ADS DE CHIMIE

THÈME : RÉDUCTION PAR HYDROSILANES

•	Temps de préparation :	2 h
•	Temps de présentation devant le jury :	15 min
•	Entretien avec le jury :	25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Nouvelles voies de synthèse catalytique d'hydrosilanes à partir de réducteurs renouvelables », p 20 à 27, extrait de thèse, novembre 2021.

Article n°2 : « Vers la synthèse de réducteurs renouvelables à base de silicium », p 14 à 20, l'Actualité Chimique n°487, septembre 2023.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « la réduction par les hydrosilanes » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.



[RuH₂(PPh₃)₃], NEt₃, H₂O C₆H₆, t.a., 20 h

n catalytiq

JN 87

Figure I-8 Premier exemple d'hy

25 ba

par un complexe de ruthénium

rer. Le potentiel standard de ces derniers Les hydrosilanes sont également des rédu C–H où toutes les réactions sont favorables est bien adapté à la réduction de liaisons CuO e *ys.* ESH). Ce potentiel peut même être thermodynamiquement (E°_{Si(OEt)₄₀ / SiH₄₀ =} me de silicit $\dot{a} = 0,7 \text{ V } vs. \text{ ESH}$.^[31] D'un point modulé en changeant les substituants entent l'avantage d'a risées ($\chi_{Si} = 1,9 < \chi_{H} = 2.2$) et de vue cinétique, les liaisons Si relativement faibles (BDE = 2 mol^{-1} pour SiH₄ contre 104 kc. pour H₂).^[32] Les transferts d'hydrures vers des cata u des substrats en seront d'autant plus . Pour ces différents avantages, nous nous sommes intéressés aux hydrosilanes en tant que potentiel réducteur renouvelable.

IV. L'importance des hydrosilanes en tant que réducteurs.

IV. 1. ..pour l'industrie

Les hydrosilanes sont des réducteurs particulièrement adaptés à la réduction de liaisons CuO (simples et doubles) comme l'a souligné la partie précédente. Cependant, ces composés ne sont majoritairement pas employés à cet effet. L'une des plus grandes applications des hydrosilanes est la synthèse de silicium élémentaire ultra pur dans l'industrie des semi-conducteurs pour la fabrication de panneaux solaires par exemple.^[33] Des couches minces sont réalisées par dépôt chimique en phase vapeur, éventuellement assisté par plasma, à partir de trichloro- ou de silane. Ces derniers sont décomposés à haute température (450 à 800 °C) en silicium(0) avec libération de Cl₂, de HCl ou de H₂ (*Figure 1-9*).

 $HSiCl_{3(g)} \xrightarrow{1100 \ ^{\circ}C} Si_{(s)} + Cl_{2(g)} + HCl_{(g)}$ ou $SiH_{4(g)} \xrightarrow{450 - 800 \ ^{\circ}C} Si_{(s)} + 2 H_{2(g)}$

Figure I-9 Décomposition du trichloro- ou du silane à haute température lors du processus de dépôt chimique en phase vapeur

La synthèse (*Figure I-10a*) et la fonctionnalisation (*Figure I-10b*) de polymères silylés de l'industrie du silicone sont deux autres grandes applications des hydrosilanes.^[34] Ces réactions reposent sur des hydrosilylations d'alcènes ou d'alcynes à l'aide de catalyseur, souvent à base de platine, conduisant à la formation de liaisons Si–C. Des polymères bien définis avec des structures contrôlées sont

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



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

IV. 2. ..en synthèse organique

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





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

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

Les propriétés réductrices des hydrosilanes peuvent être modulées pour réduire également les liaisons C–O (simples). Le groupe de **Baba**^[40] a montré en 2001 qu'une grande variété d'alcools tels que le 2-décanol sont réduits en leur alcane correspondant à l'aide de chlorodiphénylsilane Ph₂SiHCl avec des rendements allant de 53 à 99 % dans le dichloroéthane (DCE) à 80 °C. Le chlorure d'indium InCl₃ a été utilisé en tant que catalyseur et les sous-produits de cette réaction sont le polydiphénylsiloxane et l'acide chlorhydrique.

