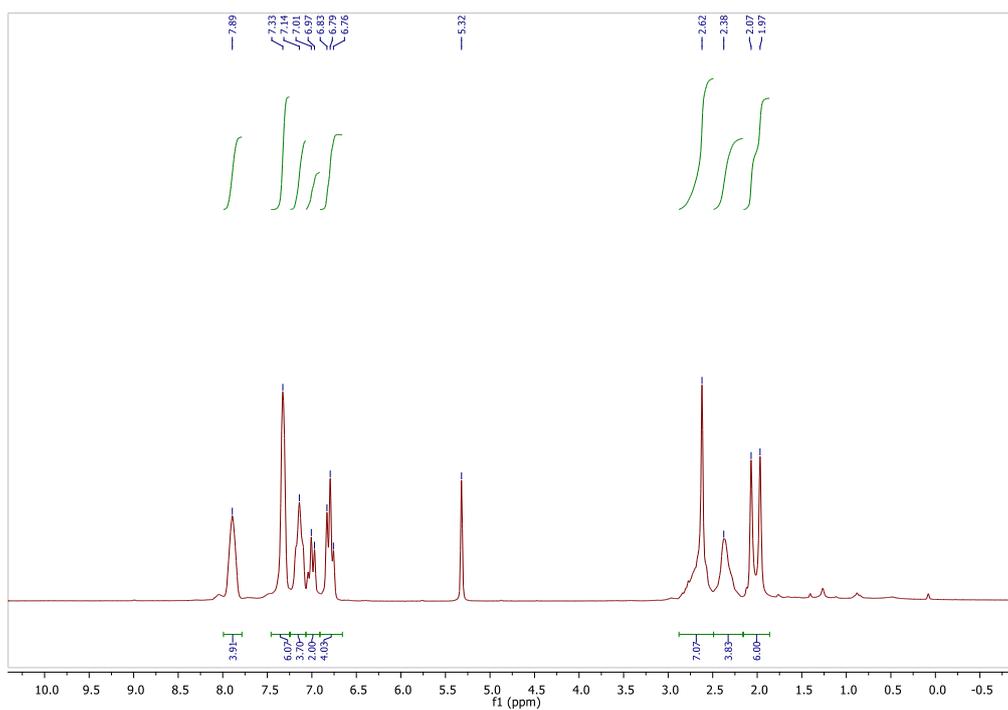


Figure VII-39: ^1H NMR spectrum of $\text{fac-}[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-PN}^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ in CD_2Cl_2 at 20°C

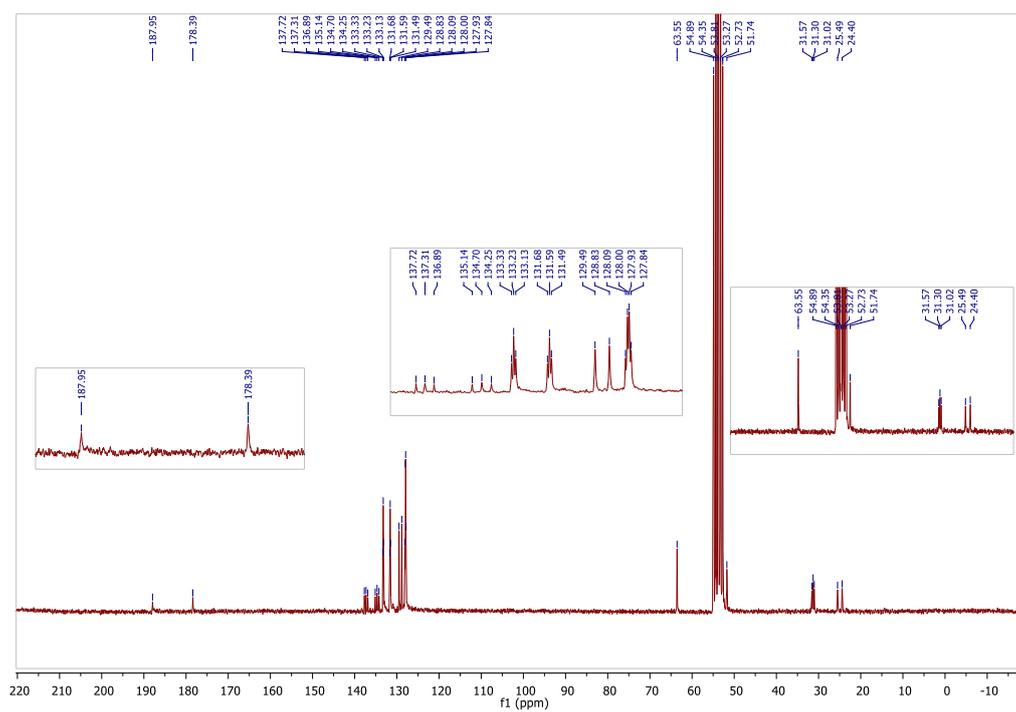


Figure VII-40: ^{13}C NMR spectrum of $\text{fac-}[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-PN}^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ in CD_2Cl_2 at $20\text{ }^\circ\text{C}$

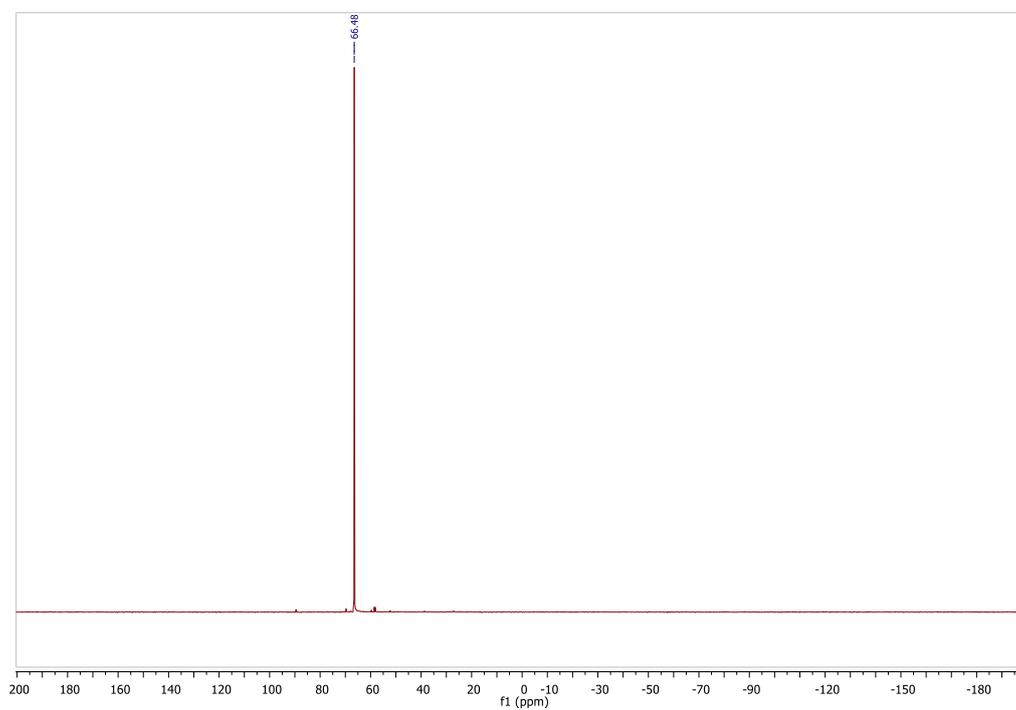


Figure VII-41: ^{31}P NMR spectrum of $\text{fac-}[\text{Ru}(\eta^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})(\kappa^3\text{-PN}^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ in C_6D_6 at $20\text{ }^\circ\text{C}$

2.8. Recyclability of hexamethyldisiloxane in silyl formate

1. Direct silylation of formic acid

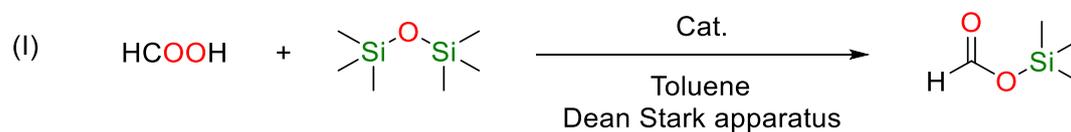


Table VII-10 Direct silylation of formic acid.

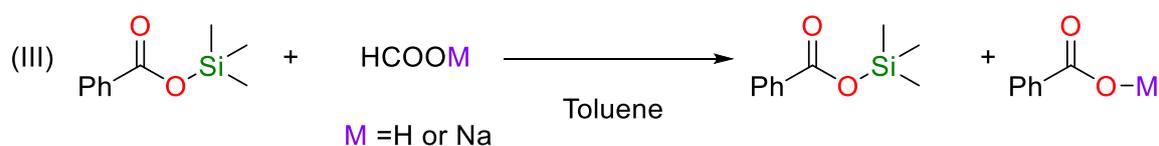
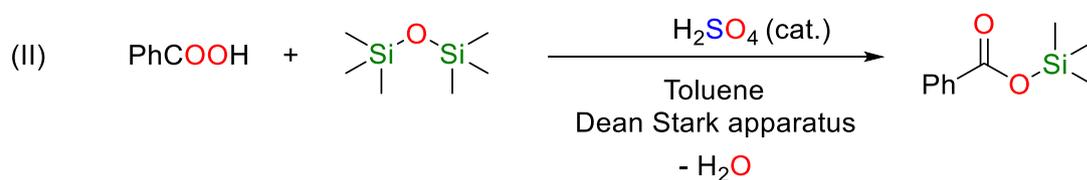
Entry	Cat. (10 mol%)	T	t (h)	Yield (%)
1	H ₂ SO ₄	Reflux of toluene	2.5	< 1
2	p-Toluenesulfonic acid	Reflux of toluene	2.5	< 1

(I) Direct silylation of formic acid

In a 250 mL round-bottomed flask equipped with a Dean-Stark apparatus was charged with 60 mL of degassed toluene and hexamethyldisiloxane (20 mL, 94 mmol). The catalyst was added to the resulting homogeneous colorless solution.

The flask was heated to obtain a good reflux of the toluene. After 20 h, an aliquot of the reaction mixture was taken to check the conversion by ¹H NMR.

2. Silylation thanks to trimethylsilyl benzoate as silylated intermediate



(II) Formation of the trimethylsilyl benzoate with the hexamethyldisiloxane has previously been reported^[17]

Max yield observed : 70 % with (TMS)₂SO₄ as impurity in all batches.

(III) Trimethylsilyl group exchange reaction between trimethylsilyl benzoate and formic acid or formate: In a glovebox, a J. Young NMR tube was charged with trimethylsilyl benzoate resulting from reaction (II) (20 µL, 0.08 mmol) and 600 µL of C₆D₆. To the resulting homogeneous colorless solution, HCOOH (9 µL, 2.5 éq, 0.20 mmol) or HCOONa (14 mg, 2.5 éq, 0.20 mmol) was added in one portion.

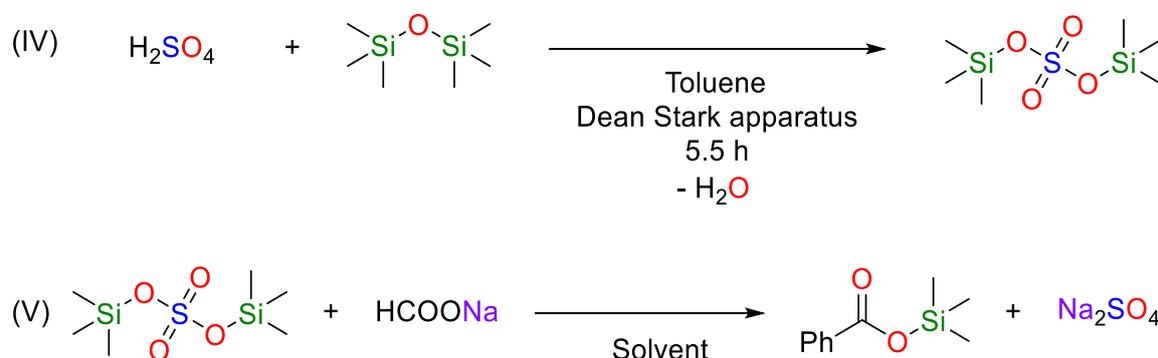
The tube was then sealed, brought out of the glovebox and the exchange was followed by ¹H NMR.

Table VII-11 Réaction (III).

Entry	HCOOM	T	t (h)	Yield (%)
1	HCOOH	RT	2	85
2	HCOONa	40 °C	20	80

In the case of HCOOH, the silyl formate was recovered with starting material HCOOH and solvent due to difficulties in separating HCOOH and silyl formate. In the case of HCOONa, the silyl formate was recovered in the solvent.

3. Silylation thanks to bis(trimethylsilyl) sulfate as silylated intermediate



(IV) Formation of the bis(trimethylsilyl) sulfate with the hexamethyldisiloxane : In a 250-mL round-bottomed flask equipped with a Dean-Stark apparatus was charged with 60 mL of degassed toluene and hexamethyldisiloxane (20 mL, 94 mmol). To the resulting homogeneous colorless solution H_2SO_4 (5 mL, 94 mmol) was added in one portion with a syringe. The flask was heated to obtain a good reflux of the toluene for 5.5 h. After that time, an aliquot of the reaction mixture was taken to check the total conversion. The volatiles were evaporated under reduced vacuum and controlled atmosphere to obtain a thick oil. In a glovebox, 50 mL of diethyl ether were added to the resulting oil and once again the solvent was evaporated to obtain a colorless deliquescent solid $(\text{TMS})_2\text{SO}_4$ (**8**) (20,2 g, 89 %).

Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow cooling of a pure solution of $(\text{TMS})_2\text{SO}_4$ (**8**).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, C_6D_6) δ 0.18 (s, 18H)

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, C_6D_6) δ -0.30 (s).

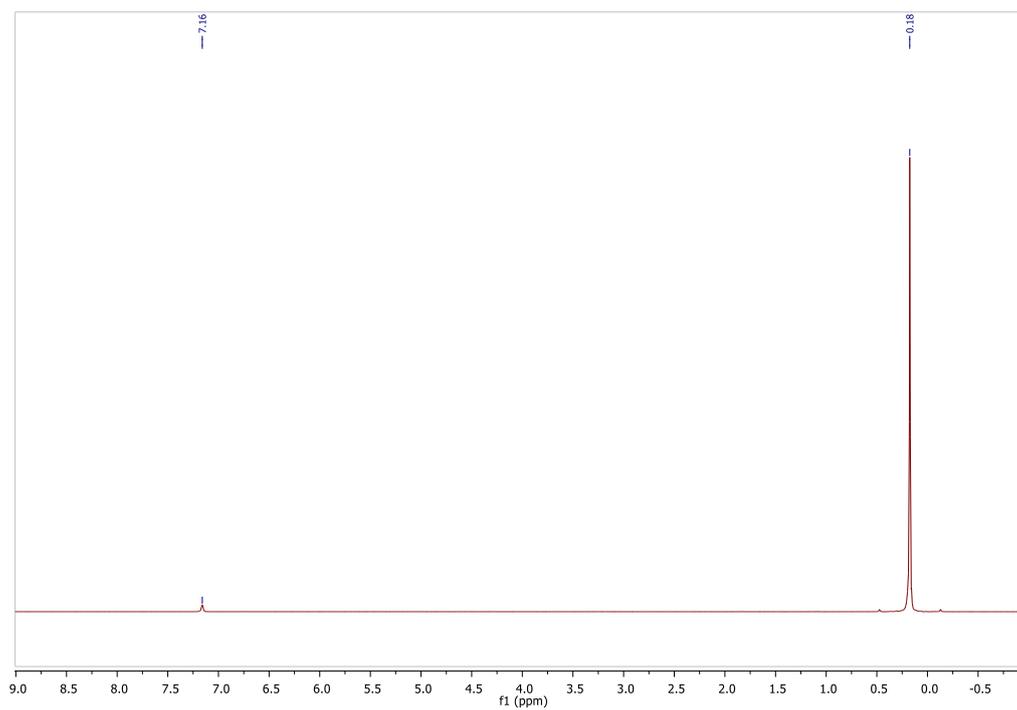


Figure VII-42: ^1H NMR spectrum of $(\text{TMS})_2\text{SO}_4$ in C_6D_6 at $20\text{ }^\circ\text{C}$

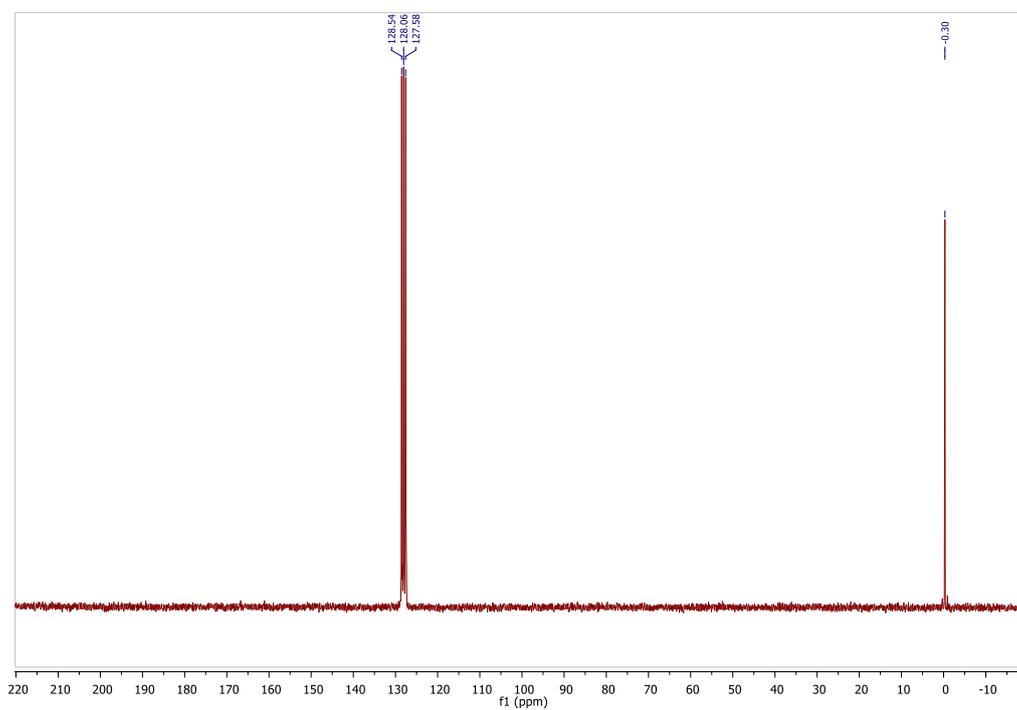


Figure VII-43: ^{13}C NMR spectrum of $(\text{TMS})_2\text{SO}_4$ in C_6D_6 at $20\text{ }^\circ\text{C}$

(V-C₆D₆) Trimethylsilyl group exchange reaction between (TMS)₂SO₄ and sodium formate using aromatic solvent (NMR scale) : In a glovebox, a J. Young NMR tube was charged with (TMS)₂SO₄ (24 mg, 0.10 mmol) and 400 μL of anhydrous C₆D₆. To the resulting homogeneous colorless solution, HCOONa (15 mg, 2,2 éq, 0.22 mmol) was added in one portion. The tube was then sealed, brought out of the glovebox and immersed into an oil bath (80 °C, oil temperature) for 48 h. The reaction progress was monitored using ¹H NMR spectroscopy, indicating a quantitative exchange.

Note: The reaction is very slow due to the solubility of HCOONa in solvents such as benzene or toluene.

(V-Et₂O) Trimethylsilyl group exchange reaction between (TMS)₂SO₄ and sodium formate using Et₂O as solvent : In a glovebox, a 250 mL round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with (TMS)₂SO₄ (19,2 g, 82 mmol) and 100 mL of anhydrous Et₂O. To the resulting homogeneous colorless solution, HCOONa (12.3 g, 2,2 éq, 180 mmol) was added in one portion. The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed into an oil bath (40 °C, oil temperature) for 20 h. After that time, an aliquot of the reaction mixture was taken to check the total conversion. The separation of silyl formate and solvent from the solid is carried out through a straightforward distillation that leaves the solid residue alone. Et₂O was removed from the distillate under reduced pressure maintaining the mixture temperature at -20 C.

(11,2 g, yield: 58%, NMR purity > 95%)

TMSOCHO (8) :

¹H NMR (200 MHz, C₆D₆) δ 7.75 (s, 1H), 0.15 (s, 9H)

¹³C NMR (50 MHz, C₆D₆) δ 160,7 (s), -0,4 (s)

Note: The modest yield in this case is due to loss during the removal of the Et₂O.

Yield of the total process (IV) + (V-Et₂O): 51%.

(V-Bu₂O) Trimethylsilyl group exchange reaction between (TMS)₂SO₄ and sodium formate using Bu₂O as solvent : In a glovebox, a 100-mL round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a J-Young valve was charged with (TMS)₂SO₄ (20,2 g, 84 mmol) and 70 mL of anhydrous Bu₂O. To the resulting homogeneous colorless solution, NaOCHO (12.3 g, 2,2 éq, 185 mmol) was added in one portion. The flask was then sealed, brought out of the glovebox and immersed into an oil bath (80 °C, oil temperature) for 20 h. After that time, an aliquot of the reaction mixture was taken to check the total conversion. The TMSOCHO was distilled with a fractionated distillation apparatus: one fraction was obtained, 18 mL with 130 mmol of TMSOCHO and 10 mmol of Bu₂O: purity 92% in TMSOCHO.

130 mmol of TMSOCHO in two fractions, 70% yield.

Yield of the total process (IV) + (V-Bu₂O): 62%.

Impurity, Bu₂O:

¹H NMR (200 MHz, C₆D₆) δ 3.26 (t, 2H), 1.60 - 1.41 (m, 2H), 1.41 - 1.24 (m, 2H), 3.00 (t, 2H)

¹³C NMR (50 MHz, C₆D₆) δ 70,7 (s), 32,4 (s), 19,8 (s), 14,2 (s).

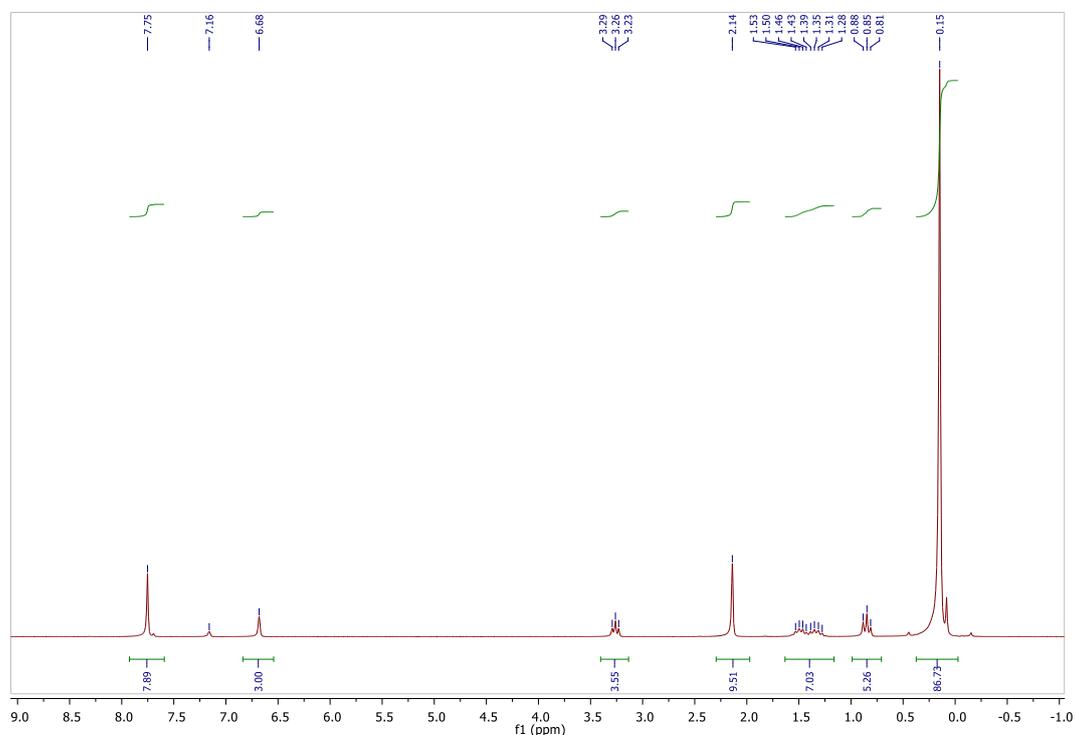


Figure VII-44: ¹H NMR spectrum of 100 μL of TMSOCHO product of (IV-Bu₂O) in C₆D₆ at 20 °C with 10 μL of mesitylene as internal standard

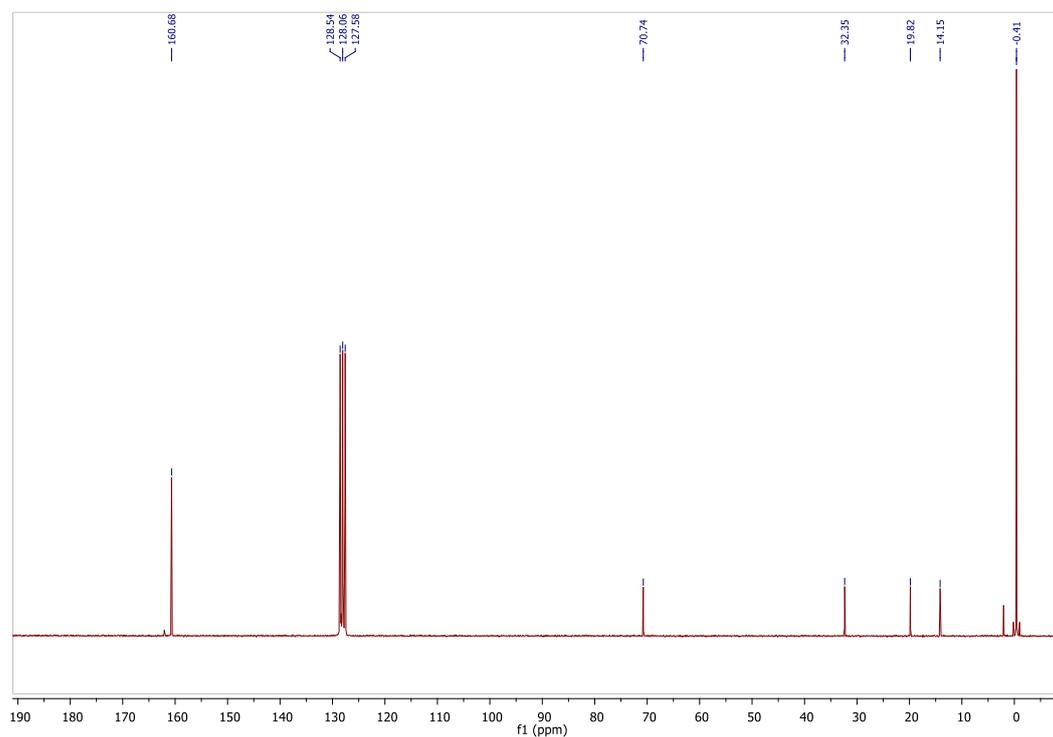


Figure VII-45: ^{13}C NMR spectrum of TMSOCHO product of (IV-Bu₂O) in C₆D₆ at 20 °C

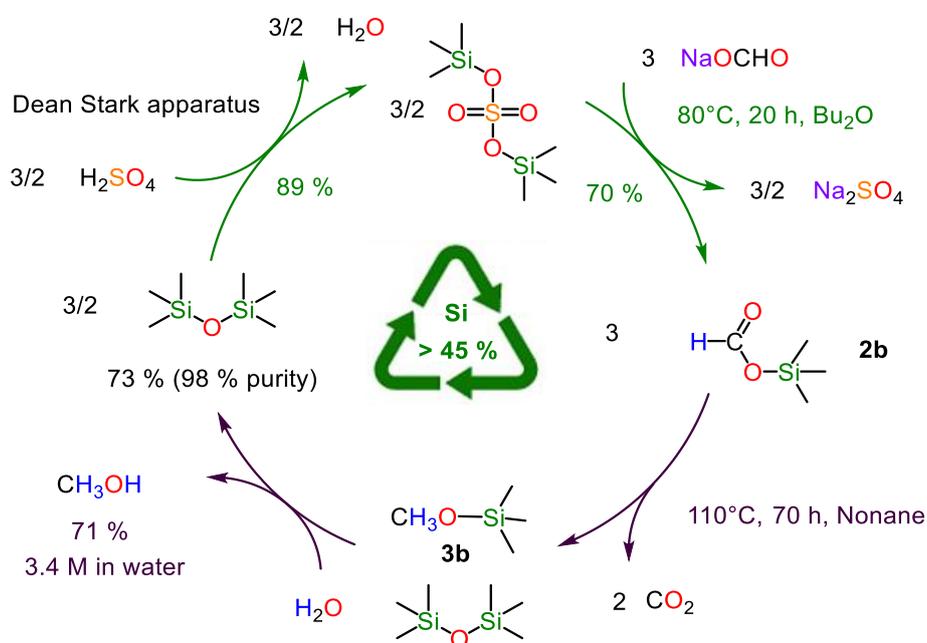


Figure VII-46: General process of recycling silicon in the case of dismutation

2.9. Crystallography

The data were collected at 150(2) K (**5**, **6** and **7**·2C₆H₆) or 100(2) K (**5**^{Me} and **8**) on a Nonius Kappa-CCD area detector diffractometer^[18] using graphite-monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The crystals were introduced into glass capillaries with a protective coating of Paratone-N oil (Hampton Research), except for those of **8**, which were highly unstable under ambient conditions and for which a suitable specimen had to be retrieved very quickly from a batch protected by cooled perfluoropolyether RS3000 oil (Riedel-de-Haën). The unit cell parameters were determined from ten frames, then refined on all data. The data (combinations of φ - and ω -scans with a minimum redundancy of at least 4 for 90% of the reflections) were processed with HKL2000.^[19] Absorption effects were corrected empirically with the program SCALEPACK.^[20] The structures were solved by intrinsic phasing with SHELXT^[20] and refined by full-matrix least-squares on F^2 with SHELXL-2014.^[21] All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms bound to ruthenium cations or to nitrogen atoms were found on difference Fourier maps and were fully refined (except for those in **6**, for which only the positional parameters of the hydride proton were refined); the carbon-bound hydrogen atoms were introduced at calculated positions and were treated as riding atoms with an isotropic displacement parameter equal to 1.2 times that of the parent atom (1.5 for CH₃, with optimized geometry). Large voids in the lattice of **5** indicate the presence of unresolved solvent molecules, and the contribution of this disordered solvent was taken into account by using the PLATON/SQUEEZE software.^[22] In compound **6**, the coordinated acetate anion and the chloride counterion are disordered over the same site; their occupancies were refined to values close to 0.9 and 0.1, respectively, and then fixed to these values in the last refinement cycles. The value of 0.47(7) for the refined Flack parameter of compound **6** is indicative of racemic twinning, while that of -0.05(5) for that of compound **5**^{Me} is indicative of a pure enantiomorph. Two-component twinning of the crystals of compound **8** was detected with the software TwinRotMat implemented in PLATON,^[23] and taken into account in the refinement. The molecular plots were drawn with ORTEP-3.^[24]

Table VII-12 Crystal data and structure refinement details.

