

### Vers la synthèse de réducteurs renouvelables à base de silicium

**Résumé** Faciliter l'émergence d'une économie circulaire du carbone, dans laquelle des déchets tels que le CO<sub>2</sub> ou les résidus de la biomasse sont des matières premières, nécessite l'utilisation de réducteurs efficaces et recyclables, capables de convertir des liaisons C–O en liaisons C–H et C–C. À cette fin, de nouvelles méthodes de production de réducteurs silylés ont été explorées, permettant de s'affranchir de l'utilisation d'hydrures métalliques dont la production est très énergivore. Les formiates de silicium, obtenus à partir d'acide formique, sont une nouvelle classe de mimes d'hydrosilanes. Alternativement, la synthèse d'hydrosilanes vrais a pu être réalisée par hydrogénolyse catalytique de chlorosilanes, en utilisant H<sub>2</sub> comme source d'hydrure.

**Mots-clés** Hydrosilanes, H<sub>2</sub>, catalyse homogène, mécanismes réactionnels, calculs DFT.

**Abstract** A step closer to the synthesis of renewable reductants based on silicon

Facilitating the emergence of a carbon circular economy, in which wastes such as CO<sub>2</sub> or biomass residues are raw materials, requires the use of efficient and recyclable reductants, capable of converting C–O bonds into C–H and C–C bonds. To this end, new methods for the production of silylated reductants have been explored, circumventing the use of metal hydrides whose production is highly energy intensive. Silicon formates, obtained from formic acid, are a new class of hydrosilane surrogates. Alternatively, the synthesis of genuine hydrosilanes could be achieved by catalytic hydrogenolysis of chlorosilanes, using H<sub>2</sub> as the hydride source.

**Keywords** Hydrosilanes, H<sub>2</sub>, homogeneous catalysis, reaction mechanisms, DFT calculations.

L'addition de notre société aux ressources carbonées fossiles conduit notamment à une accumulation de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère avec les graves conséquences environnementales que cela implique [1]. Plus de 95 % des produits organiques industriels sont obtenus à partir des hydrocarbures issus du pétrole et du gaz naturel [2]. L'économie du carbone est ainsi linéaire et suit une voie oxydante dans laquelle l'introduction de fonctions chimiques est réalisée par l'oxydation de liaisons C–H et C–C, pour conduire à des produits utiles tels que les plastiques dont l'ensemble des atomes de carbone finiront minéralisés sous la forme de CO<sub>2</sub> (figure 1). Dans la perspective d'une économie circulaire, plus vertueuse, il est nécessaire de développer de nouvelles voies pour transformer les ressources carbonées les plus oxydées telles que le CO<sub>2</sub>, la biomasse ou les déchets plastiques. Ce schéma circulaire du carbone reposera sur la réduction des liaisons C–O en liaisons C–H et C–C, pour exploiter pleinement ces matières premières oxygénées renouvelables.

Si le développement de la pétrochimie s'est appuyé sur la conception de méthodes d'oxydation efficaces capables de fonctionnaliser les hydrocarbures, un nombre plus restreint d'applications impliquant une réduction chimique a vu le jour. Dans le domaine des technologies fossiles, le choix du donneur d'électrons ou d'hydrures, c'est-à-dire du réducteur, est principalement déterminé par son coût, sa réactivité et sa facilité de manipulation. Ainsi, le dihydrogène est utilisé avec succès à l'échelle de la mégatonne pour la valorisation des combustibles fossiles ou comme composant du gaz de synthèse dans les procédés Fischer-Tropsch et oxo. En revanche, les hydrures d'aluminium et de bore sont préférés pour la réduction des produits chimiques à des échelles industrielles petites à moyennes, en raison de leur grande réactivité [3]. Cependant, dans un contexte d'économie circulaire, les considérations énergétiques et de recyclabilité doivent également guider la conception des stratégies de réduction et, dans cette optique, nous avons initié un programme de recherche visant à élaborer des réducteurs recyclables, sélectifs et

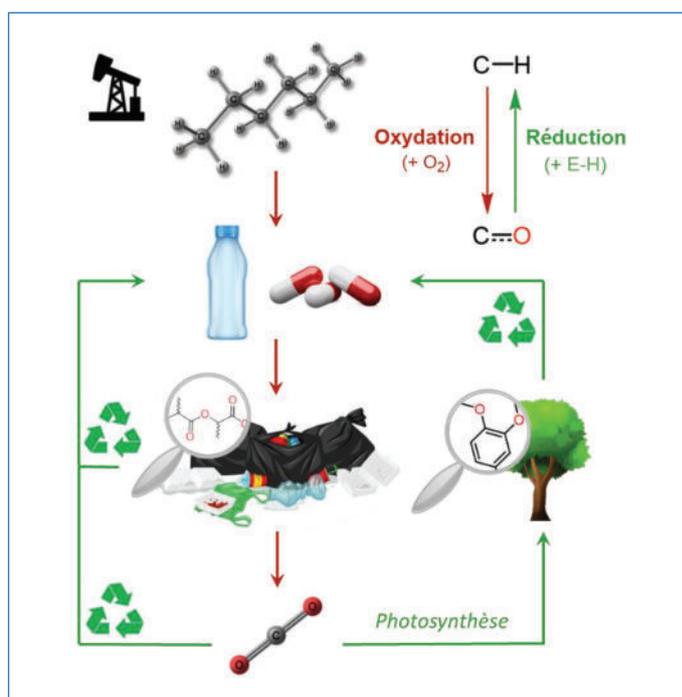


Figure 1 - Place des procédés de réduction pour permettre une économie circulaire du carbone, basée sur le recyclage de matières premières oxygénées.

efficaces énergétiquement, pour la conversion des composés organiques dérivés du CO<sub>2</sub>, de la biomasse ou des déchets plastiques. L'approche de ce travail est détaillée ici, en se focalisant sur des réducteurs à base de silicium.

#### Quel cahier des charges pour un réducteur chimique efficace ?

On peut dire que les hydrures d'éléments du groupe principal tels que NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub> ou NaAlH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (sodium bis(2-méthoxyéthoxy)aluminium = Red-Al®) sont les réactifs