Baba, 2001



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

Les hydrosilylations peuvent également conduire à différents produits en fonction des conditions choisies. En 1998, le groupe de **Ito**^[41] a décrit une hydrosilylation d'amides catalysée par un complexe de rhodium à l'aide de diphénylsilane (Figure I-13). Les amines correspondantes sont obtenues avec d'excellents rendements (jusqu'à 98 %). Il s'agit du produit de réduction le plus courant des amides. Il est également formé lors d'une réduction par des hydrures métalliques tels que LiAlH₄ ou bien des boranes tels que BH₃ (vide supra, Figure I-6). L'avantage d'utiliser les hydrosilanes est la chimiosélectivité. En effet, les groupements fonctionnels benzyles, esters ou encore époxydes n'ont pas été réduits dans ces conditions. En 1996, **Buchwald**^[42] a rapporté l'hydrosilylation d'amides assisté par un alcoolate de titane (Figure I-13). Des aldéhydes ont été sélectivement obtenus, après hydrolyse, avec des rendements allant de 50 à 90 % et ce, même en présence d'alcènes, d'alcynes, de nitriles ou d'époxydes. La formation d'une énamine intermédiaire a été observée par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) ¹H . En 2014, une étude^[43] du groupe de Aldofsson s'est appuyée sur ces observations et a proposé une hydrosilylation catalytique d'amides sélective vers le produit énamine (Figure 1-13). Le catalyseur employé ne contient pas de métal de transition. Il s'agit du *tert*-butylate de potassium qui permet une activation nucléophile de l'hydrosilane par formation d'un silicium pentavalent possédant un caractère hydridique très prononcé. Dans le cadre de l'hydrosilylation d'amides, trois produits différents (amines, aldéhydes ou énamines) peuvent donc être obtenus sélectivement en fonction des conditions de la réaction.





Adolfsson, 2014



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

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



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

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

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

IV. 3. 1. Hydrosilylation du CO₂

Le CO₂ est, comme nous l'avons vu précédemment (vide supra, I. 2), une ressource renouvelable intéressante à considérer en tant que source de carbone alternative aux ressources fossiles. Cette molécule possède des produits de réductions très variés (formiate, méthanol, méthane, oxalate, éthylène par exemple). La séparation de ces différents produits nécessiterait des étapes de purification qu'il serait préférable d'éviter, notamment grâce à la sélectivité. Dans ce cadre, les hydrosilanes se sont révélés très efficaces. La première hydrosilylation de CO₂ a été décrite en 1981 par Koinuma (Figure I-15).^[47] Sous 30 bar de CO₂ et à 100 °C, l'hydrosilane Et₂MeSiH est converti en formiate silylé HCO₂SiEt₂Me à l'aide d'un catalyseur de ruthénium. Le formiate est le produit couramment obtenu lors de l'hydrosilylation du CO₂ et peut donner de l'acide formique par hydrolyse. Des conditions plus douces (1 bar de CO₂, 20 °C) ont, par la suite, été décrites pour cette réaction avec un carbène N-hétérocyclique comme catalyseur par exemple.^[48] En 1989, **Eisenberg**^[49] a présenté la formation de l'éther silvlé H₃COSiMe₃ à partir de CO₂ et de Me₃SiH avec un « Turn Over Number» (TON), soit le nombre de cycles effectués par le catalyseur, de 2,4 dans des conditions douces (1 bar de CO₂, 40 °C). Ce produit est, de manière similaire au formiate, hydrolysable en méthanol. Un catalyseur d'iridium a été utilisé et un temps de réaction nettement plus long a été nécessaire pour obtenir cet éther silylé (340 contre 20 h pour le formiate). Le siloxane (Me₃Si)₂O a été identifié comme sous-produit de la réaction. Matsuo et Kawaguchi ont montré en 2006 que le méthane CH4 peut être formé sélectivement et avec un TON de 225 lors d'une hydrosilylation catalytique du CO₂ avec le PhMe₂SiH.^[50] Le catalyseur à base de zirconium employé a été mis en présence de l'acide de Lewis B(C₆F₅)₃ pour générer un complexe cationique permettant d'activer le CO₂. Un système catalytique similaire à base de magnésium a permis à **Parkin** en 2017^[51] d'effectuer l'hydrosilylation du CO₂ en l'acétal silylé $H_2C(OSiPh_3)_2$ avec un TON de 178. La formation sélective de ce produit est remarquable, car elle permet, après hydrolyse de générer du formaldéhyde (en milieu aqueux ce produit est sous forme oligomérique ou polymérique). Ce dernier n'a jamais été obtenu par hydrogénation catalytique ou par électroréduction du CO₂, probablement à cause de sa grande réactivité en milieu réducteur. Le formaldéhyde est donc piégé ici sous une forme stabilisée par le silicium. Parkin a ensuite montré que le fluorure de césium CsF permettait de libérer du formaldéhyde monomérique en conditions anhydres à partir de l'acétal silylé H₂C(OSiPh₃)₂.^[52] Cette technique a été appliquée pour l'incorporation de fragment CH₂ dans des molécules organiques (alcènes, dioxanes, hydrazones, benzimidazoles) : une méthodologie idéale pour la valorisation du CO₂.^[52]