	8	5 ^{Me}	7·2C ₆ H ₆	6	5
chemical formula	C ₆ H ₁₈ O ₄ SSi ₂	C ₃₃ H ₃₇ NO ₄ P ₂ Ru	C ₄₄ H ₄₅ NO ₄ P ₂ Ru	C _{30.8} H _{32.7} Cl _{0.1} NO _{2.8} P ₂ Ru	C ₃ H ₃₅ NO ₄ P ₂ Ru
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	242.44	674.64	814.82	628.23	660.62
crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic
space group	<i>C2/c</i>	<i>P2₁2₁2</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> (Å)	20.9698(6)	17.0796(6)	15.7186(8)	9.2965(3)	23.8130(7)
<i>b</i> (Å)	20.9665(7)	20.7271(13)	12.6745(4)	16.3713(9)	26.3176(13)
<i>c</i> (Å)	12.7664(4)	8.3764(5)	20.8465(10)	18.9087(10)	11.0564(5)
β (°)	112.791(2)		108.094(3)		
<i>V</i> (Å ³)	5174.7(3)	2965.3(3)	3947.8(3)	2877.8(2)	6929.1(5)
<i>Z</i>	16	4	4	4	8
<i>D</i> _{calcd} (g cm ⁻³)	1.245	1.511	1.371	1.450	1.267
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0.421	0.676	0.521	0.697	0.577
<i>F</i> (000)	2080	1392	1688	1290	2720
reflections collected	65459	81370	136734	89802	160099
independent reflections	4912	5627	7499	5454	6577
“observed” reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3349	5012	6428	5154	5183
<i>R</i> _{int}	0.061	0.031	0.049	0.024	0.026
parameters refined	237	374	478	357	367
<i>R</i> 1 ^a	0.066	0.038	0.030	0.046	0.045
w <i>R</i> 2 ^b	0.192	0.106	0.077	0.122	0.123
<i>S</i>	1.034	1.041	1.051	1.200	1.049
$\Delta\rho$ _{min} (e Å ⁻³)	-0.48	-0.72	-0.70	-0.52	-0.44
$\Delta\rho$ _{max} (e Å ⁻³)	0.77	0.92	0.49	1.06	0.90

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

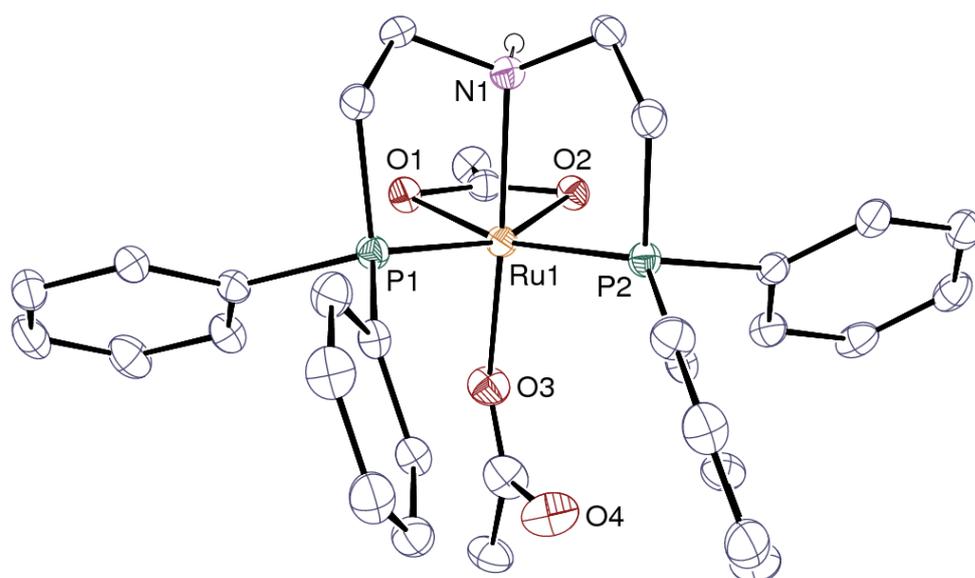


Figure VII-47: View of complex 5. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level and carbon-bound hydrogen atoms are omitted.

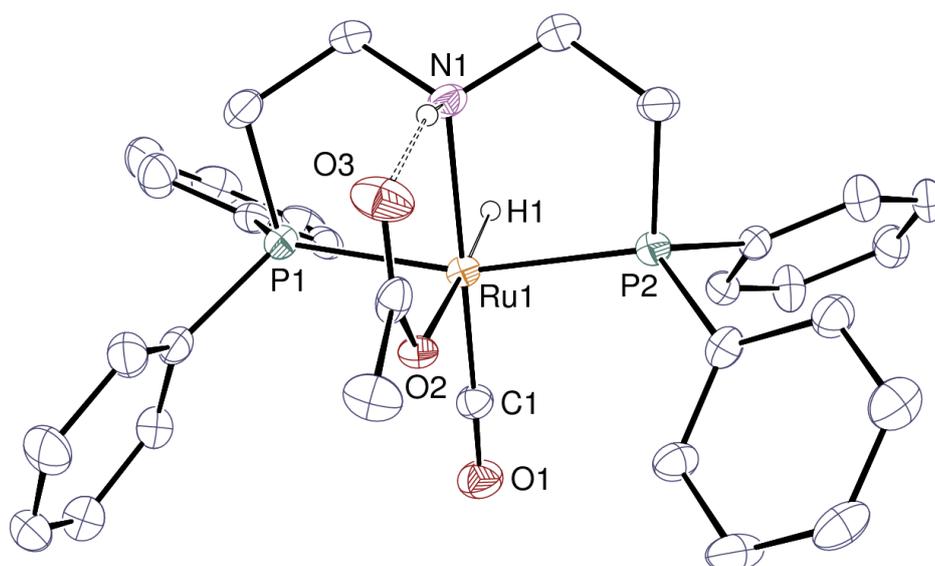


Figure VII-48: View of complex 6. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level and carbon-bound hydrogen atoms are omitted. The hydrogen bond is shown as a dashed line. The disordered chloride ion is not shown.

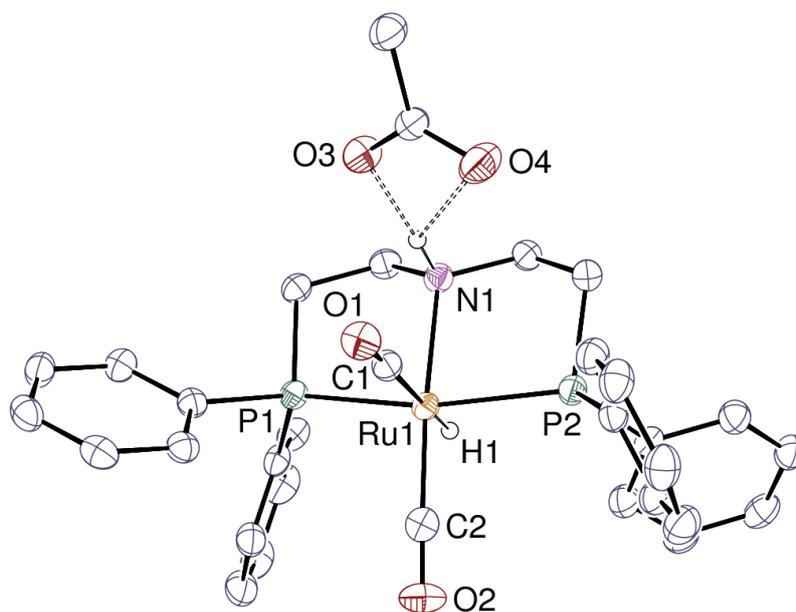


Figure VII-49: View of complex 7. Displacement ellipsoids are drawn at the 40% probability level. Solvent molecules and carbon-bound hydrogen atoms are omitted. Hydrogen bonds are shown as dashed lines.

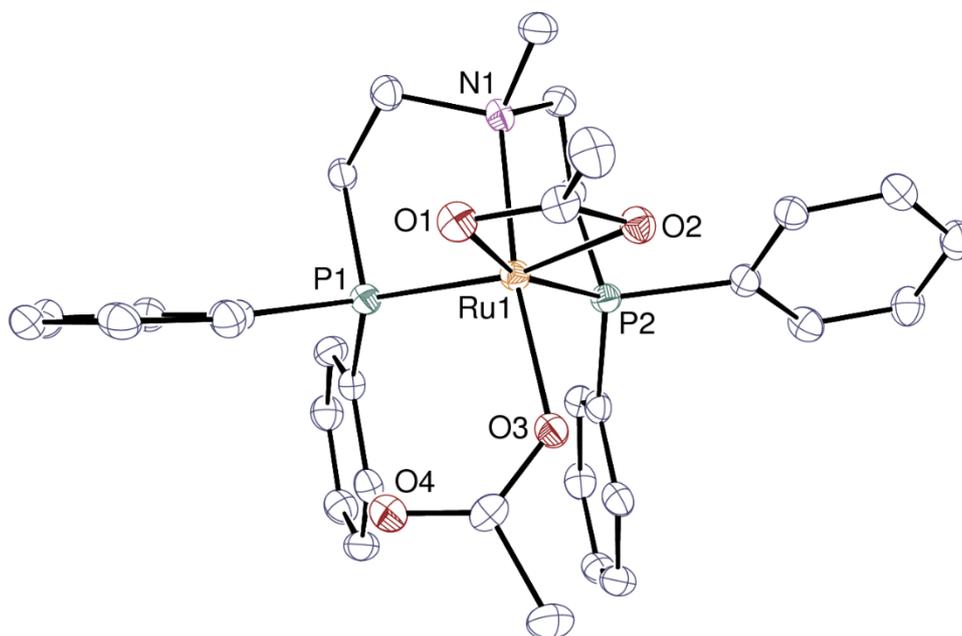


Figure VII-50: View of complex 5^{Me}. Displacement ellipsoids are drawn at the 40% probability level and hydrogen atoms are omitted.

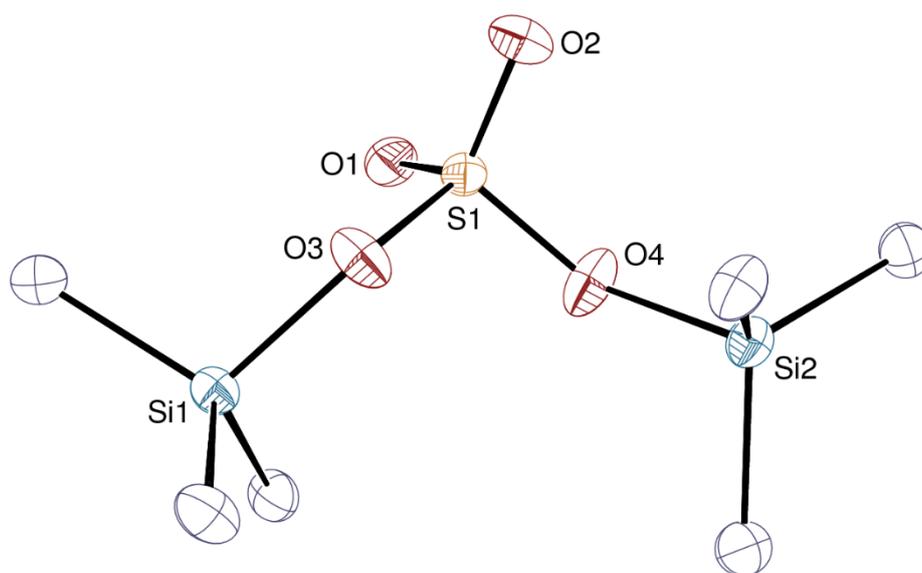


Figure VII-51: View of one of the three independent molecules in 8. Displacement ellipsoids are drawn at the 20% probability level and hydrogen atoms are omitted.

3. Supporting information for chapter IV

3.1. Experimental details

All reactions and manipulations in closed systems were performed in a recirculating mBraun LabMaster DP inert atmosphere (Ar) drybox. Glassware was dried overnight at 120°C or flame-dried before use. ^1H , ^{13}C NMR spectra were obtained using a Bruker Ascend 400 MHz. Chemical shifts for ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were referenced to solvent impurities. GC data were acquired with a Shimadzu GC-2010 gas chromatograph equipped with a TCD, using a 30 m Carboxen 1006 PLOT column ($T=35^\circ\text{C}$) and Helium as gas carrier. 4 Å molecular sieves (Aldrich) were dried under dynamic vacuum at 250 °C for 48 h prior to use. Solvents (d_7 -DMF, d_8 -TDF, C_6D_6 , CD_3CN , toluene) were thoroughly dried by standard methods, distilled immediately before use and stored over 4 Å molecular sieves. Methyl formate, ethyl formate, *n*butyl formate were obtained from Aldrich and used as received. Benzyl formate and all benzyl alcohols were obtained from Aldrich. Complexes **2** (chapitre III), **4**, **5**, **12** and PPN^{HP} ligand was prepared according to a reported procedure.^[25] Complexes Ru-Macho, $\text{Fe}(\text{OAc})_2$, $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OAc})_2$, $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, phosphine ligands were obtained from Aldrich and used as received. The formate **13,14,15,16,17,18,19** were prepared from benzyl alcohols in presence of formic acid and a catalytic amount of HCl in toluene.

3.1.1. Procedure for the catalytic reaction of decomposition of formate

In a typical experiment, a J. Young NMR tube was charged with the catalyst (4.2 μmol , 3 mol%), the additive (4.2 μmol , 20 mol%) and 0.6 mL of solvent. Then the tube was charged with the internal standard (10 μL of mesitylene) and the formate (0.14 mmol). The tube was immediately sealed and placed in an oil bath preheated at 160 °C. The reaction progress was monitored using ^1H NMR spectroscopy over 3 days. The crude mixtures were analysed using ^1H , ^{13}C spectroscopy. Compounds were compared to previous literature reports.

3.1.2. Procedure for the synthesis of $\text{CH}_3\text{O}^{13}\text{CHO}$

A classical distillation set up was charged with the CH_3OH (300 μL , 7.4 mmol) and H^{13}COOH (750 μL , 20 mmol). The distillation flask was heated to permit the distillation of methyl formate ($\text{bp}_{\text{MeOCOH}} = 32\text{ }^\circ\text{C}$). The reaction was carried out for 2 h, giving $\text{CH}_3\text{O}^{13}\text{CHO}$ (yield 86 % and purity > 95 %).

3.1.3. Procedure for the synthesis of $^{13}\text{CH}_3\text{OCHO}$

A classical distillation set up was charged with the $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ (300 μL , 7.4 mmol) and HCOOH (750 μL , 20 mmol). The distillation flask was heated to permit the distillation of the methyl formate ($\text{bp}_{\text{MeOCOH}} = 32\text{ }^\circ\text{C}$). The reaction was carried out for 2 h, giving $^{13}\text{CH}_3\text{OCHO}$ (yield 86 % and purity > 95 %).

3.2. Characterization data

Methane (CH_4):^[3]

^1H NMR (200 MHz, $\text{THF-}d_8$) δ 0.18 (s, 3H). ^{13}C NMR (50 MHz, $\text{THF-}d_8$) δ -4.9. These data are consistent with previous reports.

Methanol (CH_3OH):^[3]

^1H NMR (200 MHz, $\text{THF-}d_8$) δ 3.26 (s, 3H), 2.86 (s, 1H). ^{13}C NMR (50 MHz, $\text{THF-}d_8$) δ 49.6. These data are consistent with previous reports.

Iodomethane (CH_3I):^[4]

^1H NMR (200 MHz, $\text{THF-}d_8$) δ 2.13 (s, 3H). These data are consistent with previous reports.

Ethane (C_2H_6):^[3]

^1H NMR (400 MHz, $\text{THF-}d_8$) δ 0.83 (s, 6H). ^{13}C NMR (50 MHz, $\text{THF-}d_8$) δ 6.7. These data are consistent with previous reports.

Ethylene (C_2H_4):^[3]

^1H NMR (400 MHz, $\text{THF-}d_8$) δ 5.35 (s, 4H). ^{13}C NMR (50 MHz, $\text{THF-}d_8$) δ 123.1. These data are consistent with previous reports.

Partie expérimentale

4-Chlorotoluene (15a):^[31]

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ 2.28 (s, 4H). ¹³C NMR (50 MHz, THF-*d*₈) δ 20.6.

1,2-Bis(4-chlorophenyl)ethane (15b):^[32]

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ 2.87 (s, 4H). ¹³C NMR (50 MHz, THF-*d*₈) δ 37.5.

4-cyanotoluene (16a):^[33]

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ 2.39 (s, 4H). ¹³C NMR (50 MHz, THF-*d*₈) δ 21.6.

1,2-Bis(4-cyanophenyl)ethane (16b):^[34]

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ 3.00 (s, 4H). ¹³C NMR (50 MHz, THF-*d*₈) δ 37.6.

4-nitrotoluene (17a):^[35]

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ 2.44 (s, 4H).

1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethane (17b):^[36]

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ 3.11 (s, 4H).

4-methoxytoluene (18a):^[37]

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ 2.23 (s, 4H). ¹³C NMR (50 MHz, THF-*d*₈) δ 20.3.

1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethane (18b):^[36]

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ 2.78 (s, 4H). ¹³C NMR (50 MHz, THF-*d*₈) δ 38.6.

4-thiomethyltoluene (19a):^[38]

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ 2,40 (s, 4H). ¹³C NMR (50 MHz, THF-*d*₈) δ 20.7.

1,2-Bis(4-thiomethylphenyl)ethane (19b):^[39]

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ 2.83 (s, 4H). ¹³C NMR (50 MHz, THF-*d*₈) δ 38.0.

1-(4-Methoxyphenyl)-2-phenylethane (20):^[40]

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ 2.83 (s, 4H).

3.3. ^1H and ^{13}C NMR spectra of crude mixtures

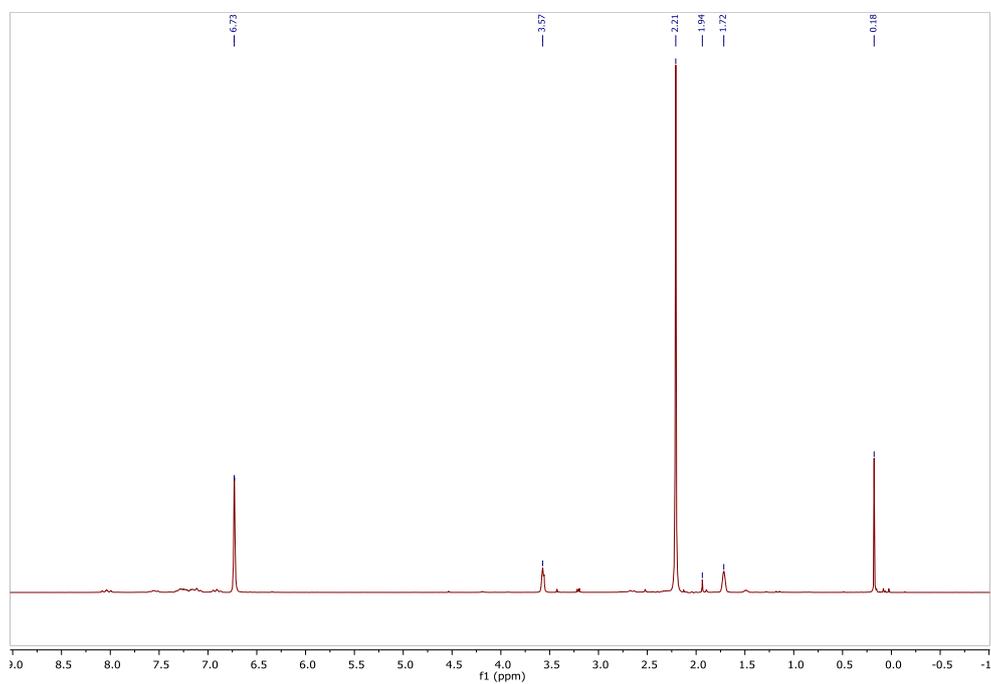


Figure VII-53 ^1H spectrum of crude mixture of reaction with methyl formate in presence of **5** in THF-d_8

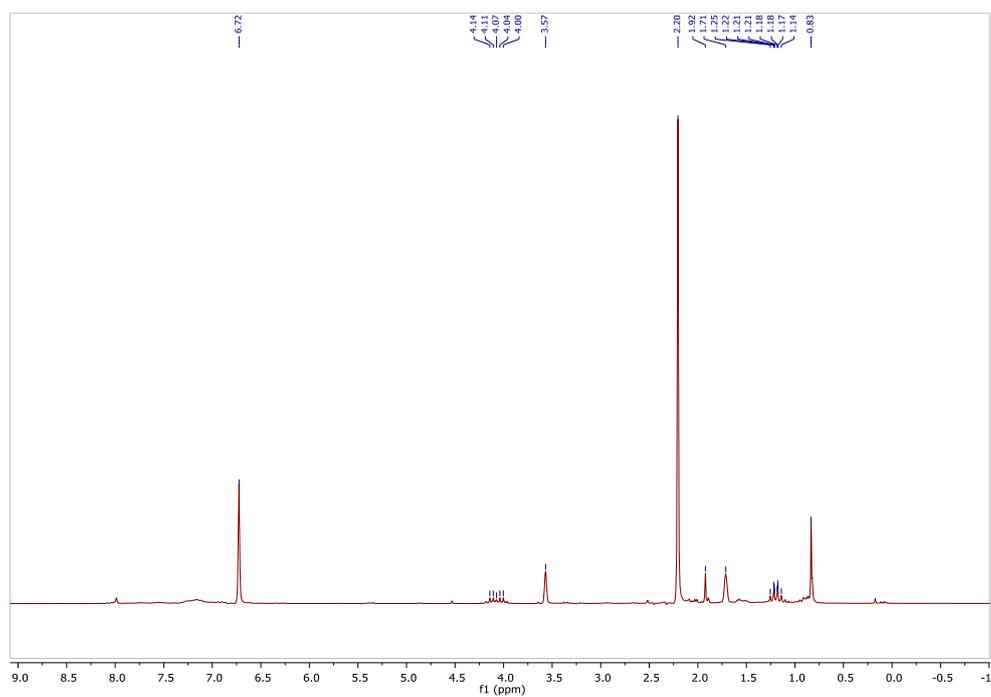


Figure VII-54 ^1H spectrum of crude mixture of reaction with ethyl formate in presence of **5** in THF-d_8

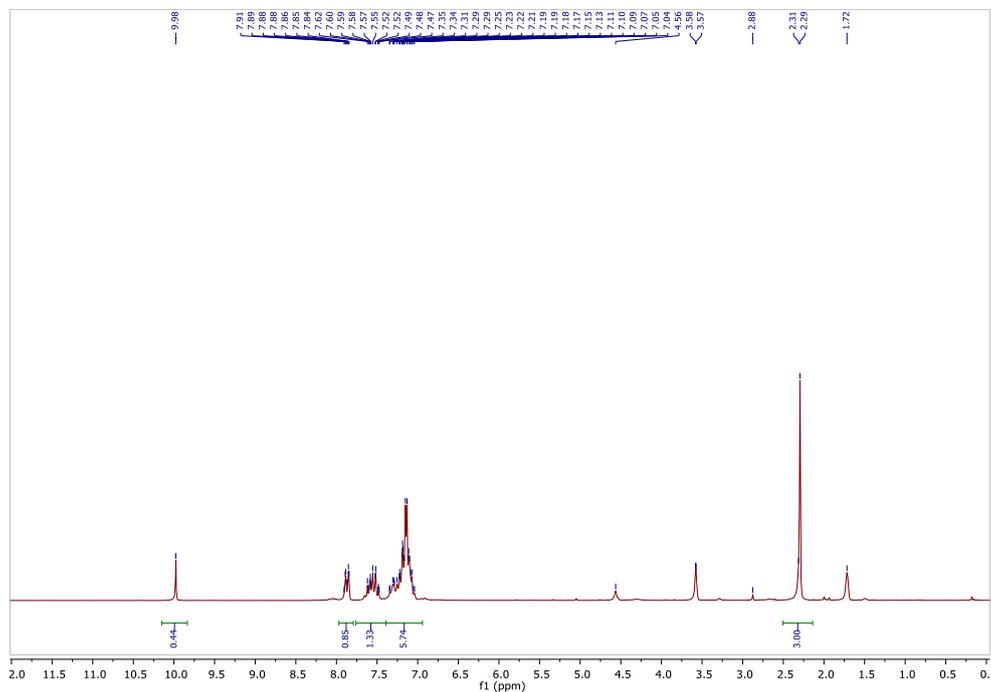


Figure VII-55 ^1H spectrum of crude mixture of reaction with benzyl formate in presence of **5** without mesitylene in THF-d_8

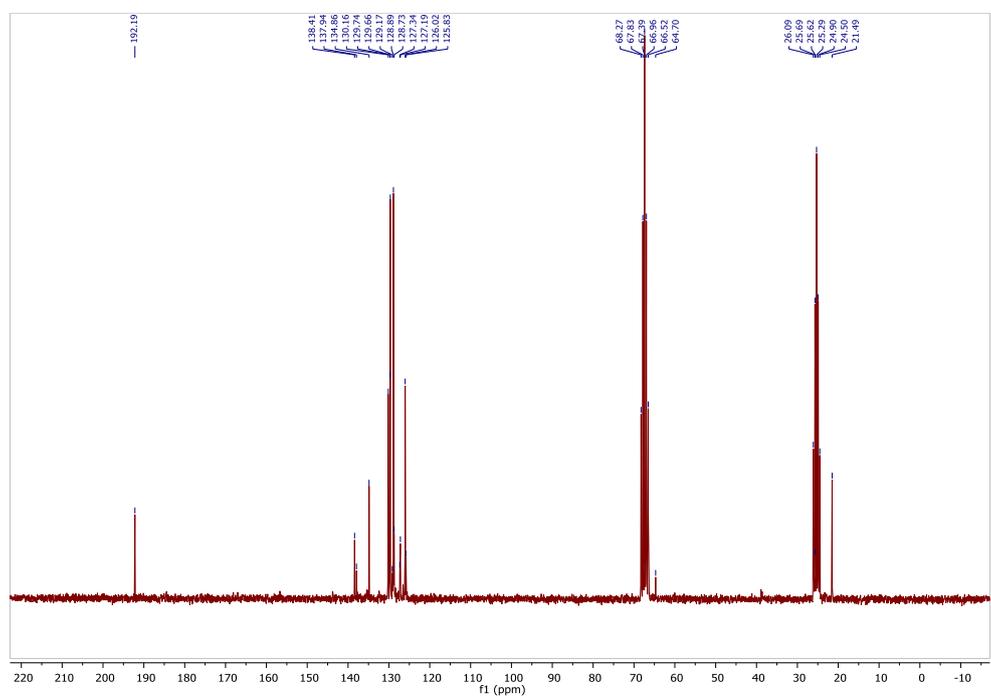


Figure VII-56 ^{13}C spectrum of crude mixture of reaction with benzyl formate in presence of **5** in THF-d_8