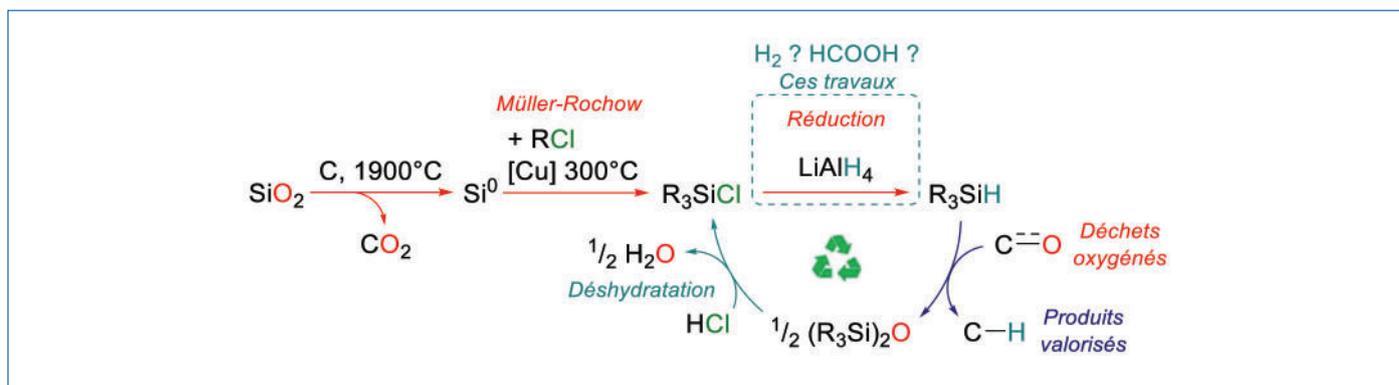
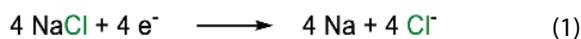


Figure 2 - Voie actuelle de synthèse des hydrosilanes, incluant la réduction carbothermique de la silice puis l'oxydation de Si(0) par le procédé Müller-Rochow pour l'obtention de chlorosilanes réduits ensuite par des hydrures d'aluminium (en rouge), et stratégie renouvelable pour l'utilisation et la synthèse des hydrosilanes, à partir de dihydrogène, ou de leurs mimes, à partir d'acide formique (en bleu).

les plus polyvalents en chimie de la réduction [4]. Ces composés sont en effet facilement disponibles dans le commerce et capables de réduire une large gamme de carbonyles, d'époxydes, d'amides, d'esters et d'acides carboxyliques, y compris à la température ambiante et en l'absence de catalyseur. Néanmoins, cet avantage cinétique a un prix, énergétique. D'un point de vue thermodynamique, la formation de liaisons C-H par réduction de CO<sub>2</sub> ne nécessite qu'un faible apport d'énergie et les potentiels redox des couples CO<sub>2</sub> impliquant l'acide formique, le CO, l'acide oxalique, le méthanol ou le méthane se situent tous dans une gamme de 0,17 à -0,47 V à pH = 0 vs ESH [5]. En revanche, le potentiel d'oxydation de LiAlH<sub>4</sub> est très négatif, avec  $E_{(Al^{3+}/AlH_4)}^0 = -1,78$  V vs ESH [6]. En d'autres termes, la réduction du CO<sub>2</sub> avec LiAlH<sub>4</sub> se déroule avec une surtension d'environ 1,3 V, alors qu'une différence de 100 mV entre les potentiels suffirait à assurer une réaction quantitative. Le potentiel d'oxydation de NaBH<sub>4</sub> est mieux aligné avec ceux des couples du CO<sub>2</sub> ( $E_{(B(OH)_4^-/BH_4)}^0 = -1,24$  V à pH = 14 et  $E_{(B(OH)_3/BH_4)}^0 = -0,48$  V à pH = 0 vs ESH) [6]. Pourtant, NaBH<sub>4</sub> est actuellement produit par les procédés Brown-Schlesinger [7] ou Bayer [8] qui reposent sur l'électrolyse énergivore de NaCl, en appliquant des surtensions importantes pour obtenir du sodium métallique ( $E_{(Na^+/Na)}^0 = -2,71$  V vs ESH) (éq. 1). Ainsi, le coût énergétique de production de NaBH<sub>4</sub> est nettement supérieur à l'énergie fournie par le NaBH<sub>4</sub> comme réducteur :



Un autre inconvénient limite l'utilisation de LiAlH<sub>4</sub> ou NaBH<sub>4</sub> dans la conversion à grande échelle du CO<sub>2</sub> ou d'autres matières premières renouvelables : la réduction des substrats oxygénés avec ces donneurs d'hydrure produit, après une étape commune d'hydrolyse, une quantité stœchiométrique de sels de bore et d'aluminium oxydés, qui ne sont recyclables en hydrures qu'au prix de coûts énergétiques élevés.

Les enseignements tirés des hydrures des éléments du groupe principal nous permettent de mieux définir le cahier des charges d'un réducteur idéal pour la réduction des liaisons C=O et C-O dans les matières premières carbonées renouvelables ou leurs dérivés, à savoir les dérivés d'acide carboxylique ou les carbonyles :

- D'un point de vue thermodynamique, un donneur d'hydrure (noté E-H) doit présenter un potentiel redox à peine plus

négatif que le potentiel redox des liaisons C-O et C=O typiques. Dans ce qui suit, nous proposons de sélectionner des donneurs d'hydrure avec  $E_{(E-O/E-H)}^0 > -0,5$  V vs ESH.

- Une liaison E-H polarisée est également souhaitable pour améliorer les taux de transfert d'hydrure soit directement vers l'oxydant organique, soit vers le catalyseur. Ce paramètre cinétique peut être réglé en changeant la nature de l'élément E et/ou les substituants sur E : un atome plus électropositif affaiblit la liaison E-H et augmente son caractère hydrure (donneur de H<sup>+</sup>) et, en même temps, renforce la liaison E-O et améliore ainsi l'affinité de E envers l'oxygène.

- Enfin, les méthodes de recyclage des produits secondaires E-O oxydés vers les réactifs de départ E-H doivent être facilement disponibles, avec une faible surtension, pour garantir l'économie d'atomes et l'efficacité énergétique de l'ensemble du processus.

Dans le cadre de la chimie du silicium, les hydrosilanes – de formule R<sub>3</sub>SiH – sont des réducteurs polyvalents. Bien que majoritairement utilisés dans l'industrie pour la synthèse de polymères siliconés, les hydrosilanes sont des réducteurs doux utilisés en synthèse organique pour la conversion sélective de nombreux groupements fonctionnels [9]. Ils se sont également révélés efficaces pour la valorisation des ressources carbonées oxydées à travers des réactions de dépolymérisation de plastiques, de la biomasse ou encore de réduction du CO<sub>2</sub> [10-14]. Leur hydrolyse conduit à la formation de dihydrogène. Cette réaction a notamment été étudiée pour le stockage ou le transport de ce gaz sous la forme de vecteur liquide ou solide [15]. Cependant, la production des hydrosilanes dépend du procédé Müller-Rochow qui est très énergivore en raison des températures élevées et de l'utilisation de silicium élémentaire [16-17] (figure 2). De plus, la régénération d'hydrosilanes à partir des chlorosilanes nécessite l'emploi d'un réducteur fort tel que LiAlH<sub>4</sub>. Dans une perspective d'économie circulaire, une méthode idéale serait la conversion des siloxanes, sous-produits des hydrosilanes après la valorisation des déchets oxygénés, en hydrosilanes. Une telle réaction impliquerait la formation d'eau comme sous-produit potentiellement incompatible avec l'hydrosilane. Pour pallier cette limitation, les siloxanes peuvent être déshydratés en chlorosilanes à l'aide d'acide chlorhydrique [18-20]. Un tel recyclage n'est actuellement pas efficace car la dernière étape de réduction nécessite des hydrures métalliques énergétiquement coûteux. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles voies de synthèse efficaces des hydrosilanes à partir de chlorosilanes. Dans cette approche, notre laboratoire a

développé deux axes de recherche : le premier est basé sur l'utilisation de nouveaux mimes d'hydrosilanes, les formiates de silicium, et le second est basé sur la préparation d'hydrosilanes à partir de dihydrogène. En effet, l'acide formique comme l'hydrogène peuvent être obtenus à partir de ressources renouvelables, notamment par électrolyse du CO<sub>2</sub> ou de l'eau.