Koinuma, 1981

$$\frac{\text{CO}_{2} + \text{Et}_{2}\text{MeSiH}}{\text{C}_{6}\text{H}_{6}, 100 \text{°C}, 20 \text{ h}} \xrightarrow{\text{O}}_{\text{H}} \text{SiEt}_{2}\text{Me}$$

Eisenberg, 1989

$$CO_{2} + 3 \text{ Me}_{3}\text{SiH} \xrightarrow{[Ir(CN)(CO)(dppe)] (5 \text{ mol}\%)} C_{6}D_{6}, 40 \text{ °C}, 340 \text{ h}} \xrightarrow{H} H \xrightarrow{H} O^{\text{SiMe}_{3}} \text{SiMe}_{3} + (\text{Me}_{3}\text{Si})_{2}O^{\text{SiMe}_{3}} + (\text{Me}_{3}\text{SiMe}_{3})_{2}O^{\text{SiMe}_{3}} + (\text{Me}_{3}\text{SiMe}_{3})_{2}O^{\text{SiMe$$

Matsuo et Kawaguchi, 2006

$$CO_{2} + 4 PhMe_{2}SiH \xrightarrow{[Zr] / B(C_{6}F_{5})_{3} (0,4 mol\%)}{Toluène, t.a., 1,5 h} CH_{4} + 2 (PhMe_{2}Si)_{2}O \xrightarrow{TON 225} 98\%$$

Parkin, 2017-2019



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

IV. 3. 2. Dépolymérisation réductrice

Le CO₂ n'est pas le seul déchet oxygéné valorisable par hydrosilylation. Cette méthode a été appliquée à différents polymères oxygénés pour les recycler sous leur forme monomérique. On parle alors de dépolymérisation réductrice. Notre groupe a montré en 2015 que le polyéthylène téréphtalate (PET), utilisé dans de nombreuses bouteilles plastiques, peut être réduit à l'aide de l'hydrosilane Et₃SiH en éthers silylés monomériques (eux-mêmes hydrolysables en alcools) avec de très bons rendements *(Figure 1-16)*.^[53] Le catalyseur utilisé est l'acide de Lewis B(C₆F₅)₃ qui permet une activation électrophile des hydrosilanes.^[54] Là encore, la sélectivité des hydrosilanes est remarquable et variable selon les conditions employées. En remplaçant Et₃SiH par le tétraméthyldisiloxane (TMDS), les liaisons C–O simples ont été rompues permettant ainsi la

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



Figure I-16 Dépolymérisation réductrice de PET par hydrosilylation catalytique

Une réaction similaire a été appliquée la même année par notre groupe pour la conversion de biomasse en produits à haute valeur ajoutée *(Figure I-17)*.^[54] Ainsi, le triéthylsilane Et₃SiH en présence du borane B(C₆F₅)₃ permet de dépolymériser différentes lignines de bois en leurs monomères aromatiques. Les rendements, basés sur des pourcentages massiques (w%), varient alors de 34 à 52 w% après purification par chromatographie. Au moins six équivalents d'hydrosilanes sont nécessaires par unité pour déshydrogéner, déméthyler mais également rompre des liaisons C–O. Cette réaction est particulièrement élégante de part la distribution très fine des produits obtenus, ce qui n'est pas le cas avec d'autres méthodes comme la dépolymérisation oxydante.^[55]