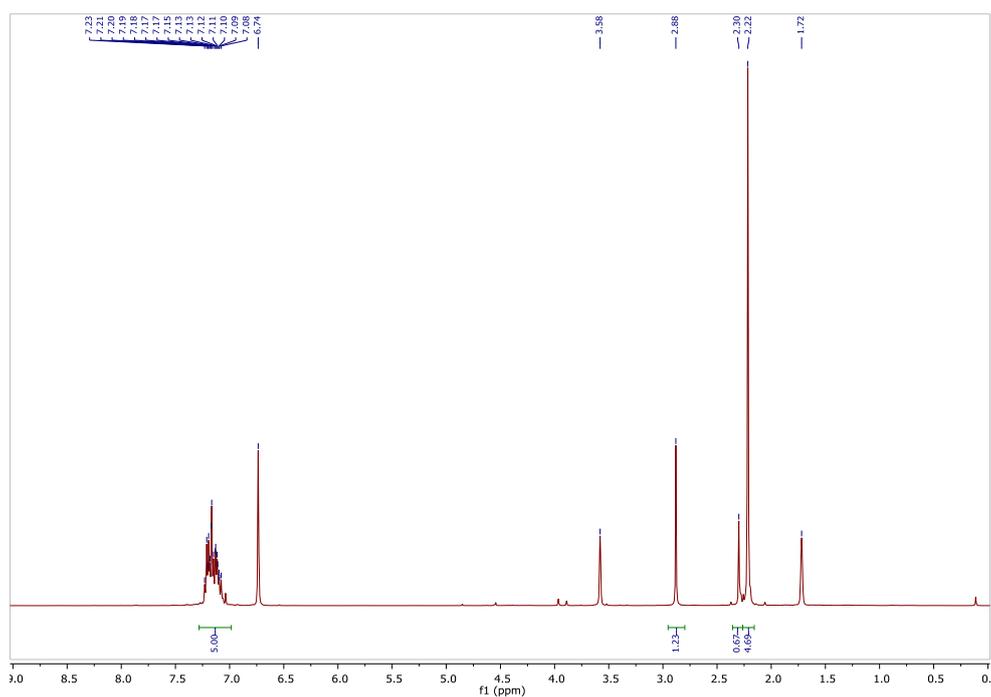


Figure VII-57 ¹H spectrum of crude mixture of reaction with benzyl formate **13** in presence of **12** in THF-d₈

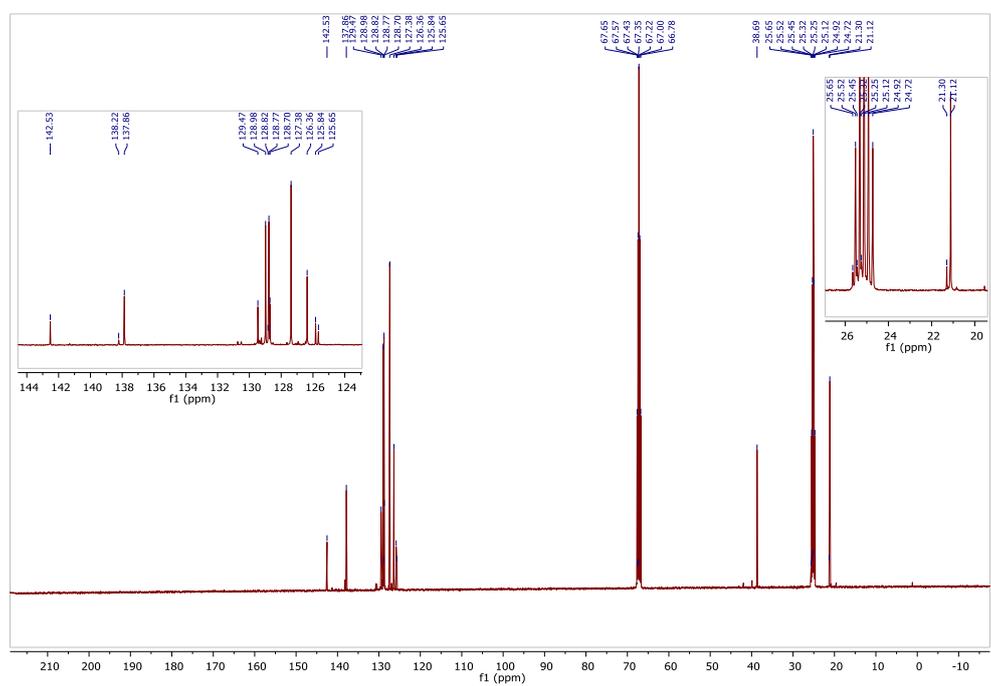


Figure VII-58 ¹³C spectrum of crude mixture of reaction with benzyl formate **13** in presence of **12** in THF-d₈

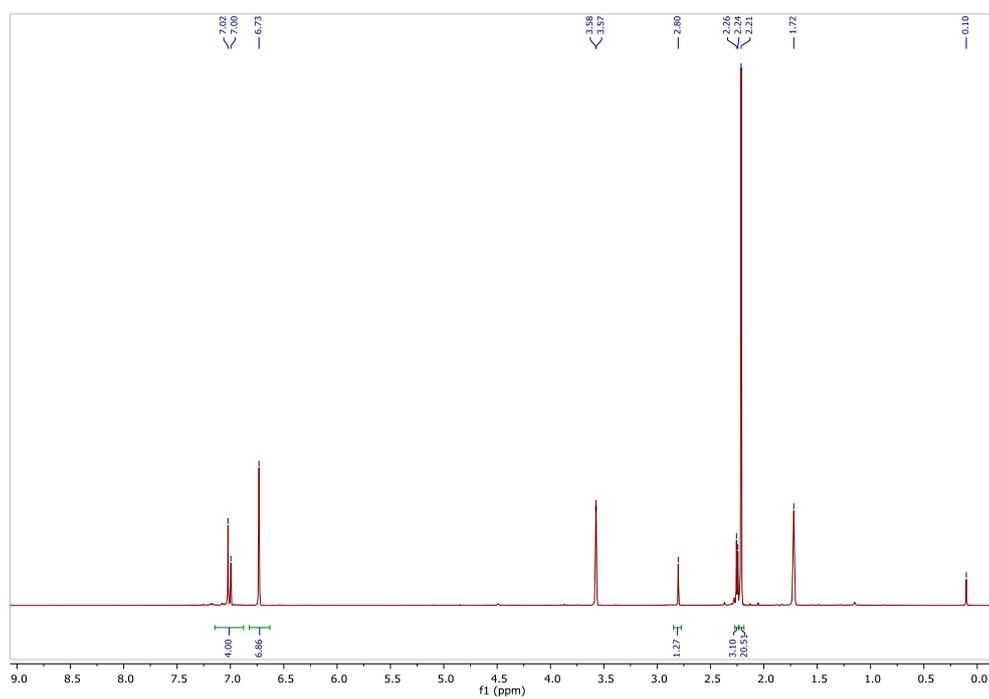


Figure VII-59 ^1H spectrum of crude mixture of reaction with 4-methylbenzyl formate **14** in presence of **12** in THF-d_8

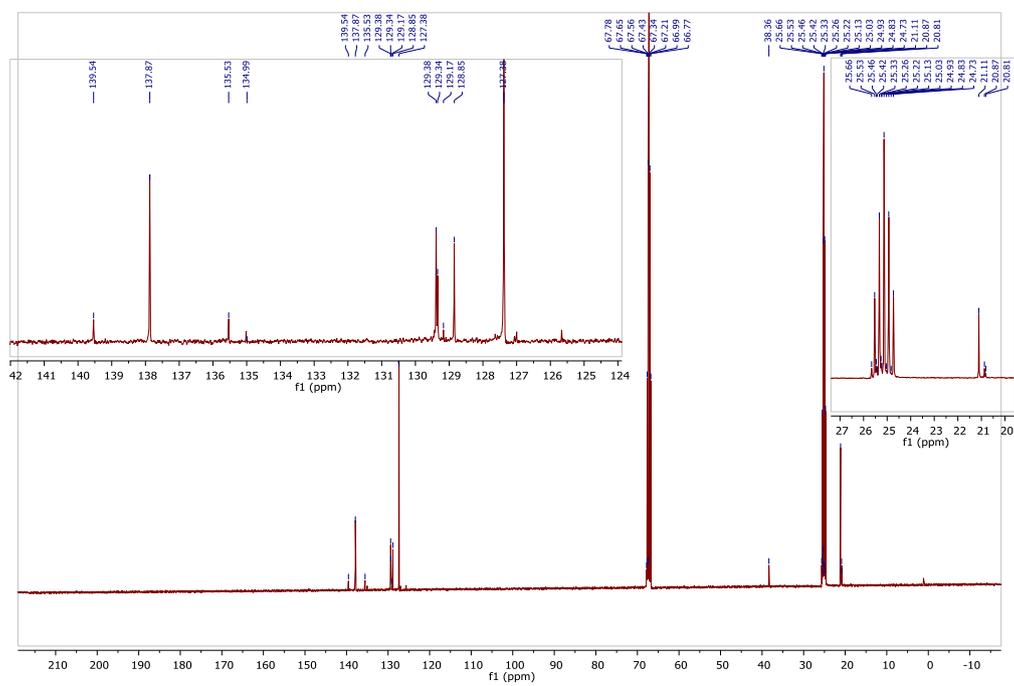


Figure VII-60 ^{13}C spectrum of crude mixture of reaction with 4-methylbenzyl formate **14** in presence of **12** in THF-d_8

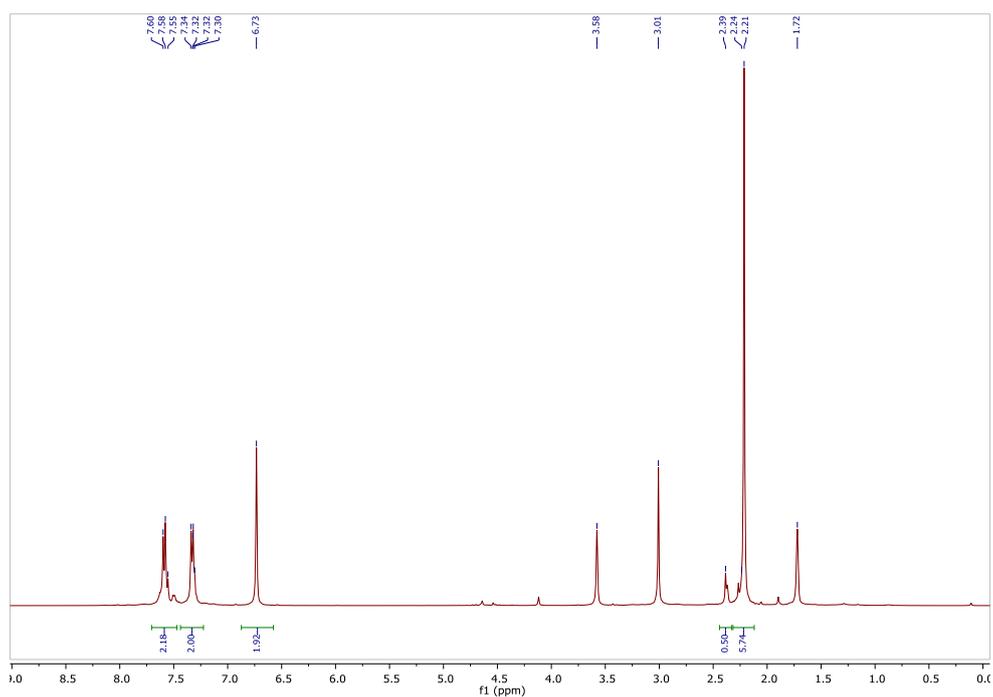


Figure VII-63 ^1H spectrum of crude mixture of reaction with 4-cyanobenzyl formate **14** in presence of **12** in THF-d_8

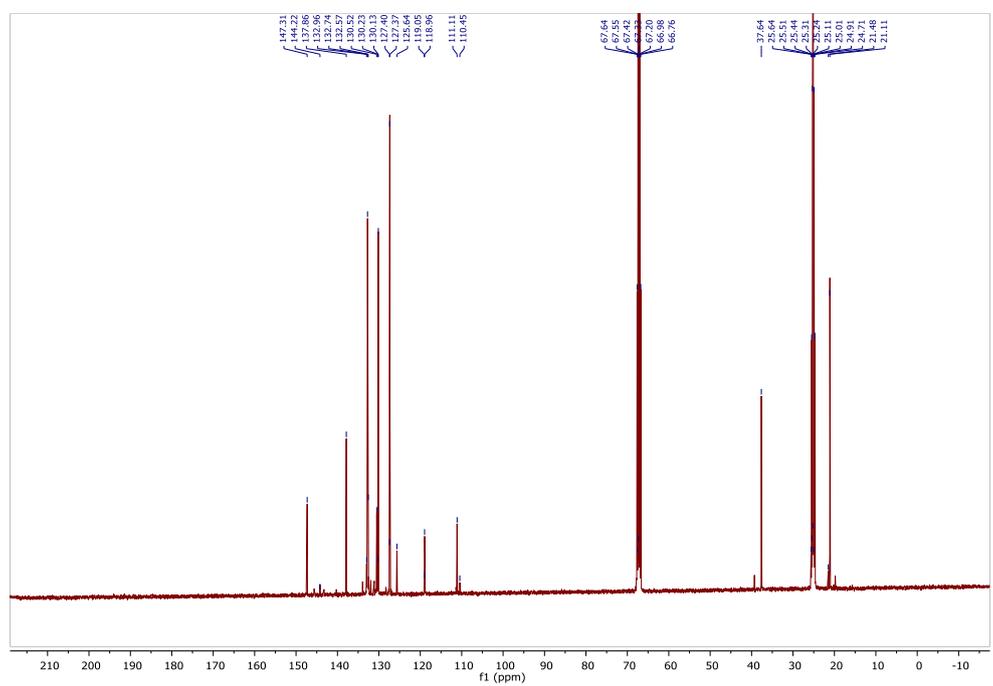


Figure VII-64 ^{13}C spectrum of crude mixture of reaction with 4-cyanobenzyl formate **16** in presence of **12** in THF-d_8

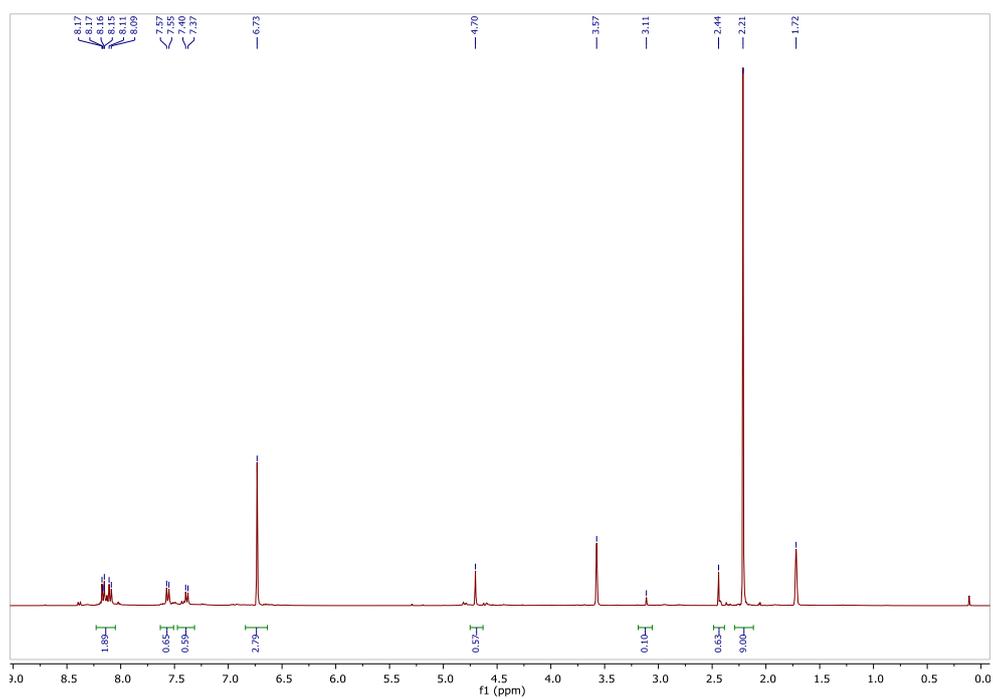


Figure VII-65 ^1H spectrum of crude mixture of reaction with 4-nitrobenzyl formate **17** in presence of **12** in THF-d_8

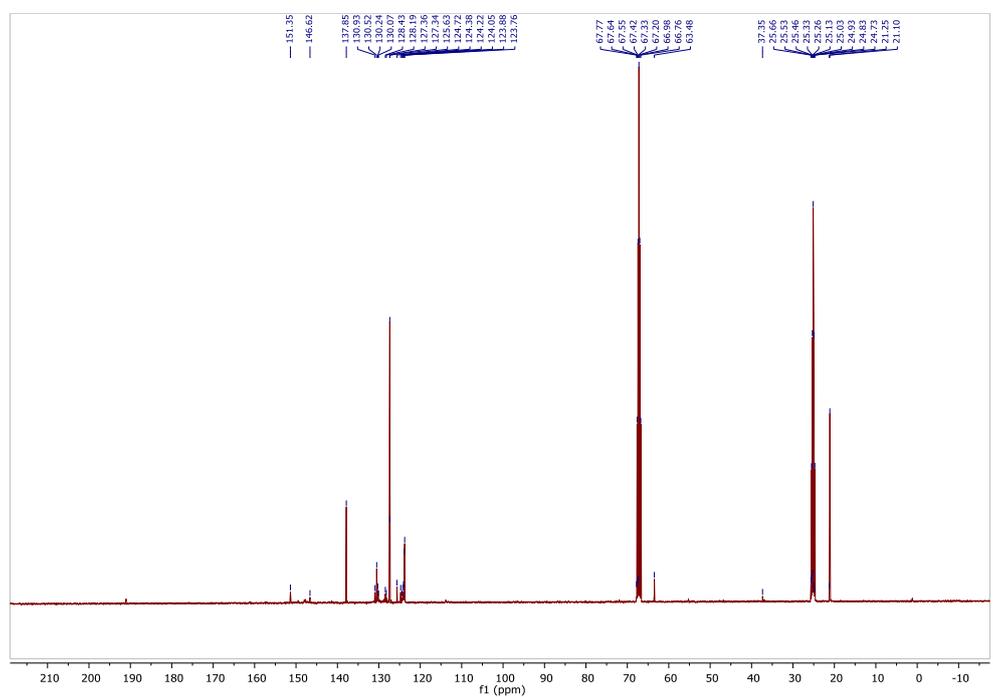


Figure VII-66 ^{13}C spectrum of crude mixture of reaction with 4-nitrobenzyl formate **17** in presence of **12** in THF-d_8

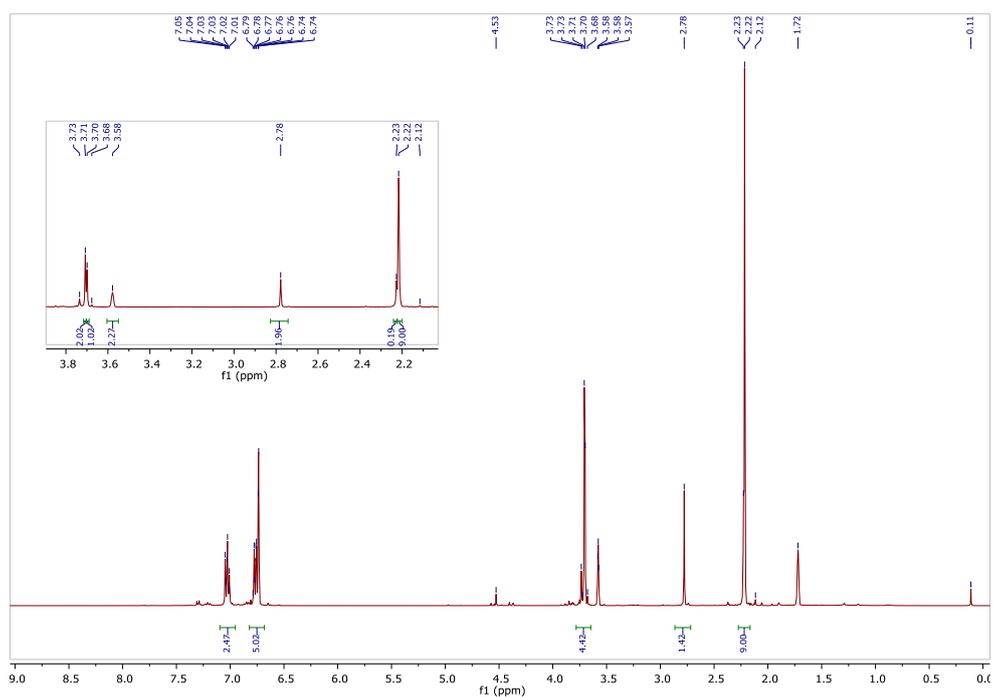


Figure VII-67 ¹H spectrum of crude mixture of reaction with 4-methoxybenzyl formate **18** in presence of **12** in THF-d₈

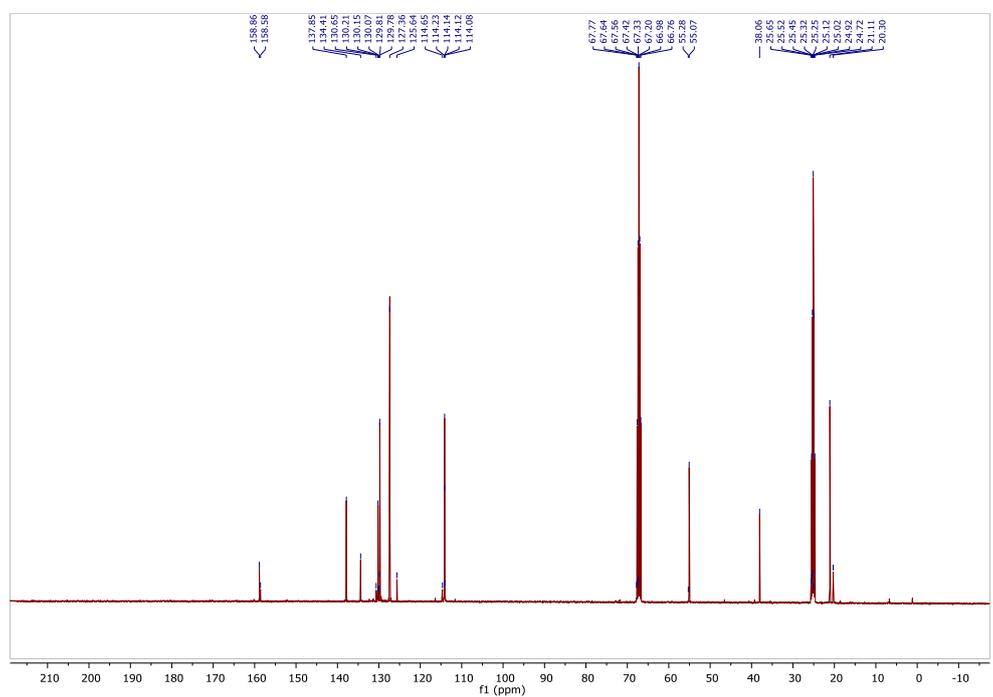


Figure VII-68 ¹³C spectrum of crude mixture of reaction with 4-methoxybenzyl formate **18** in presence of **12** in THF-d₈

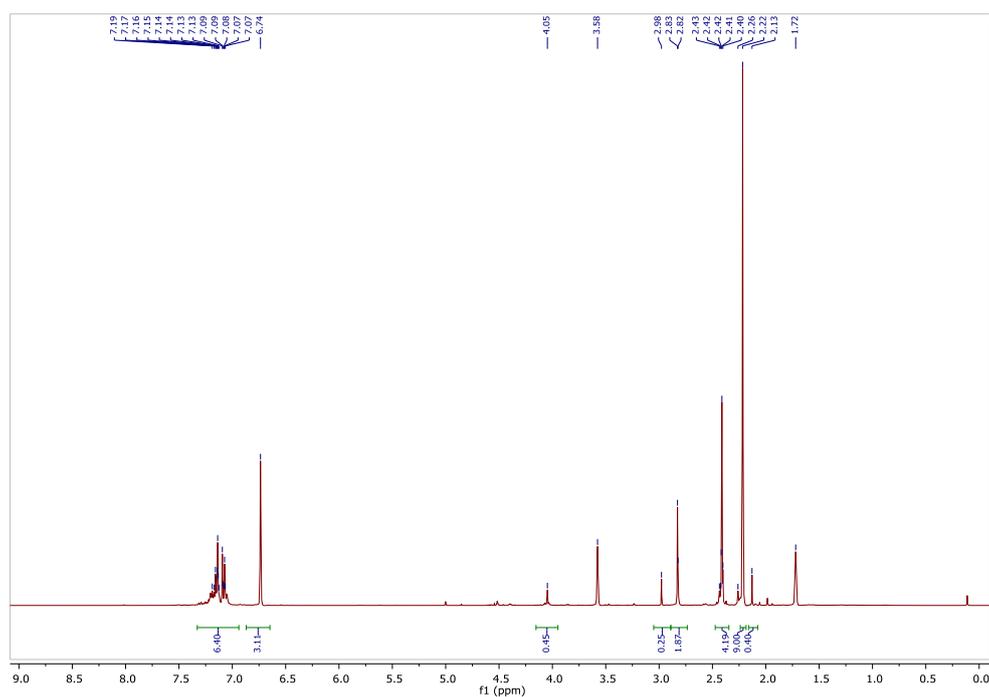


Figure VII-69 ^1H spectrum of crude mixture of reaction with 4-thiomethylbenzyl formate **19** in presence of **12** in THF-d_8

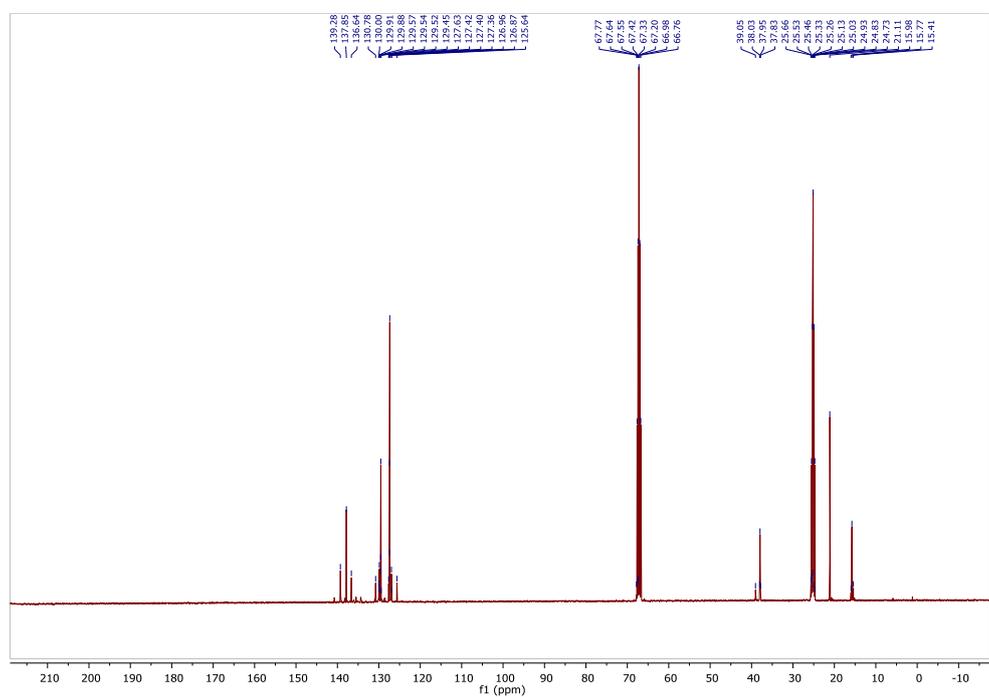


Figure VII-70 ^{13}C spectrum of crude mixture of reaction with 4-thiomethylbenzyl formate **19** in presence of **12** in THF-d_8

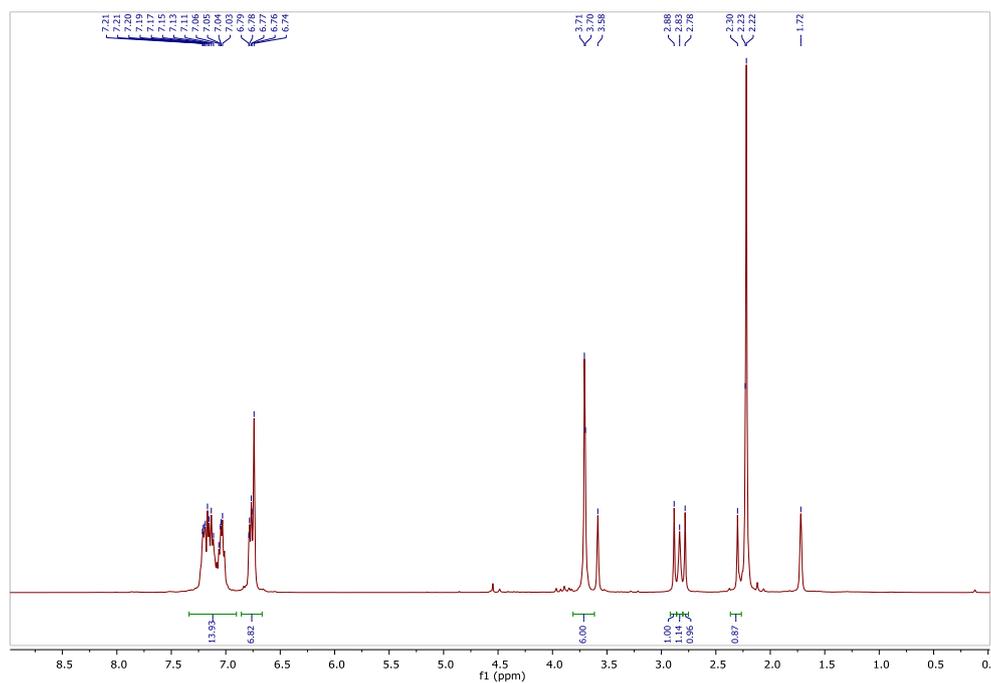


Figure VII-71 ^1H spectrum of crude mixture of cross coupling with **13** and **18** reaction in presence of **12** in THF-d_8

4. Supporting information for chapter V

4.1. Experimental details

All reactions and manipulations were performed in a recirculating mBraun LabMaster DP inert atmosphere (Ar) drybox. Glassware was dried overnight at 120°C or flame-dried before use. ^1H , ^{13}C NMR spectra were obtained using a Bruker DPX 200 MHz spectrometer. Chemical shifts for ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were referenced to solvent impurities. 4 Å molecular sieves (Aldrich) were dried under dynamic vacuum at 250 °C for 48 h prior to use. Solvents (C_6D_6 , *d*₈-toluene (*d*₈-tol) and toluene) were thoroughly dried by standard methods, distilled immediately before use and stored over 4 Å molecular sieves. MeOH, EtOH, *iso*-PrOH, *tert*-BuOH were purchased from Carlo Erba, dried over anhydrous MgSO_4 and vacuum-distilled before use. PhOH was purchased from Aldrich and dried under vacuum before use. Carbodiimides, *n*-butyllithium and 2,5-dimethylaminopyridine (DMAP), crown 18-C-6, cryptand 2,2,2-B were obtained from Aldrich and used as received. TBD was obtained from Aldrich and recrystallized in toluene before use. DBU, DABCO, dodecanol and diethyl amine were obtained from Aldrich and degassed before use. Triethylamine was purchased from Carlo Erba, degassed and dried over 4 Å molecular sieves prior to use. NaH in oil was purchased from Aldrich and was filtered, washed with toluene, and stored under argon. The 1.5.7-triaza[4.4.0]bicyclo-dec-5-enyl potassium salt ($[\text{TBD}^-, \text{K}^+]$) or TBDK and 1.5.7-triaza[4.4.0]bicyclo-dec-5-enyl sodium salt ($[\text{TBD}^-, \text{Na}^+]$) or TBDNa were prepared according to published procedures^{[1][2]}.