### Les formiates de silicium, des mimes d'hydrosilanes

Pour surmonter les inconvénients liés à la synthèse des hydrosilanes, une option consiste à utiliser des substituts d'hydrosilanes. À cet égard, nous avons développé une nouvelle gamme de mimes d'hydrosilanes sous la forme de formiates de silicium (ou formoxysilanes) – de formule R<sub>3</sub>SiOCHO –

et qui peuvent être obtenus à partir de chlorosilanes et d'acide formique. L'acide formique (HCO<sub>2</sub>H) possède en effet un potentiel redox proche de celui des hydrosilanes ( $E^0_{(CO_2/HCO_2H)} = -0,11 \text{ V}$ ;  $E^0_{(SiO_2/SiH_4)} = -0,57 \text{ V vs ESH}$ ) [4] et peut être obtenu par électroréduction de CO<sub>2</sub> dans des conditions douces [21-22]. Nous avons donc pensé que ce réducteur serait une source d'hydrure intéressante pour accéder à de nouveaux substituts d'hydrosilanes.

En présence d'un catalyseur au ruthénium bien défini, les formiates de silicium sont capables de mimer le comportement des hydrosilanes vrais et favorisent la réduction chimio-sélective d'une variété d'aldéhydes, via une hydrosilylation par transfert, pour former les alcoolates de silicium correspondant [23] (figure 3). Le seul sous-produit obtenu est le CO<sub>2</sub> dont la formation en phase gazeuse représente la force motrice de

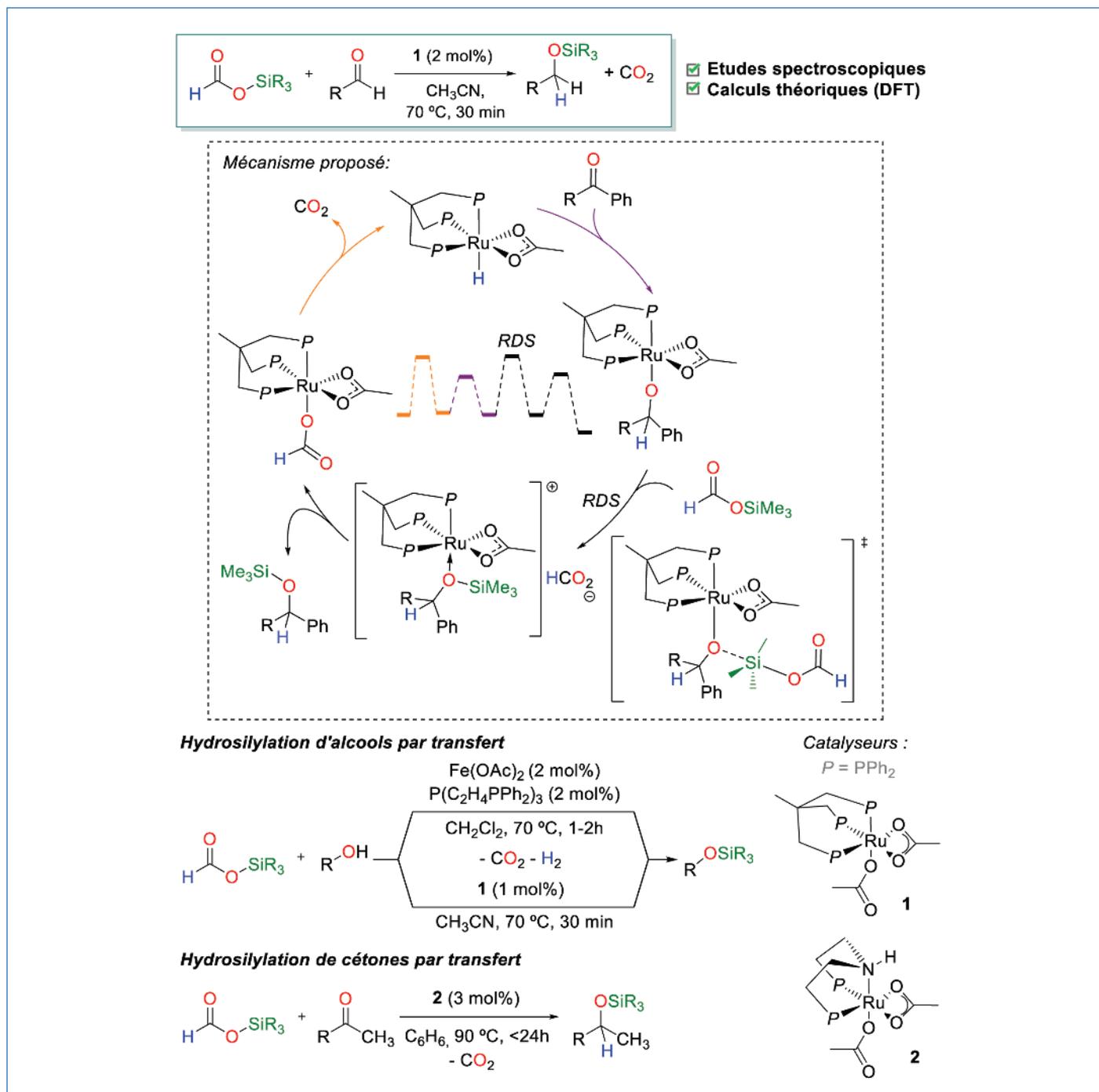


Figure 3 - Hydrosilylation par transfert des aldéhydes, alcools et cétones et mécanisme proposé pour l'hydrosilylation catalytique des aldéhydes, soutenu par des expériences stœchiométriques, des études cinétiques et des calculs théoriques. Enthalpies libres :  $\Delta G$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) calculées par DFT : au niveau de théorie M06/6-311+G\*\* (H, C, O, P, Si) + SDD (Ru). Le chemin réactionnel est représenté dans le cycle.

