



Direction des Sciences de la Matière/ IRAMIS  
NIMBE / UMR 3685  
*Nanosciences et Innovation pour les Matériaux,  
La Biomédecine et l'Énergie*



# Soutenance de thèse

## « Mécanismes d'activation et de réduction catalytique du CO<sub>2</sub> »

*Niklas von Wolff*

*Mardi 25 Octobre 2016, 14h30-17h00*

*Amphi. F2, Bât. 452, Université Paris-Sud, Orsay*

### Résumé :

L'utilisation du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) comme source de composés C1 pour la chimie fine est intéressante d'un point de vue économique et pour des raisons écologiques. Issu de l'oxydation de la matière carbonée, le CO<sub>2</sub> est un gaz non-toxique, abondant et peu coûteux. Sa transformation en produits chimiques présentant de hautes valeurs ajoutées est actuellement entravée par sa stabilité thermodynamique. Afin de développer de nouveaux processus et catalyseurs pour la réduction catalytique du CO<sub>2</sub>, une compréhension détaillée des mécanismes réactionnels de l'activation et de la réduction de ce gaz est nécessaire. En utilisant comme catalyseurs des paires de Lewis frustrée (FLPs) contenant une base azotée liée à un ion silicénium, les influences respectives de l'adduit CO<sub>2</sub>-FLP et du réducteur ont été déterminées expérimentalement et par calcul DFT dans le cadre de l'hydroboration du CO<sub>2</sub> en équivalent de méthanol.

Nous avons également étudié une nouvelle réaction visant à la création de liaisons carbone-carbone par le transfert du fragment pyridyle de molécules de pyridylsilanes (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-SiMe<sub>3</sub>) sur le CO<sub>2</sub>. Le mécanisme réactionnel de cette transformation a été établi sur la base de calculs théoriques. Nous avons montré le double rôle du CO<sub>2</sub> qui est à la fois un réactif et un catalyseur de la réaction de transfert du groupe pyridyle. La compréhension fine de cette réaction nous a permis de l'étendre à la formation de sulfones et sulfonamides qui sont des groupements chimiques essentiels dans le domaine pharmaceutique. En utilisant le SO<sub>2</sub> à la fois comme catalyseur et réactif, des silanes aromatiques et hétéro-aromatiques ont été transformés en sulfones correspondants en une seule étape. Finalement, nous avons trouvé un couplage croisé original, de type Hiyama, entre espèces aromatiques électrophiles et des espèces C(sp<sup>2</sup>)-Si nucléophiles en présence de SO<sub>2</sub>.

### Mechanism of CO<sub>2</sub> activation and catalytic reduction

Abstract: The use of CO<sub>2</sub> as a C1 chemical feedstock for the fine chemical industry is interesting both economically and ecologically, as it is non-toxic, abundant and cheap. Nevertheless, transformations of CO<sub>2</sub> into value-added products is hampered by its high thermodynamic stability and its inertness toward reduction. In order to design new catalysts able to overcome this kinetic challenge, a profound understanding of the reaction mechanisms at play in CO<sub>2</sub> reduction is needed. Using novel N/Si<sup>+</sup> frustrated Lewis pairs (FLPs), the influence of CO<sub>2</sub> adducts and different hydroborane reducing agents on the reaction mechanism in the catalytic hydroboration of CO<sub>2</sub> were investigated, both by DFT calculations and experiments.

In a second step, the reaction mechanism of a novel reaction for the creation of C-C bonds from CO<sub>2</sub> and pyridylsilanes (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-SiMe<sub>3</sub>) was analyzed by DFT calculations. It was shown that CO<sub>2</sub> plays a double role in this transformation, acting both as a catalyst and C<sub>1</sub>-building block. The fine understanding of this transformation then led to the development of a novel approach for the synthesis of sulfones and sulfonamides. Starting from SO<sub>2</sub> and aromatic silanes/amine silanes, these products were obtained in a single step under metal-free conditions. Noteworthy, sulfones and sulfonamides are common motifs in organic chemistry and found in a variety of highly important drugs. Finally, we could extend this concept to aromatic halides as coupling partners, and were thus able to show for the first time that a sulfonylative Hiyama reaction is possible approach to the synthesis of sulfones.