4.1.1. Procedure for the screening of catalysts for the addition of alcohols to carbodiimides

A J. Young NMR tube was charged with the carbodiimide (0.5 mmol), alcohol (0.5 mmol), 5 mol% of the catalyst, and 600 μL of C_6D_6 . The tube was sealed and placed in an oil bath preheated at 75 °C. The reaction progress was monitored using ^1H NMR spectroscopy over 24 h.

4.1.2. General procedure for the catalytic addition of alcohols to carbodiimides with 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD)

In a typical experiment, a J. Young NMR tube was charged with the carbodiimide (0.25 mmol), the alcohol (0.25 mmol), 5 mol% (0.013 mmol, 1.8 mg) of TBD, and 600 μL of C_6D_6 . The tube was sealed and placed in an oil bath preheated at 75 $^\circ\text{C}$. The reaction progress was monitored using ^1H NMR spectroscopy over 3 days. The crude mixtures were analysed using ^1H , ^{13}C spectroscopy. Compounds were compared to previous literature reports.^[41]

4.1.3. General procedure for the catalytic addition of alcohols to carbodiimides with 1.5.7-triaza[4.4.0]bicyclo-dec-5-enyl potassium ([TBD⁻,K⁺] or TBDK)

In a typical experiment, a J. Young NMR tube was charged with the carbodiimide (0.25 mmol), the alcohol (0.25 mmol), 5 mol% (0.013 mmol, 2.3 mg) of TBDK, and 600 μL of C_6D_6 . The tube was sealed and placed in an oil bath preheated at 75 $^\circ\text{C}$. The reaction progress monitored using ^1H NMR spectroscopy over 6 h. After the crude mixtures were analysed using ^1H , ^{13}C spectroscopy. Compounds were compared to previous literature reports.^[41-43]

4.1.4. Procedure for the catalytic addition of *tert*-butanol to diisopropylcarbodiimide with TBDK in presence of crown 18-C-6

A J. Young NMR tube was charged with 5 mol% (0.013 mmol, 2.3 mg) of TBDK, (0.013 mmol, 3.4 mg) of crown 18-C-6, and 600 μL of C_6D_6 . After total dissolution, diisopropylcarbodiimide (0.25 mmol, 38 μL) and *tert*-butanol (0.25 mmol, 24 μL) were added. The tube was sealed and placed in an oil bath preheated at 75 $^\circ\text{C}$. The reaction progress monitored using ^1H NMR spectroscopy over 6 h.

4.1.5. Procedure for the catalytic addition of *tert*-butanol to diisopropylcarbodiimide with TBDK in presence of cryptand 2,2,2-B

A J. Young NMR tube was charged with 5 mol% (0.013 mmol, 2.3 mg) of TBDK, (0.019 mmol, 15.6 μL , 50 wt.% in toluene) of cryptand 2,2,2-B, and 600 μL of C_6D_6 . After total dissolution, diisopropylcarbodiimide (0.25 mmol, 38 μL) and *tert*-butanol (0.25 mmol, 24 μL) were added. The tube

was sealed and placed in an oil bath preheated at 75 °C. The reaction progress monitored using ¹H NMR spectroscopy over 6 h.

4.1.6. Procedure for the catalytic addition of *tert*-butanol to diisopropylcarbodiimide with TBDNa

A J. Young NMR tube was charged with the carbodiimide (0.25 mmol, 38 μL), *tert*-butanol (0.25 mmol, 24 μL), 5 mol% (0.013 mmol, 2.1 mg) of TBDNa, and 600 μL of C₆D₆. The tube was sealed and placed in an oil bath preheated at 75 °C. The reaction progress monitored using ¹H NMR spectroscopy over 6 h.

4.1.7. Procedure for the catalytic addition of *tert*-butanol to diisopropylcarbodiimide with ([TBD⁻, Li⁺] or TBDLi) (in-situ preparation)

A J. Young NMR tube was charged with 5 mol% (0.013 mmol, 1.8 mg) of TBD, *n*-butyllithium (0.013 mmol, 5 μL, 2.5M solution in hexane), and 600 μL of C₆D₆. After 15 h of mechanical stirring at 25°C, diisopropylcarbodiimide (0.25 mmol, 38 μL) and *tert*-butanol (0.25 mmol, 24 μL) were added. The tube was sealed and placed in an oil bath preheated at 75 °C. The reaction progress was monitored using ¹H NMR spectroscopy over 3 days.

4.2. Characterization data

N,N'-diisopropyl-*O*-methylisourea (2a):

The insertion of methanol (10 μL, 250 μmol) into diisopropylcarbodiimide (38 μL, 250 μmol) was carried out following the two general procedures described in the sections 1b and 1c. ¹H NMR (200 MHz, C₆D₆) δ 3.84 – 3.52 (m, 1H), 3.67 (s, 3H), 3.18 – 3.00 (m, 2H), 1.23 (d, J = 6.2 Hz, 6H), 0.90 (d, J = 6.3 Hz, 6H). ¹³C NMR (50 MHz, C₆D₆) δ 151.58, 52.48, 48.92, 46.51, 43.46, 23.96. These data are consistent with previous reports.^[41]

N,N'-diisopropyl-*O*-ethylisourea (2b):

The insertion of ethanol (14.5 μL, 250 μmol) into diisopropylcarbodiimide (38 μL, 250 μmol) was carried out following the two general procedures described in the sections 1b and 1c. ¹H NMR (200 MHz, C₆D₆) 4.24 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 3.85 – 3.62 (m, 1H), 3.22 – 3.02 (m, 1H), 1.23 (d, J = 6.1 Hz, 6H),

1.14 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.91 (d, $J = 6.4$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6) δ 150.90, 60.71, 46.49, 43.39, 24.92, 23.95, 14.74. These data are consistent with previous reports.^[41]

N,N'-diisopropyl-*O*-isopropylisourea (2c):

The insertion of *iso*-propanol (19 μL , 250 μmol) into diisopropylcarbodiimide (38 μL , 250 μmol) was carried out following the two general procedures described in the sections 1b and 1c. ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) δ 5.34 (hept, $J = 6.2$ Hz, 1H), 3.90 – 3.60 (m, 1H), 3.17 (m, 2H), 1.21 (d, $J = 7.0$ Hz, 12H), 0.92 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -tol) δ 150.29, 66.58, 46.47, 43.33, 24.92, 23.93, 22.21. These data are consistent with previous reports.^[41]

N,N'-diisopropyl-*O*-*tert*-butylisourea (2d):

The insertion of *tert*-butanol (24 μL , 250 μmol) into diisopropylcarbodiimide (38 μL , 250 μmol) was carried out following the two general procedures described in the sections 1b and 1c. ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) δ 3.80 – 3.53 (m, 1H), 3.22 – 3.02 (m, 2H), 1.59 (s, 9H), 1.19 (d, $J = 6.4$ Hz, 6H), 0.92 (d, $J = 6.4$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6) δ 149.71, 78.15, 46.61, 43.62, 28.73, 24.79, 23.92. These data are consistent with previous reports.^[41]

N,N'-diisopropyl-*O*-phenylisourea adduct formed with phenol (2e):

The insertion of phenol (23.5 mg, 250 μmol) into diisopropylcarbodiimide (38 μL , 250 μmol) was carried out following the two general procedures described in the sections 1b and 1c. ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) δ 7.17 – 7.11 (m, 4H), 7.05 – 6.90 (m, 4H), 6.87 – 6.72 (m, 2H), 6.31 (bs, 2H), 3.85 (hept, $J = 6.2$ Hz, 2H), 1.02 (d, $J = 6.4$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6) δ 159.32, 155.34, 146.61, 129.80, 129.67, 128.12, 123.04, 118.72, 117.04, 116.65, 45.08, 23.55. These data are consistent with previous reports.^[44]

N,N'-diisopropyl-*O*-dodecylisourea (2f):

The insertion of dodecan-1-ol (56 μL , 250 μmol) into diisopropylcarbodiimide (38 μL , 250 μmol) was carried out following the second general procedure described in the sections 1b and 1c. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 3.97 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 3.73 (hept, $J = 6.4$ Hz, 1H), 3.12 (hept, $J = 6.2$ Hz, 1 H), 1.60 (m, 2H), 1.24 (m, 19H), 1.08 ppm (dd, $J = 6.0$ Hz, 12 H), 0.86 ppm (m, 3H). ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 152.11, 65.07, 46.25, 43.37, 32.02, 29.78, 29.76, 29.71, 29.69, 29.51, 29.46, 29.05, 26.28, 24.40, 24.03, 22.79, 14.22. These data are consistent with previous reports.^[43]

N,N'-diisopropyl-*N''*-diethylisourea:

The insertion of diethylamine (26 μL , 250 μmol) into diisopropylcarbodiimide (38 μL , 250 μmol) was carried out following the second general procedure described in the sections 1b and 1c. ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) δ 3.47 – 3.27 (m, 2H), 3.14 (q, $J = 6.4$ Hz, 4H), 3.01 (bs, 1H), 1.22 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H),

0.91 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6) δ 153.11, 47.71, 46.17, 43.20, 25.54, 23.73, 12.94. These data are consistent with previous reports.^[42]

N,N'-di-*p*-tolyl-*O*-methylisourea (4a):

The insertion of methanol (10 μL , 250 μmol) into di-*p*-tolylcarbodiimide (55 mg, 250 μmol) was carried out following the two general procedures described in the sections 1b and 1c. ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) δ 7.12 – 6.65 (m, 8H), 5.82 (bs, 1H), 3.73 (s, 3H), 2.11 (s, 6H). ^1H NMR (200 MHz, d_8 -tol, -90°C) 7.14 (m, 2H), 7.01 (m, 2H), 6.83 (m, 2H), 6.52 (m, 2H), 6.15 (bs, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 2.07 (s, 3H). ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -tol, -90°C) δ 150.50, 145.92, 136.25, 132.10, 131.82, 130.70, 123.23, 120.41, 53.81, 20.71. Two signals in the ^{13}C NMR spectrum overlapped with solvent peaks. These data are consistent with previous reports.^[41]

N,N'-di-*p*-tolyl-*O*-ethylisourea (4b):

The insertion of ethanol (14 μL , 250 μmol) into di-*p*-tolylcarbodiimide (55 mg, 250 μmol) was carried out following the two general procedures described in the sections 1b and 1c. ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) δ 7.03 – 6.78 (m, 8H), 5.75 (bs, 1H), 4.37 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.11 (s, 6H), 1.13 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). ^1H NMR (200 MHz, d_8 -tol, -90°C) δ 7.11 (m, 2H), 6.99 (m, 2H), 6.78 (m, 2H), 6.53 (m, 2H), 6.15 (bs, 1H), 4.35 (m, 2H), 2.12 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.02 (m, 3H). ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -tol, -90°C) δ 149.71, 146.11, 136.48, 131.88, 131.55, 130.64, 123.15, 120.06, 62.80, 20.66, 14.15. Two signals in the ^{13}C NMR spectrum overlapped with solvent peaks. These data are consistent with previous reports.^[41]

N,N'-di-*p*-tolyl-*O*-isopropylisourea (4c):

The insertion of *iso*-propanol (19 μL , 250 μmol) into di-*p*-tolylcarbodiimide (55 mg, 250 μmol) was carried out following the two general procedures described in the sections 1b and 1c. ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) δ 7.02 – 6.79 (m, 8H), 5.63 (s, 1H), 5.48 (hept, 1 H, $J = 6.2$ Hz), 2.11 (s, 2H), 1.26 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H). ^1H NMR (200 MHz, d_8 -tol, -80°C) 7.18 – 7.10 (m, 2H), 6.99 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 6.80 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.54 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.02 (bs, 1H), 5.67 – 5.42 (m, 2H), 2.15 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.26 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (50 MHz, d_8 -tol, -90°C) δ 149.00, 146.23, 136.50, 131.92, 131.52, 130.75, 123.25, 120.07, 69.55, 21.83, 20.71. Two signals in the ^{13}C NMR spectrum overlapped with solvent peaks. These data are consistent with previous reports.^[41]

N,N'-di-*p*-tolyl-*O*-*tert*-butylisourea (4d):

The insertion of *tert*-butanol (24 μL , 250 μmol) into di-*p*-tolylcarbodiimide (55 mg, 250 μmol) was carried out following the two general procedures described in the sections 1b and 1c. ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) 7.10 – 6.80 (m, 8H), 5.16 (bs, 1H), 2.12 (s, 6H), 1.60 (s, 9 H). ^1H NMR (200 MHz, d_8 -tol, -60°C) 7.07 – 6.89 (m, 4 H), 6.87 – 6.66 (m, 2H), 6.66 – 6.47 (m, 2H), 5.85 (bs, 1 H),

2.12 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.58 (s, 9H). ^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6) δ 148.60, 146.52, 137.36, 131.89, 131.74, 130.63, 129.47, 122.85, 120.68, 81.25, 28.47, 20.86, 20.69. HRMS (ESI-MS) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}^+$ 297.1961; found : 297.1965. These data are consistent with previous reports.^[41]

N,N'-di-*p*-tolyl-*O*-phenylisourea (**4e**):

The insertion of phenol (23.5 mg, 250 μmol) into di-*p*-tolylcarbodiimide (55 mg, 250 μmol) was carried out following the two general procedures described in the sections 1b and 1c. ^1H NMR (200 MHz, C_6D_6 , 20°C) δ 7.15 – 7.08 (m, 2H), 7.08 – 6.97 (m, 5H), 6.97 – 6.85 (m, 5H), 6.85 – 6.69 (m, 2H), 2.07 (s, 6H). HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}^+$ 317.1648; found : 317.1647. ORTEP diagram of *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-phenylisourea structure is presented in the crystallography section. These data are consistent with previous reports.^[41]

4.3. Preparative scale

4.3.1. Addition of iso-propanol to *N,N'*-diisopropylcarbodiimide (preparation of **2c**)

In an inert atmosphere glovebox, a Schlenk tube equipped with a stir bar and a Teflon stopper was charged with 23 mg of TBDK (0.13 mmol) and 6 mL of toluene. 380 μL of *N,N'*-diisopropylcarbodiimide (2.45 mmol) were then added, followed by the immediate addition of 190 μL of *iso*-propanol (150 mg, 2.45 mmol). The tube was sealed, removed from the glovebox, placed in an oil bath preheated at 75 °C, and stirred for 2 hours. After completion of the reaction, 4 mL of water were added and the crude solution was transferred in a separatory funnel. The organics were recovered, dried over anhydrous MgSO_4 , and filtered through a vacuum filtration funnel (Porosity 4). The volatiles were removed under vacuum, yielding **2c** as a colorless liquid (372 mg, 82% isolated yield).

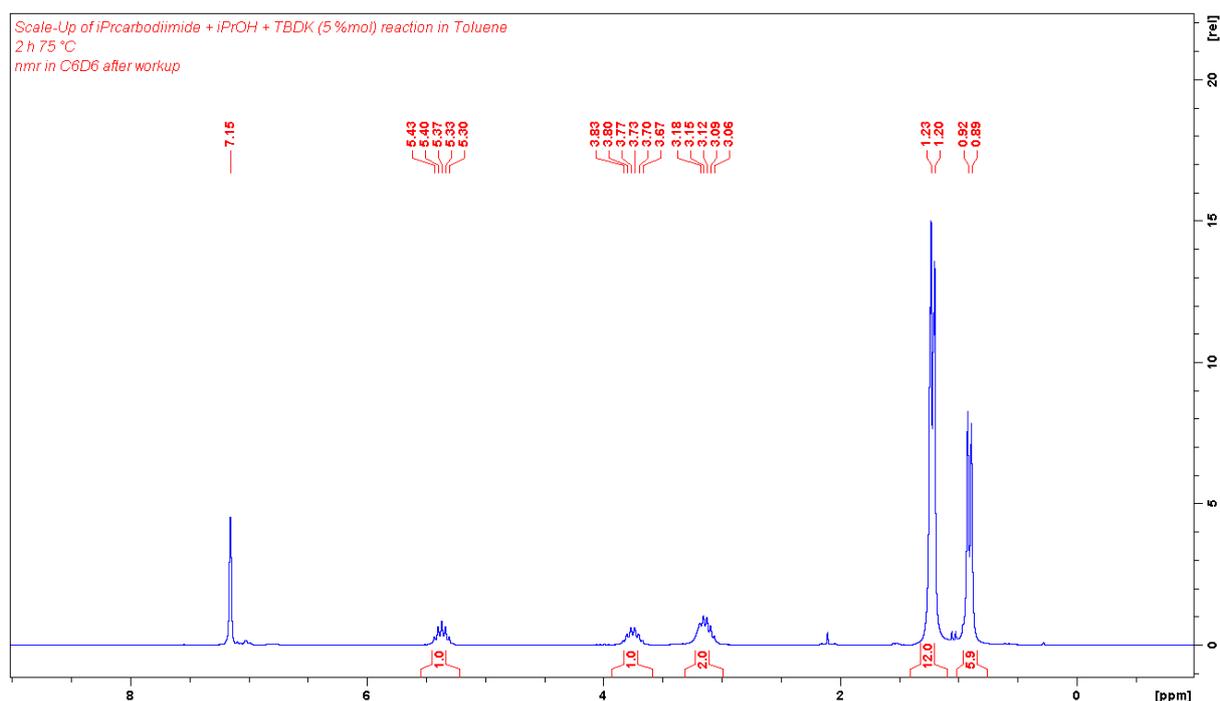


Figure VII-72 ^1H spectrum of the isolated *N,N'*-diisopropyl-*O*-isopropylisourea (**2c**) in C_6D_6

4.3.2. Addition of *tert*-butanol to 1,3-di-*p*-tolylcarbodiimide (preparation of **4d**)

In an inert atmosphere glovebox, a Schlenk tube equipped with a stir bar and a Teflon stopper was charged with 8 mg of TBDK (0.04 mmol) and 4 mL of toluene. 222 mg of 1,3-di-*p*-tolylcarbodiimide (1.00 mmol) were then added, followed by the immediate addition of 100 μL of *tert*-butanol (78 mg, 1.06 mmol). The tube was sealed, removed from the glovebox, placed in an oil bath preheated at 75 °C, and stirred overnight. After completion of the reaction, 4 mL of water were added and the crude solution was transferred in a separatory funnel. The organics were recovered, dried over anhydrous MgSO_4 , and filtered through a vacuum filtration funnel (Porosity 4). The volatiles were removed under vacuum, yielding **4d** as a white solid (225 mg, 76% isolated yield).

Partie expérimentale

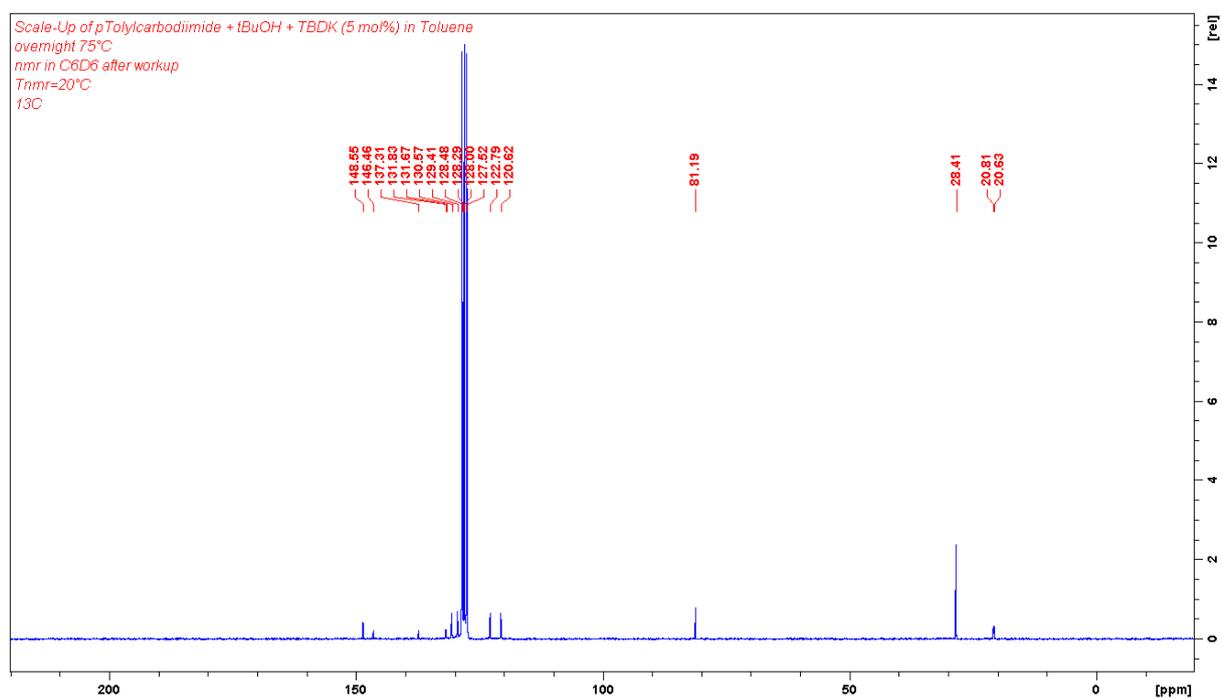


Figure VII-73 ¹³C spectrum of *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-tert-butylisourea (**4d**) in C₆D₆ (T_{NMR} = 20 °C)

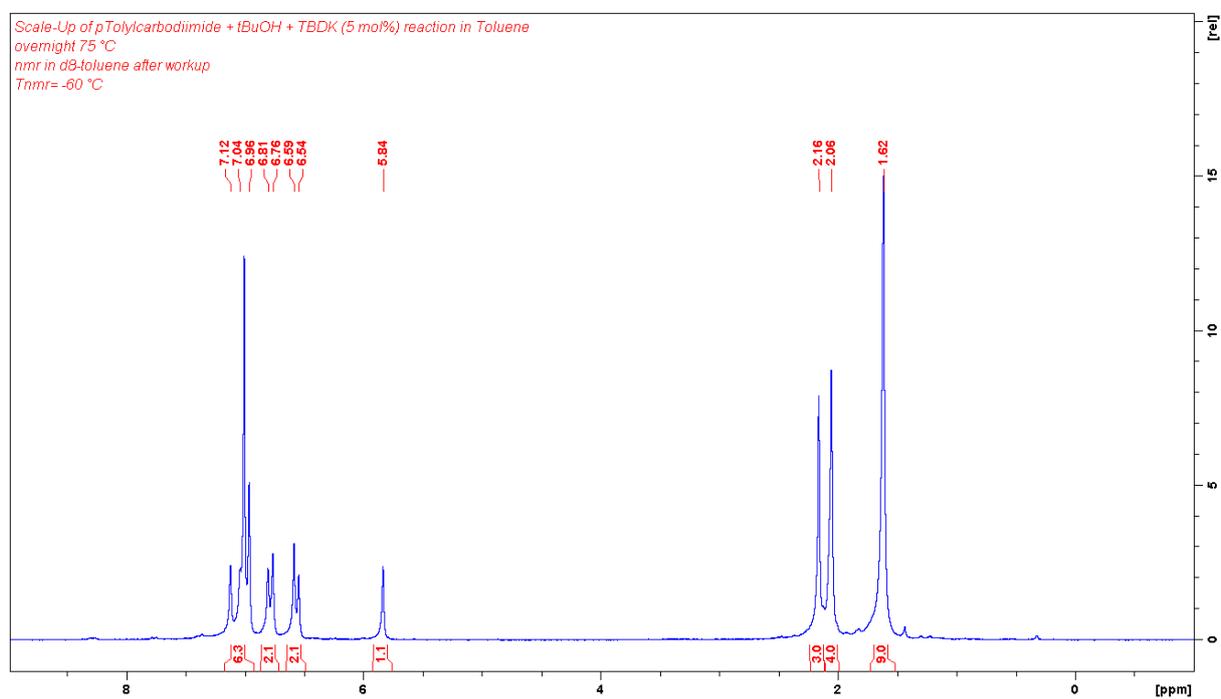


Figure VII-74 ¹H spectrum of *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-tert-butylisourea (**4d**) in *d*₈-toluene (T_{NMR} = -60 °C)