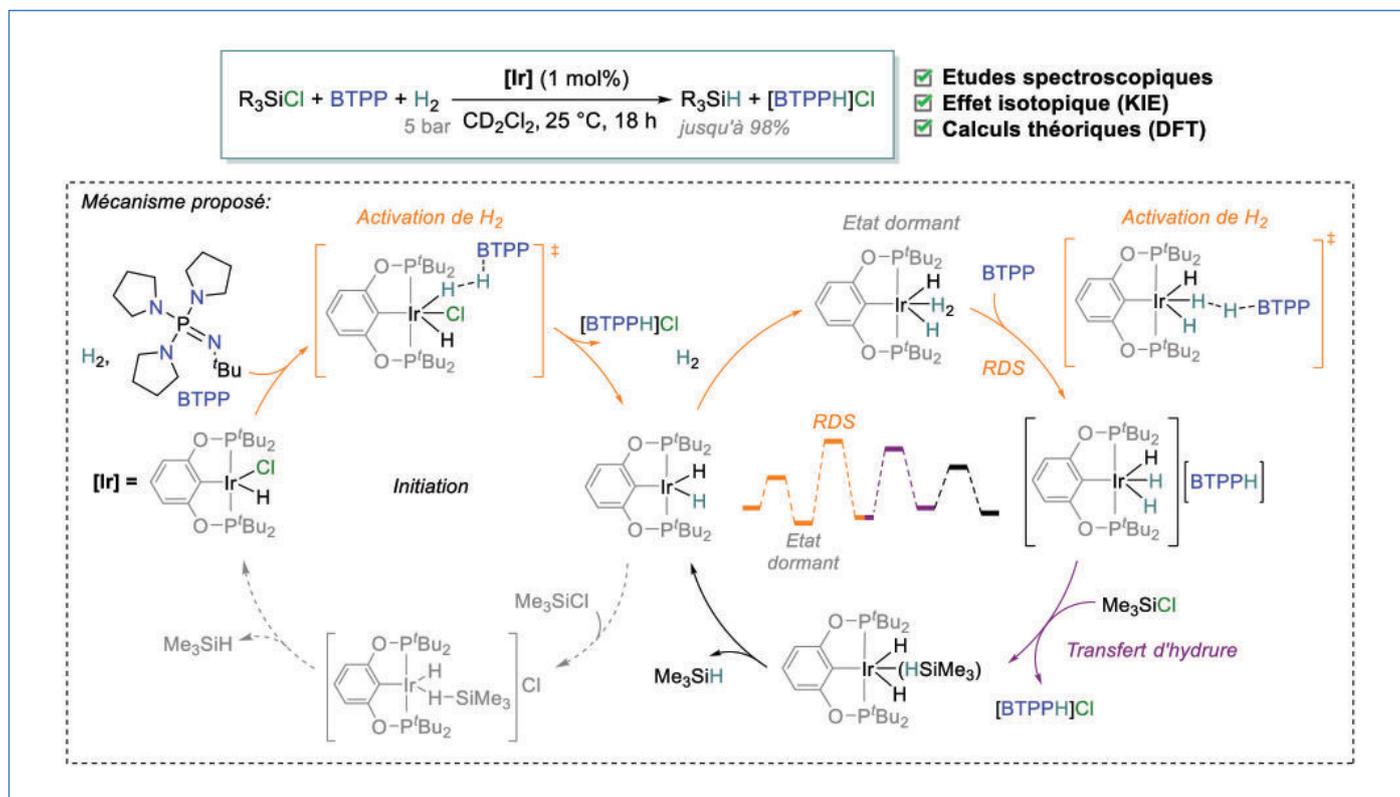


Figure 4 - Mécanisme proposé de l'hydrogénolyse catalytique des chlorosilanes, soutenu par des expériences stœchiométriques, des études cinétiques et des calculs théoriques. Enthalpies libres :  $\Delta G$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) calculées par DFT : PBE0-D3/Def2-TZVP (Ir), 6-311+G(d,p) (Si, mobile H), 6-31G(d) (autres atomes), SMD (solvant : dichlorométhane). Le chemin réactionnel est représenté dans le cycle de droite.

la réaction. Des études mécanistiques, réalisées sur la base de calculs de chimie quantique (DFT) et d'études cinétiques et spectroscopiques, ont permis de montrer que le mécanisme de cette réaction reposait sur une séquence d'étapes de décarboxylation/insertion/transmétallation au cours desquelles le ligand formiate (HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>) est transféré du silicium au métal (Ru). Ce dernier est capable de décarboxyler le formiate pour conduire à un hydruire métallique, responsable de la réduction de l'aldéhyde. Cette réactivité n'est pas limitée aux aldéhydes et peut être transposée avec succès aux cétones, mais aussi à la silylation des liaisons O-H dans les alcools, à condition de changer la nature du catalyseur [24-26] (figure 3).

## Synthèse d'hydrosilanes par hydrogénation catalytique

### Choix rationnel d'une base en tant que force motrice de l'hydrogénolyse

Une stratégie émergente pour une synthèse plus vertueuse des hydrosilanes est basée sur l'hydrogénolyse catalytique des chlorosilanes et de leurs analogues (Si-X). Elle consiste à utiliser le dihydrogène (H<sub>2</sub>) pour générer des liaisons Si-H à partir de Si-X. Cette réaction génère également l'acide HX comme sous-produit. Elle n'est pas thermodynamiquement favorable puisque les hydrosilanes sont plus réducteurs que H<sub>2</sub> (E<sup>0</sup> ≈ -0,5 < 0 V vs ESH ;  $\Delta G^0 > 20$  kcal.mol<sup>-1</sup> pour Me<sub>3</sub>SiCl + H<sub>2</sub> → Me<sub>3</sub>SiH + HCl). La présence d'une base dans le milieu peut permettre de surmonter ce problème. La protonation de cette base constituerait la force motrice de la réaction, en formant un sel [baseH]X. Pourtant, il est nécessaire qu'elle n'interagisse pas avec le chlorosilane de départ pour maintenir la réactivité de ce dernier. Ainsi, la triéthylamine (NEt<sub>3</sub>) n'est pas assez basique pour favoriser le bilan thermodynamique

de formation de Me<sub>3</sub>SiH et, si la guanidine TBD (1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-ene) est suffisamment basique, elle est également nucléophile et piège le chlorosilane sous la forme d'un adduit. Pour l'empêcher, nous avons utilisé des bases suffisamment encombrées stériquement tout en conservant une forte basicité (pKa élevé). C'est ainsi que le phosphazène BTTP (*tert*-butylimino-tri(pyrrolidino)phosphorane, figure 4), de la famille des superbases organiques, a été choisi pour cette réaction. La formation de produits silylés inertes via une S<sub>N</sub>2 est alors très défavorisée ( $\Delta G^0 = +16,9$  kcal.mol<sup>-1</sup>). De plus, la réaction d'hydrogénolyse des chlorosilanes obtenue est légèrement exergonique ( $\Delta G^0 = -3,1$  kcal.mol<sup>-1</sup> pour Me<sub>3</sub>SiCl + H<sub>2</sub> + BTTP → Me<sub>3</sub>SiH + [BTTPH]Cl), ce qui indique une très bonne efficacité énergétique de cette approche.

