

Transformations réductrices du CO₂ pour la formation de liaisons C-N et C-C

Résumé

Dans le monde actuel, le dioxyde de carbone (CO₂) est le déchet majoritaire issu de l'utilisation des ressources fossiles mais il est encore peu utilisé dans les applications à grande échelle. Afin de tirer parti de son abondance, le développement de nouvelles transformations chimiques du CO₂ pour accéder à des produits de chimie fine connaît un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique. Tout particulièrement, la formation de liaison(s) C-N à partir du CO₂ et de substrats azotés permet d'accéder à des produits à hautes valeurs énergétiques et commerciales. Un second type de transformation désirable est la formation d'une liaison C-C à partir du CO₂ afin de synthétiser des dérivés d'acides carboxyliques comme des esters. L'utilisation d'hydrosilanes, réducteurs doux, permet de travailler sous 1 bar de CO₂ avec des catalyseurs à base de métaux peu coûteux et abondants tels que le fer et le zinc ou bien avec des organocatalyseurs. Les synthèses de formamides, de méthylamines ou d'aminals à partir du CO₂ ont ainsi été développées par hydrosilylation. Enfin, la carboxylation des carbosilanes à partir du CO₂ a été développée pour la première fois avec un catalyseur à base de cuivre. Dans le cas des 2-pyridylsilanes, l'utilisation de sels de fluorures pentavalents permet d'activer le substrat efficacement sans catalyseur.

Mots-clés : dioxyde de carbone, catalyse homogène, silanes, réduction, carboxylation.

Reductive transformations of CO₂ for the formation of C-N and C-C bonds

Summary

In the current world, carbon dioxide (CO₂) is the major waste of the massive utilization of fossil resources but only few applications have been developed using this compound. In order to take advantage of its abundancy, the development of novel chemical transformation of CO₂ to produce fine chemicals is of high interest in the scientific community. In particular, the formation of C-N bond(s) from CO₂ and amine compounds unlocks a new way to access high energy and value-added. A second type of highly desirable transformation is the formation of C-C bonds with CO₂ so as to synthesize carboxylic acid derivatives. The utilization of hydrosilanes as mild reductants allows the reactions to proceed under 1 bar of CO₂ with abundant and cheap metal-based catalysts (iron, zinc) or with organocatalysts. The synthesis of formamides, methylamines and aminals from CO₂ are described herein. Ultimately, the catalytic carboxylation of carbosilanes has been achieved for the first time using copper-based complexes. In the specific case of 2-pyridylsilanes, the use of difluorosilicate additives allowed us to perform the reaction without catalyst.

Keywords : carbon dioxide, homogeneous catalysis, silanes, reduction, carboxylation.