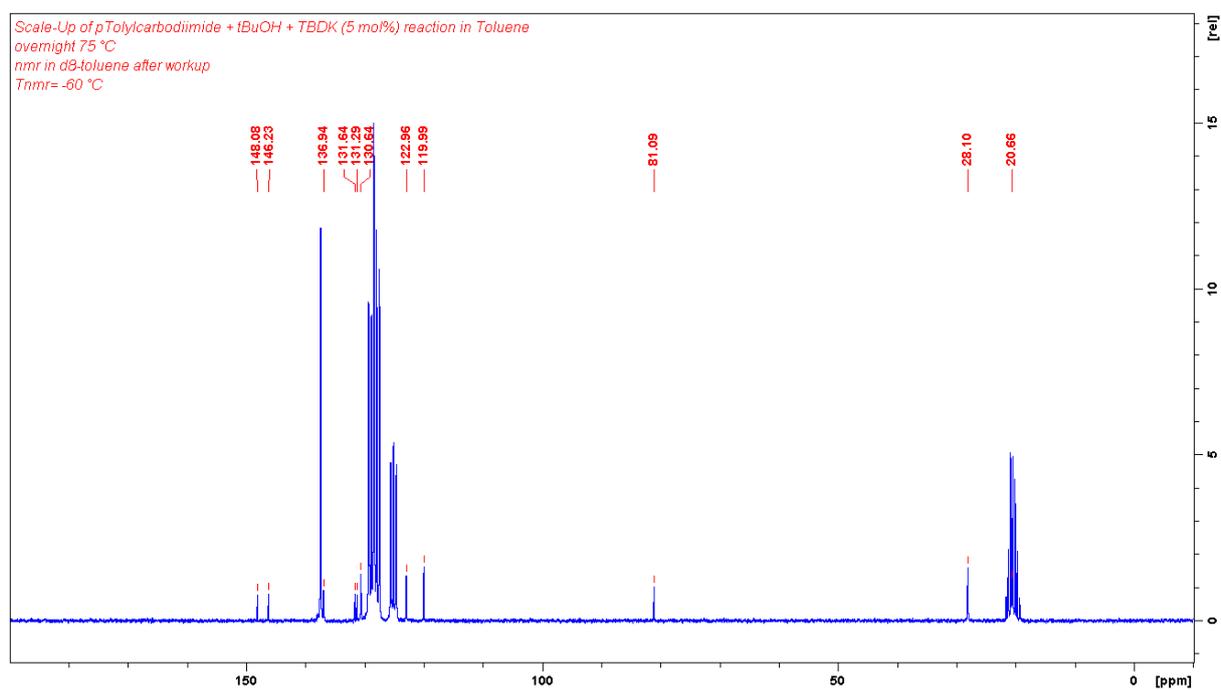


Figure VII-75 ¹³C spectrum of *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-*tert*-butylisourea (**4d**) in *d*₈-toluene (*T*_{NMR} = -60 °C)

4.4. NMR data of crude reaction mixtures

N,N'-diisopropyl-*O*-methylisourea (**2a**):

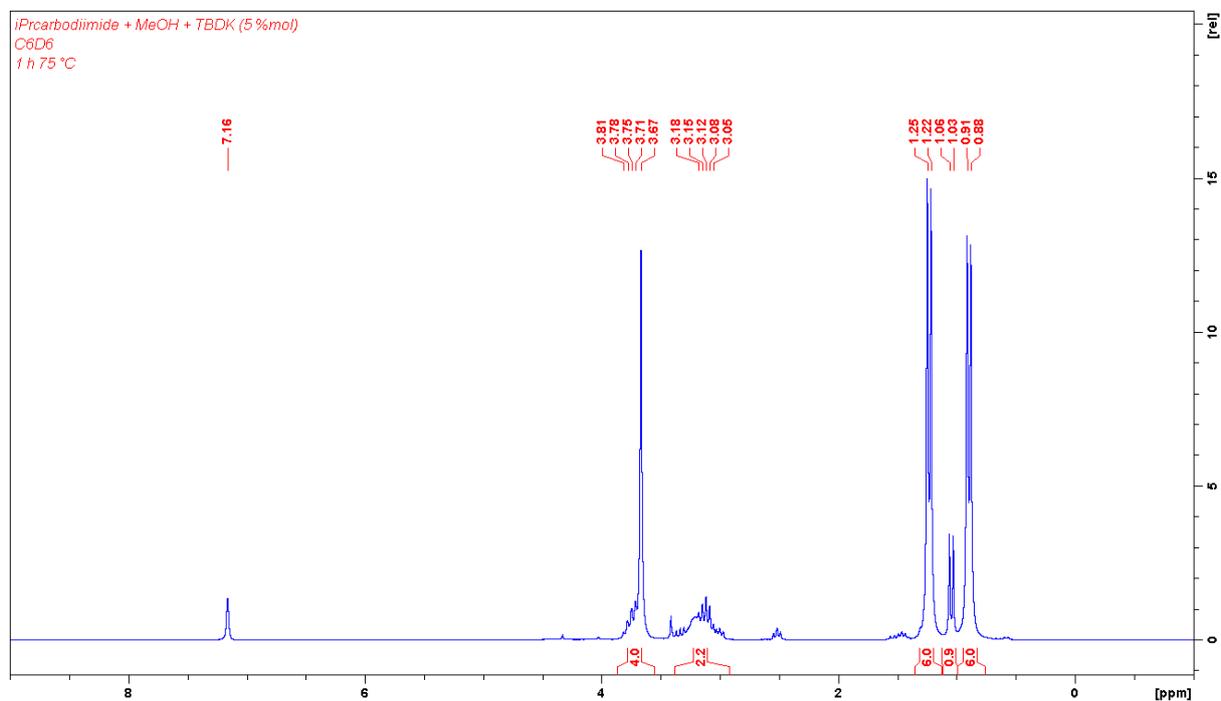


Figure VII-76 ^1H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*O*-methylisourea (**2a**) in C_6D_6

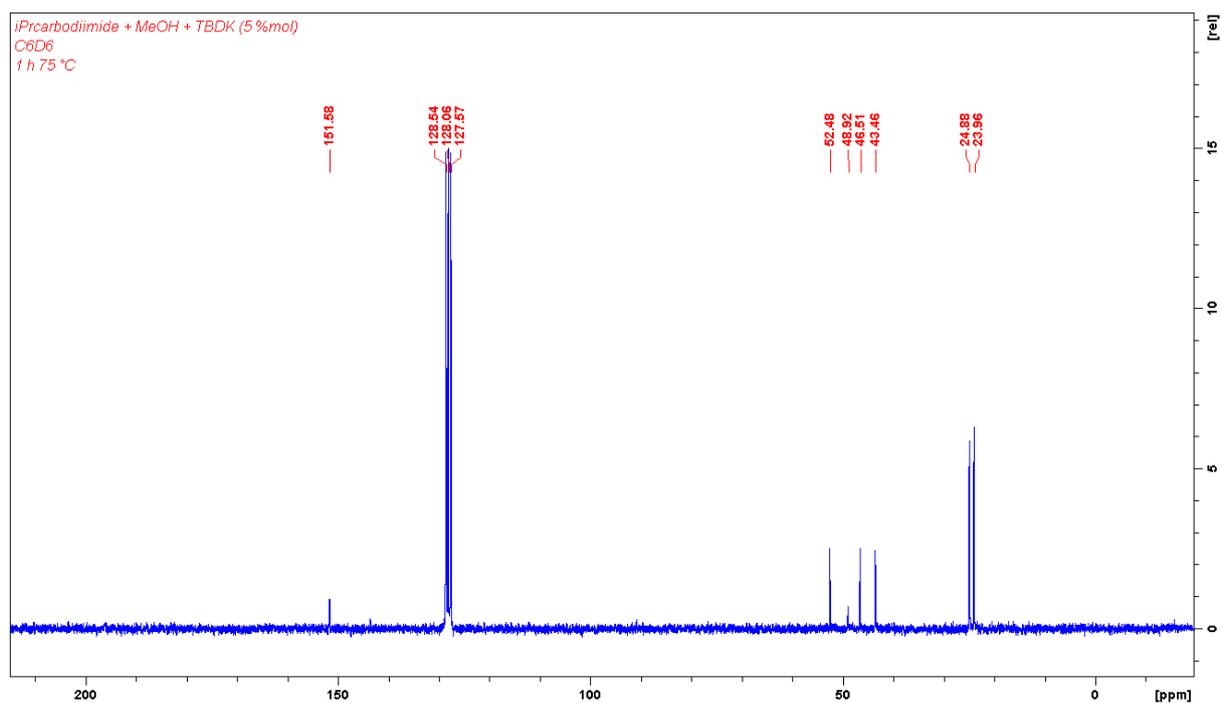


Figure VII-77 ^{13}C spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*O*-methylisourea (**2a**) in C_6D_6

N,N'-diisopropyl-*O*-ethylisourea (**2b**):

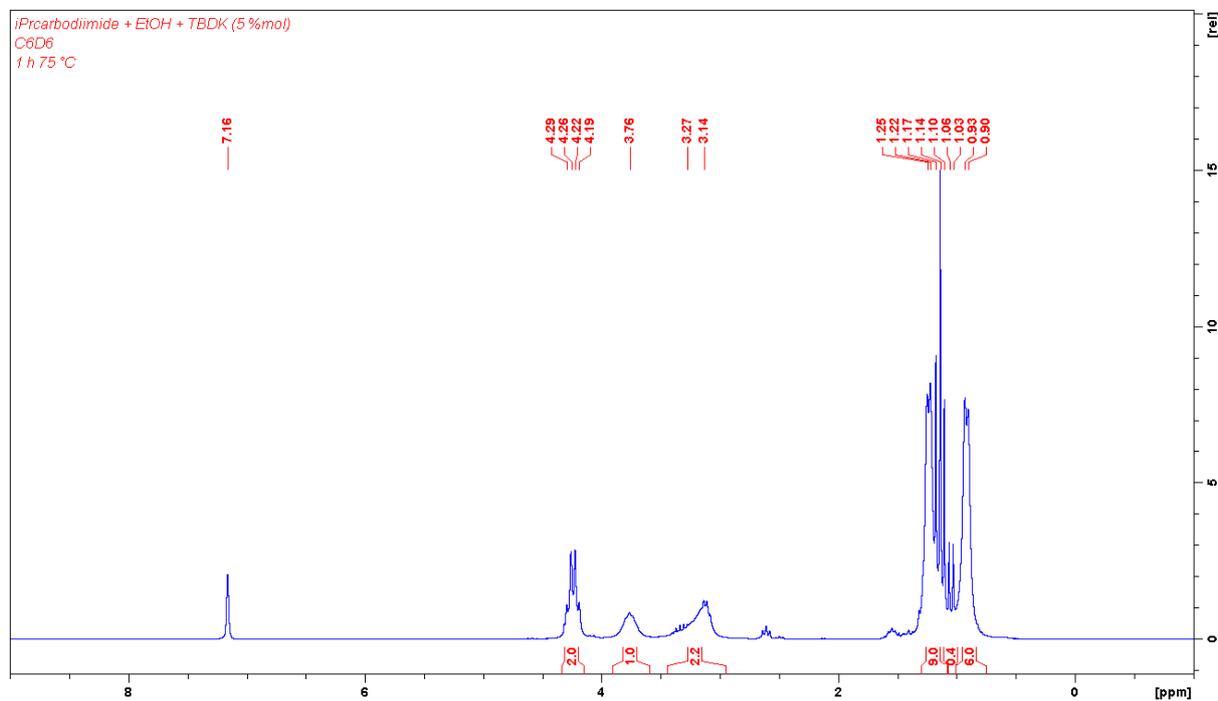


Figure VII-78 ¹H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*O*-ethylisourea (**2b**) in C₆D₆

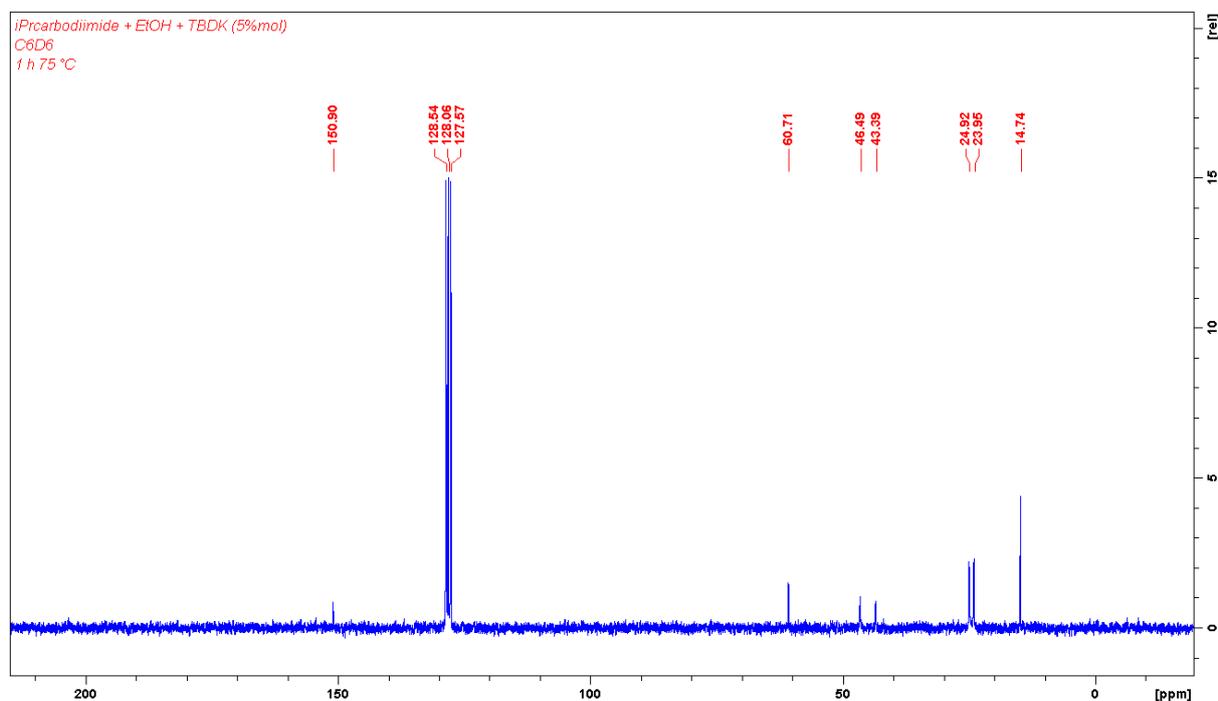


Figure VII-79 ¹³C spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*O*-ethylisourea (**2b**) in C₆D₆

N,N'-diisopropyl-*O*-isopropylisourea (2c):

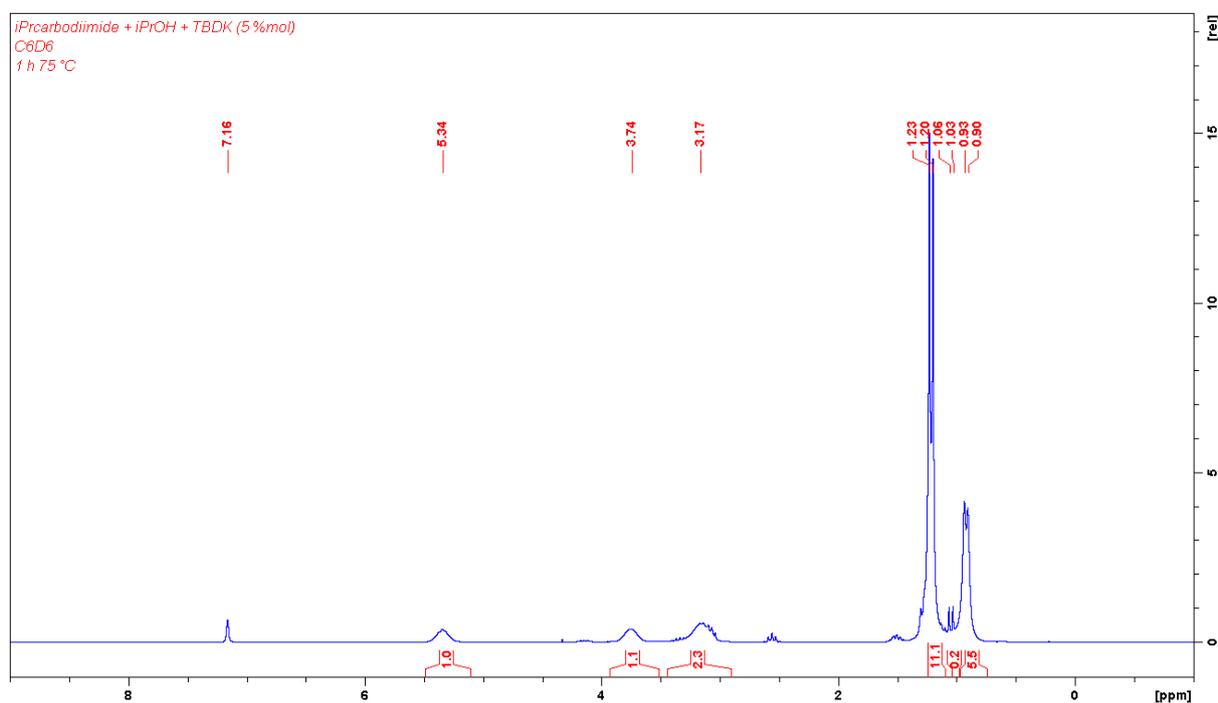


Figure VII-80 ^1H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*O*-isopropylisourea (2c) in C_6D_6

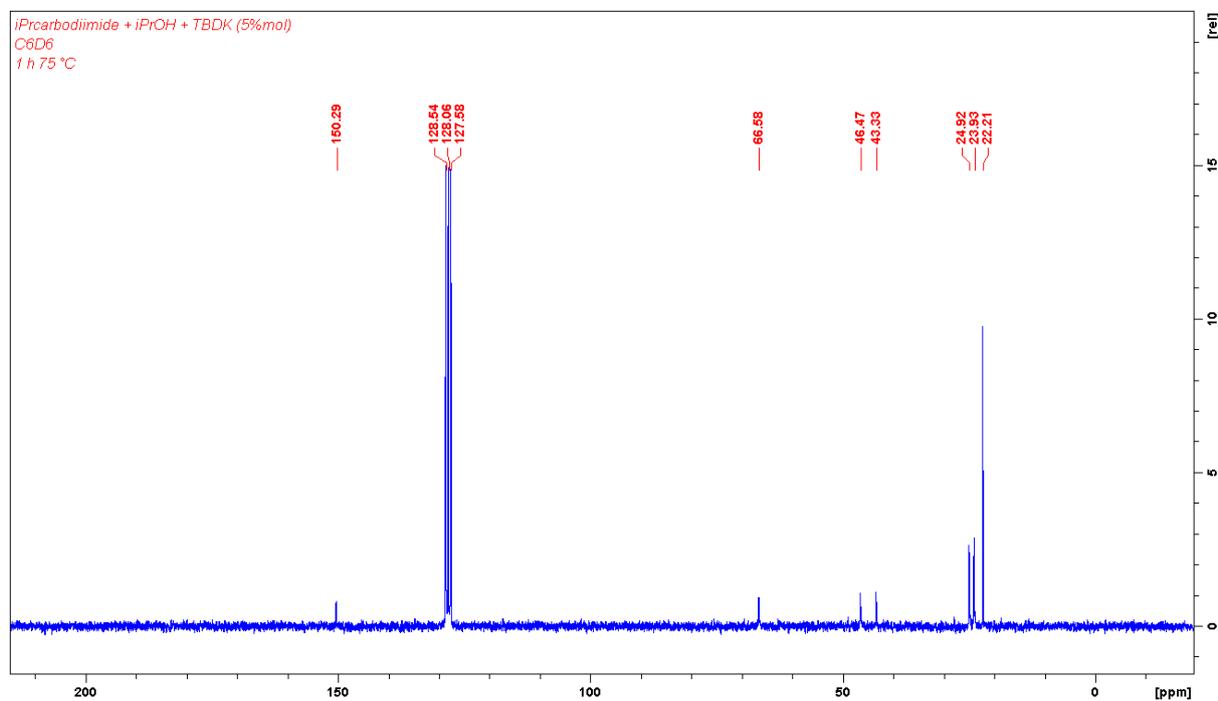


Figure VII-81 ^{13}C spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*O*-isopropylisourea (2c) in C_6D_6

N,N'-diisopropyl-*O*-*tert*-butylisourea (**2d**):

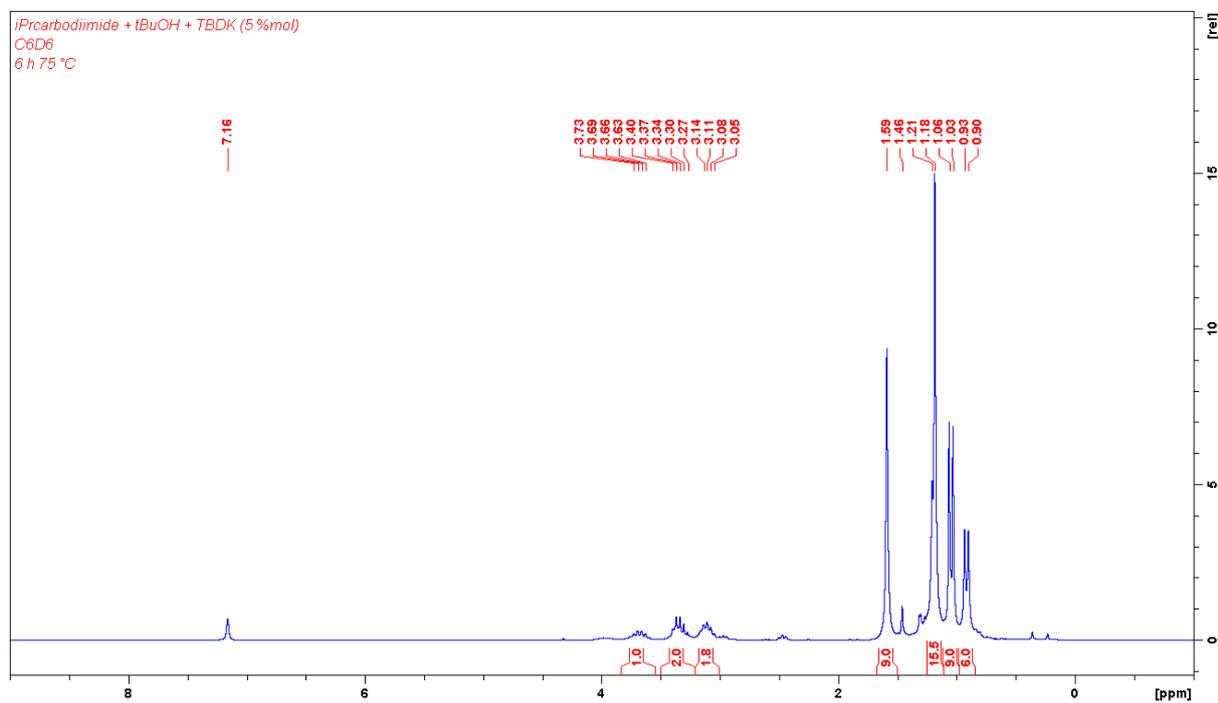


Figure VII-82 ^1H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*O*-*tert*-butylisourea (**2d**) in C_6D_6

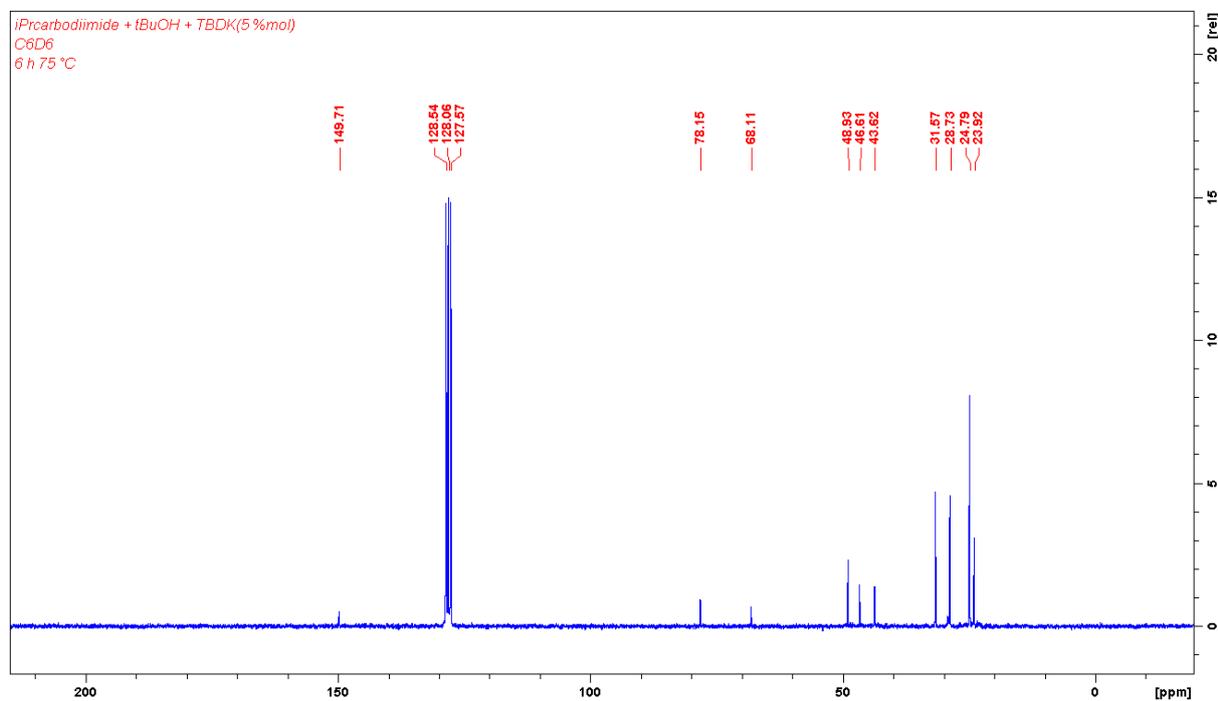


Figure VII-83 ^{13}C spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*O*-*tert*-butylisourea (**2d**) in C_6D_6

N,N'-diisopropyl-*O*-phenylisourea (2e):

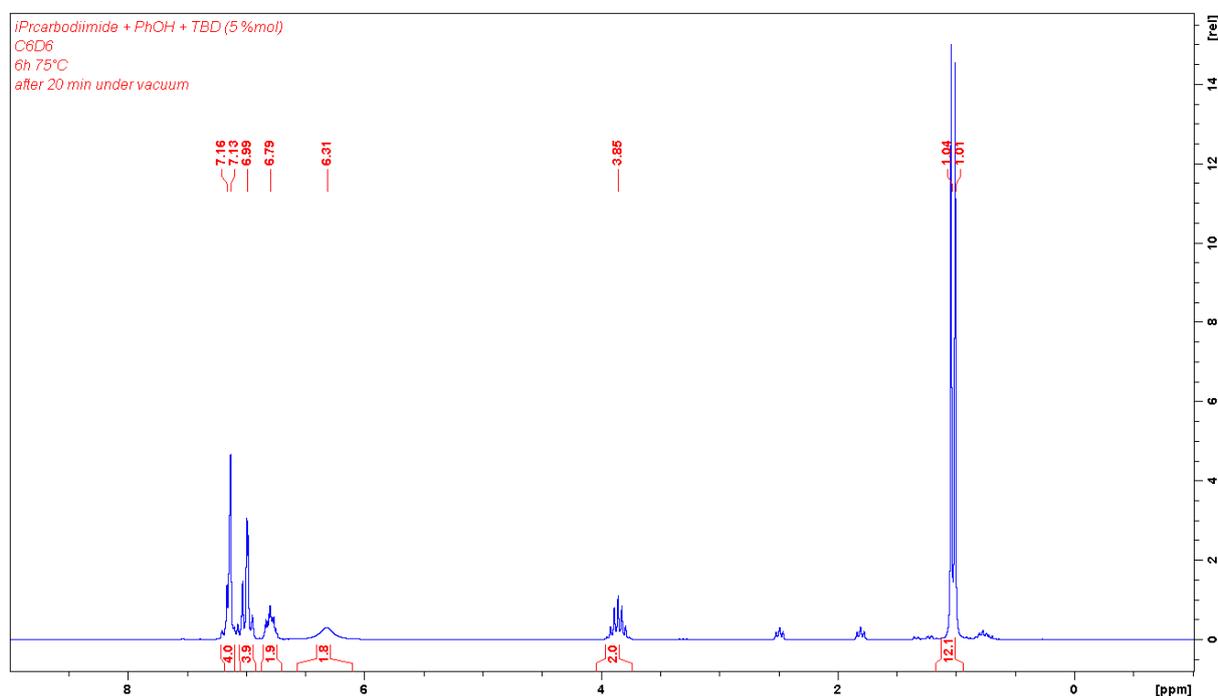


Figure VII-84 ^1H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*O*-phenylisourea-PhOH adduct $[\mathbf{2eH}^+][\text{PhO}^-]$ formed in C_6D_6 after removal of all the volatiles under reduced pressure

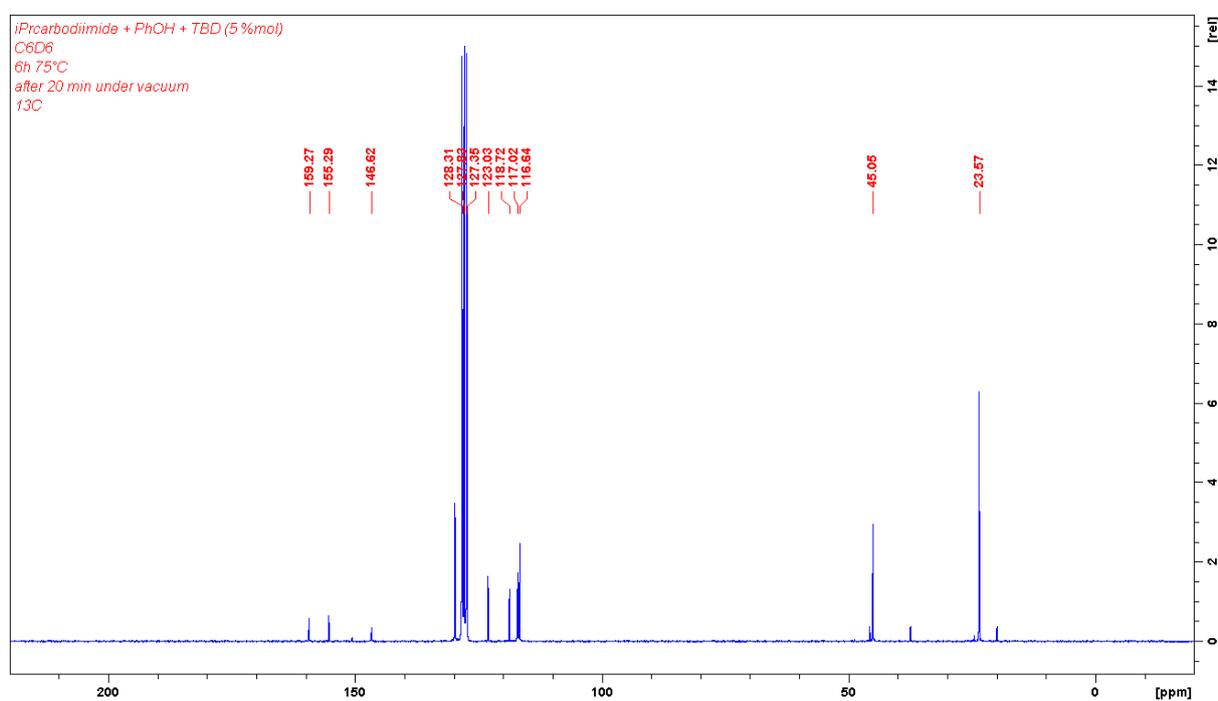


Figure VII-85 ^{13}C spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*O*-phenylisourea-PhOH adduct $[\mathbf{2eH}^+][\text{PhO}^-]$ formed in C_6D_6 after removal of all the volatiles under reduced pressure.