### Hydrogénolyse de chlorosilanes en hydrosilanes par catalyse organométallique

Une fois la base appropriée choisie, elle doit être combinée avec un catalyseur efficace. Les deux systèmes catalytiques récents à base de métaux nobles (Ir, Ru) décrits dans la littérature sont performants pour l'hydrogénolyse des triflates de silyles ou de iodosilanes (X = OTf, I) en présence d'amines. Cependant, aucune hydrogénolyse efficace des chlorosilanes n'avait jusqu'alors été décrite [27-29]. Pourtant, les chlorosilanes sont des précurseurs de choix, et actuellement utilisés industriellement pour la synthèse des hydrosilanes car ils présentent l'avantage d'être très disponibles. Notre regard s'est tourné vers les complexes pinceurs d'iridium. Ils sont non seulement capables d'activer la liaison H-H du dihydrogène mais également les liaisons Si-H des hydrosilanes [30] (figure 5). Or, selon le principe de micro-réversibilité [31], cet acte élémentaire est possible dans les deux sens. Un transfert d'hydruire d'iridium vers l'atome de silicium (en sphère

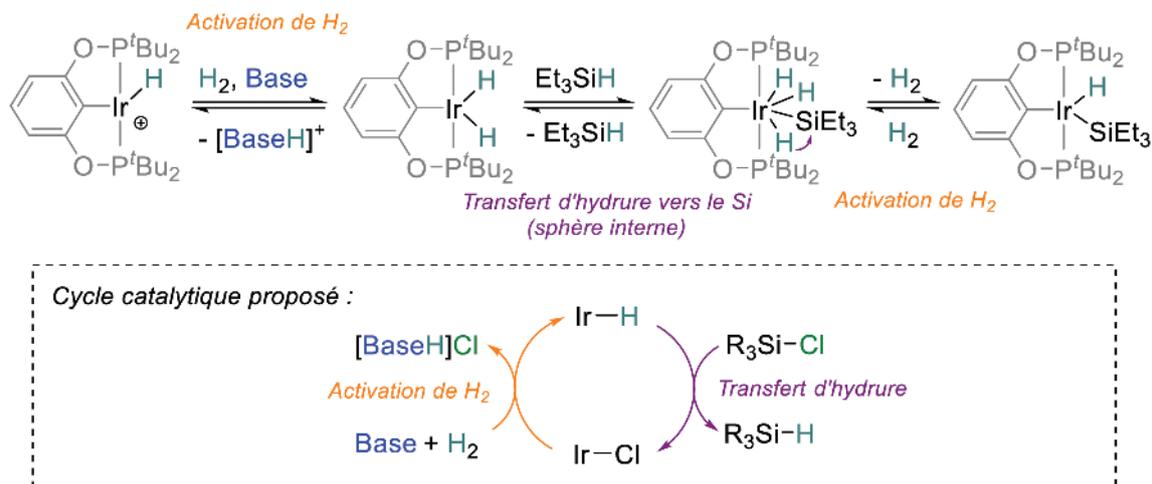


Figure 5 - Activation de liaisons H-H et Si-H par un complexe pinceur d'iridium (haut) et cycle catalytique proposé pour l'hydrogénolyse des chlorosilanes (bas).

interne) avec la libération d'un hydrosilane serait donc possible. L'activation de H<sub>2</sub> et le transfert d'un hydrure vers le silicium permettent ainsi d'envisager un cycle catalytique cohérent pour la synthèse des hydrosilanes.

Après quelques étapes d'optimisation, un rendement de 98 % (TOF ≈ 5 h<sup>-1</sup>, échelle de 0,1 mmol) a été obtenu pour la synthèse de Me<sub>3</sub>SiH à partir de Me<sub>3</sub>SiCl sous H<sub>2</sub> (5 bar) et après 18 h de réaction à température ambiante (figure 4) [32]. La réaction a pu être transposée à d'autres alkylsilanes tels que Et<sub>3</sub>SiH ; cependant les arylsilanes n'ont montré aucune réactivité dans ces conditions. La synthèse sélective de Me<sub>2</sub>SiHCl a pu être réalisée avec un rendement de 54 % à partir de Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, qui est d'une grande importance industrielle car ce composé est un précurseur bifonctionnel pour la synthèse et la fonctionnalisation de polymères [9].

D'un point de vue mécanistique, des expériences stœchiométriques ont été menées pour mettre en évidence les espèces impliquées dans cette réaction, et complétées d'études cinétiques et théoriques (figure 4). L'activation de H<sub>2</sub> est possible en présence du pré-catalyseur et de la base BTPP et conduit à la formation d'un complexe dihydride d'iridium. Pourtant, ce complexe n'est pas capable de transférer un hydrure vers les chlorosilanes ( $\Delta G^0 > 30 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Une activation supplémentaire de H<sub>2</sub> est possible dans les conditions expérimentales : en présence d'une base très forte telle que la BTPP, un complexe trihydride anionique peut se former, dont la réactivité vis-à-vis de Me<sub>3</sub>SiCl conduit à l'hydrosilane attendu. Les calculs théoriques et les observations expérimentales supportent un tel mécanisme où deux activations de H<sub>2</sub> sont nécessaires. La deuxième est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction (RDS, « rate-determining step »). La cohérence théorie/expérience a été soulignée par un effet isotopique cinétique (D<sub>2</sub>) mesuré de 1,26 en parfaite adéquation avec la valeur de 1,30 obtenue par les calculs théoriques. Enfin, il est intéressant de noter que le cycle catalytique ne fait intervenir que des espèces d'iridium(III) sans changement de degré d'oxydation du métal.

## Une seconde génération de catalyseurs à base de bore pour remplacer l'iridium

La principale limitation du système décrit précédemment est l'utilisation d'iridium, un métal très rare et donc très coûteux.