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

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

V. Les différentes voies de synthèses des hydrosilane

ochow

V. 1. Le procédé M

Les hydrosilanes sont actu t produits à partir de chlore t la grande majorité des voies de synthèses décrites dans ure dépendent égal ces précurseurs. Le procédé rielle des chlorosilanes. Il a été Müller-Rochow ou « procédé direct la synthè pes de **Rochow** aux États-Unis et de simultanément découvert dans les années Müller en Allemagne (Figure I-18).^[56,57] Il s'a procédé industriel gaz-solide catalysé par un solide. Le silicium élémentaire est mis e lorométhane MeCl à des températures très élevées (\geq 300°C) avec du cuivre é e en ta talyseur. Un mélange complexe de léthylchlorosila. silanes est obtenu, avec en particul iméthyldichlorosilane Me₂SiCl₂ est le produit majoritaire (72 (6) et également l'un duits les plus importants celui-ci conduit à la formation de terre éthylsiloxane (PDMS), industriellement. Une hydr dicone. D'autres composés particulièreme un polymère de l'indus ssants sont formés tels que le diméthylchlorostlane Me₂SiHCl qui possède deux sites réactifs orthogonaux (Si-Cl et Si-

recherche et développement

Prix de thèse et Jeune chercheur

Vers la synthèse de réducteurs renouvelables à base de silicium

Faciliter l'émergence d'une économie circulaire du carbone, dans laquelle des déchets tels que le CO₂ ou les résidus Résumé 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 H₂ comme source d'hydrure.

Mots-clés Hydrosilanes, H₂, catalyse homogène, mécanismes réactionnels, calculs DFT.

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

Facilitating the emergence of a carbon circular economy, in which wastes such as CO₂ 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 H₂ as the hydride source.

Keywords Hydrosilanes, H₂, homogeneous catalysis, reaction mechanisms, DFT calculations.

addiction de notre société aux ressources carbonées fossiles conduit notamment à une accumulation de CO₂ 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 CO₂ (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 CO₂, 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 CO₂, 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 NaBH₄, LiAlH₄ ou NaAlH₂ (OCH₂CH₂OCH₃)₂ (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 hydrosilanes 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 CO₂ ne nécessite qu'un faible apport d'énergie et les potentiels redox des couples CO₂ 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 LiAlH₄ est très négatif, avec $E_{(AI)^{3+}/AIH_{4}^{-}}^{\cup} = -1,78 \text{ V vs}$ ESH [6]. En d'autres termes, la réduction du CO₂ avec LiAlH₄ 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 NaBH₄ est mieux aligné avec ceux des couples du CO₂ $(E^0_{(B(OH)_4/BH_4^-)} = -1,24 \text{ V} \text{ à pH} = 14 \text{ et } E^0_{(B(OH)_3/BH_4^-)} = -0,48 \text{ V} \text{ à}$ pH = 0 vs ESH) [6]. Pourtant, NaBH₄ 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 ($E_{(Na^+/Na)}^0 = -2,71 \text{ V} \text{ vs ESH}$) (éq. 1). Ainsi, le coût énergétique de production de NaBH4 est nettement supérieur à l'énergie fournie par le NaBH₄ comme réducteur :

 $4 \operatorname{NaCl} + 4 e^{-} \longrightarrow 4 \operatorname{Na} + 4 \operatorname{Cl}^{-}$ (1)

$$4 \text{ Na} + 2 \text{ H}_2 \longrightarrow 4 \text{ NaH}$$
 (2)

Un autre inconvénient limite l'utilisation de LiAlH₄ ou NaBH₄ dans la conversion à grande échelle du CO₂ 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⁻) 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 R₃SiH – 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 CO₂ [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 LiAlH₄. 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 CO₂ 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 R₃SiOCHO – et qui peuvent être obtenus à partir de chlorosilanes et d'acide formique. L'acide formique (HCO₂H) 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 CO₂ 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 chimiosélective 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_2 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 : ΔG (kcal.mol⁻¹) 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 : ΔG (kcal.mol⁻¹) calculées par DFT : PBE0-D3/Def2-TZVP (lr), 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_2^-) est transféré du silicium au métal (Ru). Ce dernier est capable de décarboxyler le formiate pour conduire à un hydrure 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 (H₂) 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 H₂ (E⁰ \approx – 0,5 < 0 V vs ESH ; Δ G⁰ > 20 kcal.mol⁻¹ pour Me₃SiCl + H₂ \rightarrow Me₃SiH + 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 (NEt₃) n'est pas assez basique pour favoriser le bilan thermodynamique