Partie expérimentale

N,N'-diisopropyl-*O*-dodecylisourea (2f):

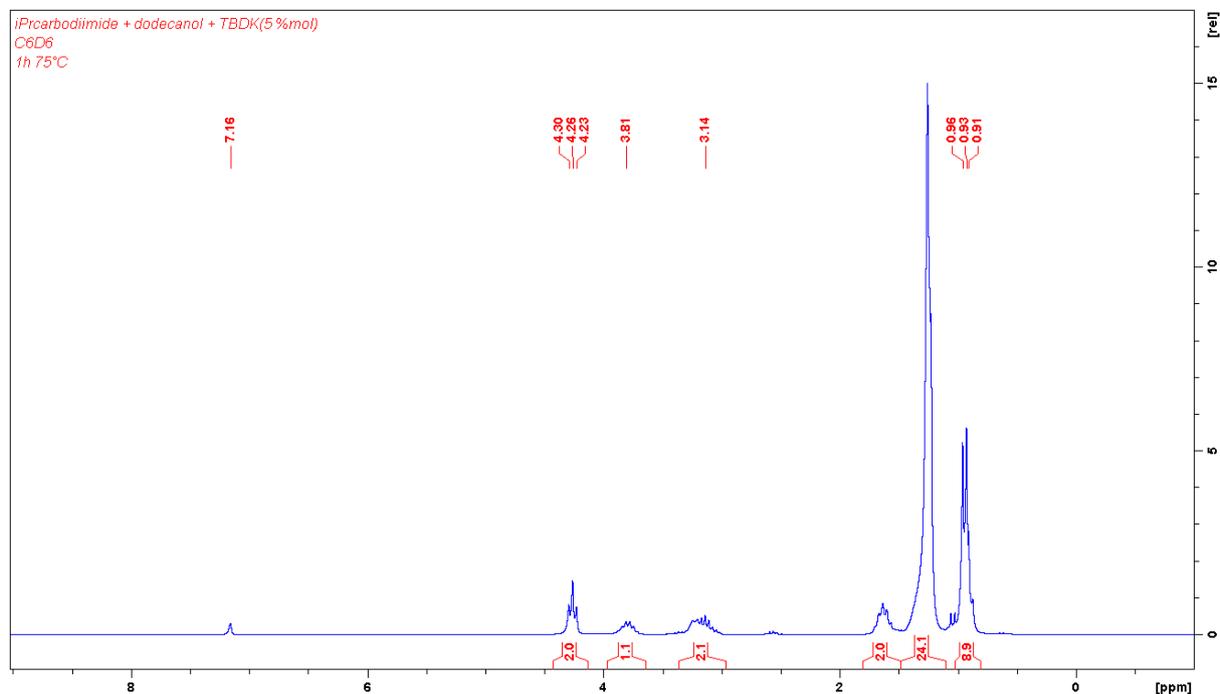


Figure VII-86 ¹H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*O*-dodecylisourea (2f) in C₆D₆

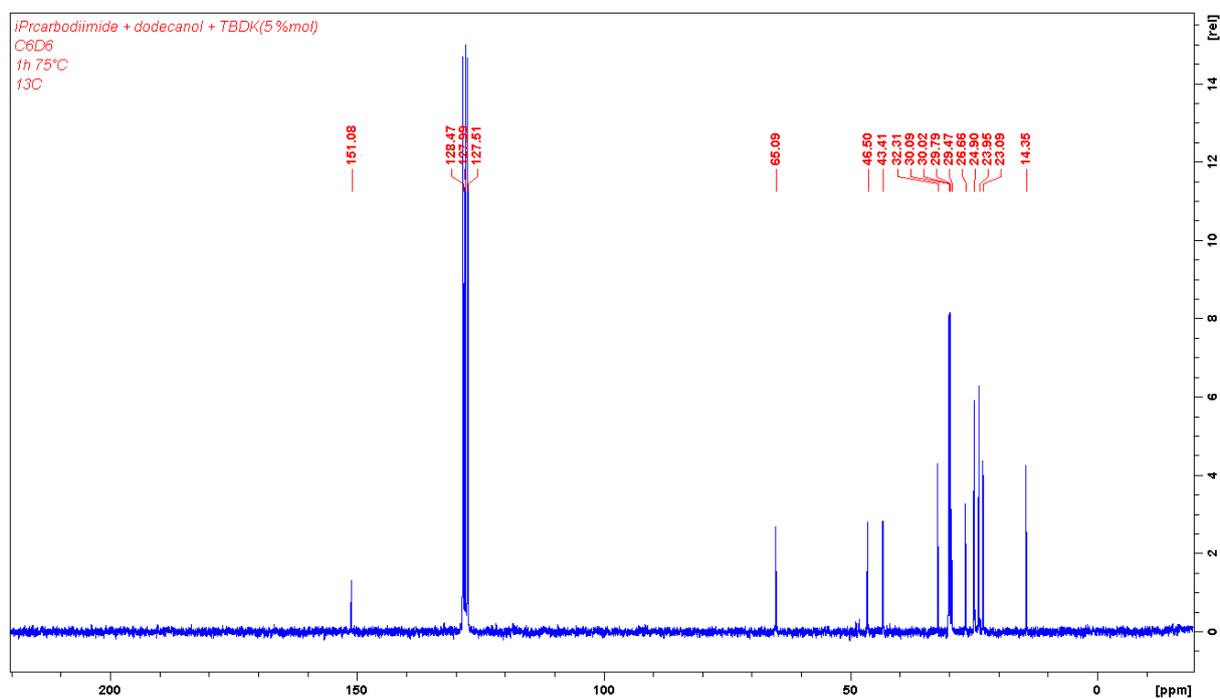


Figure VII-87 ¹³C spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*O*-dodecylisourea (2f) in C₆D₆

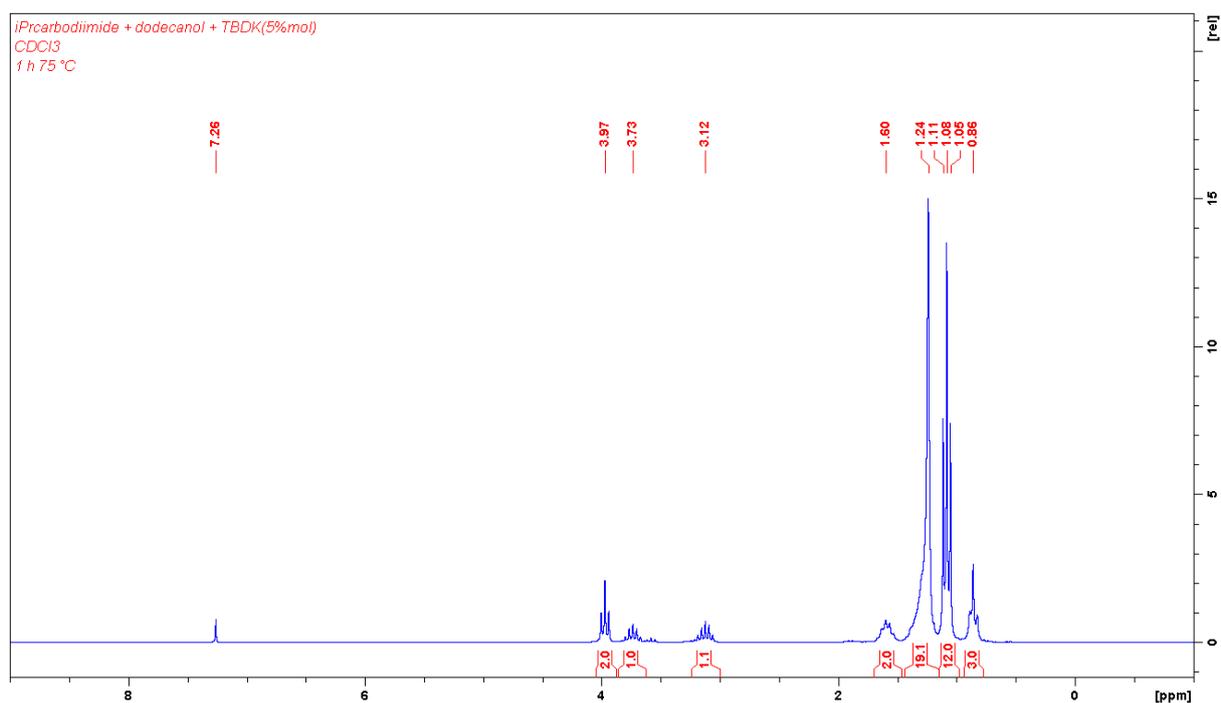


Figure VII-88 ¹H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*O*-dodecylisourea (**2f**) in CDCl₃

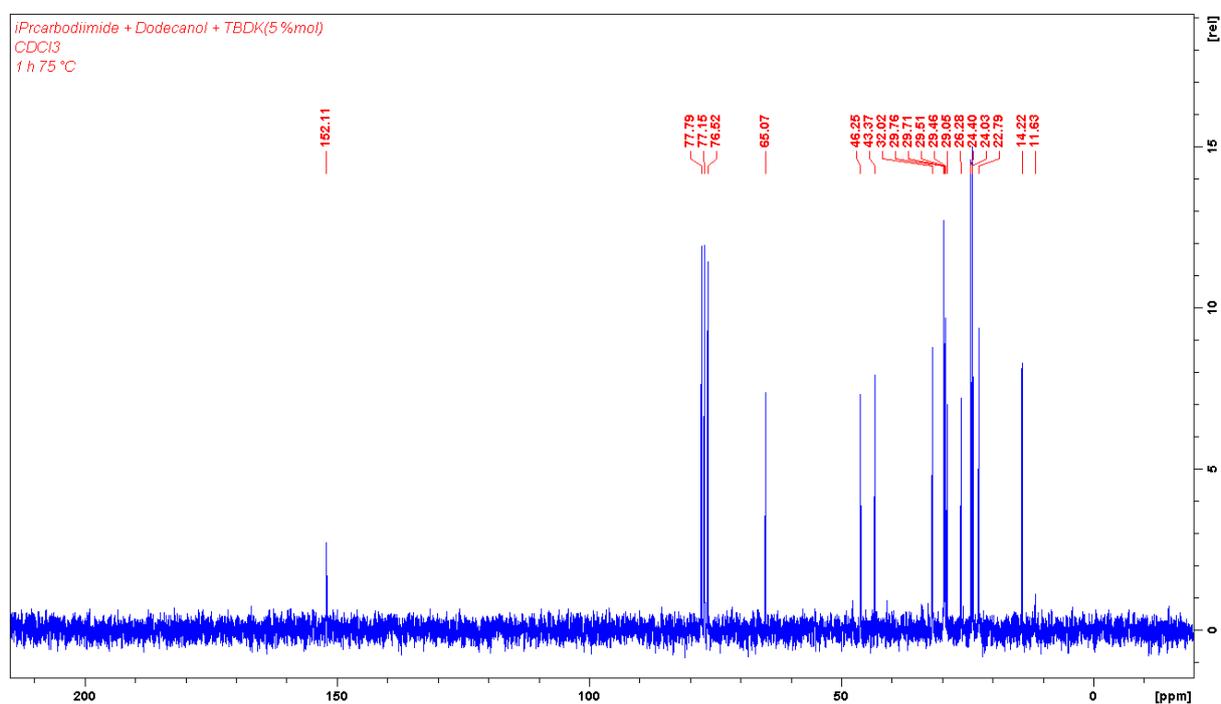


Figure VII-89 ¹³C spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*O*-dodecylisourea (**2f**) in CDCl₃

N,N'-diisopropyl-*N''*-diethylisourea:

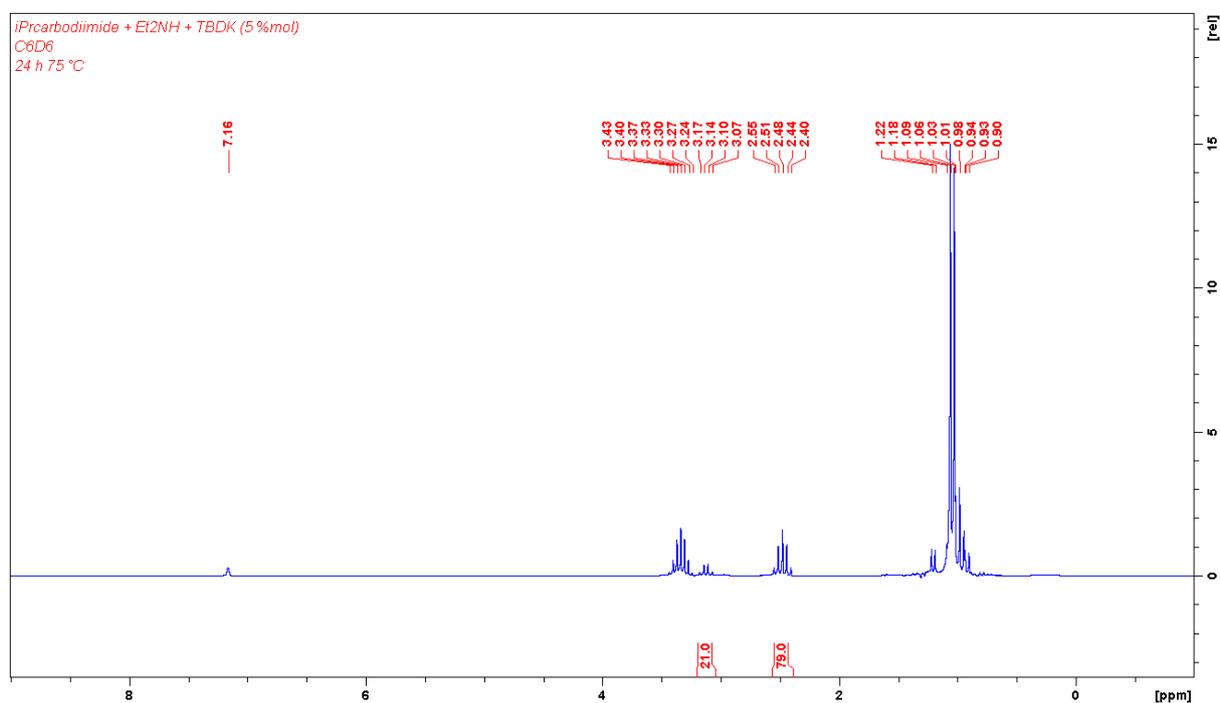


Figure VII-90 ¹H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*N''*-diethylisourea in C₆D₆

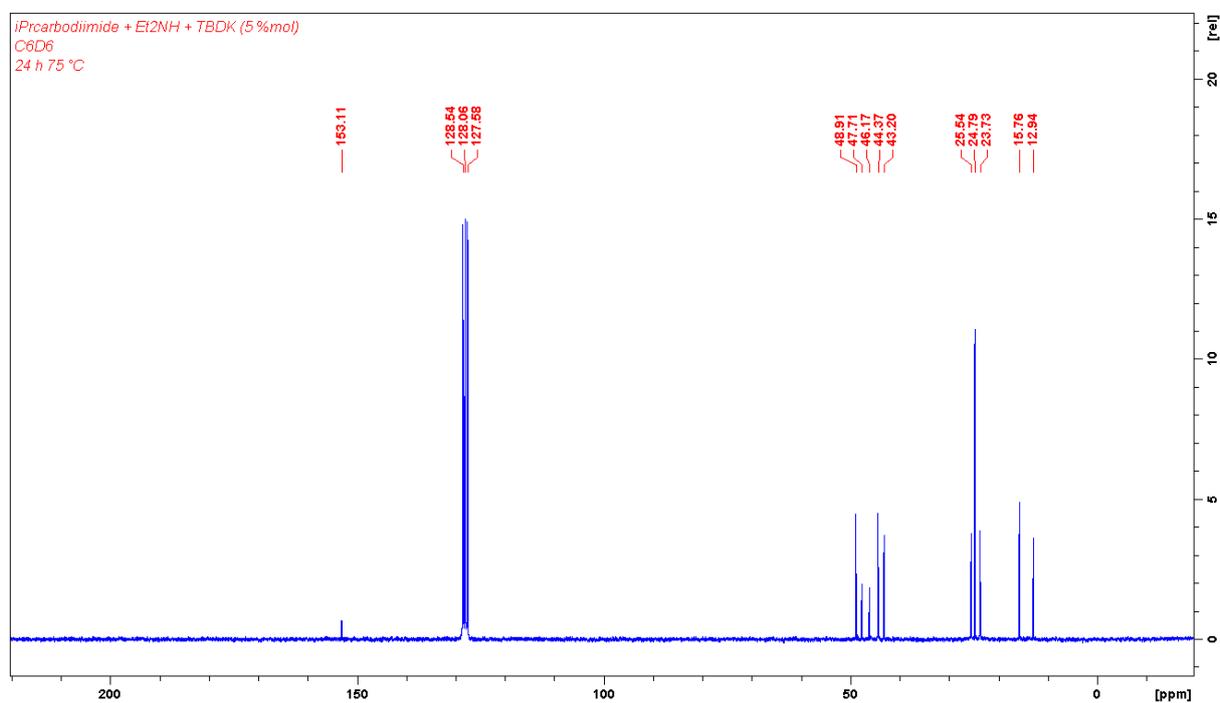


Figure VII-91 ¹³C spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-diisopropyl-*N''*-diethylisourea in C₆D₆

N,N'-di-*p*-tolyl-*O*-methylisourea (**4a**):

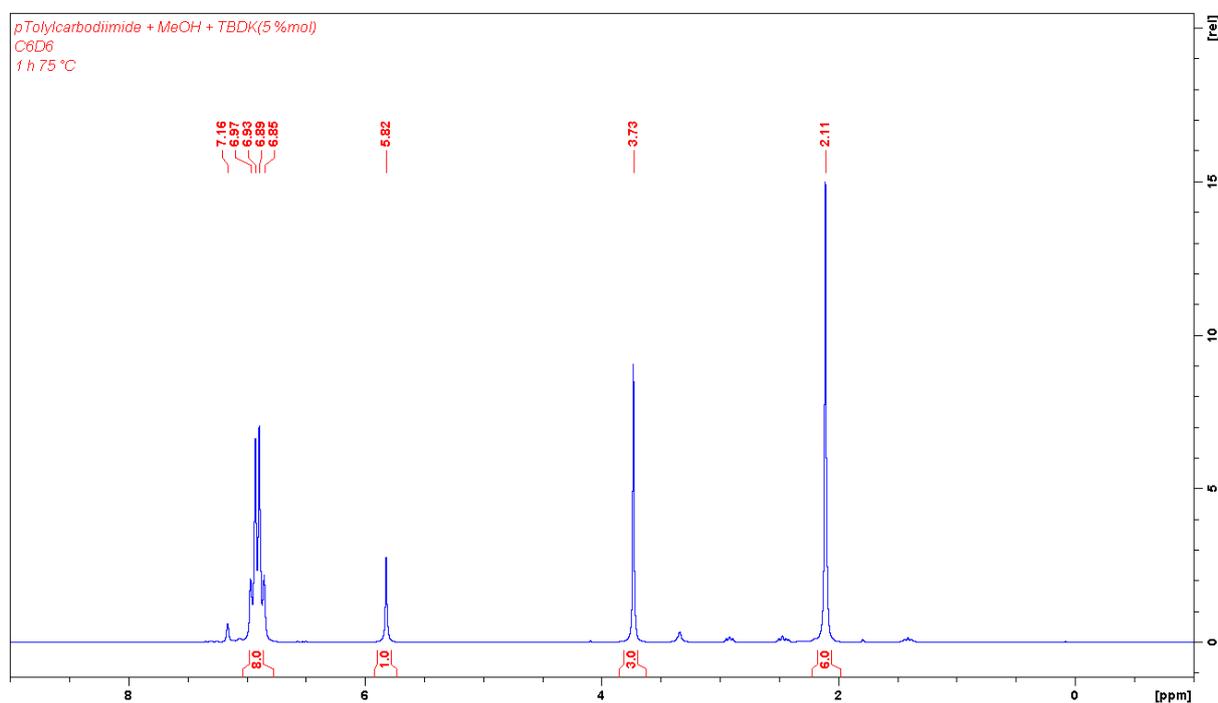


Figure VII-92 ¹H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-methylisourea (**4a**) in C₆D₆ ($T_{NMR}=20$ °C)

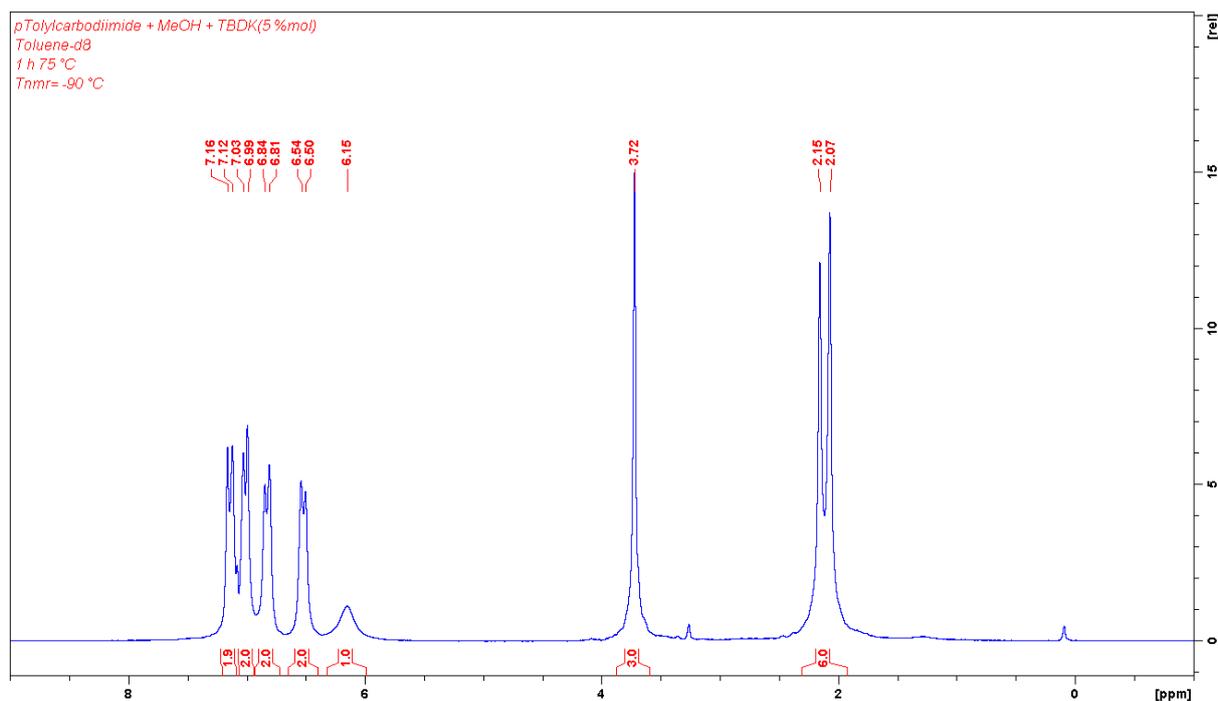


Figure VII-93 ¹H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-methylisourea (**4a**) in *d*₈-toluene ($T_{NMR}=-90$ °C)

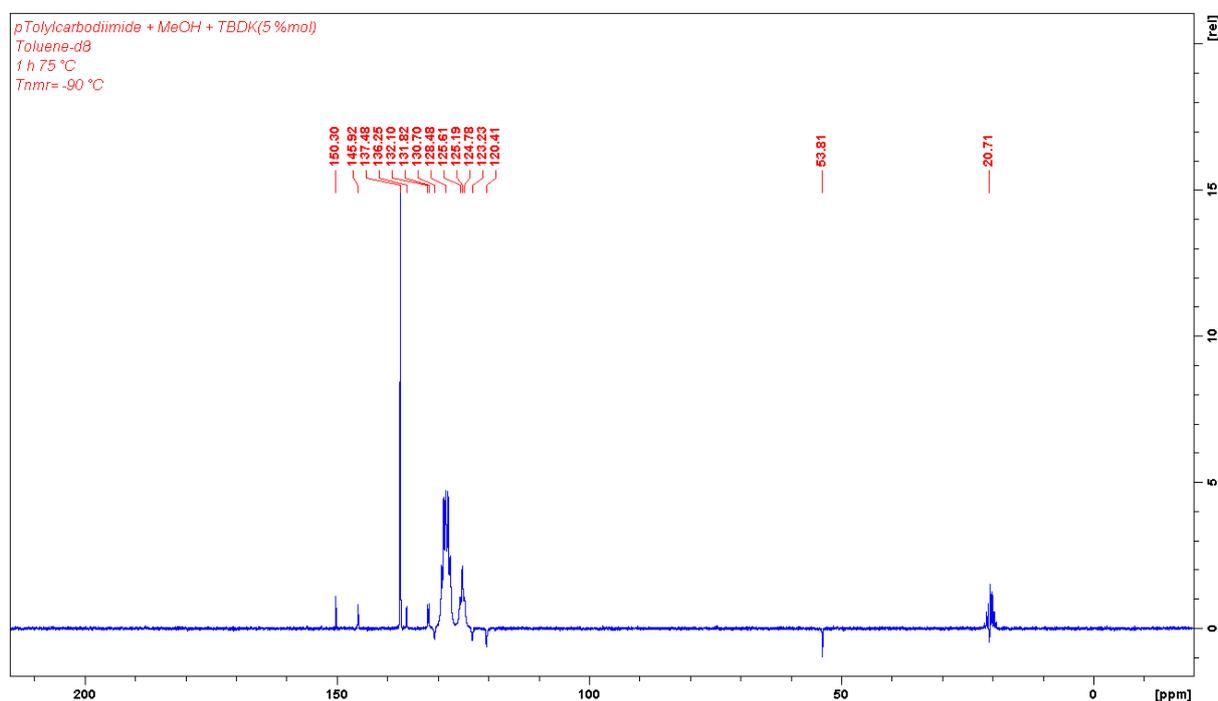


Figure VII-94 ^{13}C -APT spectrum of crude mixture: formation of N,N' -di- p -tolyl- O -methylisourea (**4a**) in d_8 -toluene ($T_{NMR} = -90$ °C)

N,N' -di- p -tolyl- O -ethylisourea (**4b**):