Son extraction est polluante et nécessite d'importantes quantités d'énergie [33] ; c'est pourquoi nous avons cherché à nous affranchir de l'utilisation de ce métal. La grande force des catalyseurs à base de métaux (nobles) est leur capacité de changer de degré d'oxydation, qui facilite des réactions parfois impossibles sans métaux. Sachant que le cycle catalytique avec l'iridium ne mettait pas en jeu de chimie redox, nous nous sommes tournés vers une stratégie sans métaux. La première difficulté à surmonter avec un système catalytique sans métaux est l'activation de H<sub>2</sub>. Cependant, le groupe de Stephan a fait une découverte remarquable dans ce domaine en 2006 avec l'introduction des paires de Lewis frustrées [34]. Elles consistent en la combinaison d'un acide et d'une base de Lewis suffisamment encombrés stériquement pour ne pas former d'adduit en solution. Ces systèmes se sont révélés particulièrement efficaces pour l'activation de H<sub>2</sub>, notamment les boranes en présence de bases azotées. En s'inspirant de ce type de réactivité, nous avons cherché un borane capable de catalyser efficacement l'hydrogénolyse des chlorosilanes. Le phosphazène BTPP utilisé dans la partie précédente a été combiné avec différents boranes acides de Lewis (figure 6). Des boranes faiblement acides de Lewis semblaient être de bons candidats puisqu'après activation de H<sub>2</sub>, le borohydride résultant n'en serait que plus réactif. De plus, les borohydrides sont connus pour réduire efficacement les hydrosilanes [35]. L'hydricité  $\Delta G_{H^-}$  est un paramètre qui permet de quantifier la stabilité d'un hydrure et qui est défini par l'enthalpie libre de la réaction E-H → E<sup>+</sup> + H<sup>-</sup>. C'est en jouant sur ce paramètre d'hydricité avec différents boranes ( $\Delta G_{H^-}$  : 36 à 26 kcal.mol<sup>-1</sup>) [36] que nous avons identifié un catalyseur efficace. En effet, plus l'hydricité est grande, plus il est aisé de générer le borohydride (par activation de H<sub>2</sub>) mais, en contrepartie, l'aptitude au transfert d'hydrure diminue. Si l'on prend les cas extrêmes, BPh<sub>3</sub> qui possède la plus grande hydricité ne conduit qu'à un rendement de 20 % en 24 h car le transfert d'hydrure est trop lent. Le cathécolborane (CatBH) possède la plus faible hydricité et est donc potentiellement le meilleur agent de transfert d'hydrure, mais aucune réaction n'est observée car l'activation de H<sub>2</sub> est trop difficile. Le dicyclohexylborane et même l'analogue chloroborane Cy<sub>2</sub>BCl se sont révélés être les meilleurs catalyseurs. En effet, leur hydricité est particulièrement adaptée aux deux étapes du cycle catalytique. Des hydrosilanes ont été synthétisés avec d'excellents rendements,

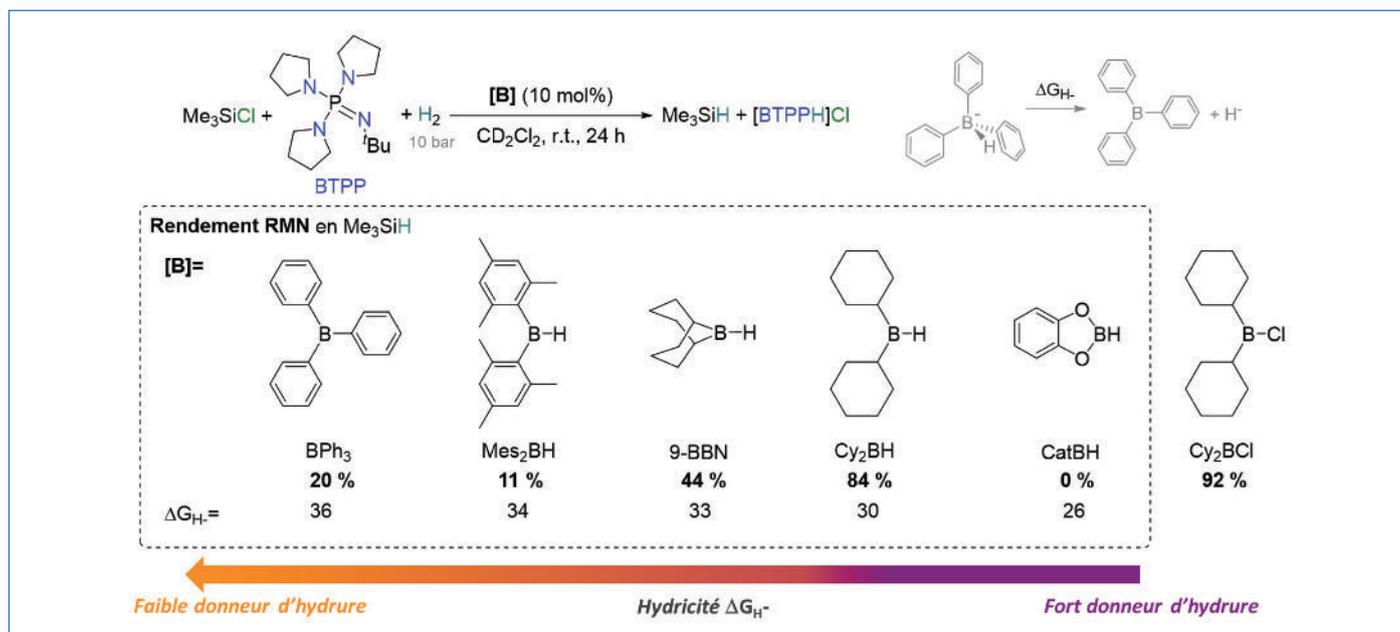


Figure 6 - Criblages de catalyseurs boranes pour l'hydrogénolyse de Me<sub>3</sub>SiCl et hydricité des hydrures correspondants.