de formation de Me₃SiH 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 BTPP (*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_N2 est alors très défavorisée ($\Delta G^0 = + 16.9$ kcal.mol⁻¹). De plus, la réaction d'hydrogénolyse des chlorosilanes obtenue est légèrement exergonique ($\Delta G^0 = - 3.1$ kcal.mol⁻¹ pour Me₃SiCl + H₂ + BTPP \rightarrow Me₃SiH + [BTPPH]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 silvles 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'hydrure 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_2 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 $\approx 5 \text{ h}^{-1}$, échelle de 0,1 mmol) a été obtenu pour la synthèse de Me₃SiH à partir de Me₃SiCl sous H₂ (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 Et₃SiH ; cependant les arylsilanes n'ont montré aucune réactivité dans ces conditions. La synthèse sélective de Me₂SiHCl a pu être réalisée avec un rendement de 54 % à partir de Me₂SiCl₂, qui est d'une grande importance industrielle car ce composé est un précurseur bifonctionnel pour la synthèse et la fonctionnalisation de polymères [9].

D'u 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 H2 est possible en présence du précatalyseur et de la base BTPP et conduit à la formation d'un complexe dihydrure 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 H2 est possible dans les conditions expérimentales : en présence d'une base très forte telle que la BTPP, un complexe trihydrure anionique peut se former, dont la réactivité vis-à-vis de Me₃SiCl conduit à l'hydrosilane attendu. Les calculs théoriques et les observations expérimentales supportent un tel mécanisme où deux activations de H₂ 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 (D₂) 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 H₂. 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 H₂, 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 H₂, le borohydrure résultant n'en serait que plus réactif. De plus, les borohydrures sont connus pour réduire efficacement les hydrosilanes [35]. L'hydricité ΔG_{H^-} est un paramètre qui permet de quantifier la stabilité d'un hydrure et qui est défini par l'enthalpie libre de la réaction $E-H \rightarrow E^+ + H^-$. C'est en jouant sur ce paramètre d'hydricité avec différents boranes (ΔG_{H^-} : 36 à 26 kcal.mol⁻¹) [36] que nous avons identifié un catalyseur efficace. En effet, plus l'hydricité est grande, plus il est aisé de générer le borohydrure (par activation de H_2) mais, en contrepartie, l'aptitude au transfert d'hydrure diminue. Si l'on prend les cas extrêmes, BPh₃ 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 H₂ est trop difficile. Le dicyclohexylborane et même l'analogue chloroborane Cy₂BCl 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 Me₃SiCl 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⁻¹) 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 \approx 0,4 h⁻¹, échelle de 0,1 mmol), à partir des chlorosilanes et de H_2 (figure 7). À noter que la synthèse des arylsilanes a été possible et Ph₃SiH 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 Me₂SiHCl 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 précatalyseur Cy₂BCl permet l'activation de H₂ pour conduire à l'hydroborane correspondant avec la formation concomitante du phosphazenium [BTPPH]Cl. Un parallèle

frappant avec la partie sur le catalyseur d'iridium a ensuite été découvert puisque le simple borane Cy₂BH, produit de la première activation de H₂, ne transfert pas son hydrure au silicium (figure 7). Une seconde activation de H₂ est nécessaire pour générer un borohydrure Cy2BH2. 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 $R_2BH_2^-$ 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 H₂ 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 H₂ 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 (R₃Si)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 ammoniaque [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.

[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).

[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. Marciniec (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 CO₂ to CH₄ 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 C₁ 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 SiCL₄ from gaseous HCI 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 0–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. Tsushima, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, Ir-catalyzed hydrogenolysis reaction of silyl triflates and halides with H₂, *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 NaBH₄, Chem. Lett., 2016, 45, p. 1434-36.

[36] Z.M. Heiden, A.P. Lathem, Establishing the hydride donor abilities of main group hydrides, Organometallics, 2015, 34, p. 1818-27.

[37] S. Mummadi, 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 electrodialysis for the recycling of ammonium chloride wastewater: membrane selection and process optimization, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2018**, *138*, p. 105-115.

Gabriel DURIN^{1,2}, postdoctorant, **Jean-Claude BERTHET**¹, **Emmanuel NICOLAS**¹ et **Thibault CANTAT**¹, 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).