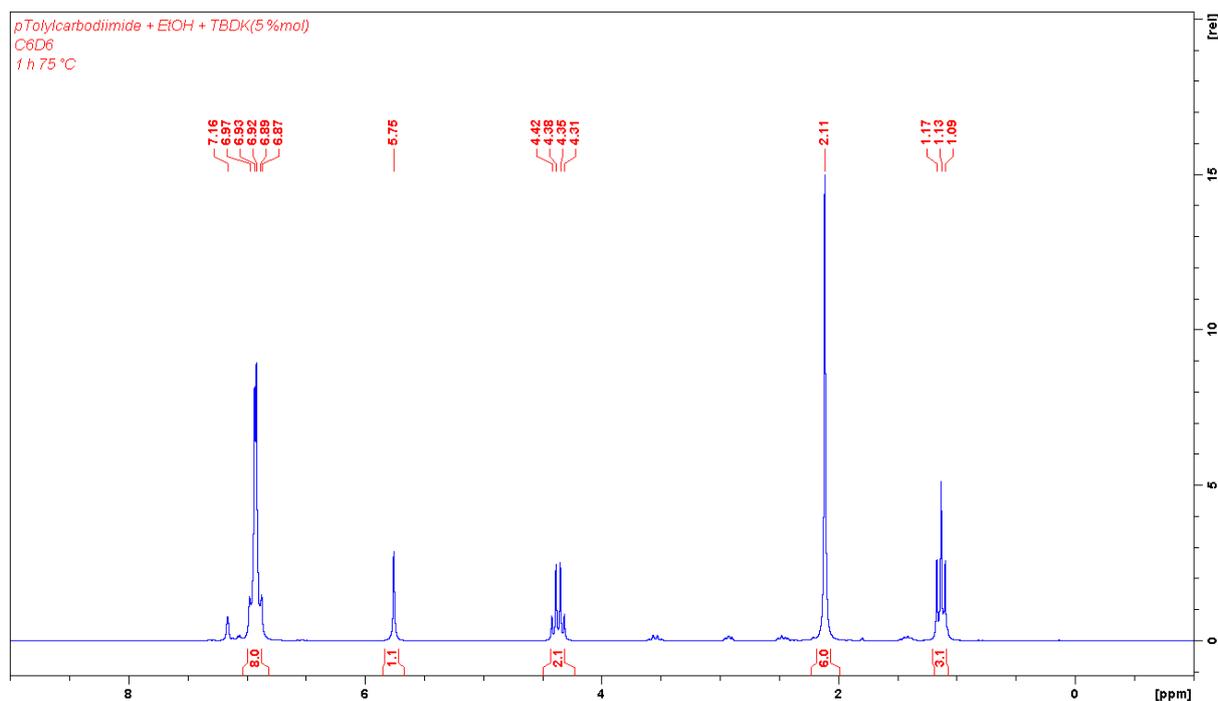


Figure VII-95 1H spectrum of crude mixture: formation of N,N' -di- p -tolyl- O -ethylisourea (**4b**) in C_6D_6 ($T_{NMR} = 20$ °C)

Partie expérimentale

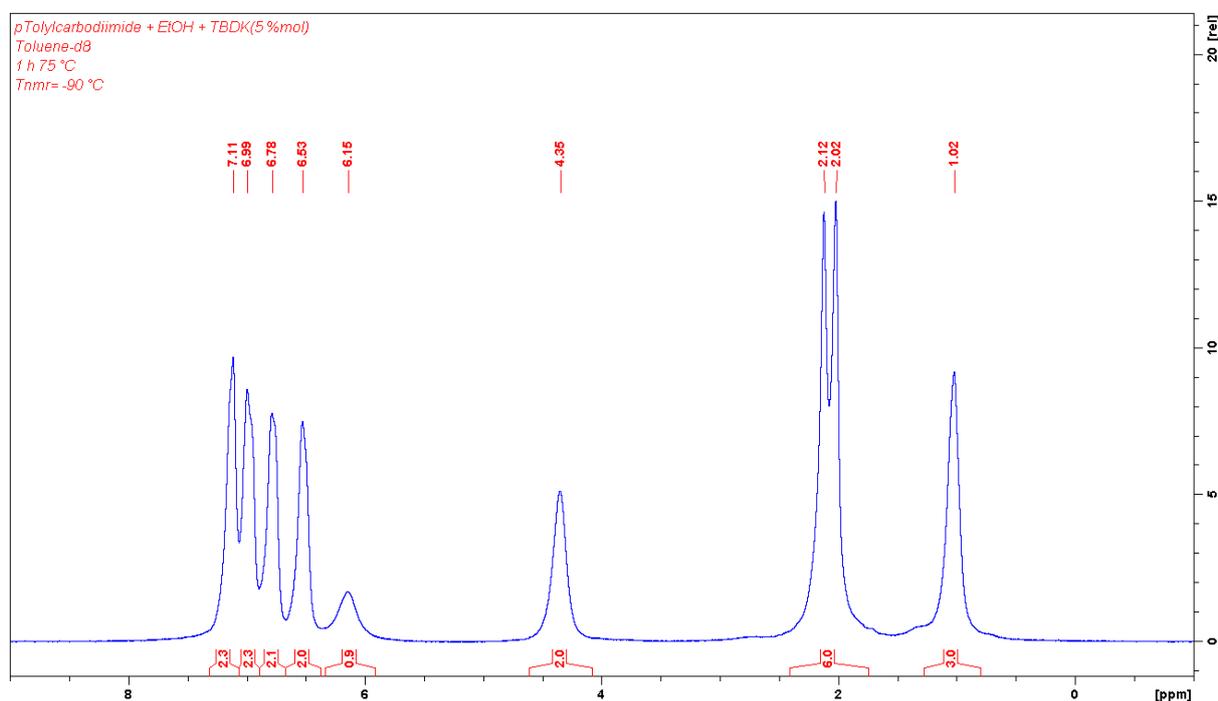


Figure VII-96 ¹H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-ethylisourea (**4b**) in *d*₈-toluene (T_{NMR} = -90 °C)

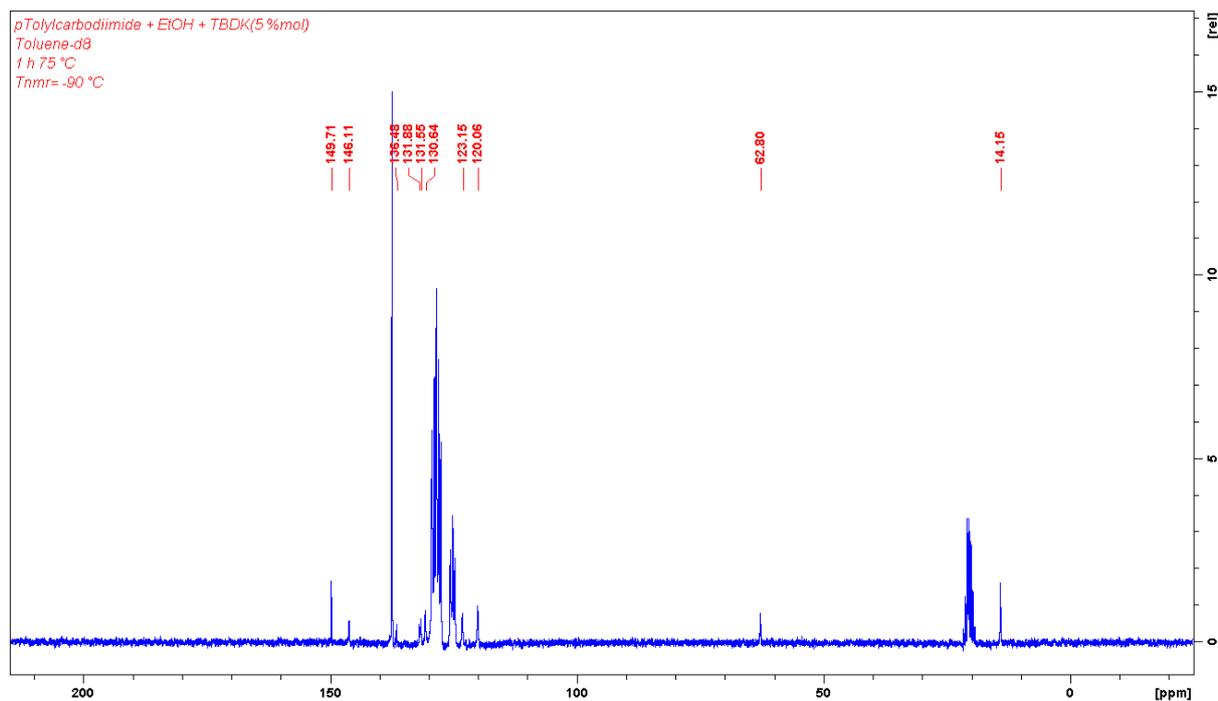


Figure VII-97 ¹³C spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-ethylisourea (**4b**) in *d*₈-toluene (T_{NMR} = -90 °C)

N,N'-di-*p*-tolyl-*O*-isopropylisourea (**4c**):

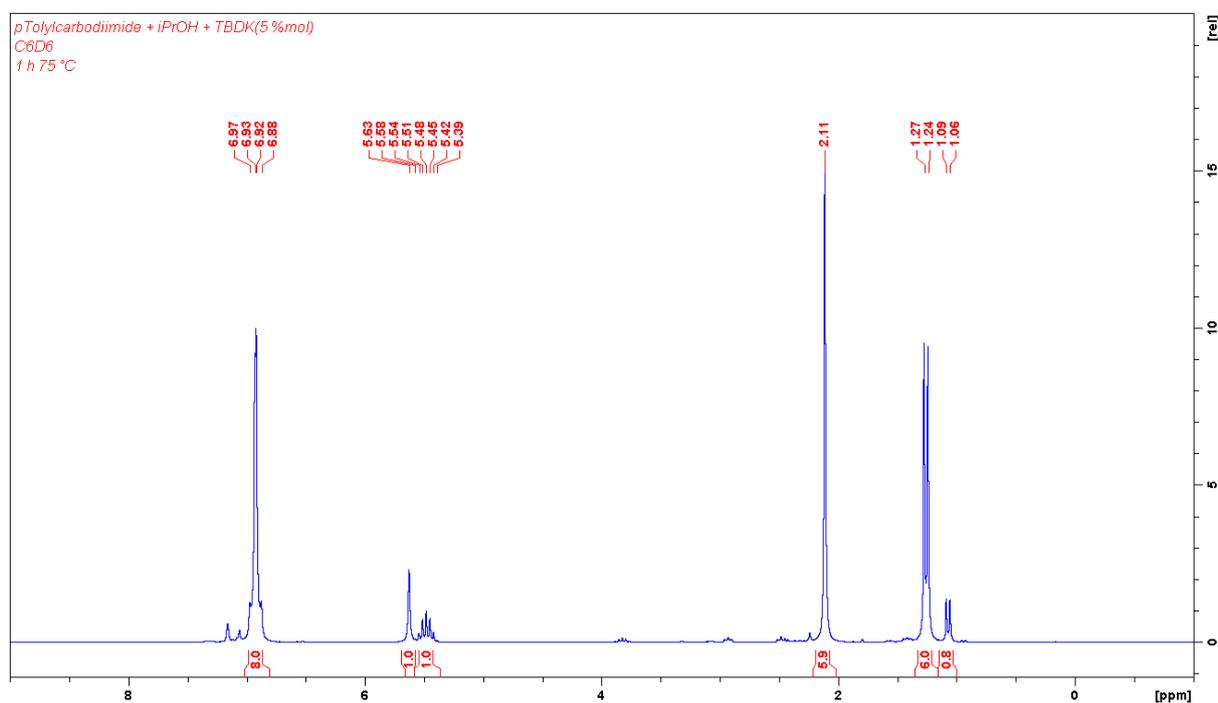


Figure VII-98 ^1H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-isopropylisourea (**4c**) in C_6D_6 ($T_{\text{NMR}}=20\text{ }^\circ\text{C}$)

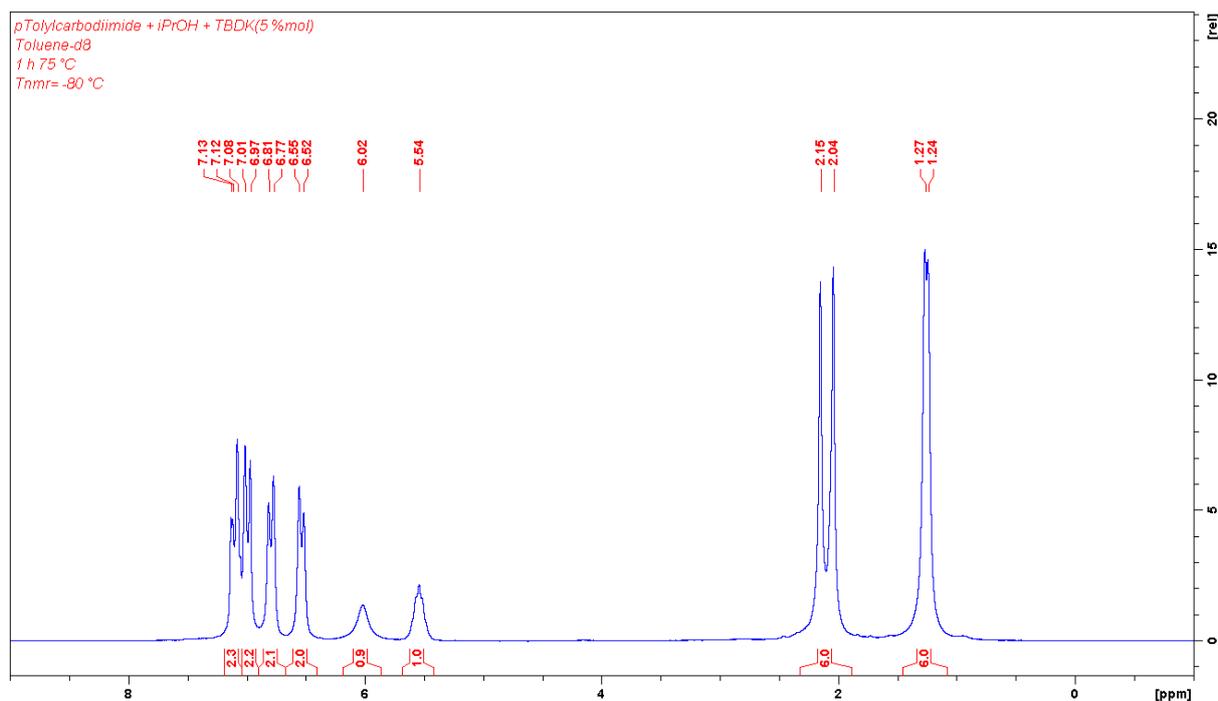


Figure VII-99 ^1H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-isopropylisourea (**4c**) in d_8 -toluene ($T_{\text{NMR}}=-80\text{ }^\circ\text{C}$)

Partie expérimentale

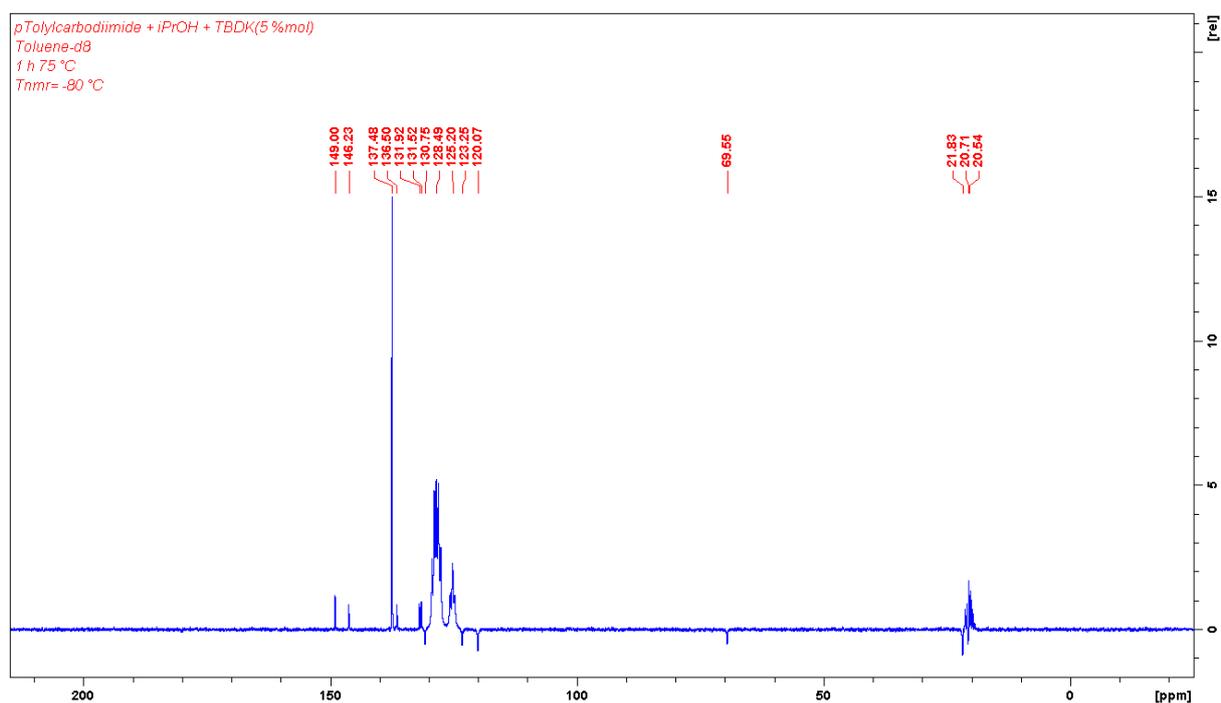


Figure VII-100 ^{13}C -APT spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-isopropylisourea (**4c**) in *d*₈-toluene ($T_{NMR} = -80$ °C)

N,N'-di-*p*-tolyl-*O*-tert-butylisourea (**4d**):

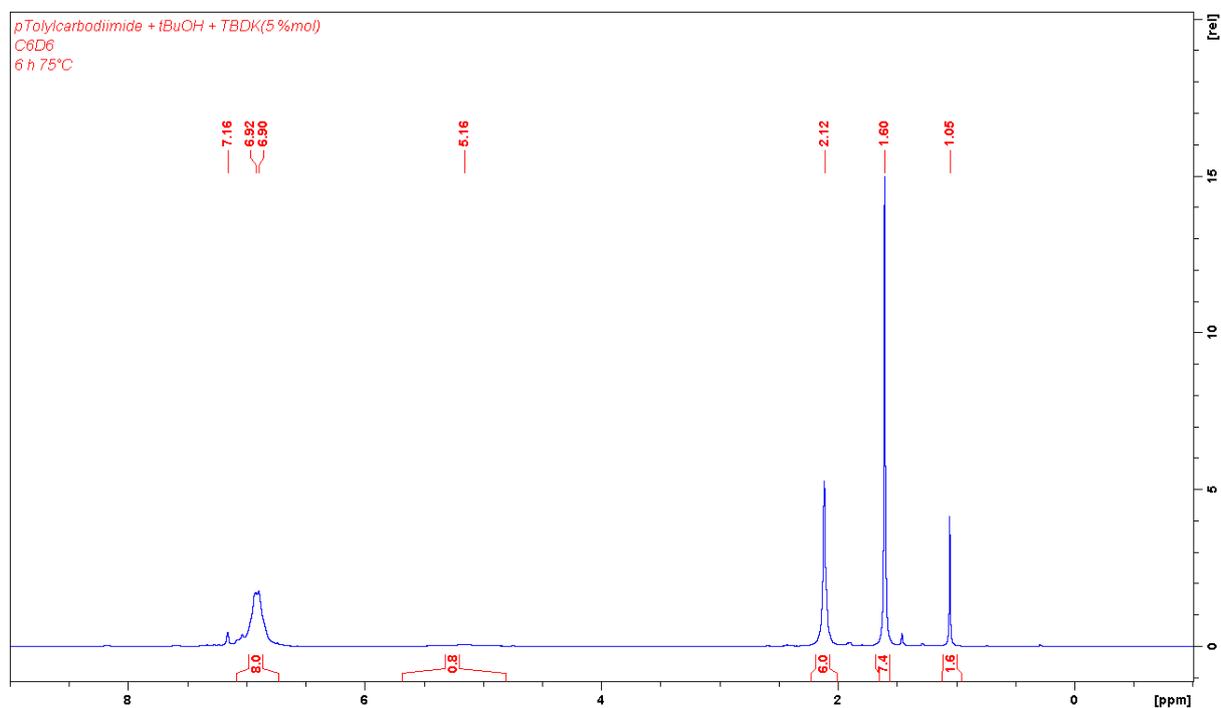


Figure VII-101 ^1H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-tert-butylisourea (**4d**) in *C*₆D₆ ($T_{NMR} = 20$ °C)

Partie expérimentale

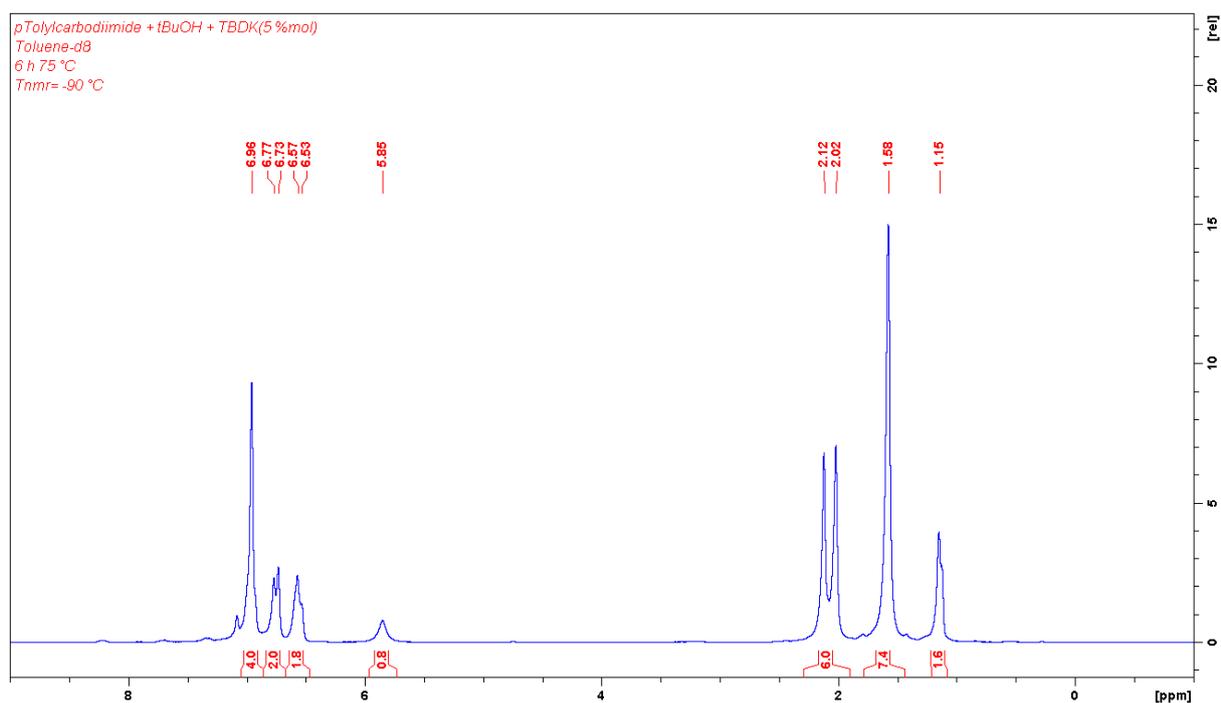


Figure VII-102 1H spectrum of crude mixture: formation of N,N' -di- p -tolyl- O - $tert$ -butylisourea (**4d**) in d_8 -toluene ($T_{NMR} = -90$ °C)

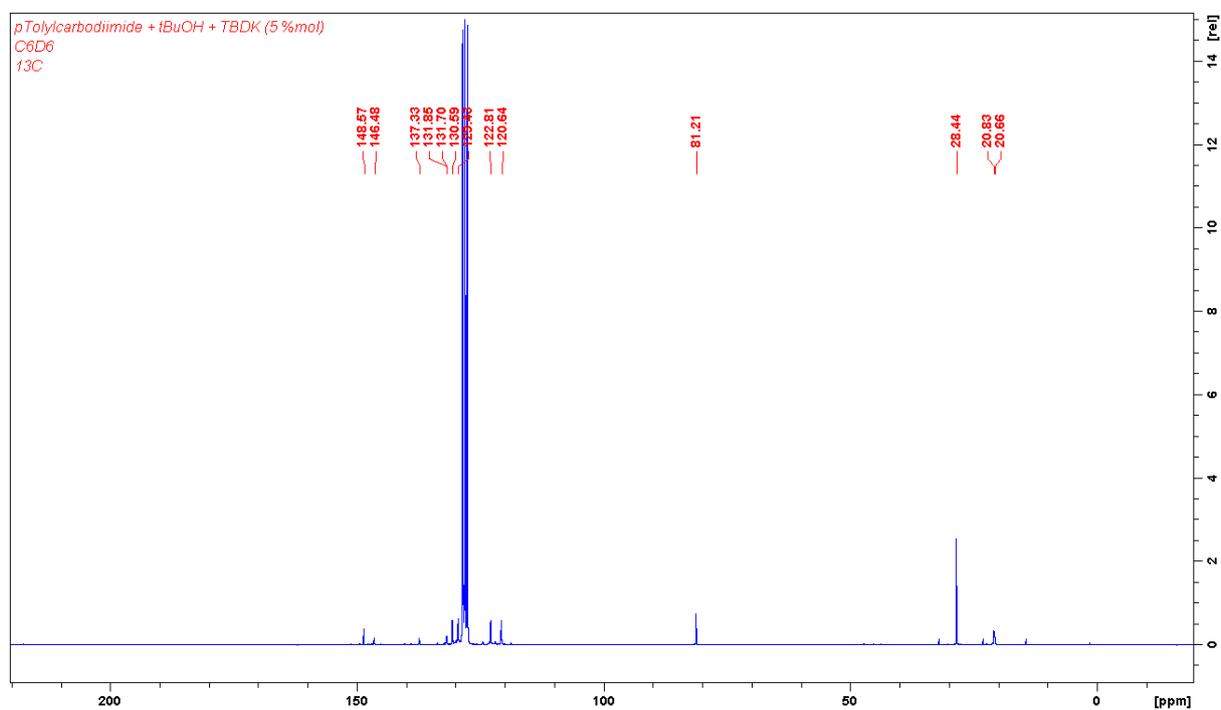


Figure VII-103 ^{13}C spectrum of crude mixture: N,N' -di- p -tolyl- O - $tert$ -butylisourea (**4d**) in C_6D_6 ($T_{NMR} = 20$ °C)

N,N'-di-*p*-tolyl-*O*-phenylisourea (**4e**):

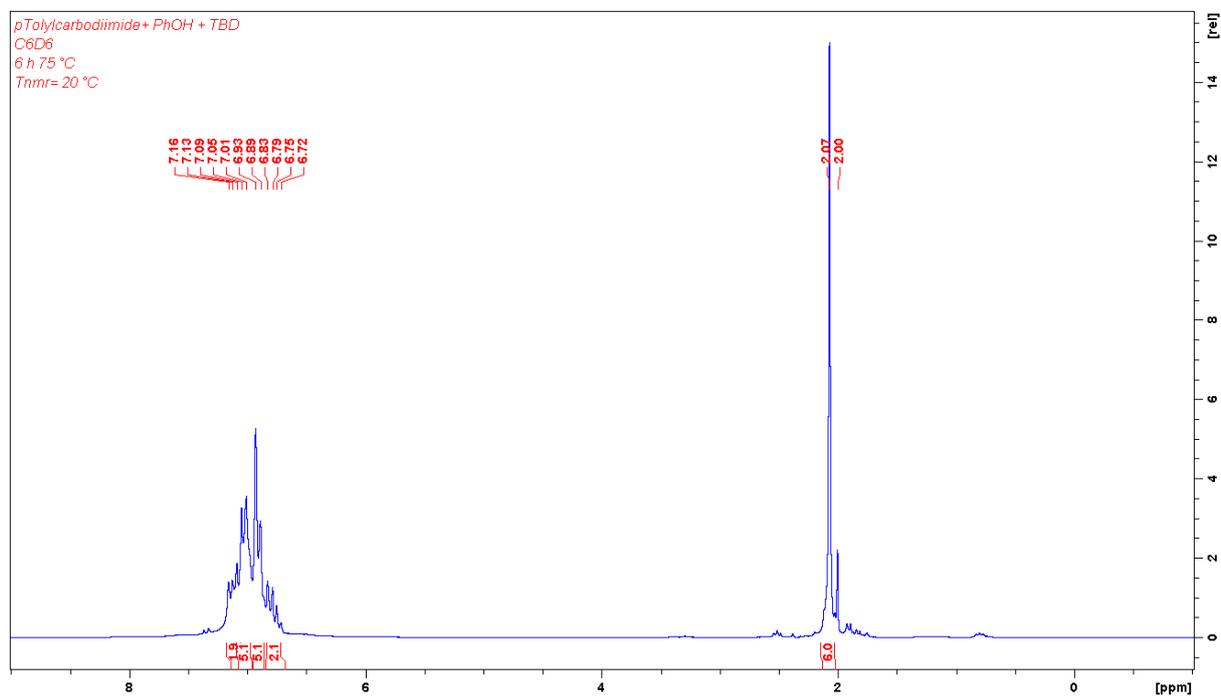


Figure VII-104 1H spectrum of crude mixture: formation of *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-phenylisourea (**4e**) in C_6D_6 ($T_{NMR} = 20\text{ °C}$)

4.5. Crystallography

The data for compound N,N'-di-p-tolyl-O-phenylisourea (**4e**) were collected at 150(2) K on a Nonius Kappa-CCD area detector diffractometer^[18] using graphite-monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The crystal was introduced into a glass capillary with a protective coating of Paratone-N oil (Hampton Research). The unit cell parameters were determined from ten frames, then refined on all data. The data (combinations of φ - and ω -scans with a minimum redundancy of 4 for 90% of the reflections) were processed with HKL2000,^[19] with no correction for absorption. The structure was solved by intrinsic phasing with SHELXT^[20] and refined by full-matrix least-squares on F^2 with SHELXL-2014.^[21] All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atom bound to N2 was found on a difference Fourier map and was fully refined with an isotropic displacement parameter; all other hydrogen atoms were introduced at calculated positions and were treated as riding atoms with an isotropic displacement parameter equal to 1.2 times that of the parent atom (1.5 for CH₃, with optimized geometry). The molecular plot was drawn with ORTEP-3.^[24]

Crystal data for compound N,N'-di-p-tolyl-O-phenylisourea (4e): C₂₁H₂₀N₂O, M = 316.39, monoclinic, space group $C2/c$, $a = 28.2853(11)$, $b = 6.0230(4)$, $c = 24.3503(10) \text{ \AA}$, $\beta = 124.743(3)^\circ$, $V = 3408.8(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $D_c = 1.233 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.076 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1344$. Refinement of 223 parameters on 3232 independent reflections out of 79765 measured reflections ($R_{\text{int}} = 0.047$) led to $R_1 = 0.046$, $wR_2 = 0.132$, $S = 1.066$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.25$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.24 \text{ e \AA}^{-3}$.