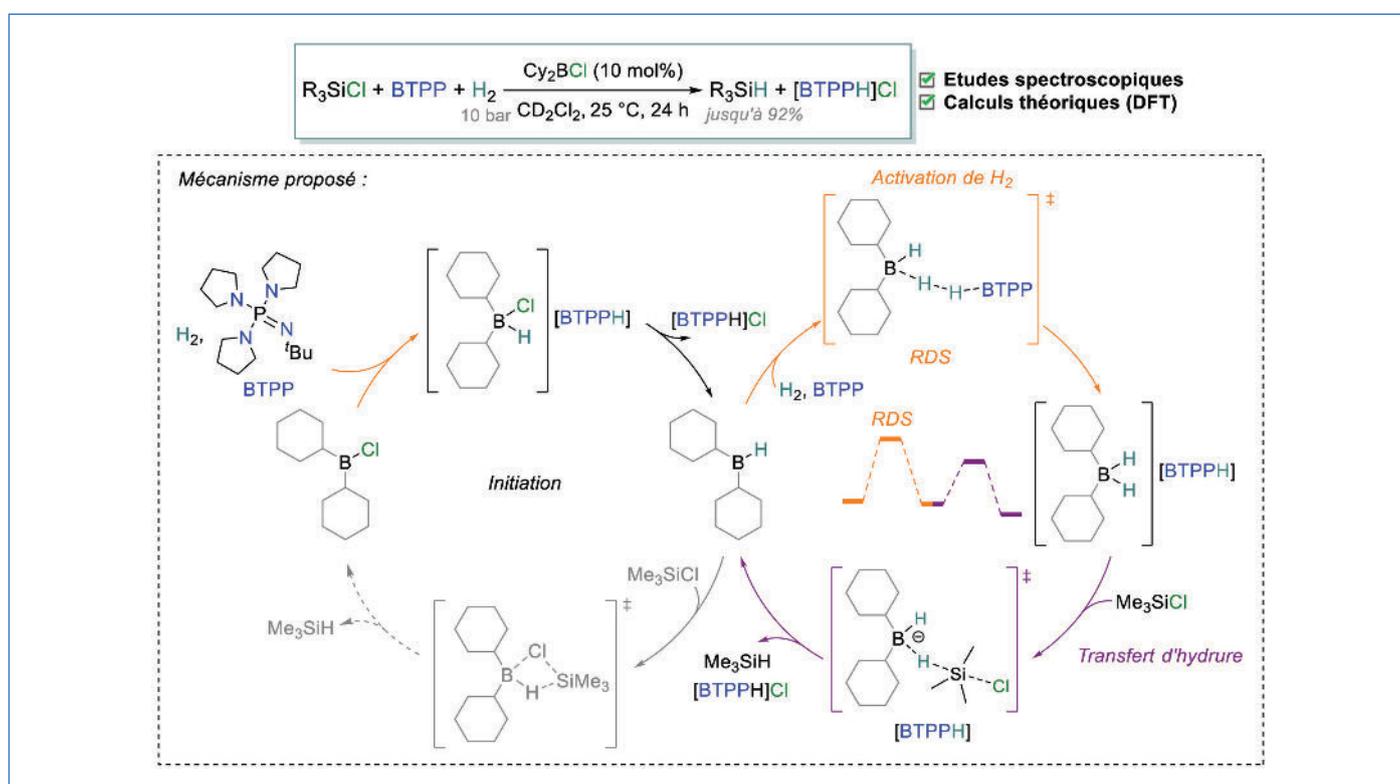


Figure 7 - Mécanisme proposé pour l'hydrogénolyse organocatalytique des chlorosilanes, soutenu par des expériences stœchiométriques et des calculs théoriques. Enthalpies libres : ΔG (kcal.mol<sup>-1</sup>) calculées par DFT : M06-2X/6-311G(d,p), SMD (solvant : dichlorométhane). Le chemin réactionnel est représenté dans le cycle de droite.

jusqu'à 92 % (TOF ≈ 0,4 h<sup>-1</sup>, échelle de 0,1 mmol), à partir des chlorosilanes et de H<sub>2</sub> (figure 7). À noter que la synthèse des arylsilanes a été possible et Ph<sub>3</sub>SiH a été obtenu avec un rendement de 86 %. Le catalyseur à base de bore est plus efficace que celui à base d'iridium dans ce cas. Le très important Me<sub>2</sub>SiHCl a également été obtenu sélectivement avec un rendement de 59 % à partir du dichlorosilane correspondant. Des expériences stœchiométriques ont été menées, comme précédemment, pour étudier le mécanisme de la réaction. Le pré-catalyseur Cy<sub>2</sub>BCl permet l'activation de H<sub>2</sub> pour conduire à l'hydroborane correspondant avec la formation concomitante du phosphazénium [BTPPH]Cl. Un parallèle

frappant avec la partie sur le catalyseur d'iridium a ensuite été découvert puisque le simple borane Cy<sub>2</sub>BH, produit de la première activation de H<sub>2</sub>, ne transfère pas son hydrure au silicium (figure 7). Une seconde activation de H<sub>2</sub> est nécessaire pour générer un borohydrure Cy<sub>2</sub>BH<sub>2</sub><sup>-</sup>. Ce dernier n'a cependant pas été observé mais a pu être synthétisé selon la procédure du groupe de Krempner, employant comme dans le cas de l'iridium une base de Verkade plus forte [37]. L'espèce R<sub>2</sub>BH<sub>2</sub><sup>-</sup> obtenue s'est révélée très efficace pour générer l'hydrosilane désiré à partir du chlorosilane correspondant. Des calculs théoriques ont conforté ces observations expérimentales où deux activations de H<sub>2</sub> sont bien

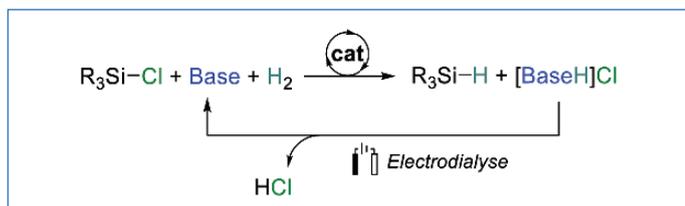


Figure 8 - Recyclage de la base par électrodialyse.

nécessaires, la deuxième étant également l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.

## Vers des hydrosilanes renouvelables

Différentes voies de synthèse catalytique d'hydrosilanes ou de leurs mimes ont été découvertes, par réaction de chlorosilanes en utilisant  $H_2$  ou l'acide formique. Ce travail ouvre la voie à une synthèse plus vertueuse de ces agents réducteurs doux, particulièrement intéressants dans le cadre de la valorisation de matières premières carbonées oxygénées. Une approche rationnelle a permis de mieux comprendre les mécanismes de ces réactions mais aussi d'optimiser les paramètres clés pour les rendre plus efficaces. Des optimisations sont encore nécessaires pour améliorer ces systèmes (e.g. TOF, TON, mise à l'échelle, isolation des hydrosilanes, stabilité du catalyseur ou son recyclage). De plus, pour qu'un bilan énergétique complet puisse être effectué, il est nécessaire de développer les dernières étapes des cycles envisagés dans la *figure 2* (vide supra), à savoir le recyclage du sous-produit [baseH]X dans le cadre de l'hydrogénolyse et la régénération des chlorosilanes par déshydratation de siloxanes  $(R_3Si)_2O$  avec HCl. Une possibilité qui devra encore être explorée est d'utiliser l'électrodialyse pour reformer la base libre et HCl (*figure 8*). L'électrodialyse est un procédé qui se distingue pour effectuer un tel recyclage puisqu'il a été appliqué avec succès au recyclage de sels d'ammonium en ammoniacque [38].

Les auteurs remercient le CEA, l'Université de Paris-Saclay, le CNRS, l'ANR et l'ERC pour le financement de ces travaux.