¹Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, UMR NIMBE 3685, Gif-sur-Yvette. ²Institut Max-Planck pour la conversion chimique de l'énergie, Mülheim an der Ruhr (Allemagne).

* gabriel_durin@hotmail.fr ; thibault.cantat@cea.fr



G. Durin



T. Cantat

de					•	Cla	issi	fica	tio	n Pe	ério	odiq	ue					
riot	légende																	
pé	masse atomique en g.mol ^{-1} (1)																	
♣	1	1		numé	éro atom	iaue r	<u> </u>											18
r	L LO						4 9,0		symbole	a (2)								2 4,0
1	Π				nom		Be≁		symbole	- (2)								He
	Hydrogène 2 HOIII Béryllium										13	14	15	16	17	Hélium		
п	J 0,9	P 9,0		notor	(1) 1	1 120							5 10,8	6 12,0	7 14,0	8 16,0	9 19,0	10 20,2
		De		notes :	(1) base s (2) état pl	ur ic C iysique du	corps pur	simple à 2	5°C et 1.01	3 bar :			B	C	N	0	F	Ne
	11 22.0	Fe = solide; O = gaz; Br = liquide; Te = préparé par synthèse										Bore	Carbone	Azote	Oxygène	Fluor	Néon	
ш	No.	12 24,5 Ma											13 27,0	14 28,1	15 31,0	16 32,1	17 35,5	18 39,9
m	INA	IVIG			_	.	-	-					Al	Si	P	S	CI	Ar
	10 20 1	20 40.1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Aluminium	Silicium	Phosphore	Soufre	Chlore	Argon
IV	V 33,1 V	20 40,1	21 45,0 Co	22 47,9	23 50,9	24 52,0	25 54,9	20 55,8	27 58,9	28 58,7	29 63,5	30 65,4	31 69,7	32 72,6	33 74,9	34 79,0	35 79,9	36 83,8
1,	Ratagium	Ca	SC	11	V	Cr	MIN	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	37 95 5	38 97 6	30 ee o	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Sélénium	Brome	Krypton
v	Dh	SU 87,0	37 66,9	40 91,2	41 92,9	42 95,9	4.3 99	44 101,1	45 102,9	46 106,4	47 107,9	48 112,4	49 114,8	50 118,7	51 121,8	52 127,6	53 126,9	54 131,3
87	ND	31	I	Lr	IND	IVIO	ШC	Ku	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ι	Xe
0	55 132 Q	56 127 2	57 128 0	72 170 r	Niobium	Molybdène	Technétium	Ruthénium	Rhodium	Palladium	Argent	Cadmium	Indium	Étain	Antimoine	Tellure	Iode	Xénon
VI	Co.	Do 157,5	J7 136,9	14 1/8,5 TTC	75 180,9	74 183,9	75 186,2	/0 190,2	77 192,2	78 195,1	79 197,0	80 200,6	81 204,4	82 207,2	83 209,0	84 210	85 210	86 222
, 1	Cárlum	Da	La) HI	1a	VV	Ke	Os	lr	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
	87 223	88 226	89 227		Iantale	Tungstène	Rhénium	Osmium	Iridium	Platine	0r	Mercure	Thallium	Plomb	Bismuth	Polonium	Astate	Radon
VII	Fr	Da	A 0	\mathbf{i}	58 140 1	50 140.0	60 1442	61	(7) 100 1	(2	<u></u>	15		/	(0)	(0)		
	L' L Francium	Radium	Actinium		Co	D ₂₄	NLJ	145	02 150,4	03 152,0	04 157,3	05 158,9	66 162,5	67 164,9	68 167,3	69 168,9	70 173,0	71 175,0
					Cértura	Professional Profe	ING		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb.	Lu
					90 232.0	91 231.0	92 238 A	93 237 0	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holminm	Erbium	Thulium	Ytterbium	Latétium
				VII	ТЬ	Pa	TT	Nim		A 100	C 24/	1001-	70 251	79 254	100 253	101 256	102 254	103 257
					Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Platonium	Américium	Curium	LDLK Barkállum	Callfornium	LLS		TATION	1/10	ILT
														sustenuum	rennum	archaelevium	robenum	Lawrencium

(HPrépa, Chimie PCSI)