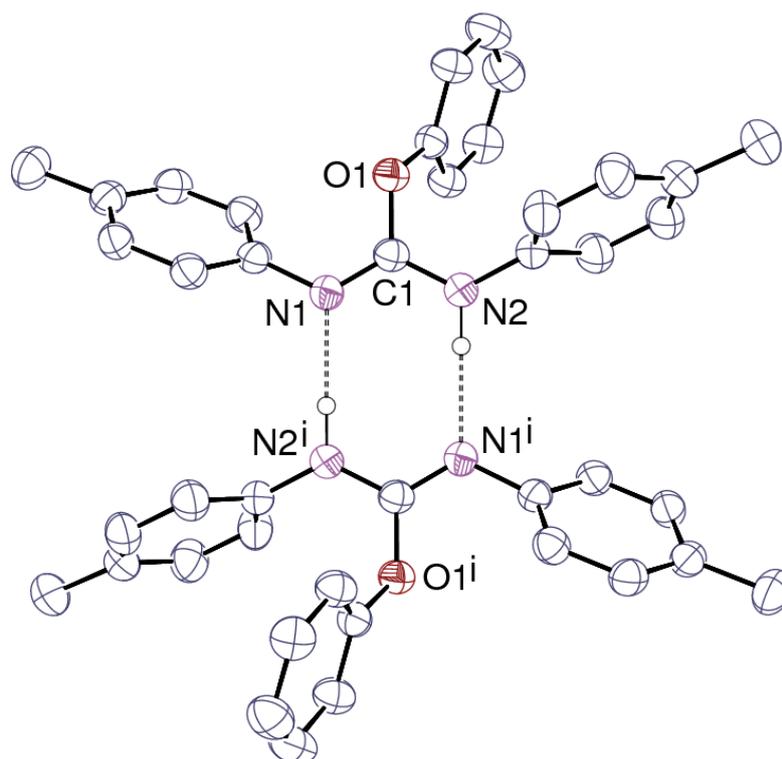


Figure VII-105 View of *N,N'*-di-*p*-tolyl-*O*-phenylisourea (**4e**). Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and carbon-bound hydrogen atoms are omitted. Hydrogen bonds are shown as dashed lines. Symmetry code: $i = 1 - x, 1 - y, 1 - z$.

4.6. Computational details

Density functional theory was applied to determine the structural and energetic features of the intermediates and transition states described herein. Calculations were performed using the Gaussian09 v. D.01 code^[6]. The 6-311++G** basis set was used for atoms C, H, N and O and 6-311+G* for atom K^[7]. The functional M052x^[8,9] was used. M052x is indeed a less common functional than M062x. However, both M052x and M062x proved to be strongly reliable for main-group-related thermochemistry, with close performances on a broad range of systems (see: Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Accounts* **2008**, *120*, 215-241).^[8] We also chose the M052x functional for consistency reasons since we used this DFT level in our precedent reports on similar TBD-catalyzed systems (e.g. *ACS Catal.*, **2016**, *6* (7), pp 4526–4535).^[9] To support this choice, the energetic spans for both TBD-catalyzed and TBDK-catalyzed pathways reported in the present manuscript (Scheme 4, Route B (**TS**₂), and Scheme 5 (**TS**₃)) were re-computed using the M062x functional. This led to computed energy spans similar to the results obtained with M052x (spans for **TS**₂: 25.2 kcal/mol (M052x) vs 26.4 kcal/mol (M062x); spans for **TS**₃: 14.1 kcal/mol (M052x), 13.3 kcal/mol (M062x)). All structures were calculated without geometrical constraint; stationary points were characterized by frequency calculations (one

negative frequency for a transition state, no negative frequency for minima). Solvent effects (benzene) were included in the structure-optimization and frequency calculations using the PCM^[11,12] model implemented in the Gaussian code.

4.6.1. Computed pathways for the non-catalytic and autocatalytic routes

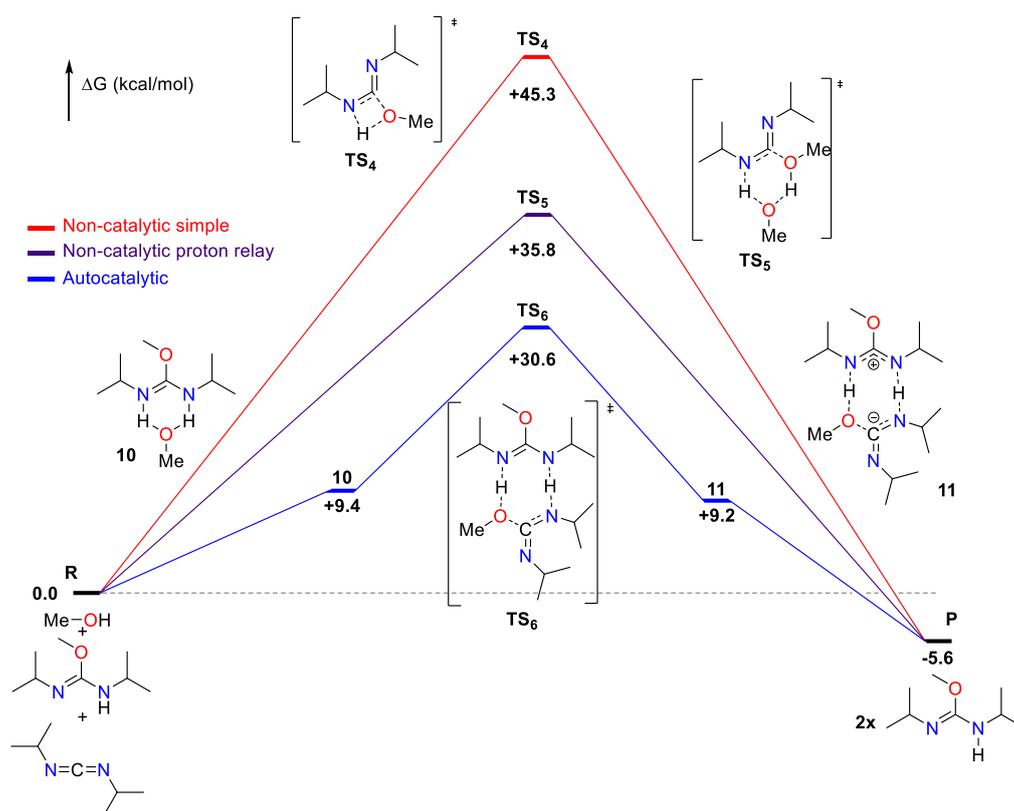


Figure VII-106 Computed pathways for the non-catalytic and autocatalytic routes in benzene (at the M052x/6-311++G** level of theory)

4.6.2. Computed pathways for the reaction with TBD as catalyst

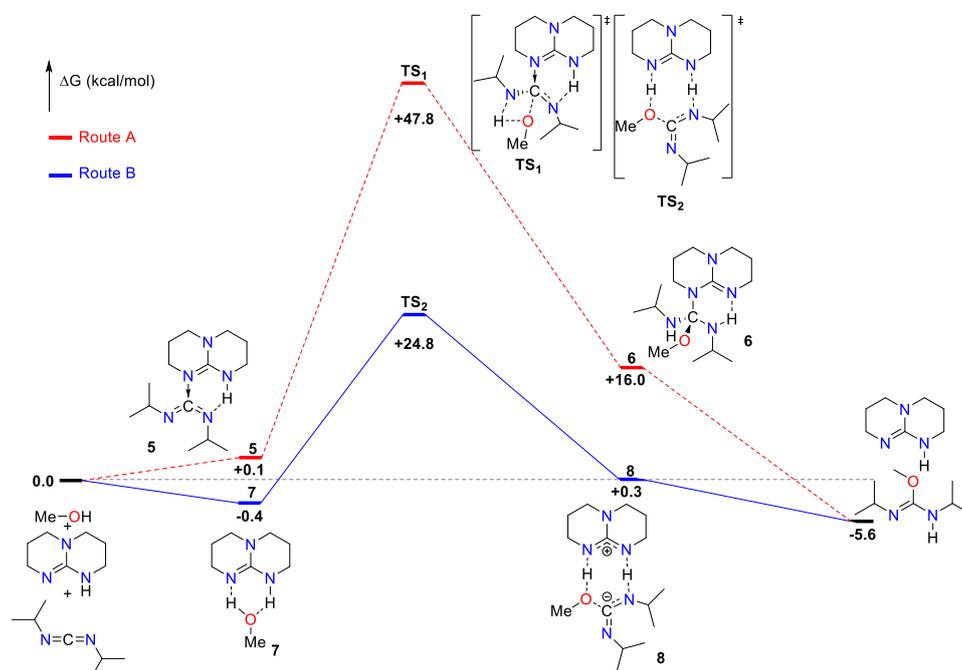


Figure VII-107 Computed pathways for the reaction with TBD as catalyst in benzene (at the M052x/6-311++G** level of theory)

4.6.3. Computed pathway for the reaction with TBDK

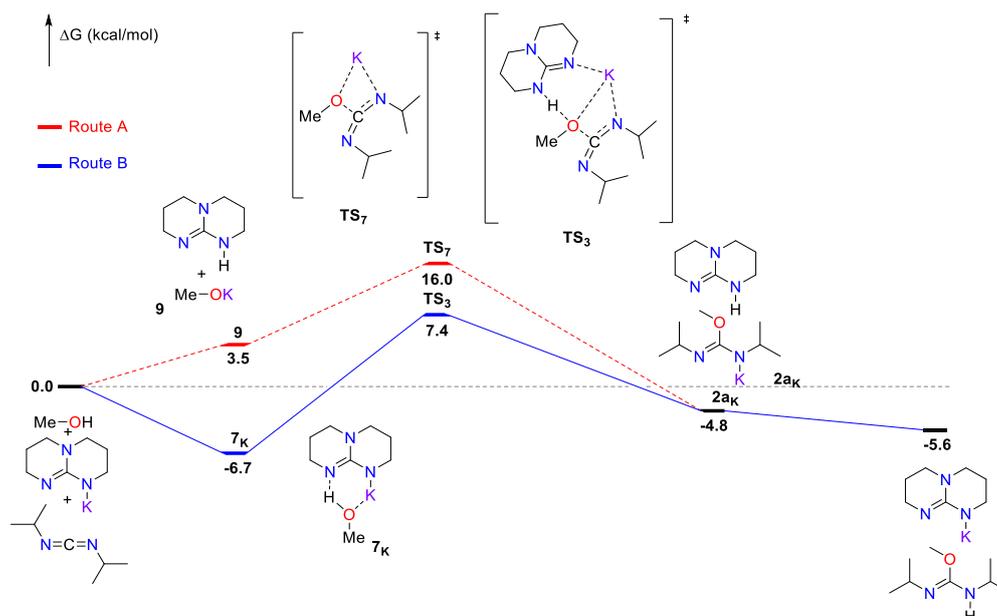


Figure VII-108 Computed pathways for the reaction with TBDK as catalyst in benzene (at the M052x/6-311++G** (C, H, O, N); 6-31+G* (K) level of theory)

4.6.4. Computed pathway for the reaction with TBDK coordinated with a benzene molecule

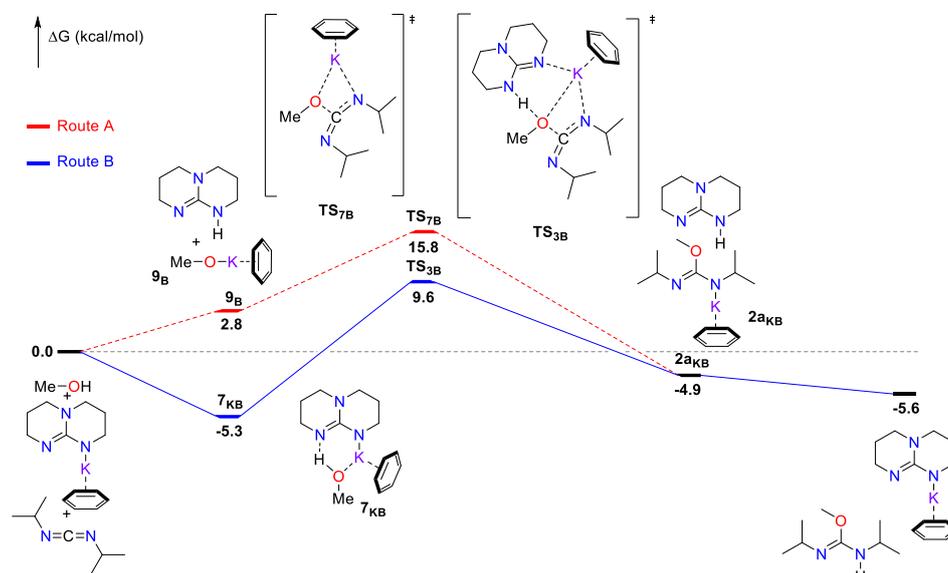


Figure VII-109 Computed pathways for the reaction with TBDK(η^6 -C₆H₆) as catalyst in benzene (at the M052x/6-311++G** (C, H, O, N); 6-31+G* (K) level of theory)

4.6.5. Computed pathway for the reaction with TBDK and 18-C-6 crown

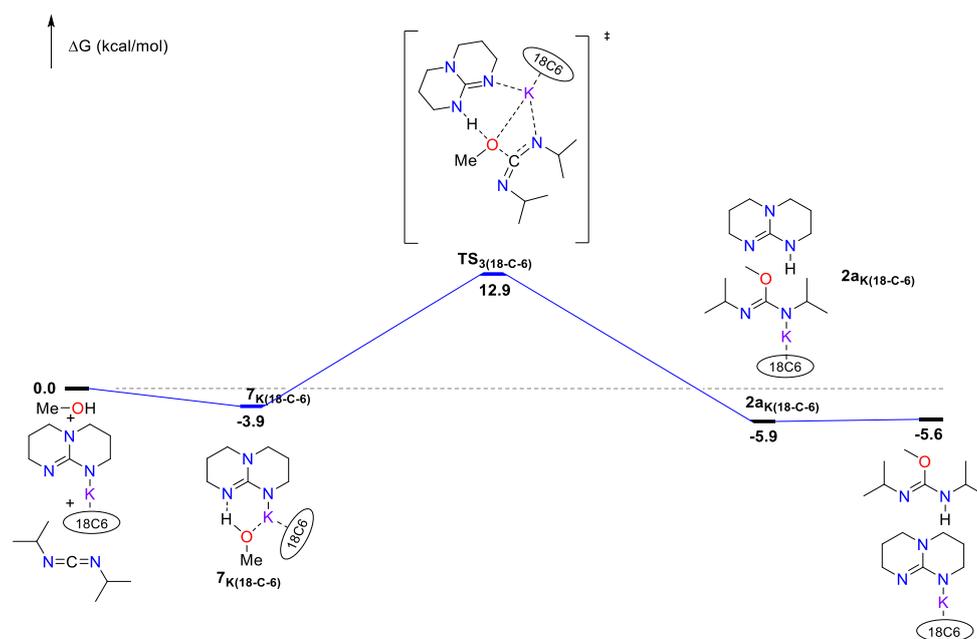


Figure VII-110 Computed pathways for the reaction with 18-C-6-ligated TBDK as catalyst in benzene (at the M052x/6-311++G** (C, H, O, N from TBDK, MeOH and diisopropylcarbodiimide); 6-31+G* (K and C, H, O from crown-ether) level of theory)

4.6.6. Computed pathway for the reaction with anionic deprotonated TBD

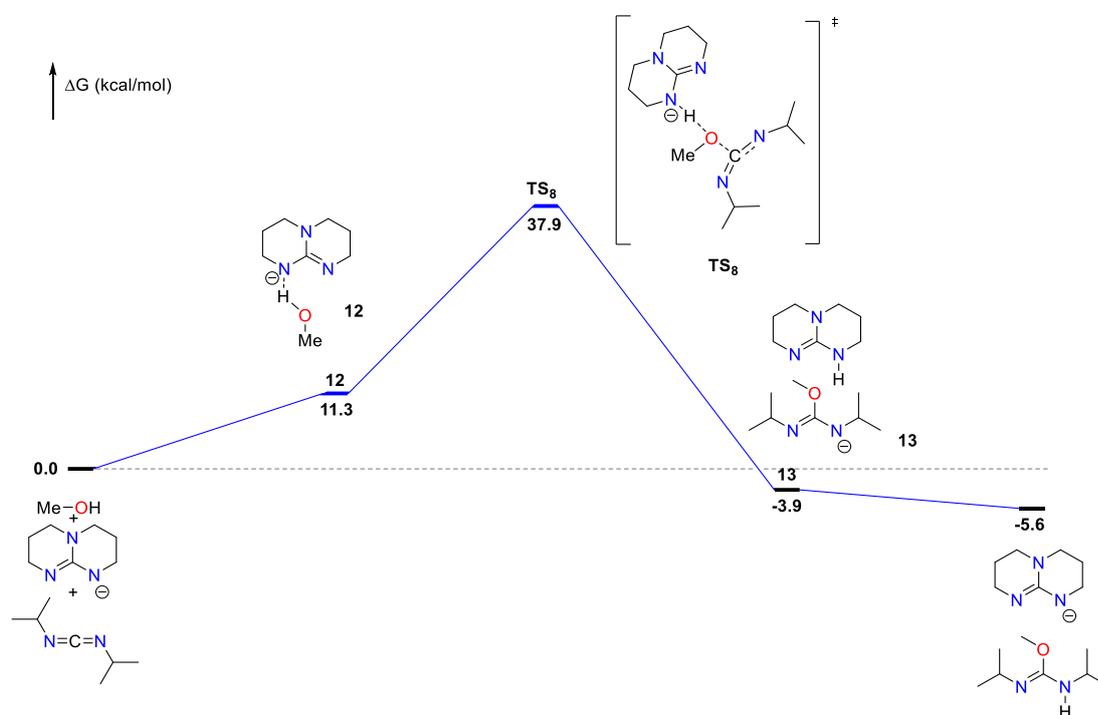


Figure VII-111 Computed pathway for the reaction with anionic deprotonated TBD as catalyst in benzene (at the M052x/6-311++G** level of theory)

In order to rationalize the importance of the potassium cation in this catalytic transformation, a relevant mechanism (analogue to the route B depicted in Figure S37) was computed, where the addition of MeOH onto DIC is mediated by the free TBD⁻ anion as a catalyst. In this situation, a very large energy span of +37.9 kcal·mol⁻¹ is computed, consistent with the observed absence of reactivity. The formation of an adduct between MeOH and TBD⁻ (**12**) is uphill and the resulting TS lies at a high energy ($\Delta G^\ddagger = +37.9$ kcal·mol⁻¹). These findings highlight the positive influence of the coordination of the reagents and TBD⁻ to K⁺ on the catalytic activity of TBDK.

5. References

- [1] M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 1124–1130.
- [2] A. A. Mohamed, A. P. Mayer, H. E. Abdou, M. D. Irwin, L. M. Pérez, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11165–11172.
- [3] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [4] https://www.biocis.u-psud.fr/IMG/pdf/1H_NMR_Chemical_Shifts_of_Selected_Compounds, consulté le 20/06/2019.
- [5] E.-C. Wang, K.-S. Huang, H.-M. Chen, C.-C. Wu, G.-J. Lin, *J. Chinese Chem. Soc.* **2004**, *51*, 619–627.
- [6] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [7] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [8] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382.
- [9] N. von Wolff, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, T. Cantat, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4526–4535.
- [10] A. Imberdis, G. Lefèvre, P. Thuéry, T. Cantat, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *130*, 3138–3142.
- [11] S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129.
- [12] G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 094107.
- [13] J. Coetzee, D. L. Dodds, J. Klankermayer, S. Brosinski, W. Leitner, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. A Eur. J.* **2013**, *19*, 11039–11050.
- [14] E. Kossoy, Y. Diskin-Posner, G. Leitner, D. Milstein, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 497–504.
- [15] D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, D. H. Morgan, J. T. Dixon, *Organometallics* **2005**, *24*, 552–556.
- [16] C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 14096–14100.
- [17] H. Matsumoto, Y. Hoshino, J. Nakabayashi, T. Nakano, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 1475–1478.
- [18] R. W. W. Hooft, *Nonius BV, Delft, Netherlands* **1998**.
- [19] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326.
- [20] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Section C* **2015**, *71*, 3–8.
- [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Section A* **2015**, *71*, 3–8.
- [22] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 9–18.
- [23] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148–155.
- [24] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [25] A. Aloisi, Synthèse de Nouveaux Ligands Tripodes et de Leurs Complexes de Coordination Pour l'Activation de Petites Molécules, Université Paris-Saclay, **2018**.
- [26] Q. Shen, G.-Z. Li, C.-S. Ma, S.-X. Hao, X.-L. Wei, Y.-Z. Huang, *Chinese J. Chem.* **2010**, *15*, 405–409.

- [27] R. J. Abraham, M. Mobli, R. J. Smith, *Magn. Reson. Chem.* **2003**, *41*, 26–36.
- [28] Y. Yuan, Y. Bian, *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 15–18.
- [29] https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_106-42-3_1HNMR.htm, consulté le 02/06/2019.
- [30] Y. Moglie, E. Mascaró, F. Nador, C. Vitale, G. Radivoy, *Synth. Commun.* **2008**, *38*, 3861–3874.
- [31] S. Kawamorita, H. Ohmiya, T. Iwai, M. Sawamura, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 8363–8366.
- [32] Y.-L. Hu, F. Li, G.-L. Gu, M. Lu, *Catal. Letters* **2011**, *141*, 467–473.
- [33] E.-C. Wang, K.-S. Huang, H.-M. Chen, C.-C. Wu, G.-J. Lin, *J. Chinese Chem. Soc.* **2004**, *51*, 619–627.
- [34] Y. Okazaki, F. Ando, J. Koketsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2155–2165.
- [35] B. Sreedhar, P. S. Reddy, D. K. Devi, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8806–8809.
- [36] Y.-L. Hu, F. Li, G.-L. Gu, M. Lu, *Catal. Letters* **2011**, *141*, 467–473.
- [37] A. M. Echavarren, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5478–5486.
- [38] H. Katsuki, T. Egami, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8940–8941.
- [39] R. F. Shuman, S. H. Pines, W. E. Shearin, R. F. Czaja, N. L. Abramson, R. Tull, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1914–1919.
- [40] M. L. Kantam, R. Chakravarti, V. R. Chintareddy, B. Sreedhar, S. Bhargava, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2544–2550.
- [41] R. J. Batrice, C. E. Kefalidis, L. Maron, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2114–2117.
- [42] R. J. Batrice, M. S. Eisen, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 939–944.
- [43] L. Badache, F. Boschet, Z. Lehanine, B. Boutevin, B. Ameduri, *J. Fluor. Chem.* **2011**, *132*, 382–388.
- [44] H. Liu, M. Khononov, N. Fridman, M. Tamm, M. S. Eisen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3153–3157.

Titre : Réactions d'interconversion catalytiques entre composés C1 : CO₂, CO, acide formique, méthanol, méthane et dérivés

Mots clés : catalyse, composés C1, CO₂, CO, acide formique (HCO₂H), méthanol (CH₃OH)

Résumé : Notre société s'est considérablement développée grâce à l'utilisation des ressources fossiles. La consommation massive de ces ressources provoque un dérèglement du cycle naturel du carbone par l'accumulation dans l'atmosphère du CO₂ anthropogénique. Pour pallier ces difficultés, un remplacement progressif de ces hydrocarbures fossiles au profit de ressources carbonées renouvelables telles que le CO₂ a été proposé pour le stockage des énergies renouvelables et/ou comme sources de produits chimiques. Les premières briques obtenues grâce au CO₂ sont des molécules comportant un seul atome de carbone, rassemblées dans la classe de composés C1 (CH₄, CO, CH₃OH, HCO₂H). Néanmoins les réactions directes à partir du CO₂ sont limitées par leur rendement ou par leur sélectivité. Le présent travail doctoral a exploré des chemins alternatifs permettant d'interconvertir ces composés pour offrir des voies de valorisation du CO₂.

En premier lieu, l'utilisation de HCO₂H sera proposée comme vecteur de CO. Cette thématique est née de l'intérêt grandissant d'obtenir des sources liquides ou solides de CO. Dans un second temps, il a été développé une nouvelle stratégie de dismutation pour accéder au CH₃OH à partir de dérivés de HCO₂H, les formiates de silicium. Ces réactifs permettent de s'affranchir de la limitation thermodynamique dont souffre la dismutation de HCO₂H. Cette transformation a été assurée en maîtrisant le recyclage des coproduits silylés. Une nouvelle voie de production de CH₄ a également été développée à partir du CH₃OH, en utilisant HCO₂H comme réducteur. Enfin, les connaissances acquises sur l'activation et la réactivité du CO₂ ont permis, par analogie, de transposer ces connaissances à l'étude d'autres molécules iso-électroniques, telles que les carbodiimides en vue de la formation d'isourées dans des conditions organocatalytiques.

Title : Catalytic interconversion reactions between C1 compounds : CO₂, CO, formic acid, methanol, methane and derivatives

Keywords : catalysis, C1 compounds, CO₂, CO, formic acid (HCO₂H), methanol (CH₃OH)

Abstract : Our society has grown considerably thanks to the use of fossil resources. Their uses, in the field of energy or in the chemical industry, leads to a disruption of the natural carbon cycle caused by the accumulation of an anthropogenic CO₂ in the atmosphere. To overcome this issue, one of the conceivable solutions is to gradually abandon fossil hydrocarbons in favor of renewable carbon resources such as CO₂ for the storage of renewable energies and/or as a source of chemical products. The first building blocks obtained from CO₂ are molecules containing one carbon atom, known as C1 compounds (CH₄, CO, CH₃OH, HCO₂H). The direct reactions to form these compounds have a limited yield and/or selectivity. This doctoral work has explored alternative ways of interconverting these compounds to offer CO₂ recovery

pathways. The use of HCOOH was firstly introduced as a CO vector. This topic emerged from a growing interest in obtaining liquid or solid sources of CO. In a second part, a new disproportionation strategy was developed to access CH₃OH from HCO₂H derivatives, the silicon formates. These reagents allow to avoid the thermodynamic limitation related to the disproportionation of HCO₂H. The control of the silylated by-products recycling enabled the success of this transformation. A new CH₄ production route was also developed from CH₃OH using HCO₂H as a reducing agent. Finally, the knowledge acquired on CO₂ activation and reactivity enabled a transposition by analogy to other iso-electronic molecules, including carbodiimides in order to form the isoureas under organocatalytic conditions.