- [1] Rapport spécial du GIEC sur le changement climatique, **2019**, [www.ipcc.ch/sr15](http://www.ipcc.ch/sr15).
- [2] A.F. Pales, P. Levi, "The future of petrochemicals", Rapport de l'International Energy Agency (IEA), **2018** ([www.iea.org/reports/the-future-of-petrochemicals](http://www.iea.org/reports/the-future-of-petrochemicals)).
- [3] J. Magano, J.R. Dunetz, Large-scale carbonyl reductions in the pharmaceutical industry, *Org. Process Res. Dev.*, **2012**, *16*, p. 1156-84.
- [4] F.A. Carey, R.J. Sundberg, in *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reactions and Synthesis*, F.A. Carey, R.J. Sundberg (eds), Springer, **2007**, p. 367-471.
- [5] L'ensemble des potentiels redox cités sont donnés à pH = 0 par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) et ont été calculés sur la base des données NIST (<http://webbook.nist.gov>).
- [6] S.G. Bratsch, Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1989**, *18*, 1.
- [7] H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt *et al.*, Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, p. 215-219.
- [8] G. Broja, W. Schlabacher, Process for the production of alkali metal borohydrides, US 3259474, **1959**.
- [9] B. Marciniak (ed.), in *Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, **2009**, p. 159-288.
- [10] L. Monsigny, J.-C. Berthet, T. Cantat, Depolymerization of waste plastics to monomers and chemicals using a hydrosilylation strategy facilitated by Brookhart's iridium(III) catalyst, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, *6*, p. 10481-488.
- [11] L. Monsigny, E. Feghali, J.-C. Berthet, T. Cantat, Efficient reductive depolymerization of hardwood and softwood lignins with Brookhart's iridium(III) catalyst and hydrosilanes, *Green Chem.*, **2018**, *20*, p. 1981-86.
- [12] E. Feghali, G. Carrot, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, Convergent reductive depolymerization of wood lignin to isolated phenol derivatives by metal-free catalytic hydrosilylation, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, *8*, p. 2734-43.
- [13] J. Chen, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo, E.Y.-X. Chen, Selective reduction of  $CO_2$  to  $CH_4$  by tandem hydrosilylation with mixed Al/B catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 5321-33.

- [14] M. Rauch, Z. Strater, G. Parkin, Selective conversion of carbon dioxide to formaldehyde via a bis(silyl)acetal: incorporation of isotopically labeled  $C_1$  moieties derived from carbon dioxide into organic molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, p. 17754-762.
- [15] J.M. Brunel, Polysilanes: the grail for a highly-neglected hydrogen storage source, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, *42*, p. 23004-009.
- [16] W. Kalchauer, B. Pachaly, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **2008**, p. 2635-47.
- [17] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, in *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2000**, p. 638-674.
- [18] J.M. Roberts, D.V. Eldred, D.E. Katsoulis, Synthesis of  $SiCl_4$  from gaseous HCl and  $Si(OMe)_4$ . Reaction development and kinetic studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, *55*, p. 1813-18.
- [19] U. Scheim, R. Lehnert, A. Porzel, K. Rühlmann, Synthesis of siloxanes: XII. Cleavage of siloxanes by hydrogen chloride, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *356*, p. 141-149.
- [20] P.A.D. Giorgio, W.A. Strong, L.H. Sommer, F.C. Whitmore, Preparation of triethylchlorosilane from ethyl orthosilicate, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, *68*, p. 1380.
- [21] X. Lu, D.Y.C. Leung, H. Wang, M.K.H. Leung, J. Xuan, Electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid, *ChemElectroChem*, **2014**, *1*, p. 836-849.
- [22] R. Wölfel, N. Taccardi, A. Bösmann, P. Wasserscheid, Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen, *Green Chem.*, **2011**, *13*, p. 2759-63.
- [23] C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, Silyl formates as surrogates of hydrosilanes and their application in the transfer hydrosilylation of aldehydes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, p. 14096-100.
- [24] C. Chauvier, T. Godou, T. Cantat, Silylation of O-H bonds by catalytic dehydrogenative and decarboxylative coupling of alcohols with silyl formates, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, p. 11697-700.
- [25] T. Godou, C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, Iron-catalyzed silylation of alcohols by transfer hydrosilylation with silyl formates, *Synlett*, **2017**, *28*, p. 2473-77.
- [26] R.M. Romero, N. Thyagarajan, N. Hellou, C. Chauvier, T. Godou, L. Anthore-Dalion, T. Cantat, Silyl formates as hydrosilane surrogates for the transfer hydrosilylation of ketones, *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, p. 6308-11.
- [27] T. Beppu, K. Sakamoto, Y. Nakajima, K. Matsumoto, K. Sato, S. Shimada, Hydrosilane synthesis via catalytic hydrogenolysis of halosilanes using a metal-ligand bifunctional iridium catalyst, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, *869*, p. 75-80.
- [28] D. Tsumi, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, Ir-catalyzed hydrogenolysis reaction of silyl triflates and halides with  $H_2$ , *Chem. Lett.*, **2017**, *46*, p. 1532-34.
- [29] A. Glüer, J.I. Schweizer, U.S. Karaca, C. Würtele, M. Diefenbach, M.C. Holthausen, S. Schneider, Hydrosilane synthesis by catalytic hydrogenolysis of chlorosilanes and silyl triflates, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, p. 13822-828.
- [30] T.T. Metsänen, P. Hrobárik, H.F.T. Klare, M. Kaupp, M. Oestreich, Insight into the mechanism of carbonyl hydrosilylation catalyzed by Brookhart's cationic iridium(III) pincer complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 6912-15.
- [31] G.N. Lewis, A new principle of equilibrium, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1925**, *11*, p. 179-183.
- [32] G. Durin, J.-C. Berthet, E. Nicolas, T. Cantat, Unlocking the catalytic hydrogenolysis of chlorosilanes into hydrosilanes with superbases, *ACS Catal.* **2021**, *11*, p. 10855-861.
- [33] T.E. Graedel, E.M. Harper, N.T. Nassar, P. Nuss, B.K. Reck, Criticality of metals and metalloids, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2015**, *112*, p. 4257-62.
- [34] G.C. Welch, R.R.S. Juan, J.D. Masuda, D.W. Stephan, Reversible, metal-free hydrogen activation, *Science*, **2006**, *314*, p. 1124-26.
- [35] M. Ito, M. Itazaki, T. Abe, H. Nakazawa, Hydrogenation of chlorosilanes by  $NaBH_4$ , *Chem. Lett.*, **2016**, *45*, p. 1434-36.
- [36] Z.M. Heiden, A.P. Latham, Establishing the hydride donor abilities of main group hydrides, *Organometallics*, **2015**, *34*, p. 1818-27.
- [37] S. Mummati, D.K. Unruh, J. Zhao, S. Li, C. Krempner, "Inverse" frustrated Lewis pairs - activation of dihydrogen with organosuperbases and moderate to weak Lewis acids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 3286.
- [38] Y. Lv, H. Yan, B. Yang, C. Wu, X. Zhang, X. Wang, Bipolar membrane electro dialysis for the recycling of ammonium chloride wastewater: membrane selection and process optimization, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2018**, *138*, p. 105-115.

Gabriel DURIN<sup>1,2</sup>, postdoctorant, Jean-Claude BERTHET<sup>1</sup>, Emmanuel NICOLAS<sup>1</sup> et Thibault CANTAT<sup>1</sup>, chercheurs CEA.

Gabriel DURIN a reçu le prix de thèse 2022 et Thibault CANTAT le prix Jeune chercheur 2021 de la division SCF Catalyse (DivCat).



G. Durin

<sup>1</sup> Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, UMR NIMBE 3685, Gif-sur-Yvette.

<sup>2</sup> Institut Max-Planck pour la conversion chimique de l'énergie, Mülheim an der Ruhr (Allemagne).

\* gabriel\_durin@hotmail.fr ; thibault.cantat@cea.fr



T. Cantat