

## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **10 juin 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Monsieur Stanislas BOUVEYRON**

Titre de la thèse : Développement de catalyseurs d'hydrosilylation d'alcènes comme alternative au platine dans l'industrie des silicones

### Résumé



L'hydrosilylation d'alcènes est une réaction fondamentale dans l'industrie des silicones, permettant notamment la synthèse d'élastomères et la fonctionnalisation de polysiloxanes. À ce jour, cette réaction repose quasi exclusivement sur des catalyseurs à base de platine, en particulier le complexe de Karstedt, reconnu pour son efficacité. Toutefois, le coût élevé, la rareté du platine et les difficultés liées à son recyclage posent des limites importantes à son utilisation à long terme. Dans le but de proposer des alternatives durables et économiquement viables au platine, les travaux menés au cours de cette thèse se sont concentrés sur le développement de catalyseurs à base de métaux non nobles, et plus particulièrement le cobalt. Une première partie de ces recherches s'est intéressée à l'étude détaillée des complexes de type bisamidure de cobalt, associés à des ligands phosphino-pyridine. Des analyses structurales approfondies ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'activation de ce complexe et de proposer, des modifications pour améliorer sa robustesse et sa sélectivité. Dans une deuxième phase, une approche complémentaire a consisté à remplacer les ligands amidures par des ligands oxygénés (alcoolates et silanolates). Ces nouveaux complexes, notamment  $\text{Co}(\text{BHT})_2$ ,  $\text{Co}[\text{OSi}(\text{iPr})_3]_2$  et  $\text{Co}[\text{OSiPhMe}_2]_2$ , ont montré des performances catalytiques prometteuses en termes d'activité et de sélectivité. L'étude de leur activité catalytique avec des substrats modèles et en réticulation d'huiles silicone a mis en évidence leurs capacités à rivaliser avec les catalyseurs traditionnels à base de platine. Un transfert vers des conditions industrielles réalistes des meilleurs systèmes catalytiques développés en laboratoire a été réalisé. Plusieurs catalyseurs prometteurs ont ainsi été évalués dans des applications variées, allant de la réticulation à la fonctionnalisation d'huiles silicone. En adaptant le procédé de réticulation aux spécificités des catalyseurs, il a été possible d'atteindre des réticulations efficaces à des concentrations aussi faibles que 50 ppm de cobalt, démontrant ainsi la pertinence de ces systèmes compétitifs par rapport au platine. Enfin, une dernière partie a exploré l'utilisation de complexes à base de fer et de manganèse, dans l'objectif de diversifier les alternatives au platine. Si les complexes de fer ont présenté des limitations en termes de stabilité et de performance, les essais avec le manganèse ont conduit à une stratégie originale de réticulation sans recours aux fonctions Si-H, ouvrant des perspectives nouvelles en catalyse homogène des silicones. En conclusion, cette thèse apporte des solutions innovantes au

défi que représente le remplacement du platine dans l'hydrosilylation des alcènes. À travers une approche méthodique combinant études fondamentales, optimisation structurale des complexes et essais en conditions proches de l'industrie, ces travaux ouvrent la voie à l'utilisation accrue de catalyseurs à base de cobalt pour des applications spécifiques, contribuant ainsi à une chimie plus durable et économiquement avantageuse.

**Mots-clés :** Catalyse homogène, Hydrosilylation d'alcènes, Silicones, réticulation